Li 不足型 LiMn_2O_4 スピネルの合成と構造経時変化安彦泰進[†]・日比野光宏・工藤徹一

東京大学生産技術研究所, 158-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1

Synthesis of Li-Deficient Type LiMn_2O_4 Spinel and Its Gradual Structural ChangeHironobu ABIKO,[†] Mitsuhiro HIBINO and Tetsuichi KUDO

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 158-8505

Spinel-type lithium manganese oxides with lithium-deficient compositions in the atomic ratio range of $\text{Li}/\text{Mn} = y = 0.475\text{--}0.485$ were obtained in a single phase by sintering a mixture of Li_2CO_3 and MnCO_3 at 750°C in air, followed by quenching into liquid nitrogen. Initially, they were a cubic ($Fd3m$) compound like the stoichiometric LiMn_2O_4 spinel. However, it was found that the structure turned from cubic to orthorhombic ($Fddd$) just in storage at room temperature. The change was slow and it took several days or more depending on the sample's composition. The changes in the density, the manganese valence and the weight of the samples accompanied with their structural change were monitored. Those measurements revealed that, though Li-deficient spinels immediately after preparation took a Li ($8a$)-defective arrangement ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $x < 1$), they were gradually changed to a Mn-excess compound ($\text{Li}_y\text{Mn}_{2+\delta}\text{O}_{4-\delta}$; $y/(2+\delta) = x/2$, $y \leq 1$). It is likely that Jahn-Teller Mn^{3+} ion increased by reduction of the compound generates the structural distortion.

[Received December 12, 2000; Accepted March 22, 2001]

Key-words: LiMn_2O_4 , Lithium ion battery, Spinel, Non-stoichiometric compounds, Jahn-Teller effect

1. 緒 言

スピネル型酸化物 LiMn_2O_4 は、 LiCoO_2 や LiNiO_2 に替わる 4V 級リチウムイオン 2 次電池正極用材料として近年強い関心が持たれ、その物性に関しては多くの研究が行われてきた^{1)~7)}。特に充放電サイクル特性の改善という観点から、さまざまな非化学量論組成化合物についての報告がこれまでになされてきている。その結果、 $16d$ サイトを占めるマンガン的一部分をリチウムで置換した $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ ($\text{Li}[\text{Li}_\delta\text{Mn}_{2-\delta}]\text{O}_4$) や^{1),3)}、他の遷移金属で置換したもの ($\text{Li}[\text{M}_\delta\text{Mn}_{2-\delta}]\text{O}_4$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}$ 等)⁸⁾ が、初期容量の低下を伴うものの、サイクル特性の改善には有効であることが明らかとされてきた。

これらはいずれも Li/Mn 比が正規組成の場合 ($\text{Li}/\text{Mn} = 0.5$) よりも大きい化合物である。一方、 $\text{Li}/\text{Mn} < 0.5$ となる化合物についての報告は極めて少ない。Tarascon ら⁹⁾ はこの Li 不足型化合物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $x < 1$) の合成の報告を行っている。彼らは、 Li_2CO_3 又は LiNO_3 、並びに MnO_2 を出発物質とした固相反応により、 800°C の焼成によって $0.9 \leq x \leq 1$ ($0.45 \leq \text{Li}/\text{Mn} \leq 0.5$) の範囲で単一相の試料を得たと報告した。この報文中で、彼らはこれらの Li 不足型化合物の結晶構造をいずれも立方晶 ($Fd3m$) としている。

著者らは LiMn_2O_4 のリチウム組成-電位曲線の低温異常現象^{10),11)} と試料の化学量論比との関係についての関心から Li 不足型化合物 ($\text{Li}/\text{Mn} = y = 0.475\text{--}0.485$) の合成を行った。これらの化合物は合成直後では室温下ではほぼスピネル型の立方晶 ($Fd3m$) であることを粉末 X 線回折 (XRD) により確認した。しかし、合成より約 2 か月経過した後、再び粉末 XRD 測定を行ったところ、これらの試料が結晶構造の変化を生じていることを見出したので、この経時変化について報告する。

2. 実 験

2.1 試料の合成

各試料の合成は固相反応により、次の手順で行った。まず Li と Mn が所定のモル比となるように Li_2CO_3 (添川理化学製、純度 99%) 及び MnCO_3 (添川理化学製、純度 99%) を秤量してよく粉碎混合し、 550°C で 40 h 仮焼する。更に試料は粉碎混合の後 750°C で 24 h 焼成、自然放冷後再び粉碎混合して最終的に 750°C で 48 h 焼成したものを液体窒素中で急冷し、スピネル型単一相の試料を得た。ここで、それぞれの段階で試料はペレット状に加圧成形を行ってからアルミナボート上で焼成した。

2.2 試料のキャラクタリゼーション

合成直後及び合成時から十分時間の経過した各試料の粉末 XRD 測定はマック・サイエンス製 M03X HF²² 又は理学電機製 RINT2000 を使用し、ステップ幅として $0.01\text{--}0.02^\circ$ の条件で行った。また、経時変化後の試料についてはプログラム温度コントローラ PTC20A (理学電機製) を使用して高温 XRD 測定も併せて行った。それぞれの試料の密度測定は、ヘリウム置換の容量膨張法によるマルチボリウム密度計 1305 (島津製作所製) を使用して行った。更に、Nagashima ら¹²⁾ の方法による酸化還元滴定を行い、各試料中の単位重量当たりの Mn 含有量を決定した。また、誤差 $5\mu\text{g}$ の精密天秤 (ミクロ天秤 MC5, ザルトリウス製) を用いて、各試料の合成直後からの時間の経過に伴う重量変化の推移を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 Li 不足型 LiMn_2O_4 スピネルの経時変化

本研究での合成方法で、 $\text{Li}/\text{Mn} = 0.475\text{--}0.49$ の範囲でスピネル型単一相の試料を得た。ここで、試料の合成における液体窒素による急冷は大きな意味を持ち、これを施さずに炉内での自然放冷を最終処理とした場合には、試料は LiMn_2O_4 と Mn_3O_4 との混合相となり単一相は得られない。

図 1 は合成直後 (a) 並びに合成より 2 か月程度経過した後

[†] 現在：独立行政法人産業医学総合研究所人間工学特性研究部, 214-8585 川崎市多摩区長尾 6-21-1
Present address: Department of Human Engineering, National Institute of Industrial Health, 6-21-1, Nagao, Tama-ku, Kawasaki-shi 214-8585

Fig. 1. Powder XRD patterns for Li-deficient ($\text{Li/Mn} = y = 0.475 - 0.49$) type LiMn_2O_4 spinels at room temperature. (a) Immediately after synthesis and (b) after 2 months.

(b)の室温下での粉末 XRD パターンである。これらの結果より、Li 不足型化合物 ($\text{Li/Mn} = y < 0.5$) のうち、 $y = 0.475 \sim 0.485$ の試料については合成直後では立方晶 ($Fd3m$) として指数付けが可能であるのに対し、2 か月後ではいずれの試料についてもピークに分裂が生じ、構造が変化していることが明らかである。特に注目されるのは y の値が小さい程構造の経時変化が顕著であることで、 $y = 0.49$ ではほとんど変化が見られない。

正規組成の LiMn_2O_4 では、温度を下げていくと室温直下 (約 290 K) で Jahn-Teller 構造相転移を示し¹³⁾、立方晶 ($Fd3m$) から斜方晶 ($Fddd$) へと変化する¹⁴⁾ ことが知られている。ただし最近、正規組成の場合には Jahn-Teller 構造相転移は発現しないとする見解¹⁵⁾ もあり、詳細は明らかでない。

しかし、この相転移が温度に対応して速やかに進行するのに対して、Li 不足型試料について今回見いだされた構造変化は極めてゆっくりと進行するものであって、別の原因によると考えられる。以上を踏まえ、一連の Li 不足型化合物の構造の経時変化の原因を明らかにするために、合成直後からの経時変化の詳細を追跡するとともに、変化前後の試料のキャラクターゼーションを詳しく行った。

まず、各試料 ($y = 0.475 \sim 0.485$) における構造の経時変化の経過を粉末 XRD 測定により追跡した。図 2 (a) は $y = 0.475$ の試料についての測定結果である。これによると、合成直後とその 5 d 後のプロファイルは明らかに異なっている。つまり、この試料では合成時から比較的短い期間で経時変化が進行している。これに対し、図 2 (b) (c) は $y = 0.48, 0.485$ の試料についての測定の結果である。 $y = 0.475$ の試料と比較すると、プロファイルの変化は緩やかであり、 y の値の増加につれて経時変化の速度は遅くなる。 $y = 0.48$ の試料では 21 d 程度かけて変化が進み、 $y = 0.485$ の試料では更に時間をかけて変化が進行している。このように、構造の経時変化に要する期間は y の値に依存している。

3.2 経時変化後の結晶構造

経時変化後の各試料の結晶構造は斜方晶 ($Fddd$) として RIETAN¹⁶⁾ を用いたリートベルト法により構造を精密化した。図 3 は $y = 0.475$ の試料についての結果である。表 1 に、

精密化したパラメーター (座標値, 占有率, 格子定数) を示す。このうち、特殊位置の Li ($8a$), Mn ($16d, 16c$) の座標値及び Li ($8a$), Mn ($16d$), O ($32h$) の占有率, 等方性原子変位パラメーター B は固定して計算を行った。この結果、実測した粉末 XRD パターンは比較的よくフィットしているが、試料の XRD プロファイルには $Fddd$ では指数付けのできない未知ピーク (図中矢印) があるために R_{wp} 値はそれほど低くならなかった。これらは未知物質または長周期構造による可能性もある。

同様に、他の Li 不足型化合物 ($y = 0.48, 0.485$) についても斜方晶 ($Fddd$) として評価し、格子定数を決定した。

3.3 経時変化試料の加熱変化

図 4 に経時変化後の試料 ($y = 0.475$) について高温 XRD 測定を行った結果を示す。ここで、XRD パターンを室温付近 (約 29.6°C), 51.6, 100.7, 150.5, 200.5, 250.4°C の各点で測定した (図中、51.6°C の結果は省略)。この際の昇温速度は 5°C/min とし、保持時間は 15 min とした。測定の結果、試料は 200.5°C の近傍で立方晶へと変化した。

ここで、温度を再び室温付近に下げた後の試料では、試料の合成時に徐冷を施した場合と同様に Mn_3O_4 が析出した。加熱後の XRD プロファイルは、1 か月間繰り返し測定を行ったが元の試料とは異なり変化を生じなかった。あらためて、この試料について粉末 XRD 測定を行ったところ、 Mn_3O_4 に相当するピークが新たに見られた (図 5)。つまり、この試料は加熱により分解反応を起したことになる。この分解反応は $y = 0.48, 0.485$ の試料についても同様に発生した。各試料の分解後の XRD パターンのうち、 LiMn_2O_4 に相当するピークより計算される格子定数の値はいずれもおおよそ 0.8243 nm で一定であったことから、これらの試料を加熱し徐冷した場合、ほぼ正規組成の LiMn_2O_4 が形成されるとともに余剰のマンガンが Mn_3O_4 を形成するものと考えられる。

以上より、これらの Li 不足型試料は約 250°C までの加熱を施し、それから徐冷した場合には単一相ではなくなってしまう。これらの結果からは、Li 不足型化合物では Jahn-Teller 構造相転移のような可逆な構造相転移は見られなかった。

Fig. 2. Structural change with time observed with powder XRD for some samples. (a) $y=0.475$, (b) $y=0.48$ and (c) $y=0.485$.

3.4 Mn 過剰型組成への変化

合成した Li 不足型試料については、合成直後と経時変化後

のそれぞれの状態につき密度測定を行った。図 6 に各試料での、合成直後と十分時間が経過した後（1 年後）での密度測定結果を示す。いずれの試料においても時間の経過により密度が増加していることが分かる。

この結果を踏まえ、合成直後の各試料の組成（スピネル単位胞の 1/8 当たり）を見積もった結果を表 2 に挙げる。これらの組成の決定の手順は次のとおりである。まず粉末 XRD 測定から求められる単位セル体積と、試料の密度から単位セル体積当たりの重量が求められる。この結果を基に、酸化還元滴定によって決定した各試料の単位重量当たりの Mn 含有量から、単位セル体積中に含まれる Mn 原子の数が定まる。更に、Li 原子の数を試料合成時の出発物質中の Li/Mn 比が合成後もそのまま保たれるものとして計算することで、Li, Mn, O の各原子数を見積もった。

合成直後の状態については、 $8a$ サイトの Li イオンに欠陥が生じた $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=0.95\sim0.97$) 型の組成を持つものと考えられる。これに対して、経時変化後の試料における組成は Mn 過剰型⁶⁾ ($\text{LiMn}_{2+\delta}\text{O}_4$) となっている。表中では酸素の組成の値が 4 より大きいものもあるが、最密充填の正規組成から酸素が増加するとは考えにくく、また誤差範囲から考えて酸素数はほぼ 4 と考えられる。経時変化後の組成について見てみると、 $\text{Li/Mn}=y=0.475$ 並びに 0.485 の双方で、合成直後よりも Mn の数が増加していることが分かる。ただし、 $y=0.485$ では Li と O のサイトが共に充填されているのに対し、 $y=0.475$ では Li と O のサイトにそれぞれ欠陥が存在しており、経時変化後の組成の状態は様ではない。

ところで、この組成の変化が生じるとすれば合成直後の状態から、試料より酸素が脱離していくことになる。例えば、 $y=0.485$ の試料で考えれば、

という反応が進行していくことであり、合成直後の試料は酸素の脱離によって約 1.07% の重量減少が見られるはずである。

ここで $y=0.485$ の試料について、合成直後からの重量変化の推移を精密天秤を用いて測定したところ、合成より 60 d を経過した時点でまだ重量の変化は停止していないが、およそ 0.8% 程度の重量減少が見られた。同様の重量減少は他の Li 不足型化合物でも測定された。よって、時間の経過とともに酸素が脱離して Mn の還元が進行し、組成の変化が生じていることとなり、これが立方晶から斜方晶への構造の経時変化の原因と考えられる。

表 2 には、先に記した組成の決定とは別に Rousse らの方法による酸化還元滴定^{11),17)}によって決定した試料中の Mn 平均酸化数の値を挙げた。この結果からも、構造変化とともに Mn 平均酸化数が減少していることが分かる。つまり、還元が進行することによって試料中に Jahn-Teller イオンである Mn^{3+} が徐々に増加し構造が歪んでいくものと考えられる。

以上の Li 不足型化合物の組成の関係は、図 7 のように整理することができる。Li 不足型化合物は焼成の後、急冷を施した場合に単一相として得ることができる。しかし、徐冷とした場合には LiMn_2O_4 と Mn_3O_4 との混合物に分解してしまう。この分解反応は、急冷により単一相として得られた Li 不足型化合物を加熱した場合にも生じる。

Li 不足型試料は、合成直後は $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x<1$) 型の組成を持つが、その後時間の経過とともに酸素を放出し、Mn 過剰型の組成へと変化していく。

$8a$ サイトの Li イオンに欠陥が生じた $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x<1$) 型の組成を持つ化合物は、例えば正規組成の LiMn_2O_4 から電気化

Fig. 3. Result of fitting by Rietveld method with RIETAN for a sample $y = 0.475$ after structural change. S (G. O. F, goodness of fit) = 2.8

Table 1. Parameters for the Mn-Excess Specimen $y = 0.475$ Refined by the Rietveld Method

Space group : $Fddd$ (No.70), $a = 0.8336$ (4)nm, $b = 0.8269$ (3)nm, $c = 0.8156$ (3)nm.

Atom	site	g	x	y	z	B
Li	$8a$	0.97	0	0	0	0.5
Mn	$16d$	1.00	0.625	0.625	0.625	0.5
Mn	$16c$	0.0003(55)	0.125	0.125	0.125	0.5
O	$32h$	0.99	0.387(2)	0.388(2)	0.389(1)	0.5

$$R_{wp} = 10.1\% \quad (S = R_{wp}/R_E = 2.8), R_p = 7.6\%, R_I = 1.8\%, R_F = 1.0\%.$$

Fig. 4. Result of high temperature powder XRD for a sample $y = 0.475$ after structural change (*: measured after cooling).

の経時変化が発現するはずである。実際、著者らは電気化学的に Li を脱離することによって得た試料 ($x = 0.95$) を一年程度空気中で放置した場合、構造が立方晶から変化することを確認した。この酸素の脱離は酸素分圧や温度といった周囲の雰囲気支配されるところが大きいものと予想され電解液中で同様の現象が進行するかどうかは不明であるが、関心の持たれるところである。

4. 結 論

LiMn_2O_4 スピネルの非化学量論組成化合物である Li 不足型 ($\text{Li}/\text{Mn} < 0.5$) 試料における構造の経時変化を新たに見いだした。これらの試料では、合成直後は Li 欠陥型 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$; $x < 1$) の組成となっているが、その後時間の経過とともに酸素が脱離して Mn の還元が進行し、Mn 過剰型 ($\text{Li}_y\text{Mn}_{2+\delta}\text{O}_{4-\delta}$; $y/(2+\delta) = x/2$, $y \leq 1$) の組成へ近づいていく。

正規組成の試料から Li を電気化学的に引き抜き $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ とした試料でも、同様の経時変化が発生する。これは LiMn_2O_4 スピネルに関する電池材料としての実用的見地からも興味を持たれる現象である。

文 献

- 1) Gummow, R. J., de Kock, A. and Thackeray, M. M., *Solid State Ionics*, **69**, 59-67 (1994).
- 2) Gyomard, D. and Tarascon, J. M., *Solid State Ionics*, **69**,

学的に Li を脱離することによっても同様に調製することが可能である。よって、この方法を用いて調製した $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 型の試料においても、固相反応によって合成した試料と同様な構造

Fig. 5. Powder XRD pattern for a sample $y=0.475$ after annealing to 523.4 K.

Table 2. Composition in (Unit Cell)/8, Density and Average Mn Valence of Li-Deficient Type Specimens

Li/Mn	Li	Mn	O	Density (g/cm ³)	Average Mn valence
<i>Just after synthesis</i>					
0.485	0.97(1)	2.00(3)	4.06(6)	4.287(8)	+3.566(9)
0.480	0.96(1)	2.00(3)	3.99(6)	4.241(3)	+3.518(8)
0.475	0.96(1)	2.01(3)	4.05(6)	4.299(3)	+3.555(7)
<i>2-month after synthesis</i>					
0.485	1.00(2)	2.07(3)	4.05(6)	4.399(6)	+3.424(3)
0.475	0.97(1)	2.04(3)	3.94(6)	4.292(5)	+3.393(3)

Fig. 6. Density of some Li-deficient samples. (a) Immediately after synthesis and (b) one year after.

Fig. 7. Changes of Li-deficient lithium manganese spinel accompanied with various treatments.

222-37 (1994).

- 3) Gao, Y. and Dahn, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 100-114 (1996).
- 4) Kanamura, K., Naito, H., Yao, T. and Takehara, Z., *J. Mater. Chem.*, **6**, 33-36 (1996).
- 5) Ammundsen, B., Rozière, J. and Islam, M. S., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8156-63 (1997).

- 6) Hosoya, M., Ikuta, H., Uchida, T. and Wakihara, M., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L52-53 (1997).
- 7) Masquelier, C., Tabuchi, M., Ado, K., Kanno, R., Kobayashi, Y., Maki, Y., Nakamura, O. and Goodenough, J. B., *J. Solid State Chem.*, **123**, 255-66 (1996).
- 8) Li, G.-H., Ikuta, H., Uchida, T. and Wakihara, M., *J. Elec-*

- trochem. Soc.*, **143**, 178–82 (1996).
- 9) Tarascon, J. M., McKinnon, W. R., Coowar, F., Bowmer, T. N., Amatucci, G. and Guyomard, D., *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421–31 (1996).
 - 10) Abiko, H., Hibino, M. and Kudo, T., *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **1**, 114–16 (1998).
 - 11) Abiko, H., Hibino, M. and Kudo, T., *Solid State Ionics*, **135**, 115–20 (2000).
 - 12) Nagashima, K., Codell, M. and Fujiwara, S., *Japan Analyst (Bunseki Kagaku)*, **13**, 261–63 (1964) [in Japanese].
 - 13) Yamada, A. and Tanaka, M., *Mater. Res. Bull.*, **30**, 715–21 (1995).
 - 14) Oikawa, K., Kamiyama, T., Izumi, F., Chakoumakos, B. C., Ikuta, H., Wakihara, M., Li, J. and Matsui, Y., *Solid State Ionics*, **109**, 35–41 (1998).
 - 15) Yonemura, M., Kohigashi, T., Kanno, R., Kamiyama, T. and Tabuchi, M., Extended Abstracts of the 41st Battery Symposium in Japan (2000) pp. 398–99 [in Japanese].
 - 16) Izumi, F., “The Rietveld Method,” Ed. by Young, R. A., Oxford Univ. Press, Oxford (1993) Chap. 13.
 - 17) Rousse, G., Masquelier, C., Rodríguez-Carvajal, J. and Hervieu, M., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 6–8 (1999).