

Li はどのように固体中を移動するのか？
— リチウムマンガンスピネルの場合 —

石沢伸夫・立石賢司

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

How does Li migrate in solid ?
— A case study for lithium manganese spinel —

Nobuo Ishizawa and Kenji Tateishi

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

An answer to the titled question has been given in the light of systematic studies on lithium manganese spinel which is known as an attractive candidate for cathode materials of rechargeable lithium-ion batteries. LiMn_2O_4 presents a first order structural phase transition at 310 K on heating and 294 K on cooling. The crystal adopts a high temperature (HT) ideal spinel phase (cubic $a=8.2468 \text{ \AA}$) above the transition and a low temperature (LT) orthorhombic phase ($3a \times 3a \times a$) below. This material is believed to be a mixed valence compound comprised of distinct Mn^{III} and Mn^{IV} ions and the phase transition is considered to arise from partial charge ordering of the Mn ions. In the HT phase a single site of Wychoff $16d$ symmetry is populated by Mn in the ratio $\text{Mn}^{\text{III}} : \text{Mn}^{\text{IV}} = 1:1$, whereas there are five independent Mn sites in the LT phase, two having Mn^{IV} character with three other Mn^{III} -like sites. The Li-ion dynamics in the HT and LT phases are also different. Self-diffusion of Li ions is only observed in the HT phase where Li ions diffuse along $8a-16c-8a$ diffusion pathways, changing from tetrahedral to octahedral O atom coordinations. The molecular dynamics (MD) simulations have suggested that Li and O atoms vibrate harmonically about mean positions displaced from the ideal HT phase, and that the local structural disorder is strongly dependent on the local distribution of $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ at $16d$ sites. The experimentally observed self-diffusion of Li ions was shown to occur only for a discrete, mixed Mn valence model. The MD studies have been extended, demonstrating that periodical switching of Mn valence states, reflecting an electron hopping model, greatly facilitates the Li-ion self-diffusion. The interaction is mediated by the O atoms which coordinate both cations, and temporarily adopt local distortions based on the three coordinatng Mn valences. Although the O atoms continue to vibrate harmonically about a displaced mean, permitting the Li atoms to migrate, the time and spatial average remains that of the ideal spinel with distributed Li. The Li ions cannot migrate solely in the crystal even under the presence of chemical potential gradient caused by the difference in Li concentration. The migration can only be enabled as a result of localized e_g electron hopping among Mn atoms in the neighbor. In other words, a lithium cation diffuses through crystal in association with a small polaron.

Keywords: diffusion, solid state ionics, localized e_g electron, small polaron, charge ordering, lithium manganese spinel, lithium-ion battery.

1. はじめに

副題の結晶中におけるリチウムイオンの拡散を調べ始めて5年ほどになる。直接的なきっかけは文部省科学研究費特定領域研究「イオニクス素子の全固体化に向けた基礎研究」(領域番号740)に著者の一人の石沢が研究分担者として加わったことにあるが、酸化物イオンの拡散で有名なジルコニア固溶体の結晶化学を長いこと手がけていたこともあり、またLiNbO₃などをはじめとするLiを含む多くの複合酸化物の電子密度分布を調べ、結晶中におけるLiの振舞いにかねてより興味をもっていたこともあって、このテーマはすぐに興味を中心にやってきた。

幸い、もう一人の著者である立石が大学院生としてこの仕事を手伝ってくれることになり、研究は大変はかどった。今までにいくつかの投稿論文を発表してきたが、進めば進むほど、また新しい問題がぼろぼろと出てきた。そして不安なことに、我々の実験結果から導かれる結論は、すでに化学の世界で確立されているはずの固体中における化学拡散の古典的なイメージを少しずつ崩して行く方向にあった。投稿論文の査読結果はほとんど二極化し、掲載不可が半数、無修正で採択可が半数に分かれることが多くなった。悲しむべきは、そのどちらからもあまり建設的で有益なコメントが得られなかったことである。いずれ混乱し、孤立しそうな予感がした。

投稿論文はそれぞれ自己完結しているがゆえに、ある意味で断片的である。我々が完全に孤立する前に、今までにわかったことをもう少し総括的に、日本語で書きとめておきたいと思った。この解説はこうして書かれた。基本的には前掲した科研費の終了報告書の内容を下敷きにしたものであるが、意図はやや違っており、著者らのいささか未熟な考察をすこし前面に押し出している。その意味でひとり(ふたり?)よがりになっている可能性がある。10年くらいたって振り返って読み直すと吹き出して笑ってしまう程度のものなのかも知れない、もしかしたら我々のマイルストーンなのかもしれない。

なおスピネルとはMgAl₂O₄の鉱物名であり、その結晶構造は1915年に西川正治によって決定されている。結晶によるX線の干渉回折現象がLaueによって発見されたのが1912年のことであるから、これに遅れることわずかに3年の素晴らしい研究成果である。このような記念碑的構造を100年近くたってから再び調べるといえるのはある意味で気が重いことではあった。

2. 目的

結晶中の微小な空隙がつながってトンネルを形成するとき、ある種の原子はそのトンネル内を拡散することができる。拡散路はこのように一次元的な場合もあれば、層間を利用する二次元的な場合もある。トンネルが三次元的に交差している場合は拡散も巨視的には三次元的であるといえよう。イオンの拡散を微視的かつ動的に、構

造化学の立場から捉えた例は少ない。リチウムイオン二次電池の正極材料の基本物質のひとつとして注目されているリチウムスピネルにおいても、結晶内の微小トンネル中をLiが拡散してその機能を果たすと信じられているが、その詳細はよくわかっていない。立方晶系をとるMg安定化リチウムマンガンスピネル粉末結晶、およびフラックス法を用いて育成した純粋なLiMn₂O₄単結晶を用いてこのスピネル系結晶の構造ダイナミクスを調べ、結晶中の物質移動についてより深い知見を得ることを目的とした。本解説は末尾に示した五つの原著論文¹⁻⁵⁾を振り返り、結晶中におけるLiの拡散に関する知見をまとめたものである。

3. LiMn₂O₄の高温相の構造と電子密度分布

リチウムマンガンスピネルLiMn₂O₄は室温付近に相転移があり、高温相は局所的にやや乱れた正スピネル型の構造をとり、立方晶系、空間群 $Fd\bar{3}m$ 、 a 軸長はおよそ8.2Åであるとされている。いきなり「されている」などとあいまいな書き方をした理由は、つい最近(2004年1月)、我々の行った、放射光を利用した高温単結晶回折実験からは、少なくとも相転移点(第4節参照)の直上の315Kではどうも立方晶系ではないような印象を受けたからである。これが事実だとすると話はまたややこしくなるので、もう少し解析が進むまでは、一般に認められている立方晶系相を仮定して話を進める。なお、定比組成のLi(Mg_{1/6}Mn_{11/6})O₄粉末結晶をもちいた放射光粉末X線回折では、試料は明らかに室温で立方晶系であった。すなわち十分高い温度、あるいは室温であってもMnの一部をMgやCoなどの適当な陽イオンで置換することによって、立方晶系の $Fd\bar{3}m$ に安定化できることは間違いない事実と思われる。

この空間群では原点のとり方に2種類あるが、対称中心を原点にとる設定(origin choice 2)を使用した。酸素原子は $x = y = z \approx 1/4$ の32e席に存在し、1個のLiと3個のMnに四面体的にとり囲まれる。Liは酸素原子4個に四面体的にとり囲まれた8a席に、Mn原子は酸素原子6個に八面体的に囲まれた16d席に存在する。単位胞の原点は16c席にあり、6個の酸素に囲まれた空席である。結晶を(110)面に平行に切断した構造をFig.1に示す。スピネル型結晶は酸素がほぼ立方最密充填しており、その四面体間隙と八面体間隙の一部を金属原子が占める、いわば三次元ネットワーク型の構造である。しかし(110)面のスライスを見ると、稜を共有した八面体鎖とこれに繋がる四面体からなるバンド状のユニットが c 軸方向に積層した一種の層状構造の様子も呈している。四面体席と空の八面体席(16c)を結ぶジグザグの線がLiの拡散路とされている。

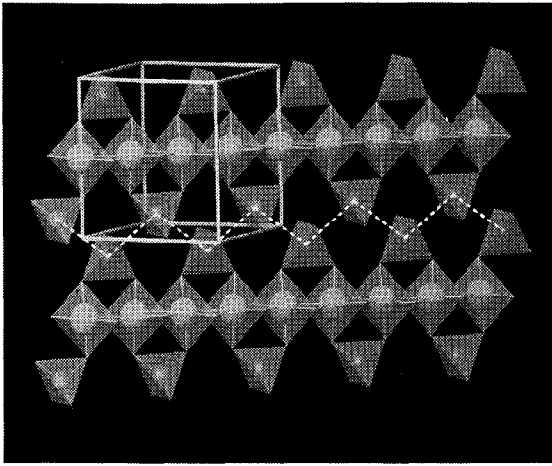


Fig. 1. The (110) slice of the LiMn_2O_4 spinel structure composed of edge-shared MnO_6 octahedra and LiO_4 tetrahedra. The diffusion pathway connecting 8a and 16c sites are shown in broken line.

高温相の電子密度分布は、定比組成の立方晶安定化 $\text{Li}(\text{Mg}_{1/6}\text{Mn}_{11/6})\text{O}_4$ 粉末結晶をもちいた放射光粉末X線回折¹⁾、およびフラックス法で育成された LiMn_2O_4 単結晶を用いた単結晶X線回折法により調べた。両者の結果はほぼ一致していた。(110)面の電子密度分布を Fig. 2 に示す²⁾。その特徴を以下にまとめる。

- (1) Liはスピネル構造中の本来の位置である 8a 席から $\langle 111 \rangle$ 方向にその電子密度分布のローブを張り出し、熱振動に関する大きな非調和項をもつか、あるいは 8a から $\langle 111 \rangle$ 方向に約 0.14 \AA 離れた四つの位置に統計的な分布をもって存在している。
- (2) 酸素原子も Li と同様に本来の 32e 位置から $\langle 111 \rangle$ 方向にその電子密度分布のローブを張り出し、熱振動に関する大きな非調和項をもつか、あるいは 32e 位置から $\langle 111 \rangle$ 方向に離れた位置に統計的な分布をもって存在している。
- (3) スピネル構造では本来空席である八面体配位の 16c 席から約 0.35 \AA はなれたところに電子密度分布の極大が観測された。すなわち、金属原子の一部がスピネル本来の位置を飛び出している。またその位置は八面体型空席の中心位置である 16c 席からわずかに離れている。
- (4) Mnの周りには d 電子に起因すると思われる電子密度分布の極大が、 D_{3d} に歪んだ MnO_6 八面体の 3 回回転軸に沿った比較的大きな空間に搾り出されるように存在している。

上述した電子密度分布の特徴(1)および(2)は、原子の非調和熱振動、あるいは統計的分布に基づく二つの異なった解釈が可能である。その理由は、X線解析では全ての単位胞の原子配列が同じであると仮定しているために、とりだされた構造情報が空間および時間平均されている

からである。そこで分子動力学計算をもちいてこの二つを区別することを試みた。この結果については第5節以降で述べる。なお、(4)の Mn 周りの電子密度分布については分子軌道計算からその妥当性が明らかになった。

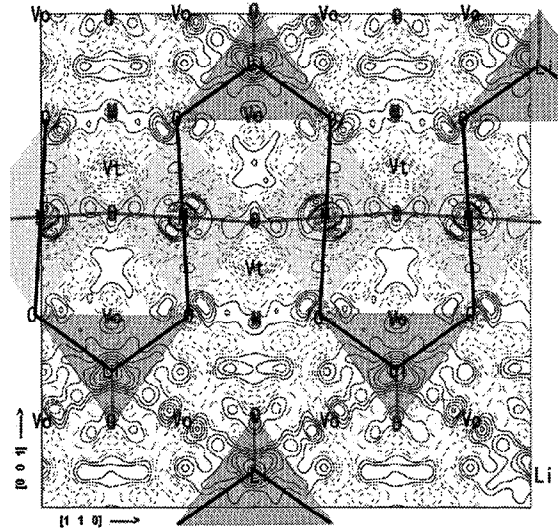


Fig. 2. The difference electron density distribution of $\text{Li}(\text{Mg}_{1/6}\text{Mn}_{11/6})\text{O}_4$ on (110) section with contour interval of 0.5 e/\AA^3 .

4. LiMn_2O_4 の低温相の構造と電子密度分布

フラックス法で育成された LiMn_2O_4 単結晶を用い、放射光を利用した単結晶X線回折法によりその構造を調べた³⁾。この相転移において、低温側では a および b 軸長が高温相の約3倍になる超構造をとる。超構造反射の出現・消失温度を調べた結果、昇温過程では 310 K 、降温過程では 294 K であった。構造の決定は低温で長期間保持した試料について 297 K でおこなった。放射光を利用した単結晶の解析結果は精度の大幅な向上が見られたとはいえ、中性子粉末回折法による既往の報告 (Rodriguez-Carvajal et al., 1998) と基本的に一致している。空間群 $Fddd$, $a=24.7550(9) \text{ \AA}$, $b=24.8832(9) \text{ \AA}$, $c=8.2003(3) \text{ \AA}$, $Z=72$ である。単位胞が大きく、独立な原子の数は Li が4個、Mn が5個、O が9個である。Fig. 3 に示すように、高温相と低温相の構造の座標的な違いはわずかである。しかし、Mnの配位多面体の形状、Mn-Oの結合距離、Bond Valence Sum などから、低温相では Mnの電荷の秩序配列が部分的に起きていることが推定された。すなわち Mn1 から Mn5 にいたる Mnの BVS はこの順に、 $3.06, 3.34, 3.12, 3.89, 3.88$ である。また、Mn1, Mn2, Mn3 は体対角の位置にある一対の O 原子との結合距離が長く、 d^4 高スピン配列に典型的なヤンテラー歪をもつ一方、Mn4 および Mn5 は6本の Mn-O にあまり差がみられない。このことから、Mn1, Mn2, Mn3 席には主として Mn^{III} が入り、Mn4 および Mn5 席には主として Mn^{IV} が入ると推定される。しかし、(1)対称中心に近いところに位置する Mn2 は BVS が 3.34

と、3よりかなり大きい、(2)やはり対称中心に近く、Mn²⁺に配位するO₉原子の原子変位パラメータが他のO原子に較べて大きい、(3)*a*軸と*b*軸のわずかな軸長の違いをこの*Fddd*構造モデルから説明することは難しい、などの問題を有している。対称中心の有無なども含め、構造の詳細を検討中である。

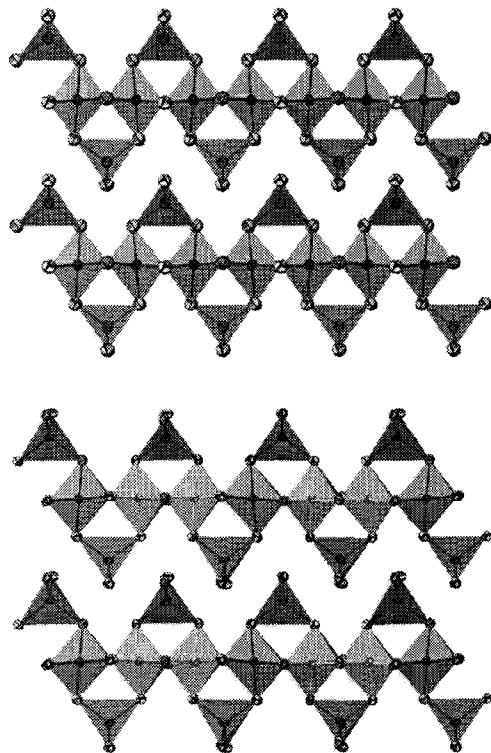


Fig. 3. The (110) section of the high- (up) and low- (down) temperature modification of LiMn_2O_4 . The MnO_6 octahedra enriched with Mn^{3+} and Mn^{4+} are shown in different color in the low form.⁵⁾

5. LiMn_2O_4 の高温相における原子位置の乱れ

第3節で述べた LiMn_2O_4 の高温相の電子密度分布にみられる種々の問題点、特に(1), (2), (3)を考えるため、分子動力学(MD)計算を行った。Verlet法、NTPアンサンブルを用い、計算時間ステップは2 fsである。圧力は0.1Mpa、種々の温度で行った。結晶単位胞の各辺を4倍にとったMD基本セルを用い、対称性はP1、実効電荷としてLiに+1、 Mn^{3+} に+1.4、 Mn^{4+} に+2.4、Oに-1.2を仮定した。16*d*サイトには Mn^{3+} と Mn^{4+} が等しい確率で存在するが、これらについては乱数配置した。また100ps以降40ps毎にMnの電荷を再分配し直す計算(model II)も行った。詳細は原著論文^{2,4)}を参照されたい。

スピネル型結晶中のLiの拡散は、Liの本来の位置である四面体中心の8*a*席と、6個の酸素に八面体的にとりかこまれた空の16*c*席とを利用した単純なホッピングであるというのが従来の考え方である。しかし、Fig. 4

を見るとわかるように、300Kにおける実際のLiの空間分布は複雑で、配位四面体から実質的に飛び出しているものすらある。拡散路と考えられる(110)面上のLiの頻度分布(Fig. 5)から想像されるように、約90%のLiは8*a*席から約0.16Åはなれた4つの安定位置のいずれかに存在し、残るおよそ10%のLiは16*c*席から0.2-0.5Å離れたやや広範囲な安定位置のいずれかに存在する。この結果を8*a*-16*c*拡散路にそった電子密度分布の室温における実測値(Fig. 5の挿入図)と比較すると整合的である。

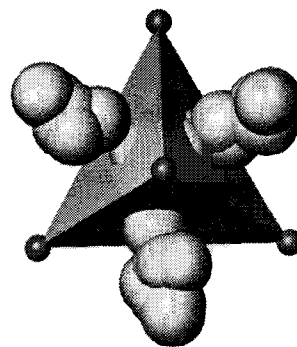


Fig. 4. Spatially superimposed distribution of Li atoms in LiMn_2O_4 obtained by the molecular dynamics calculation.³⁾

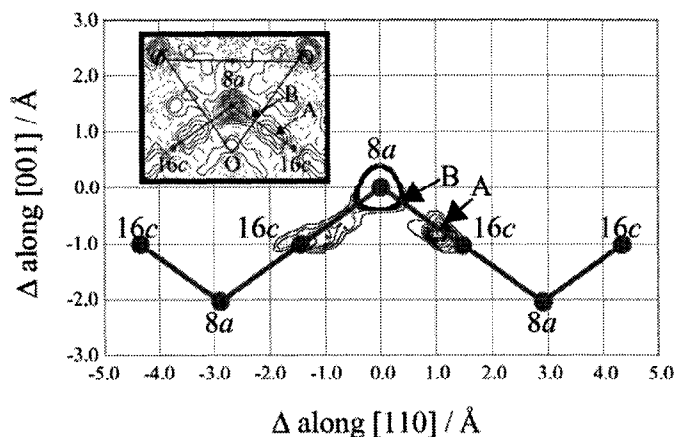


Fig. 5. Distribution of Li atoms on (110) obtained from the MD calculation (model I). The inset shows the experimentally obtained difference electron density distribution.⁴⁾

6. 熱振動の調和性

電子密度分布解析から得られた8*a*席周辺の非球対称的な電子密度分布はLiの非調和的な熱振動に起因するものなのだろうか？それとも単にそれぞれ異なった平衡位置で調和的な振動をしているLiの重ねあわせによって生じたものなのだろうか？分子動力学計算の結果をもちい、特定のLi原子の空間座標の時間変化を追跡することによりこの問題を検討した。Fig. 6は四面体内のLi、および四面体からわずかに飛び出した特定のLiの

確率密度分布で、100-120 ps において統計をとることにより得られたものである。いずれの確率密度分布もガウス分布関数で近似できることがわかった。すなわち、Li は 8a 席などの理想的な位置からさまざまに変位した平衡位置のまわりではほぼ調和的な熱振動をしていると結論される。酸素原子の分布についても同様にして調べ、やはりほぼ調和的な熱振動をしていることがわかった。

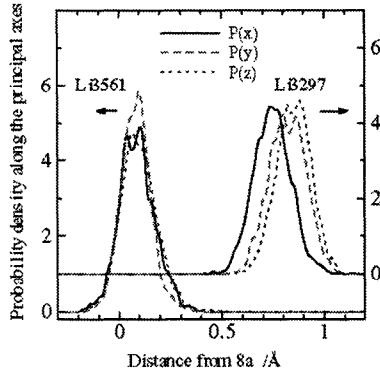


Fig. 6. Probability density distribution $P(x)$, $P(y)$ and $P(z)$ of Li3561 and Li3297 atoms along the orthogonal axes.⁴⁾

7. 平均自乗変位の時間依存性

酔歩理論によると、拡散している原子の平均自乗変位 (MSD) は時間に比例して直線的に増加し、拡散しない場合には時間に対して一定となる。Li 原子の300KにおけるMSDを調べると、構造の緩和した30ps後は時間に対して一定となっていた (Fig. 7の model I)。すなわち、このモデルでは300KでLiの拡散がほとんど起きていない。また、 $Mn^{III}-O$ および $Mn^{IV}-O$ の平均結合長はそれぞれ2.00 Åおよび1.82 Åと異なっていた。全てのMn原子はほとんど変位することなく本来の16d席に存在する。従ってMn-Oの結合長の差異は主として配位酸素原子の変位による。 MnO_6 八面体は酸素を介してLi O_4 四面体とつながっているため、酸素位置の変位はLi O_4 四面体の変形に直接結びついている。

MD計算から得られた結果はLi-Mnスピネルに関する他の論文の実験結果と符合する点が多い。たとえばVerhoevenらが $Li[Mn_{1.96}Li_{0.04}]O_4$ の2次元NMRから計算したLiの自己拡散係数は $\log D = -15.47 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (345K)と非常に小さい。Y. ShiraishiらはMn K-XANESスペクトルとEXAFS実験から $LiMn_2O_4$ のMnは異なる原子価 Mn^{III} , Mn^{IV} をとり、Mn-O結合長はそれぞれ1.98 Å, 1.88 Åと報告している。一方、 $LiMg_{1/6}Mn_{11/6}O_4$ の電子線回折実験からは $\langle 110 \rangle$ 方向に弱い散漫散乱が見られ、これは先に述べたLiおよび酸素原子の位置の乱れを示唆している。

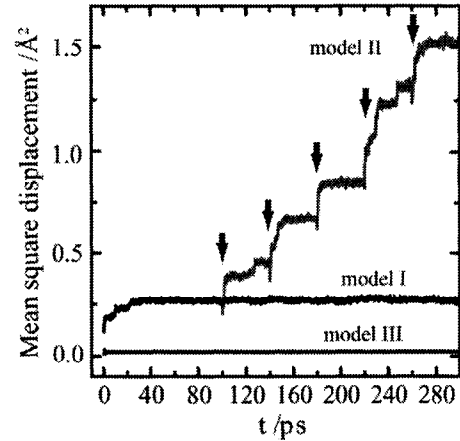


Fig. 7. Changes of the mean square displacements of Li atoms with time: model I (random and time-independent distribution of Mn valences), model II (random and time-dependent [every 40 ps] distribution of Mn valences) and model III (fixed distribution of Mn valences as in the low form).⁴⁾

8. Mn原子価の再分配に基づくLiの擬似拡散シミュレーション

Liの正規の位置である8a席を中心とする第一近接殻には4個の酸素原子があり、第二近接殻には12個のMnが約3.41 Åのところ存在する。Liを囲む酸素四面体の歪み方は周辺のMnの原子価分布によって異なる。そこでMnの原子価分布とLi位置の相関関係を調べるために、電気的中性条件を守ったまま、100ps以降40ps毎に全てのMnの原子価をランダムに再分配させて分子動力学計算を行った。LiのMSDの時間依存性をFig. 7 (model II)に示す。LiはMn原子価の変更点直後から、近隣の安定な位置に向かって移動を始め、10-20ps以内で移動を終了した。このモデル計算から、(1) Mnの原子価分布の変更は必然的に配位酸素の位置の変更をともなうこと、(2) 酸素原子の位置の変化はLiの安定位置の更新に強い影響を与えること、(3) 更新された安定位置にLiがジャンプした後は、Liはその位置の周りにはほぼ調和的に振動するのみで、更なるジャンプはしない、すなわちLiの継続的な拡散は起こらないこと、(4) Liが継続的な拡散をするにはジャンプの度にLiの第二近接殻にあるMnの原子価の変化が必要であること、(5) 結晶内のMnの電荷を適当な時間間隔でシャフリングすることによりLiの擬似拡散状態をつくり出すことが出来ること、などが明らかになった。5回のシャフリングを経たLiの(110)面における分布状態をFig. 8に示す。Fig. 5の model Iと較べて、Liが拡散路に沿ってより遠くまで拡散していることがわかる。

Liを拘束する配位四面体の境界面の酸素三角形の大きさについて、その外接円半径をボトルネック半径と定義して統計をとってみると、Liが通過する際のボトルネック半径は平均して1.987(17) Åであった。この値は、Shannonの有効イオン半径表から、イオンの接触半径として求められる値である1.97 Å (Liのイオン半径[0.59 Å]と酸素のイオン半径[1.38 Å]の和)より僅かに大きい、誤差範囲ではほぼ一致している。なお、四面体内にLiが拘束されている場合の(通り抜けられない)ボトルネック半径は平均して1.903(2) Åで、通過できる前者の場合と比べて明らかに0.1 Åほど短い。すなわち、Mnの電荷の変更に運動する隣接酸素原子の変位と、これに伴うボトルネックの拡大がない限り、Liが300Kにおいて自ら飛び出す可能性は大変低いといえる。

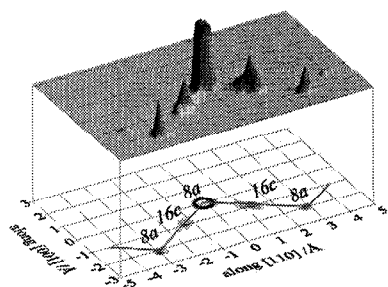


Fig. 8. Distribution of Li atoms on (110) using model II.

9. LiMn_2O_4 スピネル中の Li の拡散機構

スピネル構造中の $8a$ - $16c$ を結ぶ拡散経路に沿った Li のポテンシャル曲線を知ることは簡単ではない。なぜなら、Li の移動とともに周囲の原子位置も少しずつ変化していくからである。まずは Mn の原子価を全て 3.5 と仮定する平均場近似の結果をみていこう。Fig. 9 は $8a$ 席と隣接する $16c$ 空席およびさらにその隣の $8a$ 席近傍の局所構造を示している。Li がこの二つの $8a$ 席に入っている場合のポテンシャル曲線は Fig. 10 の黒線 (左軸) のように単調に増加し、 $8a$ 席の安定性は明らかである。一方、外側の $8a$ 席が空いている場合は (これは Li が欠損している場合に相当している) 赤線 (右軸) の曲線となり、八面体型の $16c$ 空席のほうが約 0.3eV ほどエネルギーが低くなる。3 個の酸素原子が三角形をなすボトルネックでポテンシャルエネルギーは鞍点を形成し、Li が $8a$ から $16c$ に移るには活性化エネルギーが約 0.5eV ほど必要になる。これはほぼ常識的な曲線であり、数値的にも妥当である。

しかし、実際は Mn が 3 価あるいは 4 価のとびとびの値をとるので、平均場近似は妥当ではない。Fig. 11 にその一例を示す。これは $16c$ の周囲が 4 個の Mn^{III} と 2

個の Mn^{IV} とに囲まれている場合で、ポテンシャルの計算には MD で得られた実際の局所的原子配列をもとにしている。Li が飛び出す前も、飛び出した後も $8a$ - $16c$ 間にボトルネックは存在せず、ポテンシャル曲線は $8a$ から $16c$ 方向へ向かって単調に下っていく。途中に鞍点はない。 $16c$ 席近傍の極小値では $8a$ 席よりおよそ 1.0eV も安定である。

Fig. 9 に示したように、Li の存在する $8a$ 席のまわりの第一近接殻は 1.93Å の距離にある 4 個の最近接酸素からなり、第二殻は 3.41Å の 12 個の Mn (Mg)、 3.44Å の 12 個の O、および 3.56Å の 4 個の Li から構成される。第二殻はこのように Li から遠くにあつて、構成原子の数が多く、その電荷は全体としてむしろ中性に近い。一方、 $16c$ 席の周りは 1.78Å にある 2 個の Li ($8a$ 席) と、 2.14Å にある 6 個の O 原子が第一近接殻をなし、第二近接殻は 2.91Å の距離に六員環状にとり囲む 6 個の Mn と 3.5 - 3.7Å にある 8 個の O からなる。これからわかるように $16c$ は周囲に特異な殻構造をもち、Mn の電荷の影響を強く受けやすい席であるといえる。

$16c$ の周りの Mn の電荷分布について統計をとってみると、Li が $16c$ 席に入る場合と入らない場合とで明らかに違っており、前者では Mn^{III} の割合が増加することがわかった。 $16c$ に Li が入った場合の第二近接殻の Mn の電荷の平均値は 3.3 であり、これは第二殻の構成が Mn^{III} が 4 個、 Mn^{IV} が 2 個になることに相当している。まったくランダムな分布ではこの割合は 1:1 (電荷の平均値は 3.5) なので、Li の $8a$ から $16c$ への移動と、1 個の電子が第二近接殻に移動することとはカップリングしていることになる。

一般に固体中の原子の拡散は拡散原子の濃度勾配を駆動力として進行するとされる。しかし、これまでの議論からわかるように、 LiMn_2O_4 における Li の拡散は、Li の濃度勾配を駆動力にするというよりはむしろ、 Mn^{III} の e_g 軌道に入る $3d$ 電子の濃度勾配を駆動力とみなしたほうがより本質的な理解にたどりつけるように思われる。すなわち、これらの $3d$ 電子は熱活性化過程を利用してホッピングすることによりその濃度勾配を変調させることができ、ホッピング元とホッピング先で起きる Mn の酸化数変化に伴う Mn-O の化学結合の再構成が生じ、これが配位酸素の変位を促し、 LiO_4 四面体のボトルネックをこじ開け、そばで待機している Li を $16c$ 空席へ移動させるきっかけになると考えられる。換言すればこれは局所的な電子-格子相互作用に基づくスモールポーラロンの移動に Li イオンが連携して動くことにほかならない。

10. おわりに

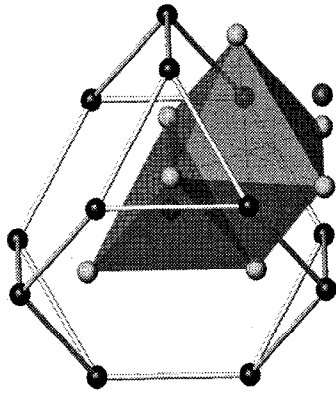


Fig. 9. Second nearest coordination of Mn atoms around 8a and 16c sites in lithium manganese spinel. White spheres show oxygen atoms.

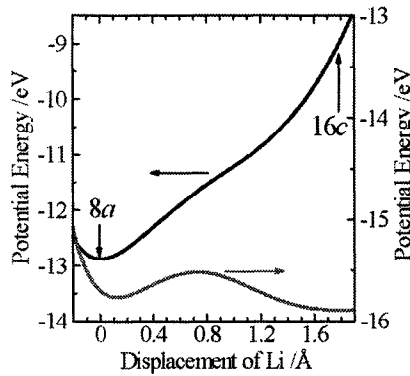


Fig. 10. Potential curve of Li as a function of distance from 8a toward 16c assuming the mean field approximation for Mn valences.

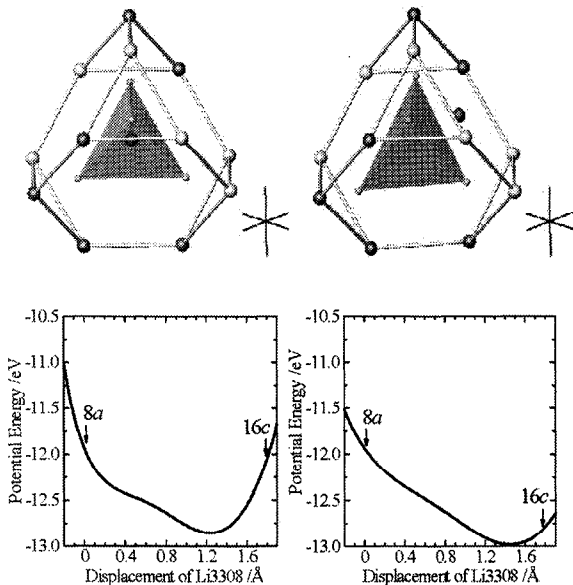


Fig. 11. Potential curves of Li as a function of distance from 8a toward 16c before (right) and after (left) the Li-move in the case of distinct Mn^{III} (yellow or lighter grey in b/w) and Mn^{IV} (green or darker grey in b/w) distributions depicted above.

スピネル系結晶中のLiの拡散は、Liの本来の位置である8a席と、6個の酸素に八面体的にとりかこまれた空の16c席を利用した単純なホッピング機構にしたがうと従来は思われてきた。しかし実際はもっと複雑で、Liの拡散路には8aおよび16c近傍に多くの安定な位置があり、従来考えられてきた対称性の高い8aや16c席にはあまり滞留しない。

また、Liの拡散にはLiをとり囲む酸素四面体の変形が必要である。X線で観測された酸素原子の空間的分布は、時間の重みをつけて平均化されたこの変形の痕跡である。酸素原子の位置の乱れは、まずMn^{III}とMn^{IV}の分布状態によってその初期状態が与えられ、時間の経緯にともなうMnの酸化数の変化によって主として変調される。

すなわちLiO₄四面体の動的変形には近隣のMn間のe_g軌道電子の電子移動を伴う。Liと電子の移動とは対をなし、それらは局所的な格子の変形を介在している。拡散路に沿ったポテンシャル曲線を調べる限り、少なくとも、この結晶ではLiが隣席へ移るために何らかのポテンシャル障壁を越える必要はなく、したがってこれに必要な活性化エネルギーはゼロである。これは思いがけない結論であった。

この研究を通して感じたことは、結晶内のLiの拡散に関する古典的なイメージ、すなわち、Fig. 12に示すようなソリッドな微小トンネル中をLiが自らのエネルギーで、あるいは何らかの化学ポテンシャル勾配を感じて、自分の力で飛び跳ねるように移動するというイメージは、少なくともこのリチウムマンガンスピネルにおいてはあまり適切でないという点である。むしろ、Liは、トンネルの壁そのもののぐにゃぐにゃとした変形によって、受動的に、見えないものに手をとられて導かれるように動くのである。

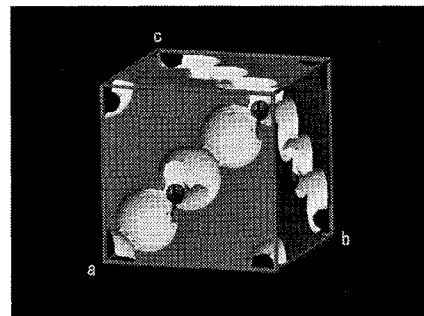


Fig. 12. Schematic view of tunnels connecting 8a and 16c sites in spinel structure.

研究を遂行するにあたり、下記の助成金および共同研究プログラムを利用いたしました。記して謝します。

- ・ 名古屋工業大学・大学研究活性化経費：一般研究
“機能性無機化合物結晶の構造ダイナミクス”
- ・ 文部省科学研究費補助金・特定領域研究（B）領域
番号740 第2班（領域代表者 南 努（大阪府立
大学）、班代表者 脇原将孝（東京工業大学）
“リチウムイオン伝導性全固体イオニクス素子用材
料の探求と界面反応”
- ・ 文部省科学研究費補助金・基盤研究（C）No.
14550663 “放射光を利用した固溶体セラミックス
の局所構造解析技術の高度化”
- ・ 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
放射光共同利用実験課題99G190および2002G042

参考文献

関連文献をすべてリストするとページ数が膨大になるため、我々が雑誌に最近発表したもののみを下記に参考として掲げました。もし興味がありましたらこれらの原著論文から孫引きをお願いいたします。

- 1) N. Ishizawa, D. du Boulay, M. Hayatsu, S. Kuze, Y. Matsushima, H. Ikuta, M. Wakihara, Y. Tabira & J. R. Hester: Structural Disorder and Lithium Diffusion Pathway in Cubically-Stabilised Lithium Manganese Spinel. I. Synchrotron X-ray Studies, *J. Solid State Chem.* **174**[1] 167-174 (2003).
- 2) K. Tateishi, D. du Boulay, N. Ishizawa & K. Kawamura Structural Disorder Along the Lithium Diffusion Pathway in Cubically-Stabilised Lithium Manganese Spinel. II. Molecular Dynamics Calculation, *J. Solid State Chem.* **174**[1] 175-181 (2003).
- 3) K. Tateishi, D. du Boulay & N. Ishizawa: The effect of mixed Mn valences on Li migration in Li Mn₂O₄ spinel: A molecular dynamics study, *Applied Physics Letters* **84**[4], 529-531 (2004).
- 4) K. Tateishi, D. du Boulay & N. Ishizawa: Behavior of Li in LiMn₂O₄: Molecular dynamics study, Proceedings of the 5th International Meetings of Pacific Rim Ceramic Societies, *J. Ceram. Soc. Jpn.* in press (2004).
- 5) K. Tateishi, K. Suda, D. du Boulay, N. Ishizawa & S. Oishi: LiMn₂O₄ – A spinel-related low temperature modification –; *Acta Cryst. Section E*, **E60**, i18-i21 (2004).