

# 茨城県材料構造解析装置「iMATERIA」による電池材料の研究 - $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$ ならびに同位体置換を行った $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の中性子構造解析 -

東京大学<sup>1</sup>、茨城大フロンティア<sup>2</sup>、日産アーク<sup>3</sup>

山田淳夫<sup>1</sup>、西村真一<sup>1</sup>、石垣徹<sup>2</sup>、星川晃範<sup>2</sup>、跡部啓吾<sup>3</sup>、今井英人<sup>3</sup>

yamada@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)は、茨城県が J-PARC の中性子の産業利用を促進するために、J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)に県独自に建設を行った、汎用型中性子回折装置である。J-PARC /MLF 中性子源の BL20 に設置されており、減速材-試料間距離を 26.5m とすることで、背面バンクで、0.18 ~ 5.0Å の領域で、 $\Delta d/d \sim 0.16\%$  を実現しており、90度バンク、低角バンクまで用いることで、 $d \sim 40\text{Å}$  までの広い  $d$  領域の測定が可能であり、構造解析に用いることができる。また、小角バンクでは、 $d \sim 80\text{ nm}$  程度まで測定可能となっている。現在、中性子源は 500kW で運転が行われているが、通常の酸化物系の試料において、1g 程度の試料が用意できれば 5 分程度で（背面バンクで）1 測定が実施可能である。測定時間は上記より長くなるが、mg オーダーの少量試料による測定も可能になっている。

電池材料研究においては、リチウムや酸素と言った軽元素の情報を効率良く取得することが必要になるが、粉末中性子回折はそのような研究に適した手法となっている。また、同位体によっても、中性子の散乱能が異なるために、同位体置換により元素の区別を行う事も可能である。本発表では、 $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$  の構造解析結果および同位体置換を行った  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の構造解析結果について報告する。

$\text{LiFePO}_4$  電極反応は Li 濃度の異なる 2 相への相分離を伴うことが広く知られている。この中で、反応が集中して起こっているのはこれらの 2 相界面であり、その詳細を明らかにすることが、反応の基礎課程を理解する上で重要である。そこで、中間組成の準安定相  $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$  を合成し、その詳細な結晶構造解析を高分解能 X 線回折と中性子回折を併用して行った。回折図形には 3 倍周期の超格子反射及び格子の歪みが観測された。構造解析と結合長の分析の結果、この長周期構造は Fe の電荷秩序に由来しており、 $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$  を室温下でも安定たらしめている主たる因子は、Fe サイトの秩序化であると考えられる。また、Li のサイトの占有率は周囲の Fe の価数に対応していることから、Li 分布や移動にも Fe の価数が大きな影響をもたらしていることが明らかとなった。

Li 過剰系固溶体系正極材料の高容量化、高耐久化の検討を行う上で、構造の乱れと容量の関係、スピネル化を含む劣化現象と構造の関係を理解することが重要となっている、中性子回折では、Li 同様に酸素の位置情報についても、詳細に求めることが可能であり、Li 過剰系固溶体正極のレドックス反応・劣化現象に直接的に影響のある  $\text{MnO}_6$  八面体の歪に関係する酸素サイトの詳細を明らかにする事ができると期待される。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 ( $b({}^7\text{Li})=-2.22\text{ fm}$ ,  $b({}^6\text{Li})=2.00\text{ fm}$ )、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る。この場合、Li を見えなくする事が可能であり、中性子回折が酸素原子の位置を正確に決定できる利点を生かして、 $\text{MnO}_6$  八面体の歪についてより詳細に検討することが可能となった。

[1] T. Ishigaki *et al.*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **600**, 189-191 (2009)

[2] S. Nishimura *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **54(31)**, 8939 (2015)