

磁気コンプトン散乱法によるリチウム電池正極材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ のフェリ磁性発現メカニズムの解明

鈴木宏輔¹、H. Hafiz^{2,3}、B. Barbiellini^{4,3}、折笠有基⁵、S. Kaprzyk^{6,3}、辻成希⁷、山本健太郎⁸、
星和志¹、内本喜晴⁸、櫻井吉晴⁷、A. Bansil³、櫻井浩¹

(¹群馬大、²Carnegie Mellon Univ.、³Northeastern Univ.、⁴LUT Univ.、⁵立命館大、
⁶AGH Univ. of Sci. and Tech.、⁷JASRI、⁸京都大)

Ferrimagnetism of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathode material studied by magnetic Compton scattering

K. Suzuki¹, H. Hafiz^{2,3}, B. Barbiellini^{4,3}, Y. Orikasa⁵, S. Kaprzyk^{6,3}, N. Tsuji⁷, K. Yamamoto⁸, K. Hoshi¹,
Y. Uchimoto⁸, Y. Sakurai⁷, A. Bansil³ and H. Sakurai¹

(¹Gunma Univ.、²Carnegie Mellon Univ.、³Northeastern Univ.、⁴LUT Univ.、⁵Ritsumeikan Univ.、
⁶AGH Univ. of Sci. and Tech.、⁷JASRI、⁸Kyoto University)

はじめに

スピネル型 LiMn_2O_4 は、高い動作電圧や構造の熱安定性などからリチウムイオン電池の正極材料として利用されているが、充放電を繰り返した際の容量低下が問題となっている。その原因として、リチウム挿入・脱離に伴う Mn 原子の価数変化による構造歪みが指摘されているが、その原因は完全には理解されていない。我々は、これまでコンプトン散乱法により LiMn_2O_4 のリチウム挿入に伴う酸化還元軌道として O 2p 軌道の重要性を指摘してきた¹⁾。本研究では、磁気コンプトン散乱法により Mn 原子の電子状態を明らかにするとともに、電極材料特性との関係についても明らかにすることを目的とした²⁾。

実験方法

試料は、化学的にリチウム組成を調製した $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.41, 0.5, 0.92, 1.08$) 粉末を用いた。試料のリチウム組成は、ICP 分析により確認し、全磁化は SQUID (MPMS5-SW) 磁力計を用いて測定した。磁気コンプトン散乱実験は SPring-8 の BL08W で行った。測定は、10 K で行った。

実験結果

図 1 に SQUID より得られた全磁化、磁気コンプトン散乱法により得られたスピン磁気モーメント、ならびに第一原理計算により得られた Mn 原子あたりの磁気モーメントを示す。4V 級リチウムイオン電池の動作領域であるリチウム組成 $0 < x < 1$ において、リチウム組成の増加と共に磁気モーメントが増加し、磁気コンプトン散乱法により得られたスピン磁気モーメントは、SQUID より得られた全磁化と良い一致を示すことがわかった。このスピン磁気モーメントの増加の原因を明らかにするため、第一原理計算により $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.5, 0.75, 1$) の電子状態を調べた。その結果、 $x = 0$ と 1 では電荷秩序状態を示し反強磁性となるのに対し、 $x = 0.5$ と 0.75 では一部の Mn^{4+} がスピン転移し、フェリ磁性状態が発現することを見出した(図 2)。さらに、Mn 3d 電子は t_{2g} 軌道の対称性を持つことから、このフェリ磁性相によりリチウム挿入・脱離において結晶構造の歪みが抑制され、スピネル構造を安定化させることが示唆される。

参考文献

- 1) K. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. Lett., 114, 087401 (2015).
- 2) H. Hafiz, K. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. B 100, 205104 (2019).

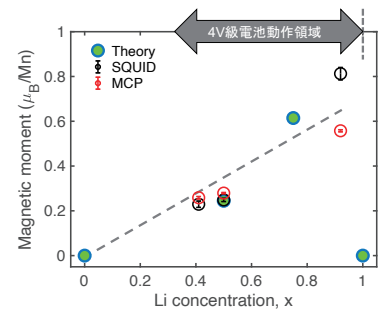


Fig. 1. Magnetic moment of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

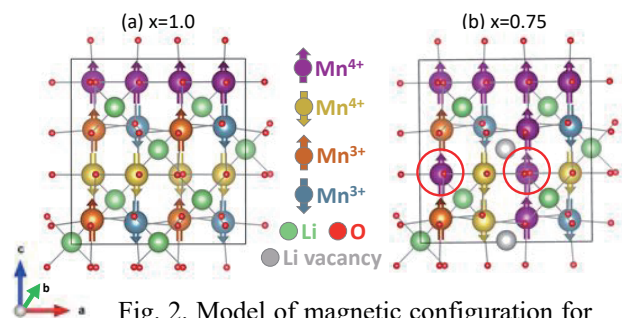


Fig. 2. Model of magnetic configuration for $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.75$ and 1.0).