

同位体置換した Li_2MnO_3 の中性子結晶構造解析.

石垣 徹

1. Introduction

Li_2MnO_3 は固溶体正極材料の母物質である。本物質は大きな不可逆容量が存在しているとともに、その合成温度により充放電特性が大きく変化することが知られている。これまでの研究において、合成温度の低いものほど充放電容量は大きくなっており、構造の乱れが大きくなっていることが示唆されている。特に MnO_6 八面体が歪んでいることが示唆されている。また、X線による解析では、カチオンミキシングは変化していないとされているが、積層不整合の影響もあり、決定的な結論は得られておらず、Li サイトの寄与を押さえることで Mn と酸素のみの構造を調べることが期待されている。中性子回折では、同位体元素である ${}^7\text{Li}$ と ${}^6\text{Li}$ で、散乱長が正負の値を取るため ($b({}^7\text{Li})=-2.22$ fm, $b({}^6\text{Li})=2.00$ fm)、適当な比率で混合することにより、Li の散乱能を仮想的に 0 とする事が可能となり、Mn と酸素のみで構造を議論することが可能となる。

本研究では、固溶体正極材料の母物質である Li_2MnO_3 に対し Li の散乱能を仮想的に 0 とした (${}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}$) $_2\text{MnO}_3$ を用い、J-PARC に設置されている茨城県構造解析装置 iMATERIA を用いて構造解析を実施した。

昨年度は、焼成温度により、充放電特性に違いが出ることにに関して、粉末試料を用いて構造の面から検討を行った。今年度は実際に電池を組んで、充電を行う事により、初期充電で特性が悪くなることに対して、構造解析から検討を実施した。

2. Experiment

(${}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}$) $_2\text{MnO}_3$ 試料は、 ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ (${}^6\text{Li}$:95%, Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 製) と ${}^7\text{Li}_2\text{CO}_3$ (${}^7\text{Li}$:92.41% 高純度化学社製) を所定のモル比になるように秤量し、混合の後、 600°C および 1000°C にて固相反応法による焼成を行った。充電過程の測定に関しては、焼成後の試料を正極として用い、負極には金属 Li を用い、コインセルを作成した。電解液には 1M LiPF_6 (EC/DEC =3/7) を使用した。充電試験は電圧 4.8V 充電レート 0.05C で実施し、充電容量 0, 40, 120, 210, 300mA/g の時点でセルより電極を取り出して、中性子回折用試料とした。

中性子回折実験は J-PARC/MLF に設置されている茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA) を用いて測定を実施した。

粉末試料の測定では、中性子の吸収の大きい ${}^6\text{Li}$ で置換を行っているため、ダブルフレームモードで 3 時間の測定を室温で行った。充電過程の試料の測定では、500kW 運転時にシングルフレームモードで、約 3 ~ 6 時間の測定を実施した。結晶構造解析には、背面バ

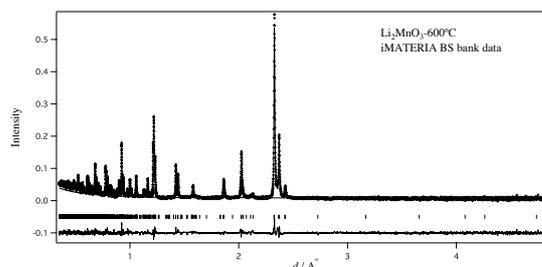


図 2-1-1-1 Rietveld Analysis pattern of (${}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}$) $_2\text{MnO}_3$ for BS bank data of iMATERIA.

ンクのデータを使用し、Rietveld 解析プログラム Z-Rietveld および Z-MEM を用いた。

3. Results

1) 粉末試料測定

図 2-1-1-1 に 600°C 熱処理の (⁷Li, ⁶Li)₂MnO₃ の中性子回折データのリートベルト解析パターンを示す。構造解析の結果、MnO₆ 八面体が 600°C 熱処理試料の方が格子の歪大きくなっていることが示された。この構造パラメータを用いた、第一原理計算の結果でも 600°C 熱処理試料の方が Li が動きやすくなっていることが示唆され、この格子の歪みが充電容量の変化に関係あることが示された。

2) 充電試料測定

図 2-1-1-2 に各電流密度の中性子回折パターンを示す。Al 電極が非常に強く出てしまっており、Li₂MnO₃ の強度は Al 電極に比べ弱いものとなっている。今後は可能な限り電極から正極材をはがした状態で測定すべきであると考えられる。この回折データより、Li₂MnO₃ と Al の 2 相解析を実施、構造パラメータを得た。図 2-1-1-3 に格子定数の充電容量変化を示す。

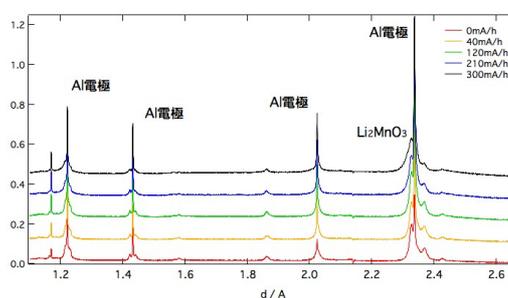


図 2-1-1-2 Neutron Diffraction pattern of charged (⁷Li, ⁶Li)₂MnO₃ for BS bank data of iMATERIA.

充電容量が大きくなるにしたがい格子定数は小さくなり、Li が抜けていっていることを示している。構造パラメータより原子間距離を求めると、Li が抜けることにより、Li サイトを挟む酸素-酸素距離が大きくなっていく (図 2-1-1-4) ことが明らかになった。

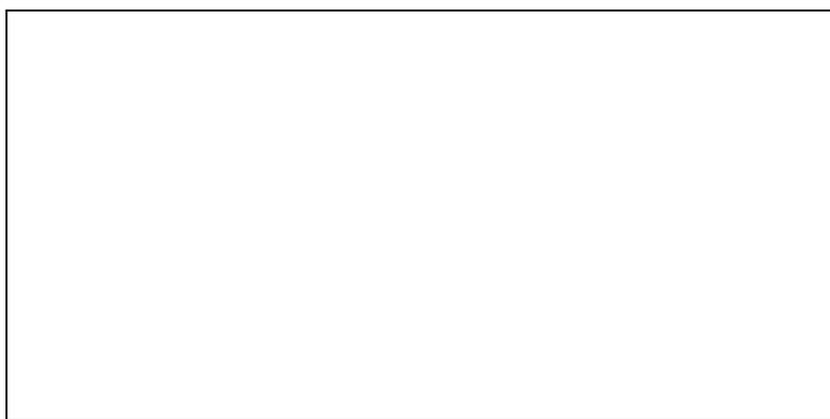


図 2-1-1-3 The charging capacity dependence of lattice parameter for (⁷Li, ⁶Li)₂MnO₃.

4. Conclusion

Li サイトを同位体置換した (⁷Li, ⁶Li)₂MnO₃ を合成し、粉末中性子回折を行い構造解析を行った。Li サイトを消していることにより、ミキシングを評価できるようになった。構造解析の結果から、MnO₆ 八面体の歪みが大きくなっており、これが容量の変化に影響を及ぼしているものと考えられる。また、充電の進行で Li が抜けることにより、MnO₆ 八面体の傾きが

大きくなることが示された。Li を見えなくすることにより、酸素位置についてもより正確に求められることが明らかとなった。

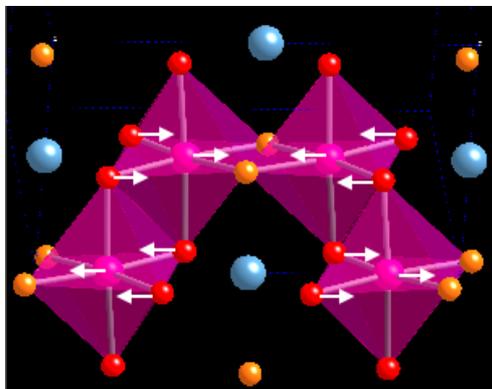


図 2-1-1-2 Schematical view for charged $({}^7\text{Li}, {}^6\text{Li})_2\text{MnO}_3$. The white arrows present the image for oxygen atom displacement.