

# 粉末 X 線回折による局在電子系リチウム電池材料 の結晶構造解析

## Crystal Structure Analysis of Polyanionic Materials for Lihium Batteries

西村 真一、山田 淳夫  
東京大学大学院工学系研究科

リチウムイオン電池は、小型電子機器用途では最も重要な電源デバイスとして、その地位を不動のものとしている。その用途は電力平準化やバックアップのための蓄電システムや自動車用電源などへ拡大し、大型化、信頼性向上、低コスト下への要求が加速度的に増大している。これらへの適用を阻む問題の多くは、正極材料に由来するため、その改良が最大の課題とされている。この問題を解決する物質群として、遷移金属酸素酸塩が大きな注目を集めている。現在、大型用途で実用化が最も進んでいる  $\text{LiFePO}_4$  はその成功例である。この物質群を対象として、我々は物質設計、合成、構造解析、反応機構解析を行っている。

BL-4B2 で行った粉末 X 線回折実験によって、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) の結晶構造の決定を行った。これらはセラミックス系材料としては比較的対称性が低く、単位胞も大きいため、高角度分解能の回折データが指数付けから初期位相の決定において、大きな助けとなった。

また、回折計に取り付けて使用可能な電気炉を用いて、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  の高温その場回折実験を行った。その結果、700 K 近傍での秩序-無秩序相転移および、さらに高温の約 1200 K での結晶構造相転移が観測された。この系で見られる秩序-無秩序相転移は、熱分析においても  $\lambda$  型の熱異常を示し、温度の関数として、Li-Co の anti-site 欠陥量が連続的に変化することがわかった。この転移温度よりも高温では、秩序化した格子に由来するシャープな反射は消失するが、広い温度域に渡って散漫散乱が観測され、転移温度以上でも短距離秩序が存在していることが示された。また、1200 K 以上の高温から急冷した試料は、単斜晶系の  $\gamma_0$  型構造をとることが知られているが、高温でのその場観察では、1200 K 以上の温度では、斜方晶系の  $\gamma_{II}$  型構造をとっていることが明らかになった。

その他にも、3d 遷移金属の K 吸収端共鳴波長を利用した、分散効果による解析の現状についても報告する予定である。

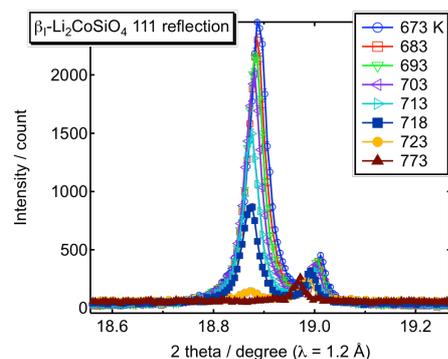


図  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  の秩序-無秩序相転移に伴う 111 反射の強度変化。