

# 中性子回折を用いた リチウムイオン二次電池用正極材 の結晶構造解析

住友化学株式会社

筑波研究所

塩屋 俊直

## Neutron Diffraction Study of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Tsukuba Research Laboratory

Toshinao SHIOYA

The neutron diffraction method is a powerful tool for analysis of inorganic crystals. This method enables us to discuss details of transition metals as well as light elements, for example lithium and oxygen, in crystals. Moreover, it is possible to analyze crystals consisting of two or more different transition metals using this method. In this paper, a brief overview of the neutron diffraction method is provided and some applications of the method to analysis of cathode materials for lithium ion batteries are shown.

### はじめに

リチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度や高電圧、高サイクル寿命などの優れた特性をもつため、携帯電話やノート型パソコンをはじめとする携帯型情報端末機器や産業用機器の中で広く用いられている。近い将来、自動車・輸送機器、電力貯蔵、産業用機械・工作機械などにおける大型リチウムイオン二次電池の本格的な使用が予想される。

既に実用化されているリチウムイオン二次電池の例を Fig. 1 に示す。図のように正極、負極、および両極を隔離するセパレータが、電解液に浸された状態で構成されており、正極と負極の間をリチウムイオンが移動し、両極でそれぞれ酸化還元反応が生ずることで充電・放電が行われる。

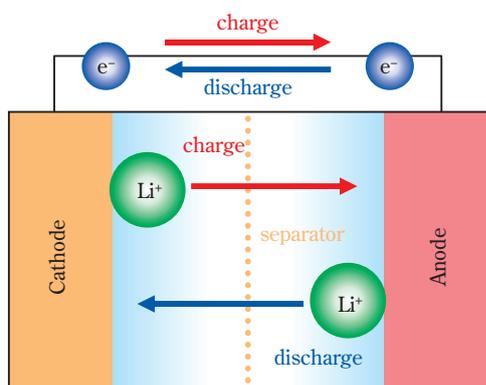


Fig. 1 Schematic of Li ion battery

正極材としては、広くコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) が用いられている。 $\text{LiCoO}_2$ は優れた特性を有する反面、コバルトが希少元素であることによるコスト高が問題となりつつある。近年、低コスト化を目指して正極材に埋蔵量の豊富なマンガン、コバルトよりは安価なニッケル、リン酸鉄などを使うものが開発されている。これらの正極材は、リチウムと遷移金属との複合金属酸化物の形態をとっており、リチウムの放出や取り込みに適した構造の結晶として用いられている。例えば、層状型構造の結晶のもの (Fig. 2)、スピネル型構造の結晶のものなどが検討されている。

一方、負極材にはグラファイトが広く用いられているが、次世代の材料として、ケイ素材料等も注目されている。ケイ素はリチウムとの合金化反応により、グラファイトの数倍から数十倍の容量を示すことが知られていたが、体積変化が大きく寿命が短いことが課題であった。近年、炭素材料などの複合化による長寿命化に向けた検討がされている。

セパレータは、正極と負極の間に介在して、両極活性物質の接触による短絡を防止する役割や電解液を保持してイオンの移動を確保する役割を担っている。近年の電池容量の高容量化に伴い、安全性を高めるために耐熱性といった機能も要求されてきている。そのようなものとしては、例えば、当社のポリオレフィン基材とアラミド耐熱層を組み合わせ耐熱性に優れたセパレータ (ペルヴィオ®) 等を挙げることができる。

高性能なリチウムイオン二次電池を得るためには、正

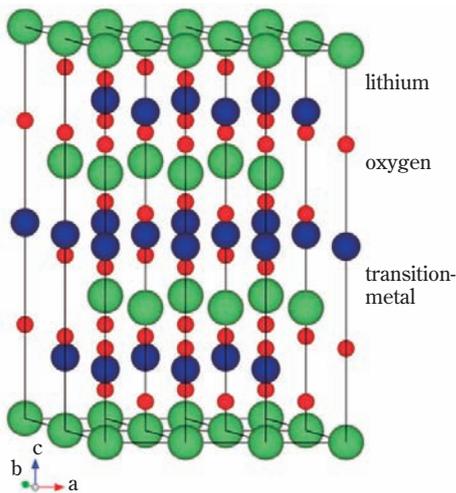


Fig. 2 Crystal structure of layered oxide

極材、負極材、セパレータ、電解液などの各部材の性能を向上する必要がある。負極材や電解液の高性能化には一定の目処が得られており、高性能化、特に高容量化には正極材の性能向上が必須と考えられている。

正極材の特性を向上させるために、遷移金属の一部を異種の金属元素で置換することが検討されている。そのため、置換元素が結晶中のどこに入っているか、また、どれくらい置換されたかなど、正極材の結晶構造を詳細に解析し、電池特性との関連を明らかにすることは高性能な二次電池を開発する上で重要である。また、充電後や放電後の正極材を解析の対象とすることができれば、充放電現象と結晶構造の変化とを関連付けられるため、開発の一層の加速が期待できる。

正極材の結晶構造を詳細に解析するためには、遷移金属の区別はもとより、軽元素であるリチウムや酸素についても解析する必要がある。軽元素と同時に遷移金属の種類も区別して議論できる構造解析手法としては、中性子回折による方法が適している。筑波研究所では、中性子回折に注目し、中性子回折による解析技術の検討に注力している。以下に検討の内容と適用例について述べる。

### 中性子回折の原理

中性子回折の原理は、X線回折と基本的に同じである。回折測定の詳細な説明は他の文献<sup>2), 3)</sup>に譲るとして、ここでは、両者の違いを簡単に説明する。

回折現象は、干渉性散乱による。この干渉性散乱長が、X線と中性子では異なる。X線は、原子の電子と相互作用するので、干渉性散乱長は原子番号に比例する。そのため、電子を多く持つ（原子番号が大きい）元素からの散乱は強いが、軽元素からの散乱は弱くなる。これらの性質から、重元素中の軽元素についての定量

的な議論や、原子番号の近い元素を区別して議論することが比較的難しい。

一方、中性子線は原子核と直接作用するので、干渉性散乱長は原子番号に依存しない。そのため、X線では観察が難しい重元素中の軽元素を観察することや、区別が困難な原子番号が互いに近い遷移金属同士を区別することが比較的容易である。また、同位体を利用することで、干渉性散乱長を調節できることも特徴の一つである。

多くの利点を有する中性子回折ではあるが、国内においてその測定ができる施設は、日本原子力研究開発機構（JAEA）等に限られていた。しかし近年、中性子の産業利用推進プログラムやJAEA施設共用利用プログラムによって、産業利用が可能となってきた。また、大強度陽子加速器施設（J-PARC）が立ち上がり、産業利用を中心とした飛行時間（Time of Flight: TOF）型の粉末回折測定装置（BL20, iMATERIA）が茨城県によって導入された。これらにより、中性子回折は産業利用にとって身近なものとなってきた。

粉末回折パターンには、試料の様々な情報が含まれている。この回折パターンを用いてリートベルト解析を行うことによって、結晶の空間群や格子定数等の結晶構造パラメータが得られ、バルクの結晶構造に関する定量的な議論が可能となる。リートベルト解析とは、粉末X線・中性子回折パターンに含まれる情報を抽出するために、構造モデルに基づいて計算（シミュレーション）した回折パターンを実測の回折パターンに当てはめ、その残差二乗和を最小にするパラメータを最小二乗法によって精密化する手法である（Fig. 3）。詳細については、他の書籍<sup>4), 5)</sup>を参照されたい。

ここで、結晶構造解析において重要な意味をもつ、サイト（site）とサイト占有率（site occupancy）につい

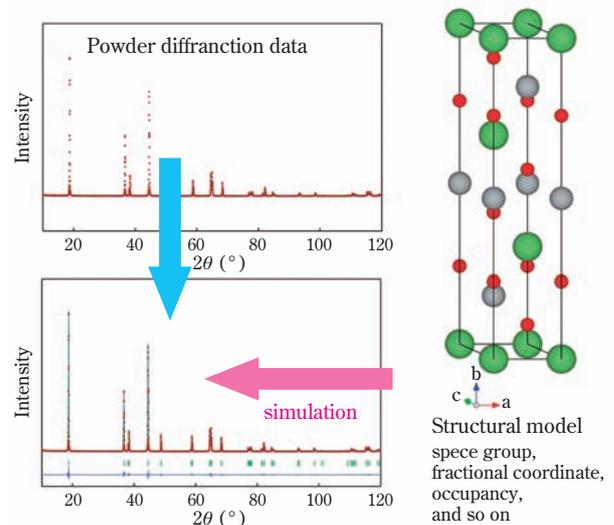


Fig. 3 Schematic of pattern fitting by Rietveld method

て説明する。サイトとは、結晶学的に等価な格子位置のことをいう。その格子位置に、ある原子が存在する場合には、サイトが占有されるといい、そのサイトは占有サイトと呼ばれる。例えば、 $\text{LiCoO}_2$ には3つの占有サイトが存在し、それぞれリチウムサイト、コバルトサイト、酸素サイトと呼ばれる。場合によっては、3aサイト、3bサイト、6cサイトなどと呼ばれる。前述の粉末回折パターンのリートベルト解析等を用いることにより、結晶の空間群とともに占有サイトを特定することが可能である。また、ある原子がそのサイトを占有する統計学的な割合をサイト占有率、または単に占有率ともいう。

リートベルト解析用のソフトウェアとしては、RIETAN-FP<sup>6)</sup>、FullProf<sup>7)</sup>、GSAS<sup>8)</sup>等が挙げられる。この中でも、RIETAN-FPは日本語の情報が充実しており、関連ソフトであるPRIMAや、本稿での結晶構造描画に用いたVESTA<sup>9)</sup>と連動して最大エントロピー法(Maximum Entropy Method : MEM)を用いた核(電子)密度の可視化が可能である。TOF型回折データの解析では、装置グループが開発したソフトを用いることになり、iMATERIAについては、Z-Codeパッケージ<sup>10)</sup>の一部であるZ-Rietveldがその役割を果たすと考えられる。

### 中性子回折とX線回折の比較

前述した遷移金属元素が複数種含まれる酸化物の例として、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ <sup>11)</sup>を例にとり、X線回折と中性子回折の違いを説明する。

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の結晶構造は、Fig. 2に示すよ

うな層状型構造で、ニッケル、マンガン、コバルトが遷移金属層内に存在している。この遷移金属層内で遷移金属がどのように並んでいるかが電池性能と密接に関係していると考えられ、遷移金属の区別をして解析することが求められている。

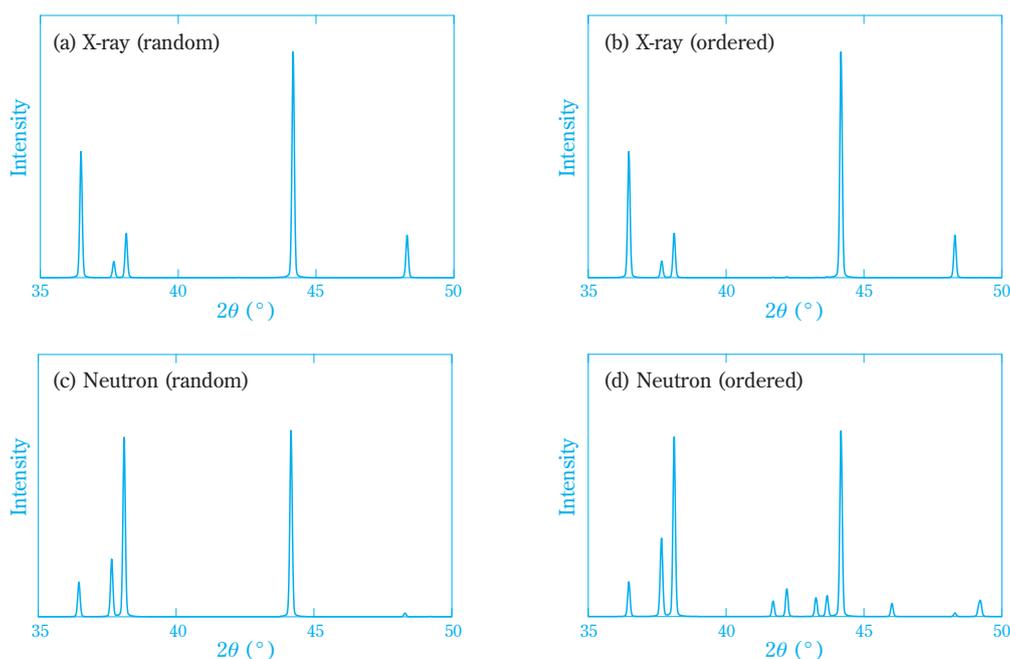
遷移金属元素(ニッケル、マンガン、コバルト)が遷移金属層内にランダムに配列すると、規則的に配列するとも報告されている<sup>12),13)</sup>。そのような規則性の有無をX線回折だけで議論することは、一般的に言って難しいと考えられる。試しに、規則配列性の有無によってX線の回折パターンに差異があるかをRIETAN-FPを用いてシミュレーションしてみると、違いはほとんどみられない。一方、中性子回折を用いた場合、遷移金属の並び方に規則性があるか無いかは、回折パターンの違いとなって明確に表れることがわかる (Fig. 4)。

### 適用例

ここでは、中性子回折をリチウムイオン二次電池材料構造解析に適用した事例を二つ紹介する。はじめに、リチウムに着目した $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の充電状態の解析について紹介する。次に、遷移金属の配列の規則性に着目した構造解析事例を紹介する。

#### 1. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の充電による結晶構造変化

正極材は、充電によってリチウムが結晶中から抜けると、格子定数等の結晶構造が変化することが知られており、リチウムの移動と結晶構造変化は密接に関係



**Fig. 4** X-ray diffraction simulations for  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  with (a) random or (b) ordered transition-metal layer and neutron diffraction simulations for  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  with (c) random or (d) ordered transition-metal layer

している。そのため、充電状態の結晶構造と充電前の結晶構造との比較で、充電のメカニズムが明らかになると期待できる。

実際の充電に伴う構造変化を解析するには試料量が多く必要なので、ここでは充電のかわりに化学的にリチウム抽出処理<sup>14)</sup>を施した試料を調製した。

得られた粉末試料について、それぞれバナジウムキャピラリ (6mmφ×6cm) に充填し、J-PARC茨城県生命物質構造解析装置 (iMATERIA) において回折測定を行った。測定の結果得られた中性子回折プロファイルと比較すると、リチウム量の変化に伴い回折ピークがシフトしていたことから、リチウム量の変化に伴い結晶構造が変化していることが確認できた。これらの回折パターンを用いたリートベルト解析から、充電に伴う結晶構造の変化について議論することにする。

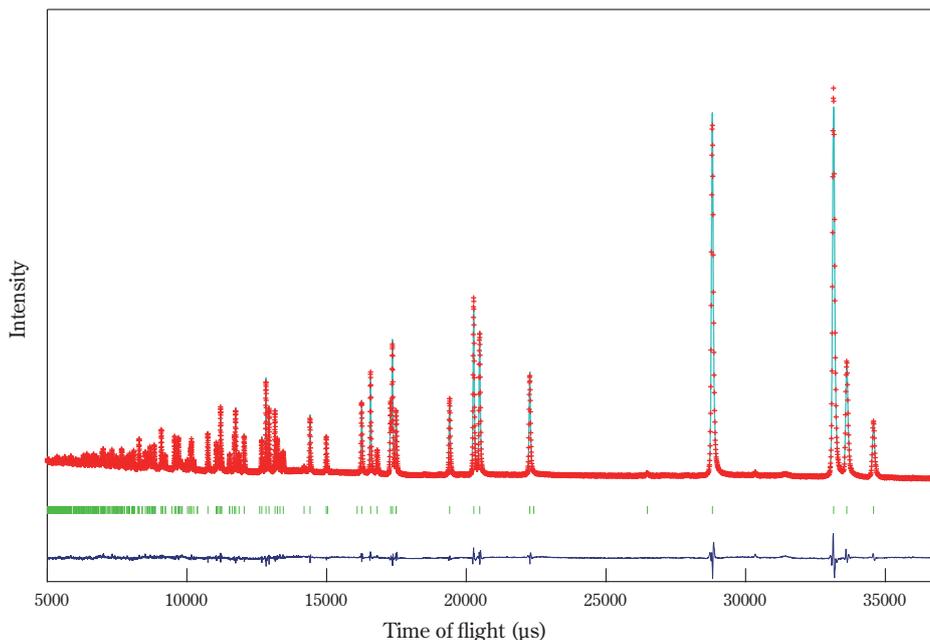
なお、本解析はJ-PARC中性子ビームライン (BL) 茨城県生命物質構造解析装置 (iMATERIA) の平成22年度下期 (2010B期) の成果公開型課題において実施したものである。

1価のリチウムと2価のニッケルはイオン半径が比較的に似ているため、ニッケルの一部がリチウム層に、リチウムの一部が遷移金属層に入る現象が報告されている<sup>15)</sup>。そこで、未処理粉末について、層状構造モデル ( $[\text{Li}_{1-m}\text{Ni}_m]_{3a} [\text{Li}_m \text{Ni}_{1/3-m}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{3b} \text{O}_2$ ) を用いて、Z-Rietveldを用いてリートベルト法によるフィッティングを行い、リチウム層の格子位置 (3aサイト) に混在するニッケルの占有率  $m$  を可変パラメータとして解析した。

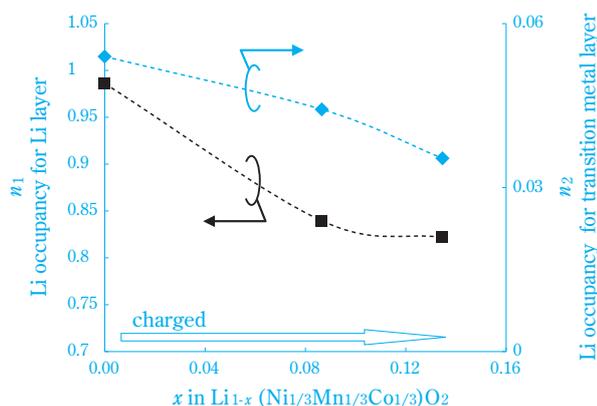
回折パターンとフィッティングの結果を Fig. 5 に示

す。実測 (上方の赤+) および計算 (上方の青実線) による中性子回折パターン、両者の残差をそれらの下に示した。なお、18200 sec~19400 sec と 31390 sec あたりのブロードなピークと 21455 sec と 30340 sec の比較的シャープなピークは、装置自体のバックグラウンドやバナジウムホルダーに起因するもので、いずれも試料由来のピークではない。良好なフィッティングが得られており、未処理の  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  は、リチウム-酸素八面体層と遷移金属 (ニッケル、マンガン、コバルト)-酸素八面体層が積層する、空間群 R-3m の結晶構造をとっていると考えられる。

次にリチウム抽出処理後の結晶構造を解析するために、処理粉末についてリートベルト法によるパターンフィッティングを行った。ここでは、 $[\text{Li}_{n_1}\text{Ni}_m]_{3a} [\text{Li}_{n_2}\text{Ni}_{1/3-m}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{3b} \text{O}_2$  で表される構造モデルを用いて、未処理粉末の結晶構造を初期構造とした。ここでは、各サイトの占有率については、遷移金属元素 (ニッケル、マンガン、コバルト) の占有率を未処理粉末の解析結果に固定して、リチウム (3a) サイトと遷移金属 (3b) サイトのリチウム占有率 ( $n_1$ ,  $n_2$ ) のみ精密化している。Fig. 6 は、3a サイトと 3b サイトのリチウム占有率の変化をリチウム脱離量 ( $x$ ) の関数で示したものである。リチウムはその大部分はリチウム層から抜けているが、遷移金属層のリチウムも一部抜けていることがわかった。X線回折ではどのサイトからリチウムが抜けているかを精度良く調べるのは難しいが、中性子回折を用いることで遷移金属層からも抜けているということを定量的に議論することが可能である。

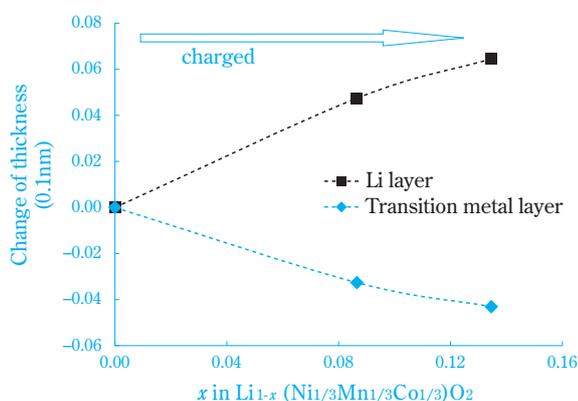


**Fig. 5** Rietveld fitting patterns of the neutron diffraction data for the pristine  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ . Plus marks (red) are the observed data and the solid line (blue) is the calculated profile. The bottom line shows the difference between the observed and the calculated patterns.



**Fig. 6** Li occupancy of (■) the Li site and (◆) the transition metal site as a function of an amount of extracted lithium

一方、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ は、充電によって結晶中のリチウムが減るとc軸方向に伸びることが中性子回折からもわかった。充放電に伴う結晶構造変化が大きい場合、導電材等との接合が壊れるなどして電極構造が劣化することが懸念されるため、サイクル特性の観点からは、正極活物質の結晶構造変化（c軸方向の伸び）は小さい方が好ましいと考えられる。このような観点から充電前後の結晶構造をみると、Fig. 7に示すように、充電によるリチウム脱離量（ $x$ ）の増加にともなって、遷移金属層の厚みが減少する一方、その約1.5倍リチウム層の厚みが増加していた。ここでは、リチウム層、遷移金属層を上下に挟む酸素層間の距離のことを、リチウム層、遷移金属層の厚みと呼んでいる。そのため、充電による構造変化を小さくするためには、充電によって変化するリチウム層の厚みを制御することが効果的であると考えられる。このように、遷移金属を含む結晶中の酸素原子位置を原子レベルで詳細に調べることができる中性子回折を用いると、リチウムだけでなく酸素から得られる結晶構造情報も多い。



**Fig. 7** Thickness of (■) the lithium layer and (◆) the transition metal layer as a function of an amount of extracted lithium

## 2. 水熱法正極材の充放電に伴う結晶構造変化

無機化合物の合成手法で一般的に広く行われている乾式法に比べ、水熱法は合成温度が $150^\circ\text{C}$ ~ $200^\circ\text{C}$ 程度と低い。また、反応が水溶媒中で進行するため微粒で凝集の少ない無機化合物粉末が合成できる。リチウムイオン二次電池用正極材では、可動イオンであるリチウムが電解液と接触している正極材粒子表面から結晶内に入り出す。そのため高容量な正極材を得るための一手法として比表面積の大きな正極材を設計することが有望と考えられる。種々の条件検討の末、水熱法によって微粒な層状ニッケル-マンガン系正極材が合成できることが確認された<sup>16)</sup>。さらに、水熱法正極材は $60^\circ\text{C}$ での充放電サイクルにより次第に充放電容量が増加する（ $\sim 200\text{mAh/g}$ ）という特異な挙動が認められた。このような挙動は水熱法正極材に特有なものであり、高容量化メカニズムを明らかにすることで、高容量正極材の開発指針として大いに役立つと期待される。そこで、この容量増加の原因を突き止めるべく充放電前後の結晶構造解析を行った。

### (1) 水熱法正極材の充電前の構造

水熱法で得られた正極材の組成は、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法による組成分析から、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}$ のモル比は、 $1.40:0.40:0.49:0.10$ であった。この粉末について、原子力研究開発機構（東海村）の高分解能粉末回折装置（HRPD）を用いて中性子回折測定を実施した。

水熱法正極材はXRDにおいて、 $2\theta=21^\circ\sim 23^\circ$ 付近（ $\text{Cu-K}\alpha$ 線源）に、遷移金属層内に遷移金属が無秩序に並んだ構造ではみられない回折ピークが観測されていた。このピークは一定の長周期構造の存在を示す超格子ピークであると考えられ、遷移金属層内に規則性を有する空間群 $\text{C2/m}$ （単斜晶）の回折に起因すると考えられた。そこで、遷移金属層内に規則性を有する空間群 $\text{C2/m}$ （単斜晶）の構造モデルを用いて、測定で得られた回折データを基にリートベルト解析を行い、結晶構造パラメータを得ることができた（Table 1）。なお、ここでのリートベルト解析は、RIETAN-FPを用いている。

その結果、水熱法で得られた正極材は、 $[\text{Li}]_{4h}[\text{Li}_{0.5}2c[\text{Li}_{0.225}\text{Ni}_{0.147}\text{Co}_{0.128}]_{2b}[\text{Ni}_{0.362}\text{Mn}_{0.638}]_{4g}[\text{O}_{1.0}]_{4i}[\text{O}_{2.0}]_{8j}$ と表すことができた。Fig. 8 (a)に未充電状態での遷移金属層内の原子配列の模式図を示した。ハニカム骨格（ $4g$ サイト）にはニッケルとマンガンがそれぞれ36%、64%の割合で存在することがわかった。また、ハニカム中心（ $2b$ サイト）にはリチウム、ニッケル、コバルトが45%、29%、26%の割合で存在することが明らかになった。つまり、コバルトはハニカムの中心にしか存在せず、一方でマンガンはハニカム骨格上にしか存在しない、遷移金属層内に特徴的な構造を持つことがわかった。

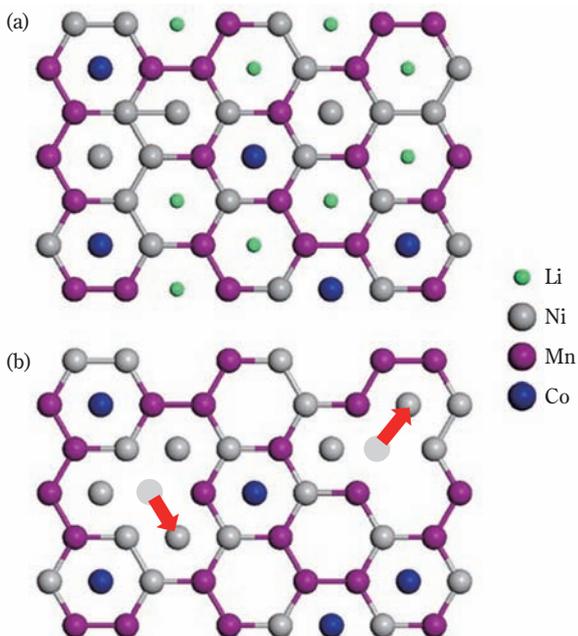
**Table 1** Crystallographic parameters for (a) the pristine and (b) the discharged cathode active materials via the hydrothermal reaction obtained by the Rietveld analysis. The fractional coordinates, x, y, z are shown in the fourth, fifth, sixth column, respectively. Isotropic displacement parameters, B, are shown in the last column.

before charge

Atom	Site	occupancy	number of atoms per unit formula	x	y	z	B [0.01nm <sup>2</sup> ]
Li		0.450(2)	0.225				
Ni	2b	0.294(2)	0.147	0	1/2	0	4.0(3)
Co		0.256(2)	0.128				
Mn		0.000(2)	0.000				
Li		2c	1				
Li	4h	1	1	0	0.656(1)	1/2	1.4(2)
Li	4g	0.000(2)	0.000	0	0.162(1)	0	0.19(2)
Ni		0.362(2)	0.362				
Co		0.000(2)	0.000				
Mn		0.638(2)	0.638				
O	4i	1	1	0.2274(7)	0	0.2265(9)	0.63(7)
O	8j	1	2	0.2503(5)	0.3256(2)	0.2236(4)	0.55(4)

after discharge

Atom	Site	occupancy	number of atoms per unit formula	x	y	z	B [0.01nm <sup>2</sup> ]
Li		–	–				
Ni	2b	0.422(5)	0.211	0	1/2	0	0.13(5)
Co		0.24(5)	0.120				
Mn		0.080	0.040				
Li		2c	0.08				
Li	4h	1.00	1.00	0	0.668(9)	1/2	0.13(5)
Li	4g	–	–	0	0.1686(9)	0	0.13(5)
Ni		0.289(5)	0.289				
Co		0.018(5)	0.018				
Mn		0.573	0.573				
O	4i	1	1	0.263(3)	0	0.210(3)	0.16(3)
O	8j	1	2	0.231(2)	0.328(2)	0.245(1)	0.16(3)



**Fig. 8** Schematic of transition metal layers for (a) the pristine and (b) the discharged cathode active materials via the hydrothermal reaction.

(2) 水熱法正極材の充放電後の構造

60°Cで4.5V定電流定電圧充電と3.0V定電流放電を2回行った後、4.3V定電流定電圧充電後に3.0V定電流放電した正極材を回収して充放電処理粉末を得た。なお、組成はICP発光分光分析から、Li:Ni:Mn:Coのモル比が0.83:0.40:0.49:0.11となっていた。

充放電処理して回収した粉末は、正極材、導電材、バインダの混合物である。そのため、炭素からの回折が無視できない中性子回折では導電材やバインダ等の副成分の影響を受ける。そこで、解析の精度を向上させるために、中性子回折データと副成分の影響が少ないX線回折データの解析を交互に行って結晶構造パラメータを精密化していった<sup>17)</sup>。

まず、未充電状態の構造（空間群C2/m）から遷移金属層のリチウムがすべて抜けた構造モデルについて、粉末X線回折のリートベルト解析を行った。ここでは、充電時に遷移金属が移動する場合のことを考慮して、各サイトの分率座標の算出と4gサイト空孔率の算出を行った。ここで、空孔率とは格子点上に原子が存在しない割合のことをいう。その後、中性子回折とX線回折のリートベルト解析による精密化を交互に行い、各

構造パラメータを精密化させていった。その結果、Table 1 に示す結晶構造パラメータが得られた。充放電後についても遷移金属層内の原子配列の模式図を Fig. 8 (b) に示した。ハニカム骨格 (4g サイト) にはニッケル、マンガン、コバルトがそれぞれ 29%、57%、2% の割合で、ハニカム中心 (2b サイト) にはニッケル、マンガン、コバルトが 42%、8%、24% の割合で存在することが明らかになった。また、ハニカム中心とハニカム骨格はそれぞれ、26%、12% の空孔が存在することがわかった。

充電前と充放電後の結晶構造を比較すると、高容量化に伴って遷移金属層内で原子が移動しており、その移動の大部分がニッケルによるものであることがわかった (Fig. 8)。これらの構造変化と高容量化の関係については今後検討を進めていく必要があると考えられる。

## おわりに

本稿では、リチウムイオン二次電池用正極材の構造解析における粉末中性子回折の利用について紹介した。リチウムを含む遷移金属酸化物の結晶である正極材を詳細に解析するためには、遷移金属の区別はもとより、軽元素であるリチウムや酸素についての解析をする必要がある。重元素中の軽元素についての議論が可能であることや、遷移金属同士を区別することが比較的容易な中性子回折は強力なツールとなり得る。今後も、高性能な正極材の開発を進める上で、中性子回折技術は重要な役割を果たすと考えられる。

最後に、中性子の産業利用の今後の展望について述べたいと思う。従来の角度分散型回折測定では、測定に必要な試料量が数グラム必要であったが、微量の試料でも測定が可能な大強度 TOF 型回折測定装置 (iMATERIA) は、産業利用に向いていると考えられる。また、現在約 200 キロワットで運転しているが、典型的なリチウムイオン二次電池材料であれば、1 試料あたり 15 分から 30 分程度で測定可能である。例えば、焼成温度や組成を網羅的に変えた試料について、それらすべてを短時間で測定可能であり、通常の実験室 X 線回折測定のように使いやすく、産業利用において強力な分析手段となってきた。将来、メガワット運転へ移行した場合、さらにスループットの向上が期待される。また、大強度中性子源を用いることで、角度分散型では難しかった電池を充放電させながらの In-situ 実験などへの展開も予想され、充放電メカニズムの解明が期待される。

なお、平成 23 年 3 月 11 日の東日本大震災での大地震によって、ライフラインを含めて J-PARC の中性子ビームラインが大きな被害を受けた。各機器や装置の被害は大きく、再稼動までには相当な期間を要するものと推定される。現在、懸命の復旧作業が行われており、一日でも早い復旧が望まれる。

## 引用文献

- 1) R. Ruffo, S. S. Hong, C. K. Chan, R. A. Huggins and Y. Cui, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11390 (2009).
- 2) 桜井 敏雄, “X 線結晶解析の手引き”, 裳華房 (1983).
- 3) 早稲田 嘉夫, 松原 英一郎, “X 線構造解析 原子の配列を決める”, 内田老鶴圃 (1998).
- 4) 泉 富士夫, “実験化学講座 11 物質の構造 III 回折 第 5 版”, 丸善 (2006).
- 5) 中井 泉, 泉 富士夫編, “粉末 X 線解析の実際 第 2 版”, 朝倉書店 (2009).
- 6) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- 7) J. Rodriguez-Carvajal, *Newsletter*, **26**, 12 (2001).
- 8) A.C. Larson and R.B. Von Dreele, *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, **2000**, 86-748.
- 9) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653 (2008).
- 10) R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori and T. Kamiyama, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **600**, 94-96 (2008).
- 11) T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chemistry Letters*, **2001**, 642.
- 12) Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119-121**, 644 (2003).
- 13) N. Yabuuchi, Y. Koyama, N. Nakayama and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1434 (2005).
- 14) W. Tang, H. Kanoh and K. Ooi, *J. Solid State Chem.*, **142**, 19 (1999).
- 15) E. Rossen, C.D.W. Jones and J.R. Dahn, *Solid State Ionics*, **57**, 311 (1992).
- 16) 今成 裕一郎, 磯部 敏典, 中根 堅次, 田淵 光春, 辰巳 国昭, 第 51 回電池討論会, 2C03 (2010).
- 17) 住友化学(株), 特開 2010-14414 (2010).

## PROFILE



塩屋 俊直

Toshinao SHIOYA

住友化学株式会社

筑波研究所

主任研究員 博士 (理学)