

解 説

リチウム二次電池用スピネル型リチウムマンガン酸化物

生田博将, 脇原将孝

(受取日: 2000年4月3日, 受理日: 2000年6月12日)

Spinel Type Lithium Manganese Oxide as a Cathode Material for Lithium Secondary Battery

Hiromasa Ikuta and Masataka Wakihara

(Received April 3, 2000; Accepted June 12, 2000)

Spinel type lithium manganese oxide LiMn_2O_4 has been investigated as a cathode material for advanced lithium secondary battery. The crystal structure and charge-discharge properties of LiMn_2O_4 and $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M: substituted metals) are discussed.

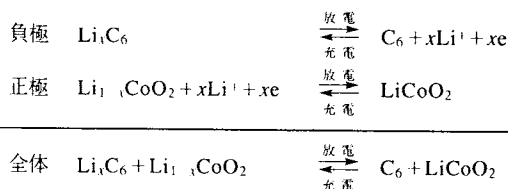
はじめに

リチウム二次電池用 正極・負極・電解質, インターカレーション反応

最近, 携帯機器の小型軽量化に伴い, より小型・軽量でエネルギー密度の高い電池が切望されている。このような要求に対して1990年代に入り, ニッケル水素電池 (Ni-MH 電池) およびリチウムイオン電池 (Li-Ion 電池) という高エネルギー密度の電池が開発され市販された。ニッケル水素電池は従来のニッケルカドミウム電池 (Ni-Cd 電池) と同様に平均電圧が1.2 V程度であり, 容量を大幅に改善することによりエネルギー密度を高めた電池であるのに対して, リチウムイオン電池は3.6 Vという高い平均電圧によりエネルギー密度を高めた電池である。このリチウムイオン電池は正極にリチウム遷移金属複合酸化物, 負極に炭素材料, 電解液として有機電解液を使用している。

リチウムイオン電池の正極・負極ともその結晶構造中にリチウムイオンを可逆的に出し入れすることができる。リチウムイオンを取り込む反応をインターカレーション反応, 放出する反応をデインターカレーション反応と呼ぶ。現在のところ正極材料としては一般的に LiCoO_2 が使用されて

いる。負極には黒鉛を代表とする炭素材料が使用されている。放電・充電時に負極・正極それぞれにおいて次式に示す反応が起こり, 3.6~3.7 Vの高い放電電圧を示す。



この反応式のように, リチウムイオン電池ではリチウムイオンを正極と負極間でやり取りしているだけであり, ロッキングチェア (揺り籠) 型あるいはシャトルロック型と呼ばれる。このリチウムイオン電池に使用されている LiCoO_2 は, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造と呼ばれるLi-O-Co-O-というように金属イオンの層と酸化物イオンの層が交互に積み重なった層状構造を有している。この化合物は可逆性が高く, 合成も比較的容易であるため一般的に使用されている。しかし, コバルトの埋蔵量950万トンと限られており, しかも政情が不安定な国に偏在しているため, 原料コストが高いことが難点である。これに対して, LiCoO_2 と同様に4 V程度の高電位を示し, より安価な正極材料である LiMn_2O_4

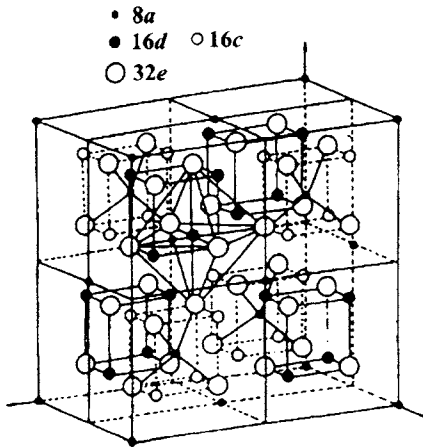


Fig.1(a) Spinel structure.

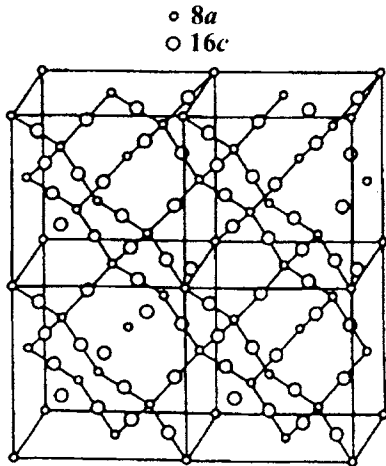


Fig.1(b) Diffusion path of lithium ion through 8a-16c-8a in spinel structure.

が注目されている。このマンガン酸化物はマンガンの埋蔵量が50億トンと豊富であり安価であるため、今後需要の急拡大が予測される電気自動車の電池の電極材料としても注目されている。

ここでは、リチウムマンガン系スピネル酸化物 LiMn_2O_4 およびそのマンガンの一部を他の遷移金属で置換した化合物 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ に関する構造・物性およびリチウム二次電池特性について解説する。

1. スピネル構造とリチウムインターカレーション

1.1 スピネル構造

LiMn_2O_4 はFig.1(a)に示すようなスピネル構造を有して

Table 1 Coordinates of equivalent positions analysis.

		(0, 0, 0; 0, 0.5, 0.5; 0.5, 0, 0.5; 0.5, 0.5, 0)+
Li	8a	(0, 0, 0; 0.25, 0.25, 0.25)
Mn	16d	(0.625, 0.625, 0.625; 0.625, 0.875, 0.875)
		(0.875, 0.625, 0.875; 0.875, 0.875, 0.625)
O	32e	(u, u, u; 0.25-u, 0.25-u, 0.25-u)
		(u, -u, -u; 0.25+u, 0.25+u, 0.25+u)
		(-u, u, -u; 0.25+u, 0.25-u, 0.25+u)
		(-u, -u, u; 0.25+u, 0.25+u, 0.25-u) u = 0.388
16c		(0.125, 0.125, 0.125; 0.125, 0.375, 0.375)
		(0.375, 0.125, 0.375; 0.375, 0.375, 0.125)

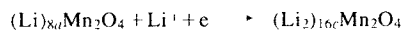
いる。このスピネル構造は空間群 $Fd\bar{3}m$ (No.227)に属し、1つの単位格子中に32個の酸化物イオンがあり、それらが面心立方格子を形成する。酸化物イオンには二種類の空隙が存在する。つまり、酸化物イオンの2倍の64個の四面体空隙と同数の32個の八面体空隙である。このような空隙のうちリチウムイオンは8つの四面体位置(8aサイト)を占有し、マンガンイオンは16個の八面体位置(16dサイト)を占有する。空間群 $Fd\bar{3}m$ において、それぞれのイオンの分率座標はTable 1の通りとなる。また、リチウムイオンが占有している8aサイトの隣には空の八面体位置である16cサイトが存在するが、その位置もTable 1に示す。

リチウムイオンはFig.1(b)に示すように、 $8a \rightarrow 16c \rightarrow 8a$ というように、四面体位置と八面体位置を交互に通りながら拡散することが可能である。

1.2 LiMn_2O_4 のリチウムインターカレーション反応

LiMn_2O_4 を正極、金属リチウムを負極、電解液に LiClO_4 を炭酸プロピレン(Propylene Carbonate: PC)などの有機溶媒に溶解したものを用いて、電気化学セルを組み充放電試験を行うと、特徴的な充放電曲線が得られる。横軸にリチウム組成 x をとり、縦軸に電圧をとった $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の充放電曲線をFig.2に示す。また、開回路電圧(Open Circuit Voltage: OCV)の変化 Δ をFig.3に示す。この図から充放電曲線はリチウム組成が $0 < x < 1$ の4V領域と $1 < x < 2$ の3V領域に分けられることがわかる。

まず、3V領域では



という反応が起こり、 LiMn_2O_4 (スピネル構造)と $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (規則配列した岩塩構造³⁾)が共存するため、開回路電圧は平坦になる。 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ は、空間群 $I4_1/amd$ を有する正方晶の結晶構造を有している。この $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ では、Jahn-Teller歪みを有している $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ の増加に伴い、立方晶 LiMn_2O_4 の格子体積 $a^3 = 561.0 \text{ \AA}^3$ ($a = 8.2476 \text{ \AA}$)

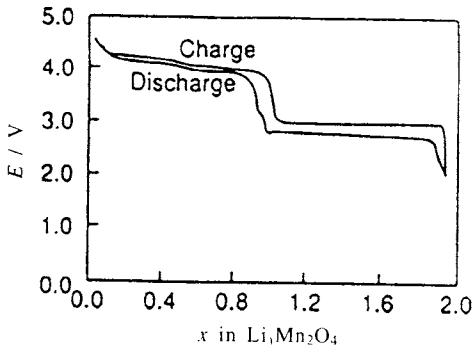


Fig.2 Charge-discharge curves of Li/Li₁Mn₂O₄ cell.

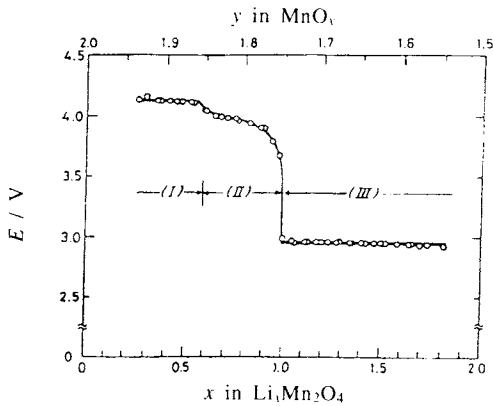


Fig.3 Open circuit voltages of Li/Li₁Mn₂O₄ cell.

に対して、正方晶Li₂Mn₂O₄の格子体積 $2a^2c = 594.6 \text{ \AA}^3$ ($a = 5.662 \text{ \AA}$, $c = 9.274 \text{ \AA}$) のように約6%の体積膨張を伴って立方晶から正方晶に転移する。リチウムのインターカレーション・デインターカレーションにおいて、このような結晶系の変化を伴う大きな格子体積の膨張・収縮があるため、3V領域ではあまり良好なサイクル特性が得られない。

一方、4V領域では充放電に伴い、 $0.5 < x < 1$ のリチウム組成範囲において、リチウム組成の増加に従い徐々に電位が低下し、S字形の放電曲線となる。このリチウム組成領域では、Li₁Mn₂O₄のみの単相となり、8aサイトに存在するリチウムの占有率が単調に変化するような固溶体を形成する。また、 $x < 0.5$ の領域では、互いに立方晶である λ -MnO₂(Mn₂O₄)とLi_{0.5}Mn₂O₄が共存し、⁶⁾ 開回路電圧が一定となる。

Li₁Mn₂O₄において、リチウム組成が $x = 0.5$ 付近で開回路電圧に屈曲が見られる点に関しては、このリチウム組成において8aサイトのリチウムイオンが規則配列するため現

れると考えられている。小林ら⁷⁾は、LiMn₂O₄を正極、金属リチウムを負極とするコイン型リチウム電池における充放電時の熱的挙動を、双子伝導型熱量計によって測定した結果、結晶内リチウムサイトにおけるリチウムイオンの混合エントロピー変化はリチウム組成が $x = 0.5$ 付近で極小値をとることを報告している。彼らは、さらにリチウムイオンが占有すべき8aサイトをLi(1) (0, 0, 0)とLi(2) (0.25, 0.25, 0.25)の2つのサイトに分けて考え、これらのサイトをリチウムイオンが占有する場合に、

- (1) 2種類のサイトを区別せずにリチウムイオンがインターカレーションする場合
- (2) 2種類のサイトを完全に区別してインターカレーションする場合
- (3) ある程度サイトを区別するが $x = 0.5$ 付近に遷移領域を仮定する場合

の3種類の場合を仮定し、混合エントロピー変化および熱挙動の変化をシミュレートしている。そのシミュレーションの結果、(3)のある程度サイトを区別するが、(0, 0, 0) (0.25, 0.25, 0.25)のどちらにもインターカレーションする場合が、最も実験結果と一致すると報告している。つまり、 $x = 0.5$ の組成において、ある割合のリチウムイオンは規則配列するが、完全にすべてのリチウムイオンが規則的に配列する訳ではないという結果が得られている。

また、工藤ら⁸⁾は統計熱力学的モデルであるIsingモデルに基づくBethe理論を用い、Li₁Mn₂O₄ ($0 < x < 1$)におけるリチウム組成 x と電位 E の関係を説明している。彼らが仮定したモデルは、あるサイトを占有するリチウムイオンと隣のサイトに存在するリチウムイオンとの相互作用を仮定し、注目するリチウムイオンの化学ポテンシャル μ_{Li} を計算し、その化学ポテンシャルから電位 $E = -\mu_{Li}/F$ を算出し実測値と比較している。

1.3 イオンの拡散経路

リチウム二次電池用の正極材料として、スピネル型リチウムマンガン酸化物が注目されている。この酸化物はスピネル構造を有しており、リチウムイオンは $8a \rightarrow 16d \rightarrow 8a$ と交互に通りながら、拡散することが可能である。リチウムイオンの化学拡散係数について、電流パルス緩和法⁹⁾と呼ばれる電気化学的手法を用いて、拡散係数を見積もった。電流パルス緩和法では、あるリチウム組成のLi₁M₁Mn_{2-y}O₄に一定電流密度 ($0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) で短時間 (10秒) 通電し、リチウムをインターカレートさせる。化学拡散係数 \bar{D} は次式により算出される。

$$\bar{D} = \frac{1}{\pi} \left[\frac{V_M(dE/dx)}{nFa} \frac{i\tau}{\Delta E/\Delta t^{1/2}} \right]^2$$

ただし、 V_M : モル体積、 dE/dx : 開回路電圧曲線の任意

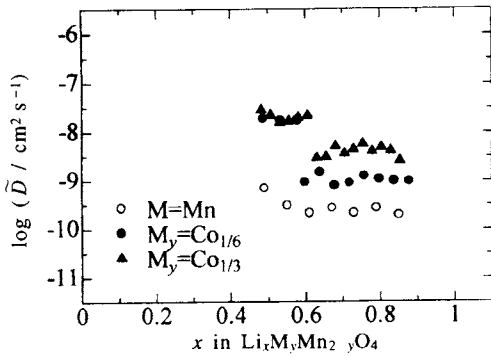


Fig.4 Chemical diffusion coefficients of lithium in $\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$.

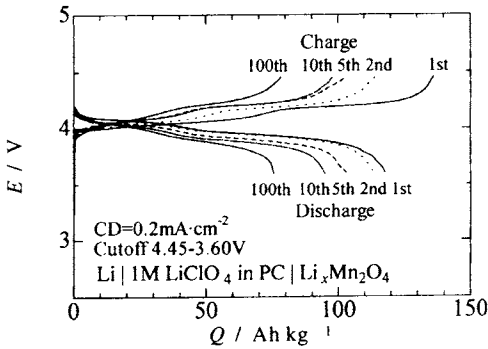


Fig.5 Charge-discharge curves of $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ cell at several cycles.

のリチウム組成 x における傾き, F : ファラデー定数, a : 電極面積, i : パルスの電流の大きさ, τ : パルス時間, $\Delta E/\Delta(t^{-1/2})$: パルス電流を停止した後, 開回路電圧との電位差 ΔE と $t^{-1/2}$ のプロットから得られる直線の傾きである。このような電流パルス緩和法を用いて算出した $\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ におけるリチウムイオンの化学拡散係数のリチウム組成依存性を Fig.4 に示す。¹⁰⁾ どの試料についても開回路電圧曲線の傾きがほぼ一定の値をとるリチウム組成の範囲 ($0.6 < x < 0.85$) では, $\Delta E/\Delta(t^{-1/2})$ の値はほぼ一定となったため, 上式より算出される化学拡散係数は一定であった。また, 遷移金属の置換量に対する依存性は, $\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ を例にとると, $0.6 < x < 0.85$ の範囲では $y=0$ のとき $\log(\bar{D}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}) = -9.5$, $y=1/6$ のとき $\log \bar{D} = -9$, $y=1/3$ のとき $\log \bar{D} = -8.5$ というように置換量が増加するに従って増加した。また, Co 置換の場合も, Cr 置換の場合とほぼ同様の結果となった。このように遷移金属で置換することにより化学拡散係数が増加するのは, Mn-O の結合より, Cr-O あるいは Co-O の結合の方が強いいため, 置換を行うことにより遷移金

Table 2 Binding energy of MO_2 .

	$\Delta H^\circ_{\text{diss}} = 497 (\text{kJ mol}^{-1})$			
	ΔG°_f (kJ mol^{-1})	ΔH°_f (kJ mol^{-1})	$\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ (kJ mol^{-1})	E_{BE} (kJ mol^{-1})
$\text{TiO}_2(\text{anatase})$	-883	-941	469	1907
$\text{TiO}_2(\text{rutile})$	-891	-946	469	1912
$\text{VO}_2^{1)}$	-661	-715	515	1727
$\text{CrO}_2^{1)}$	-544	-598	397	1492
$\text{MoO}_2^{2)}$	-531	-590	665	1752
$\text{MnO}_2^{1)}$	-464	-519	280	1296
CoO_2	-444*	(-494)**	427	(1418)**
NiO_2	-406*	(-452)**	431	(1380)**

* evaluated from open circuit voltage data

** assumed value

1) I. Barin, Thermodynamic Data of Pure Substances

2) JANAF Thermochemical Tables

Table 3 Estimated binding energy of $\text{MO}_{1.5}$, MO_2 , $\text{MO}_{1.75}$ ($M = \text{Ti, V, Cr, Mn}$).

	$E_{BE} (\text{kJ mol}^{-1})$		
	$\text{MO}_{1.5}$	MO_2	$\text{MO}_{1.75}(\frac{1}{2}\text{M}_2\text{O}_{3.5})$
Ti	1602	1912	1757
V	1497	1727	1612
Cr	1340	1492	1416
Mn	1133	1296	1215

属の結合が強くなり, その結果リチウムイオンと酸化物イオンとの相互作用が弱くなるためであると考えられる。

2. リチウムマンガン系スピネル酸化物正極の充放電挙動

2.1 LiMn_2O_4 のサイクル特性

前述のように, スピネル構造を有する $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ へのリチウムのインターカレーション反応は, 4 V 領域と 3 V 領域の二段階の反応を伴う。ここでは, 4 V 領域の充放電特性について, 議論することとする。Fig.5 に実際に著者らが乾式法により合成した LiMn_2O_4 の 4 V 領域での充放電特性¹¹⁾ を示す。初期容量は約 $120 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ となるが, 100 回目のサイクルでは初期容量の 60 % 程度まで低下する。この容量の低下の原因としては以下のような点が挙げられる。

(1) Mn-O 結合の弱さ

(2) リチウム組成 $0.2 < x < 0.5$ における立方晶 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ から立方晶 $\lambda\text{-MnO}_2$ への相転移

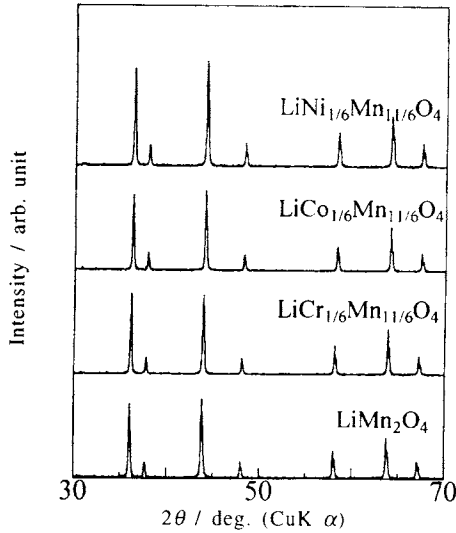


Fig.6 XRD pattern of $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Co, Ni}$).

(3) Mn イオンの酸化数が +3.5 付近の室温付近における Jahn-Teller 相転移

(4) 充放電に伴う、大きな格子体積変化

(1)のMn-O結合の弱さの点で、まず熱力学データをもとに各種の MO_2 の結合エネルギーを算出した。¹²⁾ その結果をTable 2に示す。他の第一遷移金属の MO_2 の結合エネルギーに比べ、 MnO_2 のそれは小さい。Table 3に八面体配位をする $\text{MO}_{1.5}$ 、 MO_2 およびスピネル構造の八面体を仮定した $\text{MO}_{1.75}$ ($M = \text{Ti, V, Cr, Mn}$)につき、完全イオン結晶モデルを前提にしてBorn-Haberサイクルから算出した結合エネルギーを示す。Mn-Oの結合は表中で、最も弱い。

(2)および(3)の点においてはMnの平均酸化数を上げることで抑制できるものと考えられる。そこで、 MO_6 八面体の安定化およびMnの平均酸化数の上昇がサイクルの向上につながると考え、Mnの一部を他の遷移金属で置換し、八面体母格子を安定化させることが試みられている。

2.2 Mnの部分置換によるサイクル特性の改善

これまで、 LiMn_2O_4 の16dサイトのMnの一部をTi, V, Fe, Co, Ni, Mg, Ba, Zn, Ge, Nbなどにより置換することで、4V領域のサイクル特性の向上が試みられている。¹³⁻¹⁶⁾ 著者らはMnの一部をCr, Co, Niで置換した $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Co, Ni}$)を合成し、リチウム二次電池特性の評価を行った。¹¹⁾

まず、Fig.6に LiMn_2O_4 およびMnの1/12を他の遷移金属で置換した $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Co, Ni}$)のX線回折図を示す。回折図よりこれらの試料は、すべて立方晶のスピネル構造の単相であることがわかった。同様に、他の置換金属組成の試料についても立方晶の単相となった。

Table 4 Rietveld analysis data of $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0, 1/9, 1/6, 1/3$) in $Fd\bar{3}m$.

LiMn_2O_4	<i>a</i>	8.2466(1) Å	<i>R</i> _{wp}	5.44% (S 1.1102)		
Atom	Site	Occupancy	x (y z)	<i>U</i> ₁₁ (Å ²)	<i>U</i> ₁₂ (Å ²)	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
Li	8 <i>a</i>	1	0	0.012(2)	0	0.943
M	16 <i>d</i>	1	0.625	0.0100(6)	0	0.788
O	32 <i>e</i>	1	0.3880(1)	0.0191(5)	0.0037(5)	1.515
$\text{LiCr}_{1/9}\text{Mn}_{17/9}\text{O}_4$	<i>a</i>	8.23914(3) Å	<i>R</i> _{wp}	4.51% (S 1.1349)		
Atom	Site	Occupancy	x (y z)	<i>U</i> ₁₁ (Å ²)	<i>U</i> ₁₂ (Å ²)	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
Li	8 <i>a</i>	1	0	0.010(1)	0	0.765
M	16 <i>d</i>	1	0.625	0.0071(4)	0	0.561
O	32 <i>e</i>	1	0.38787(8)	0.0139(3)	0.0035(3)	1.098
$\text{LiCr}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$	<i>a</i>	8.23643(3) Å	<i>R</i> _{wp}	5.27% (S 1.0706)		
Atom	Site	Occupancy	x (y z)	<i>U</i> ₁₁ (Å ²)	<i>U</i> ₁₂ (Å ²)	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
Li	8 <i>a</i>	1	0	0.011(2)	0	0.890
M	16 <i>d</i>	1	0.625	0.0083(5)	0	0.788
O	32 <i>e</i>	1	0.38787(8)	0.0148(3)	0.0032(3)	1.170
$\text{LiCr}_{1/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$	<i>a</i>	8.22506(3) Å	<i>R</i> _{wp}	4.39% (S 1.0560)		
Atom	Site	Occupancy	x (y z)	<i>U</i> ₁₁ (Å ²)	<i>U</i> ₁₂ (Å ²)	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
Li	8 <i>a</i>	1	0	0.011(2)	0	0.892
M	16 <i>d</i>	1	0.625	0.00(6)	0	0.502
O	32 <i>e</i>	1	0.38784(6)	0.0120(2)	0.0027(2)	0.946

$$U_{11} \quad U_{22} \quad U_{33} \quad U_{12} \quad U_{13} \quad U_{23}$$

つぎに、構造を詳細に検討するために各試料のX線回折のRietveld解析を行った。 $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0, 1/9, 1/6, 1/3$)におけるRietveld解析の結果をTable 4に示す。この結果より酸素の位置パラメータはクロムの置換量が増加しても、 $u = 0.387$ 程度の値をとり、クロムの置換により格子定数が減少するのに伴って、16dサイトの遷移金属イオンと酸化物イオンの結合距離も減少することがわかった。置換金属組成に対する立方晶の格子定数はFig.7に示す通りとなる。剛体球モデルによる以下の式より、

$$\sqrt{3}a = \{2r_{32e} + 2r_{8a} + 2r_{16d} + (\sqrt{3} - 1) \cdot (r_{32e} + r_{16d})\}$$

Shannonのイオン半径¹⁷⁾を用いて格子定数の理論値を算出し、図に直線で示した。CoおよびCrで置換した試料については、ほぼこの理論直線に載っている。これに対して、Niで置換を行った試料については、 $y > 0.2$ の領域においてこの理論直線からずれている。ICDDカード32-581によれば $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ は16dサイトの Mn^{4+} と Ni^{2+} が全て3:1にorderし、空間群 $P4_332$ に属することが報告されている。¹⁸⁾ Ni組成が増加するに従いこのようなorderingが進行し、単純な剛体球モデルから逸脱するものと考えられる。

次に、Fig.8に $\text{Li/LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Co, Ni}$)セ

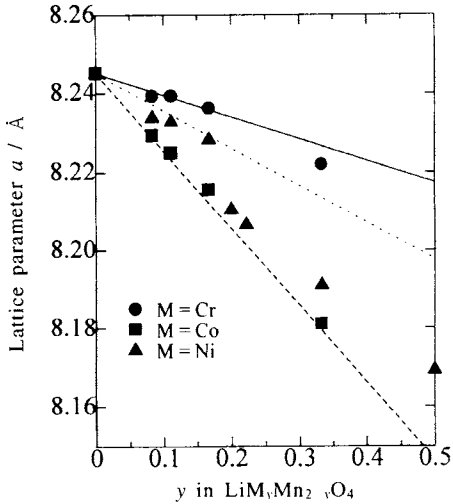


Fig. 7 Cubic lattice parameter of $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Co, Ni}$).

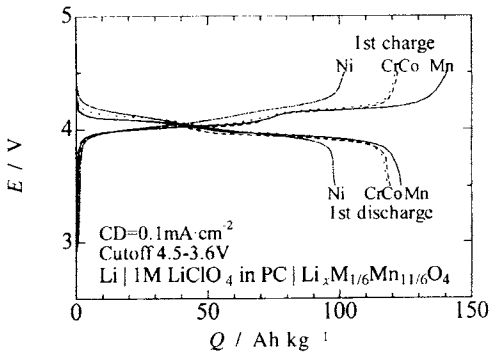


Fig. 8 The first discharge curves of $\text{Li}/\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Mn, Cr, Co, Ni}$) cell.

ルおよび $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ セルの初回の充放電曲線を示す。また、 $\text{Li}/\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0, 1/9, 1/6, 1/3$) セルにおいて Cr の置換量を変化させた場合の充放電曲線を Fig. 9 に示す。この図から置換量が増加すると充放電容量は減少することがわかった。 LiMn_2O_4 に比べ、Cr, Co で置換した場合は、例えば $\text{LiCr}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ の初回の充電時のリチウムのデインターカレーション量は $x = 0.83$ (充電終止電圧 4.45 V, 放電終止電圧 3.60 V, 電流密度 0.1 mA cm^{-2}) であるが、Cr イオンが 3 価として固溶する場合は Mn^{3+} の組成 $1-y = 0.833$ とほぼ一致しており、Ni で置換した場合には 95 Ah kg^{-1} まで低下する。このため、これは Cr, Co では Mn^{3+} を Cr^{3+} , Co^{3+} として置換するが、Ni では Ni^{2+} として置換するため、容量に直接寄与する Mn^{3+} の一部が Mn^{4+} となり、Mn の平均酸化数が増加し、容量が低下すると考えられる。つ

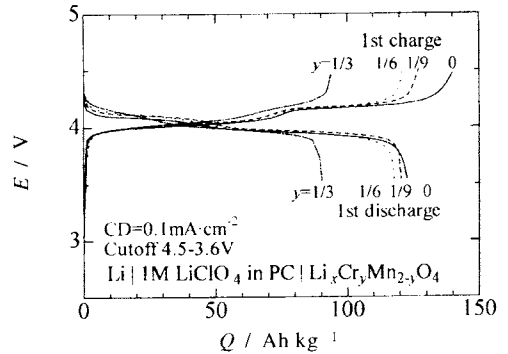


Fig. 9 Charge discharge curves of $\text{Li}/\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0, 1/9, 1/6, 1/3$) cell.

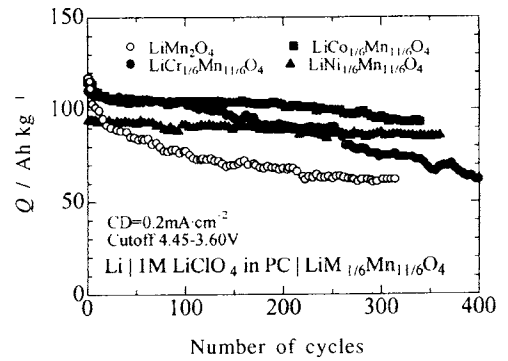
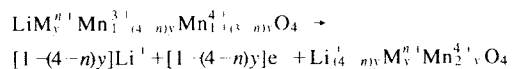


Fig. 10 Change of capacity densities of $\text{Li}/\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Mn, Cr, Co, Ni}$) cell.

まり、 M^{n+} ($n \leq 3$) で置換を行った場合には、 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{LiM}_y^{n+}\text{Mn}_{1-(4-n)y}^{3+}\text{Mn}_{1+(4-n)y}^{4+}\text{O}_4$) からのリチウムのデインターカレーション反応は以下の式で書き表される。



このように、置換量が増加するほど、あるいは置換金属の酸化数が小さくなればなるほど、デインターカレーション量が減少することがわかる。

次に、Fig. 10 に $\text{Li}/\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Co, Ni}$) セルおよび $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ セルのサイクル特性を示す。これらの結果から、Mn の一部を他の遷移金属で置換した正極は容量の低下が抑制され、良好なサイクル特性を示すことがわかった。特に、 $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ は優れており、300 回目のサイクルにおいても、 370 Wh kg^{-1} のエネルギー密度を示した。

ここで、Fig. 11 に示した格子定数のデータより

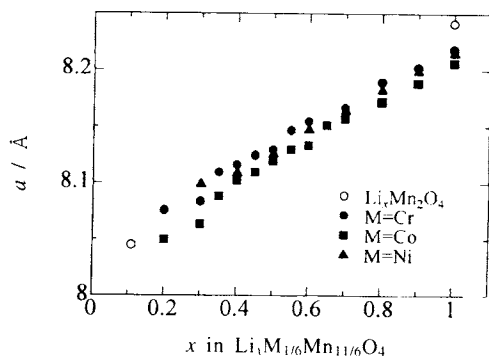


Fig.11 Cubic lattice parameter of $\text{Li}_x\text{MI}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Mn, Cr, Co, Ni}$).

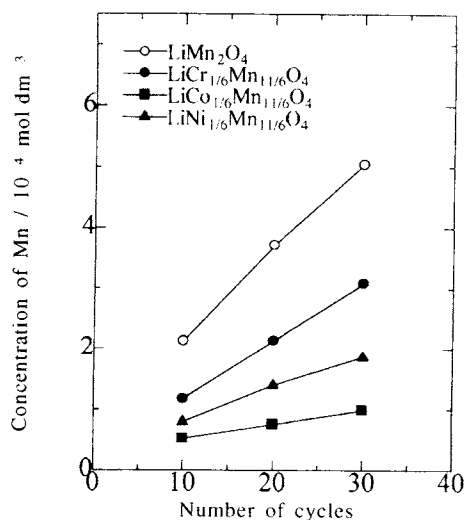


Fig.12 Mn concentration of electrolyte in $\text{Li}/\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Mn, Cr, Co, Ni}$) cell at several cycles.

$\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Co, Ni}$) のリチウムのインターカレーション・デインターカレーションに伴う格子体積の変化を概算すると $M-\text{Mn}$: 7.5%, Cr: 5.4%, Co: 6.0%, Ni: 4.4% となる。従って、他の遷移金属で置換することにより充放電に伴う格子体積の膨張・収縮が緩和される。

2.3 電解液中へのMnの溶解

このような LiMn_2O_4 正極のサイクル劣化に対して、電解液中へのMnの溶解が原因ではないかと議論されている^{19,20)}。しかしながら、他の遷移金属で置換した $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正極についてはMnの溶解に関する報告はなされていない。そこで、著者らの研究グループは $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Co, Ni}$) 電極および LiMn_2O_4 電極のサイクル回数に対するMnの溶解量を測定した。なお、測定はバイレックスガラス

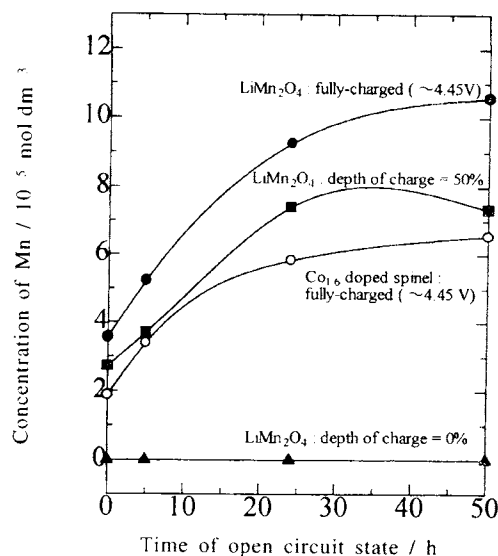


Fig.13 Mn concentration of electrolyte in $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cell at several depth of charge.

製のピーカー型3極式セルを用いて、作用電極に活物質が8 mg となるように調製した試料電極を用い、参照電極、対電極には金属リチウムを使用した。このセル中には LiClO_4 を 1 mol dm^{-3} の濃度になるように炭酸プロピレン (PC) に溶解した電解液を5 ml 使用した。そして、充放電試験を行い10 サイクルごとにセル中の電解液を1 ml 採取し、それを蒸留水で100 倍に希釈した溶液についてICPを用いてMnの溶解量を算出した。1 ml 電解液を採取した後は、新たに電解液を1 ml 加えて電解液量は常に5 ml となるようにした。

Fig.12 に示すように LiMn_2O_4 よりも置換スピネル $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Co, Ni}$) の方がMnの溶解量が少なくなり、Mnの溶解が抑制されることが分かった。これは、置換スピネルの方は不安定な $\lambda\text{-MnO}_2$ 相を経ずにサイクルするため、 LiMn_2O_4 に比べてMnの溶解の程度が低いものと考えられる。また、Fig.13 に見られるようにMnの溶出は充電時のみではなく開回路の状態でも確認された。このことよりMnの溶解が電気化学的ではなく化学的に進行していると考えられる。しかしながら、Mnの溶解量は30回の充放電サイクルにおける容量損失量の15%程度であり、Mnの溶解により失われる容量は僅かではない。従って、容量の低下はMnの溶解よりも、むしろ格子定数の急激な変化に伴う構造の破壊に起因するものと考えられる。そのため、先に示したように他の遷移金属で置換することにより、Mn-O結合より強いCr-O、Co-O、Ni-O結合が形成され、構造が安定化されるため、サイクル特性が改善されるものと考えられる。

3. リチウムマンガン系スピネル酸化物の

熱力学的性質と物性

3.1 Jahn-Teller 歪みによる立方晶から斜方晶への相転移

先に述べたようにLiMn₂O₄は、常温では等方的な立方晶の正スピネル構造を有している。Liが+1価、Oが-2価であると仮定すると、Mnの平均的酸化数は+3.5価となる。X線回折あるいは中性子回折を用いた結晶構造解析により求められるMnの占有サイトは16dサイト1種類であるため、回折法の結果からは、平均的酸化数+3.5価を有するMnイオンが均一に分布していると考えられる。しかし、回折法の結果は長距離にわたって繰り返される時間的・空間的に平均的な構造を表わしているに過ぎない。

これに対して、原子間距離、配位原子の数、電子構造などの各元素の近接場の状態を解析することができるXAFS(X線吸収微細構造)スペクトルの測定から、LiMn₂O₄においてMn-O間の結合距離は1.98 Å、1.88 Åの2種類存在することが示唆されている。²¹⁾ また、Shannonの有効イオン半径¹⁷⁾からMn³⁺-O: 2.03 Å, Mn⁴⁺-O: 1.91 Åと算出されるため、XAFSスペクトルの解析の結果より、立方晶においても局所的にはMn³⁺とMn⁴⁺が独立して存在すると解釈できる。非破壊およびその場観察が可能であるというこの測定法の利点を生かし、充放電深度を変えたときのMnの状態変化も検討されている。その結果LiMn₂O₄においてはMn-Oの結合が2種類示唆されるのに対して、電気化学的にリチウムイオンをほとんどい出したLi_{0.09}Mn₂O₄では、ほぼMn⁴⁺-Oの距離に相当する結合のみとなる。

この立方晶のLiMn₂O₄を室温から温度を下げていくと、280 K付近で斜方晶へと転移する。この転移は可逆的ではあるが転移温度にヒステリシスを生じ、昇温時には300 K付近で斜方晶から立方晶へと転移する。前述したLi₂Mn₂O₄の結晶構造の類推から正方晶(空間群I4₁/amd)へと転移し、低温においては立方晶と正方晶が共存するものと考えられていた。²²⁾ これに対して、低温相が斜方晶(空間群Fddd)であることが提案された。^{23,24)} さらに、この斜方晶の構造が詳細に検討され、この斜方晶に属する構造は、3×3×1の超格子を形成することにより、Mnの入りうるサイトが5種類存在することが示された。^{25,26)} それぞれMn(1)~Mn(5)とすると、MnO₆8面体におけるMn-Oの平均結合距離はMn(1)-O: 2.003 Å, Mn(2)-O: 1.995 Å, Mn(3)-O: 2.0221 Å, Mn(4)-O: 1.903 Å, Mn(5)-O: 1.916 Åであると解析されている。先ほど述べたShannonの有効イオン半径から計算されるMn-O間の結合距離から判断すると、Mn(1)~Mn(3)がMn³⁺、Mn(4)、Mn(5)がMn⁴⁺に相当するものと考えられるが、Rousseらは、valence bond analysisの結果Mn(1): +3.20, Mn(2): +3.27, Mn(3): +3.12, Mn(4): +4.02, Mn(5): +

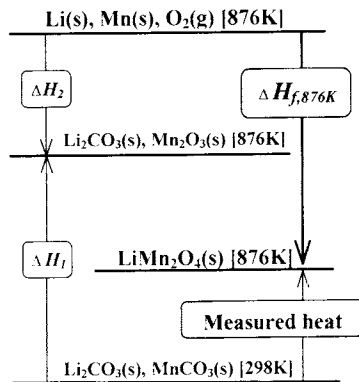


Fig.14 Born-Haber cycle to evaluate the standard enthalpy of formation for LiMn₂O₄.

ΔH₁: Heat content of starting materials (298 K-876 K).

ΔH₂: The enthalpy of formation for starting materials (876 K).

3.90と算出されると報告している。

3.2 相転移が物性に与える影響

以上に述べたように、室温以上の状態ではMn³⁺とMn⁴⁺がランダムに存在し、熱散乱のため立方晶の正スピネル構造を保っている。これに対して、室温から温度を下げていくと、転移温度でMn³⁺とMn⁴⁺の規則配列が起り、斜方晶へと転移する。このような、Mn³⁺とMn⁴⁺の規則配列は電気伝導度、²⁷⁾ 磁化率²⁸⁾といった物性に大きく影響を与える。特に電気伝導度にはその転移の影響がはっきりと現れ、温度を下げていくと転移部分において抵抗率が1桁以上低下する。

3.3 LiM_yMn_{2-y}O₄の熱力学的緒特性

3.3.1 LiM_yMn_{2-y}O₄の生成エンタルピーの算出²⁹⁾

LiM_yMn_{2-y}O₄の合成はLi₂CO₃(99.9%, 添川理化学), MnCO₃(99.9%, 添川理化学), 置換元素Liに関してはLi₂CO₃を、Co, Cr, Mg, Niに関してはそれぞれCo₃O₄, Cr₂O₃, MgO, NiOを用いて行った。Co₃O₄およびNiOはシュウ酸塩を、Cr₂O₃は水酸化物を、MgOは塩基性炭酸塩を低温で熱分解させることにより、粒径1 μm以下の細かな酸化物を得ることにより反応性を向上させた。

このような出発試料約20 mgを876 Kに保たれた自作の双子伝導型熱量計³⁰⁾中へ落下させ反応熱の測定を行なった。この反応熱より、Fig.14に示すような手順でBorn-Haberサイクルを用いて、876 KにおけるLiMn₂O₄の生成エンタルピーの算出を行った。また、置換型スピネル同様にLiM_yMn_{2-y}O₄の生成エンタルピー算出の際に必要なCo₃O₄, Cr₂O₃, Li₂CO₃, MgO, NiOの生成エンタルピーは文献値³¹⁾を用いた。反応後の試料は粉末X線回折により、相同定を行った。

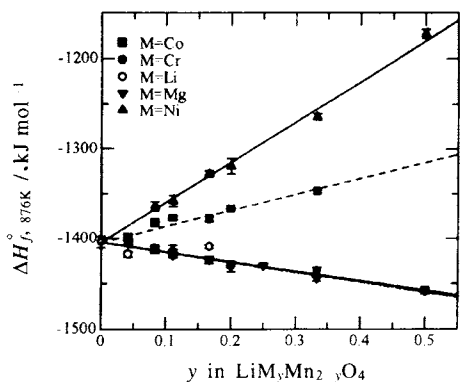


Fig.15 The standard enthalpy of formation at 876 K for $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M = \text{Mn, Li, Mg, Cr, Co, Ni}$).

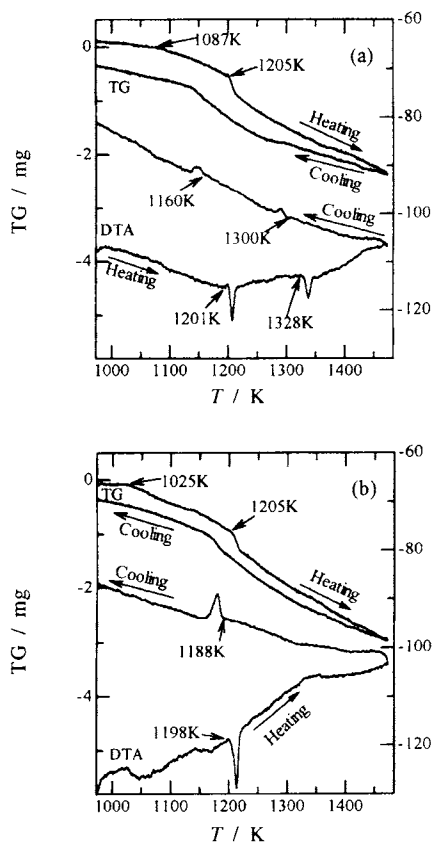


Fig.16 TG-DTA curves for (a) LiMn_2O_4 and (b) $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$.

Fig.15に金属置換量 y に対する $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ の生成エンタルピー変化を示す。 LiMn_2O_4 の 876 K における生成エンタルピー $\Delta H_f^{\circ}, 876\text{K}$ は $-1404.2 \pm 6.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ と算出された。

Table 5 Starting temperature at which mass loss observed in TG curves and endothermic peaks emerged in DTA curves.

Sample	TGA (on heating)		DTA (on heating)	
	1st weight loss	2nd weight loss	1st peak	2nd peak
LiMn_2O_4	1087 K	1205 K	1201 K	1328 K
$\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$	1025 K	1205 K	1198 K	—
$\text{LiCr}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$	1116 K	1211 K	1213 K	—
$\text{LiMg}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$	995 K	1194 K	1199 K	—
$\text{LiNi}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$	1038 K	1177 K	1165 K	—

また, Co, Ni 置換したスピネルにおいては置換量の増加に伴い生成エンタルピーの絶対値は減少したが, $M = \text{Cr, Mg}$ の場合は, 逆に置換により生成エンタルピーの絶対値は増加した。 $M = \text{Li}$ においては置換による生成エンタルピーの大きな変化は見られなかった。

3.3.2 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ の熱分解挙動

Fig.16(a)に LiMn_2O_4 , (b)に $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ の空気気流中で測定したTG-DTA 曲線を示す。どちらのTG 曲線にも2段階の重量減少が見られた。TG 曲線の1段目の重量減少が見られた温度ではDTA 曲線には変化が見られなかったが, 2段目の重量減少が見られた温度では吸熱ピークが見られた。 LiMn_2O_4 については昇温時のDTA 曲線に1328 K 付近に吸熱ピークが見られたが, このときTG 曲線には急激な変化は見られなかった。この結果については, Thackeray らの報告した結果³²⁾と一致している。

$\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ には, DTA 曲線には1つのピークしか見られなかった。この温度範囲においては $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Mg, Ni}$) については $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ と同様のTG-DTA 曲線となった。TG-DTA 曲線に変化が見られた温度を Table 5 に示す。

一方, Fig.17(a) LiMn_2O_4 , (b) $\text{LiCr}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$, (c) $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ の高温X線については, 973 K において全ての試料でスピネル構造を維持していた。これに対して1123 K では LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ の試料では Li_2MnO_3 が不純物相として現れた。また, 1253 K ではすべての試料で Li_2MnO_3 が不純物として現れ, LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ については, 1123 K より Li_2MnO_3 の強度が強くなった。また, 高温から室温まで冷却した後では, 不純物相として Li_2MnO_3 相の他に LiMn_2O_4 の場合は Mn_3O_4 (Hausmannite) 相, $\text{LiCr}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ および $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ の場合は $\text{M}_z\text{Mn}_3\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Co}$) 相が存在することが確認された。格子定数より見積もった $\text{M}_z\text{Mn}_3\text{O}_4$ 相の組成は, Cr の場合は $z = 0.2$, Co の場合は $z = 0.4$ であった。

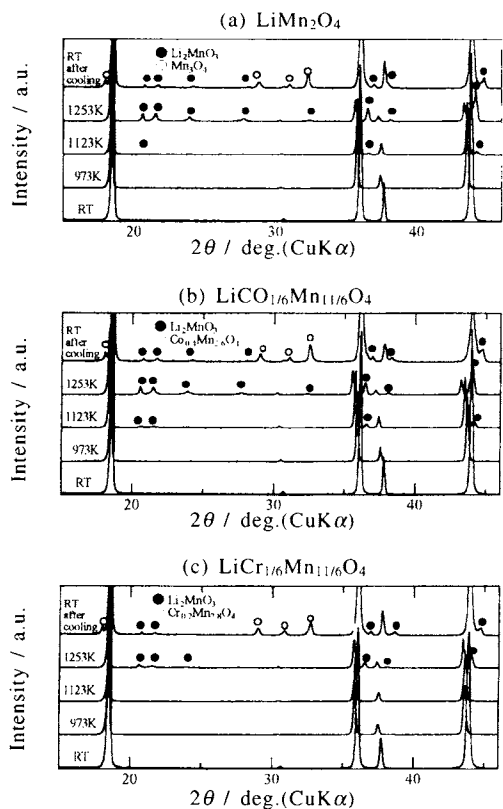
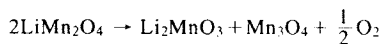


Fig.17 In-situ high-temperature powder XRD patterns of (a) LiMn_2O_4 , (b) $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ and (c) $\text{LiCr}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ recorded from room temperature (RT) to 1253 K.

TG-DTAの結果およびXRDの結果を考慮すると、もとの LiMn_2O_4 および置換スピネル $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ は、第1段階として LiMn_2O_4 より酸素が脱離し、酸素不定比相を形成する。その後、第2段階として Li_2MnO_3 が混在する



の反応式で書き表すことができると考えられる。また、この熱分解は結晶格子の安定性に起因するものと考えられる。

以上の生成熱測定および熱分解温度の結果をFig.18に示す。これより、 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ については $M = \text{Mg}$ の場合を除くと熱分解温度は比例するものと考えられる。

これまで述べてきた熱分解挙動の測定は、空気中つまり酸素分圧が0.2 atmのもので実験を行った結果である。ここで観点をええ温度一定の条件下で酸素分圧を変化させたときの挙動を議論する。まず、Fig.19に1023 Kにおける $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ δ ($M = \text{Mn, Cr, Co, Ni}$)の欠陥率 δ の酸素分圧依存性を、熱天秤を用いて測定した結果³³⁾を示す。

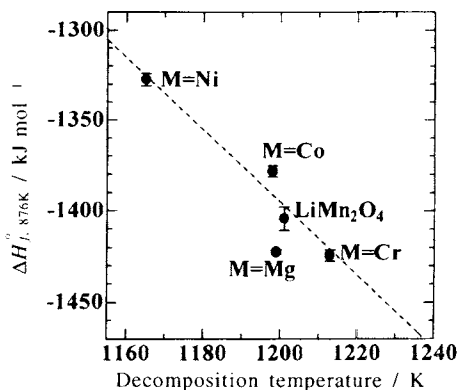


Fig.18 Relationship between decomposition temperature and the enthalpy of formation for $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M = \text{Mn, Mg, Cr, Co, Ni}$).

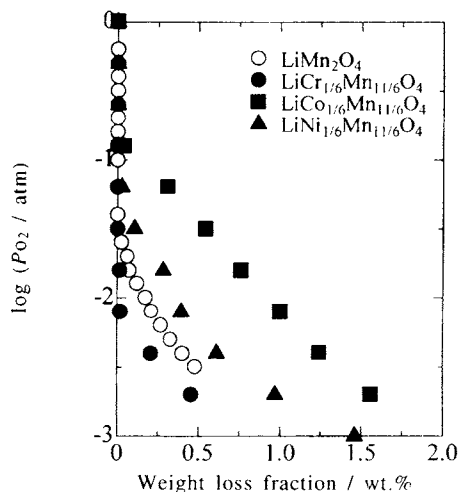


Fig.19 Weight loss δ vs. $\log P_{\text{O}_2}$ for $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ δ ($M = \text{Mn, Cr, Co, Ni}$) at 1023 K.

なお、酸素分圧の制御は酸素あるいは空気を窒素で希釈することにより行った。この図より LiMn_2O_4 が $\log P_{\text{O}_2} = -1.6$ から重量変化が見られるのに対して、Co, Niで置換を行った場合にはもとの LiMn_2O_4 に比較して、高い酸素分圧から重量変化が見られた。これに対して、Crで置換を行った場合には、 LiMn_2O_4 より低い酸素分圧まで定比を維持しており、還元に対して高い耐性を示す。以上の酸素分圧制御の実験より得られた不定比化合物についてX線回折を行うと、途中から Li_2MnO_3 の混在が観察され、立方晶のスピネル構造を維持している領域はTable 6に示す通りとなった。この立方晶スピネルの単相領域では格子定数が単調増加する挙動が見られた。分散媒としてトルエンを用い、ピ

Table 6 Single phase region of $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ (δ (M = Mn, Cr, Co, Ni) at 1023 K.

$\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ δ	
M = Mn	$0 \leq \delta < 0.018$
M = Cr	$0 < \delta < 0.046$
M = Co	$0 \leq \delta < 0.040$
M = Ni	$0 \leq \delta < 0.033$

クノメータによりアルキメデスの原理を用いて密度を算出した結果、すべての試料で欠陥量 δ の増加に伴い、実測密度が増加する挙動が見られた。ここで、

酸素欠損モデル $(\text{Li})_{8a}[\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}]_{16d}[\text{O}_4-\delta]_{32e}$

金属過剰モデル $(\text{Li})_{8a}[\text{Li}_{\delta/4} \delta \text{M}_{\delta/4} \delta \text{Mn}_{\delta/2} \delta]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$

の両モデルを仮定し、理論密度を求め、実測密度と比較したところ、金属過剰モデルが妥当であることがわかった。

以上の結果より、Crで置換を行った試料では、酸素分圧一定のもとで熱分解温度が上昇し、温度一定のもとでは低酸素分圧まで定比相が安定に存在し、Co, Niで置換を行ったものでは、その逆に熱分解温度が低下し、高酸素分圧で不定比相が観測された。このように置換金属イオンにより、分解温度・酸素分圧依存性が異なる理由については、現在のところ不明であるが、置換金属イオンの生成エンタルピー、結合エネルギーおよび電子配置との間に、何らかの相関性が存在するのであろう。この点に関しては他の構造解析法・物性測定法を用いて、現在解析を進めているところである。

4. おわりに

スピネル型リチウムマンガン酸化物 LiMn_2O_4 については、組成式では非常に簡潔に記述することができ、結晶構造も常温では立方晶と単純な構造をとっている。しかし、さまざまな測定を駆使し、構造・物性・電気化学的特性を詳細に検討することにより、複雑な挙動が徐々に明らかになってきた。このような挙動の多くがMnの酸化数の配列および推移に起因するものである。しかしながら、未だ不明な点が数多くあり、さらに深い探求が必要である。

文 献

- 1) M. M. Thackery, A. de Kock, M. H. Rossouw, D. C. Liles, R. Bittihn, and D. Hoge, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 364 (1992).
- 2) T. Ohzuku, M. Kitagawa, and T. Hirai, *J. Electrochem.*

- Soc.* **137**, 769 (1990).
- 3) T. A. Hewston and B. L. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 9 (1987).
- 4) ICDD-JCPDS card 35-782.
- 5) ICDD-JCPDS card 38-299.
- 6) G. Pistoia and G. Wang, *Solid State Ionics* **66**, 135 (1993).
- 7) 小林 陽, 宮代 一, 紀平庸男, 太田智行, 河合英正, 白方雅人, 第40回電池討論会講演要旨集 2C14, 301-302 (1999).
- 8) T. Kudo and M. Hibino, *Electrochim. Acta* **43(7)**, 781 (1998).
- 9) S. Basu and W. Worrel, "Fast Ion Transport in Solids", Vashishta *et al.* ed., p.149 (1979).
- 10) M. Wakihara, L. Guohua, H. Ikuta, and T. Uchida, *Solid State Ionics* **86-88**, 907 (1996).
- 11) L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, and M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 178 (1996).
- 12) M. Wakihara, L. Guohua, and H. Ikuta, "Lithium Ion Batteries", M. Wakihara and O. Yamamoto ed., Kodansha Wiley-VCH, chap.2 (1998).
- 13) J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. MacKinnon, and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2859 (1991).
- 14) G. Pistoia, G. Wang, and C. Wang, *Solid State Ionics* **58**, 285 (1992).
- 15) 岡田重人, 大塚秀昭, 荒井 創, 市村雅弘, 電池技術 **5**, 149 (1993).
- 16) R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- 17) R. Bittihn, R. Herr, and D. Hoge, *J. Power Sources* **43-44**, 223 (1993).
- 18) ICDD-JCPDS card 32-581.
- 19) D. H. Jang and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3342 (1997).
- 20) Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2593 (1997).
- 21) Y. Shiraiishi, I. Nakai, T. Tsubata, T. Himeda, and F. Nishikawa, *J. Solid State Chem.* **133**, 587-590 (1997).
- 22) A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma, and M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2149 (1995).
- 23) K. Oikawa, T. Kamiyama, F. Izumi, B. C. Chakoumakos, H. Ikuta, M. Wakihara, J. Li, and Y. Matsui, *Solid State Ionics* **109**, 35-41 (1998).
- 24) H. Hayakawa, T. Takada, H. Enoki, and E. Akiba, *J. Mat. Sci. Lett.* **17**, 811 (1998).
- 25) J. Rodrigues-Carvajal, G. Rousse, C. Maquellier, and M. Hervieu, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998).
- 26) G. Rousse, C. Maquellier, J. Rodrigues-Carvajal, and M. Hervieu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2(1)**, 6-8 (1999).

- 27) Y. Shimakawa, T. Numata, and J. Tabuchi, *J. Solid State Chem.* **131**, 138 (1997).
- 28) C. Masquelier, M. Tabuchi, K. Ado, R. Kanno, Y. Kobayashi, Y. Maki, O. Nakamura, and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **123**, 255 (1996).
- 29) R. Yamaguchi, H. Ikuta, and M. Wakihara, *J. Therm. Anal. Cal.* **57**, 797 (1999).
- 30) M. Nishio, N. Kuwata, H. Hinode, M. Wakihara, and M. Taniguchi, *Thermochim. Acta* **88**, 101 (1985).
- 31) 日本熱測定学会編, "熱力学データベース MALT 2", 科学技術社 (1992).
- 32) M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto, D. W. Dees, and D. R. Vissers, *Mater. Res. Bull.* **31**, 133 (1996).
- 33) M. Hosoya, H. Ikuta, and M. Wakihara, *Solid State Ionics* **111**, 153 (1998).

要 旨

スピネル型リチウムマンガン酸化物 LiMn_2O_4 は、可逆的にリチウムイオンを出し入れすることができるため、リチウム二次電池用正極材料として期待されている。ここでは、このスピネル型リチウムマンガン酸化物の構造およびリチウム二次電池正極特性を紹介する。また、サイクル特性の改善のためMnの一部を他の金属で置換する試みがなされているので、それについてもふれ、実用化への展望を述べる。



生田博将 Hiromasa Ikuta
 東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻 助手, Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, TEL. 03-5734-2146, FAX. 03-5734-2146, e-mail: hikuta@o.cc.titech.ac.jp
 研究テーマ: 遷移金属酸化物の合成と物性
 趣味: 電子工作, パソコン



脇原将孝 Masataka Wakihara
 東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻 教授, Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, TEL. 03-5734-2145, FAX. 03-5734-2146, e-mail: mwakihar@o.cc.titech.ac.jp
 研究テーマ: リチウム二次電池用電極材料の開発
 趣味: 読書 (歴史小説), テニス