

解 説

Li イオン電池正極材料の
熱力学安定性、結晶・電子構造と電池特性

井手本 康^{a,b}

^a 東京理科大学 理工学部工業化学科

^b 東京理科大学 総合研究機構エコシステム研究部門

(受取日：2012年11月9日，受理日：2012年11月30日)

**Dependence of Thermodynamic Stability,
Crystal and Electronic Structures and Battery Characteristics
for a Cathode Active Material for Li Secondary Battery**

Yasushi Idemoto^{a,b}

^a Department of Pure and Applied Chemistry,
Faculty of Science and Technology,
Tokyo University of Science

^b Division of Ecosystem Research,
Research Institute for Science and Technology,
Tokyo University of Science

(Received Nov. 9, 2012; Accepted Nov. 30, 2012)

We investigated the dependence of the thermodynamic stability, crystal structure, electronic structure and electrode characteristics on the heat treatment of $\text{Li}_{1.00}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ as a cathode active material for Li secondary battery. Moreover, we investigated the relationship between the crystal structure, electronic structure, thermodynamic stability and cycle performance of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, which obtained different synthetic process, and chemical delithiated samples. From these results, the correlation was found between the crystal and electronic structures, the thermodynamic stability and cycle performance. It was suggested that the structure and thermodynamic stability should provide an effective cycle performance.

Keywords: Li-ion Battery, Cathode, Thermodynamic stability, Calorimetry, Crystal structure, Electronic structure



井手本 康
Yasushi Idemoto
E-mail: idemoto@rs.noda.tus.ac.jp

1. はじめに

現在、Li イオン電池正極材料として LiCoO₂ が幅広く用いられている。しかし Co が高コスト、環境面の問題からその代替材料の研究が精力的になされている。この LiCoO₂ と同じ層状構造をもつ Co フリーの Li(Mn, Ni)O₂ 系は、低コストで環境性能に優れている点から近年注目されている。この系の中でも構造安定性の高い Mn 系と高容量を示す Ni 系の優れた特徴を併せ持った層状酸化物 LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ の研究開発が盛んに行われている。この LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ は、これまでに共沈法など様々な方法により合成されており、合成法により物性や電池特性が異なることも知られている。¹⁻⁶⁾ しかしながら、熱処理条件がこれらに与える影響についての報告は少なく、その詳細は明らかにされていない。

著者らはこれまでに、様々な構造の活物質において物性、結晶・電子構造、電池特性の熱処理条件依存について検討してきた。5V 級 Li イオン電池正極材料 LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ では、高酸素分圧熱処理により第 2 相である Li_yNi_{1-y}O の生成の抑制および (Ni, Mn)-O₆ 八面体のヤーンテラー歪みが減少し、サイクル特性が向上することを明らかにしてきた。⁷⁻⁸⁾ さらに、著者らは Li_{1.052}Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ (空間群: R $\bar{3}m$) において還元熱処理を行うことにより遷移金属 (Mn, Ni, Co) サイトである 3b サイトと酸素のサイトである 6c 間の結合距離が減少しサイクル特性が向上することを報告している。⁹⁾ このように、熱処理による酸素量、結晶構造、カチオン分布の変化などが電池特性に影響を及ぼしていることが明らかになってきている。

本稿では、第 1 に固相法で作製した Li_{1.00}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ における熱処理の影響について検討するために、還元熱処理 (急冷、徐冷) および高酸素分圧熱処理を行った。これらについて、その物性と電池特性の検討を行った。また、粉末中性子・X 線回折測定を用いた Rietveld 法に基づく結晶構造解析およびマキシマムエントロピー法 (MEM) による原子核・電子密度分布の検討、XAFS による電子・局所構造変化の検討を行った。さらに、カロリーメトリーにより単純酸化物から目的酸化物を得る反応のエンタルピー変化 ΔH_R を求め、熱力学的安定性について併せて検討した。これらにより、結晶・電子構造、熱力学的安定性と電池特性の相関関係について触れる。

また、LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ は LiCoO₂ と同様の層状構造を持ち、大容量を有し熱安定性に優れるため LiCoO₂ の代替材料の一つとして注目され実用化もされつつある興味深い材料である。¹⁰⁾ しかし、充放電時の詳細な構造変化、熱力学的安定性、結合状態などについては、明らかでなかった。これまでに、著者らは、スピネル構造の LiMn_{2-x}M_xO₄ 斜方晶 Li(Mn,M)O₂ について、その結晶構造及び熱力学的安定性とサイクル特性との間に相関関係がみられることなどを報告してきた。^{11,12)} 本稿で触れる熱力学データは、材料の研究開発を行うにあたり、物質の化学的安定性に係わるもので重要であり、これらを Li イオン電池正極材料の研究開発に取り入れることにより、これまで必要であるにも係わらず報告があまりみられなかった熱力学データを基にした検討が可能になる。

本稿では、第 2 に固相法、溶液法と異なる合成法により LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ を得て、その電池特性について検討した。また、カロリーメトリーにより反応のエンタルピー変化 ΔH 、1g 原子当たりの反応のエンタルピー変化 ΔH_R 、標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ を求めた。さらに、充電時の Li 組成変化に対応する試料の熱力学的安定性を検討するため、LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ を酸処理により化学的に Li 組成を変化させた試料を合成し、 ΔH 、 ΔH_R 、 $\Delta_f H^0$ を求めた。また、

粉末中性子回折、粉末 X 線回折測定を行い結晶構造解析、MEM を用いて原子核、電子密度分布を求め、その構造安定性についても合わせて検討した。これらの結果から、本系における物性、構造、熱力学的安定性とサイクル特性との関係について触れる。

2. Li イオン電池正極活物質 Li_{1.00}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ の物性、結晶・電子構造と電極特性の熱処理条件依存¹³⁾

試料は固相法により合成し、Li_{1.00}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ を得た。得られた試料の熱処理は、Li_{1.00}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ をペレット成型 (圧力: 40 MPa) し、還元熱処理 (急冷) は 600 °C、Ar フロー、48 h の条件で焼成を行った後、液体窒素中へ急冷することにより得た。また、還元熱処理 (徐冷) は 600 °C、Ar フロー、48 h の条件で焼成を行った後、Ar フロー下で室温放冷することにより得た。さらに、高酸素分圧熱処理は 450 °C、Po₂ 2.026 MPa、48 h の条件で焼成を行うことにより試料を得た。

中性子回折測定は、日本原子力研究所 (JRR-3, 東北大学) の HERMES¹³⁾ (モノクロメーター: Ge(331), 波長: 0.18204, 0.18265 nm) により室温で行った。得られた回折パターンについて、RIETAN-FP¹⁴⁾ を用いて Rietveld 解析を行った。また、マキシマムエントロピー法 (MEM) [プログラム: PRIMA¹⁵⁾] により原子核密度分布を求めた。原子核・電子密度分布については、中性子および X 線回折測定による結晶構造解析の結果をもとに、MEM により求めた。

XAFS 測定は透過法で行い、PF (BL9A, 12C; KEK) を用いて REX2000 により電子・局所構造を検討した。

電気化学測定は、コインセル (HS セル, HOUSEN) を用いて行った。

酸化物の溶解熱測定は、双子型熱伝導カロリーメーター (MMC-5111, 東京理工製) を用いた。ガラスアンプルに試料を真空封入し、試料アンプルと空アンプルを試料容器と参照容器に各々入れた。これらを Fe(ClO₄)₂ を 1×10⁻⁴ mol 添加した 1.53 mol/dm³-HClO₄ 溶液 25 ml 中にセットし、これを攪拌して熱平衡に達した後、アンプルをハンマーで破壊し、試料が溶媒に溶解することで温度差の経時変化を測定した。これによりアンプルの破壊熱と攪拌による熱量は試料容器と参照容器で相殺され、溶解熱に関する熱量だけが

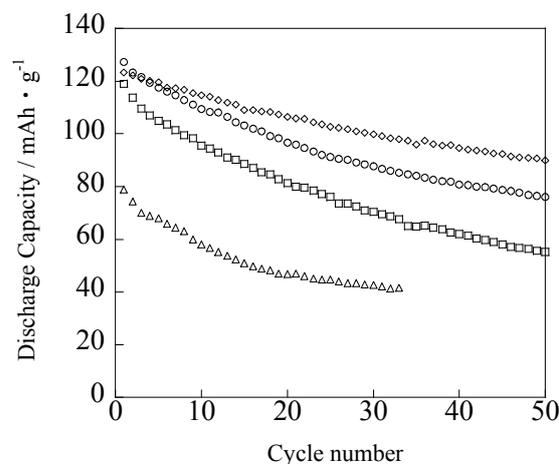


Fig.1 Cycle performances of Li_{1.00}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ after heat-treatment. (Temperature: 25 °C, Current density: 0.2 mA/cm², Cut off voltage: 2.5-4.3 V vs. Li / Li⁺)
 □: No heat-treatment, ◇: Reduction (fast cooling),
 △: Reduction (slow cooling), ○: High Po₂

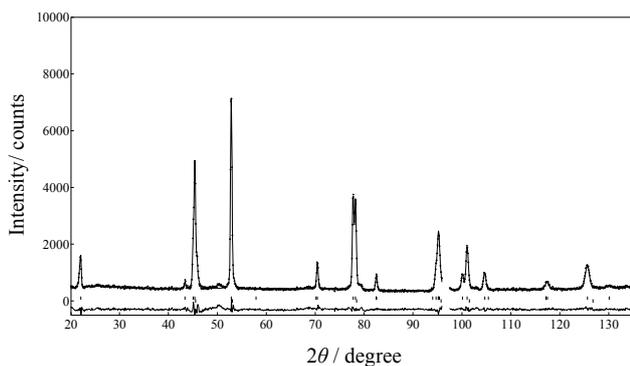


Fig.2 Rietveld refinement patterns of $\text{Li}_{1.00}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ heat-treated in reducing condition (fast cooling). Plus marks show observed neutron diffraction intensities and a solid line represents calculated intensities. The vertical marks below the patterns indicate the positions of allowed Bragg reflections. The curve at the bottom is the difference between the observed and calculated intensities in the same scale.

測定できる。次に、熱量を算出するため、既知の電流を一定電圧のもとでヒーターに供給し、これらの温度差-時間曲線の面積比から溶解熱を算出した。^{12,16-18)}

熱処理を行って得られた $\text{Li}_{1.00}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ の粉末 X 線回折パターンより、いずれの試料も空間群 $R\bar{3}m$ で帰属でき、単一相が保持されていた。また、006, 102 と 108,110 の明瞭なピークのスプリットより、層状構造を有することが分かった。⁵⁾ 格子定数は a 軸長, c 軸長ともに大きな変化は見られなかった。未処理試料の金属成分の組成は良く制御された試料が得られ、熱処理により組成に大きな変化はみられなかった。また、粒径は 400~700 nm と十分に小さく、熱処理によって粒径、粒子形態に変化はみられなかった。

各試料とも初期サイクルの不可逆容量が大きく、還元熱処理 (急冷), 還元熱処理 (徐冷), 未処理, 高酸素分圧熱処理の試料の 1 サイクル目の充放電効率は、76 %, 67 %, 74 %, 81 % であり、還元熱処理 (徐冷) 以外の熱処理試料は、熱処理前よりも増加した。しかし 2 サイクル目は 92 %, 90 %, 93 %, 93 % と変化はみられなかった。50 サイクル後は全ての試料において充放電効率は 90 % 以上だった。**Fig.1** に得られた各試料のサイクル特性を示す。還元熱処理 (急冷), 還元熱処理 (徐冷), 未処理, 高酸素分圧熱処理の試料の 50 サイクル後の放電容量維持率は、73 %, 30 %, 46 %, 60 % であり、還元熱処理 (徐冷) 以外の熱処理試料は、熱処理前の試料よりも増加した。これより、熱処理を行うことによって還元熱処理 (徐冷) 以外の熱処理試料はサイクル特性が向上した。これは熱処理による価数の変化やカチオンミキシングなどの構造の変化が影響していると考えられるが、詳しくは以降で述べる。

熱処理条件により電極特性に違いがみられた原因について検討するため、粉末中性子回折測定を行い、Rietveld 解析による結晶構造解析を行った。一例として、還元熱処理 (急冷) を行った試料の解析後のパターンプロファイルは **Fig.2** に示す。なお、測定装置の AI によるピークは除外して解析を行った。結晶構造解析は空間群: $R\bar{3}m$ で 3a サイト (0, 0, 0) に Li, 3b サイト (0, 0, 1/2) に遷移金属, 6c サイト (0, 0, z) に酸素が存在するとして行った。主に $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ の酸化還元反応で電池が作動する本系では 3a サイトの Ni^{2+} , 3b サイトの Li^+ のカチオンミキシングが電極特性に影響を与えることが報告されている。^{19,20)} そこで、本解析により得られたカチオンミキシングの量を検討した結果、還元熱処理 (急冷) 以外の熱処理を行うことによってカチオンミキシングの量は減

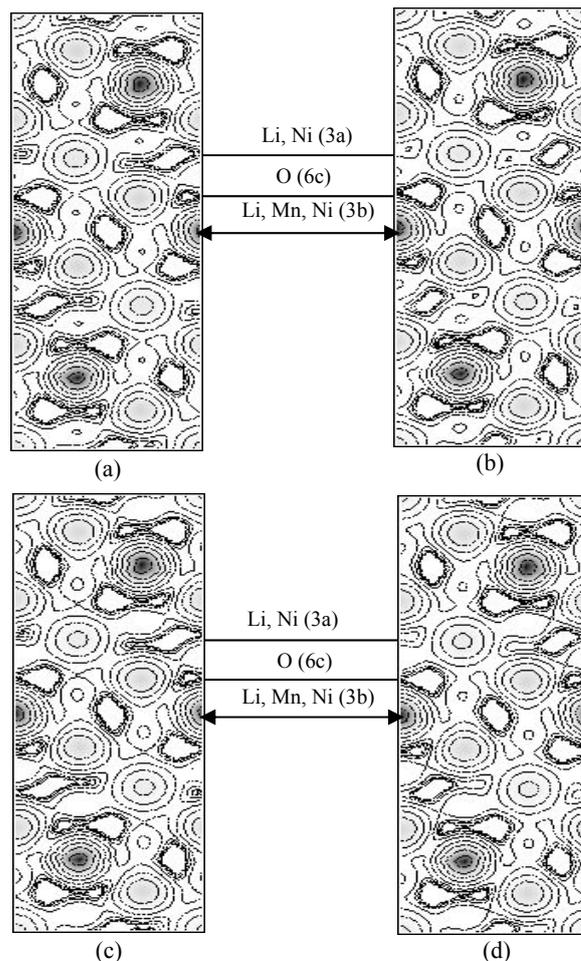


Fig.3 Electron-density images of heat-treated $\text{L}_{1.00}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (110) plane calculated by PRIMA. Contours are drawn from 0 to $114.6 \text{ e}/\text{\AA}^3$ with the interval of $0.1 \times 3^n \text{ e}/\text{\AA}^3$ ($n; 0-100$). (a) Reduction (fast cooling), $wR_F = 1.63 \%$, (b) Reduction (slow cooling), $wR_F = 1.87 \%$, (c) No heat-treatment, $wR_F = 2.42 \%$, (d) High Po_2 , $wR_F = 1.61 \%$

少した。このようにカチオンミキシング量と電池特性に特に相関性はみられなかったため、サイクル特性の向上の原因は、本系では他にあり得ると考えられる。また、粉末中性子回折測定データを用いて結晶構造解析を行い、MEM により原子核密度分布の検討を行った結果、熱処理条件により各サイトに大きな変化はみられなかった。

一方、解析より求められた 3a-6c 間の結合距離は熱処理を行うことで減少し、3b-6c 間は増加する傾向が得られた。そこで、結合性について検討するため、粉末 X 線回折測定データを用いて結晶構造解析を行い、MEM により電子密度分布の検討を行った。**Fig.3** に得られた (110) 面の電子密度分布を示す。これより求めたデータをもとに、3a サイト (1/3, 2/3, 1/3) から 3b サイト (1, 0, 1/2) まで電子密度のラインプロファイルを作成したものを **Fig.4** に示す。容量維持率が高かった還元熱処理 (急冷) の 3b-6c 間の電子密度は、他の試料と比較して増加する傾向が得られた。また、熱処理試料、未処理試料ともに結合距離の変化は各サイトの平均イオン半径が大きく影響していることがわかった。この結果、3a-6c 間, 3b-6c 間の電子密度が増加していたことが、還元熱処理 (急冷) におけるサイクル特性向上の一因と考えられる。

次に、電子・局所構造変化の検討をするために、

Li_{1.00}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ およびその熱処理を行った試料について、XAFS 解析を行った。Mn, Ni それぞれの K-edge の XANES スペクトルは、全てのピークが重なっていたことから、熱処理を行なっても Mn, Ni の価数に大きな変化がみられなかった。また、Fig.5 には EXAFS 解析による Mn, Ni の動径分布関数を示す。これからサイクル特性が悪かった還元熱処理（徐冷）試料は Mn-O 間の Mn 周りの歪み、Ni-O 間の Ni 周りの歪みがわずかに大きいことがわかった。またサイクル特性の良かった還元熱処理（急冷）試料の Ni-O 間の Ni 周りの歪みは若干減少していることがわかった。

最後に、試料の熱力学的安定性について検討した。熱力学的安定性を評価するには、ギブスの自由エネルギー変化 ΔG の大小で決定できる。今回の測定は、室温、固体の

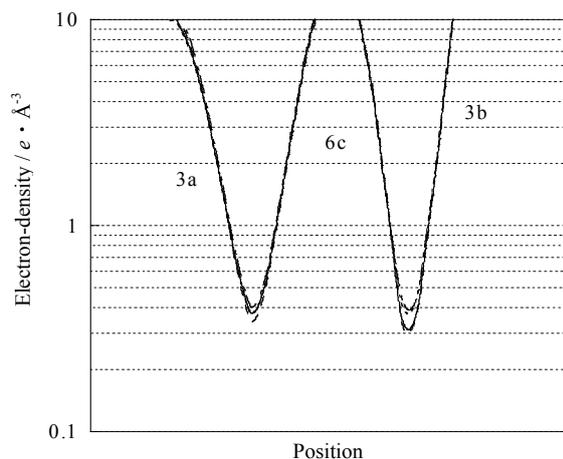


Fig.4 Line profile of electron-density of Li_{1.00}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ after heat treatment.

- : No heat-treatment,
- - - : Reduction (fast cooling),
- · - · : Reduction (slow cooling),
- · · · : High P_{O2}

反応であるので、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ におけるエントロピー項 $T\Delta S$ は、 ΔH の誤差範囲内であるため、熱力学的安定性は ΔH で評価した^{12),16-18)}。また、1 mol あたりの構成原子の数が異なる酸化物間で比較する場合、その構成原子の差が標準生成エンタルピー、反応のエンタルピー変化の値に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、より厳密に比較するために 1g 原子あたりの反応のエンタルピー変化の値を用いて比較検討を行った^{12),16-18)}。反応のエンタルピー変化 ΔH_R は、標準生成エンタルピー $-\Delta_f H^0(\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2)$ 、各酸化物の標準生成エンタルピーの総和 $\sum_f H^0(\text{Li}_2\text{O}, \text{MnO}_2, \text{NiO})$ 、構成原子の総数 ν で表すと、

$$\Delta H_R = \Delta_f H^0(\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2) / \nu - \sum_f H^0(\text{Li}_2\text{O}, \text{MnO}_2, \text{NiO}) / \nu \quad (1)$$

で表される。熱力学的安定性の評価はこの 1g 原子あたりの反応のエンタルピー変化 ΔH_R を用いて評価した。この算出法の詳細は文献²²⁾を参照されたい。Table 1 には Li_{1.00}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ およびその熱処理を行った試料の熱力学的安定性の指標である ΔH_R の値を示す。これより還元熱処理（徐冷）、未処理、高酸素分圧熱処理、還元熱処理（急冷）の順で熱力学的に安定な試料だということがわかった。この結果はサイクル特性とも一致している。よって、熱力学的安定性とサイクル特性の間には良い相関関係が見られた。

以上より、熱処理条件を変化させた Li_{1.00}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ において熱力学的安定性と電池特性の間には相関関係がある

Table 1 The enthalpy changes for reaction per mol of atoms. ΔH_R of Li_{1.00}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ after heat-treatment.

Heat treatment	$\Delta H_R / \text{kJ} \cdot (\text{mol of atoms})^{-1}$
Reduction (fast cooling)	-14.78 ± 0.35
Reduction (slow cooling)	-8.17 ± 0.57
No heat-treatment	-9.52 ± 0.31
High P _{O2}	-14.4 ± 0.26

ことがわかった。しかし、構造安定性と相関については、X 線を用いた解析や平均構造解析だけでは見ることができない遷移金属の局所的なオーダーリングの影響も検討していく必要があると考えられ、結晶 pdf 法で検討を行っている。²¹⁾

3. 合成法の異なるリチウム二次電池正極材料 Li_xMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ の電池特性と物性、結晶構造、熱力学的安定性の関係²²⁾

固相法は、所定比の LiOH · H₂O, MnO₂, CoO, Ni(OH)₂ を混合後、ペレット状に成型し、仮焼成 (650°C, Air, 15 h) を行った。これを粉碎混合後、再びペレット状に成型し、本焼成 (950°C, Air, 15 h) することにより試料を得た。また、溶液法については、所定比の Li, Mn, Co, Ni の酢酸塩を二次蒸

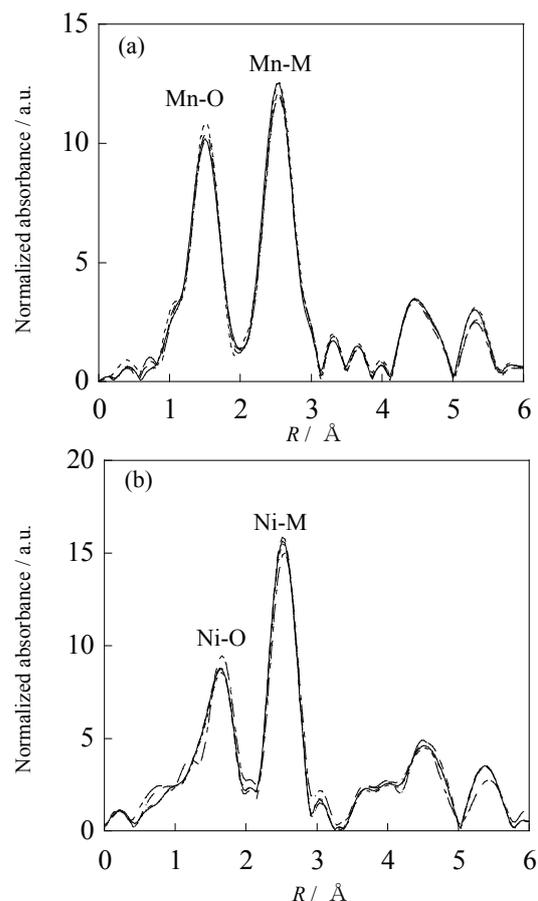


Fig.5 Fourier transformation of Mn K-edge (a) and Ni K-edge (b) EXAFS spectra of Li_{1.00}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ after heat treatment.

- : No heat-treatment,
- · - · : Reduction (fast cooling),
- - - : Reduction (slow cooling),
- · · · : High P_{O2}

留水中に溶解し、重合剤としてクエン酸を加え、120°Cで乾燥したゲル体を仮焼成 (650°C, Air, 15h) した。その後、ペレット状に成型、本焼成 (950°C, Air, 15h) することにより試料を得た。得られた試料の熱力学データは、双子型熱伝導カロリメーターを用いて、 1×10^{-4} mol の $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ を添加した 1.53 mol/dm^3 HClO_4 溶液における溶解熱を測定し、これより ΔH_R , $\Delta_f H^\circ$ を算出した。^{12,16-18)} さらに、 $0.5\text{N}-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を用いて浸漬時間を変化させること²³⁾ により化学的に Li 組成を変化させた試料を得て、同様な検討を行った。電気化学測定は、HS セルを用いた。また、Li 組成を変化させた試料について中性子回折測定 (HERMES)、粉末 X 線回折測定を行い、リートベルト法 (Rietan-2000) により構造解析を行い、MEM (Prima) による原子核密度分布、電子密度分布についても検討した。

固相法、溶液法で得られた $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ について XRD により相の同定を行ったところ、各合成法ともに六方晶 (空間群 $R\bar{3}m$) で帰属ができ、単一相であることを確認した。固相法及び溶液法により得られた試料を用い、化学的に Li 組成を変化させた試料は、Li 組成が減少するのに伴い、格子定数 a 軸長は減少し、 c 軸長は増加する傾向がみられた。電池特性は、溶液法の試料の初期放電容量は、若干高く (140 mAh/g)、各合成法共に 50 サイクルまでの放電容量維持率が良好なサイクル特性が得られた。

これらの試料について溶解熱測定を行い求めた ΔH_R , $\Delta_f H^\circ$ より、熱力学的安定性について検討した。Fig.6 に固相法および溶液法により作製した $\text{Li}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ の ΔH_R を示す。これより、各合成法の試料共に Li 組成が減少すると ΔH_R は増加し、熱力学的に不安定になり、各合成法の試料ともに ΔH_R は Li 組成変化と共に直線的に変化していることから、 $0.4 < x < 1.0$ では構造変化は無いと考えられる。また、Li 組成に依存せず、溶液法の試料が固相法の試料より熱力学的に安定であることが分かった。また、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ の ΔH_R は、試料の合成法によらず、いずれもスピネル構造の LiMn_2O_4 ¹⁸⁾ より小さく、熱力学的に安定であることが分かった。これらの結果と LiMn_2O_4 の 50 サイクル後の放電容量維持率¹⁷⁾ の結果と合わせると (Fig.7)、熱力学的に安定な試料ほどサイクル特性が良好という相関関係が見られた。

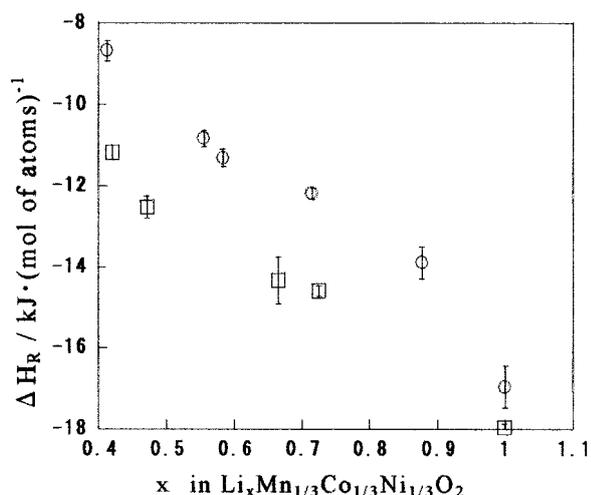


Fig.6 Relation between the enthalpy change per mole of atoms for formation reaction, ΔH_R , and Li content, x , of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$.
○: solid-state method,
□: solution method

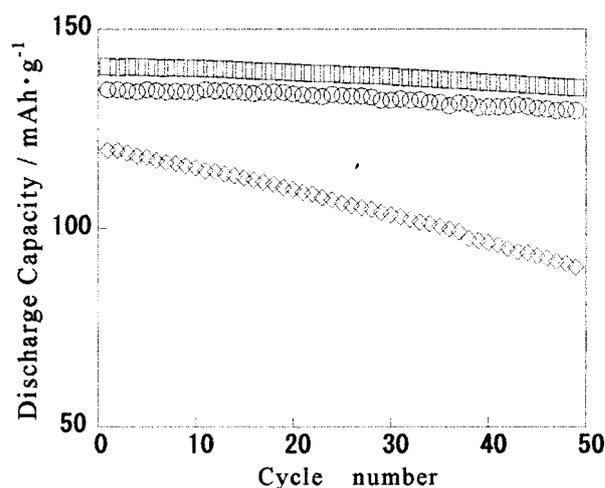


Fig.7 Cycle performance of LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ at 25°C and $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

○: $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ (solid-state method)
□: $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ (solution method)
◇: LiMn_2O_4

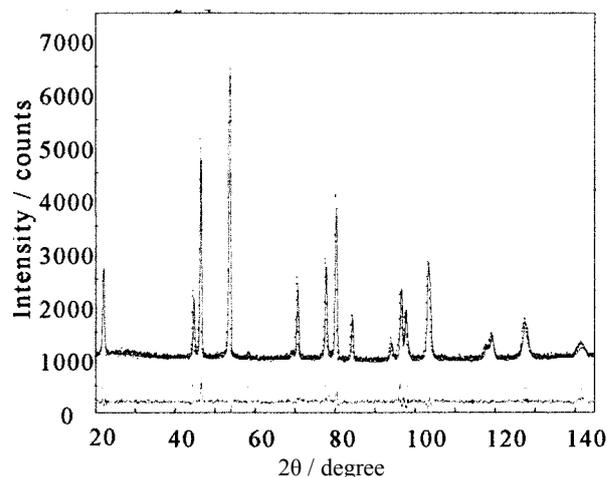


Fig.8 Rietveld refinement pattern of $\text{Li}_{0.556}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by solid state method. R-factors are $R_{wp} = 5.16\%$, $R_p = 4.16\%$, $R_{exp} = 3.90\%$, $S = 1.32$.

次に、固相法及び溶液法の試料の Li 組成を減少させた試料について、粉末中性子回折測定を行った。Fig.8 に一例として固相法 $x = 0.556$ の試料の解析パターンを示す。これより Li が脱離しても六方晶 ($R\bar{3}m$) の単一相が保たれ、いずれも実験結果と良い一致が見られた。これらの結果は Fig.6 の結果に対応している。

また、カチオンミキシングについては、Li 組成が減少してもほとんど変化が見られなかった。一方、Li 組成の減少とともに Li の原子核密度は減少し、Li-O の結合距離は増加、M-O (M: 3b サイト) の結合距離は減少した。また、3b サイトの Bond Valence Sum は Li の脱離に対応し増加する傾向がみられた。これらの結果より、熱力学的安定性とサイクル特性、構造安定性との間に相関関係が見られた。

4. まとめ

リチウムイオン電池用正極材料の研究において、本稿で述べたように、材料自身について様々な観点から検討することは重要である。電極特性を支配する因子は、粒径、表

面積などの幾何的要因、インピーダンス、 Li^+ の拡散、導電率などの輸送特性なども含めて種々あり、どれかひとつですべてを説明することは困難である。また、サイクル特性などについては、充放電時の挙動も重要である。一方、これらの特性変化の要因を理解する上で、材料自身の構造安定性、熱力学的安定性も重要である。本稿で述べた結晶構造、熱力学的検討は、充放電時の挙動も含めて行うことができ、これまでの研究とから電極特性との相関関係が明らかになっている。また、本稿では述べなかったが量子化学計算を用いた理論的観点の検討も実験的な観点だけでは得られない情報を提供してくれる。これらの妥当性を検討しながら、それらを組み合わせて相互に検討していく手法は、リチウムイオン電池正極材料を含む高機能性酸化物の研究を進める上で有用であり重要であることが明らかになってきている。このようなアプローチを通じて、最終的な目標に置いているより高性能な機能性材料を作製するための指針を提供すると共に、高性能な物質を設計することに対しては、まだ途中段階であり、この手法に改良、追加を加えながら多くの系に対して検討を進め、最終的な目標に到達することを目指していくことを考えている。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、中性子回折測定にご便宜いただいた東北大金研の大山研司氏および研究に協力していただいた当研究室の北村尚斗助教、長谷川卓哉氏、酒谷卓氏、松井貴昭氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Z. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A815 (2002).
- 2) Z. Lu, L. Y. Beaulieu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A778 (2002).
- 3) Y. Makimura and T. Ohzuku, *J. Power Sources* **119-121**, 156 (2003).
- 4) S.H. Kang and K. Amine, *J. Power Sources*. **124**, 533 (2003).
- 5) S-T. Myung, S. Komaba, and N. Kumagai, *Solid State Ionics* **170**, 139 (2004).
- 6) J. Jiang and J.R. Dahn, *Electrochem. Acta.* **50**, 4778 (2005).
- 7) Y. Idemoto, H. Narai, and N. Koura, *J. Power Sources* **119**, 125-129 (2003).
- 8) Y. Idemoto, H. Sekine, K. Ui, and N. Koura, *Electrochemistry* **71**, 1142-1144 (2003).
- 9) Y. Idemoto, T. Sakaya, and N. Koura, *Electrochemistry* **74**, 752-757 (2006).
- 10) N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119-121**, 171 (2003).
- 11) Y. Idemoto, K. Horiko, K. Ui, and N. Koura, *Electrochemistry* **72**, 680-687 (2004).
- 12) Y. Idemoto, K. Konno, K. Ui, and N. Koura, *Electrochemistry* **73**, 823-829 (2005).
- 13) N. Kitamura, T. Hasegawa, Y. Uchimoto, K. Amezawa, and Y. Idemoto, *Electrochimica Acta* **56**, 9453-9458 (2011).
- 14) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* **321**, 198 (2000).
- 15) F. Izumi, *J. Crystal. Soc. Japan* **44**, 380 (2002).
- 16) Y. Idemoto, S. Ogawa, Y. Uemura, and N. Koura, *J. Ceram. Soc. Japan* **108**, 848-853 (2000).
- 17) Y. Idemoto, S. Ogawa, N. Koura, and K. Udagawa, *Electrochemistry* **68**, 469-473 (2000).
- 18) Y. Idemoto, T. Ozasa, and N. Koura, *J. Ceram. Soc. Japan* **109**, 771-776 (2001).
- 19) Z. Lu, D. D. MacNeil, and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, A191 (2001).
- 20) N. Yabuuchi, S. Kumar, H. H. Li, Y. T. Kim, and Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.* **154**, A566 (2007).
- 21) Y. Idemoto and K. Ueki, N. Kitamura, *Electrochemistry* **78**, 475-481 (2010).
- 22) Y. Idemoto and T. Matsui, *Solid State Ionic* **179**, 625-635 (2008).
- 23) W. Tang, H. Kanoh, and L. Ooi, *J. Solid State Chem.* **142**, 19 (1999).