酸素欠損マンガンスピネルの電気化学的、物理化学的挙動

芳尾 真幸, 夏 永姚*, 境 哲男*

佐賀大学理工学部機能物質化学科 (〒840-8502 佐賀市本庄町1番地)

*通産省大阪工業技術研究所 (〒563-8577 池田市緑丘1-8-31)

Electrochemical and Physicochemical Behaviors of Oxygen-deficient Manganese Spinel

Masaki YOSHIO, Yongyao XIA,* and Tetsuo SAKAI*

Applied Chemistry, Saga University (Honjo 1, Saga 840-8502, Japan)

*Osaka National Research Institute (Ikeda 563-8577, Japan)

Received November 7, 2000 ; Accepted February 13, 2001

Manganese spinel without oxygen-deficiency loses capacity only in the high-voltage region during cycling at room temperature, whereas the capacity loss occurs in the both low and high-voltage regions for the oxygen-deficient spinel. The capacity loss is linked to the phase transition (from two-phase to one phase) in the high-voltage region for the oxygen-stoichiometric spinel. Low-temperature XRD and DSC analyses show that the oxygen-rich spinel did not undergo a phase transition from cubic to orthorhombic (or tetragonal) symmetry close to room temperature, whereas the phase transition was observed only in the oxygen-deficient spinel despite whether it is lithium-rich or lithium-deficient.

Key Words : Spinel, LiMn_2O_4 , Oxygen Deficient Spinel, Lithium Battery, Cathode Material

1 緒言

我々はスピネル構造マンガン酸リチウムは、マンガンイオンの平均酸化数およびLi/Mnモル比により電気化学的特性が異なることを認め、Li-Mn-O三成分系状態図を作成した^{1,2)}。その際合成したスピネル化合物は、16dサイトや8aサイトに陽イオン空孔を有する非化学量論的な化合物であった。最近我々は800℃以上の焼成で得られる化合物は通常の4V領域の電圧プラトーのほかに3.2Vと4.5Vに電圧プラトーを有し、酸素欠損型のスピネル化合物であることを化学分析により明らかにし、3.2Vおよび4.5Vの電圧プラトーの容量と欠損量との関係を報告した³⁾。

本報ではリチウム過剰(Li/Mnモル比 ≥ 0.5)およびリチウム不足(Li/Mnモル比 < 0.5)領域で生成する酸素欠損スピネルに着目してそのリチウムイオン電池正極サイクル特性や低温XRD, DSC挙動を検討した結果、特異な挙動を示したので報告する。

2 実験方法

スピネル化合物の合成と評価

マンガン源には東ソー(株)製の水熱合成法による Mn_3O_4 を、リチウム源には $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いた。リチウム不足スピネルは、初期Li/Mnモル比0.50で530℃で5時間予備焼成後、空气中750℃で24時間焼成しサンプルAを得た。この試料の一部をさらに窒素ガス下750℃5時間焼成し、サンプルBを得た。リチウム過剰スピネルは初期Li/Mnモル比

を0.525とし、他はリチウム不足スピネルと同じである。得られた空气中及びさらに窒素中焼成試料をそれぞれサンプルCおよびDとした。なおこれらの試料はすべてX線回折により立方晶スピネル($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$)からのみなり、不純物を含有していないことを確認した。

キャラクタリゼーションにはリガク製X線回折装置(RINT 1000)およびパーキンエルマー社製示差走査カロリメトリー(DSC7型)を用いた。全マンガンおよびマンガンイオンの平均酸化数の決定には酸化還元法によった⁴⁾。変動係数(相対標準偏差)は0.2%以内である。リチウムイオンの分析はICP発光分析法により、その変動係数は1%以内であった(内標準法)⁵⁾。リチウムイオン化学分析による誤差が若干大きいため化学組成式は、リチウムイオンの精度にあわせ、小数点以下第2位までを有効数字としたが、マンガンイオンの平均酸化数は分析精度にあわせ有効数字4桁とした。リチウム電池テストは前報⁶⁾に準じ、電解液に1 mol dm^{-3} LiPF_6 -エチレンカーボネート(EC)/ジメチルカーボネート(DMC)(体積比1:2)を用い、充放電電流密度0.1 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (10 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)、充放電電圧3.0-4.3Vで行った。

3 結果および考察

3.1 金属欠陥および酸素欠損スピネルの充放電サイクル挙動

分析結果に基づき計算した各試料の化学組成式は、サンプルAが $\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ (Mnの平均酸化数 $m=3.525$)、Bが

Fig. 1 Charge/discharge curves of samples A-D with cycle No. of 1st, 2nd, 3rd, 10th, 25th and 50th.

Li_{0.98}Mn₂O_{3.97} ($m = 3.480$), C が Li_{1.02}Mn_{1.95}O₄ ($m = 3.575$), D が Li_{1.03}Mn_{1.97}O_{3.86} ($m = 3.400$) である。サンプル A, C は相対的に酸素量が多いため陽イオンサイトに空孔を有する化合物であり、ここでは金属欠陥スピネル ((Li, Mn)_{3-δ}O₄) と呼ぶ。一方サンプル B, D は酸素量が 4 以下の酸素欠損スピネル ((Li, Mn)₃O_{4-δ}) である。

Figure 1 に典型的な金属欠陥スピネル (サンプル A および C) と酸素欠損スピネル (サンプル B および D) のサイクルに伴う充放電曲線を示した。典型的な LiMn₂O₄ の充放電曲線は約 4.15 V, および 4.05 V に電圧プラトーのある 2 段階波から成っている。金属欠陥スピネルの場合 (サンプル A および C), 低電圧部の容量はサイクルが進行しても一定値を保つのに対して, 高電圧部の容量は徐々に減少することが分かる。しかし全体的には室温におけるサイクル劣化は少なく, サイクル特性は良好である。4.15 V の高電圧部プラトーにおいては, 立方晶 Li_yMn₂O₄ と立方晶 λ-MnO₂ の二相が共存すること, さらに 3.2 V と 4.5 V に電圧を有しない (すなわち酸素欠損の認められない) スピネルを用いての室温サイクル劣化は主としてこの二相共領域で起こることを既に報告している¹⁾。サンプル A および C の結果は, この従来のわれわれの報告と一致した。

一方酸素欠損スピネルの場合, サンプル B のようにサイクルが進行すると低電圧部の容量 (図中 I の領域) および高

電圧部の容量 (図中 II の領域) の両者ともが大幅に減少する。酸素欠損スピネルのサンプル D も同じ特徴を有し, リチウム不足, リチウム過剰にかかわらず, 酸素欠損スピネルのサイクル特性は非常に悪く, 20-30 サイクルで容量は大幅に減少することが示される。室温においてさえ, サイクル特性の劣るスピネルの報告が数多く出されているが, 我々の結果を考慮に入れると, 多くの報告は酸素欠損スピネルのサイクル特性について述べていると推測される。

これまでサイクル劣化の原因については種々の報告がなされているが, Tarascon によるヤーンテラー効果に基づくとするのが有力である。すなわち放電終止時にはヤーンテラーイオンである Mn(III) イオン量が増大し, わずかながら再充電困難な正方晶系 Li₂Mn₂O₄ が生成し, 再充電時にはこの化合物が再充電困難なため一部電極表面に残存する。この化合物は, サイクルと共に電極表面に濃縮され蓄積するので, サイクル劣化を引き起こすとした⁷⁾。しかし金属欠陥スピネルを用いた我々のデータはサイクル劣化はヤーンテラーイオン量の少ない高電圧部で起こっていることから, Tarascon の説は少なくとも室温における劣化の原因ではないことが分かる。

酸素欠損スピネルはサイクルに伴う劣化が非常に大きい事を本結果は示しているが, この原因についてはシンクロトロンを用いる *in situ* XRD によって充放電に伴う構造変化を検討中である⁸⁾。

3.2 10℃ 近傍におけるスピネル化合物の相転移現象

山田らはリチウム過剰スピネル Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.035) を用いて 10℃ 近傍以下に冷却すると, スピネルの立方晶から正方晶への相転移が起こることを報告し, ヤーンテラー効果に起因するとした^{9,10)}。しかしその後 10℃ 近傍での相転移は, 立方晶から斜方晶への転移とも報告されており^{11,12)}, 転移後の相構造については今後さらに再検討を要す

Fig. 2 DSC traces between -30℃ and 50℃ for samples A-D.

Fig. 3 Power X-ray diffraction patterns of samples C and D at -20 and 40°C .

と思われる。

一方この相転移現象、それ自体についてはスピネルの酸素欠損状態からのアプローチは報告されていないので、相転移温度と酸素欠損状態との関連について検討した。転移温度の決定は山田による低温 DSC によった⁹⁾。すなわち最初 -30°C まで降温にし、ついで 50°C まで昇温させる、DSC 測定を行いその結果を Fig. 2 に示した。興味深いことはリチウム不足、過剰にかかわらず、金属欠陥スピネル (サンプル A および C) では、相転移現象と考えられるピークは認められないのに対し、酸素欠損スピネル (サンプル B および D) ではピークが認められる。サンプル B および D を降温した場合 $6-11^{\circ}\text{C}$ に発熱ピークが、昇温時には約 30°C で吸熱ピークが認められ、この相転移現象が可逆的に進行すると考えられる。注目すべき事は、この相転移現象は酸素欠損スピネルのみに認められ、しかも酸素欠損が大きいほど転移温度は高くなったことである。この現象も酸素欠損スピネルに特有な現象であることがわかった。

G. Rousse は量論スピネルでこのピークを観測したと報告しているが¹¹⁾、彼のリードベルト法による解析結果は、酸素濃度は 4.0 でなく、3.972 と酸素不足となっている。彼は酸素不足スピネルに特有の現象と認識していなかったために、マンガンスピネル一般に特有な現象として報告したと思われる。

また山田によると、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中の x 値が増大するほど転移温度は上昇し、 $x=0.035$ に近づくと、転移現象は認められないとした。すなわちリチウム過剰スピネルでは相転移はないとした。しかし我々はリチウム過剰スピネルでも相転移現象を見いだしているので、山田らの用いたサンプルは酸素欠損スピネルであり、相転移現象を示したが、マンガニイ

オンの一部をリチウムイオンで置換するとマンガンの平均酸化数が上昇する。これに伴いスピネル中の酸素濃度が上昇し、彼のサンプルは $x=0.035$ で酸素欠損状態が解消され、相転移現象が観測できなくなったと推測している。

この現象が酸素欠損スピネルに特有な現象であることをさらに確認するため、Fig. 3 に金属欠陥 (サンプル C) および酸素欠損スピネル (サンプル D) の低温 XRD プロファイルを示した。金属欠陥スピネルの場合は、 40°C および -20°C の場合の XRD プロファイルに変化はなく、典型的な $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 構造を示している。酸素欠損スピネルの場合は、 -20°C においては (222), (333) 面を除くすべての立方晶のピーク [(311), (400), (331), (511), (440), (531) 面] が三重に分裂していることが分かる。例えば最も明瞭な (400) ピークの場合を例にとると、(400), (040), (004) の 3 本のピークに分裂している。このことはスピネル化合物が立方晶から斜方晶 (または正方晶) へ転移していることを示している。

4 結 論

Li-Mn-O から成るスピネル化合物の特性は酸素濃度に大幅に依存することを見いだした。これまで多くの研究者によりスピネル化合物の特色とされた以下の現象は、リチウム不足、過剰にかかわらず、酸素欠損スピネルに特有な現象であることが分かった。

1. 酸素欠損スピネルは室温近傍においてさえサイクル劣化が激しく、充放電全領域において容量が劣化する。一方金属欠陥または化学量論スピネルでは、室温における劣化は少なく、しかも高電圧部の容量が僅かに劣化するのみである。
2. 10°C 近傍での立方晶からの斜方晶 (または正方晶) への相転移現象は、酸素欠損スピネルのみの特有の現象であることが低温 XRD および DSC により示された。

文 献

- 1) Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2593 (1997).
- 2) 夏 永姚, 野口英行, 芳尾真幸, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **65**, 414 (1997).
- 3) Y. Yagi, Y. Hideshima, M. Sugita, H. Noguch, and M. Yoshio, *Electrochemistry*, **68**, 252 (2000).
- 4) A. Kozawa, *Memories Fac. Eng. Nagoya Univ.*, **11**, 243 (1959).
- 5) 秀島康文, 佐賀県工業技術センター報告書, **31**, (1997).
- 6) Y. Xia and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 825 (1996).
- 7) G. Amatucci, A. DuPasquier, A. Blyr, T. Zheng and J. M. Tarascon, *Electrochim. Acta*, **45**, 255 (1999).
- 8) Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, X. Q. Yang, X. Sun, Z. F. Ma, J. McBreen, and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (7), in press (2001).
- 9) A. Yamada and M. Tanaka, *Mater. Res. Bull.*, **30**, 715 (1995).
- 10) A. Yamada, *J. Solid State Chem.*, **122**, 160 (1996).
- 11) G. Rousse, C. Masquelier, J. Rodriguez-Carvajal, and M. Hervieu, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **2**, 6 (1999).
- 12) H. Hayakawa, T. Takada, H. Enoki, E. Akiba, *J. Mat. Sci. Lett.*, **17**, 811 (1998).