

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があることはこのことから予想されるので、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にはない。

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十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 Ni(OH)_2 、またはNiOを所定の量論比で混合し、焼成したものをを用いた。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、グラフア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 、 LiCoO_2 、 $\text{Li(Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 、 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（生物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

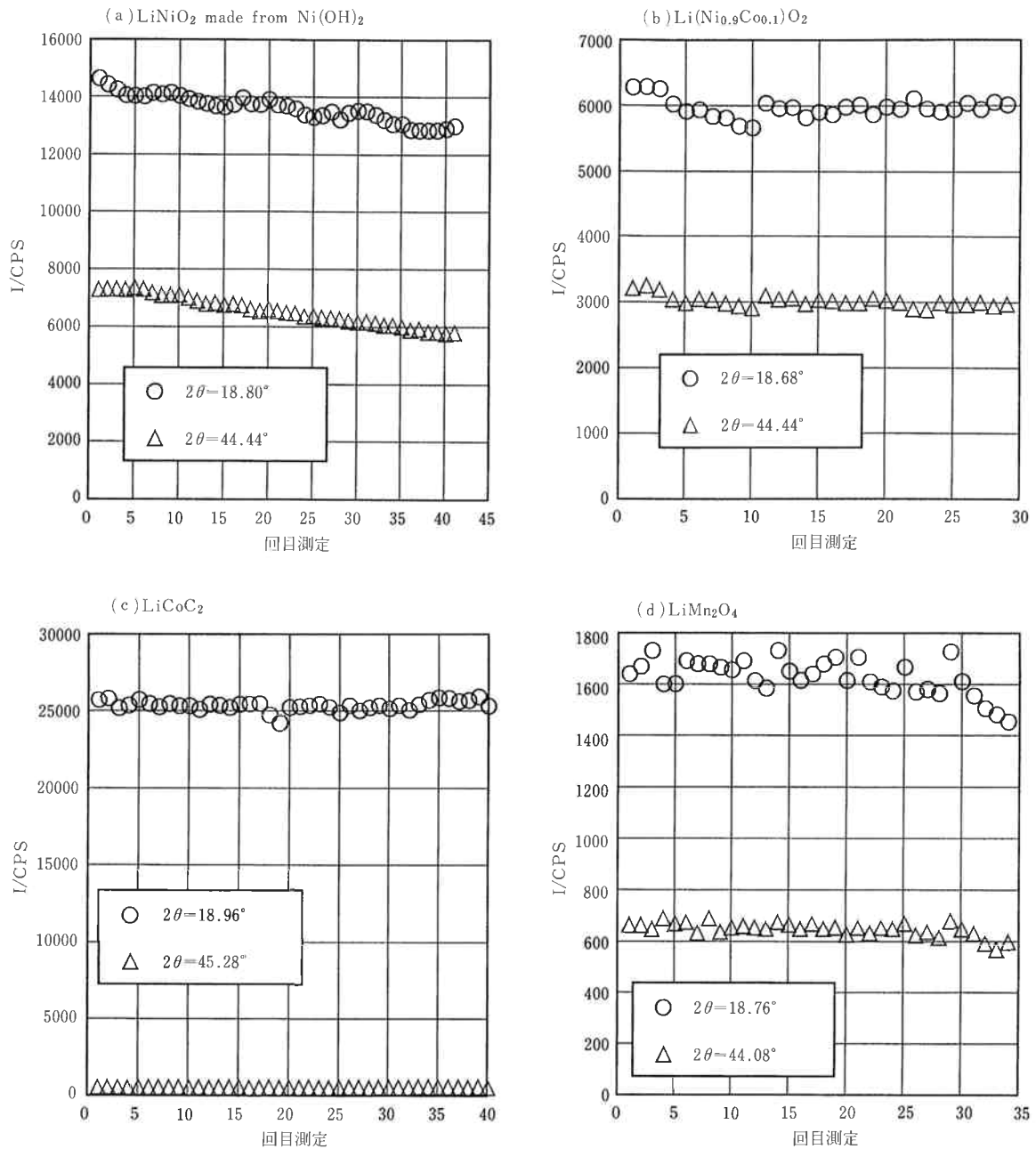


Fig. 1 The change of intensity as integration of XRD patterns.

変化がないことを意味する。18.9°には新たに Ni(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、 Ni(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 Ni(OH)_2 由

来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 Ni(OH)_2 結晶は001配向している可能性が高い。 Ni(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イオンが一層おぎに入った層状構造であるためこの様に001配向した Ni(OH)_2 が生成するものと考えられる。

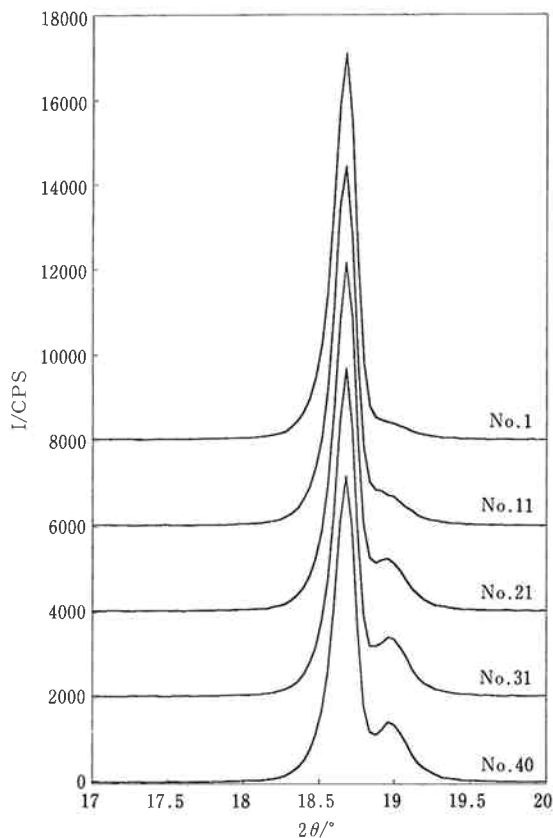


Fig. 2 The change of XRD 111 peak profile of LiNiO_2 made from Ni(OH)_2 as integration of XRD patterns.

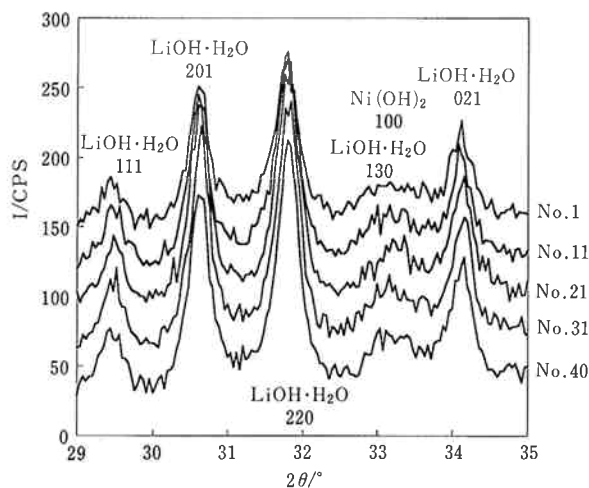


Fig. 3 The change of XRD profile of 29 to 35° range of LiNiO_2 made from Ni(OH)_2 as integration of XRD patterns.

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、 Ni(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 Ni(OH)_2 同様積算を重ねるご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 Ni(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 Ni(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 Ni(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 Ni(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

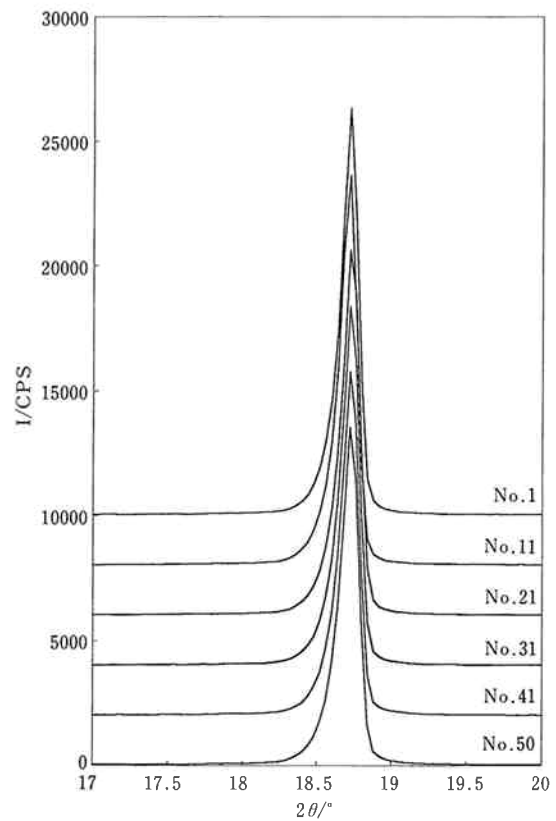


Fig. 4 The change of XRD 111 peak profile from LiNiO_2 made from NiO as integration of XRD patterns.

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2Li/Mn=0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6の試料(これらを2Li/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パタンのシミュレーション

スピネル構造(立方晶、空間群Fd $\bar{3}$ m)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」)

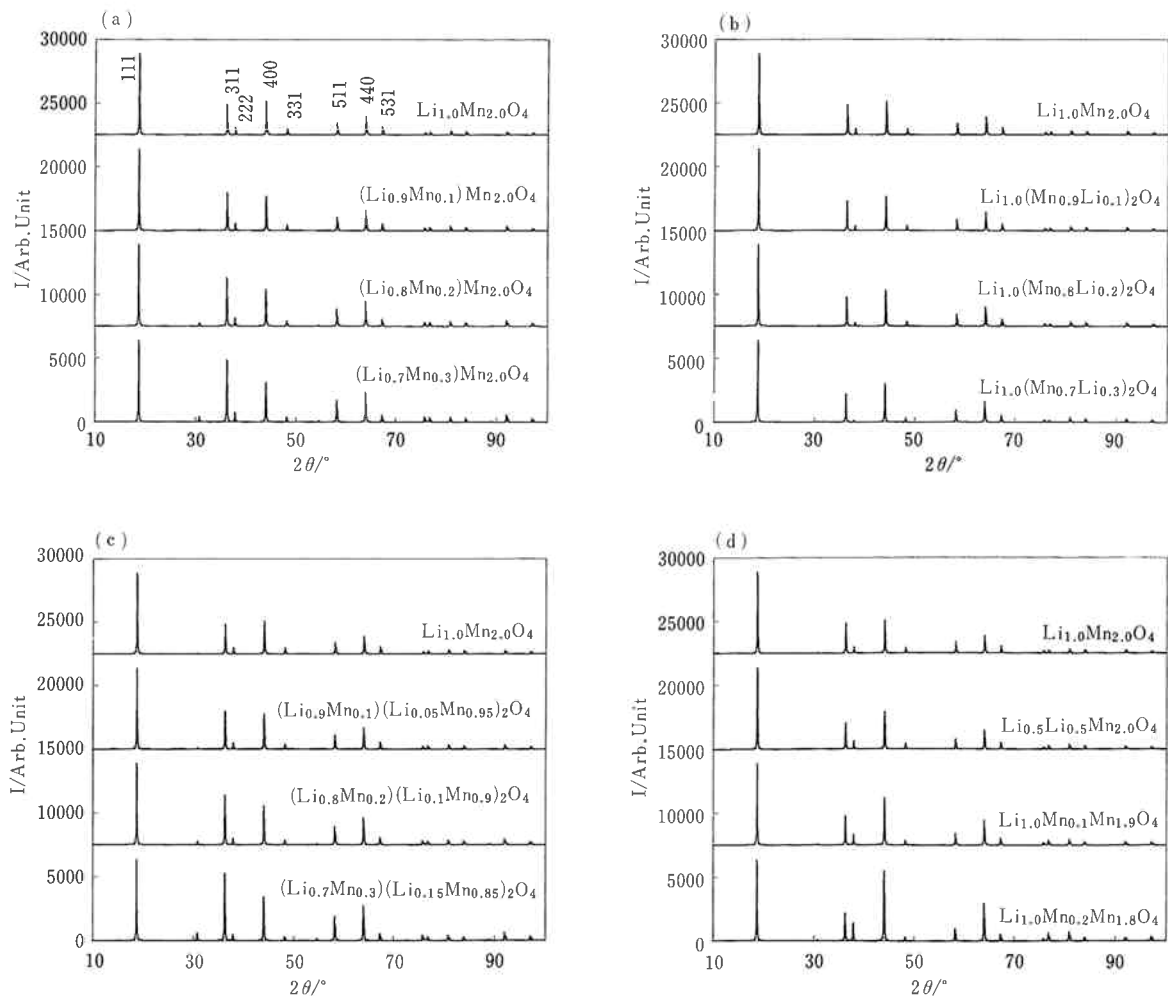


Fig. 5 XRD patterns calculated from some site occupation models.

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ンをFig. 5に示す。それぞれもとのスピネルLiMn₂O₄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にはピークの指数も記した。

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。実際のXRDパタンを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) Li_xMn₂O₄ (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パタン(測定パタン)をFig. 6に示す(以下この節ではLi_{0.6}Mn₂O₄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Mn₂O₃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Li+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 ②Li+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Li+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Li_xMn₂O₄それぞれの組成は、

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

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

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

$$\text{ただし } \alpha \ll \beta$$

であった。LI10からLI6へとLi量が減少するとスピネルLiMn₂O₄に加えγ-Mn₂O₃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、Li₄Mn₅O₁₂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Li₄Mn₅O₁₂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Mn³⁺の割合が減

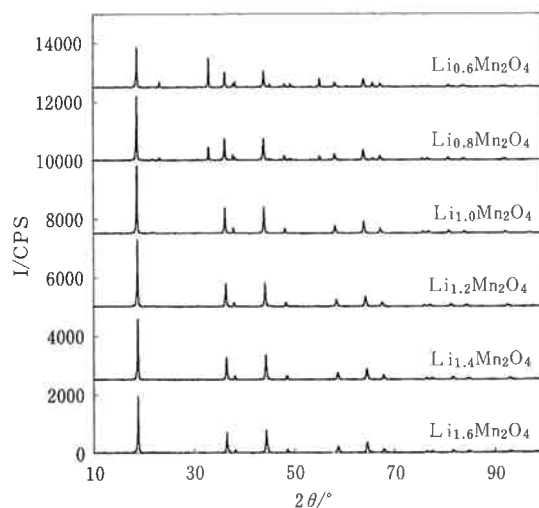


Fig. 6 XRD patterns of Li_xMn₂O₄.

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	$(\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	$(\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	$(\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{Mn}_2\text{O}_4$	$(\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})\text{(Li}_{0.12}\text{Mn}_{0.88})_2\text{O}_4$	$(\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})\text{(Li}_{0.19}\text{Mn}_{0.81})_2\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.98}\text{(Li}_{0.19}\text{Mn}_{0.81})_2\text{O}_4$
Rietan data						
<i>a</i> / Å	8.2290	8.2325	8.2234	8.1866	8.1561	8.1480
Li 8a <i>g</i>	0.971	0.981	0.982	0.989	0.991	0.979
Mn 8a <i>g</i>	0.029	0.019	0.018	0.011	0.009	—
8a <i>B</i>	3.26	3.05	0.98	1.21	2.32	1.91
Mn 16d <i>g</i>	0.958	0.965	1.000	0.876	0.815	0.813
Li 16d <i>g</i>	—	—	0.000	0.124	0.185	0.187
16a <i>B</i>	0.73	1.03	0.759	0.65	0.40	0.42
O <i>x</i>	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
<i>x</i> of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$	0.971	0.981	0.982	1.238	1.361	1.352
<i>y</i> 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。LI6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LI6、LI8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Mn³⁺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LI6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、Mn³⁺を多く含むLi_{1.0}Mn₂O₄においては、Jahn-Teller歪みによりMn³⁺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Mn³⁺とMn⁴⁺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。Mn³⁺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Mn³⁺の存在量をMn 3pXPS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Mn³⁺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、Mn⁴⁺ピークの成分が大きくなっており、Li_{1.6}Mn₂O₄でMn⁴⁺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Li⁺_{*x*}(Mn³⁺_{*t*}Mn⁴⁺_{1-*t*})_{*y*}O²⁻₄と考えたときの *t*、すなわち全MnのうちのMn³⁺の比率を求めた値をTable 1に記した。Mn³⁺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Mn⁴⁺であるという結果であった。実測した放電容量の変化はLi_{1.0}Mn₂O₄が最大で、Li_{0.0}Mn₂O₄、Li_{1.6}Mn₂O₄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

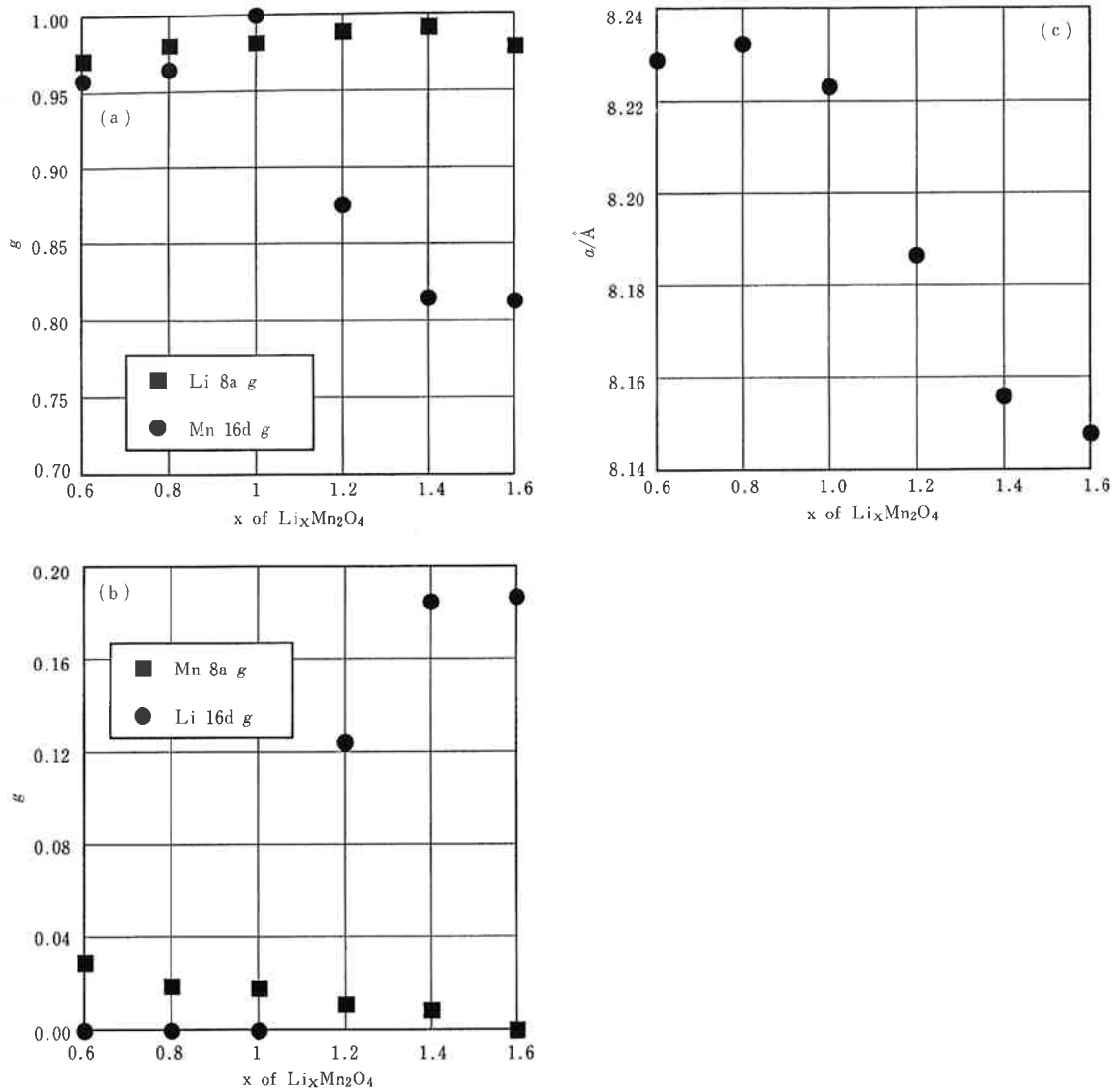


Fig. 7 The results of Rietveld analyses for $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$; (a), (b) site occupation of 8a, 16d sites (b) Li/Mn ratio dependence of lattice parameter.

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は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出入りする場合、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のであろう。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+}

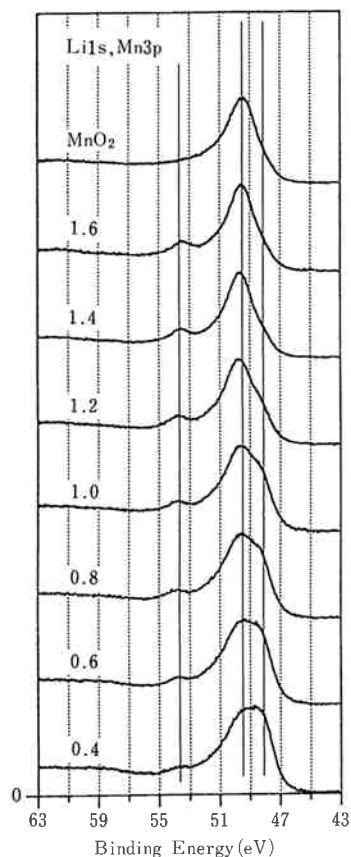


Fig. 8 Mn3p XPS of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Table 2 Mn^{3+} 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、Li(8 a サイト)-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16d 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。16d 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比が大きいか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).

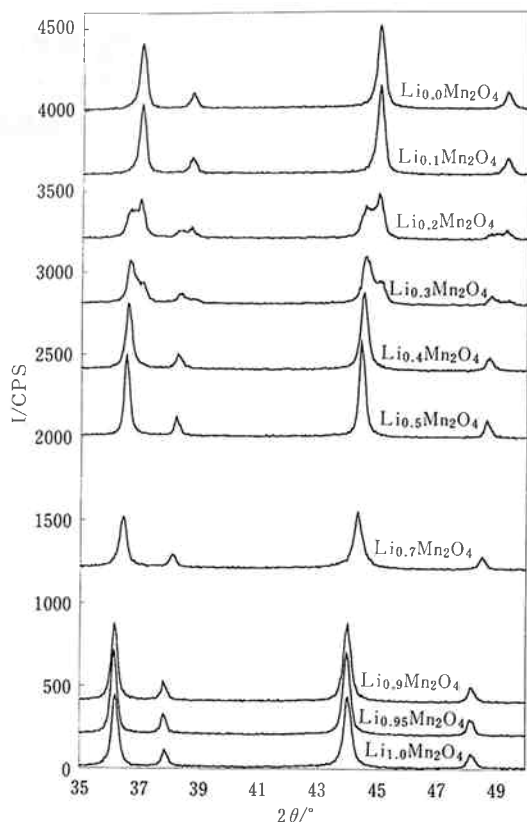


Fig. 9 XRD pattern change as charge of LiMn_2O_4 .

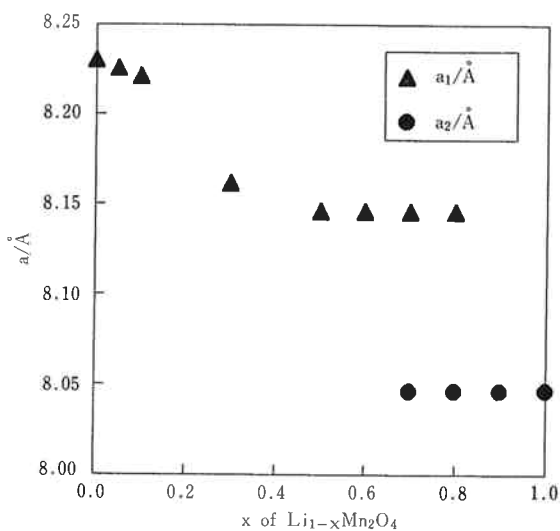


Fig. 10 Lattice parameter change as charge of LiMn_2O_4 .

XRDパタンの回折角 $35\sim 50^\circ$ 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がっている。

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おり、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パターンでは $\text{Li}_{0.9}\sim\text{Li}_{0.6}$ 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パターン、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

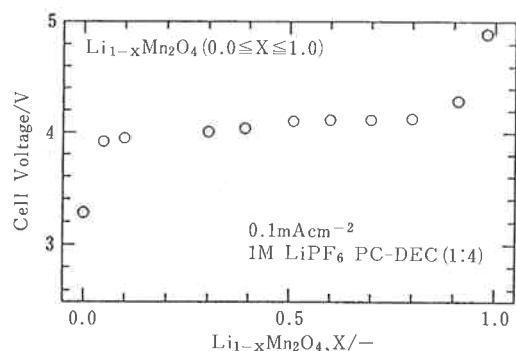


Fig. 11 Put voltage change as charge of LiMn_2O_4 by constant current.