

高分解能放射光 X 線回折によるリチウム遷移金属オキソ酸塩の構造解析

(東工大院) ○西村 真一、山田 淳夫、菅野 了次
(東工大院) 八島 正知、(名工大) 井田 隆

リチウムイオン二次電池は、今やエネルギー貯蔵デバイスの中でも最も重要な位置を占めるものであり、近年ではプラグインハイブリッド用電池など、用途もさらに拡大しつつある。このデバイスの性能を本質的に決定するのは電極活物質であるが、その中でも正極材料が安全性や性能向上のボトルネックとなっており、より優れた特性、安全性を持つ材料の開発が期待されている。

近年、安全性、コスト、環境負荷の点で非常に優れた材料である LiFePO_4 が次世代の正極材料として大きな注目を集めており、基礎、応用の両側面から様々な研究が行われるとともに、実用化に向けた開発も急速に進展している。 LiCoO_2 に代表されるように、現在主流となっている正極材料はリチウム遷移金属酸化物であるが、 LiFePO_4 は強固な共有結合を持つオキソ酸イオンをカウンターアニオンとして持つことが大きな特徴としてあげられ、これにより、発生電位の向上や優れた化学的、熱的安定性がもたらされている。この様な特徴は、 PO_4^{3-} に限らず SiO_4^{4-} や BO_3^{3-} などの他のオキソ酸塩で一般的に得られることが期待され、 LiFePO_4 をはじめとするリチウム遷移金属オキソ酸塩は魅力的な物質群であるといえる。

リチウムイオン二次電池の正極材料の多くは、結晶構造中への可逆的なリチウムイオンの挿入脱離反応によって機能し、その反応が起こる電位や容量は結晶構造と強い相関があるため、正極材料の反応機構の解明や、材料の改良を行う上で、結晶構造の解析は必須である。しかしながら、共有結合性の強いオキソ酸ユニットを有する物質群は、複雑なフレームワーク構造を形成しやすく、非対称単位が大きくなることにより、通常の粉末回折では解析の難度が高くなるだけでなく、取り出せる情報にも限界がある。この様な物質系は、組成の制御や粒径、合成経路などによる結晶構造の微細な変化が本質的に重要となることも多いため、単結晶による解析にも適用限界がある。そこで、放射光を使用した高分解能の粉末 X 線回折測定が可能な BL-4B₂ を使用し、リチウム遷移金属オキソ酸塩の構造解析を行っている。Fig.1 に BL-4B₂ で測定した LiFePO_4 の Rietveld 解析図形、および Fig.2 にその結果から最大エントロピー法により推定した電子密度分布を示す。得られた電子密度分布では、イオン結合性の強い Fe-O や Li-O 結合に対して、P-O の共有結合が明瞭に確認できた。この電子密度分布は、DFT による電子状態計算により得た電子密度とも良く一致することも確認された。

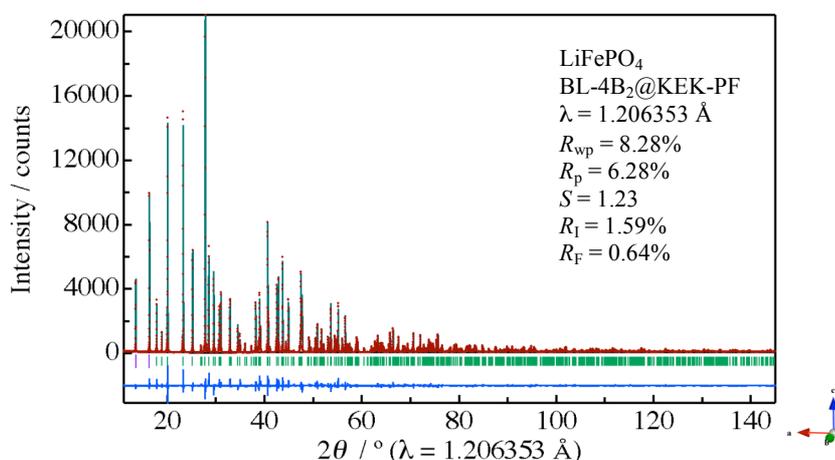


Fig.1 Rietveld refinement pattern of the synchrotron X-ray diffraction data for LiFePO_4 .

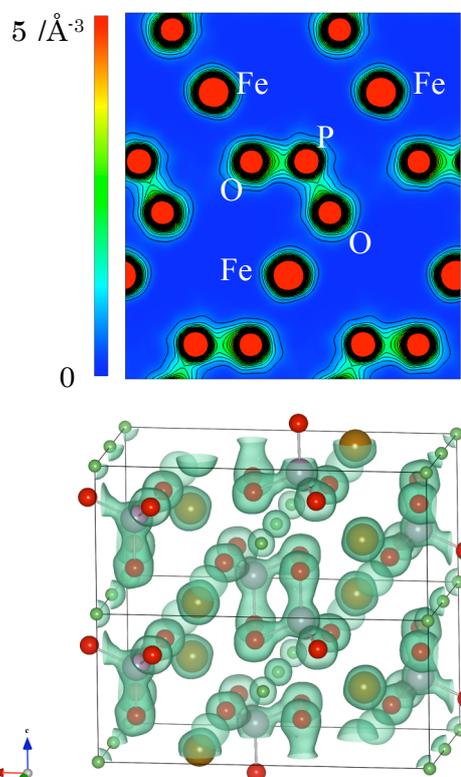


Fig.2 2D electron density distribution at (010) plane (upper) and 3D electron density distribution (lower) for LiFePO_4 calculated by MEM.