

## 論文

# コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )の構造研究

山崎和也<sup>1)</sup>, 岡部俊夫<sup>2)</sup>

1) 富山大学大学院 理工学研究科

2) 富山大学 理学部

〒930-8555 富山市五福 3190

## The Structural Study of Lithium Cobalt Oxide

Kazuya YAMAZAKI<sup>1)</sup>, Toshio OKABE<sup>2)</sup>

1) *Department of Science and Engineering, Toyama University Graduate School*

2) *Department of Physics, Toyama University*

*Gofuku 3190, Toyama, Japan*

(Received April 10, 2002; Accepted December 20, 2002)

### Abstract

We tried to make thinning of  $\text{LiCoO}_2$  crystal grains by atom-milling method for TEM observation, using the Selected Area Diffraction image(SAD), Bright Field image(BF), and High Resolution Electron Microscopic image(HREM). We also analyzed  $\text{LiCoO}_2$  structural details from these images. These TEM images suggested the coexistence of two-phase in a crystal grain. It was expected that layer structure and Spinel structure coexist on layer (300) and Spinel (844), from the discussion of the crystallographic relationship between the layer structure and the Spinel structure. It is conceivable that this Spinel structure is the same structure as  $\text{LT-LiCoO}_2$ , although we could not observe directly the inter-phase boundary.

### I. はじめに

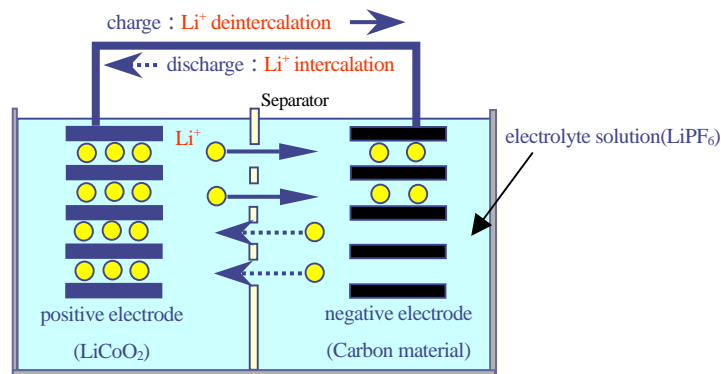
リチウムイオン二次電池(rechargeable lithium ion batteries)は従来の鉛蓄電池, ニッカド二次電池(rechargeable nickel-cadmium batteries)に比較して軽量, 高容量, 高起電力の優れた二次電池である. 携帯電話, ノートパソコンをはじめとするモバイル機器の多様化, 高機能化に伴い, リチウムイオン二次電池は現代社会において必要不可欠なものになっており, 1998年には電池の総販売額の中で第一位(2500億円以上)を記録するまでになっている[1].

二次電池は大きく分けて正極(positive electrode), 電解液(electrolyte solution), 負極(negative electrode)から構成された装置であり, 正極, 負極の酸化還元反応を利用して電気エネルギーを取り出したり(放電), 逆

に電気エネルギーを貯蔵する(充電)ことができる。リチウムイオン二次電池においては電気エネルギーの担い手すなわちキャリア(carrier)にLiイオン(Li<sup>+</sup>)が使われており、正極、電解液、負極がLi<sup>+</sup>伝導性を有することが必要である。

コバルト酸リチウム(Lithium cobalt oxide, LiCoO<sub>2</sub>)は、1990年に実用化されたリチウムイオン二次電池の正極に使用され、現在でもその主流を占めている[2]。電気化学的にLi<sup>+</sup>を出し入れすることが可能なインターカレーション物質(intercalation compounds)であることから、先に述べたように正極活物質として幅広く用いられている。LiCoO<sub>2</sub>は通常、酸化リチウムと水酸化コバルトを固相反応させることで得られる。生成温度の違いによってHT-LiCoO<sub>2</sub>(High Temperature, 生成温度 800℃, 菱面体晶, 格子定数a=2.8173 Å, c=14.0578 Å, 空間群R $\bar{3}m$ , 以後HT)[3], 及びLT-LiCoO<sub>2</sub>(Low Temperature, 生成温度 400℃, 立方晶, 格子定数a=8.002 Å, 空間群Fd $\bar{3}m$ , 以後LT)[4]に分けられる。

HTはLi<sup>+</sup>層とCoO<sub>6</sub>八面体層がc軸方向に交互に積み重なった積層構造(layer structure)をとり、このLi<sup>+</sup>をインターカレーション-デインターカレーションさせることで正極材料として作動している(Fig.1)。



(Fig. 1) rechargeable lithium ion batteries

また電圧測定系を接続した二次電池に直接X線等を照射することで電圧(Li<sup>+</sup>の結晶中の量)と正極(HT-LiCoO<sub>2</sub>)の結晶構造の関係を「同時に(*in situ*)」観測する研究も行われている。充放電に伴ってc軸方向の層間の拡がり、異なった長さのc軸を有する菱面体晶の発生、さらにLi<sup>+</sup>を50%引き抜いた際に層間でズレが生じて単斜晶に転移する可能性について研究されてきた[5-8]。

一方LTはCoO<sub>6</sub>八面体の三次元ネットワーク中にLi<sup>+</sup>が入っているスピネル構造(Spinel structure) ,もしくは積層構造とスピネル構造の「中間構造」を有するとされている[4,9,10]。電気化学的にはLTの特性は不良で、たとえば、安定した充放電が出来ない、サイクル特性が悪い等の問題点が報告されている。

理想的な積層構造とスピネル構造は共に面心立方格子をとるO<sup>2-</sup>間のサイトにLi<sup>+</sup>, Co<sup>3+</sup>が入っている構造である。そしてLi<sup>+</sup>とCo<sup>3+</sup>が属するサイトによって単位胞が変更されることになる[10]。理想的な積層構造

とスピネル構造の粉末回折パターンは酷似しており、区別は困難だとされている[4,9,10]。

今までLiCoO<sub>2</sub>の構造について成されてきた研究は粉末回折法，XAFS(X-ray Absorption Fine Structure, X線吸収微細構造)法のような平均構造からの議論が大半だった。しかし結晶粒単位での構造変化からの議論は成されておらず、実体像、特に直接原子配列を観察することが可能な高分解能電子顕微鏡像(High Resolution Electron Microscope image, HREM)も用いた結晶欠陥等の微細構造変化に関する議論も必要である。本研究では透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)を用いて、結晶粒単位での綿密な構造解析を行い、将来的には生成法、電気化学的特性と構造の関係について結晶の微細構造からの議論を行うことを目的にしている。

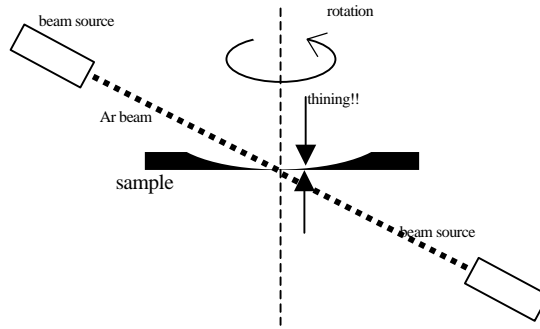
## II. 実験

電子線の透過厚は数百 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  である。特に HREM 観察を行うには、TEM 観察用試料を数百 nm 以下の厚さにまで加工しないとけない。本研究で用いた TEM 観察用試料の加工法について述べる。

LiCoO<sub>2</sub>結晶粒のサイズは数十  $\mu\text{m}$  であり、このままでは電子線は透過しない。従来は、結晶粒を蒸留水中で砕いて薄片化させるクラッシュ法で TEM 観察用試料の作製を行っていた。しかし、この方法ではいわば結晶のエッジを観ることはできても、結晶粒全体を薄片化することは不可能であった。また HT-LiCoO<sub>2</sub> のようにある方位で剥離しやすい結晶の場合、砕ける際に配向性を生じることも多い。故に HT-LiCoO<sub>2</sub> の  $[hk0]$  方向(層を「横」から観る)の明確な透過像を得ることは困難であった。そこで今回はアトムミリング法による電顕観察用試料の作成も試みた。アトムミリング法はイオンミリング法を改良した手法であり、あらかじめ数十  $\mu\text{m}$  に予備加工した試料に中性 Ar 原子ビームを照射してエッチングを行い、最終的に 0.5mm 程度の孔を開ける。そして薄片化している孔の周辺部を TEM 試料とする(Fig.2)。

アトムミリング装置は、以前-製作された装置(ビームソース: Atom Tech社 Microbeam-7, その他真空系は自作)に新たに水冷機能を追加したものを用いた。結晶粒サンプルをエポキシ系樹脂ペトロボキシ(パルース・ペトロ・プロダクツ社)中に包埋して作製したプレート状試料(厚さ約 80  $\mu\text{m}$ )を銅製 3 単孔メッシュに張り付け、これに 4 ~ 5kV 程度で加速した中性 Ar ビームを角度 10° ~ 15° で照射して LiCoO<sub>2</sub> 結晶粒のエッチングを試みた。孔が開くまで二十時間程度要した。

LiCoO<sub>2</sub> サンプルは日産化学工業(株)より提供された。これをクラッシュ法及びアトムミリング法で TEM 観察用試料にした。電子線による損傷を防ぐために液体窒素で冷却しながら、両者に対して高分解能透過型電子顕微鏡(JEOL JEM-200CX, 加速電圧 200 KV)を用いて制限視野電子回折像(Selected Area Diffraction image, SAD), 明視野像(Bright Field image, BF), さらに HREM の撮影も試みた。そして、得られた像を基に結晶構造の検討を行った。

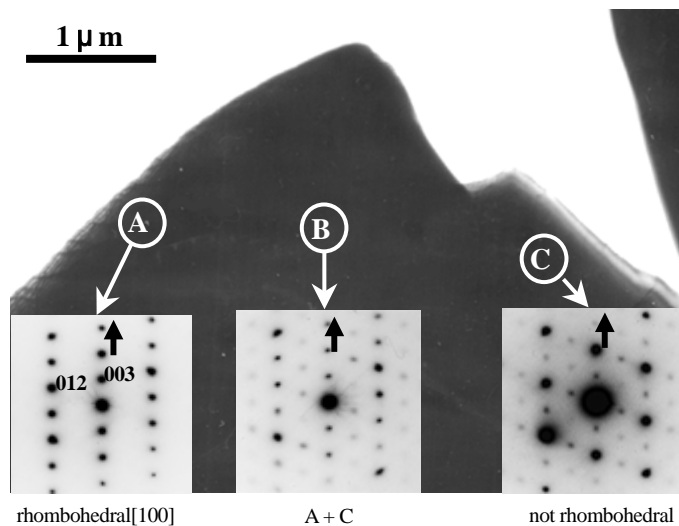


(Fig. 2) atom-milling

### III. 結果・議論

アトムミリング法で作成した試料において結晶粒全体の薄片化を行うことができた。即ち、クラッシュ法による薄片化範囲は $0.1\ \mu\text{m}$  四方程度だったが、アトムミリング法による薄片化範囲は $1.0\ \mu\text{m}$  四方程度のものが得られた。しかし、ビームの衝撃による多結晶化、アモルファス化が広範囲で生じていた。これは本来の目的の障害になり、より良好なエッチング条件の決定が必要である。

ある $\text{LiCoO}_2$ 結晶粒に対するTEM観察結果を示す(Fig.3)。全体の明確なBFを得るには不十分な薄さではあったが、図中で示した位置(A~C)において各々SADが得られたので、それらから晶系の検討等を行うことができた。



(Fig. 3) BF of  $\text{LiCoO}_2$  crystal grain & SAD of each portion in the figure

A において得られた SAD は菱面体晶[100]入射によるパターンであり,  $R\bar{3}m$  対称性に基づく消滅則 (extinction law)にしたがっている. C において得られた SAD は  $R\bar{3}m$  対称性に基づく消滅則には従っておらず, A とは異なる対称性のパターンを示している. B において得られた SAD は A と C が同時に重なったパターンを示しており, 境界構造の存在を示唆している.

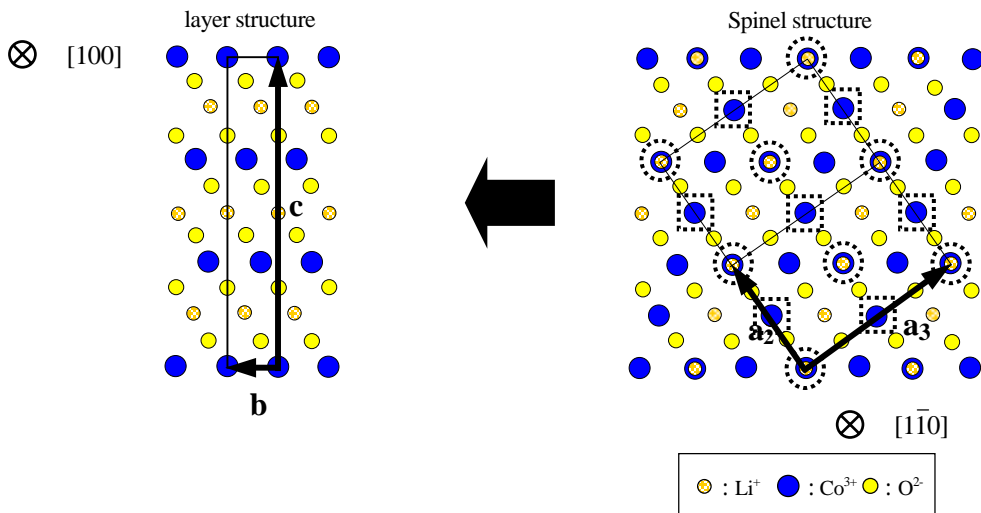
さらにAとB, Cを比較すると図中矢印方向(菱面体晶[001]\*軸= $C_{\text{hom}}$ \*方向)で重なっていることがわかる. しかしCのSADパターンは二回対称性を示しており, これを  $R\bar{3}m$  対称性を有する菱面体晶[100]方向とみることはできず, 指数付けができない.

ここで改めて積層構造(菱面体晶,  $R\bar{3}m$  対称性)とスピネル構造(立方晶,  $Fd\bar{3}m$ 対称性)の関係について考察する. 両者とも, 理想的には面心立方格子を組むO<sup>2-</sup>の隙間に, Li<sup>+</sup>, Co<sup>3+</sup>が位置している構造であることは述べた. これらの関係をさらに詳細に検討する.

積層構造におけるLi<sup>+</sup>の結晶学的位置(Wyckoff site)は 3a(0,0,1/2), Co<sup>3+</sup>の結晶学的位置は 3b(0,0,0)であった.  $R\bar{3}m$  対称性に基づいて単位胞内の原子位置を決めると積層構造になる. 一方, スピネル構造におけるLi<sup>+</sup>の結晶学的位置は 16c(0,0,0), Co<sup>3+</sup>は 16d(1/2,1/2,1/2)である.  $Fd\bar{3}m$ 対称性に基づいて原子配置を決めるとスピネル構造になる.

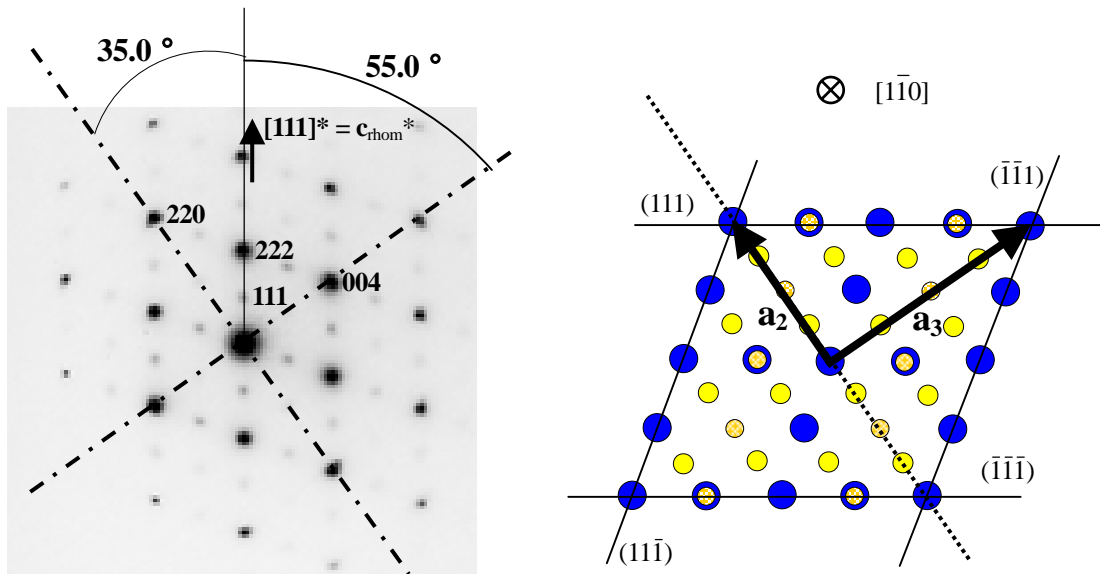
スピネル構造 16dサイトの内の(1/4,1/2,1/4), (1/4,0,3/4), (3/4,1/2,3/4), (3/4,0,1/4)に位置する四つのCo<sup>3+</sup>が, 16cサイトの内の(1/4,0,1/4), (1/4,1/2,3/4), (3/4,0,3/4), (3/4,1/2,1/4)に位置する四つのLi<sup>+</sup>と入れ替わった場合にスピネル構造は積層構造になる(Fig. 4).

これらの対応関係から積層構造に対応するスピネル構造の格子定数 $a_{\text{spinel}}$ を幾何学的に計算することができ, 積層構造としての格子定数 $a = 2.8173 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.0578 \text{ \AA}$ から $a_{\text{spinel}} = 8.1163 \text{ \AA}$ と算出された.



(Fig. 4) relation between layer structure(left) & Spinel structure (right)

そこで Fig.3 の  $R\bar{3}m$  対称性で解釈できない SAD(C)について改めて解釈してみる．この SAD と Fig.4 のスピネル構造を比較すると、主な回折点と実空間上の面間隔がよく対応しており、さらに面間隔、面間角度についてもよくスピネル構造としての計算値と一致していることがわかった(Fig.5)．この SAD の指数付けは  $Fd\bar{3}m$  対称性にしたがっており、その点からもこの SAD はスピネル構造に対する  $[110]$  入射で得られたものと推定することができた．



(Fig. 5) SAD(Fig.3 C) & Spinel structure that observed it from  $[110]$  direction

したがって対象の結晶粒中に積層構造とスピネル構造が共存していると推定できた．さらに複数の方向からの観察結果によってその判断は補強されている．そしてこのスピネル構造をとる相は  $LT-LiCoO_2$  と考えられる．しかしながら実体像(明視野像、高分解能像)による境界面の直接観察等は、単結晶粒の薄片化が不十分なためにできていない．より良好な単結晶薄片を得たうえで、それに対するTEM観察が必要になる．

Fig.3 において示されているように、積層構造の  $c_{rhom}$  軸方向(積層方向)とスピネル構造の  $[111]$  方向が並行であった．そこで境界面について考察してみる．Fig.3 のBFでは積層構造の結晶粒とスピネル構造の結晶粒が重なっているように見える．したがって入射方向に垂直な面で両構造が重なっていると考えることができる．Fig.4 に示した積層構造とスピネル構造の関係から、両者の  $O^2$  格子は共通であり、 $Li^+$ 、 $Co^{3+}$  のサイトも共通の格子上にある．したがって積層構造とスピネル構造の境界面(=共有面)とは、各々の消滅則を同時に満たす等価面である．故に積層構造(003)面とスピネル構造(844)面で結合していると考えられる(Fig.6)．積層構造(003)面は  $R\bar{3}m$  対称性に基づく消滅則  $(-h+k+l=3n(n \text{ is integer}))$  を満たせば強度有り)、スピネル構造(844)面は  $Fd\bar{3}m$  対称性に基づく消滅則  $(h+k=2n, k+l=2n, j+h=2n)$  を満たせば強度有り)を満たしている．

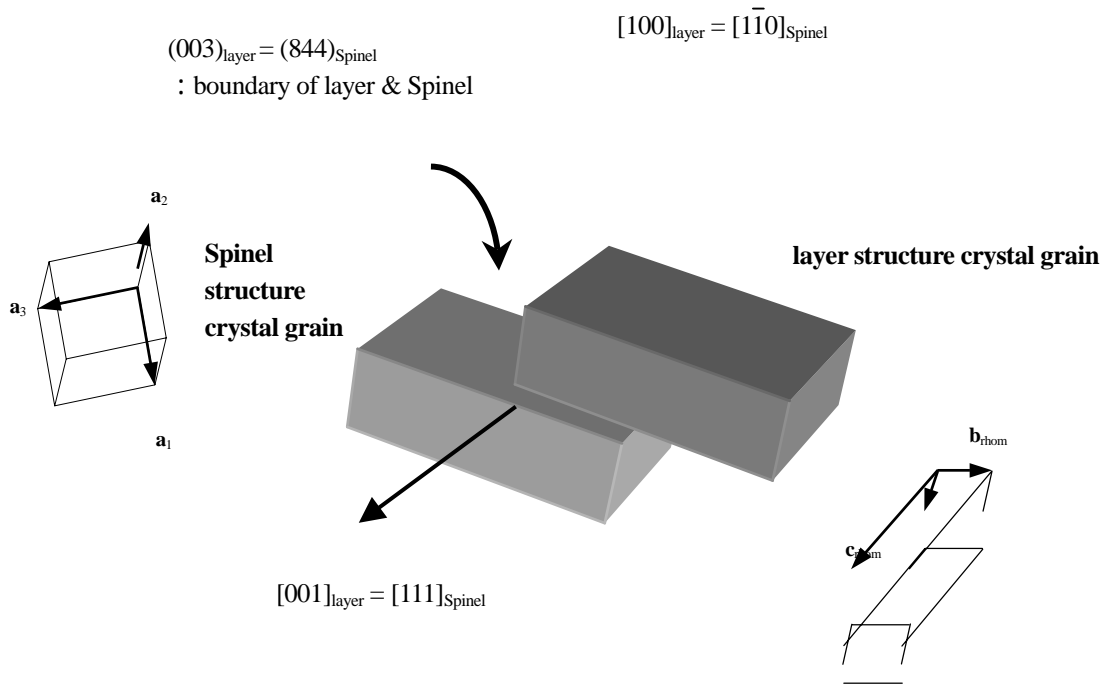


Fig. 2) Interpretation of the crystallography of Fig. 4

#### IV. まとめ

本論文はLiCoO<sub>2</sub>に対する結晶粒断面のTEM観察の試みについて述べてきた。アトムミリング法によるTEM観察試料作成には、多結晶化、アモルファス化を阻止しつつ薄片化を行える最適条件を決定する課題が残されている。しかし積層構造でのみ構成されていると考えていたHT-LiCoO<sub>2</sub>結晶粒中にスピネル構造であるLT-LiCoO<sub>2</sub>が存在すること、そしてその構造の存在で説明できる回折像について論ずることができた。

積層構造とスピネル構造の粉末回折ピークは位置が重複していると考えられる。したがってより詳細な構造に関する議論を行うには、より高精度の粉末回折測定、そしてその回折強度分布に対する Rietveld 解析による構造解析を行う必要がある。さらに HREM を撮影することで境界面の詳細を検討する必要もある。

#### 参考文献

- [1] 芳尾真幸, 小沢昭弥編: リチウムイオン二次電池 (材料と応用) 日刊工業新聞社(1996)
- [2] K.Mizushima, P.C.Jones, P.J.Wiseman, J.B.Goodenough : *Mat. Res. Bull.***15**, 783 (1980)
- [3] S.Levasseur, M.Menetrier, E.Suard, C.Delmas : *Solid State Ionics* **128**, 11 (2000)

- [4] R.J.Gummow, D.C.Liles, M.M.Thackeray, W.I.F.David : *Mat. Res. Bull.* **28**, 1171 (1993)
- [5] J.N.Reimers, J.R.Dahn : *J.Electrochem Soc.* **139**, 8, 2091 (1992)
- [6] T.Ohzuku, A.Ueda : *J.Electrochem Soc.* **141**, 11, 2972 (1994)
- [7] G.G.Amatucci, J.M.Tarascan, L.C.Klein : *J.Electrochem Soc.* **143**, 3, 1114 (1996)
- [8] J.Nakai, K.Takahashi, Y.Shiraishi, T.Nakagome, F.Izumi, Y.Ishii, F.Nishikawa, T.Konishi : *J.Power Sources* **68**, 536 (1997)
- [9] B.Garcia, P.Barboux, F.Ribot, A.Kahn-Harari, L.Mazerolles, N.Baffier : *Solid State Ionics* **80**, 111(1995)
- [10] Y.Shao-Horn, S.A.Hackney, C.S.Johnson, A.J.Kahaian, M.M.Thackeray : *J.Solid State Chem.* **140**, 116 (1998)