

Li 系複合酸化物の構造解析

石川芳光
樋口眞次

Structure Analysis of Some Li-Metal Double Oxides

Yoshimitsu ISHIKAWA
Shinji HIGUCHI

X-ray structure analyses have been carried out for LiNiO_2 and $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, which are promising as positive electrode material for lithium ion battery. LiNiO_2 was found to undergo decomposition under X-ray irradiation, but its mode of decomposition was dependent on the source of LiNiO_2 . LiNiO_2 synthesized from Ni(OH)_2 decomposed to Ni(OH)_2 and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, while LiNiO_2 synthesized from NiO decomposed to produce no definite crystalline substance as shown by X-ray diffraction analysis. Detailed crystal structure analysis was made for $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ of different Li:Mn ratios by the Rietveld method and, based on the results obtained, the relation between the crystal structure and property of positive electrode materials has been discussed. The mechanism of Li^+ ion elimination reaction was investigated from the change of XRD peak position and width. The difference of XRD patterns between the fast and the slow deteriorating positive electrode materials was examined and new peaks generated from the fast deteriorating samples were observed. The relation between the XRD peak width and tetragonal strain related to the Jahn-Teller transition has been investigated and, based on the analysis, the relation between the crystal structure and property of positive electrode materials has been discussed again.

1. はじめに

リチウムイオン電池は、パソコンや携帯電話向けの充電可能な二次電池として需要が急増しており、また今後の市場の大きな成長も見込まれ、大きな注目を集めている。この電池は、正極にLiを含む複合酸化物、負極にカーボンを用い、電極液には3~4 Vの電圧でも電解しない非水系の有機溶媒とLiイオンを含む電解質が用いられている。

現在実用化されているリチウムイオン電池には、いくつかの問題点がある。一つは価格が高いこと、もう一つは周辺回路の設計が複雑なことである。¹⁾ 例えば

正極物質には、安定性などの点から主に LiCoO_2 が用いられている。しかしCo金属は高価であり、²⁾ 低コスト化のために他の金属を用いることが検討されており、 LiCoO_2 と結晶構造が同じである LiNiO_2 、スピネル構造の LiMn_2O_4 が有望視されている。^{2), 3)}

LiNiO_2 は実効容量 $150\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ が達成されているが、同じ結晶構造の LiCoO_2 にはない充放電時の相転移があり、²⁾ 電池の長寿命化の妨げになっている。また経時劣化が報告されており、電池として用いる際に劣化が起きると長寿命化の妨げとなる。 LiMn_2O_4 は原料がより安価で最も有望視されているが、現在の実効容量は $120\sim 130\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ で不十分である。電

池内ではこれらの化合物は電解液中に浸っており、結晶構造の骨格を保持したままLiイオンが脱離と挿入をくりかえす。電池特性と結晶構造に相関をがあることはこのことからも予想されるので、正極材料の特性向上には、上記の不利な点について結晶構造からの解明は重要である。

これらの複合酸化物の結晶構造は、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 が $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造⁴⁾、 LiMn_2O_4 がスピネル構造⁵⁾であることは広く知られている。特性向上、劣化対策のために、合成条件の異なる試料の比較、様々な条件により電池特性が劣化した試料の比較において、上記の構造からのずれが問題になると考えられる。特にLiイオンの挙動は問題となるであろう。しかしそれを解析する場合、Liの原子番号が3と小さく（さらにイオン化していれば電子は2個存在するだけである。）、X線の原子散乱因子が小さいために、粉末X線回折(X-ray Diffraction, XRD)による構造解析ではLiサイトを直接決定するのが難しいという問題がある。Liに関しては高分解能NMR(Nuclear Magnetic Resonance)による解析が行われており、⁶⁾これが構造解析の武器になるが、直接構造を決定するものではなく、また試料によっては共鳴線が観測されない場合もある。また中性子回折を用いたLiを含む化合物の構造解析が行われているが、⁷⁾中性子回折の実験には原子炉が必要であり、マシンタイムの問題から合成条件などの異なったいくつもの試料の解析を自由に行える状況はない。

リチウムイオン電池の正極材料の開発では、電池特性と結晶構造の関係を議論するが、このために構造解析の方法を確立しておくことは重要なことである。しかし現在この点について充分な検討がなされているとは言えない状況にある。

本研究はLiを含む化合物における結晶構造解析の方法を検討し、Li系複合酸化物の構造解析を行い、電池特性と結晶構造の相関を調べることを目標として行った。

2. 実験

LiNiO_2 は、Li原料と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、または NiO を所定の量論比で混合し、焼成したものを用いた。また $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ は、Li原料とMnの酸化物とを混合比を変化させ、焼成したものである。

XRDの測定条件は以下の通りである。RAD-RB(リガク製)、 $\text{CuK}\alpha$ 線、50kV、200mA、グラファイト湾曲モノクロメータ使用、 $\theta - 2\theta$ ステップスキャ

ン、測定範囲 $5 \leq 2\theta < 100^\circ$ 、3秒測定。

結晶構造からXRDパターンのシミュレーションは、PC上でPowder Cell⁸⁾を用いて行った。実測したXRDパターンのRietveld解析にはFAT-Rietan ver.92⁹⁾を用いた。

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)の測定は、粉末試料をプレスしてペレット状にし、ESCA 5400MC(Perkin Elmer製)により測定した。測定の際に照射したX線は $\text{MgK}\alpha$ である。

3. 結果と考察

[1] LiNiO_2 のX線照射損傷

はじめに記したとおり、Liを含む化合物の構造解析には、XRDパターンの微細な変化を検討する必要がある。この目的で、XRDの積算測定を行った。この際各測定ごとに強度の大きな変化があれば、X線で結晶が損傷を受けていることになり、積算すること自体が無意味である。この確認のために回折ピークの強度変化を調べた。

リチウムイオン電池の正極物質である LiNiO_2 、 LoCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 について、XRD積算測定を行い、その時の各測定ごとのピーク強度変化をプロットした。これをFig. 1に示した。 LiNiO_2 以外の試料においては、XRDピーク強度に変化は現れていない（例外的に、 LiMn_2O_4 の積算30回目以降に試料落下に基づく強度低下が認められた。）。しかし、 LiNiO_2 ではXRD積算回数の増加に従い、すなわちX線照射時間が長くなるに従いピーク強度が減少している。また 18.80° (003ピーク)と 44.44° (014ピーク)の強度変化を比較すると、 44.44° の変化の方が大きかった。

X線照射によるピーク強度の減少は、有機物においてはよく見られ（生体物質で顕著であることは特に知られている）、たとえば四軸回折計による測定では「標準ピーク」として比較的強いピークの強度を定期的に測定するようになっている。高角の方が強度の減少が大きいことはX線結晶解析の教科書¹⁰⁾にも照射損傷として記してあり、今回の測定結果もこれに相当すると考えられる。

この照射損傷の詳細を調べるために、各測定でのプロファイルの変化を比較した。 LiNiO_2 003プロファイル形状を比較したのがFig. 2である。ピークの高さは下がっているが、半価幅には変化がない。これは少なくともc軸方向について残存する結晶格子の乱れに

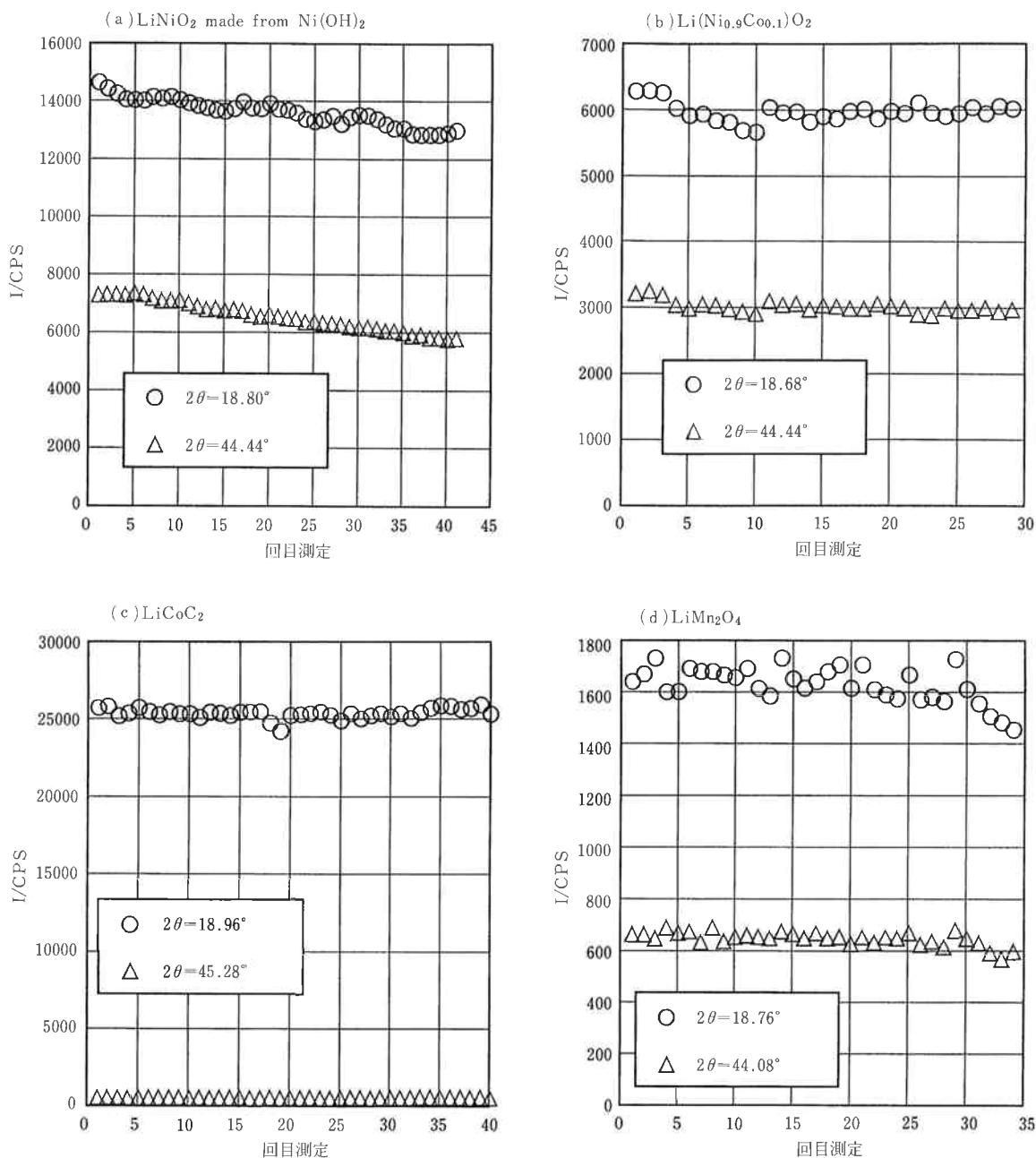


Fig. 1 The change of intensity as integration of XRD patterns.

変化がないことを意味する。18.9°には新たに $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のピークが生じている。詳細に調べると、このピーク強度は積算31回目で上昇が飽和していた。このことから、 LiNiO_2 がX線照射で分解し、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が生じ、その生成は途中で停止することが判った。40回目の積算測定まで LiNiO_2 のピーク強度の減少は観測されることから、分解の機構が途中から変化することが示唆される。また積算40回目のXRDパターンで $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 由

來のピーク強度を比較すると、18.9°の001ピークだけが1000CPS以上と非常に強く、これ以外のピークは100CPS程度であるので、生成した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 結晶は001配向している可能性が高い。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の結晶構造はOHイオンの六方最密パッキングの八面体の隙間にNiイオンが一層おきに入った層状構造であるためこの様に001配向した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が生成するものと考えられる。

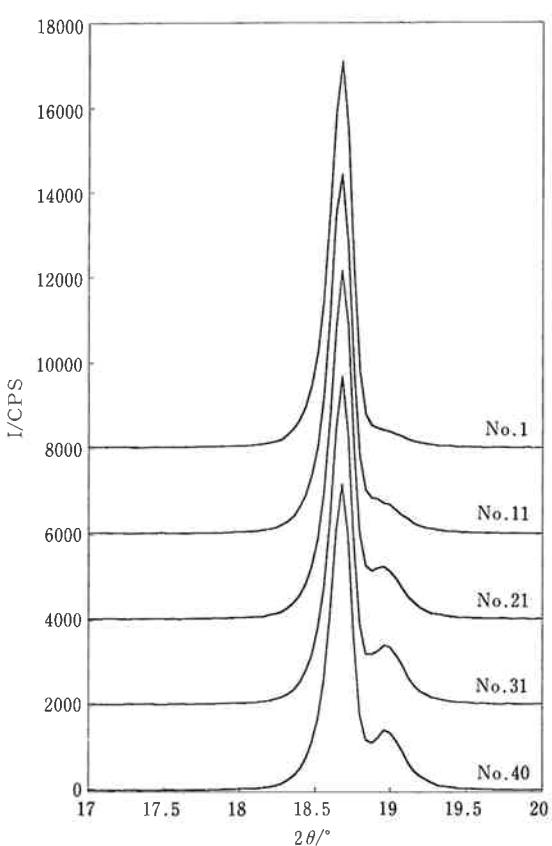


Fig. 2 The change of XRD 111 peak profile of LiNiO_2 made from $\text{Ni}(\text{OH})_2$ as integration of XRD patterns.

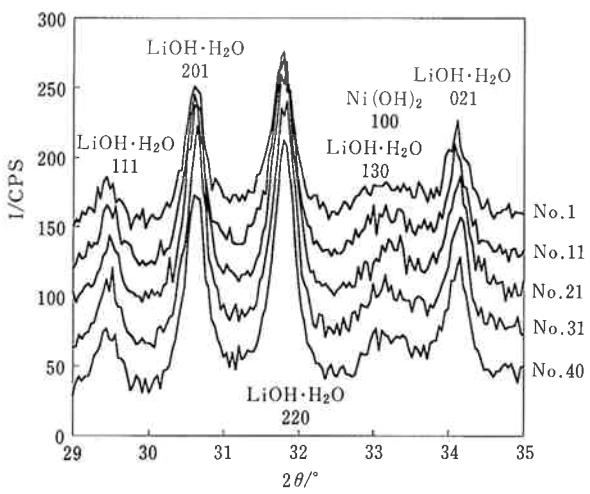


Fig. 3 The change of XRD profile of 29 to 35° range of LiNiO_2 made from $\text{Ni}(\text{OH})_2$ as integration of XRD patterns.

同様に29~35°のプロファイル形状変化をFig. 3に示す。ここには LiNiO_2 由来のピークは存在しない。この部分に出現するピークの帰属は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ である。 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ のピーク強度も $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 同様積算を重ねることに上昇しているが、積算31回目で飽和していた。このことから LiNiO_2 が分解して $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が生成すること、その反応は30回目の積算で停止し、その後は別の機構で LiNiO_2 の分解が進んでいくことが判った。

これまでの測定に用いた LiNiO_2 は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を出発物質に用いたものである。 LiNiO_2 の合成の際に NiO を用いた試料についても積算測定の回折ピーク強度変化を調べた。Fig. 4に111ピークのプロファイル形状変化を示す、積算によりピーク強度は低下しているが、18.9°の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のピークは観測されない。また29~35°のプロファイルに変化はなく、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の生成は見られない。このことから、原料が NiO である LiNiO_2 においてもX線照射損傷は認められるが、分解による $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の生成は見られなかった。合成の出発物質による挙動の相違の原因とし

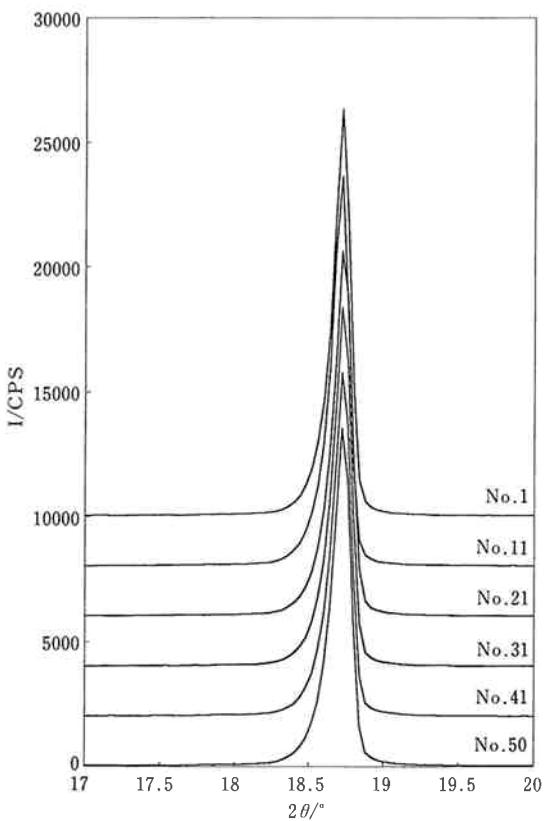


Fig. 4 The change of XRD 111 peak profile of LiNiO_2 made from NiO as integration of XRD patterns.

て、①結晶子サイズの相違、②結晶内部の格子不整(欠陥)量の相違、③結晶の配向の相違、④Liの存在サイトの僅かな相違、⑤結晶中に含まれる僅かな不純物量の相違、などが考えられるが、詳細は現在のところ不明である。原料にNi(OH)₂を使用した場合LiNiO₂の生成反応でH₂Oが生じるので、これが結晶中に不純物として入っていることが原因の一つであるとも考えられる。LiNiO₂のX線(=強力光)照射による分解そのものはこの物質の特徴であると考えられ、LiCoO₂やLi(Ni_{0.9}Co_{0.1})O₂で起こっていないことから、空気中でのLiNiO₂の不安定性とも関係があるものと思われ、興味深い事実である。

[2] 仕込みLi:Mn比を変化させた

Li_xMn₂O₄の構造解析

LiMn₂O₄ははじめに記したとおりスピネル構造であるが、実際に電池として用いられる場合はスピネル

構造を保ったままLiイオンが脱離／挿入を繰り返す。これはLiの量を変化させた場合には電池の容量を大きくできる可能性があることを意味する。¹¹⁾ 様々なLi:Mn比での結晶構造、またLiサイトの相違は、電池容量と結晶構造の関係を探る上で重要であると考えられる。仕込み組成が2 Li/Mn=0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6の試料(これらを2 Li/Mn=xとして便宜的に“Li_xMn₂O₄”と記す)に関して粉末XRDパターンを測定し、粉末XRDパターンから結晶構造を決定するRietveld法による解析を行い、構造と電池としての特性の関係を探った。

(1) XRDパターンのシミュレーション

スピネル構造(立方晶、空間群Fd³m)においてLiサイト(Wyckoff記法で「8aサイト」)とMnサイト(同「16dサイト」)の原子存在量を変化させた場合、また酸素イオン間の空サイト(同「8bサイト」)

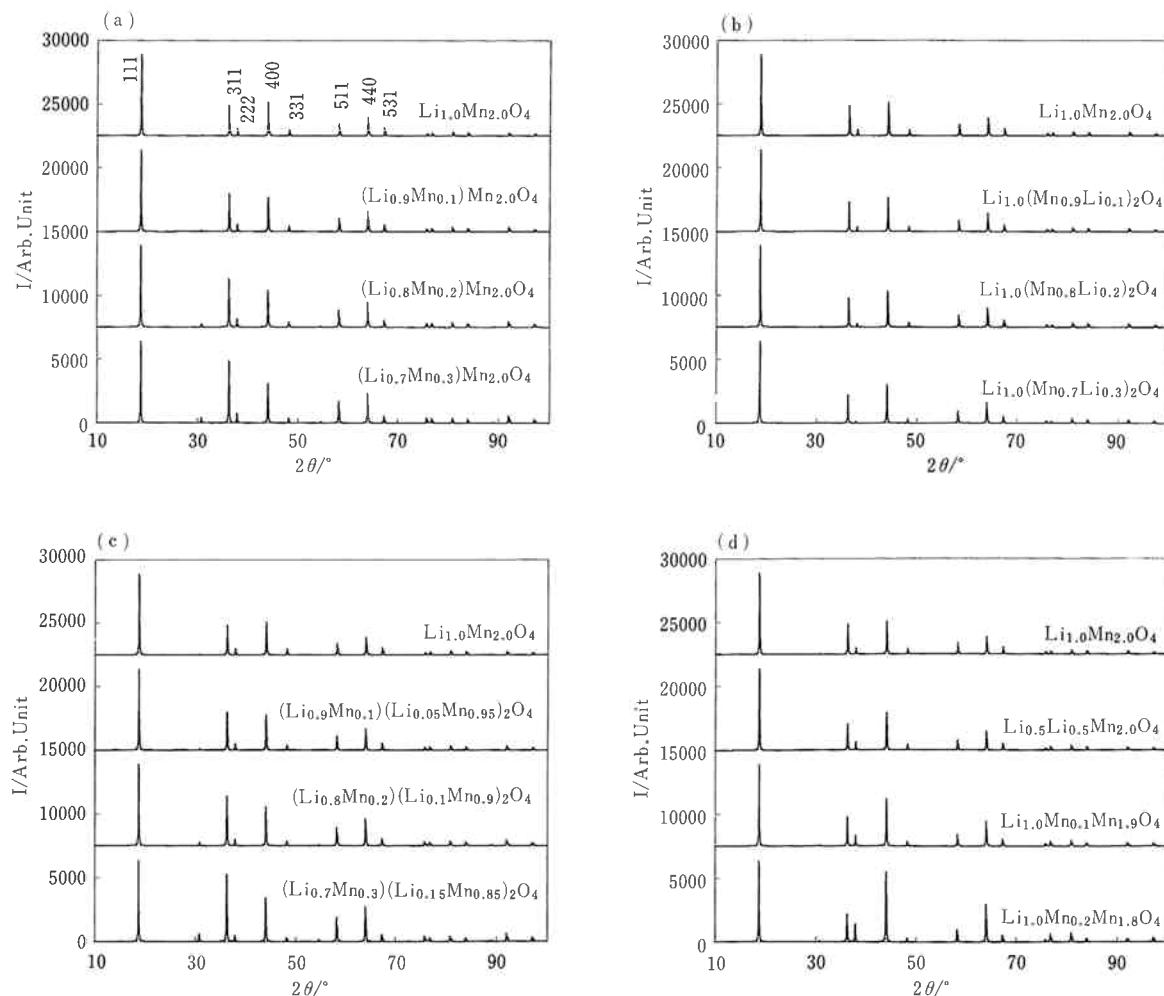


Fig. 5 XRD patterns calculated from some site occupation models.

に原子が挿入された場合、のXRDパターンの変化をシミュレーションし、Li原子のXRDによる検出の可能性を探り、またXRDパターンの各ピーク強度が構造の僅かな変化で実際にどのように変化するのかを調べた。

- (a) 8 a サイトのLiをLi+Mnに置換した場合
- (b) 16 d サイトのMnをMn+Liに置換した場合
- (c) 2 Li/Mn=1.0の比はそのままにし、8 a サイトのLiと16 d サイトのMnを部分的に置換した場合
- (d) 空サイトの8 b サイトにLiまたはMn原子を挿入した場合

以上の様に構造を変化させた場合のXRDのシミュレーションパターンをFig. 5に示す。それぞれもとのスピネル LiMn_2O_4 構造⁶⁾から格子定数と酸素原子の位置は変化させずにおき、8 a サイトと16 d サイト、またd の場合は8 b サイトのみを変化させた。またFig. 5 aにはピークの指標も記した。

Fig. 5を比較すると、111、311、400のピーク強度比に相違が現れており、構造変化が(a)～(d)の場合はXRDによる区別は可能であると予想される。実測のXRDパターンをFig. 5と比較することにより構造の変化を知ることができるはずである。

(2) $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$) のRietveld解析

仕込み時のLi/Mn比を変化させた試料のXRDパターン（測定パターン）をFig. 6に示す（以下この節では $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を“LI6”などと記す）。

LI6、LI8ではスピネル構造のピーク以外にもピークが出現しており、二つ以上の結晶相の混合物である。指数付けの結果スピネル相以外に Mn_2O_3 が含まれていることが判った。LI10～LI16ではスピネル構造のピーク以外のピークは存在しないので、基本的な構造はスピネルである。LI10からLI16への変化はFig. 5と比較するとLi量の増えた場合のbのパターンに似ており、16 d サイトのMnがLiに置き換わったものと予想された。

Rietveld解析において構造の最適化は以下の様に行なった。

- 1) 基本構造である立方晶のスピネル構造は崩さない。
- 2) 8 a サイトにLi、16 d にMnを入れ、各サイトのLi、Mn原子による占有率gを変化させ最適化する。この時、 $g > 1$ なら $\text{Li}+\text{Mn}=1.0$ として8 a サイトにMnが混入しているものとする。

3) 16 d サイトについては、

①欠損がある ② $\text{Li}+\text{Mn}$ となっている、のどちらでも $g < 1$ となる。解析では両方を考慮して行い、結果の妥当性を別に考慮する。

$x > 1$ については上述のシミュレーションの結果をもとに $\text{Li}+\text{Mn}=1.0$ として16 d サイトにLiが混入しているとして解析を行う。

4) B （等方性熱振動パラメータ）、 g は相関が強く同時に最適化はできないので、交互にパラメータを最適化する。

実際にRietveld解析を行った結果をTable 1に示す。この値による $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ それぞれの組成は、

$$x < 1.0 \quad (\text{Li}_{1-\alpha}\text{Mn}_\alpha)\text{Mn}_{2-\beta}\text{O}_4 + \gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$$

$$x = 1.0 \quad (\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{Mn}_2\text{O}_4$$

$$x > 1.0 \quad (\text{Li}_{1-\alpha}\text{Mn}_\alpha)(\text{Mn}_{1-\beta}\text{Li}_\beta)_2\text{O}_4,$$

ただし $\alpha \ll \beta$

であった。LI10からLI6へとLi量が減少するとスピネル LiMn_2O_4 に加え $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ が副生成物として生じ、LI10からLI16への変化はMnサイトがLiに置き換わることでLi:Mn比の変化を吸収している。仕込み2 Li/Mn比が1より大きいLi-Mn複合酸化物では、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ という相が知られており、¹²⁾ 構造解析も行われている。これによると $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ はスピネル構造で16 d サイトのMnがLiに置換されている。これは今回の結果と一致する。

格子定数の変化をFig. 7(c)に示した。LI10からLI16とLi量を増やすにつれ格子が収縮していくのは、①イオン半径が大きいMnがイオン半径が小さいLiと置換したため、②Mn原子のうちの Mn^{3+} の割合が減

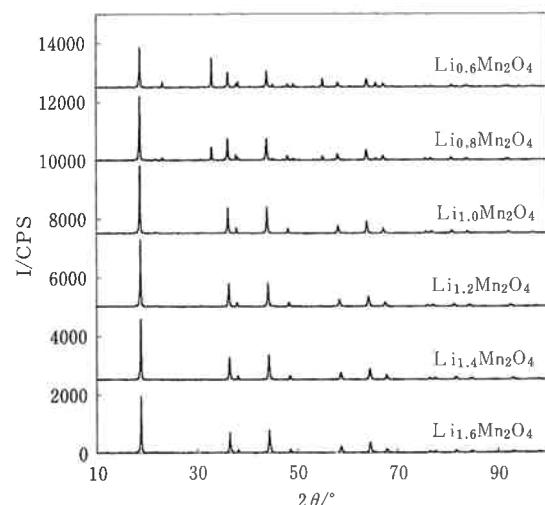


Fig. 6 XRD patterns of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Table 1 Results of Rietveld analysis of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

Initial 2Li/Mn	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
Composition	($\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}$) $\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ + Mn_2O_3	($\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$) $\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ + Mn_2O_3	($\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$) Mn_2O_4	($\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$) $(\text{Li}_{0.12}\text{Mn}_{0.88})_2\text{O}_4$	($\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$) $(\text{Li}_{0.19}\text{Mn}_{0.81})_2\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.98}$ $(\text{Li}_{0.19}\text{Mn}_{0.81})_2\text{O}_4$
Rietan data						
$a / \text{\AA}$	8.2290	8.2325	8.2234	8.1866	8.1561	8.1480
Li 8a g	0.971	0.981	0.982	0.989	0.991	0.979
Mn 8a g	0.029	0.019	0.018	0.011	0.009	—
8aB	3.26	3.05	0.98	1.21	2.32	1.91
Mn 16d g	0.958	0.965	1.000	0.876	0.815	0.813
Li 16d g	—	—	0.000	0.124	0.185	0.187
16aB	0.73	1.03	0.759	0.65	0.40	0.42
O x	0.3883	0.3885	0.3883	0.3882	0.3881	0.3882
Crystallographic Data						
Li-O distance/Å	1.971	1.974	1.970	1.960	1.951	1.951
Mn-O distance/Å	1.948	1.947	1.946	1.938	1.932	1.929
Li-Li distance/Å	3.563	3.565	3.561	3.545	3.532	3.528
Mn-Mn distance/Å	2.909	2.911	2.907	2.894	2.884	2.881
x of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$	0.971	0.981	0.982	1.238	1.361	1.352
y of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$	1.945	1.949	2.018	1.763	1.639	1.626
Average Mn charge	3.613	3.602	3.478	3.837	4.051	4.087
Mn ³⁺ ratio	0.387	0.398	0.522	0.163	-0.051	-0.087
weight/mol	177.61	177.87	181.68	169.42	163.49	162.74
calculated capacity	—	—	155.38	45.24	-13.55	-23.28

少し、Jahn-Teller歪みが減少したため、であると考えられる。LI 6 から LI10への変化は小さいので、格子定数そのものの変化も小さいことが判る。また LI 6 、 LI 8 が LI10より大きくなっているのは 8 a サイトの一部が Li^+ より大きい Mn^{3+} で置換されているためであると考えられる。

8 a サイト、16 d サイトの占有率 g を Fig. 7 (a)(b) に示す。8 a サイトの Mn量が LI 6 から LI16と仕込み時の Mn量比を減らすにつれて減っていることは特徴的である。また 16 d サイトについては $x < 1.0$ で Mn に欠損があることが判った。

LI10からLI16の格子定数の変化の原因の②について詳述する。本来ならば、 Mn^{3+} を多く含む $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ においては、Jahn-Teller歪みにより Mn^{3+} の周囲の酸素八面体の構造が歪み、体対角線方向に伸張し、結晶が全体として正方晶へ転移するはずである。しかし、実際にはこの化合物の場合 Mn^{3+} と Mn^{4+} が混在しているために八面体の伸張方向が揃わず、3 軸方向に等方的に伸張し、結果として立方晶のまま格子定数

が増加する。 Mn^{3+} の割合が減少すると、Jahn-Teller歪みが小さくなり、格子定数の増加が抑えられる。

これらの化合物について Mn^{3+} の存在量を Mn 3 p XPS 測定により確認した。測定結果を Fig. 8 に示す。また ピーク分離により Mn^{3+} の存在比を求めた結果を Table 2 に示す。仕込み 2 Li/Mn 比が 1 より大きくなるにつれ、 Mn^{4+} ピークの成分が大きくなってしまい、 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ で Mn^{4+} 量が 0 になる様なほぼ直線的な変化をしていることが判った。

実際に Rietveld 解析で求めた各サイトの占有率から組成を決め、そこから、スピネル相の組成を $\text{Li}_{x-}^{+}(\text{Mn}_{1-t}^{3+}, \text{Mn}_{t-1}^{4+})_y\text{O}^{2-4}$ と考えたときの t 、すなはち全 Mn のうちの Mn^{3+} の比率を求めた値を Table 1 に記した。 Mn^{3+} の割合は LI10が最大であり、LI12で減少し、組成だけで考えると LI14、LI16では全てが Mn^{4+} であるという結果であった。実測した放電容量の変化は $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ が最大で、 $\text{Li}_{0.0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ が 0 になる様な直線的な変化であった。これはむしろ XPS の結果に一致している。Rietveld 解析で

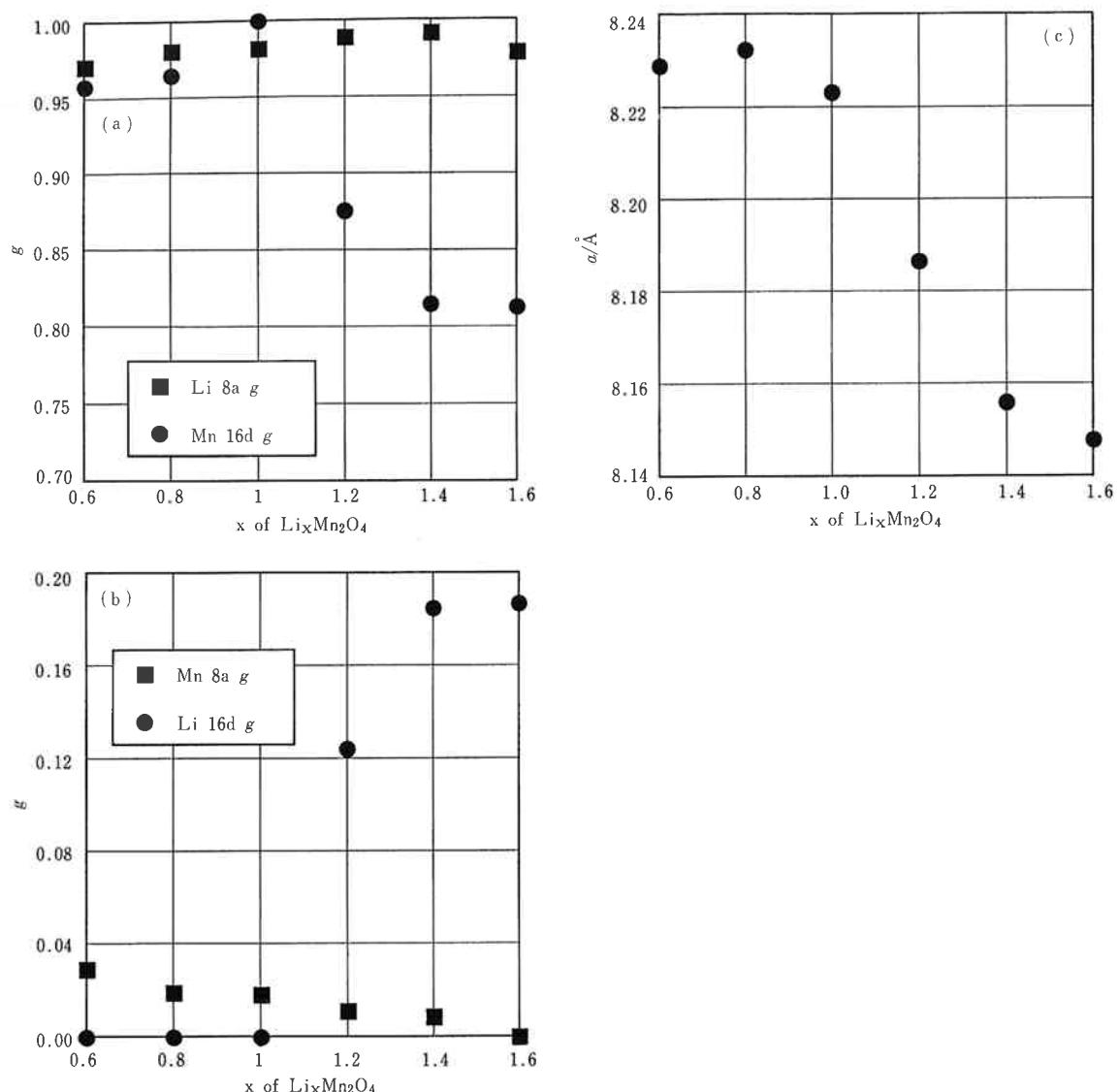


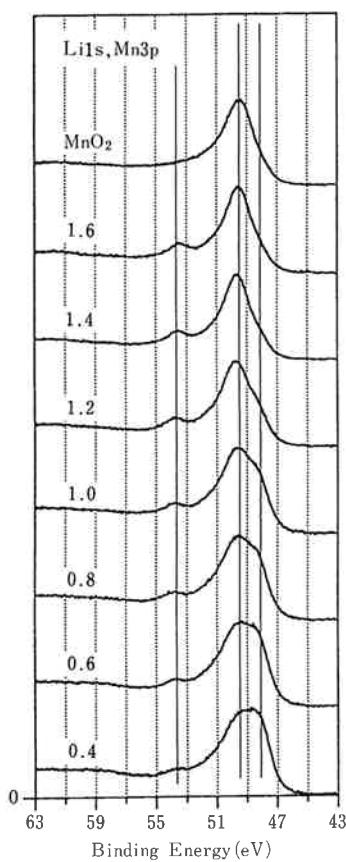
Fig. 7 The results of Rietveld analyses for $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$; (a), (b) site occupation of 8a, 16d sites
(b) Li/Mn ratio dependence of lattice parameter.

求めた組成から計算した Mn^{3+} 量は、サイトの占有率から求めているが、Rietveld解析においてLiの占有率を正確に決定するのはやはり難しいということをこの結果は示している。むしろXPSにより Mn^{3+} の量を決定し、それを併せてRietveld解析を行うのが望ましいものと考えられる。

Li原子は充電／放電により結晶に入り出する場合、イオン状態であると考えられる。これは、中性Li原子の半径は Li^+ イオンの半径よりずっと大きく、中性Li状態では移動が困難であると考えられること、並びにイオンのままで結晶中を移動し、また Li^+ イオンの脱離／挿入と電子の挿入／脱離が起きることで充電／放

電が起きると考えられるからである。この場合、電子の挿入／脱離は $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ の反応を伴って起こるであろう。つまり Mn^{3+} の存在比は放電容量の初期値と関係しているものと考えられる。XPSにより実験的に求めた Mn^{3+} 比は、放電容量との定量的な比較が可能な値であることがこの実験から示された。

Li-O原子間距離に関して：Fig. 7 (b)にも示したとおり、 $2 \text{ Li}/\text{Mn}$ が増加するに従い（ $2 \text{ Li}/\text{Mn} \rightarrow \text{大}$ ）、8aサイトの置換Mn量は小さくなる。結晶内での電荷分布を考えると、8aサイトには Mn^{3+} が混入しやすいものと考えられるが、 $2 \text{ Li}/\text{Mn} \rightarrow \text{大}$ では Li^+ よりも大きい（Table 3にイオン半径を示した。）置換 Mn^{3+}

Fig. 8 Mn3p XPS of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.Table 2 Mn³⁺ ratio of Mn atoms in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ based on the XPS peak decomposition

sample	Mn ³⁺ ratio
$\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$	53.6
$\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$	46.8
$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_2\text{O}_4$	43.5
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$	25.0
$\text{Li}_{1.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$	9.0
$\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.0

イオンが減少するので、 $\text{Li}(8\text{ a サイト})-\text{O}$ 原子間距離は小さくなるものと考えられる。

Mn-O原子間距離に関して：Mn-O間の距離は、Mnが $3+ : 4+ = 1 : 1$ と考えると二つのイオン半径の平均となり、イオン半径の和（イオンの接触距離）は 1.97 \AA となる。Table 2によると、全ての組成でこれより実際の距離が短い。これは 16 d サイトにはイオン半径の小さい Mn^{4+} が多いことを意味しているものと考えられる。 16 d サイトの Li^+ 量が増加する（LI12からLI16）と $\text{Li}^+ > \text{Mn}^{4+}$ であるのでMn-O間の距離は長くなるはずだが、実際には短くなっている。これは Mn^{3+} 量が減少する効果が効いているためであると考えられる。

電池特性との関係：初期容量は Mn^{3+} の量との相関が考えられる。また、 LiMn_2O_4 で問題になっているサイクル特性と関係があるのは、 Li の 8 a サイトをMnが置換している比率であると予想される。Mnが Li の 8 a サイトに存在することにより Li イオンの出入りを阻害するものと考えられ、サイクル特性を悪くする原因になるものと考えられる。 8 a サイトの Li 占有率は、仕込み時の Li/Mn 比が大きいほど小さくなるので、これを大きくすることでサイクル特性が良くなると予想される。当然この場合には Mn^{3+} 量が減少し、容量そのものは小さくなる。この両方の効果が最大限に発揮されるような Li/Mn 比の決定に、XRDパターンのRietveld解析とXPS測定による定量化が有効であると考えられる。

[3] LiMn_2O_4 の充電時の構造変化

電池として用いる場合、充電により結晶から Li^+ イオンが脱離し、放電では Li^+ イオンが挿入される。充放電を繰り返すことは結晶格子で Li^+ イオンを脱離／挿入させることであるが、これにより特性が劣化していくという問題点の解決のために、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の定電流による1回目の充電の際の結晶構造変化をXRDで調べた。

Table 3 Ion radius of Li, Mn, O^{*)}

spices	coordination number	ion radius/ \AA
Li^+	4	0.73
Mn^{3+}	6 (high spin)	0.79
Mn^{4+}	6	0.67
O^{2-}	4	1.24
	6	1.26

^{*)}日本化学会編、化学便覧、改訂4版、p. II-725、丸善(1993)。

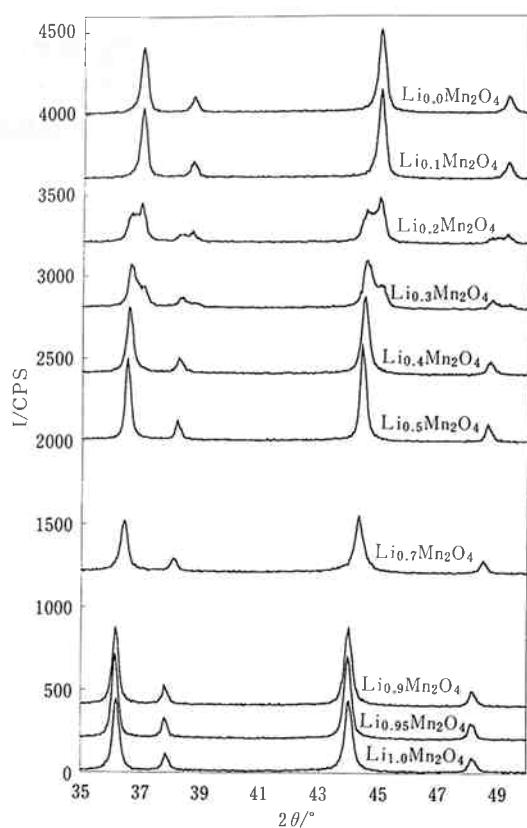


Fig. 9 XRD pattern change as charge of LiMn_2O_4 .

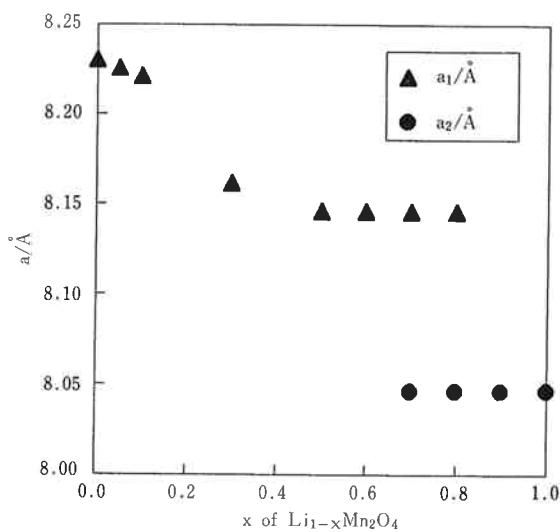


Fig. 10 Lattice parameter change as charge of LiMn_2O_4 .

XRDパタンの回折角35~50°のプロファイル変化をFig. 9に示す。ピーク位置から求めた格子定数をFig. 10に示した。併せてFig. 11に定電流で充電するのに必要な場合の引加電圧の変化を示す。

充電量の増加によりLiが減少するが、ピークも高角側にシフト（=格子が収縮）する。詳細に見ると、 $\text{Li}_{1.0} \sim \text{Li}_{0.9}$ は変化が僅か、 $\text{Li}_{0.9} \sim \text{Li}_{0.6}$ で格子が大きく収縮、 $\text{Li}_{0.6} \sim \text{Li}_{0.4}$ で変化なし、 $\text{Li}_{0.3} \sim \text{Li}_{0.2}$ はピークが分裂、 $\text{Li}_{0.1} \sim \text{Li}_{0.0}$ で変化なし、である。回折ピーク幅は $\text{Li}_{0.9} \sim \text{Li}_{0.6}$ で格子が大きく収縮している領域で広くなっている。

Fig. 9、Fig. 10とFig. 11を比較すると、引加電圧の変化が大きい領域で格子収縮が小さく、ピーク幅も細くなっています。また引加電圧のほとんど変化しない二つの領域で格子定数が大きく変化しピーク幅も広い。より詳細に見ると引加電圧のほとんど変化しない二つの領域でも、 $\text{Li}_{0.9} \sim \text{Li}_{0.6}$ では電圧は僅かに変化しているが、 $\text{Li}_{0.3} \sim \text{Li}_{0.2}$ は一定である。XRDパタンでは $\text{Li}_{0.9} \sim \text{Li}_{0.6}$ ではピーク位置がシフトしており、結晶格子が膨張している。 $\text{Li}_{0.3} \sim \text{Li}_{0.2}$ ではピークがシフトせず、二つに分裂しており、この組成域で相転移が起きている。

これらは、定性的には、引加する電圧により「結晶から Li^+ を抜き取るためのエネルギーが与えられている」と考えると理解できる。電圧を引加することで結晶にエネルギーが与えられ、静電的な引力で Li^+ が抜けていく。結晶中にこのエネルギーを蓄えるのが「充電」であると捉えると、上のXRDパタン、電圧の変化はセルに加えられるエネルギーが、結晶格子の収縮のためのエネルギー、または、 Li^+ が格子から抜かれるのに逆らおうとするポテンシャルの変化のためのエネルギー、のどちらか一方に排他的に使われているこ

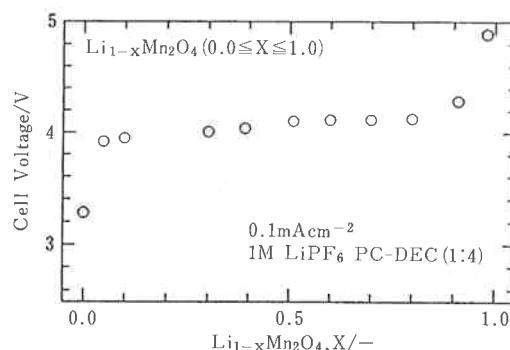


Fig. 11 Put voltage change as charge of LiMn_2O_4 by constant current.

とを意味している。これは、電位の変化は格子の収縮によって直接的に起きるのではない、と考えることができる。 Li^+ の位置のポテンシャルの変化は、周囲の Li^+ が抜けていくことによる結晶中の静電ポテンシャルの変化であると考えてよい。電池での充電反応では、結晶格子の収縮が、 Li^+ の脱離による欠損や結晶内の静電ポテンシャルの変化と直接は関係がない、と言う興味深い事実をこの結果は示している。

$\text{Li}_{0.3}\sim\text{Li}_{0.2}$ は2相の混在領域である。この2相は $\text{Li}_{0.5}$ 相と $\text{Li}_{0.0}$ 相であると考えられるが、これらが結晶中である程度（少なくとも回折ピークが出る程度）の領域を占めており、全体として「ドメイン構造」とでも言うべき構造であることを意味する。この領域では電圧変化はないので、可逆的な変化（ただし電池内という非平衡系で）であることが予想される。劣化、すなわち Li^+ の脱離／挿入が不可逆的になる現象、は $\text{Li}_{1.0}\sim\text{Li}_{0.5}$ までの領域の変化に原因があるものと予想される。

充電、すなわちLiを脱離させた場合の変化については、Ohzukuらにより研究されている¹³⁾が、ピーク幅と格子定数と引加電圧について上の様な詳細な考察はなされていない。以上の解析に加えてXPSによる詳細な検討を行うことで、 Li^+ の脱離／挿入に関してホストとなる MnO_2 の状態と構造の変化について、つまり劣化の機構に関する詳細が明らかになるものと考えられる。

[4] 劣化後の試料のXRDパターン

充放電サイクル試験中に特性の劣化、すなわち容量の低下、がはっきりと認められた試料と、あまり認められなかった試料のXRDプロファイルを比較した。Fig.12にXRDパターンを15~50°について示す。このうち1~4と6が容量低下の大きい試料であり、5と7は容量低下がなかった試料である。容量低下の大きい試料では、XRDの大きなピークの裾に新たなピークを生じている。新たなピークの位置はもとのピークに対し必ずしも高角側でなく、格子が収縮することにより別の物質が生成して生じたピークではない。また111ピークの近傍にも新たなピークが出現していることから、Jahn-Teller効果による正方晶への転移でもない。これらのピークの同定は、現在のところできていないが、ピークの出現するパターンから、NaCl型の構造に近いことが予想され、また元のピークの近傍に新たなピークの出現が見られることから、何らかの長周期構造を持った化合物である可能性が高いものと予

想される。現在のところ MnO が不均化反応で生じていると予想しているが、ピークのパターンは一致していない。

またFig.12の1~4と6を比較すると、新たに出現するピークの位置と元の大きなピークの位置関係が試料により異なっている。このことは、サイクルを重ねることによる電池特性の劣化がある一つの反応によりある化合物が生じるという単純なものではないことを示している。

[5] LiMn_2O_4 における晶系の変化

[2] にも記したとおり、 Mn^{3+} は結晶中でJahn-Teller歪みを生じさせうるイオンであることが知られている。今回測定した全てのXRDパターンで晶系変化に伴うピーク分裂は観察されていない。しかし、分裂が起きるほどでなくとも、ピーク幅を変化させる程度の歪みが存在している可能性もある。Jahn-Teller歪みによる転移に由来する、ピークごとの半価幅の相違がないかを、特にピーク幅が大きかった試料のパターンについて調べた。

$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ のうち、XRDのピークの半価幅が大きかった粉末試料のひとつについて、各回折ピークの半価幅を、回折角 2θ に対してプロットしたのがFig.13の各点である。半価幅にはばらつきがある。これに対して、c軸が伸張して（または収縮して）正方晶への転移が起こってもピーク位置が変化しない111、222、444ピークの幅が0になるような2次曲線（Fig.13中

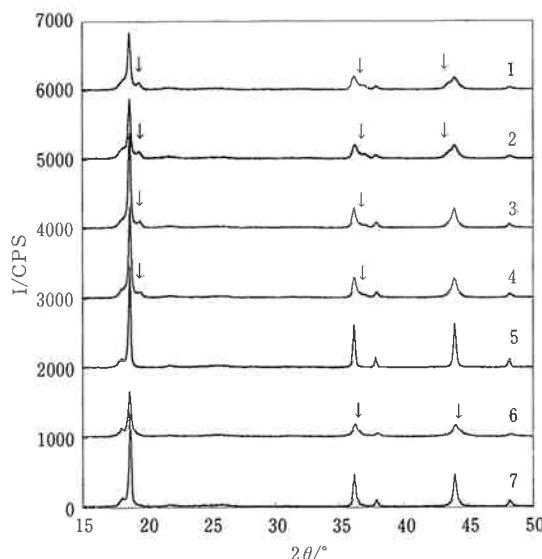


Fig.12 XRD patterns from some LiMn_2O_4 samples after charge and discharge cycle test.

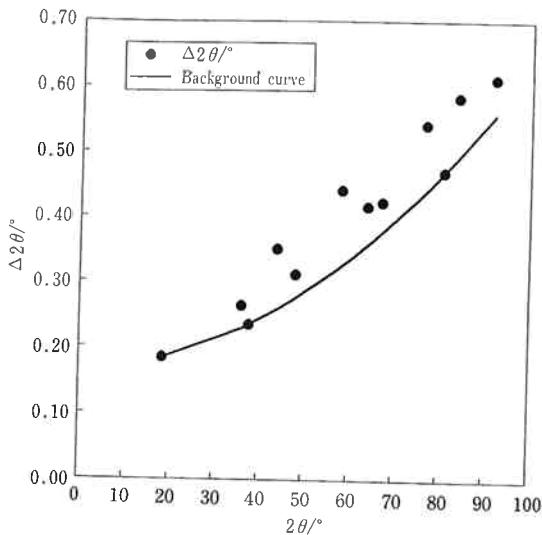


Fig. 13 2θ dependence of XRD peak of full width at half-maximum for LiMn_2O_4 .

の実線)で、ピーク幅の回折角依存を近似し、これを差し引いたピーク幅をFig. 14に示した。また、正方晶転移によりc軸が0.2%伸びたと仮定してピーク位置を計算し、ピーク位置のずれ幅をFig. 13に併せてプロットした。例えば、36.2°のピークでは、113と131の 2θ の差がプロットしてある。これを比べると、Fig. 14の実測値と計算値は分布の傾向がよく似ており、Fig. 13に示したピーク幅のばらつきの原因が、正方晶転移によるピーク位置のずれを含んでいることを示している。また実測値と計算値の位置も比較的よく一致しており、試料でのc軸の変化は0.2%程度であると予想される。なおc軸が実際に伸張しているのか収縮しているのかを正確に決めるには、元のプロファイルのピーク幅が広いために困難である。

〔2〕で記したとおり、本来Jahn-Teller歪みが生じた場合、対称性を下げ安定になろうとするため、正方晶への転移は当然のことと考えられるが、 LiMn_2O_4 の場合には Mn^{3+} と Mn^{4+} が結晶中に混在しているために、 MnO_6 八面体の伸びの方向が揃わず、Jahn-Teller歪みによる正方晶転移が生じないと考えられる。しかし実際に僅かながら正方晶への転移が観測されたということは、伸びの向きに異方性が生じていることを意味する。この試料においてはXRDのピーク幅がブロードであり、格子不整が多く含まれていると考えられる。この格子不整がこの試料についてJahn-Teller歪みの方向が揃い、正方晶に転移する原因となっているとも考えられる。

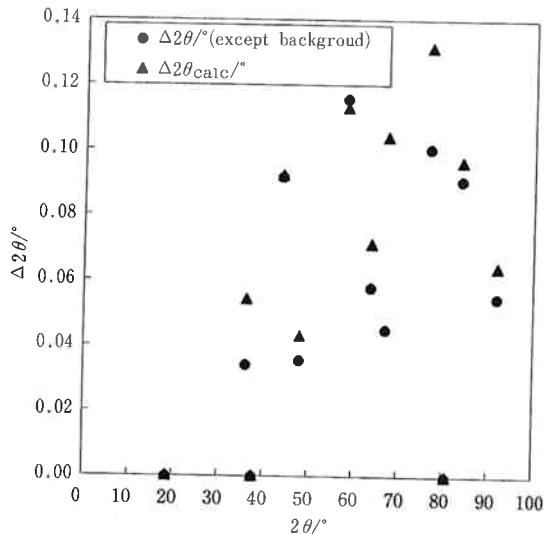


Fig. 14 2θ dependence of XRD peak of full width at half-maximum for LiMn_2O_4 ; decomposition of a factor related to Jahn-Teller strain.

この転移が実際の物性に及ぼす効果であるが、格子がc軸方向に伸張していると仮定すると、 MnO_6 八面体の伸びが一方に向うため、Liイオンの移動する原子間の隙間の広がりがむしろ小さくなると予想され、このために電池特性の低下があると予想される。しかし他にも、(1)格子不整によりLiイオンが移動する隙間が分断される、(2)格子不整によりLiイオンの移動経路が増え、移動がむしろ起こりやすくなる、といった効果も考えられるので、一概に電池特性が悪くなるとは言えないと思われる。

なお、0.2%の変化は、c軸の伸張で考えると、格子定数の変化は $a = 8.2208 \text{ \AA}$ に対して $c = 8.2372 \text{ \AA}$ となり、 0.016 \AA の差である。 $\text{Mn}-\text{O}$ の距離が 1.95 \AA であり、格子定数がこの1%変化していると考えると、物性に影響を与える差ではないと言える。また、この晶系変化は、XRDピーク幅の広い一部の試料のみの現象であり、 LiMn_2O_4 そのものの持つ特徴ではないことを併せて記しておく。

4.まとめ

Li二次電池の陽極材としての応用が期待されている LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 の構造について、“Li量”、“劣化”、という点に着目して解析した。

LiNiO_2 に関して、X線照射による分解現象を見いだした。これは同じ結晶構造の LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 、スピネル構造の LiMn_2O_4 では起こらなかった。

そして、この現象による分解生成物がNi源として用いる原料物質に依存することを示した。

スピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ では、仕込み時のLi/Mn比を変化させて焼成した試料について、粉末XRDパタンのRietveld解析とXPS測定を行った。8 a サイトのMn量と仕込み時のLi/Mn比に相関があることを見いだした。次に充電によりLiイオンを脱離させた試料について、電圧変化と格子定数変化が同時に起こることを見いだし、これは引加するエネルギーが、結晶格子の収縮と、 Li^+ イオンの格子内に残留しようとする抗力の変化のエネルギー、に排他的に用いられるためであることを指摘した。サイクル試験中の容量低下が大きかった試料のXRDパタンに新たなピークの出現を見いたし、サイクル特性の劣化が結晶相の変化と関連している可能性を指摘した。

最近Li原子の挙動をラボレベルのXRDで解析できる可能性が示されており、¹⁴⁾今後の展開が期待されると同時に、我々の構造解析にも今後取り入れていかなくてはならないと考えている。

5. 謝 辞

本研究に関して、試料を提供して下さり、また有益な議論をして下さった岡田昌樹氏、岩田英一氏、前田貢司氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 栄原 功, 奥藤忠司, Ulrich von Sacken, 田渕順次, 日経エレクトロニクス, No.663, 143 (1996)
- 2) 鹿野昌弘, 若林 昇, 樋口俊一, 大阪工業技術研究所季報, 46, 96 (1996)



著 者

氏名 石川芳光

Yoshimitsu ISHIKAWA

入社 平成元年4月1日

所属 東京研究所

解析研究室

副主任研究員



著 者

氏名 樋口眞次

Shinji HIGUCHI

入社 昭和59年9月15日

所属 四日市研究所

物性・分析研究室

主任研究員

- 3) 熊谷直昭, 電気化学および工業物理化学, 62, 1018 (1994)

- 4) R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures," p.292, John Wiley & Sons (1964)

- 5) T.C.W. Mak, G-Du Zhou, "Crystallography in Modern Chemistry," p.114, John Wiley & Sons (1992)

なお、スピネル構造は、X線解析の初期の段階で、日本の結晶学の祖である西川正治が空間群の考え方を世界で初めて用いて解析を行った (1915)

- 6) 例えば、K.R. Morgan, S. Collier, G. Burns, K.Ooi, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1994, 1719 (1994)

- 7) 例えば、C.Fong, B.Kennedy, Z.Kristallogr., 209, 941 (1994)

- 8) W.Kraus, G.Nolze, J.Appl.Crystallogr., 29, 301 (1996)

- 9) F.Izumi, "The Rietveld Method," ed. by R.A. Young, Chap.13, Oxford University Press, Oxford (1993)

- 10) 桜井敏雄, X線結晶解析の手引き, p.122, 裳華房 (1983)

- 11) 芳尾真幸, 小沢昭弥, リチウムイオン二次電池, p.10, 日刊工業新聞社 (1996)

- 12) T.Takada, H.Hayakawa, E.Akiba, J.Solid State Chem., 115, 420 (1995)

- 13) T.Ohzuku, M.Kitagawa, T.Hirai, J.Electrochem. Soc., 137, 769 (1990)

- 14) V.Massarotti, M.Bini, D.Capsoni, A.Altomare, A.G.G.Moliterni, J.Appl.Crystallogr., 30, 123 (1997)