

リチウムイオン二次電池材料 LiCoO_2 の 結晶構造解析

Monoclinic distortion on non-stoichiometric Li_xCoO_2 with $x = 0.51$

岸田 佳大, 向 和彦, 野崎 洋, 堂前 和彦

Yoshihiro Kishida, Kazuhiko Mukai, Hiroshi Nozaki and Kazuhiko Dohmae

(株)豊田中央研究所

Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.

リチウムイオン二次電池の正極活物質の一つである Li_xCoO_2 ($x = 0.51$) の粉末 X 線回折 (XRD) 測定を 300 K から 100 K の温度で行った。300 K での結晶構造は菱面体晶 (空間群: $R\bar{3}m$) であったが、250 K 以下で単斜晶 (空間群: $C2/m$) に転移した。さらに温度を低下させると、170 K 以下で単斜晶から菱面体晶に近い構造に変化した。

キーワード: リチウムイオン二次電池、 LiCoO_2 、粉末 X 線回折

背景と研究目的:

リチウムイオン二次電池の正極活物質として、主に LiCoO_2 が使用されている。化学量論組成 LiCoO_2 (stoichiometric LiCoO_2 , ST-LCO) から Li を引抜くと、 $x = 0.5$ (Li_xCoO_2) 近傍で菱面体晶 ($R\bar{3}m$) \leftrightarrow 単斜晶 ($C2/m$) \leftrightarrow 菱面体晶 ($R\bar{3}m$) の構造変化を示す [1-3]。そのような構造変化は、正極活物質内でミクロな歪みを発生させ、サイクル劣化の要因となる。そのため、市販リチウムイオン二次電池の正極活物質は非化学量論組成比 ($\text{Li} / \text{Co} > 1$) で合成された LiCoO_2 (non-stoichiometric LiCoO_2 , NST-LCO) が使用されている。

これまでに我々のグループでは、上記構造変化の機構を解明するために ST-LCO の粉末 XRD 測定を 300 K から 90 K の温度で行った。その結果、 $x = 0.53$ 試料は 300 K では単斜晶であったが、温度が下がるに従い菱面体晶に近い構造に変化した [4]。今回は、NST-LCO ($x = 0.51$) 試料の低温 XRD 測定を行い、結晶構造の温度依存性を調べた。

実験:

原料に Li_2CO_3 と Co_3O_4 粉末を用い、 $\text{Li} / \text{Co} = 1.05$ の仕込みモル比で NST-LCO を合成した。対極に金属 Li を用いた 2 極式セルを作製し、定電流方式で 4.10 または 4.15 V まで充電した。充電後、アルゴン雰囲気グローブボックス内でセルを解体し、試料を直径 0.3 mm のボロシリケート製キャピラリーに充填した。その後、300 K から 200 K の間は 50 K 刻みで、また 200 K から 100 K の間は 10 K 刻みで降温しながら XRD 測定を行った [波長: 0.70042(10) Å]。

結果および考察:

図 1 に 4.15 V まで充電して作製した NST-LCO ($x = 0.51$) の XRD パターンを示す。300 K の XRD パターンは既報 [5] のとおり菱面体晶で帰属することができた。300 K から温度を下げると、104 回折線のピーク強度が急激に減少し、図 1 矢印に示すように、高角側に新たなピークが出現した。菱面体晶から単斜晶に変化すると、104 回折線は 111 回折線と $20\bar{2}$ 回折線に 2 : 1 の強度比で分離する [2]。そこで RIETAN-FP [6] を用いてリートベルト解析を行なったところ、200 K 以下の XRD パターンは単斜晶単相で解析することができた。従って、NST-LCO ($x = 0.51$) は 200 K 以下で菱面体晶から単斜晶に転移することが分かった。図 2(a) 及び (b) に NST-LCO ($x = 0.51$) の格子定数の温度依存性を示す。図 2 中および以下に示す添え字 M は単斜晶を、また H は菱面体晶を表す。 c_M は温度が下がるに従い単調に減少した。一方、 a_M 及び b_M は温度に依らずほぼ一定であった。また、 β_M は 300 K から温度が下がるに従い急激に減少し、170 K 付近で極小を示した後、緩やかに増加した。図 2(c) に示すように、 Co(O) 面内の歪みを表す a_M / b_M は温度に依らずほぼ $\sqrt{3}$ (~ 1.732) であ

った。従って、菱面体晶から単斜晶への変化は、Co(O)面内の歪みに依るものではなく、Co(O)層間のずれに依ることが分かった。ここで Co(O)層間のずれの大きさを表すパラメーターである $\Delta\beta$ を式(1)により求めた[4]。 $\Delta\beta$ は 300 K から温度が下がるに従い急激に増加し、170 K 付近で極大を示した後、緩やかに減少した [図 2(d)]。170 K 以下の $\Delta\beta$ の減少は、単斜晶から菱面体晶への変化を表しており、同様の現象が ST-LCO($x=0.53$)においても観測されている[4]。なお、4.10 V まで充電して作製した NST-LCO($x=0.57$)でも、NST-LCO($x=0.51$)と同じく 200 K で菱面体晶から単斜晶に変化した。しかし、 $\Delta\beta$ は約 0.12 であったことから、NST-LCO($x=0.51$)よりも菱面体晶に近い構造と考えられる。

$$\Delta\beta = \beta_H - \beta_M = \left\{ 180^\circ - \tan^{-1} \left(\frac{3c_M \sin \beta_M}{a_M} \right) \right\} - \beta_M \quad (1)$$

従来 NST-LCO は単斜晶に変化しないと考えられていた。しかし、今回の結果により 200 K 以下の低温では単斜晶に変化することが分かった。Li 組成変動に伴う結晶構造変化は、リチウムイオン二次電池材料共通の特徴である。従って、Li 組成や温度による構造変化を系統的に調べることは、結晶構造変化の機構解明に繋がり、それによって構造変化の少ない長寿命な電池材料の開発指針が得られると考えられる。

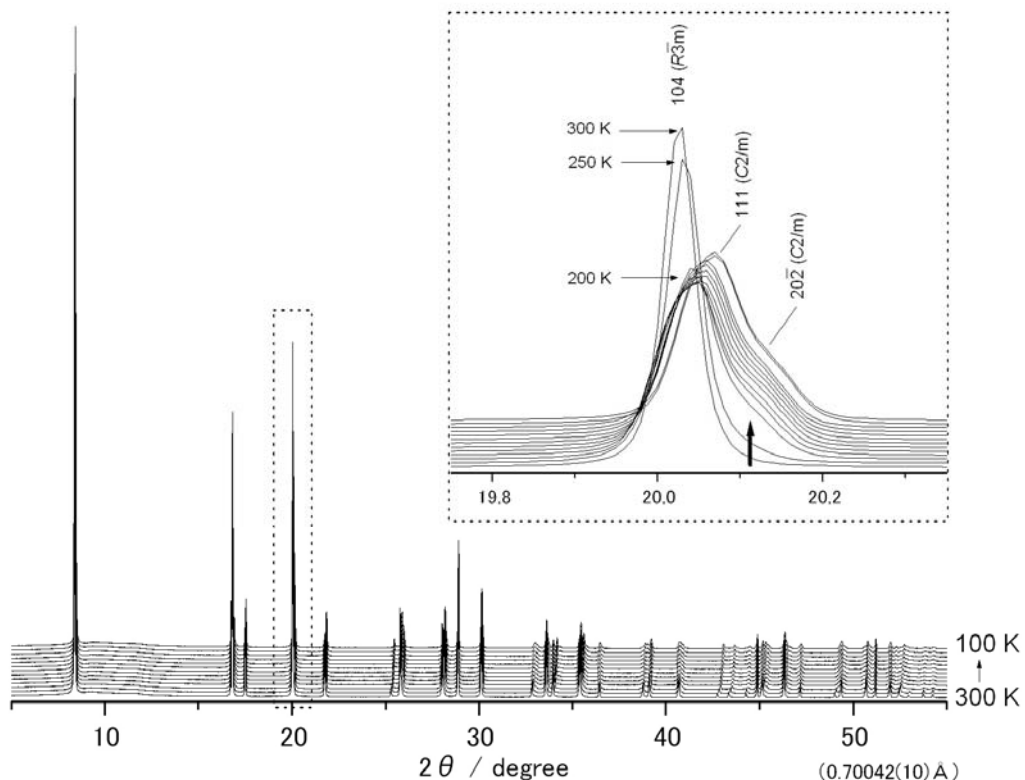


図 1 Li_xCoO_2 ($x=0.51$) の粉末 X 線回折(XRD)パターン。リートベルト解析の結果、300 K および 250 K の XRD パターンは菱面体晶、200 K 以下では単斜晶で帰属できた。なお LiCoO_2 は非化学量論組成(Li / Co = 1.05)で合成されたものである。

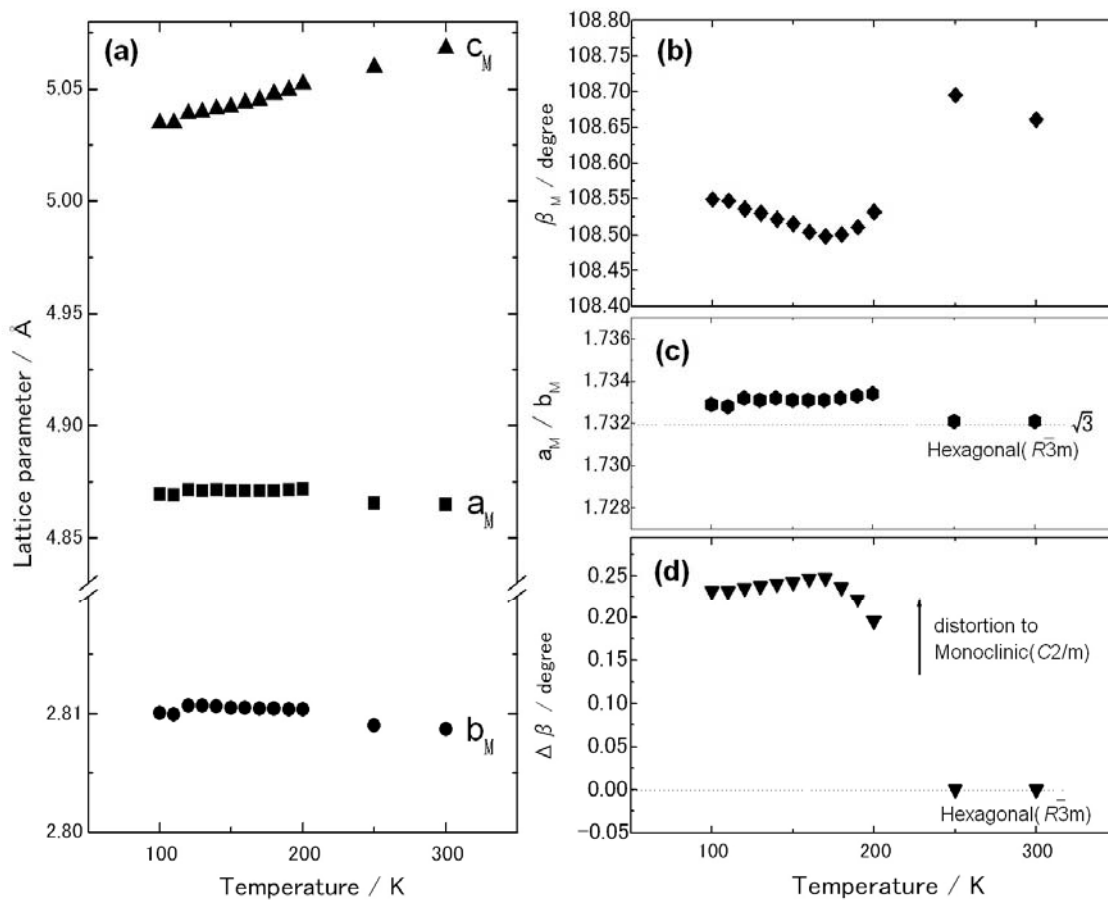


図2 Li_xCoO_2 ($x=0.51$)の格子パラメーター(a) a_M 、 b_M 、 c_M 、(b) β_M 、(c) a_M/b_M 、(d) $\Delta\beta$ の温度依存性。 $\Delta\beta$ はCo(O)層間のずれを表すパラメーターであり、式(1)より求めた。300 K および 250 K の格子定数は、菱面体晶から単斜晶に軸変換したときの値である[7]。

参考文献：

- [1] T .Ohzuku and A .Ueda, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 2972-2977.
- [2] J .N .Reimers and J .R .Dahn, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2091-2097.
- [3] J .N .Reimers, J .R .Dahn and U .von Sacken, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 2752-2754.
- [4] K .Mukai, H .Nozaki, Y .Ikedo, J .Sugiyama, K .Ariyoshi and T .Ohzuku, J. Power Sources, 192 (2009) 684-688.
- [5] S .Levasseur, M .Ménétrier, E .Suard and C .Delmas, Solid State Ionics, 128 (2000) 11-24.
- [6] F .Izumi and K .Monma, Solid State Phenom., 130 (2007) 15-20.
- [7] T .Ohzuku, A .Ueda and M .Nagayama, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1862-1870.