

## Rietveld 解析による層状 Cr 化合物の構造相転移に関する研究 Phase Transition of Layered Cr-oxides by Rietveld Analysis

野崎 洋, 岸田 佳大, 杉山 純  
Hiroshi Nozaki, Yoshihiro Kishida, Jun Sugiyama

(株)豊田中央研究所  
Toyota Central R&D Labs., Inc.

Li イオン二次電池正極材料として利用されている  $\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Co, Ni}$ ) の M サイトを Cr で置換した  $\text{LiCrO}_2$  の X 線回折測定を行い、温度による結晶構造の変化を調べた。その結果、ミュオン分光法 ( $\mu\text{SR}$ ) で磁気異常が観測された 150K 付近において、格子定数や Cr の局所構造に変化はなく、150K 付近の磁気異常は構造変化に起因しないと考えられる。

キーワード： Li イオン二次電池, X 線回折, Rietveld 解析

### 背景と研究目的：

将来的にハイブリッド自動車に利用される二次電池正極材料として、層状酸化物  $\text{LiMO}_2$  が開発されている。遷移金属サイト  $M$  は、Ni, Co, Mn, Cr など置換可能だが、このうち  $M=\text{Cr}$  の  $\text{LiCrO}_2$  は、 $\text{LiNiO}_2$  等と同じ結晶構造を持つにも関わらず、 $\text{Li}^+$  が挿入・脱離しない、つまり二次電池材料として機能しないことが知られている[1]。しかし、 $\text{LiCrO}_2$  の Li を Na で置換すると、結晶構造が同じであるにもかかわらず、 $\text{Na}^+$  の挿入・脱離が起き、二次電池正極材料として働くことが最近の研究で明らかとなった[2]。このように、Li イオン二次電池正極材料として層状酸化物は有効だが、構成元素によって電気化学的な活性度が大幅に異なる。そこで、現在開発されている層状酸化物に対して、 $\text{Li}^+$  の挿入・脱離が起こるメカニズムを明らかにすることで、さらに高性能の Li イオン二次電池を開発することができると考えられる。

そこで我々は、さまざまな層状酸化物に対して電気化学的な活性の相違の原因を調べるために、結晶構造・磁性・電気化学的性能などの物性を研究している。この中で、最近では電気化学的な活性が低い  $\text{LiCrO}_2$  に着目し、電気化学的な活性が高い  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  等と各種物性を比較している。我々の  $\mu\text{SR}$  測定によると、 $\text{LiCrO}_2$  は 100K-150K 付近でスピンの凍結し、61.2K 以下で反強磁性相に転移する[3]。また、NMR と ESR 測定により、300K 付近で短距離磁気相関が見られるとの報告がある[4]。以上より  $\text{LiCrO}_2$  は 100-400K で局所的な磁気特性が変化しており、これには Cr の局所的な構造変化が関わっている可能性が高いと考えられる。そこで、100-400K での磁気異常の原因を調べるために、高精度の結晶構造解析により、Cr 周辺の構造変化を調べる必要がある。低温での結晶構造解析はこれまでなされておらず、この系の物性を把握する上で非常に重要な基礎情報となる。磁化率と比熱測定から結晶構造の変化は小さいと予測される。そこで、わずかな構造変化を検出するために、放射光を利用した X 線回折測定を行い、結晶構造を詳細に解析した。

### 実験：

固相反応法により、 $\text{LiCrO}_2$  粉末試料を作製し、内径 0.3mm のボロシリケート製ガラスキャピラリーに充填した。測定は BL19B2 の大型デバイ・シェラーカメラを用い、波長 0.6Å の X 線を試料に入射し、回折パターンをイメージングプレートに記録した。温度は 90-200K の間を 10K 毎に、200-450K の間を 50K 毎に変化させ、それぞれの温度で 4 分間露出した。結晶構造解析プログラムは RIETAN-FP を用いた。

### 結果および考察：

測定した全ての温度で、回折パターンは空間群  $R\bar{3}m$ (No.166)で良くフィットされた。すなわち測定した温度範囲で空間群の変化を伴う構造変化が無いことがわかった。ここで、空間群  $R\bar{3}m$  では全ての Cr-O 間距離が等しくなるので、より低対称の空間群  $C2m$ (No.12)で詳細に解析した。図1に格子定数、および格子体積の温度依存性を示す。測定した温度範囲で格子定数・体積は単調に増加し、大きな構造変化は見られなかった。次に、Cr-O 間距離の温度依存性を図2に示す。CrO<sub>6</sub>八面体が何らかの理由で歪むと、ある方向に伸びる（または縮む）ことが期待されるが、Cr-O 間距離は誤差の範囲内で等方的であり、伸縮は観測されなかった。以上より、100-150K で観測された磁気特性の変化は、構造変化に起因しないと考えられる。

### 参考文献：

- [1] S. T. Myung, *et al.*, J. Electrochem. Soc. **150**, A1560 (2003).
- [2] S. Komaba, *et al.*, Electrochem. Comm. **12**, 355 (2010).
- [3] J. Sugiyama, *et al.*, Phys. rev. B **79**, 184411 (2009).
- [4] M. O. Moreno, *et al.*, J Mag. Mag. Mater. **272-276**, e1023 (2004).

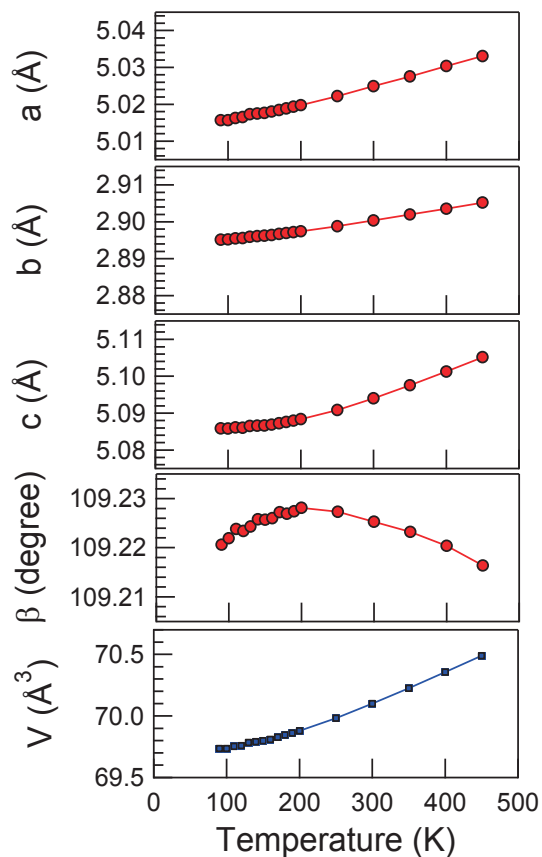


図1. 格子定数・体積の温度依存性

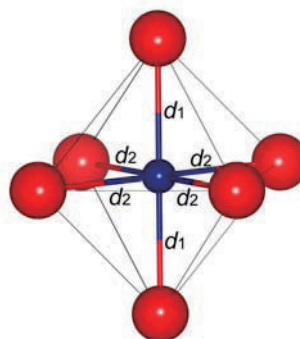
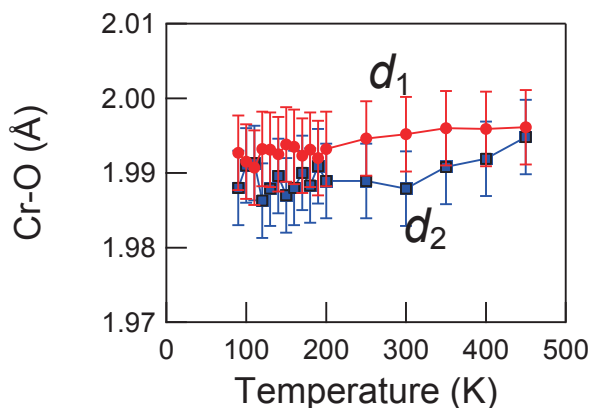


図2. Cr-O 間距離の温度依存性（左図） 赤線、青線は CrO<sub>6</sub> 八面体（右図）における  $d_1$  および  $d_2$  の結合距離を表す