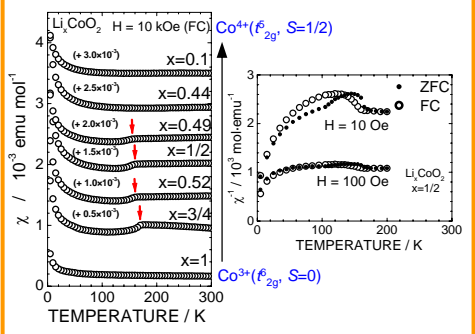
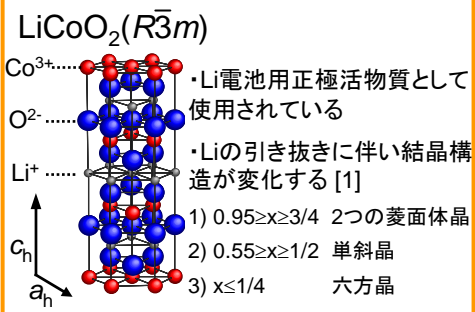


リチウム二次電池材料Li_xCoO₂の低温結晶構造解析

○ 向和彦¹・野崎洋¹・池戸豊¹・田嶋一郎¹・杉山純¹・有吉欽吾²・小槻勉²

¹ 豊田中央研究所・² 大阪市立大

背景



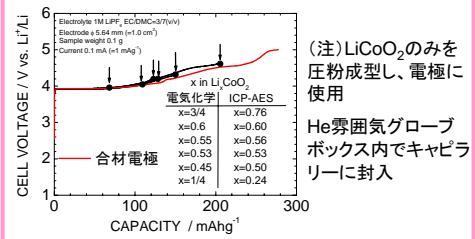
- ・3/4 ≥ x ~ 0.5試料は、160K付近で磁気異常を示す (帯磁率χの温度依存性参照) [2-4]
- ・磁気異常はフェリ磁性またはスピングラスによるものではなく、Liイオンの秩序化等の微細な構造変化によるものと考えられる

Spring-8で低温まで構造精密化を行う

- [1] T. Ohzuku and A. Ueda, J. Electrochem. Soc., **141** (1994) 2972-2977
- [2] J. Sugiyama et al., Phys. Rev. B **72** (2004) 144424
- [3] K. Mukai et al., Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 087601
- [4] K. Mukai et al., J. Phys. Chem. Solids in press

実験

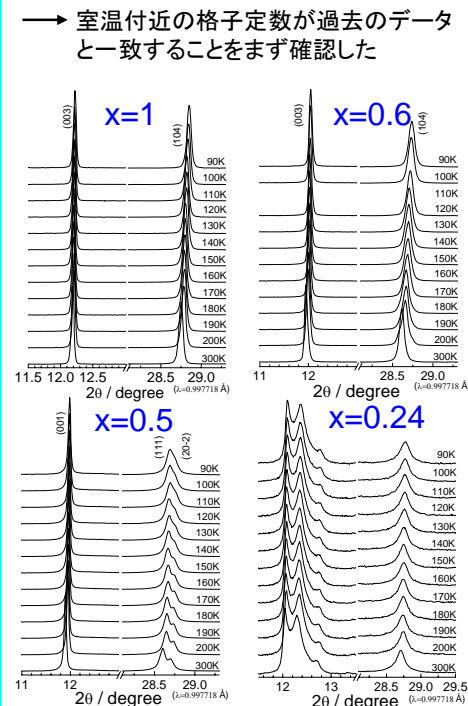
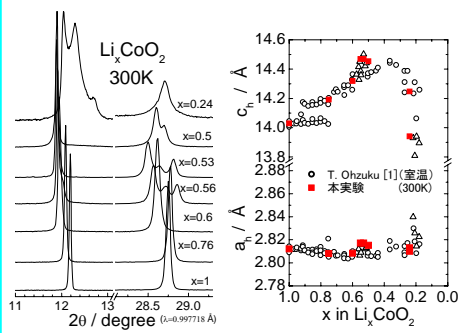
- <試料調整>
- ・固相反応法を用いてLiCoO₂を合成 [1]
- ・Liの引き抜きは電気化学反応を用いた



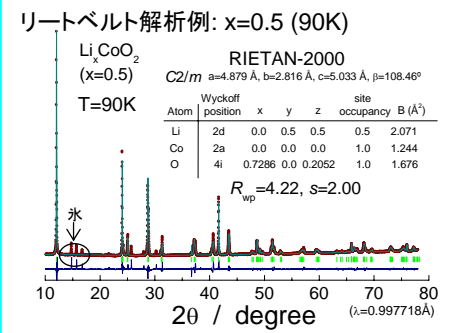
<XRD測定>

- ・BL19B2
 - ・温度 90 ~ 300 K
 - ・測定時間 5 ~ 10 min
 - ・波長 0.997718 Å
-
- X線
- 試料

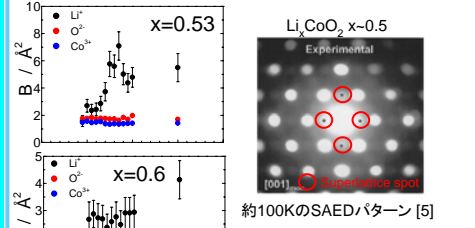
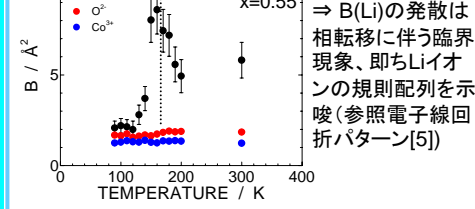
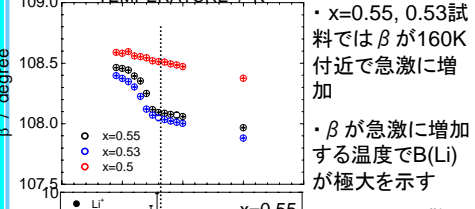
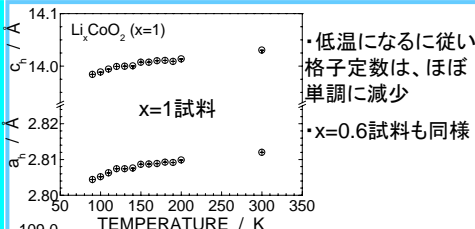
結果及び考察



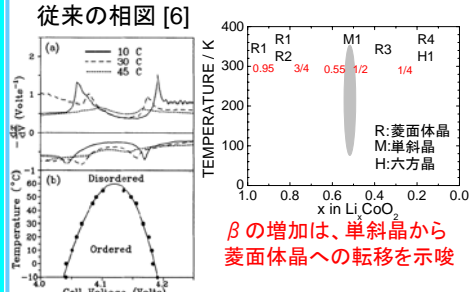
- ・x=0.6試料は90Kでも菱面体晶を維持
- ⇒ 磁気異常は構造変化に起因しない
- ・単斜晶相は低温になるに従い菱面体晶相に変化 (x=0.5試料)



- ・プロファイル関数 虎谷の分割型pseudo-Voigt関数 (緩和反射は拡張分割型pseudo-Voigt関数)
- ・精密化 格子定数、酸素パラメーター、等方性原子変位パラメーター



従来の相図 [6]



- [5] Y. Shao-Horn et al., J. Electrochem. Soc., **150** (2003) A366
- [6] J. R. Reimers and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc **139** (1992) 2091

まとめ

- ・磁気異常の起源は構造変化ではない
- ・x=0.5近傍の単斜晶は低温で菱面体晶に構造転移する

謝辞

今回の実験にあたり、ご協力頂きましたビームライン・加速器施設の関係各位に深く感謝致します。本実験の一部は文部科学省科学研究費、基盤研究(B)No.19340107の補助を受けて実施した。