

## $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ( $x=0.53$ ) 単斜晶相の温度依存性 Crystal structure of monoclinic phase $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ( $x = 0.53$ )

向 和彦<sup>a</sup>, 野崎 洋<sup>a</sup>, 原田雅史<sup>a</sup>, 山口 聡<sup>a</sup>, 杉山 純<sup>a</sup>, 有吉欽吾<sup>b</sup>, 小槻 勉<sup>b</sup>  
Kazuhiro Mukai<sup>a</sup>, Hiroshi Nozaki<sup>a</sup>, Masashi Harada<sup>a</sup>, Satoshi Yamaguchi<sup>a</sup>, Jun Sugiyama<sup>a</sup>,  
Kingo Ariyoshi<sup>b</sup>, and Tsutomu Ohzuku<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)豊田中央研究所, <sup>b</sup>大阪市立大学  
<sup>a</sup>Toyota Central R&D Labs., Inc, <sup>b</sup>Osaka City University

$\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x=0.53$ ) の XRD 測定を行い、結晶構造の温度依存性を調べた。300K の構造は正確には同定できないが基本的に単斜晶で、250K 以下で別の単斜晶に転移し、さらに 160K 以下で菱面体晶に近い構造に変化した。また 350K 以上では菱面体晶に変化した。

キーワード： リチウム二次電池、リチウムコバルト酸化物、結晶構造解析

### 1. 背景及び研究目的

リチウムコバルト酸化物  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  は、市販リチウムイオン二次電池の正極活物質として最も汎用的に使用されている。この  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  は、 $x$  の減少に伴って複雑な相変化を示す。即ち、 $x$  が 1 から減少するに従い、2 つの菱面体晶 ( $R-3m$ ,  $0.95 \geq x \geq 0.75$ )、単斜晶 ( $C2/m$ ,  $0.55 \geq x \geq 0.5$ )、菱面体晶 ( $R-3m$ ,  $x < 0.5$ ) が逐次生成する[1,2]。上記の相変化の機構を明らかにするために、我々のグループで低温 XRD 測定 (SPring-8、BL19B2) を行ったところ、 $x \sim 0.5$  近傍の単斜晶相は、140K 付近で不連続な構造変化を示した (図 1)。即ち、単斜晶 $\leftrightarrow$ 菱面体晶間の歪みは、低温になるに従い緩和されることが明らかとなった[3]。今回  $x=0.53$  試料で 400K から 100K までの XRD 測定を行い、上記の構造変化が可逆的であるかどうか調べた。

### 2. 実験

固相反応法を用いて  $\text{LiCoO}_2$  を合成し、電気化学的充放電試験により試料のキャラクタリゼーションを行った。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の充放電曲線では、 $x=0.55$  から 0.5 付近に明瞭な屈曲点が観測された。従って今回合成した  $\text{LiCoO}_2$  は、ほぼ化学量論組成比に近いことが分かった。XRD 測定試料は、導電助剤、バインダーを含む通常の合材電極を用いて作製した。Li 組成  $x=0.53$  に調整した後、Ar グローブボックス内でセルを解体し、ボロシリケートガラスキャピラリーに封入した。

### 3. 結果

図 2 に  $x=0.53$  試料の XRD パターンの温度依存性を示す。測定は最初に 300K から 90K まで降温し、次に 400K まで昇温し、再び 300K まで降温しながら行った。図中の  $2\theta=12^\circ$  付近と  $29^\circ$  付近の回折線は、それぞれ菱面体晶における 003 回折線と 104 回折線に相当している。300K の XRD パターンでは  $2\theta=29^\circ$  付近に 3 本の回折線が観測された。ここで菱面体晶から単斜晶に転移する場合、104 回折線は 111 と 20-2 回折線に分離し、その強度比は  $I(111)/I(20-2)=2$  となる[1]。従って図 2 中\*印で示した回折線は、単斜晶のみでは帰属できないことを表している。なお、実験室の装置を用いて同じ試料の XRD 測定を行ったところ、回折線は 2 本であり単斜晶で帰属することができた。現在のところ詳細不明であるが、回折システムによる違い (透過法と反射法) と考え

られる。2θ=29° 付近の 3 本の回折線は、250K に温度を低下させると 2 本に変化し、さらに温度を下げると両者が接近するように変化した。これは図 1 に示した β の温度依存性と合致している。100K から 300K に昇温すると再び 3 本の回折線が現れ、350K 以上では 1 本に変化した。従って、350K 以上では単斜晶は菱面体晶に変化していると考えられる。このように  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  (x=0.53) は温度によって複雑な相変化を示し、300K より低温ではその構造変化は可逆的であり、350K 以上では不可逆になることを明らかにした。なお、300K から 350K の不可逆的な構造変化は  $\text{LiCoO}_2$  正極材料の従来の熱的安定性および安全性確保の一助となる可能性を秘めており更なる検討が必要である。

#### 4. 参考文献

- [1] J. N. Reimers and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2091.  
 [2] T. Ohzuku and A. Ueda, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 2972.  
 [3] K. Mukai, H. Nozaki, Y. Ikedo, J. Sugiyama, K. Ariyoshi, and T. Ohzuku, J. Power Sources in press.

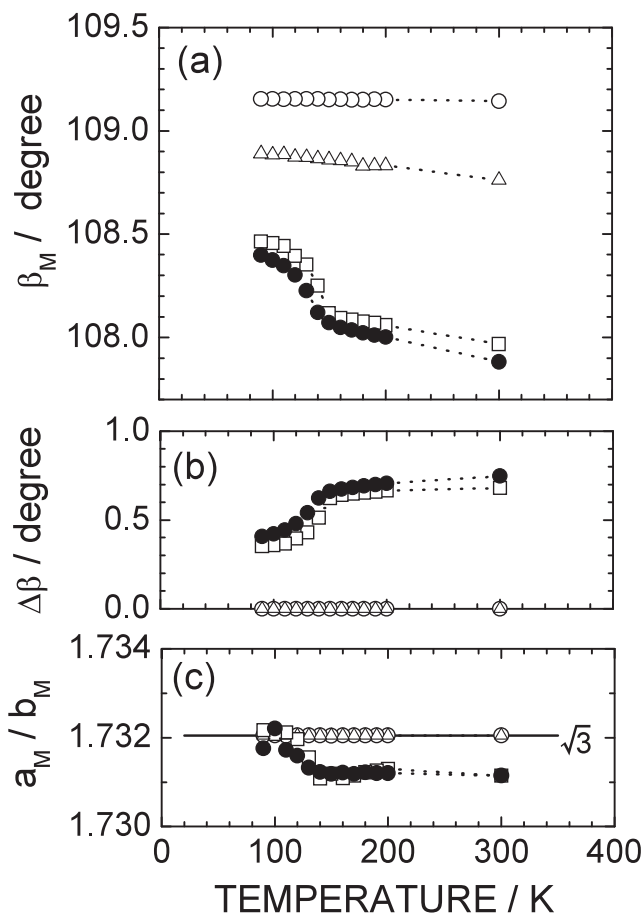


図 1  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  試料の (a)  $\beta_M$ , (b)  $\Delta\beta$ , (c)  $a_M/b_M$  の温度依存性: x=1.02 (○), 0.60 (△), 0.56 (□), 0.53 (●)。x=1.02, 0.60 試料は、90K まで菱面体晶を保持していたが、比較のため単斜晶基準の格子定数に変換した。 $\Delta\beta$  と  $a_M/b_M$  は、ともに菱面体晶⇄単斜晶間の歪みを表し、それぞれ層間と面内の歪みに対応している。

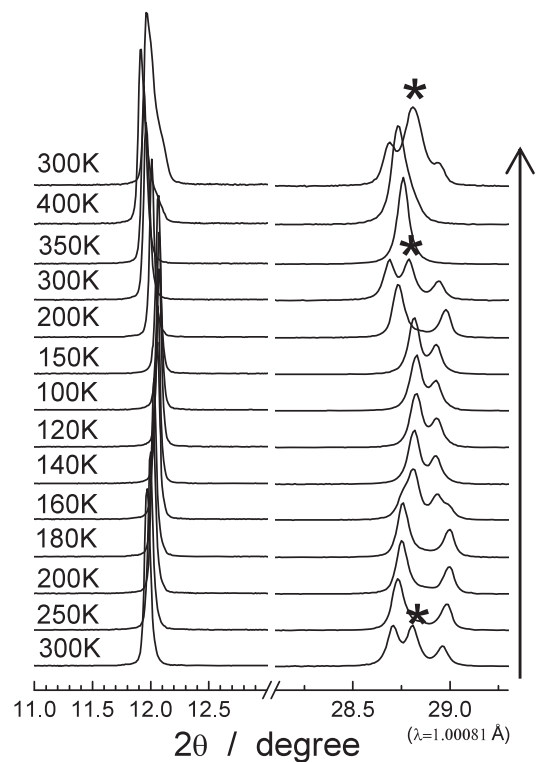


図 2  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  (x=0.53) 試料の XRD パターン。矢印に示した順に XRD 測定を行った。即ち、最初に 300K から 90K 降温し、次に 400K まで昇温し、再び 300K まで降温しながら測定した。  
 \* 印は、単斜晶相のみでは帰属できない回折線を表す。