

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2015年4月10日
課題番号 Project No. 2014PM0012 実験課題名 Title of experiment 中性子散漫散乱による熱振動の相関効果 実験責任者名 Name of principal investigator 佐久間 隆 所属 Affiliation 茨城大学	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA (BL-20) 実施日 Date of Experiment 2014年6月5日 22:00~2014年6月6日 4:00

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form. 酸化リチウムアルミニウムマンガン ($\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, $\text{LiAl}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$) 酸化リチウム鉄マンガン ($\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$) フッ化亜鉛 (ZnF_2) 印加圧力: なし, 285MPa, 475MPa, 665MPa フッ化マンガン (MnF_2) 印加圧力: なし, 285MPa, 475MPa, 665MPa

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons. TOF 型中性子散乱装置 iMATERIA を利用し、リチウムイオン電池の正極材料である酸化リチウムマンガンの一部をアルミニウムあるいは鉄で置換した試料、およびルチル型結晶構造をもつフッ化亜鉛とフッ化マンガンに数種の印加圧力を加えた試料について、室温で中性子回折強度を測定した。すべての試料はそれぞれ6φの標準試料容器に詰め、試料自動交換装置を利用して1試料あたり約20分の測定を行った。 回折測定によって得られた $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Al}$ $x=0.2$) の中性子回折パターンを図1に示す。 $\text{M}=\text{Fe}$ についても、良好な回折パターンを測定できた。Rietveld解析の結果から、 x の増加に伴い $\text{M}=\text{Al}$ で格子定数が減少、 $\text{M}=\text{Fe}$ で格子定数が増加することを確認できた。また、MEM解析によって各原子の散乱径密度分布を得た。代表として $\text{LiAl}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ の結果を図2に示す。 LiMn_2O_4 において、Liが大きい非等方性分布を持っている。しかしAlが増加すると、Liは等方的な分布に変化し、さらに拡散パス上に少量のLiが分布するという結果が得られた。Feを置換した試料についても同様の結果となった。 様々な圧力条件(印加なし、285、475、665MPa)を ZnF_2 および MnF_2 に印加した試料の中性子回折測定を、iMATERIA (BL.20)で行った。 ZnF_2 および MnF_2 において d の広い領域で顕著なブラッグラインの圧力依存性を観測した。図3に $d \sim 2.1 \text{ \AA}$ 付近における ZnF_2 の回折強度の圧力依存性を示す。ブラッグラインピーク位置の
--

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

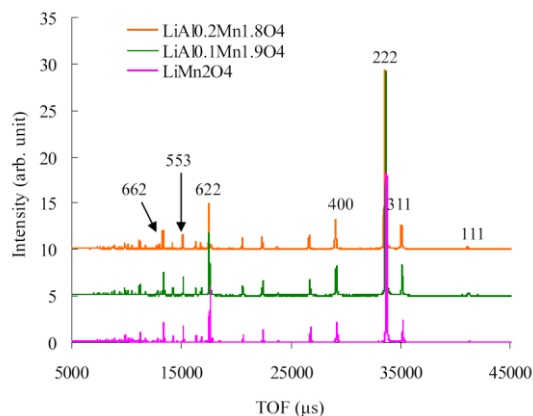


図1. $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$)のTOF

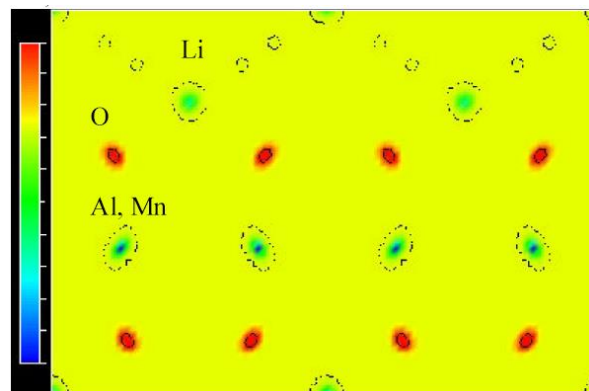


図2. $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.2$)のMEM解析

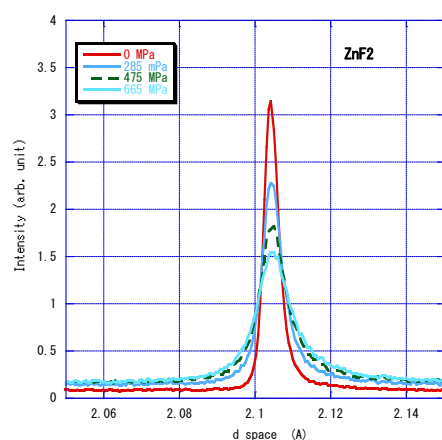


図3. 印加圧力を変えた ZnF_2 の散乱強度

d は、圧力によってほとんど変化しない。すなわち格子定数は一定であることがわかる。一方、ブラッグラインの半値幅は印加圧力とともに増加した。試料の粒径あるいは歪みに変化が生じていることが予想される。現在、リートベルト解析で構造の精密化を行い、格子定数や熱振動のパラメーターを解析している。このような圧力依存性はすべての物質において現れるわけではない。 Ag_2O や Cu_2O など赤銅鉱型構造をもち、負の熱膨張係数などの特性を示す物質で、同様の大きな圧力依存性を示す。ルチル型構造においても低温で大きな熱振動、結晶の不安定性などが生ずる可能性がある。

Cu_2O において、半値幅の圧力変化を解析し、熱振動パラメーターの大きさは圧力とともに減少する傾向があることを見出した[1]。このような特徴がルチル型の結晶でも生じるか、また熱振動の非調和性が存在するかなどを考察している。

[1] Y. Ishikawa, T. Sakuma et al., Solid State Ionics 262(2014)622.