

論文の内容の要旨

論文題目「スピネル型 LiMn_2O_4 のストイキオメトリーとリチウム脱挿入挙動の低温異常」

氏名 安彦 泰進

1. 緒言

リチウムマンガンスピネル(LiMn_2O_4)或いはこの周辺の化合物は、安全性の高いリチウムイオン二次電池の、 LiCoO_2 や LiNiO_2 に替わる安価な 4V 級正極用材料として注目され、実用から基礎に至るまで非常に多くの研究がこれまでに為されている。

このホスト・ゲスト系($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)は、3つの明瞭な変曲点を持つ特徴ある電位 (ϕ)-組成(x)曲線プロファイルを示す。Fig.1 (実線) は室温における OCV 曲線の典型例である。この図において、 $x < 0.4$ の領域ではスピネルともう一つの立方晶相が共存するが、 $x > 0.4$ ではスピネル型の単一相である。単一相領域にある $x=0.5$ 近傍の領域で何故 OCV が急峻になるかについては、従来、ダイヤモンド型配列を取る $8a$ 位置にある Li イオンの規則化によるものと理解されてきた。Dahn ら¹⁾は、格子ガス模型を用いて平均場近似による計算を行い、最近接 Li 間の反発相互作用を 37meV 、第二近接の引力を -5meV とすると、 $x=0.5$ 近傍に規則相が出現し、OCV プロファイルを説明できるとしている。

つまり、これは $x=0.5$ 近傍は室温において既に規則相であるという立場である。一方、Kudo ら²⁾は Bethe 近似と等価な配置エントロピーや1次元格子のそれから拡張される近似エントロピーを用いて不規則相中の Li の化学ポテンシャルを計算し、プロファイルの特徴が再現できることを示した (Fig.1, 破線)。特に、後者のエントロピーを用い、最近接 Li の反発を 48 meV とした場合のシミュレーションは実際の曲線とよく一致する。これを受け入れるのは、室温 (298 K) では x の全領域にわたって未だ不規則相のままであるという立場である。

本研究は、このように議論の多い電位組成関係の本質について、よりよい理解を得ることを目的として行った。そのため、特に低温での OCV プロファイルの温度依存性を精密に観測した。また、その結果、観測されたプロファイルの低温異常とこの化合物の化学量論性の関係についても詳しく調べた。

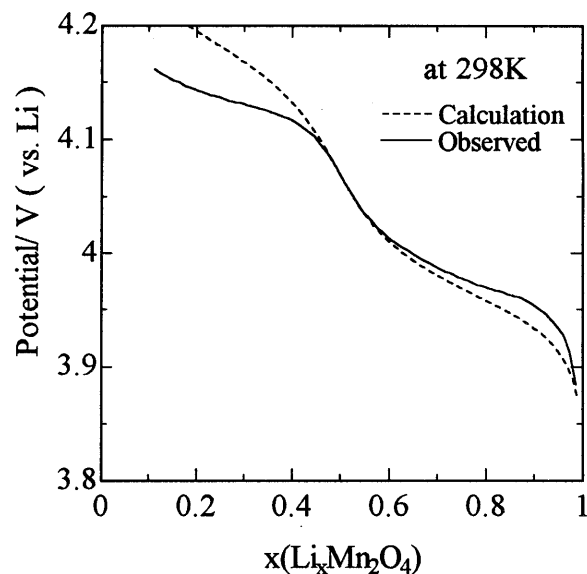


Fig.1 Composition of a reported experimental ϕ - x relationship of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and theoretical one. The theoretical curve calculated using $C=4$ (corresponding to the diamond lattice), $u=J/kT=1.86$ and $E_s=4.17$ eV.

2.実験

試料は固相反応により次の様に合成した。Li と Mn が所定のモル比となる様に Li_2CO_3 及び MnCO_3 を精秤し、よく混合した後 550°C で 40 時間仮焼する。更に 750°C で 24 時間焼成、自然放冷後粉碎し再び 750°C で 48 時間焼成したものを液体窒素中で急冷、試料 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($y=0-0.05$) を得た。Li 不足型の試料 $\text{Li}_{1-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < y \leq 0.05$) も同様に合成した。粉末 XRD 測定の結果、いずれの試料も合成直後の室温下 ($T=298\text{K}$) ではスピネル型立方晶の単一相が得られていることを確認した。更に、各試料について酸化還元滴定によりマンガン平均酸化数の決定を実行した。

正規組成に近い LiMn_2O_4 化合物は、室温直下で Jahn-Teller 構造相転移を起こすことが知られている。本研究での各試料の構造相転移は DSC により $223-323\text{K}$ の温度範囲で観測した。測定に際しては試料粉末約 10mg を Al セルに封入し、空气中、 $5\text{K}/\text{min}$ の速度で昇降温走査した。

ϕ - x 曲線の測定には $1\text{M LiClO}_4/\text{Propylene Carbonate}$ 溶液を電解質とする三電極セルを利用し、参照極・対極には Li 金属をニッケル網に圧着して使用した。試料電極は LiMn_2O_4 、アセチレンブラック (導電助剤)、テフロン (Polytetrafluoroethylene, 結着剤) を重量比として $7:3:0.5$ の割合で混合、所定の圧力を加えることにより直径 13mm のペレット状とし、これをニッケル網で挟み込んだものである。ここで正極中に含有される正味の LiMn_2O_4 試料は約 70mg となっている。

ϕ - x 曲線は三電極セル中、一定電流下で Li を引き抜きながら観測した。ここでの電流密度は $0.428\text{mA}/\text{g-LiMn}_2\text{O}_4$ と小さく、濃度分極は無視し得ることを確認している。更に三電極セルは Peltier 式小型電子恒温槽に入れることで温度を $\pm 0.1\text{K}$ の精度により $-20\sim 25^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。

3. 結果及び考察

3-1. 電位曲線の低温異常

Fig.2 に、各温度条件下で測定した電位曲線を示す。278 K 付近でプロファイルは一変し、それ以下の温度では $x=0.5$ の勾配がほとんど階段状になるとともに、 $x=0.7$ 付近に新たなステップが生じる。このような電位曲線の低温異常は、本研究により初めて見出されたものである。

これより、 $T \leq 278\text{K}$ では相 I, II, III が存在し、電位平坦部はそれぞれの 2 相共存領域に相当すると考えられる (Fig.3)。つまり、 $x=0.5$ に Li の ZnS 型規則相が出現し、更に $x=0.7$ 近傍に新たな相が形成されると見られる。これらのうち前者は、室温下で $x=0.5$ 近傍領域が不規則相であるとすれば、より低温での規則不規則転移の発現が予想されることから、この仮定に見合ったものとなっている。

一方、 $x=0.7$ 近傍の相の帰属については幾つかの可能性はある。これが Li の規則相形成によるものでないとするならば、正規組成 (LiMn_2O_4) に近いスピネル型リチウムマンガン酸化物は室温直下で Jahn-Teller 構造相転移 (立方晶 \leftrightarrow 斜方晶) を起こすことが知られているので、これとの関連が特に問題となる。Fig.4 において、相 I を Jahn-Teller 歪みを発生した低温斜方晶相とすれば、相 II は Li の引き抜きにより歪みの解消した立方晶相と見ることが出来る。この仮定を検証するために、量論比の異なる試料を合成し、Jahn-Teller 構造相転移の有無と電位曲線の低温異常の有無との関連について調べた。

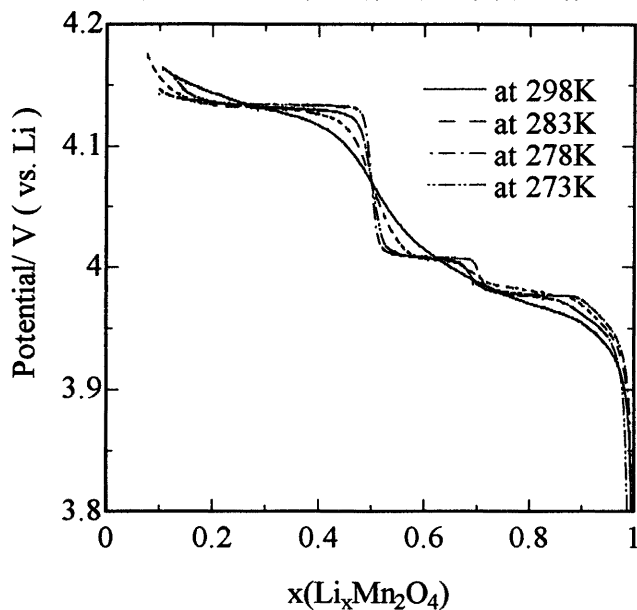


Fig.2
Temperature dependence of
 ϕ -x curves of stoichiometric LiMn_2O_4 .

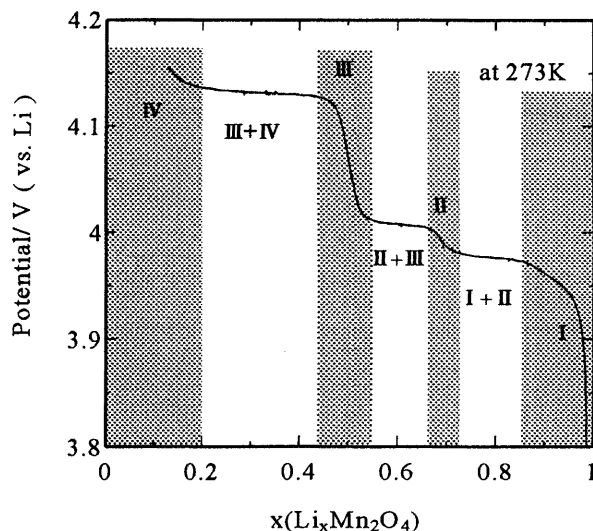


Fig.3
Potential-Composition curve observed at 273K and
its relation to likely phases (I, II, III and IV).

3-2. 電位曲線の低温異常と Jahn-Teller 構造相転移

Table 1 は合成した各試料のキャラクタリゼーションの結果である。リチウム過剰型試料の価数は $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$) を仮定して計算される値とほぼ一致する。リチウム不足型試料の価数はやや不規則ではあるが、 y' の増加に伴い減少する傾向が見える。また、格子定数も y' と共に大きくなる。従って、 $\text{Li}_{1-y'}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と書くよりは $\text{LiMn}_\delta\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($\delta = 2 - y' / (y')$) と表す方が適当である。更に、これらのリチウム不足型

試料では、酸素の解離を伴う結晶構造の緩やかな経時的変化が存在することを確認した。

Table 1 The lattice parameters, average manganese valences and the total manganese contents of the samples.

Sample		Lattice parameter (Å)	Average Mn valence	Total Mn contents ($\times 10^{-5}$ mol/mg)
Li-deficient samples	$\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_4$	8.2633(42)	+3.393(3)	1.120(1)
	$\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_2\text{O}_4$	8.2501(30)	+3.424(3)	1.098(1)
	$\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_2\text{O}_4$	8.2484(44)	+3.498(2)	1.100(1)
Stoichiometric sample	LiMn_2O_4	8.2430(44)	+3.503(3)	1.110(1)
Li-excess samples	$\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$	8.2378(32)	+3.509(3)	1.099(1)
	$\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$	8.2368(51)	+3.547(3)	1.070(1)
	$\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	8.2346(21)	+3.557(7)	1.091(3)

Jahn-Teller 構造相転移は潜熱を伴う一次相転移であり、DSC によりその追跡が可能である。Fig.4 は正規組成試料についての測定結果であるが、1 次相転移を示す明瞭なピークが見られ、昇温ピークのオンセット (T_c) は約 300 K、ヒステリシス幅は約 10 K となっている。この Jahn-Teller 構造相転移の発現の有無は試料の化学量論比に非常に敏感であり、正規組成より僅かに外れたものの測定結果ではピークの発生が見られない。

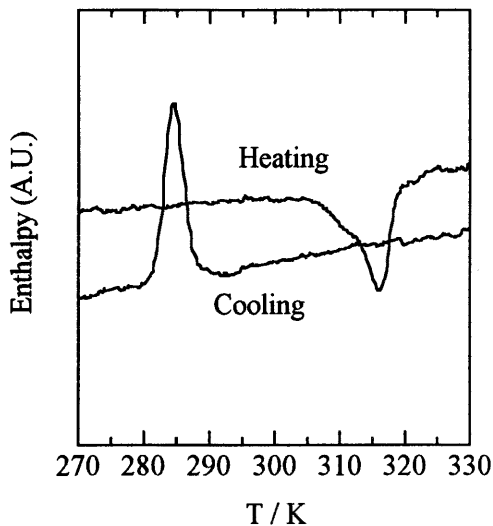


Fig.4
DSC curves observed
with stoichiometric LiMn_2O_4 .

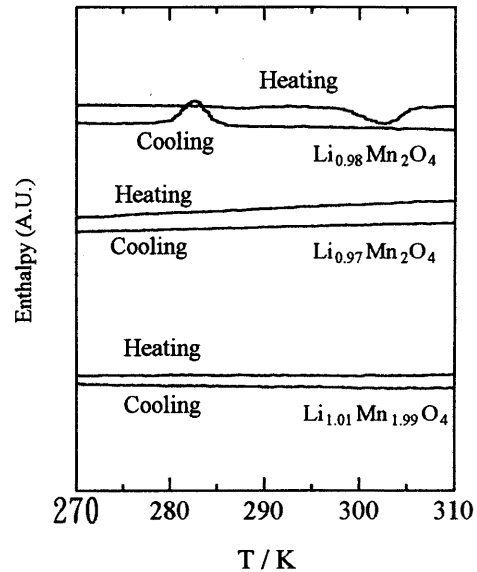


Fig.5
DSC curves observed with some nonstoichiometric samples.

Table 2 は各試料での Jahn-Teller 構造相転移と、電位曲線での低温異常の有無を比較したものである。この結果では、表中のリチウム不足型試料はいずれも電位曲線の低温異常を呈するが、Jahn-Teller 構造相転移が観測されたのは、それらのうち最も正規組成に近い 1 つ ($y=0.02$) だけである。一方でリチウム過剰型試料ではそれらの 1 つだけが電位曲線の低温異常を示すが、この試料は Jahn-Teller 構造相転移を示さない。このことから Jahn-Teller 構造相転移と低温異常の有無は対応していないことが分かる。よって、 ϕ -x 曲線の低温異常現象 ($x=0.7$) の原因を Jahn-Teller 構造相転移に求めることはできない。

Table 2 The relation between Jahn-Teller phase transition and anomaly of ϕ -x curves at 273K.
(○: existing, and △: not existing.)

Sample		Existence of DSC peaks	Low temperature anomaly
Li-deficient samples	$\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_4$	△	○
	$\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_2\text{O}_4$	△	○
	$\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_2\text{O}_4$	○ ($T_C=295\text{K}$)	○
Stoichiometric sample	LiMn_2O_4	○ ($T_C=300\text{K}$)	○
Li-excess samples	$\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$	△	○
	$\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$	△	△
	$\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	△	△

以上より、 ϕ -x 曲線の低温異常(x=0.7)は、別の要因で起こっていることになる。但し、Li の配列の規則化によるものとする考えでは、x=0.7 に出現するステップはじかには説明し得ない。

ここで、例えばマンガン格子における価数の規則配列等が原因として考えられる。実際に、スピネル型の 16d サイトを占める Mn の一部を Cr で置換した試料 ($\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$) では、置換量 y の増加に伴ない徐々に x=0.7 に出現するステップが減衰し、最終的に消滅することが確認されることから、マンガン格子の状態が強く関与していると予想される。

今後、この低温異常現象の解明に関しては規則相のより直接的な観測が望まれる。

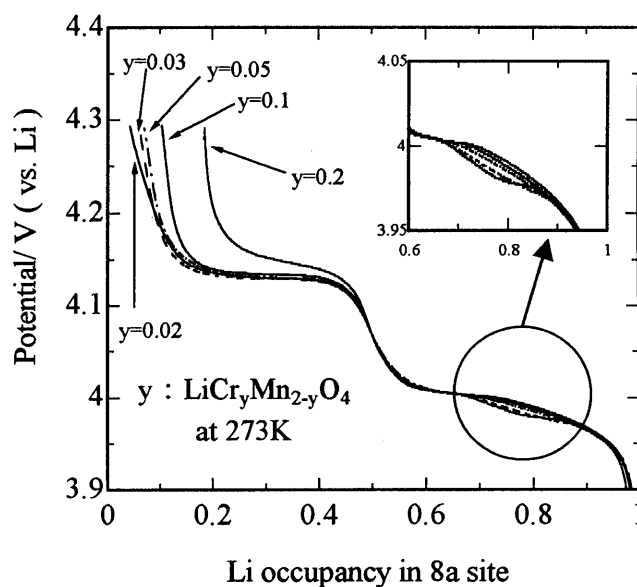


Fig.6 Potential-composition curves for $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ samples ($0.02 \leq y \leq 0.2$) at 273K.

【参考文献】

- 1) Y.Gao, J.N.Reimers and J.R.Dahn, *Phys.Rev.*, B54, 3878 (1996)
- 2) T.Kudo and M.Hibino, *Electrochimica Acta*, 43, 781-789 (1998)