化学的に脱 Li した Li 二次電池正極活物質 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$) の結晶構造, 電子構造の Li 量依存

井手本 康*, 堀子 和孝, 伊藤 由賀, 小浦 延幸, 宇井 幸一

東京理科大学理工学部 (〒278-8510 野田市山崎 2641)

Li Content Dependence of Crystal Structure and Electronic Structure for Chemical Delithiation of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$) as a Cathode Active Material for Li Secondary Battery

Yasushi IDEMOTO,* Kazutaka HORIKO, Yuka ITO, Nobuyuki KOURA, and Koichi UI

Faculty of Science & Technology, Tokyo University of Science (2641 Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510, Japan)

Received April 20, 2004 ; Accepted July 21, 2004

We investigated the crystal structure, electronic structure and nuclear state of chemical delithiated spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$) dependence Li content, x . We obtained the electronic and nuclear density distributions of the samples from XRD and neutron diffraction data using the maximum entropy method. Li content of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ was controlled by changing concentration of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ aqueous solution. Mn valence increased and lattice parameter, a , decreased with decreasing Li content. The electron of $\text{Li}_{0.095}\text{Mn}_2\text{O}_4$ was delocalization from the results of electronic density distribution. The amount of change of covalent bonding of (Mn, M)-O for $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$) decreased in comparison with that of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ when Li content changed. From the results, the host structure is stable with the substitution of M for $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$.

Key Words : Li Secondary Battery, Cathode Material, Crystal Structure, Electronic Structure

1 緒 言

Li 二次電池正極活物質として LiCoO_2 が実用化されているが, Co は高価で資源的にも乏しく, 環境面から代替材料の研究が行われ, LiMn_2O_4 が注目されている. しかし, LiMn_2O_4 は高温におけるサイクル特性に問題がある¹⁻⁴⁾. その改善法として, Jahn-Teller イオンである Mn^{3+} を非 Jahn-Teller イオン (Al, Co, Cr, Li, Mg, Ni, Ti, Zn) で置換することにより, サイクル特性が改善している⁵⁻⁹⁾. ここで, 材料の構造, 電子状態などをコンピューターを用いた理論計算で解析することにより, 材料の特性向上の指針探索, 新材料の設計などに有用な手段である. その方法の一つとして, 分子軌道法である DV-X α 法などの第一原理計算があり, 分子モデルを作成し理論的, 非経験的に電子状態, 構造を解析している. これまでに, Liu らは $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ などを DV-X α 法により計算し置換, Li 量 x の変化による電子密度分布の変化を報告している¹⁰⁾. さらに, 著者らは LiMn_2O_4 に Mg, Al, Zn, Co, Ni を置換した試料において, その共有結合性, 電子密度分布を検討した結果, Mg, Al を置換した試料と遷移金属である Co, Zn, Ni を置換した試料では, 共に Mn-O の共有結合性が増加し Mn-O₆ のホスト構造が安定化したが, Al, Mg を置換した試料と遷移金属を置換した試料では (Mn, M)-O の共有結合性に差が生じた報告している¹¹⁻¹⁴⁾. 一方, これらの妥当性を検討するには, 実験か

らの裏付けも必要である. その方法として, 結晶構造データを用いた Maximum-Entropy Method (MEM) により電子状態を解析できる¹⁴⁾. しかしながら, サイクル特性に関連すると考えられる充電後のスピネル $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ の電子状態は明らかになっておらず, その解明が必要と考えられる.

そこで, 本報では化学的に Li 量 x を変化させた試料¹⁵⁾ $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, y=0.2$; Al, $y=0.1$; Cr, $y=0.2$; Co, $y=0.5$; Zn, $y=0.05$; Ni, $y=0.1$) について, 粉末中性子回折測定, 粉末 X 線回折測定を行い, Rietveld 解析から MEM 解析を行い, 原子核密度分布, 電子密度分布を検討した. これらから, 構造および (Mn, M)-O, Li-O の結合性の検討を行なった.

2 方 法

2.1 試料の合成

LiMn_2O_4 及び $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{Mg}, y=0.2$; Al, $y=0.1$; Cr, $y=0.1$; Co, $y=0.5$; Zn, $y=0.05$; Ni, $y=0.1$) は, 炭酸リチウム (99.0%, 和光純薬工業製), 二酸化マンガン (99.5%, 和光純薬工業製), 酸化マグネシウム (99.9%, 和光純薬工業製), 水酸化アルミニウム (99.9%, 添川理化学製), 水酸化クロム (99.9%, 和光純薬工業製), 硝酸コバルト (99.9%, 添川理化学製), 水酸化亜鉛 (99.9%, 和光純薬工業製), 水酸化ニッケル (99.9%, 和光純薬工業製) を各

組成の所定比で湿式混合した。また、粉末中性子回折用の試料は中性子の吸収係数を考慮¹⁶⁾し、⁷Li:99.99%の炭酸リチウム(99.99%, 富山薬品工業製)を用いた。焼成は、600℃, 12 h, 空气中で仮焼した後, M=Mn, Al, Mgは700℃, 24 h, 空气中(Mg;酸素中)で本焼後, 炉冷により, M=Crは710℃, 24 h, 空气中で本焼後, 室温放冷により $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (Mg, y=0.2; Al, y=0.1; Cr, y=0.1; Co, y=0.5; Zn, y=0.05; Ni, y=0.1) の試料を得た。

$\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (Mg, y=0.2; Al, y=0.1; Cr, y=0.1; Co, y=0.5; Zn, y=0.05; Ni, y=0.1) は $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ を 0.01~0.5 mol·dm⁻³ の希硫酸(和光純薬工業製)に LiMn_2O_4 は5時間, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ は0.005~0.05 mol·dm⁻³ の希硫酸に30秒間浸漬させ2分間攪拌した後, 直ちに濾過し, 純水で洗浄し, 85℃, 12 h, 減圧乾燥することにより得た。なお, Li量は希硫酸の濃度を変えることによって制御した。

2.2 試料のキャラクタリゼーション

試料の相の同定は, 粉末X線回折測定(理学電機(株)製, RAD-Xシステム, ターゲット:CuK α 線, モノクロメーター:グラファイト)により行った。中性子回折測定は, JRR-3のHERMES¹⁷⁾(モノクロメーター:Ge(331), 波長:0.18196 nm), 高エネルギー加速器研究機構のVEGAにより測定し, Rietan-2000¹⁸⁾, Rietan-2001 T¹⁸⁾により Rietveld解析を行い結晶構造を決定した。試料の金属成分の分析は, ICP発光分光分析装置(島津製作所製ICPS-7500)を用いた。また, Mnの価数はICPおよびキレート滴定と, ヨードメトリーの結果をより算出し, 電気的中性の原理により酸素量を算出した^{19,20)}。

2.3 MEM/Rietveld解析

作製した試料を用いて中性子回折測定を行い, さらに作製した試料の中で $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (Mg, y=0.2, x=0.433, 0.591, 0.847; Al, y=0.1, x=0.196, 0.489, 0.809; Mn, y=0, x=0.095, 0.511, 1.0; Cr, y=0.1, x=0.245, 0.489, 1.025; Co, y=0.5, x=0.536, 1.005; Zn, y=0.05, x=0.298, 1.044; Ni, y=0.1, x=0.365, 1.015) については, X線回折測定(PHILIPS製X'Pert Pro, CuK α 線, モノクロメーター:グラファイト)を行い, 得られた結果を用いて Rietveld解析を Rietan-2000¹⁸⁾により行った。その観測構造因子を用いて MEM による原子核密度解析, 電子密度解析を, プログラム PRIMA (Ver.3.0.1)²¹⁾を用い, REMEDY サイクルにより求めた。得られた原子密度, 電子密度分布は VEND²¹⁾によって描画した。

3 結果および考察

3.1 試料のキャラクタリゼーション

得られた試料について粉末X線回折測定を行った結果, いずれの試料もFd3mの立方晶で帰属できた。 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M=Mn, y=0; Mg, y=0.2; Al, y=0.1; Cr, y=0.1; Co, y=0.5; Zn, y=0.05; Ni, y=0.1) の組成比, 価数, 酸素量, 格子定数 *a* を Table 1 に示す。格子定数 *a* は3.2で述べる粉末中性子回折測定から Rietveld解析を行って算出し, 金属成分の組成はICPにより決定した。また, Mnの価数は, ヨードメトリー, キレート滴定, ICPの結果から, Al, Cr, Coは3価, Mg, Niは2価として求めた。どの置換体の試料においてもLi量の減少に伴い, Mnの価数は増加し, 格子定数 *a* は短くなった。これ

Table 1 Results of Composition, Mn Valence, Oxygen Content and Lattice Parameter of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M=Mg, Al, Mn, Cr, Co, Zr, Ni).

Compound	Composition (Li:Mn:M)	Mn valence	Oxygen content	Lattice parameter <i>a</i> (nm)
$\text{Li}_{0.095}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.096(8):2.00(3)	3.89(4)	3.94(3)	0.8041(1)
$\text{Li}_{0.511}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.511(2):2.00(1)	3.74(1)	4.00(1)	0.8157(9)
LiMn_2O_4	0.999(4):2.00(1)	3.51(2)	4.01(0)	0.8241(2)
$\text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.433(5):1.80(3):0.201(5)	3.82(9)	3.86(8)	0.8122(3)
$\text{Li}_{0.591}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.591(2):1.799(2):0.200(5)	3.79(2)	3.90(1)	0.8141(0)
$\text{Li}_{0.637}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.637(2):1.804(2):0.195(4)	3.78(4)	3.92(4)	0.8119(9), 0.8127(0)
$\text{Li}_{0.787}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.787(2):1.802(2):0.197(6)	3.75(5)	3.97(1)	0.8177(7), 0.8088(0)
$\text{LiMn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	1.000(6):1.800(4):0.201(3)	3.70(6)	4.03(6)	0.8214(2)
$\text{Li}_{0.196}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.196(6):1.895(7):0.104(5)	3.95(1)	4.00(6)	0.8057(1)
$\text{Li}_{0.204}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.204(1):1.900(2):0.099(9)	3.93(4)	3.98(2)	0.8058(4)
$\text{Li}_{0.226}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.226(1):1.903(2):0.099(6)	3.87(2)	3.96(3)	0.8097(8)
$\text{Li}_{0.489}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.489(2):1.902(2):0.099(5)	3.79(1)	4.00(5)	0.8132(9), 0.815(8)
$\text{Li}_{0.804}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.804(5):1.899(1):0.100(5)	3.63(0)	4.00(1)	0.8181(6), 0.8094(6)
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.999(5):1.899(1):0.100(5)	3.56(0)	4.03(1)	0.8224(2)
$\text{Li}_{0.254}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.254(1):1.901(1):0.098(5)	3.89(3)	3.97(4)	0.8072(7)
$\text{Li}_{0.312}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.312(1):1.902(6):0.092(4)	3.86(9)	3.96(7)	0.8060(1)
$\text{Li}_{0.654}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.654(1):1.907(2):0.097(2)	3.70(0)	4.00(8)	0.8174(5), 0.8103(6)
$\text{Li}_{0.796}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.796(3):1.903(4):0.096(7)	3.63(4)	4.00(0)	0.8191(4)
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	1.025(8):1.905(2):0.097(7)	3.51(4)	4.00(0)	0.8226(4)
$\text{Li}_{0.536}\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$	0.536(2):1.485(2):0.515(0)	3.98(3)	4.00(2)	0.8095(7)
$\text{Li}_{1.005}\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$	1.005(1):1.490(1):0.505(1)	3.64(0)	3.97(1)	0.8164(1)
$\text{Li}_{0.298}\text{Mn}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_4$	0.298(0):1.949(0):0.051(0)	3.88(1)	3.98(1)	0.8064(1)
$\text{Li}_{1.044}\text{Mn}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_4$	1.044(1):1.905(1):0.051(0)	3.60(0)	4.00(1)	0.8214(3)
$\text{Li}_{0.365}\text{Mn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$	0.365(1):1.894(1):0.106(0)	3.92(0)	4.00(1)	0.8082(1)
$\text{Li}_{1.015}\text{Mn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$	1.015(2):1.881(2):0.102(3)	3.64(0)	4.03(2)	0.8214(1)

Table 2 Final results of Rietveld refinements for ${}^7\text{Li}_{0.196}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ in Space Group $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ at room temperature. Numbers in parentheses are estimated standard deviations of the last significant digit, and those without deviations. B are isotropic thermal parameters. Lattice parameter : $a = 0.8057$ (3) nm, $V = 0.5230$ (4) nm³, Mn, Al ; Mn : Al = 0.95 : 0.05. R-factors are $R_{\text{wp}} = 6.97\%$, $R_{\text{p}} = 5.20\%$, $R_{\text{exp}} = 6.35\%$, $S = 1.10$, $R_{\text{i}} = 1.38$, $R_{\text{f}} = 1.87$.

Atom	Site	x	y	z	B(nm ²)	Site occupancy
Li	8a	0	0	0	0.01	0.196
Mn, Al	16d	5/8	5/8	5/8	0.005(5)	1
O	32e	0.3881(9)	0.3881(9)	0.3881(9)	0.004(6)	0.97(5)

Fig. 1 Rietveld refinement patterns for ${}^7\text{Li}_{0.196}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$. Plus marks show observed neutron diffraction intensities, and a solid line represents calculated intensities. The vertical marks below the patterns indicate the positions of allowed Bragg reflections. The curve at the bottom is the difference between the observed and calculated intensities in the same scale.

は Li 量の減少により, 3 価の Mn よりもイオン半径の小さい 4 価の Mn の割合が増加したためと考えられる。さらに, 酸処理を行なった試料において, 酸素量がほぼ 4 に近いことから Li 量の制御されたスピネル構造を保った試料が得られたと考えられる。Table 1 において, 置換体の Li 量の最小値が増加したのは, M の置換により Mn の価数が増加したことが一因である。ここで, 格子定数が 2 つ示されている試料は, 3.2 で述べる構造解析により, スピネルの二相が存在したことを示している。

3.2 粉末中性子回折, X 線回折による結晶構造解析

得られた試料は全て空間群 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, 立方晶系に属する。この結晶構造に基づき, 粉末中性子回折データ, 粉末 X 線回折データの Rietveld 解析を行った。解析結果の一例として, $\text{M} = \text{Al}$, $y = 0.1$, $x = 0.196$ の得られた結晶構造パラメータを Table 2, プロファイル結果を Fig. 1 に示す。この解析では, 金属組成は ICP による組成を用いた。さらに Li の原子変位パラメータについては, 可変にした場合に異常値をとるため, 最適値に固定して解析を行った。このようにして得られた解析結果では, いずれも実測値と計算値がよくフィッティングした結果が得られた。

ここで, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}$, $y = 0.2$; Al , $y = 0.1$; Mn , Cr , $y = 0.1$) について, 中性子回折測定から Rietveld 解析を行ない, Li-O, (Mn, M)-O の結合距離と Li 量の関係を Fig. 2 に示す。二相からなる試料については, 同一組成

Fig. 2 Relation between bond lengths of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ and Li content. (a) Li-O, (b) (Mn, M)-O. $\circ$: $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$, $\square$: $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$, $\triangle$: $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$, $\diamond$: $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$.

において二つのプロットで示した, Fig. 2 (a) より $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ においては Li 量が減少するのに伴い Li-O の結合距離は減少する傾向がみられた。また, M を置換した試料についても Li-O の結合距離は減少する傾向が得られた。さらに二相からなる試料では, 二相目の Li-O の結合距離は他の値と大きく異なる値を示した。また, Al, Cr を置換した試料における Li 量による Li-O の変化幅は $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, Mg を置換した試料と比較して小さかった。Fig. 2 (b) より Li 量が減少するのに伴い全ての試料において (Mn, M)-O の結合距離は減少した。ここでも, 二相領域²²⁻²⁴⁾における二相めの

Fig. 3 Relation between Madelung energy of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ and Li content. $\circ$: $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\square$: $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$, $\triangle$: $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$, $\diamond$: $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$.

(Mn, M)-O の結合距離は他と大きく異なった値を示した。また、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の Mn-O の結合距離と比較すると置換体の (Mn, M)-O の結合距離は全て減少していた。

次に、FAT-Rietan の付属プログラム MADEL¹⁸⁾を用いて、フーリエ法よりマデルングエネルギーの算出を行った。その結果を Fig. 3 に示す。ここでも二相からなる試料については、同一組成において二つのプロットで示した。 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ において Li 量 x の減少に伴いマデルングエネルギーは若干増加し、構造が不安定になっていると考えられる。一方、Al, Mg を置換した試料では、Li 量 x の減少に伴いマデルングエネルギーは減少し、構造が安定化していると考えられる。ここで、Cr を置換した試料では、Li 量 x が減少するのに伴いマデルングエネルギーは若干増加したが、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ と比較すると、その変化幅は小さく構造が安定であると考えられる。これは、格子エネルギーは、イオン間の静電ポテンシャルに基づく引力、斥力から、イオン結晶のポテンシャルエネルギーを表しているのだから Al, Mg を置換した試料と遷移金属である Cr を置換した試料の (Mn, M)-O の共有結合性に違いが生じ、マデルングエネルギーにその変化が現れたことが一因と考えられる^{11-14, 25)}。

3.3 MEM 解析による原子核密度分布、電子密度分布

3.3.1 原子核密度分布 粉末中性子回折測定結果から、リートベルト解析、MEM を組み合わせた REMEDY サイクル²¹⁾を行い、得られた原子核密度分布をプログラム VEND²¹⁾により可視化した。ここで、原子核密度はそのサイトの占有率、原子散乱因子を反映している。 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}$, $y=0$; Mg , $y=0.2$; Al , $y=0.1$; Cr , $y=0.1$) の (110) 面の原子核密度分布を Fig. 4~6 に示す。Fig. 4 (a)-(c) より、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ において Li の原子核密度分布は Li 量が減少すると減少し、Li (8a) の占有率を反映している。また、Mn の原子核密度分布は Li 量が減少すると $x=0.51$ では減少し、 $x=0.1$ では増加していた。ここで、Li 周辺の酸素と M 周辺の酸素の原子核密度に差が見られた。

Fig. 4 (d)-(f) より Mg を置換した試料においても Li 量の減少に伴い酸素の原子核密度は増加する傾向がみられた。(Mn, Mg) の原子核密度分布は $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の Mn の原子核密度と比べて、その絶対値が低くなった。その理由として、原子散乱因子が -3.73 fm の Mn を $+5.375 \text{ fm}$ の $\text{Mg}^{26)}$ で置換したことを反映していることが挙げられる。ここで、Mg

Fig. 4 Bird eye view of nuclear densities for $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}$, Mg) of main phase in (110) plane. The maximum is $1600 \text{ (fm}^3/\text{\AA}^3)$ (a) $\text{M}=\text{Mn}$ $x=0.095$ up to 45% of the maximum (b) $\text{M}=\text{Mn}$, $x=0.511$ up to 96% of the maximum (c) $\text{M}=\text{Mn}$, $x=1.0$ up to 57% of the maximum (d) $\text{M}=\text{Mg}$, $x=0.591$ up to 49% of the maximum (e) $\text{M}=\text{Mg}$, $x=0.637$ up to 33% of the maximum (f) $\text{M}=\text{Mg}$, $x=0.787$ up to 16% of the maximum.

は、Li 量 $x=0.637$, $x=0.787$ では 2 相でリートベルト解析を行った。この場合、REMEDY サイクルが行えない場合が多く、2 相目の MEM 解析は困難であったため、1 相めのみを示した。

Fig. 5 Bird eye view of nuclear densities for $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ of main phase in (110) plane. The maximum is $1600(\text{fm}/\text{\AA}^3)$ (a) $x=0.196$ up to 99% of the maximum (b) $x=0.204$ up to 73% of the maximum (c) $x=0.226$ up to 21% of the maximum (d) $x=0.489$ up to 20% of the maximum (e) $x=0.804$ up to 55% of the maximum.

Fig. 5 から, Al 置換体でも Li 量の減少に伴い Li の原子核密度は減少し Li (8a) の占有率を反映している. さらに, $x=0.196$ では, O の原子核密度は $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の Mn の原子核密度と比べて絶対値が高い. これは Li 量を変化させても, その構造に変化がなく O の原子核が $\text{Fd}3m$ で Rietveld 解析した座標の位置に局在化していることが考えられる. また, 原子散乱因子が $+3.449 \text{ fm}$ で Mg と同じ正の値をとっている²⁶⁾が Mg と異なり, (Mn, Al) の原子核密度の絶対値が増加する. これは Li 量 $x=0.489$, $x=0.804$ では二相領域のため REMEDY サイクル数が減少し MEM 解析に若干影響を与えたためと考えられる.

Fig. 6 Bird eye view of nuclear densities for $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ of main phase in (110) plane. The maximum is $1600(\text{fm}/\text{\AA}^3)$ (a) $x=0.254$ up to 72% of the maximum (b) $x=0.312$ up to 87% of the maximum (c) $x=0.645$ up to 100% of the maximum (d) $x=0.796$ up to 55% of the maximum (e) $x=1.0$ up to 38% of the maximum.

Fig. 6 から Cr 置換体においても (Mn, Cr), O の原子核密度分布は, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の Mn の原子核密度と比べて絶対値が高いが, Li 量の変化で (Mn, Cr), O の原子核密度の変化に対して一意な傾向は見られなかった.

3. 3. 2 電子密度分布 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($M=\text{Mn}$, $y=0$; Mg , $y=0.2$; Al , $y=0.1$; Cr , $y=0.1$) の Li 量 x の変化による電子密度分布を Fig. 7 に等高線で示した. Fig. 7 (a)-(c) から $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ においては Li 量が減少すると, Mn-O の共有結合性が増加している. また $x=0.095$ と $x=0.5$ 以上では電子密度分布が異なっている. この理由として,

Fig. 7 Electron-density image of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (Mn; $y=0$, Mg; $y=0.2$, Al; $y=0.1$, Cr; $y=0.1$) (110) plane calculated by PRIMA. Contours are drawn from 100 to $9.8 \times 10^4 \text{ e/nm}^3$ with the interval of 100×2^n ($n; 0-9$) e/nm^3 . (a) $\text{M}=\text{Mn}$; $x=0.095$, (b) $\text{M}=\text{Mn}$; $x=0.511$, (c) $\text{M}=\text{Mn}$; $x=1.0$, (d) $\text{M}=\text{Mg}$; $x=0.433$, (e) $\text{M}=\text{Mg}$; $x=0.591$, (f) $\text{M}=\text{Mg}$; $x=0.787$, (g) $\text{M}=\text{Al}$; $x=0.196$, (h) $\text{M}=\text{Al}$; $x=0.489$, (i) $\text{M}=\text{Al}$; $x=0.809$, (j) $\text{M}=\text{Cr}$; $x=0.254$ (k) $\text{M}=\text{Cr}$; $x=0.654$, (l) $\text{M}=\text{Cr}$; $x=1$.

$x=0.5$ までは $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の相が存在しているが、 $x=0.1$ では $\lambda\text{-MnO}_2$ の存在比が多くなっていることも一因と考えられる。次に、Fig. 7 (d)-(f) より、Mgを置換すると、(Mn, Mg)-Oの共有結合性が $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ のそれと比べて増加しており、かつLi量が変化しても、その変化量は小さく構造が安定に保たれていることが示唆される。Fig. 7 (g)-(i) よりAlを置換すると、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}$, Mn, Cr)と比較して (Mn, Al)-Oの結合の共有結合性が強くなることが分かった。さらにLi量が減少すると、(Mn, Al)-Oの共有結合性が強まり、Liがよりイオン化していることが分かった。ここで (h) では等高線が広がり電子密度が減少しているように見えるが、これは二相領域の影響で解析がやや困難になったことも一因と考えられる。また、Fig. 7 (j)-(l)

より、Crを置換すると、Alと同様に (Mn, Cr)-O間の共有結合性が強く、Li量が変化してもその電子密度に変化はあまり見られなくなり、(Mn, Cr)-Oの共有結合性が強いまま保たれている。よって (Mn, M)-O₆ ($\text{M}=\text{Al}$, Cr) のホスト構造は共有結合性が強く、Liがよりイオン化しているLiイオンの挿入脱離に適している構造と考えられる。

以上より、置換体で (Mn, M)-Oの共有結合性の強さを比較すると、Li量 $x=1$ の試料では $\text{Cr} < \text{Mg} < \text{Al}$ となっている。一方、Li量 x が減少した試料では $\text{M}=\text{Al}$, Mg, Crの (Mn, M)-Oの共有結合性はいずれも強く、大きな違いはみられなかった。

$\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (Co, $y=0.5$, $x=0.536$, $x=1.005$; Zn, $y=0.05$, $x=0.298$, $x=1.044$; Ni, $y=0.1$, $x=0.365$, $x=1.015$)

Fig. 8 Electron-density image of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}; y = 0.5$, $\text{M} = \text{Zn}; y = 0.05$, $\text{M} = \text{Ni}; y = 0.1$) (110) plane calculated by PRIMA. Contours are drawn from 100 to $9.8 \times 10^4 \text{ e/nm}^3$ with the interval of 100×2^n ($n; 0-9$) e/nm^3 . (a) $\text{M} = \text{Co}; x = 0.536$, (b) $\text{M} = \text{Co}; x = 1.005$, (c) $\text{M} = \text{Zn}; x = 0.298$, (d) $\text{M} = \text{Zn}; x = 1.044$, (e) $\text{M} = \text{Ni}; x = 0.365$, (f) $\text{M} = \text{Ni}; x = 1.015$.

の電子密度分布を Fig. 8 に示した。Li 量が減少しても置換量が $y = 0.5$ と多い $\text{M} = \text{Co}$ の試料は $x = 1.005$ の状態でも共有結合が強く、Li 量により共有結合性に変化が見られなかった。一方、Zn を $y = 0.05$ 置換した試料では置換量が少ないにもかかわらず、 $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{-O}$ の共有結合性が Li 量が減少すると増加し、構造が安定化していると考えられる。また、 $\text{M} = \text{Ni}$ の試料においても Li 量が減少すると $(\text{Mn}, \text{M})\text{-O}$ の共有結合性が増加していた。

以上から、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, y = 0; \text{Mg}, y = 0.2; \text{Al}, y = 0.1; \text{Cr}, y = 0.1; \text{Co}, y = 0.5; \text{Zn}, y = 0.05; \text{Ni}, y = 0.1$) において Li 量が減少した試料は、M を置換することにより $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ と比較して $(\text{Mn}, \text{M})\text{-O}$ の共有結合性が強くなり、また 3.2 で示したようにマードルンゲエネルギーが減少していることが分かった。これらから、Li 量が減少しても、M を置換した試料において $(\text{Mn}, \text{M})\text{-O}_6$ ホスト構造が安定化し、Li の挿入脱離に適していると考えられる。

4 結 論

- (1) $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, y = 0; \text{Mg}, y = 0.2; \text{Al}, y = 0.1; \text{Cr}, y = 0.1$) において Li 量の減少に伴い、 $(\text{Mn}, \text{M})\text{-O}$ の結合距離は減少した。また、マードルンゲエネルギーは Li 量が減少するに伴い、 $\text{M} = \text{Mg}, \text{Al}$ のマードルンゲエネルギーは減少、 $\text{M} = \text{Cr}$ ではその変化幅は小さくなり、M を置換することにより構造が安定化することが分かった。
- (2) M を置換した試料では酸素の原子核密度の差が $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ と比べて減少している事が分かった。 Mg^{2+} を置換すると (Mn, M) の原子核密度が減少している。

- (3) Al, Mg を置換した試料では、いずれの Li 量においても $(\text{Mn}, \text{M})\text{-O}$ の共有結合性が増加した。また、遷移金属である Cr, Co, Zn, Ni を置換した試料では、Li 量が変化しても $(\text{Mn}, \text{M})\text{-O}$ の共有結合性に大きな違いはみられず、いずれも共有結合が強かった。これらから M を置換すると置換元素により $(\text{Mn}, \text{M})\text{-O}$ の共有結合性が増加し、 $(\text{Mn}, \text{M})\text{-O}_6$ ホスト構造が安定化することが分かった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、粉末中性子回折測定 (HERMES: 東北大金研) に御協力いただいた東北大学金属材料研究室山口泰男名誉教授、東方 綾氏、大山研司氏に謝意を表します。また本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金 [基盤研究 C] の助成によったことを付記し、謝意を表します。

文 献

- 1) Y. Xia and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 186 (1997).
- 2) Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2593 (1997).
- 3) R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994).
- 4) G. Pistoia, A. Antonini, R. Rosati, and C. Bellitto, *J. Electroanal. Chem.*, **410**, 115 (1996).
- 5) Y. Ein-Eil and W. F. Howard, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L 204 (1997).
- 6) J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. M. McKinnon, and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859 (1991).

- (1991).
- 7) Q. Zhong, A. Banakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 205 (1997).
 - 8) L. Gouhara, H. Ikuta, T. Uchida, and M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 178 (1996).
 - 9) Y. Idemoto, N. Koura, and K. Udagawa, *Electrochemistry*, **67**, 235 (1997) [in Japanese].
 - 10) Y. Liu, T. Fujiwara, H. Yukawa, and M. Morinaga, *Electrochim. Acta*, **46**, 1151 (2001).
 - 11) Y. Ito, Y. Idemoto, and N. Koura, *J. Power Source*, **119-121**, 733 (2003).
 - 12) Y. Ito, Y. Idemoto, Y. Tsunoda, and N. Koura, *Electrochemistry*, **71**, 703 (2003).
 - 13) Y. Ito, Y. Idemoto, K. Ui, and N. Koura, *Electrochemistry*, **71**, 1145 (2003).
 - 14) Y. Ito, Y. Idemoto, and N. Koura, *Electrochemistry*, **72**, 20 (2004).
 - 15) J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **39**, 142 (1981).
 - 16) Y. Idemoto, J. W. Richardson, N. Koura, S. Kohara, and C.-K. Loong, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 363 (1997).
 - 17) K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani, and Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3319 (1998).
 - 18) F. Izumi and T. Ikeda, *Master. Sci. Forum*, **321**, 198 (2000).
 - 19) Y. Idemoto, N. Koura, and K. Udagawa, *Electrochemistry*, **67**, 235 (1997) [in Japanese].
 - 20) Y. Idemoto, K. Udagawa, N. Koura, J. W. Richardson, Jr., K. Takeuchi, and C.-K. Loong, "Intercalation Compounds for Battery Materials", PV 99-24, Ed. by G. A. Nazri, M. Thackaray, and T. Ohzuku, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, p.174 (1999).
 - 21) F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics", Vol. 3, Transworld Research Network, Trivandrum, p. 699 (2002).
 - 22) T. Ozuku, M. Kitagawa, and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769 (1990).
 - 23) Y. M. Hon, H. Y. Chung, K. Z. Fung, and M. H. Hon, *J. Solid State Ceram.*, **160**, 368 (2001).
 - 24) X. Q. Yang, X. Sun, S. J. Lee, J. McBeen, S. Mukerjee, M. L. Daroux, and X. K. Xing, *Electrochem. and Solid State Ceram. Lett.*, **2**, 157 (1999).
 - 25) Y. Idemoto, T. Ozasa, and N. Koura, *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 771 (2001).
 - 26) *Neutron News*, **3**, 29 (1992).