

LiMn₂O₄/Na_xMnO₂ 界面の電子顕微鏡観察

Transmission electron microscopy study of the LiMn₂O₄/Na_xMnO₂ interface

産総研・電池技術, °橋田 晃宜、秋田 知樹、香山 正憲

AIST・RIECEN, °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 (LiMn₂O₄) はリチウムイオン電池の正極材料として知られているが、近年になって Na-ion 電池の正極材料としても機能することが明らかにされた^[1]。その結晶構造は Na-ion 吸蔵-放出の過程でスピネル構造から層状岩塩構造の Na_xMnO₂ 相へ変化し、それに伴って容量やサイクル安定性などの Na-ion 電池特性も変化することが知られている。一方、Na-ion 電池動作に伴うこのような結晶構造の詳細に関しては未だ報告されていない。本研究では上記二相の界面を有するモデル単結晶基板を作製し、その界面構造を原子レベルで観察したので報告する。

【実験】

試料は市販の MnO 単結晶から作製した。MnO(110) 基板を Ar⁺ スパッタで薄片化処理し、その後 0.3mg の水酸化リチウムと共に大気中 650°C で 12 時間加熱焼成することで LiMn₂O₄ 単結晶基板を得た。Na_xMnO₂ 相は上記の焼成プロセスの間に、基板内部に存在していた Na の不純物によって自然に生成された。観察は透過電子顕微鏡 (TITAN3, FEI) によって 300kV の加速電圧下で行われた。

【結果】

図1には試料中で観察された層状岩塩構造相(上)とスピネル構造相(下)の界面の高分解能 TEM 像を示した。各々の相に存在する原子の並びは界面においても原子レベルで整合しており、二相はエピタキシャルな方位関係を有して接合している事が理解できる。一方、岩塩構造相とスピネル相の面間隔は異なっており、それらの接合界面ではこれらの面間隔の差異を解消するための何らかの緩和が存在すると考えられる。観察された二相のより詳細な解析と界面緩和の考察は当日報告する。

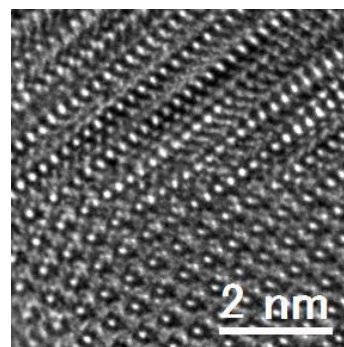


Fig.1 TEM image of the two-phase interface in prepared specimen.

参考

[1] N. Yabuuchi, *et. al.*, Electrochim. Acta 82 (2012) 296-301.