

## 1. 緒言

鉄置換リチウムマンガン酸化物は、 $\text{LiFeO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$  固溶体 ( $\text{Li}_{1+x}(\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y})_{1-x}\text{O}_2$ ,  $0 < x < 1/3$ ,  $0 < y < 1$ ) に属し、単斜晶  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (空間群  $C2/m$ ) 型結晶構造を有する。この材料はリチウムイオン二次電池正極材料として検討されてきたが[1,2]、電池特性のさらなる向上のためには、構造内における鉄イオンおよびマンガンイオン分布を知る必要がある。そこで粉末中性子回折測定を用いて焼成温度の異なる  $\text{Li}_{1+x}(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})_{1-x}\text{O}_2$  組成を有する2試料について検討したので報告する。

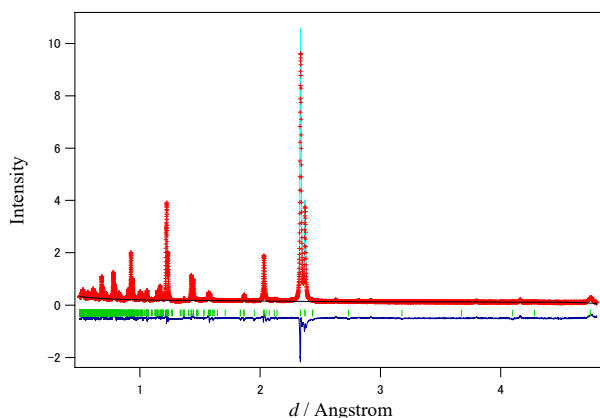
## 2. 実験

鉄置換リチウムマンガン酸化物は、水溶性鉄源とマンガン源を仕込みモル比 2:8 で混合した水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下&熟成することによって得られた前駆体に、水酸化リチウムを混合して酸素気流中にて  $700^\circ\text{C}$  または  $750^\circ\text{C}$  20 時間焼成することによって得られた。仕込み  $\text{Li}/(\text{Fe}+\text{Mn})$  比を 2 としたために過剰の Li 塩の除去が必要であり蒸留水洗浄して取り除いた。得られた試料はバナジウム管に封入後、BL20 の iMateria にて中性子回折測定を行った。

## 3. 結果と考察

X 線リートベルト解析の結果より、両試料ともに単斜晶  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (空間群  $C2/m$ ) 型結晶構造を有する単相であることが判明している。粉末中性子回折パターンのフィット状況を図 1 に、得られた結晶パラメータを表 1 に示す。

表 1  $750^\circ\text{C}$  焼成品の結晶パラメータ



Site	Element	Occ.	x	y	z	B(fixed)
4g	Mn	0.7996(10)	0	0.16654(12)	0	1
4g	Fe	0.0229(4)	0	=y(Mn)	0	1
4g	Li	0.1929(fixed)	0	=y(Mn)	0	1
2b	Li	0.6824(fixed)	0	1/2	0	1
2b	Mn	0.1131(17)	0	1/2	0	1
2b	Fe	0.1646(9)	0	1/2	0	1
2c	Li	0.9882(fixed)	0	0	1/2	1
2c	Mn	0.0028(19)	0	0	1/2	1
2c	Fe	0.0206(7)	0	0	1/2	1
4h	Li	0.9767(fixed)	0	0.69850(14)	1/2	1
4h	Mn	0.0099(10)	0	=y(Li)	1/2	1
4h	Fe	0.0300(4)	0	=y(Li)	1/2	1
4i	O	1(fixed)	0.23128(17)	0	0.22500(14)	1
8j	O	1(fixed)	0.25089(13)	0.32180(4)	0.22719(8)	1

図 1  $750^\circ\text{C}$  焼成品の実測 (+) 及び計算 (実線) 中性子回折図

図 1 より比較的良好な fitting ができていることがわかる。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  型構造においては Mn-Li 層に相当する 4g 位置と 2b 位置、Li 単独層に相当する 2c 及び 4h 位置が存在する。Mn-Li 層内においては 4g 位置が六角編み目形成位置に、2b 位置が六角編み目中心位置に存在する。表 1 の占有率 (Occ.) の値からわかるように、Mn イオンは主に 4g 位置に存在し、少量 2b 位置に存在している。Fe イオンは主に 2b 位置に存在し、少量 4g、2c、4h 位置に分布していた。これらの結果は、Mn イオンは母構造において主に 4 価であり、4g 位置に規則配列しやすいこと、Fe イオンは 3 価が安定化されイオン半径の違いにより 2b 位置など多くの格子位置で安定化されることを反映している。

今後  $700^\circ\text{C}$  焼成品の解析を進めるとともに充放電特性等との関わりについても議論する予定である。

## 4. 参考文献

- [1] M. Tabuchi et al., J. Electrochem. Soc., 149 A509-A524 (2002).
- [2] M. Tabuchi et al., J. Power Sources, 318 18-25 (2016).