MnO 単結晶基板からの LiMn₂O₄ 結晶膜の作成

Preparation of a spinel LiMn₂O₄ film from a MnO wafer

産総研 ⁰橘田 晃宜,秋田 知樹, 香山 正憲

AIST °Mitsunori Kitta, Tomoki Akita, Masanori Kohyama

E-mail: m-kitta@aist.go.jp

【はじめに】スピネル型マンガン酸リチウム(以下、LiMn₂O₄と略す)は安価で、環境負荷が少ないな どの理由から、リチウムイオン電池の正極材料として実用化されている。LiMn₂O₄バルクの結晶構造は 充放電の過程で大きく変化しない事が知られている。一方、結晶表面では充放電過程で大規模な構造変 化や被膜の形成などが起こりうる事が報告されており、充放電サイクルに大きな影響をもたらすと考え られている。しかしながら、高品質な LiMn₂O₄ 結晶膜の作製が一般に困難な為、これら表面反応の詳 細はいまだに理解されていない。本研究では一般的な固相焼成によって、MnO 基板から高品質な LiMn₂O₄ 結晶膜の作製に成功したので報告する。

【実験】MnO 単結晶基板 を水酸化リチウム (LiOH.H₂O) と共にアルミナるつぼに入れ、大気中 900℃ で 15 時間加熱焼成する事で、その表層に LiMn₂O₄ 結晶膜を作製した。

【結果】図1(a) には MnO(111) 単結晶基板から作製した結晶膜表面の光学顕微鏡写真を示した。撮影 倍率(×500)の範囲で均一なファセットエッジが連続的に観察されていることから、作製した試料はこ の範囲で均一な結晶膜であると考えられる。さらに、結晶膜の面外 XRD 測定と極点図測定の結果を其々 図1(b),(c) に示す。XRD スペクトルには鋭い回折ピークが確認されているが、これらはすべて

LiMn₂O₄(111) 反射に帰属された。一方、其々の回折線の低角度側には系統的に弱いピークが観察されているが、これは高温焼成の結果、わずかに(2%程度)生成したと考えられる不純物相(Li_{1.223}Mn_{2.447}O₄)に由来するものである。図1(c)の極点図測定結果からは(111)配向に由来する明瞭なスポット以外にランダムな回折点は確認できなかった。測定に用いたX線ビームの直径が3mm程度であることから、作製した試料はこの範囲で均質な(111)単結晶膜であると考えられた。



Figure 1. (a) Photograph of prepared (111) film. (b) Out-of-plane XRD spectrum and (c) pole-figure of prepared (111) film.

Acknowledgements

The authors thank Mr. Hisashi Yashiro for X-ray diffraction analysis. This work was supported by the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS Grant-in-Aid for Scientific Research (B) 22360276).