

(様式第4号)

実施課題名※ **Li₂MnO₃ ナノ結晶の精密結晶構造解析**
English **Crystal Structure of Li₂MnO₃ Nano-crystal**

著者氏名 山田 博俊
English **Hirotooshi Yamada**

著者所属 長崎大学大学院生産科学研究科
English **Graduate School of Science and Technology, Nagasaki University**

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記すること。

1. 概要

次世代 Li イオン二次電池の正極材料として期待される Li₂MnO₃ およびその関連化合物のナノ結晶を合成した。ナノ結晶の結晶構造を精密に解析するため、シンクロトロン光を用いた粉末 X 線回折を行った。異なる組成、合成法の試料に対して測定を行い、局所構造の違いについて調べた。

(English)

Li₂MnO₃, which is one of the candidates of cathode materials for Li-ion secondary batteries in next generation, was prepared with nano-sized crystallinity. The crystal structure of the nano-sized Li₂MnO₃ and its related materials were studied in details by powder X-ray diffraction using synchrotron irradiation. Dependence of crystal structure on composition and preparation methods were investigated.

2. 背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池 (LIB) は二次電池の中でも高いエネルギー密度を有することから小型電子機器用電源として広く使われており、近年では電気自動車やスマートグリッド用蓄電デバイスへの応用が期待されている。これらの用途に供するには、リチウムイオン二次電池の大型化、高容量化、高出力化、低コスト化などが重要であり、既存の物質では達成することが困難である。マンガン酸リチウム (Li₂MnO₃) は、初期に酸化処理を施すことにより活性化され、300 mAh g⁻¹ もの高い容量を示すことが報告されている (参考文献 1)。さらに粒径を微細化することにより、出力特性の向上も期待される。しかしナノ微粒子を用いた電極は、結晶構造の歪が生じたり、組成が変化するなどにより、バルクとは異なる特性を示すことがある。このため結晶構造の精密化が重要である。

本研究では、異なる合成法により得られた Li₂MnO₃ およびその関連化合物のナノ結晶の粉末 X 線回折を高強度の放射光 X 線を用いて測定することにより、実験室レベルの装置では困難である Li₂MnO₃ ナノ結晶の結晶構造の精密化を行うことを目的とする。Li₂MnO₃ に限らず、ナノ微粒子の二次電池電極材料への応用は、盛んに行われているが、X 線回折では、回折強度が弱いため、格子定数の変化などの解析にとどまり、結晶構造の精密な解析はなされていない。ナノ結晶は、一般的な固相法と比べて、穏やかな反応条件下で合成されるため、熱力学的安定状態とは異なる結晶構造をしていることが予想される。例えば、Li イオンと Mn イオンとが入れ替わっていたり、層状構造の積層欠陥が生じたりすることが想定される。これらのことを明らかにして、より優れたナノ粒子の構造を明らかにし、より優れた合成法を確立する。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

測定には Li_2MnO_3 および類縁化合物を用いた表1に示す。異なる3つの組成に対して、ナノ粒子および固相法により作製された市販の粉末を用いた。

実験は、試料粉末をボロシリケート製ガラスキャピラリー (内径0.3 mm) に充填、封管し、デバイ・シェーラー法により測定を行った。X線源には九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン BL-15を用いた。回折光強度は、イメージングプレート (IP) に蓄積し、解析した。

入射X線の波長はMnによる吸収を抑えるため、 1.0 \AA (12 keV) とした。波長の校正のため、Au箔の透過スペクトルを測定し、Au L_{III} 吸収端 (11.919 keV) にて校正した。測定範囲は $5 \sim 75^\circ$ とした。実験室での事前の測定結果より、IPの露光時間は1時間とした。また試料測定に先立って、空のキャピラリーおよび標準試料として、Si (NIST SRM 640c) を測定し、データの補正に用いた。得られた測定データは、Rietveld解析により、結晶構造の精密化を行った。解析にはRietan-FPを用いた。

表1 測定試料

番号	組成式	合成法
1	Li_2MnO_3	ナノ粒子
2	Li_2MnO_3	市販品 (固相法)
3	$\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$	ナノ粒子
4	$\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$	市販品 (固相法)
5	$\text{Li}_2\text{MnO}_3 + \text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$	ナノ粒子
6	$\text{Li}_2\text{MnO}_3 + \text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$	市販品 (固相法)

4. 実験結果と考察

解析データの一例を図1に示す。Rietveld解析ではよく収束し、良好な結果が得られた。試料1のみ空間群 C2/m の構造で、試料 2~6 は空間群 R-3m の構造で解析された。 Li_2MnO_3 は本来 C2/m であるはずであるが、市販品の Li_2MnO_3 (試料 2) が R-3m であったのは、焼成温度が低く、結晶性を抑制させているためと考えられる。

ナノ粒子 (試料 3, 5) ではピークの半値幅が広がっており、結晶子径が数 10 nm であることがわかった。格子定数はナノ粒子と固相法によるバルク粒子とで、最大で 0.4% 程度であった。

R-3m の構造を有する試料のうち、試料 2, 5, 6 では、(003) の高角度側領域にブロードで非対称なピークが観察された。これは酸素の最密充填構造の積層欠陥に由来すると考えられる。(参考文献1) 積層欠陥の程度については、さらなる解析が必要であるが、合成法によらず、同程度であった。

またリチウムの一部が遷移金属 (Mn など) のサイトに存在し、遷移金属にリチウムのサイトに存在する、すなわちカチオンミキシングが 1.5~1.8% 程度存在することがわかった。これは合成法によらず同じ程度であったことから、本研究で作製したナノ粒子は固相法と同等の結晶構造を有し、粒子径がナノサイズであることから、電極材料として有望と考えられる。

5. 今後の課題:

現在、測定データを用いて、積層欠陥および電子密度分布の解析を行っている。さらには充放電前後での X 線回折あるいは X 線吸収スペクトル測定を行い、ナノ粒子化による充放電機構の違いの有無について調べる必要がある。

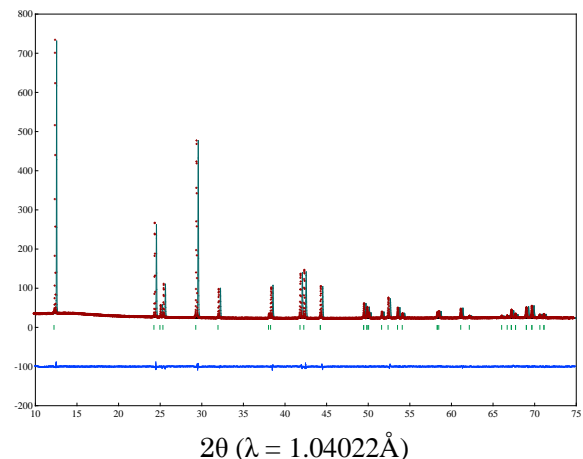


図1 試料4の粉末X線回折プロファイルおよびRietveld解析結果

表2 解析結果

番号	空間群	備考
1	C2/m,	カチオンミキシングあり
2	R-3m	カチオンミキシングあり, 積層欠陥あり
3	R-3m	カチオンミキシングあり
4	R-3m	カチオンミキシングあり
5	R-3m	カチオンミキシングあり, 積層欠陥あり
6	R-3m	カチオンミキシングあり, 積層欠陥あり

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- 1) A. R. Armstrong, A. D. Robertson, P. G. Bruce, J. Power Sources, 146, pp. 275-280 (2005).
- 2) A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, F. Weill, Solid State Ionics, 180, pp. 1652-1659 (2010).

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

・粉末 X 線回折

結晶性の粉末試料に X 線を照射した際に、結晶の格子面により散乱光が強め合ったり打ち消しあったりする (回折する) ことにより、特定の角度において X 線が観測される。回折角および回折光強度から、結晶構造や電子密度分布が推定される。

・ Li_2MnO_3

従来のリチウムイオン二次電池に用いられている LiCoO_2 と類似した結晶構造を有する化合物で、次世代正極材料として期待されている。