

1. 実施課題番号: 2007B1833
2. 実施課題名: リチウムイオン 2 次電池材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1/3$) の局所構造解析
3. 実験責任者所属機関および氏名: (株)豊田中央研究所 野崎 洋、
共同実験者: 向和彦*¹、池戸豊*¹、太田慎吾*¹、杉山純*¹
*¹ 株式会社豊田中央研究所
4. 使用ビームライン: BL14B2
5. 実験結果

【背景と目的】

$\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ は LiCoO_2 や LiNiO_2 と比較して、熱安定性に優れ、Mn 原料が安価であることから、次世代のリチウムイオン二次電池用正極活物質として期待されている。しかしサイクル試験に伴う容量低下が大きく、その要因として $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3e_g^1)$ の協同的ヤーン・テラー (JT) 効果による構造相転移が考えられている。X 線・中性子回折[1] や熱分析[2]等のマクロ測定によると、 $x \geq 0.04$ で構造相転移は消失すると報告されているが、最近我々が局所磁性に極めて敏感なミュオンスピン回転・緩和 (μSR) 測定を行ったところ、局所的には $x=0.15$ でも JT 歪みが残存していることが明らかとなった[3]。

【実験】

EXAFS は、 μSR と同じく局所を反映する測定手法である。そこで我々は、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1/3$) の試料について Mn の局所構造解析を行い、局所的な JT 歪みの有無を調べた。測定は、Mn-K 吸収端で、クライオスタットを用いて 20K ~ 320K の温度範囲で行った。

【結果】

図 1 に EXAFS スペクトルをフーリエ変換して求めた動径分布関数を示す。JT 転移温度 (~270K) 前後で、Mn-O 間距離に対応する第 1 ピークの形状はほとんど変わらず、明瞭な JT 歪は観測されなかった。また、 $x=0.1$ でも第 1 ピークの形状は 200K と 300K で大きな差異は見られなかった。これは、EXAFS 測定においては JT 転移を起こす Mn^{3+} と、JT 転移を起こさない Mn^{4+} の平均情報を見ているためと考えられる。

[参考文献]

- [1] H. G. Schimmel et al., Phys. Rev. B **63**, 214409 (2001).
- [2] A. Yamada et al., J. Power Sources **81-82**, 73 (1999).
- [3] J. Sugiyama et al., Phys. Rev. B **75**, 174424 (2007).
- [4] H. Yamaguchi et al., Phys. Rev. B **58**, 1829 (1998).

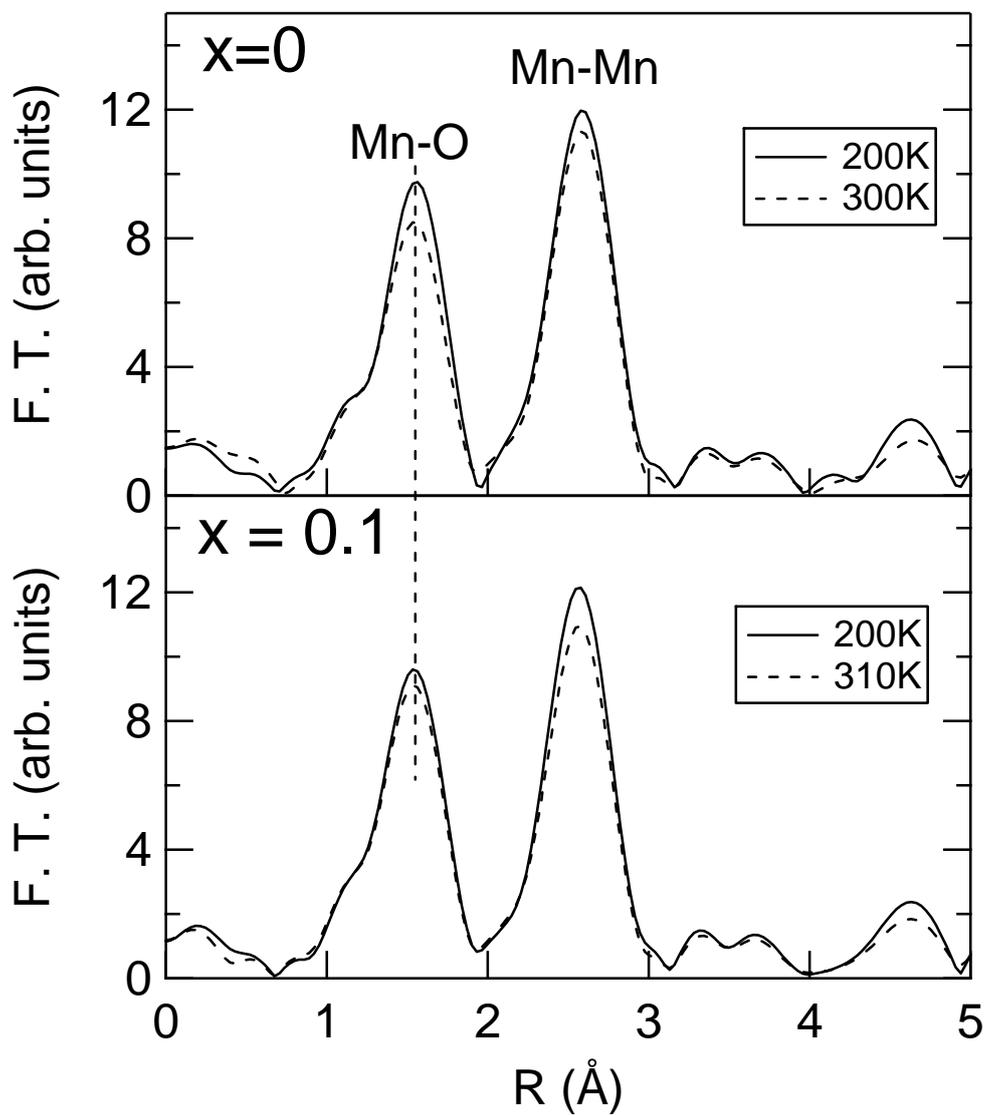


図1 EXAFS スペクトルをフーリエ変換して求めた Mn の動径分布関数