

平成10年 3月 27日

機能材料工学専攻	
申請者氏名	渥美 太郎

紹介教官氏名	亀頭 直樹
--------	-------

論文要旨(博士)

論文題目	希土類マンガ複合酸化物の熱力学的性質
------	--------------------

本研究では、希土類マンガ複合酸化物 LnMnO_3 , $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{Ln}_2\text{Mn}_{4/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_7$ ($\text{Ln} =$ 希土類)の高温、還元雰囲気における相安定性を、ジルコニア固体電解質を用いた起電力測定、等温熱重量分析の方法により求め、これらの熱力学的性質、分解挙動、酸素不定比性を明らかにした。さらに応用として、リチウムイオン二次電池の正極材料としての利用が期待されるマンガ複合酸化物 LiMn_2O_4 の酸素不定比性を、等温熱重量分析法を用いて明らかにした。

LnMnO_3 の分解反応の標準エンタルピー変化 $\Delta_d H^\circ$ は LnMnO_3 の結晶構造の違いに無関係に、希土類のイオン半径 $r_{\text{Ln}^{3+}}$ の減少とともに直線的に減少していた。分解反応のエントロピー変化 $\Delta_d S^\circ$ は $\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$ の場合、 $r_{\text{Ln}^{3+}}$ の減少とともに直線的に増加し、 $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}$ の場合、 $r_{\text{Ln}^{3+}}$ に無関係に一定であった。したがって、 $r_{\text{Ln}^{3+}}$ に対する分解反応の標準自由エネルギー変化 $\Delta_d G^\circ$ の変化がペロブスカイト構造をとる $\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$ の場合とペロブスカイト構造と異なる六方晶系構造をとる $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}$ の場合で異なるのは、 $\Delta_d S^\circ$ の $r_{\text{Ln}^{3+}}$ に対する変化によるものと考察した。 LnMnO_3 の標準生成自由エネルギー変化 $\Delta_f G^\circ$ は、 EuMnO_3 を除き、 $r_{\text{Ln}^{3+}}$ の減少とともに減少する傾向にあった。 $\Delta_f G^\circ$ は希土類のイオン半径 $r_{\text{Ln}^{3+}}$ の減少とともに直線的に減少した。

$\text{LnMnO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$) の分解平衡酸素分圧における組成から欠陥モデルを用いて酸素欠陥生成挙動を明らかにした。モデルより $\text{LnMnO}_{3-\delta}$ の酸素欠陥は $\langle \text{Mn}^{2+}\text{-酸素空孔}\text{-Mn}^{2+} \rangle$ クラスターとして生成することが考えられた。さらに、酸素不定比性を補正した $\text{LnMnO}_{3-\delta}$ の分解反応の $\Delta_d G^\circ$ を求めた。

希土類のサイトをストロンチウムで置換した $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の還元雰囲気における分解生成物は $0 < x < L/2$ のとき、 $\text{Ln}_{2-2x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$, Ln_2O_3 , MnO であった。ここで L は、ストロンチウム添加 Ln_2MnO_4 の生成する下限の値である。ストロンチウム含量が $L/2 \leq x \leq 0.5$ のとき、分解生成物は $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_4$ と MnO であり、 $0.5 < x \leq 1$ のときは、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_{4-\delta}$ と MnO であった。分解生成物 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_{4-\delta}$ 中の Mn は全て3価、すなわち $4-\delta=4.5-x$ であった。これら $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の相安定性は Sr 量の増加とともに減少したが、分解反応の違いにより、その減少の傾向は異なっていた。 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_4$, $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.5 < x \leq 1$) の相安定性も同様に Sr 量の増加とともに減少した。 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_4$, $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_{4-\delta}$ の相安定性は、 $r_{\text{Ln}^{3+}}$ の減少とともに直線的に減少した。さらに、これらの化合物の標準自由エネルギー変化を明らかにした。

マンガの一部をタングステンで置換した $\text{Ln}_2\text{Mn}_{4/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}$) の分解平衡酸素分圧およびそれらの分解生成物である Ln_2MnWO_7 の分解平衡酸素分圧を起電力測定によって求め、それぞれの分解反応の標準自由エネルギー変化および $\text{Er}_2\text{Mn}_{4/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_7$ と Er_2MnWO_7 の標準生成自由エネルギー変化を求めた。

LiMn_2O_4 スピネルの酸素欠陥挙動は、2つの酸素空孔と4つの Mn^{3+} からなるクラスターとして生成することが欠陥モデルから考えられた。さらに、欠陥生成の熱力学的性質を明らかにした。