

RMC モデリングによる LiMn_2O_4 中の MnO_6 の局所歪みの評価

The Evaluation of The MnO_6 Octahedral Distortion in LiMn_2O_4 by RMC Method

リガク¹ ○吉元 政嗣¹, 表 和彦¹

Rigaku Corp.¹, ○Masatsugu Yoshimoto¹, Kazuhiko Omote²

E-mail: m-yosimo@rigaku.co.jp

Li イオン電池の正極材である LiMn_2O_4 LMO は、単結晶の XRD 解析結果¹⁾と示差走査熱量測定の結果²⁾では室温近くで構造相転移が起こることが知られている。粉末の LMO の全散乱データを取得し、Reverse Monte Carlo RMC 法によって LMO 内の MnO_6 八面体の局所構造を評価した。

LMO (豊島製作所)の全散乱データは SmartLab (Rigaku Corp.) を使って $2^\circ \leq 2\theta \leq 156^\circ$ の角度範囲のデータを測定した。使用した X 線は多層膜ミラーによって単色化された Ag $K\alpha$ 線 ($E_{\text{Ag } K\alpha} = 22.14\text{keV}$)である。バックグラウンドは空のキャピラリーのデータを使用した。結晶内の局所構造を推定するために、有限の計算ボックスからでは計算できない周期構造に関連する散乱強度 $S^p(Q)$ を実測値から算出するアルゴリズムを追加した RMC 法を開発した³⁾。cubic 型の spinel LMO の単位格子の構造を $4a \times 4a \times 4a$ に拡張した原子配置を初期配置として RMC 法を実行した。

RMC 法により実測値の構造因子 $S_{\text{obs}}(Q)$ を再現した構造モデルを推定した(Fig. 1, $R_p = 1.01\%$)。結合原子価 (BVS) 法により分類した Mn の価数別の MnO_6 八面体の角度ヒストグラム(Fig. 2)は、 Mn^{3+} と Mn^{4+} ともに八面体構造に特徴的な $\theta = 90^\circ, 180^\circ$ にピークが現れたものの、 Mn^{3+} の角度ヒストグラムの $\theta = 90^\circ$ の分布は非対称であり低角側に偏っていた。講演では、角度ヒストグラムを含む価数別の局所構造の特徴量から価数別の MnO_6 八面体構造の考察をする。

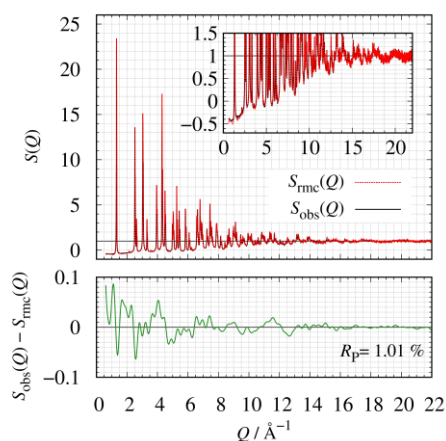


Fig. 1 The comparison of the observed $S_{\text{obs}}(Q)$ (black solid line) and the calculated $S_{\text{rmc}}(Q)$ (red broken line). The residual curve (green solid line) between $S_{\text{obs}}(Q)$ and $S_{\text{rmc}}(Q)$.

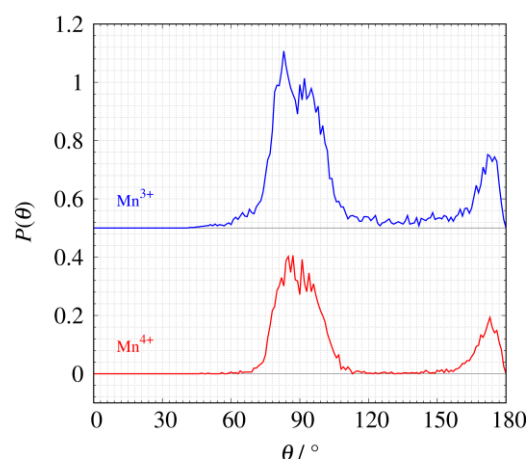


Fig. 2 The angular histogram of MnO_6 octahedra of each Mn valence.

[1] J. Rodríguez-Carvajal, et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4660(1998).

[2] G. Rousse, et al., *Chem. Mater.* **11**, 3629 (1999).

[3] M. Yoshimoto, K. Omote, submitted to *Appl. Phys. Express*