

金属水素化物により還元した Li_2MnO_3 の構造解析

久保田圭, 平山雅章, 菅野了次
東京工業大学大学院総合理工学研究科
〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259

1. 序

高エネルギー密度を有するリチウム二次電池は、さらなる高容量化、高出力化、低コスト化、安全確保に向けて、材料面でのブレイクスルーが必要とされている。特に飛躍的な特性向上には材料開発が必須であるため、高容量型電極材料探索の指針を探るべく、現在注目されている高容量材料の高容量発現機構の解明を試みている。層状構造を有する Li_2MnO_3 - LiMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 固溶体は初期充電過程で異常な反応挙動を示し、高容量を示す物質へと変化する。これらの物質系の充放電反応機構は明らかになっておらず、反応機構が不明のままでは実用化が不可能な状況である。近年、初期充電過程で酸素が脱離し、それに伴った原子の再配列による高容量発現が指示されている[1, 2]。

本研究では酸素脱離機構を仮定し、リチウム過剰層状遷移金属酸化物のモデル系として Li_2MnO_3 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$) を用いて、金属水素化物による還元処理により酸素脱離した相を直接合成した。高容量を示す酸素脱離相の構造を明らかにし、高容量材料の構造の本質を探るため、放射光粉末 X 線回折測定を行い、酸素脱離相が構造内に酸素欠陥を有する可能性を見いだした。

2. 実験方法

前駆体となる Li_2MnO_3 は $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と MnCO_3 を出発物質として、空气中で固相法により合成した。アルゴン雰囲気中で前駆体 Li_2MnO_3 を LiH と混合し、ガラス管に封入して $255 - 265^\circ\text{C}$ で焼成した。未反応の LiH および副生成物の Li_2O をメタノールで洗浄・乾燥し、目的物質を得た。前駆体および還元相は大型放射光施設 SPring-8 BL02B2 にて放射光粉末 X 線測定を行い、構造解析プログラム Rietan-FP を用いて Rietveld 解析を行った[3]。

3. 実験結果および考察

現用の正極材料である LiCoO_2 や LiNiO_2 は層状岩塩型 (α - NaFeO_2 型) 構造を有しており、立方晶岩塩型構造の $\langle 111 \rangle$ 方向に遷移金属とリチウムが規則配列した層状構造である。本研究の対象物質である Li_2MnO_3 は同様の層状岩塩型構造を有し、 $[\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3}]$ 層内にリチウムが規則的に $1/3$ 占有した蜂の巣状の Li/Mn 層を有する(図 1)。この Li/Mn 規則配

列により $[\sqrt{3}a_{hex} \times \sqrt{3}a_{hex}]$ 超格子構造が存在し、X線回折から超格子反射が観測される[4]。また Li_2MnO_3 には積層欠陥が存在し、低温で合成するほど積層欠陥が顕著に観測される。長時間かけて高温合成した積層欠陥の少ない Li_2MnO_3 は空間群 $C2/m$ で指数付け可能であることが報告されている[5]。

本研究で用いた試料は低温で合成した 50 nm 程度の微粒子であり、X線回折図形の超格子反射がブロードなことから積層欠陥が多く存在していると思われる。Rietveld 解析では積層欠陥を精密化することができないため、ブロードな超格子反射の領域を除き、 $[\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3}]$ 層内のリチウムと遷移金属が仮想的に不規則配列しているモデルを用いて空間群 $C2/m$ で構造解析を行った[6]。図 2 および表 1 に前駆体 Li_2MnO_3 の Rietveld 解析結果を示す。21.5° 付近の 31-1, 24-1, 150 反射強度が実測値とのずれを示したが、5.1 - 9.4° の超格子反射領域を除いて全体的によい一致を示し、低い R 値が得られた。精密化した酸素の占有率は $4i$ 位置、 $8j$ 位置ともに 1.0 に非常に近く、酸素欠損量は 2% 程度であった。

還元相についても前駆体である Li_2MnO_3 と同様の構造モデルで Rietveld 解析を行った。図 3 および表 2 にその解析結果を示す。前駆体と同様に空間群 $C2/m$ で指数付け可能な層状岩塩型構造を示した。還元処理により格子定数の大きな単位格子が得られた。また還元相の方が $[\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3}]$ 層内すなわち $2b$ 位置と $4g$ 位置のカチオンミキシングが増加しており、還元処理による積層または $[\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3}]$ 層内のイオン分布の乱れを示唆した。酸素の占有率は $8j$ 位置のみ酸素欠損を示し、酸素欠損量は酸素量全体の約 9% に相当した。立方最密充填した酸素が大きく欠損することは考えにくい、酸素欠損位置に規則性があることから $[\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3}]$ 層内のリチウムの有無も酸素欠損に非常に関与している可能性がある。

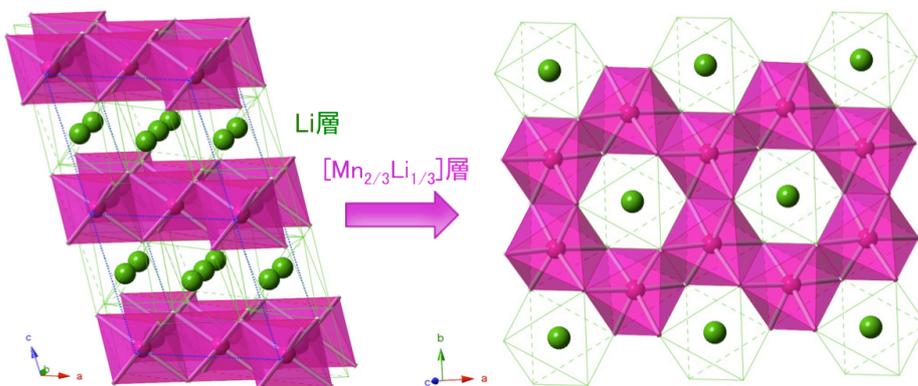


図 1 Li_2MnO_3 の結晶構造

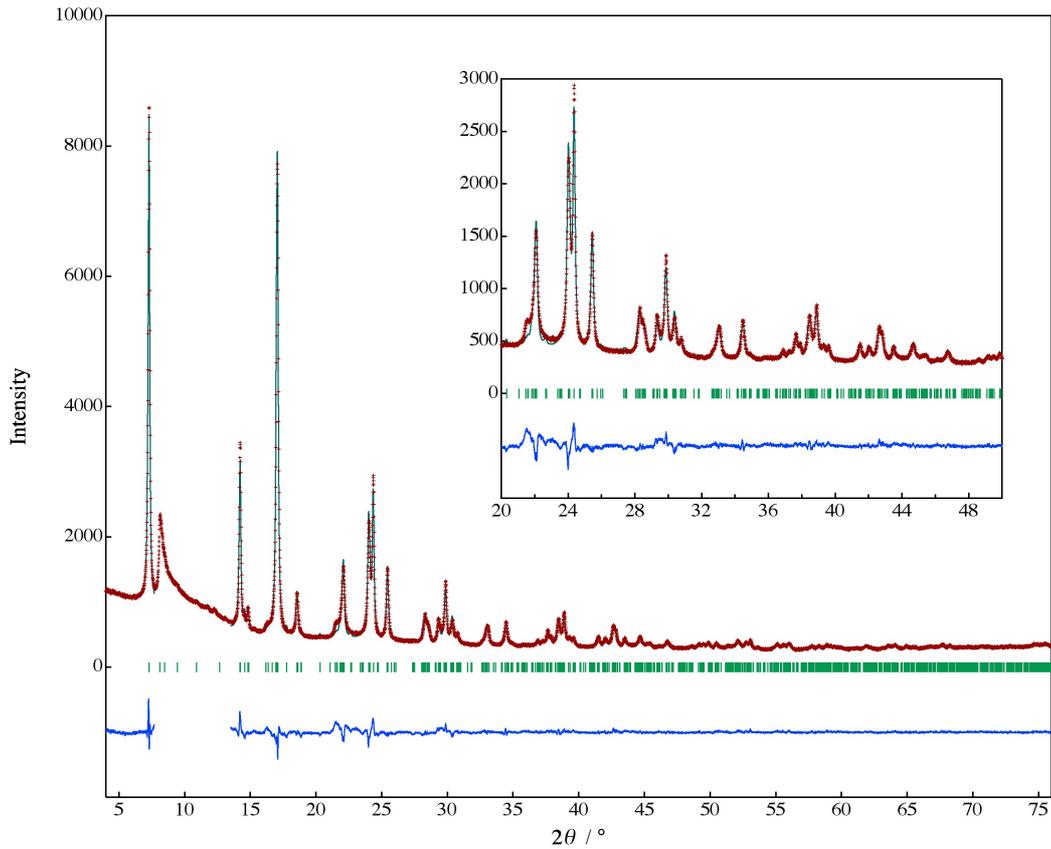


図2 Li_2MnO_3 の Rietveld 解析図形

表1 Li_2MnO_3 の Rietveld 解析結果

Atom	Site	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Li(1)	$2b$	0.637(7)	0.0	0.5	0.0	0.5
Mn(1)	$2b$	0.362 (= $1 - g(\text{Li}(1))$)	0.0	0.5	0.0	0.5
Li(2)	$2c$	1.0	0.0	0.0	0.5	1.0
Li(3)	$4h$	1.0	0.0	0.6634	0.5	1.0
Li(4)	$4g$	0.181 (= $0.5 * g(\text{Mn}(1))$)	0.0	0.1640(3)	0.0	0.5
Mn(2)	$4g$	0.819 (= $1 - g(\text{Li}(4))$)	0.0	= $y(\text{Li}(4))$	0.0	0.5
O(1)	$4i$	0.976(17)	0.2280(16)	0.0	0.2237(14)	0.8
O(2)	$8j$	0.984(10)	0.2494(11)	0.3234(6)	0.2189(7)	0.8

空間群 $C2/m$, $a = 4.9293(4) \text{\AA}$, $b = 8.5375(5) \text{\AA}$, $c = 5.0250(3) \text{\AA}$, $\beta = 109.365(5)^\circ$,

$R_{\text{wp}} = 4.18$, $R_{\text{p}} = 3.06$, $S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 0.954$, $R_{\text{B}} = 1.41$, $R_{\text{F}} = 0.69$.

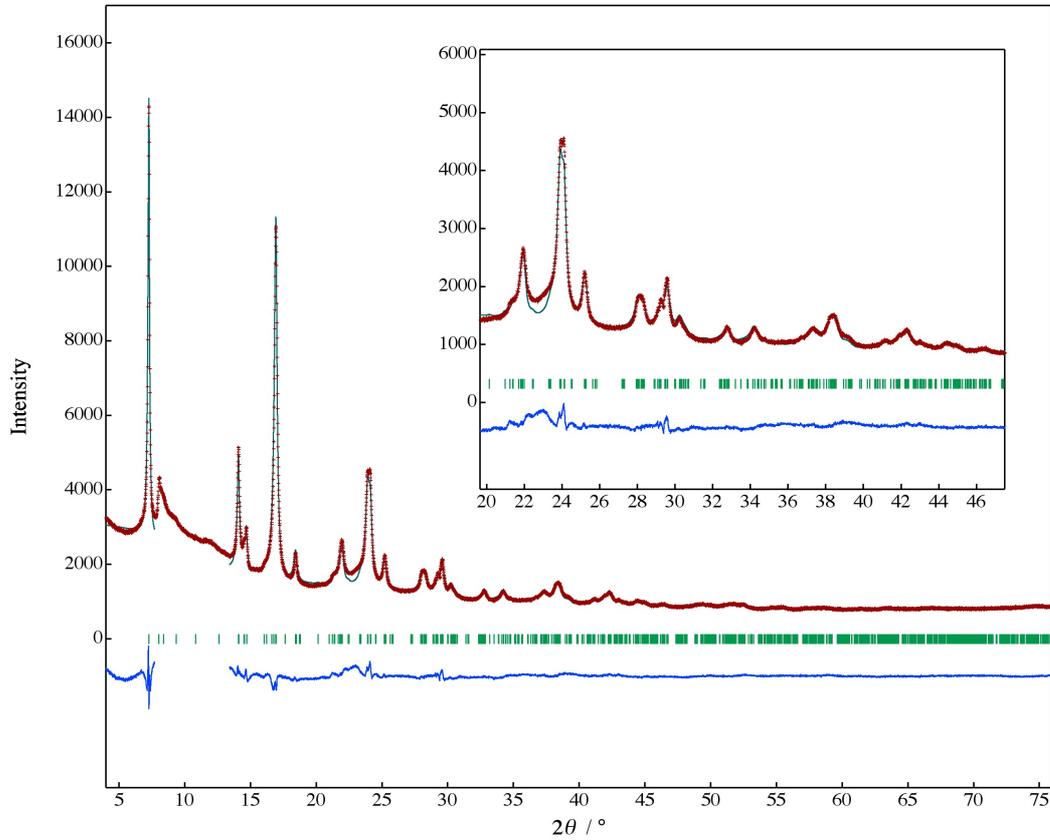


図3 還元相の Rietveld 解析図形

表2 還元相の Rietveld 解析結果

Atom	Site	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Li(1)	$2b$	0.22(2)	0.0	0.5	0.0	0.5
Mn(1)	$2b$	0.77 (= $1 - g(\text{Li}(1))$)	0.0	0.5	0.0	0.5
Li(2)	$2c$	0.840(5)	0.0	0.0	0.5	1.0
Mn(2)	$2c$	0.160 (= $1 - g(\text{Li}(2))$)	0.0	0.0	0.5	1.0
Li(3)	$4h$	1.0	0.0	0.681	0.5	1.0
Li(4)	$4g$	0.39 (= $0.5 * g(\text{Mn}(1))$)	0.0	0.1777(4)	0.0	0.5
Mn(2)	$4g$	0.61 (= $1 - g(\text{Li}(4))$)	0.0	= $y(\text{Li}(4))$	0.0	0.5
O(1)	$4i$	1.02(4)	0.209(3)	0.0	0.244(2)	0.8
O(2)	$8j$	0.86(3)	0.257(3)	0.3368(17)	0.2154(15)	0.8

空間群 $C2/m$, $a = 4.9802(17) \text{\AA}$, $b = 8.6146(19) \text{\AA}$, $c = 5.0425(7) \text{\AA}$, $\beta = 109.43(2)^\circ$,

$R_{\text{wp}} = 3.58$, $R_{\text{p}} = 2.66$, $S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 1.32$, $R_{\text{B}} = 1.58$, $R_{\text{F}} = 0.94$.

4. まとめ

金属水素化物により還元した Li_2MnO_3 の放射光粉末 X 線回折測定を行い、Rietveld 解析により結晶構造を調べた。還元相は前駆体である Li_2MnO_3 よりも大きな格子定数を示した。[$\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3}$]層内のカチオンミキシングが増加した解析結果が得られたことから、積層の乱れや[$\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3}$]層内のイオン分布の乱れが予想される。還元処理により酸素の占有率が $8j$ 位置のみ減少し、リチウム過剰層状化合物から酸素が規則的に脱離することを明らかにした。

5. 参考文献

- [1] N. Tran, L. Croguennec, M. Menetrier, F. Weill, P. Biensan, C. Jordy and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **20**, 4815 (2008).
- [2] M. Jiang, B. Key, Y. S. Meng and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, **21**, 2733 (2009).
- [3] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [4] G. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **348**, 246 (1966).
- [5] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas and F. Weill, *Solid State Ionics*, **180**, 1652 (2010).
- [6] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas and F. Weill, *Chem. Mater.*, **21**, 4216 (2009).