

LiMn₂O₄の結晶作製および熱化学的安定性

菅原孝昌^{*1}、野村明子^{*1}、穴戸統悦^{*2}、湯蓋邦夫^{*2}、田中雅彦^{*3}

^{*1} 東北大学金研・テクニカルセンター、

^{*2} 東北大学金研・金属ガラス総合研究センター・バルク結晶構造制御材料研究部、^{*3} 物材機構

要旨

LiMn₂O₄はスピネル型構造を有する化合物で、リチウムイオン電池の正極材料として期待されるが、結晶構造および熱化学的安定性の面で不明確な部分が多い。LiMn₂O₄の良質単結晶の獲得を目指し、先ず本化合物の高温における熱化学的安定性に関する基礎的な知見を得るための実験を行った。固相反応と光加熱・浮遊帯域溶融(FZ)の実験を通じて、LiMn₂O₄は1000°Cでは安定であるが、更に温度を高めていくと次第に分解が進むことが明らかとなった。本化合物の単結晶作製に当たっては、溶媒を介在させる溶媒移動型・FZ法やフラックス法がより適することが示唆された。

1. 緒言

リチウムマンガン酸LiMn₂O₄はスピネル型構造の化合物(図1)^{1,2)}であり、リチウムイオン電池の正極材料として有望視されている³⁾。Mnは貴金属や希土類とは異なり、自然界での存在量を示すクラーク数が大きく、入手しやすい比較的安価な金属である。本物質の正極における電気化学的反応は、



のように示されるが、この反応ではLiが引き抜かれて電気的中性を保つためにMnの価数が3+から4+へと変化する。Mnイオンの半径は3+: 0.79 Å、4+: 0.67 Åであり、両者間に18%もの差がある。このため、上に記した電気化学反応が起こると顕著な結晶の収縮が生じる。この結晶構造の歪が本物質の正極材料としての劣化を招く一因とされ、劣化を回避するために様々な工夫が考えられている。Mnの一部を他の遷移金属で置き換えるのも一手段である。

本研究では、LiMn₂O₄の良質単結晶の作製と結晶構造精密化から開始する。更にMnに他の金属をドーブした系に展開し、この重要な物質系でのドーブ金属の配位状況や構造相転移について、電荷秩序構造を含めた精密結晶構造を明らかにして、正確な結晶化学的知見を得ることを目標としている。しかしながら、LiMn₂O₄は平衡状態図上に記載されておらず、不明確な部分の多い化合物である⁴⁾。そこで、発表者らは、先ず固相反応法を用いて最高加熱温度を変えて本化合物の合成を試み、本化合物の高温における安定性に関する基礎的なデータを収集した。その後、光加熱FZ法を用いてLiMn₂O₄単結晶の作製を試みた。

2. 実験

2.1 固相反応法による本化合物の高温における安定性の調査

純度4NのLi₂CO₃粉末および3NのMn₂O₃粉末を、1:2モルの割合に秤量し、混合した後、電気炉を用いて大気中で1000°C、1300°C、1500°Cの各温度で10時間加熱して固相反応を試みた。生成した化合物をX線粉末回折(XRD)法を用いて調べた。

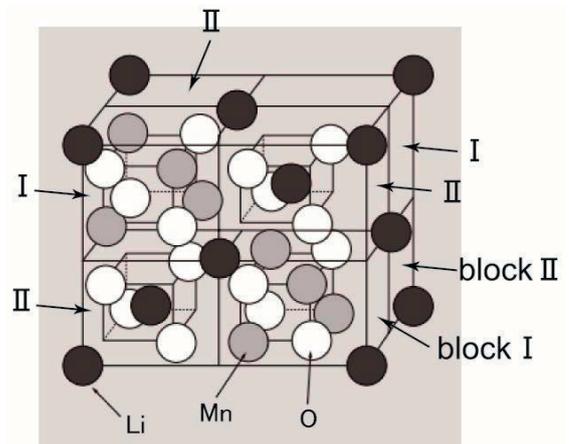


図1 LiMn₂O₄の結晶構造^{1,2)}

単位格子はブロックIが4個、ブロックIIが4個の合計8個のブロックで成り立つ

2.2 光 FZ 法による単結晶作製の試行

原料混合粉を大気中で700°Cで5時間反応させた。生成物を粉砕し、ラバープレス器を用い、約450 MPaの静水圧で加圧して直径約5 mm、長さ70 mmの円柱に成型した。これを更に空气中で900°Cで10時間加熱し原料棒を得た。同原料棒に対し、ハロゲンランプ・赤外線集光加熱方式のFZ装置を用いて、ドライエア雰囲気中0.2 MPaの圧力下で単結晶の作製を試みた。得られた結晶を粉砕し、XRD法を用いて生成化合物を調べた。

3.結果および考察

3.1 固相反応法

図2に固相反応により得られた生成物のXRDパターンを示す。回折パターンによれば、1000°Cの反応では目的のLiMn₂O₄が単相で生成している。1300°Cと1500°Cにおける反応の結果はほぼ同じであり、主相がLiMn₂O₄で、これにMn₃O₄が微量共存している。すなわち、反応温度を高めると分解生成物が認められるようになり、本化合物が分解溶融型の化合物であることが示唆された。(原料のMn₂O₃は大気中で600°C以上に加熱するとMn₃O₄となることが報告されている。)本実験の場合、Mn₃O₄に対してLiMnO₂が同時に生成することが想定されるが、回折パターンには認められなかった。

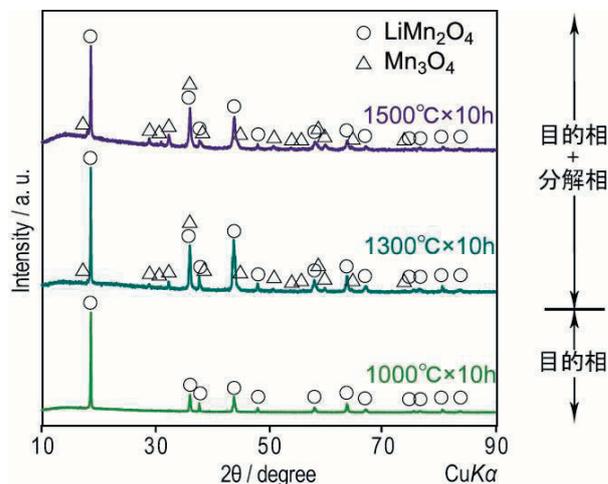


図2 固相反応により得られた生成物のXRDパターン

3.2 光 FZ 法

原料棒の回転数を20 rpm、原料棒の垂直方向への送り速度を10 mm/hとして成長させて得られた結晶のXRDパターンを図3に示す。主相は、LiMnO₂であった。他にLiMn₂O₄(目的化合物)とMn₃O₄が共存している。溶融状態が長く保たれた結果、分解溶融の反応がより進行し、LiMnO₂とMn₃O₄が大量に生成したと考えられる。

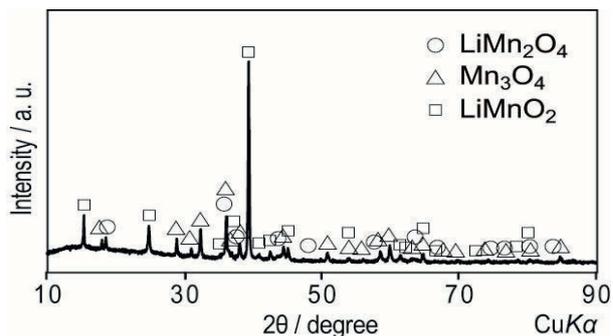


図3 FZ 実験により得られた生成物のXRDパターン

4.まとめ

固相反応とFZ溶融の実験を通じて、LiMn₂O₄は1000°Cでは安定であるが、更に温度を高めると次第に分解することが明らかとなった。今後、FZ溶融で今回得られた試料を切断・研磨して、LiMn₂O₄の粒子径や分布の状況を詳しく調べる。更に、LiMn₂O₄の熱化学的安定性をより明確にするために、示差熱・重量分析法等の手段を用いて詳細な実験を行う予定である。結果的に、本化合物の単結晶作製に当たっては、溶媒を介在させる溶媒移動型・FZ法やフラックス法がより適することが示唆された。今回得られた知見を参考に、結晶作製の研究を前進させる計画である。

謝辞

本研究を行うに当たり、粉末 X 線回折で東北大金研・テクニカルセンターの村上義弘氏に御協力頂きました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) G. Rousse, C. Masquelier, J. Rodriguez-Carvajal, M. Hervieu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2** (1996) 6.; 2) K. Tateishi, D. du Boulay, N. Ishizawa, K. Kawamura, *J. Solid State Chem.*, **174** (2003) 175.; 3) G. Nakajima, M. Tanaka, A. Uchikawa, *Hitachi-kinzoku-giho*, **17** (2001) 73.; 4) W. D. Johnston and R. R. Heikes, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (1956) 3255.