

# リチウムイオン二次電池用電極材料

石井壮一郎<sup>\*1</sup>・片山恵一<sup>\*2</sup>

## Electrode Materials for Lithium Ion Secondary Batteries

by

Soichiro ISHII and Keiichi KATAYAMA

(Received on Sep. 28, 2001)

### Abstract

Rechargeable batteries are in fashion as energy sources for electronic appliances such as mobile phones and lap-top computers. Lithium ion secondary batteries are one of the most promising energy devices. In this review, the current research on lithium ion secondary batteries was briefly described, and especially, the problems and future prospects of the cathode materials were presented.

**Keywords:** lithium battery, secondary battery, cathode, transition element

## 1. はじめに

半導体が発明されてから半世紀がたつ今日、過去にはとても考えられないスピードで電子機器が普及している。特に、一昔前までは夢物語でしかなかった携帯電話やノートパソコンなどのモバイル機器は、その需要が急速に増えており、メーカー各社は小型・軽量化や長時間駆動などの機能・特性向上に注力している。これら携帯用電子機器の小型軽量化が進むにつれて、機器本体だけでなく、電源として用いられる電池の高性能化が求められ、その高容量化、長寿命化、小型軽量化などの高性能化が急務となっている。これらの要求を満足する電池としてリチウム電池が注目されている。さらに、限られた資源の有効利用の観点から考えると、繰り返し充放電が可能な二次電池に頼らざるを得ない。そこで登場したのがリチウムイオン二次電池である。従来普及していたニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池に比べて格段に高寿命・高容量であるため、モバイル電子機器の電源市場をほぼ独占しているといっても過言ではない。しかし、ここまで普及する道のりは困難を極めるものであったし、また現在市販されているリチウムイオン二次電池が究極の電池というわけでもない。そのため、現在でも安全性やエネルギー密度、コスト面など、様々な角度から研究・開発が行われており、これからの普及が予想されるハイブリッドカーへの搭載も考えられるなど、リチウムイオン二次電池が活躍する場所は広がるばかりであり、その将来は有望である<sup>1)</sup>。

リチウムイオン二次電池を始めとする電池の特性は、電池を構成する材料選択によって決まる<sup>2)</sup>。例えばリチウムイオン二次電池においては、正極にコバルト酸リチウム、陰極にグラファイト、電解質として有機溶媒に過塩素酸リチウムなどの支持電解質を混合したものなどが一般的である。しかし、実際にはメーカーによって異なった材料や構造にするなど、それぞれが

特徴を出している。特に正極材料にはリチウムイオンの拡散パスがあり、かつリチウムイオン挿入・脱離に伴うホスト金属のレドックス反応が可能であることが求められるため、遷移金属化合物が利用されることが多く、その開発は激化する一方である。また、負極材料として一般的なものはグラファイトであるが、これもリチウム合金の利用が試みられるなど、新たな研究開発が精力的に進められている<sup>3)</sup>。電解質も同様であり、従来の非水系有機溶媒に代わるものとして PVDF (ポリフッ化ビニリデン) などのポリマーを電解質に溶解させたポリマー電解質がすでに実用化されるなど<sup>4)</sup>、その開発にも熱がはいっている。このように、新たな展開が迫っているリチウムイオン二次電池であるが、ここではその概要を解説するとともに、特に遷移金属酸化物を用いる正極材料を中心に開発の現状を解説する。

## 2. 電池の種類と原理

電池とは、『構成する物質の化学的・物理的・生物的变化を直接電気エネルギーとして取り出す装置』と定義される<sup>5)</sup>。その種類は多く、表-1に示すように大きく三種類の電池、化学電池、物理電池、生物電池に分類される。しかし日常生活で使用される電池の多くは乾電池や蓄電池を含む化学電池であることから分かるように、通常“電池”というと化学電池を指すことが多い。さらに化学電池は、放電のみ可能で使い切った後に廃棄する一次電池、充放電が可能で繰り返し使用可能な二次電池(蓄電池)、また将来の電源として注目されている燃料電池の三つに分類される。これらの化学電池は、いずれも電解質の両端に正負の電極が設置されているが、その電極は、実際に酸化還元反応を起こす活物質と電子伝導体とからなる。つまり電池は、次の(1)式のような電池式で表すことができる。

負極 負極活物質 電解質 正極活物質 正極 … (1)

\*1 工学研究科工業化学専攻博士課程前期

\*2 工学部応用化学科教授

表 - 1 電池の種類

化学電池	一次電池	マンガン乾電池 アルカリ電池 酸化銀電池 空気電池 リチウム電池
	二次電池	鉛蓄電池 ニッカド電池 ニッケル水素電池 リチウムイオン電池
	燃料電池	リン酸型 熔融塩型 高分子型 固体酸化物型
物理電池		太陽電池 熱電池 原子力電池
生物電池		酵素電池 微生物電池

負極は放電時に電子を放出するマイナス符号で表される電極、正極は電子を受け取るプラス符号で表される電極である。負極活物質としては標準電極電位が卑な物質を、また正極活物質としては貴な物質を利用する。一般に、前者としては  $MnO_2$  などの酸化力の強い物質が、後者としては金属などの還元力の強い物質が使用されている。例えば、一次電池として広範囲に利用されているリチウム電池は負極にリチウム金属を使用しているが、この場合のリチウム金属は負極活物質と電子伝導体としての両方の役割をも担っていることになる。また、電解質は起電反応の際にイオンが移動する場所であるため、電子伝導性を持たないことが要求される。これらの材料を組み合わせることで電池とするが、その構造と原理を理解するため、高校の教科書でも取り上げられているダニエル電池の概要を図 - 1 に示す。この電池は、硫酸亜鉛水溶液中に亜鉛板を浸した半電池と、硫酸銅水

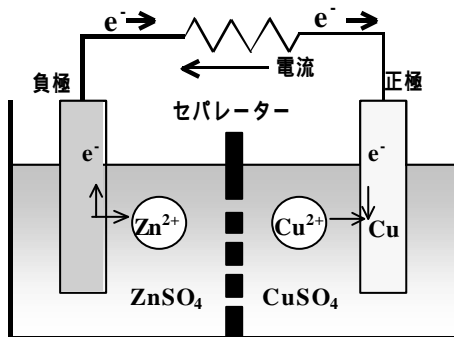


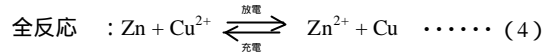
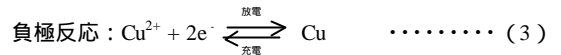
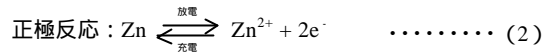
図 - 1 電池の構造 (ダニエル電池)

溶液中に銅板を浸した半電池とを組み合わせるものであり、負極は活物質をも兼ねる亜鉛、正極は銅と正極活物質である酸化銅からなる。電解質は硫酸亜鉛溶液と硫酸銅溶液であり、これら2種類の電解質溶液は混合しないように、両電解質溶液の間には素焼きの隔壁(セパレーター)が設置されている。この電

池においては、(2)、(3) 式の反応、つまり正極では還元反応が、負極では酸化反応が起こり、この電池の全体反応はこれら二つの反応式を足した(4)式で表される。

(4) 式のギブスエネルギー変化  $G$  が起電力  $E$  であり、それは(5)式のように表される。

ただし、 $F$  はファラデー定数であり、 $E$  は(6)式のように物質の活量と系の標準電極電位  $E^0$  から求められる値である。



$$DG = -nFE \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$E = E^0 + RT/nF \times \ln(a_{red}(A) \cdot a_{ox}(B) / a_{ox}(A) \cdot a_{red}(B)) \dots\dots (6)$$

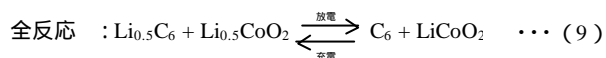
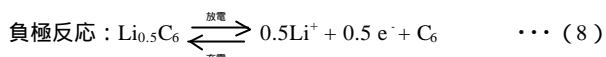
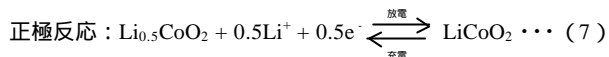
実際には、電池を構成する材料同士の接触界面部分の抵抗成分が大きく、一部はここで熱エネルギーとして失われるために実際の起電力は理論値よりも小さくなる。つまり、電池の特性は構成材料同士の接触界面抵抗の大きさによって決まるため、これらの抵抗が最も小さくなるようにそれぞれの構成材料が選択されている。また、ここでは詳しく述べないが、電池の電解質として液体を利用することが多い。この場合、電極同士の短絡を防止するために、固体の有機膜をセパレーターとして用いる。しかしこれらセパレーターは、イオンが容易に移動できるような構造でなければならない。そのため、一般には電解質液を充填した多孔質の有機膜が、セパレーター、兼電解質として用いられている。以上の説明で気づかれたかも知れないが、電池の特性は使用する材料の性質で決まると言っても過言ではない。以上が、電池の一般的な説明であるが、これからは、その対象をリチウムイオン二次電池に絞って話を進める。

### 3. リチウムイオン二次電池

#### 3.1 特徴と構造

リチウムイオン二次電池のルーツは、1970年代に一次電池として実用化された小型軽量、かつエネルギー密度の大きなリチウム電池にさかのぼる。リチウムはその酸化還元電位が  $3.03V$  と最も卑な金属であるため、電池の負極として用いると非常に大きな容量を得ることができる。しかし二次電池の負極に金属リチウムを用いると、充電時にリチウム電極上にリチウムの針状結晶が生成して(デンドライト析出)セパレーターを突き破る危険性があるため、リチウムイオン二次電池の実用化は困難を極めた<sup>6)</sup>。そこで、リチウムを吸蔵できるホスト化合物を負極として用いる研究が進み、80年代に黒鉛が有望であることが明らかになってから、リチウムイオン二次電池の研究開発は急速に進展した<sup>7)</sup>。同時期に、 $LiCoO_2$  が正極材料として有望であることも明らかになった。その後、1990年にはリチウムイオン二次電池が商品化されてその有用性が明らかになり、現在では様々な種類のリチウムイオン二次電池が市販されるようになっている<sup>8)</sup>。現在市販されているリチウムイオン二次電池には前述したように、負極活物質として層状の黒鉛(C)が、また正極活物質としてはコバルト酸リチウム( $LiCoO_2$ )、またはマンガス

ピネル (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) が用いられている。これら正極、負極においては、充放電に伴ってリチウムイオンが宿主化合物に電気化学的に取り込まれたり、放出されたりするインターカレーション・デインターカレーション反応が起こっている。また、電解質としてポリマーで電解質を担持した、いわゆるポリマー電解質も実用化されているが、ポリマー電解質はゲル状なため、万が一事故が起きた場合でも液漏れが起こりにくいというメリットがあり、今後ますます普及するものと思われる。この電池における各電極の反応と、電池の全反応は次のとおりである。



放電時には、負極活物質である黒鉛からリチウムイオンが電解質中に引き抜かれ、電解質中を通過して正極活物質であるコバルト酸化物(CoO<sub>2</sub>)の構造中に入る。ここで外部回路を通過してきた電子を得て、コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)が生成する。充電はその逆であり、コバルト酸リチウムから引き抜かれたリチウムイオンが黒鉛中に入る。この様子を図-2に示す。つまり、リチウムイオン二次電池における充放電反応はリチウムが正極・負極間を移動するだけであり、鉛蓄電池やニッケルカドミウム電池などのように、電極の構造そのものが変化したり、新たに化合物が生成したりするのではない。リチウムイオン二次電池に使用されている代表的な材料名を表-2に示す。この表には現時点で研究段階の材料も含まれており、その特性向上のために現在も研究が続けられている。つまり、リチウムイオン二次電池は『いまだ発展途上の高性能電池』であると言える。その主な特徴をまとめると次のようになる<sup>9)</sup>。

- 動作電圧が高い
- エネルギー密度が大きい
- 理論容量が大きい
- サイクル特性に優れる
- メモリー効果がない

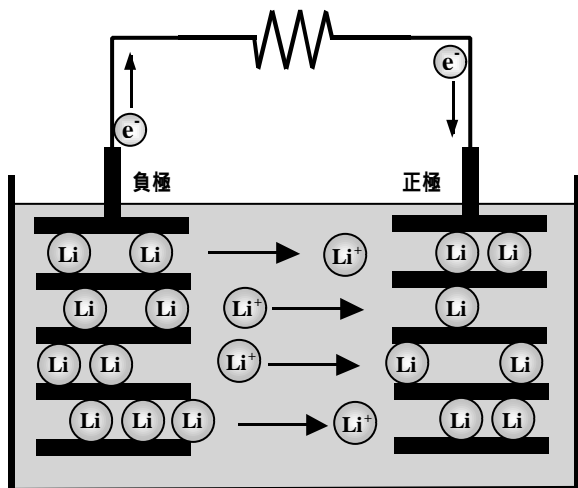


図-2 リチウムイオン二次電池の動作原理

表-2 リチウムイオン二次電池に使用されている材料例

正極	LiCoO <sub>2</sub> , LiNiO <sub>2</sub> , LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , LiMnO <sub>2</sub> , Li <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub> , Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , V <sub>2</sub> MoO <sub>8</sub> , MoS <sub>2</sub> , LiFePO <sub>4</sub>
負極	Li, Li-Al 系合金, Li-Pb 系合金, SnO <sub>2</sub> , Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> , Li <sub>7</sub> MnN, C
電解質	LiClO <sub>4</sub> / プロピレンカーボネート LiPF <sub>6</sub> / エチレンカーボネート
セパレーター	多孔性ポリオレフィンフィルム

この他、充電時間が短く、安全性に優れるなども特徴と言えるが、これらの詳細については解説書を参照願いたい<sup>10)</sup>。

以上説明したように、リチウムイオン二次電池は今後、益々の発展が期待される電池である。その正極活物質としては前述したようにリチウムイオンが移動できる経路(パス)を持ち、その構造がリチウムイオンを(デ)インターカレーションとした際にも保たれることが不可欠である。それに加えて、電子伝導体であること、電極表面での反応が早いこと、反応生成物が速やかに電極から遠ざかること、電解質とは反応しないことなど、電極材料一般に求められる特性を満足しなければならないことは勿論である<sup>11)</sup>。現在、これらの条件を満足する正極材料として、ペロブスカイト構造の複合酸化物が使用されている<sup>12)</sup>。一方負極材料としては、層状構造の黒鉛が用いられている。ただし、その化学式が LiC<sub>6</sub> と表されることから分かるように、リチウム金属を単体で用いる場合に比べてその理論容量は約 1/10 であり、リチウム電池最大の特徴である高容量という特性を十分に活かしていないのも実状である。

### 3.2 正極活物質用材料

リチウムイオン二次電池における正極材料としては、正極活物質である LiCoO<sub>2</sub> に導電性物質(アセチレンブラック、カーボンブラックなど)を加えて、さらにフッ素系樹脂 (PTFE など) を結着剤として用いて作製した正極シートが用いられている。LiCoO<sub>2</sub> は六方晶の黒色化合物であり、合成が比較的容易であるために早くから実用化され、現在に至っている。しかしながらコバルトは埋蔵量が少なく、かつ高価であるために、埋蔵量が豊富で安価な代替材料の開発が盛んである。以下に、リチウムイオン二次電池用正極活物質として実用化されている Co 系材料と、Co 系に比べて安価な Ni 系材料、そして今後の展開が楽しみな Mn 系および Fe 系材料について解説する。

#### 3.2.1 コバルト系材料

現在商品化されているリチウムイオン二次電池の正極材料は、そのほとんどが LiCoO<sub>2</sub> である。LiCoO<sub>2</sub> の正極活物質への応用は、1980 年、Mizushima らによって LiMO<sub>2</sub> 系化合物がリチウム金属に対して 4V の電位を示すことを見出したことに始まる<sup>13)</sup>。この LiCoO<sub>2</sub> は六方晶の黒色酸化物であり、その構造を図-3に示す。立方最密充填している酸素(111)面の片側の八面体位置に Li<sup>+</sup>イオンが、反対側の八面体位置に Co<sup>3+</sup>が交互に配列した、いわゆる -NaFeO<sub>2</sub> 型の層状岩塩型構造である。その合成方法であるが、リチウム化合物(炭酸リチウム、水酸化リチウ

ムなど)とコバルト化合物(水酸化コバルト,炭酸コバルトなど)を混合し,空气中で加熱すると容易に得られる<sup>14)</sup>.また,LiCoO<sub>2</sub>は充放電特性に優れ<sup>15)</sup>,かつ出発原料を変えても得られるLiCoO<sub>2</sub>の特性に大きな差は認められなかった<sup>16)</sup>.LiCoO<sub>2</sub>の理論容量は274mAh/gであるが,引き抜くリチウムの量によって結晶構造が保持できなくなるため<sup>17,18)</sup>,この理論容量のすべてを電池として利用できるわけではない.ふつうLi<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>においては,Xが0.5から1の範囲,すなわち120~140mAh/gを限度として充放電を繰り返すようにすれば,構造が崩壊せずに安定したサイクル特性が得られると言われている<sup>19,20)</sup>.また,LiCoO<sub>2</sub>のCoを他の遷移金属元素で置換して低コスト化を図り,かつ高エネルギー密度,優れたサイクル特性,安全性などの特性を向上しようとする試みが盛んである<sup>21)</sup>.中でもAl置換については,当初は放電特性を犠牲にしてコストを低減するという目的で研究が行われていた.当初はアルミニウムの価数が増えるに連れて,正極材料中では電気化学的に不活性であると考えられていたが<sup>22)</sup>,CederらはAl置換したLiCoO<sub>2</sub>の充放電特性が向上することを見だし,その原因として金属原子と酸素原子の間を電子が容易に移動するためであることを明らかにした<sup>23)</sup>.一方Jangらも同様のLiCoO<sub>2</sub>を合成し,容量特性が向上することに加えて結晶構造が安定化することを見だし,Coはその半分をAlが置換できることを見だしている<sup>24)</sup>.さらにTukamotoとWestによって,Mg置換の場合にも同様の効果があることが報告されている<sup>25)</sup>.また過剰のLiによってLiCoO<sub>2</sub>の電極としての電気化学的特性が向上し,充放電特性も安定化することが明らかになった<sup>26)</sup>.以上のように,Co位置を異種元素で置換することによってその特性は大幅に向上することが明らかになったため,現在でも様々な観点から検討されている.

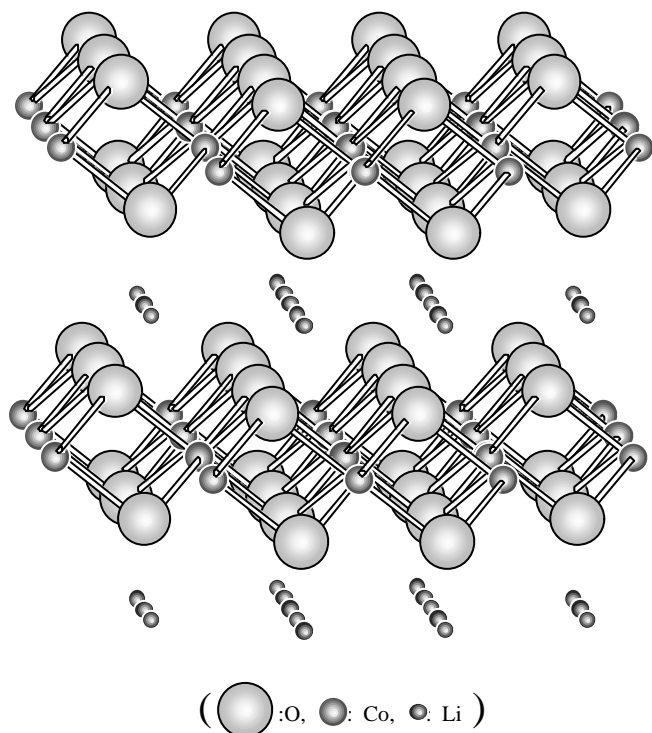


図-3 LiCoO<sub>2</sub>の結晶構造

### 3.2.2 ニッケル系材料

LiNiO<sub>2</sub>は,その理論容量が275mAh/gと大きく,かつLiCoO<sub>2</sub>と結晶構造が同じであること,さらにNiが安価であるという特徴を持っているため,LiCoO<sub>2</sub>と同様に古くから正極材料として研究されてきた.しかし,LiNiO<sub>2</sub>はLiCoO<sub>2</sub>のように簡便に作製できるわけではなく<sup>27)</sup>,合成時にNi<sup>3+</sup>はNi<sup>2+</sup>に還元され易く,その結果としてLiが不足したLi<sub>1-x</sub>Ni<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub>が生成しやすくなる<sup>28)</sup>.また,LiNiO<sub>2</sub>からLiがデインターカレートされる際にNiがLi位置へ移動してしまうこと<sup>29)</sup>,またLiが多い場合にはNi位置をLiが占有してしまうことなども明らかになっている<sup>30)</sup>.このような化学量論組成からのずれが充放電特性に大きく影響するため,出発原料の選択や雰囲気制御を行う<sup>31)</sup>などの工夫によって,化学量論組成をもつLiNiO<sub>2</sub>の合成が試みられている.Duttaらは,酸素中800以上の温度で長時間加熱することによって化学量論組成のLiNiO<sub>2</sub>が合成できることを明らかにした<sup>32)</sup>.一方,Li<sub>2</sub>OとNiOを湿潤空气中で加熱することによってほぼ化学量論組成に近いLiNiO<sub>2</sub>を合成できるが,真の化学量論組成物は得られなかったとする報告もある<sup>33)</sup>.また,NiをCo,Mn,Alなどの遷移元素で置換することによって電池特性が向上するという報告も多い<sup>34)</sup>.中でもCo置換は最も効果的であり,電池特性は大きく向上することが明らかになっている<sup>35)</sup>.例えば,Niの20mol%をCoで置換した試料は充放電特性に加えてサイクル特性も向上したとの報告もある<sup>36)</sup>.

リチウムイオン二次電池の重要な問題は,充電する際に発熱する正極の安定性である.DSCの測定から,LiNiO<sub>2</sub>からの酸素の発生による発熱量はLiCoO<sub>2</sub>やLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に比べて低い<sup>37)</sup>,安全性の点では有利である<sup>38)</sup>.また,Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>は電池として利用できるLiの組成領域がX=0.3程度までとLiCoO<sub>2</sub>に比べて広い<sup>39)</sup>ため,有望な正極材料として今後も検討されていくであろう.

### 3.2.3 マンガン系材料

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>はLiCoO<sub>2</sub>やLiNiO<sub>2</sub>に比べて理論容量は小さいが,中心金属のマンガンが低コストで埋蔵量が豊富なこと,また環境負荷が比較的低いこと,さらに充電時の安全性が高いなどの特徴から,現在最も研究開発が盛んな材料のひとつと言える<sup>39)</sup>.LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>はスピネル構造であり,空間群はFd3mである.LiとMnはそれぞれ,立方最密充填している酸素の四面体位置(8aサイト)と八面体位置を占める<sup>40)</sup>.Liが構造内を拡散するときには,8aサイトのすぐ隣にある空の八面体位置である16cサイトを經由して,8a-16c-8aのようにジグザグに進むことが明らかになっている.通常は,炭酸リチウムとマンガン酸化物を空气中で焼成することによって作製されるが,作製方法によって電池特性は異なる<sup>41,42)</sup>.またLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は過剰のLiを取り込むことが可能であり,その場合には正方晶Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が生成する.この時,単位格子のc/aは1より大きくなるが,放電電圧はほぼ3Vに保たれる<sup>43)</sup>.しかし,この相転移は大きな体積膨張(6%)を伴うため,3Vを挟んで充放電を繰り返すと徐々にサイクル特性は低下する.一方4V領域でLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からリチウムを脱離させた場合には,スピネル構造を保ったまま,充電が進行する.つまり,4V領域において充放電を繰り返せば,サイクル特性の劣化を抑えることができる.このためLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は,特に4V級のリチウムイオン電池用正極活物質として有望視されている<sup>44)</sup>.しかし充放電を繰り返すと容量は大幅に減少する.

## 4. おわりに

この原因としては、スピネル中の  $Mn^{3+}$  が有機電解液中に溶出すること、デインターカレートによって生成する Li 不足の  $LiMn_2O_4$  構造は不安定であること、さらに  $MnO_6$  八面体はヤーン・テラー効果のために歪みやすいことなどが考えられている<sup>45),46)</sup>。このため、Mn の一部を他の金属元素 M で置換した  $LiMn_{2-x}M_xO_4$  を合成し、サイクル特性を向上させようという試みも盛んである。我々は Mn の一部を Mg で置換したスピネルを超音波噴霧熱分解法により作製し、その電池特性を評価して充放電サイクルの増加に伴う容量減少は認められないことを見いだした<sup>47)</sup>。これは遷移金属 M の置換によって生じた M-O 結合が  $MnO_6$  八面体の骨格構造を安定化させるためと考えられる<sup>48)</sup>。

数々の特徴を有する  $LiMn_2O_4$  ではあるが、その理論容量は  $LiCoO_2$  や  $LiNiO_2$  の約半分であるために  $LiCoO_2$  や  $LiNiO_2$  と同程度の理論容量を持つ  $LiMnO_2$  に注目が集まっている<sup>49)</sup>。しかし、 $LiMnO_2$  はその構造が不安定なために原料粉末を混合して空気中にて焼成するだけでは生成せず<sup>50)</sup>、その合成方法が模索されているような状況である<sup>51)</sup>。また最近、 $LiMnO_2$  には斜方晶 (*o*- $LiMnO_2$ ) と単斜晶 (*m*- $LiMnO_2$ ) で表される 2 種類の結晶構造が存在することが明らかになった<sup>52)</sup>。そこで、我々は Mn サイトの一部を Cr および Fe で置換したところ、*m*- $LiMnO_2$  が生成し、この *m*- $LiMnO_2$  は安定性に優れ、かつサイクル特性にも優れることを見いだした<sup>53,54)</sup>。また、*m*- $LiMnO_2$  は充放電にもなって生じる構造変化を吸収できることが明らかになり、これが *m*- $LiMnO_2$  の優れたサイクル特性要因であることが報告されている<sup>55)</sup>。しかし、単斜晶が高温相、斜方晶が低温相であると理解されているなど、結晶学的には理解し難いことに加えてその構造は不安定であると考えられていることから分かるように、多くの問題が山積していることも事実である。このため、現在でも *m*- $LiMnO_2$  は様々な角度から検討されている物質のひとつである。

## 3. 2. 4 鉄系材料

Co, Ni, Mn などという遷移金属元素からコストや毒性を考えた場合、Fe に思いを巡らすことは化学に携わる者として自然な成り行きであろう。しかし  $LiFeO_2$  は  $LiMnO_2$  と同様に構造が不安定と考えられ、通常の焼結による固相反応法では合成することが困難であった。この  $LiFeO_2$  に代わり、近年注目を集めているのがオリピン型構造の  $LiFePO_4$  である。1997 年、 $Fe(CH_3COO)_2$ ,  $(NH_4)_3PO_4$ ,  $Li_2CO_3$  から合成された  $LiFePO_4$  は、リチウムの挿入・脱離が可能であることも明らかになった<sup>56)</sup>。また、 $LiFePO_4$  の理論容量は 170mAh/g と大きくはないが、その 95% 以上の充放電に利用でき、サイクル特性も優れているという報告もあり<sup>57)</sup>、もっとも有望な正極材料と考えられるようになった。

定比組成の  $LiFePO_4$  中で Fe は 2 価であるが、空气中で焼成する場合には酸化され易いために  $Fe^{3+}$  となってしまう。このような酸化を防止するため、焼成をアルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気で行う必要がある<sup>58)</sup>。また、2 価の Fe を含む原料は一般的ではないために高価であったり、取り扱いが難しいことなどの問題もあり、その将来性は安価で取り扱いやすい原料の開発に掛かっているとんでも過言ではない。

リチウムイオン二次電池は現代社会に不可欠な小型電源であり、その使用量は今後も増えるばかりであろう。それに伴って特性はさらなる向上が見込まれており、エネルギー問題・環境問題の解決にも寄与するところが大きいことは疑う余地がない。ここでは、そのリチウムイオン二次電池の中でも特に正極の活物質に関する一般的な特性を解説するとともに、我々が行った研究結果を示しながら、その現状と問題点を明かにした。本解説によって、多少でもリチウムイオン二次電池に興味も持って頂けたのならば幸いである。

## 文献

- 1) 日本電池株式会社編：“最新実用二次電池(第2版)”, p. 331, 日刊工業新聞社(1999)。
- 2) 池田宏乃助編：“電池のはなし” p. 25(1996)。
- 3) 豊口吉徳：“最新二次電池材料の技術(小久見善八編)”, p. 91, シーエムシー(1997)。
- 4) 豊口吉徳, 特殊鋼, 49 巻 7 号, p.32 (2000)。
- 5) 小久見善八：“最新二次電池材料の技術(小久見善八編)”, p. 1, シーエムシー(1997)。
- 6) 逢阪哲彌, 太田健一郎, 松永是：“材料電気化学”, p. 74, 朝倉書店(1998)。
- 7) S. Megahad and B. Scrosati: *J. Power Sources*, **51**, 79(1994)。
- 8) Y. Nishi: “Lithium Ion batteries(Ed. M. Wakihara, O. Yamamoto)”, p. 181, WILER-VCH(1998)。
- 9) 小久見善八：“最新二次電池材料の技術(小久見善八編)”, p. 6, シーエムシー(1997)。
- 10) 日本電池株式会社編：“最新実用二次電池(第2版)”, p. 110, 日刊工業新聞社(1999)。
- 11) 工藤徹一, 笛木和雄：“固体アイオニクス”, p. 129, 講談社(1986)。
- 12) M. Yakihara, G. Li, H. Ikuta: “Lithium Ion Batteries(Ed. M. Wakihara, O. Yamamoto)”, p. 26, WILEY-VCH, (1998)。
- 13) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783(1980)。
- 14) S. Kano, M. Sato: *Solid State Ionics*, **79**, 215(1995)。
- 15) T. Ohzuku, K. Sawai, T. Hirai: *Chem. Express*, **4**, 777(1989)。
- 16) R. Koksang, J. Barker, H. Shi, M. Y. Said: *Solid State Ionics*, **84**, 21(1996)。
- 17) C. Delmas: *Mater. Sci. Eng.*, **B3**, 97(1989)。
- 18) J. N. Reimers, W. Li, E. Rossen, J. R. Dahn, “MRS Sympo. Proc. Vol. 293(Ed. G.-A. Nazn, J. M. Tarason, M. Armand)”, p. 3, MRS, (1993)。
- 19) L. P. L. M. Rabou, A. Roskam, *J. Power Sources*, **14**, 231(1995)。
- 20) K. Takeda, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics*, **79**, 284(1995)。
- 21) M. N. Richard, E. W. Fuller, J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **73**, 81(1994)。
- 22) G. Pistoia, A. Antonini, D. Zane, *Solid State Ionics*, **78**, 115(1995)。
- 23) G. Ceder, Y.-M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y.-I. Jang, B. Huang, *Nature*, **392**, 694(1998)。

- 24) Y.-I. Jang, B. Huang, Y.-M. Chiang, D. R. Sadoway, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 13(1998).
- 25) H. Tukamoto, A. R. West, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3164 (1997).
- 26) T. Ohzuku, M. Kitagawa, K. Sawai, T. Hirai, *Chem. Express*, **4**, 773(1989).
- 27) K. Takeda, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics*, **79**, 284(1995).
- 28) R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano, *J. Solid State Chem.*, **110**, 216 (1994).
- 29) C. Delmas and I. Saadonne, *Solid State Ionics*, **53-56**, 370(1992).
- 30) G. Dutta, A. Manthiram, J. B. Goodenough and J.-G. Greinier, *J. Solid State Chem.*, **96**, 123 (1992).
- 31) T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, T. Saito, *J. Power Sources*, **54**, 522(1995).
- 32) Dutta, A. Manthiram, J. B. Goodenough and J.-G. Greinier, *J. Solid State Chem.*, **96**, 123 (1992).
- 33) W. Li, J. N. Reimers and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **67**, 123 (1993).
- 34) M. E. Spahr, P. Novak, B. Loughuchi and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1113 (1998).
- 35) W. Li and J. C. Currie, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2773 (1997).
- 36) L. Xie, W. Ebner, D. Fouchard, S. Megahed: "Proc. Symp. Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries Vol. 94(Ed. S. Megahed, B. M. Barnett, L. Xie)", p. 263, *Electrochem. Soc.*, (1995).
- 37) J. R. Dann, E. W. Fuller, M. Obrovac, and U. von Sacken, *Solid State Ionics*, **69**, 265(1994).
- 38) B. V. R. Chowdari, G.V. Subba Rao, and S.Y. Chow, *Solid State Ionics*, **140**, 55(2001).
- 39) S. Yajima, S. Miyamoto and R. Nishikawa, *J. Mater. Sci. Soc. Japan*, **34**, 230(1997).
- 40) M. M. Thackeray, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3347-54(1999).
- 41) J. M. Tarascon, W. R. MaKinnonm F. Coowar, T. N. Boowmer, G. Amatucci and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421(1994).
- 42) A. Momchilov, V. Manev and A. Nassalevska. *J. Power Sources*, **41**, 305(1993).
- 43) M. M. Thackery, W. I. F. David, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 461(1983).
- 44) M. M. Thackeray, Y. Shao-Horn, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, E. Skinner, J. T. Vaughey and S. A. Hackney, *Electrochem. Solid State Lett.*, **1**, 7(1998).
- 45) MR. J. Gummow, A. deKock and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59(1994).
- 46) Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio: *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2593(1997)
- 47) T. Ogihara, M. Ogata, K. Katayama, Y. Azuma and N. Mizutani, *Electrochemistry*, **68**, 162(2000).
- 48) L. Guohua, H. Ikuta, T.Uchida, and M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 178(1996).
- 49) N. Oyama, T. Tatsuma, Y. Sato and T. Sotomura, *Nature*, **373**, 598(1995).
- 50) K. Katayama, H. Kamiyama, Y. Azuma and N. Mizutani : "Electroceraamics in Japan (Ed. N. Mizutani, K. Shinozaki, N. Kamehara and T. Kimura)", p. 282, Trans Tech Publications, (1999).
- 51) T. Ogihara, T. Azuma and K. Katayama, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 465(1999).
- 52) Y.-I. Chiang, D. R. Sadoway, Y.-I. Jang, B. Huang and H. Wang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 107(1999).
- 53) K. Katayama, S. Ishii, Y. Azuma, T. Ogihara and M. Suhara, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **25**, 229(2000).
- 54) S. Ishii, M. Higuchi, Y. Azuma, M. Yukawa, M. Suhara and K. Katayama, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **26**, 47(2001).
- 55) H. Wang, Y.-I. Jang and Y.-M. Chiang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 490(1999).
- 56) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
- 57) A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A224 (2001).
- 58) A. Yamada, Y. Kudo and K-Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1153 (2001).