研 究

リチウムマンガンスピネル酸化物 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の合成

梶山 亮尚, 吉田 高行, 中村 龍哉

戸田工業(株)創造部, 〒739-0652 大竹市明治新開1-4.

Synthesis of Lithium Manganese Spinel Oxide $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$

Akihisa Kajiyama, Takayuki Yoshida and Tatsuya Nakamura

R&D div., Toda Kogyo Corp., 1-4 Meiji-shinkai, Ohtake 739-0652.

Received June 19, 2000

SYNOPSIS

$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ particles were prepared by calcination of Li-hydroxide monohydrate and $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, which was synthesized by the thermal decomposition of Mn-oxalate, at temperature from 400 to 750 °C in static air or oxygen atmosphere. The lattice constant varied with the preparation conditions: in the same atmosphere, the lattice constant increased with the calcination temperature, and in the fixed preparation temperature, the calcination in oxygen atmosphere brought smaller lattice constant than that in static air. Additionally, the specimen prepared at lower calcination temperature exhibited higher electrochemical capacity in 3 V region with better cycle performance. These variations are related to the average Mn valence state, and higher valence state of Mn is required for high performance of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ as 3 V cathode material. The low-temperature synthesis is thought to be suitable for them.

KEY WORDS

Li-Mn spinel oxide, $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, lattice constant, electrochemical capacity

1 緒 言

エネルギー密度の高いLiイオン二次電池の正極材料として、リチウム含有遷移金属酸化物の材料開発が積極的に進められている¹⁻⁷⁾。なかでも、コバルトやニッケルと比べて原料が豊富に存在する安価なマンガンを用いることから、Li-Mnスピネル酸化物が注目されている。このLi-Mnスピネル酸化物では、Li或いはMnの金属イオンの欠損、さらには格子酸素の欠損等の存在が知られており、非化学量論性の極めて大きな化合物である⁸⁻¹³⁾。これらの非化学量論性、欠陥構造は、その電気化学特性に敏感に反映されるものであると同時に、作成条件によって大きく左右されるものである。このような観点から、我々は、特にマンガン酸化物原料に注目して、4V級の正極材料である正規組成 LiMn_2O_4 に近い組成のLi-Mnスピネル酸化物の合成を行ってきた。その結果、蓚酸マンガン(正確には Mn_3O_4 と $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ の中間の組成であるが、ここでは $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ と記述することにする)がLi化合物と非常によく反応することを見出した¹⁴⁾。今回は、この反応性の良い蓚酸マンガン(正確には Mn_3O_4 と $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ の中間の組成であるが、ここでは $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ と記述することにする)を熱分解して作成したマンガン酸化物(正確には Mn_3O_4 と $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ の中間の組成であるが、ここでは $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ と記述することにする)を用いて、3V級の正極材料として作動するLi-Mnスピネル酸化物の端組成のひとつである $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の合成とその電気化学特性について調べた。

て作成した $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ を用いて、3V級の正極材料として作動するLi-Mnスピネル酸化物の端組成のひとつである $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の合成とその電気化学特性について調べた。

2 実験方法

硫酸マンガン(試薬特級)の水溶液に、機械的攪拌下で等モル以上の蓚酸の水溶液を加えて蓚酸マンガンの沈澱を作成した。この沈澱物を濾別・水洗・乾燥させた後、450°Cの温度で空気中にて熱分解させることで $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 粒子粉末を得た。この得られた $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 粒子粉末と水酸化リチウム一水和物(試薬特級)をモル比で、Li/Mn=4/5となるように自動乳鉢を用いて十分に混合した。この混合粉末を、500kg/cm²にて圧密成形し、空気中或いは酸素気流中にて、400~750°Cの温度にて10時間加熱・焼成し、その後、炉冷することでサンプルを作成した。

生成相は粉末X線回折により同定し、格子定数をNelson-Riley法によって決定した。焼成物の破断面を走査型電子顕微鏡にて観察した。また、得られたLi-Mnスピネル酸化物の一

部を酸に溶解し、プラズマ分光法および原子吸光法にて、Li/Mnの元素比を決定した。また、試料の一部を過剰量の $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液に溶解した。この時にすべてのマンガンが Mn^{2+} に還元され、それによって V^{4+} が V^{5+} に酸化される。この酸化されずに残った V^{4+} の量を KMnO_4 で滴定することで、酸化された V^{4+} の量を決定し、マンガンの平均価数を算出した⁹⁾。さらには、得られたLi-Mnスピネル酸化物の電気化学特性を調べるために、Li-Mnスピネル酸化物粉末:アセチレンブラック:PTFE=6:3:1の重量比の混合物で正極を作成し、金属Liを負極、プロピレンカルボネート/ジメトキシエタンの混合溶液(重量比で1/1)に、電解質 LiClO_4 を1.0Mの濃度で溶解したものを電解液として用い、室温にて定電流で充放電特性の測定を行った。その際、充電上限電圧、放電下限電圧をそれぞれ3.2Vと2.2Vとした。

3 実験結果及び考察

粉末X線回折の結果、空气中、酸素気流中、いずれの場合においても、 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 粒子粉末と水酸化リチウムは十分に反応し、400°Cという低温であるにもかかわらず、ほぼ単相のリチウムマンガンスピネル酸化物が得られた。ところで、一方、水溶液中で硫酸マンガンを水酸化アルカリで中和し、この懸濁液に空気を通気することによっても、 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ の微粒子粉末が得られるのであるが、この $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ をマンガ酸化物原料として用いて同様に水酸化リチウムと反応させた場合、未反応のマンガ酸化物が一部残存し、単相のリチウムマンガンスピネル酸化物は得られなかった。これらの事実は、マンガ酸化物原料として用いた硫酸マンガンを熱分解して作成した $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ の反応性の良さを表しているものと考えられる。この反応性の良さは、粒子粉末の粒度だけではなく、純度(特にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンなどの不純物)にも起因しているものと思われるが、現在のところ、その詳細は不明である。

空气中で焼成を行った場合、600°C以下では粉末X線回折から判断する限りにおいては単相のリチウムマンガンスピネル酸化物が得られるが、焼成温度が高くなり600°Cを越えると、リチウムマンガンスピネル酸化物以外に不純物相として Li_2MnO_3 が混在した。一方、酸素気流中で焼成を行った場合では、700°C以下では粉末X線回折から判断する限りにおいては単相のリチウムマンガンスピネル酸化物が得られ、焼成温度が700°Cを越えると、リチウムマンガンスピネル酸化物以外に不純物相として Li_2MnO_3 が現れた。

これらの得られたリチウムマンガンスピネル酸化物の格子定数は一定ではなく、焼成温度及び焼成雰囲気により大きく変化した。焼成温度及び焼成雰囲気の違いによる格子定数の変化の様子をFig.1に示した。同一の焼成雰囲気においては、焼成温度が高くなるほど格子定数は大きくなる傾向にあることが認められた。また、焼成温度が同じである場合、空气中で焼成したものの方が、酸素気流中での焼成のものよりも大きな格子定数を示すことがわかる。

以上の Li_2MnO_3 不純物相の出現及び焼成条件による格子定数の変化については、以下のように考えることができる。リチウムマンガンスピネル酸化物は、三つの端組成、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 、及び、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ で表される固溶体を形成する^{8,9)}。本研究で問題にしている端組成の一つである $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の合成を検討する際にも、この固溶体の存在を考慮しなければならない。以前に4V級の正極材料である正規組成 LiMn_2O_4 に近い組成のLi-Mnスピネル酸化物の合成の際にも、焼成温度によって格子定数が変化する現象が見られた⁹⁾。この場合は、低温ではカチオンが欠損したリチウムマンガンスピネル酸化物が生成しており、温度が高くなるほどカチオン欠損が減少し非化学量論性が小さくなり、正規組成に近づくことによるものであった。すなわち、 LiMn_2O_4 と $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ の間の固溶体が生成しているためであり、これらの非化学量論性は、焼成中の酸素ポテンシャルの変化に起因し、高温になるほど酸素ポテンシャルが減少、このため生成するリチウムマンガンスピネル酸化物中のマンガンの平均価数が低下することが原因であった。今回の端組成の $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ についても同様に、焼成中の酸素ポテンシャルの影響を考えると、焼成温度が高くなる或いは焼成雰囲気酸素気流中から空气中に変化すると、生成すべきリチウムマンガンスピネル酸化物、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 中のマンガンの平均価数が低下し、以下のような分解反応が起こるものと考えられる。

$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の分解反応によって新たに生成した $\text{Li}_{4-X}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ は、 LiMn_2O_4 と $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の間の固溶体であり、マンガンの平均価数が低いものである。平均価数が低いものほどマンガン

Fig.1 Variation of lattice constant with the calcination temperature: in static air (open circle) and in oxygen flow (closed circle).

Table 1 The average Mn valence versus the calcination conditions (temperature and atmosphere).

Calcination temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Average Mn valence (calcined in static air)	Average Mn valence (calcined in oxygen flow)
400	3.92	3.97
450	3.84	3.90
500	3.81	3.86
600	3.77	3.86
700	3.69	3.77

イオンのイオン半径が大きい、この新たに生成したリチウムマンガンスピネル酸化物、 $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ は大きな格子定数を示す。これは、Fig.1 に示した実験結果と一致している。組成分析からのマンガン平均価数を求めた結果を Table1 に示す。ところで、空气中 600 $^{\circ}\text{C}$ 以上で作製された試料においては、不純物相として混在している Li_2MnO_3 をも含めた測定である。この表からもわかるように、マンガンの平均価数は、焼成雰囲気が一の場合、焼成温度が高いほど低くなっている。また、マンガンの平均価数は、焼成温度が同一の場合、焼成時の雰囲気が酸素リッチであるほど高くなっていることがわかる。この結果は、格子定数の焼成条件による変化とよく対応しており、式(1)のリチウムマンガンスピネル酸化物の分解反応が起こっていることを支持している。ところで一方、不純物相である Li_2MnO_3 の存在に関しては、粉末 X 線回折の測定感度との兼ね合いがあり、低温では(1)の分解反応がわずかにしか進行せず、 Li_2MnO_3 の含有率が測定感度以下であった

ため、検出できなかったものと考えられる。後に述べる電気化学特性の結果と併せて、酸素気流中、400 $\sim$ 500 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での焼成においては、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 単一相が得られたものと考えられる。

これらの焼成温度、焼成雰囲気による生成物の変化は、これらの材料を用いた正極の充放電特性にも大きく影響した。400 $^{\circ}\text{C}$ 、酸素気流中で作成したリチウムマンガンスピネル酸化物 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の充放電曲線を Fig.2 に示す。充放電反応は、3V 付近の極めて狭い電圧範囲でのみ行われる、典型的な二相反応であることがわかる。Fig.3 に空气中での焼成のものについて、初期放電容量と焼成温度との関係を示した。また、Fig.4 には酸素気流中での焼成のものについて、同様に初期放電容量と焼成温度との関係を示した。初期の放電容量は、空气中での焼成のもの、酸素気流中での焼成のものどちらにおいても、焼成温度が高くなるほど小さくなった。また、焼成温度が同じである場合は、初期の放電容量は、空气中で焼成した

Fig.2 The charging and discharging curve of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ cathode using the specimen synthesized at 400 $^{\circ}\text{C}$ under oxygen flow: the charge-discharge rate of approximately C/8.

Fig.3 The discharge capacity versus the calcination temperature in static air atmosphere: open circles and triangles denotes the capacities of 1st and 5th cycle, respectively.

ものよりも、酸素気流中で焼成したものの方が大きくなった。初期放電容量は、リチウムマンガスピネル酸化物中にリチウムイオンが挿入される(リチウムイオンが空であった16c八面体サイトに挿入され、同時にその挿入サイトに近接した8a四面体サイトに存在していたリチウムイオンが、もう一つの隣接した16c八面体サイトに移動するものと考えられる)ことに伴って、四価のマンガンイオンが三価に還元される反応に対応している。このことから、リチウムマンガスピネル酸化物中のマンガンの価数が高いものほど、大きな初期放電容量が得られる。すなわち、低温、酸素気流中で焼成されたものほど、初期放電容量が大きくなったのである。

これらの焼成温度、焼成雰囲気の違いによる生成相の充放電特性への影響をまとめ、生成相の格子定数と放電容量の関係としてFig.5に示した。図中には、サイクル特性の目安として、5回目の充放電サイクルにおける放電容量も併せて示した。格子定数の小さいものほど、初期放電容量が大きいのは既に述べたとおりであるが、さらにはこれら格子定数の小さいものほど、サイクル特性も良好であることが確認された。正規組成のリチウムマンガスピネル酸化物 LiMn_2O_4 においては、通常は4V付近で生じる $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($\delta=0.0\sim1.0$) の範囲のリチウムの電気化学的な挿脱入反応が問題にされているが、3V付近で $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($\delta=1.0\sim2.0$) のリチウムの電気化学的挿脱入反応も生じることが知られている。この3V付近での電気化学的反応は、マンガンの還元反応(マンガンの平均価数が3.5価から三価)を伴っている。よく知られているように酸素八面体配位にあるマンガンの三価はヤーンテラーイオンであり、周りの酸素の配位を正八面体から大きく歪ませることでその電子軌道エネルギーを安定化させる。このため、3V付近で $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($\delta=1.0\sim2.0$) のリチウムの電気化学的挿脱入反応

Fig.4 The discharge capacity versus the calcination temperature in oxygen flow atmosphere: open circles and triangles denotes the capacities of 1st and 5th cycle, respectively.

には、非常に大きなスピネル格子の変形を伴う。このため、3Vでの充放電反応では、その可逆性が劣化し、良好なサイクル特性が得られない。この正規組成のリチウムマンガスピネル酸化物 LiMn_2O_4 との類推から、 $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_{5+x}\text{O}_{12}$ の3V領域での充放電サイクルの特性劣化には、ヤーンテラー効果が関与していることが考えられる。初期状態において、マンガンの価数が低くなっている、すなわち x が大きく、格子定数の大きいものほど、放電の末期に三価のマンガンイオンが増加するため、大きな格子変形を起こしやすく、そのため、サイクル可逆性が低下するものと考えている。

以上から、格子定数が小さく、マンガンの価数ができる限り四価に近いもの、すなわち、端組成 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ に近いリチウムマンガスピネル酸化物ほど、3V領域で大きな初期放電容量を有しており、しかも、良好なサイクル特性を示すものであることがわかった。また、このような端組成 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ に近いリチウムマンガスピネル酸化物を作成するに関しては、酸素ポテンシャルの高い条件である酸素気流中で、しかも、可能な限り低温で合成することが好ましいことがわかった。低温合成のためには、反応性の高いマンガン酸化物原料を用いることが重要であり、この意味から本研究で採用した蓚酸マンガンの熱分解にて作成した $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ が有用であることが示唆された。

4 結 言

蓚酸マンガンの熱分解にて作成した $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ を用いて、リチウムマンガスピネル酸化物 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の合成を検討した。

Fig.5 The relationship between the discharge capacity and the lattice constant: open circles and triangles denotes the capacities of 1st and 5th cycle for the specimen prepared in static air, respectively. Closed circles and triangles denotes the capacities of 1st and 5th cycle for the specimen synthesized under oxygen flow, respectively.

- (1) 得られたリチウムマンガンスピネル酸化物の格子定数は、焼成温度、焼成雰囲気により変化した。高温で酸素ポテンシャルの低いもののほど格子定数は大きくなった。
- (2) 格子定数の小さなリチウムマンガンスピネル酸化物を用いるほど、3V領域で大きな放電容量及び良好な充放電サイクル特性が得られた。
- (3) 3V用の正極材料であるリチウムマンガンスピネル酸化物 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ を得るためには、低温、高酸素分圧下での合成が適している。反応性の高いマンガン酸化物原料である、蓚酸マンガンの熱分解にて作成された $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ を用いることの有用性が確認された。

文 献

- 1) K.Mizushima, P.C.Jones, P.J.Wisemann and J.B.Goodenough: " Li_zCoO_2 ($0 < z < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density", *Mater. Res. Bull.*, **15**(1980)783-789.
- 2) M.Broussely, F.Perton, J.Labat, R.J.Staniewicz and A.Romero: " $\text{Li}/\text{Li}_x\text{NiO}_2$ and $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ Rechargeable Systems: Comparative Study and Performance of Practical Cells", *J. Power Sources*, **43-44**(1993)209-216.
- 3) P.G.Bruce, A.Lisowska-Oleisiak, M.I.Saidi and C.Vincent: "Vacancy Diffusion in the Intercalation Electrode $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ ", *Solid State Ionics*, **57**(1992)353-358.
- 4) J.M.Tarascon, W.R.McKinnon, F.Coowar, T.N.Browmer, G.Amatucci and D.Guyomard: "Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn_2O_4 ", *J. Electrochem. Soc.*, **141**(1994)1421-1431.
- 5) A.Rougier, I.Saadoune, P.Gravereau, P.William and C.Delmas: "Effects of Cobalt Substitution on Cationic Distribution in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ Electrode Materials", *Solid State Ionics*, **90**(1996)83-90.
- 6) P.Barboux, J.M.Tarascon and F.K.Shokoohi: "The Uses of Acetates as Precursors for the Low-Temperature Synthesis of LiMn_2O_4 and LiCoO_2 Intercalation Compounds", *J. Solid State Chem.*, **94**(1991)185-196.
- 7) Y.Xia, H.Takeshige, H.Noguchi and M.Yoshio: "Studies on an Li-Mn-O Spinel System (obtained by melt-impregnation) as a Cathode for 4V Lithium Batteries: Part 1. Synthesis and Electrochemical Behaviour of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ", *J. Power Sources*, **56**(1995)61-67.
- 8) M.M.Thackeray, M.F.Mansuetto, D.W.Dees and D.R.Visser: "The Thermal Stability of Lithium-Manganese Oxide Spinel Phases", *Mater. Res. Bull.*, **31**(1996)133-140.
- 9) C.Masquelier, M.Tabuchi, K.Ado, R.Kanno, Y.Kobayashi, Y.Maki, O.Nakamura and J.B.Goodenough: "Chemical and Magnetic Characterization of Spinel Materials in the LiMn_2O_4 - $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ System", *J. Solid State Chem.*, **123**(1996)255-266.
- 10) Y.Xia and M.Yoshio: "Optimization of Spinel $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ as a 4V Li-cell Cathode in terms of a Li-Mn-O Phase Diagram", *J. Electrochem. Soc.*, **144**(12)(1997)4186-4194.
- 11) Y.Gao and J.R.Dunn: "Correlation Between the Growth of the 3.3V Discharge Plateau and Capacity Fading in $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Materials", *Solid State Ionics*, **84**(1996)33-40.
- 12) P.Strobel, F.Le Cras, L.Seguine, M.Anne and J.M.Tarascon: "Oxygen Non-stoichiometry in Li-Mn-O Spinel Oxides: A Powder Neutron Diffraction Study", *J. Solid State Chem.*, **135**(1998)132-139.
- 13) R.Kanno, A.Kondo, M.Yonemura, R.Gover, Y.Kawamoto, M.Tabuchi, T.Kamiyama, F.Izumi, C.Masquelier and G.Rousse: "The Relationships between Phases and Structures of Lithium Manganese Spinel", *J. Power Sources*, **81-82**(1999)542-546.
- 14) T.Nakamura and A.Kajiyama: "Synthesis of Li-Mn Spinel Oxide using Mn_2O_3 Particles", *Solid State Ionics*, **124**(1999)45-52.