述の通りである。

一方、小型化において薄膜電池の開発は現在ほぼ停止している。電池をナノにした場合、蓄えるエネルギーもナノになるため、エネルギーの缶詰としての電池本来の役割を成さないのではないかと考えるためである。しかし、薄膜電池の試みは海外で続いており、将来、他の要素技術と融合する可能性がある。このあたりに、将来の新たな電池構成の鍵が隠れているように思われる。

10 次世代電池の成功のために

次世代電池が世に出るか否かの鍵を握るのは、リチウム系材料開発である。現在のリチウム電池の構成が巧妙で機能性に優れていることから、この構成のもとで材料を改良することに注力されてきた。しかし、次世代電池は、現在のリチウムイオン電池の構成ではない、新たな構成を持つリチウム電池になるはずである。既に述べたように、材料の性質は電池特性のかかなりの部分を規定する。本特集で予想するのはあくまでも現時点で出現している材料に基づく記述であり、今後の物質探索で新規な物質が一夜にして次世代電池材料として躍り出ることは十分あり得る。このような予期しない材料の出現を願い、本特集が材料開発の一助となり、次世代のリチウム電池開発の応援団が増えることを筆者は望むものである。

文 献

本特集2から5に、それぞれの文献が詳細に列挙されているため、ここでは紹介を最小限にとどめる。

- 1) D. Aubach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, and E. Levi, *Nature*, **407**, 724 (2000).

- 2) 名取一雄他, *Electrochemistry*, **71**, 117 (2003). リチウム電池、現状と将来—大型リチウム電池開発国家プロジェクトについての特集。
- 3) A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A 224 (2001).
- 4) T. Yoshida, T. Fujihara, H. Fujimoto, R. Ohshita, M. Kamino, and S. Fujitani, IMLB 11 & 第43回電池討論会など。
- 5) H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto, and A. R. West, *J. Power Sources*, **81-82**, 67 (1999).
- 6) Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, and O. Yamamoto, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 71 (1985). シュブレル相の正極特性の文献で、その優れたインターカレーション電極特性は、マグネシウム電池の電極¹⁾としても試みられた。
- 7) M. Nishijima, T. Kagohashi, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, and S. Kondo, *Solid State Ionics*, **83**, 107 (1996).
- 8) R. Kanno, Y. Takeda, M. Ohya, and O. Yamamoto, *Mater. Res. Bull.*, **22**, 1283 (1987). 全固体電池は高電流での充放電が不可能であると信じられている。しかし、この文献にあるように固体銅電池ですでに可能であり、リチウム薄膜系でも高電流の充放電可能な電池が最近報告されている(特集5参照)。

●著者プロフィール

氏名：菅野 了次 Ryoji KANNO
 所属：東京工業大学大学院総合理工学研究科
 (〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259)
 役職：教授
 趣味：音楽

2 ポストインターカレーション材料：新たな反応機構の構築

武田 保雄

1 はじめに

現行のリチウムイオン電池では正極 (LiCoO_2)、負極 (黒鉛) とともに可逆電極としてはほとんど理想的と言えるような優れた特性の材料が使われている。これら負極、正極ともリチウムの電気化学的インターカレーションを利用するもので、優れた可逆性はそのなめらかなインターカレーション—ディインターカレーション反応によるものである。当然、リチウムイオン電池のエネルギー密度は電極材料の結晶構造内にインターカレートするリチウム量によって決定される。リチウムイオン電池は、その高い作動電圧によって高エネルギー密度電池として有名である。しかし、 LiCoO_2 、黒鉛共々優れた電極ではあるもののその容量はそれほど大きくはない。たとえば黒鉛は Li 金属よりはるかに小さい理論容量 (Li の 3860 mAh/g に対して 372 mAh/g) しか持っていない。また、 LiCoO_2 も 2.5 電子当量が反応に関与する Cr_2O_3 に比べれば小さい容量しか示さない (Cr_2O_3 の理論容量 600 mAh/g に比べ 270 mAh/g)。さらに大きなエネルギー密度を持つ

た電池の開発のためには、不十分な値であるのは事実である。

Fig. 1 は、インターカレーション電極の反応機構を模式的に示したものである。大まかに言って、三つの反応抵抗にな

Fig. 1 インターカレーション電極の反応機構。大まかに言って、三つの反応抵抗になり得るプロセスが存在する。

り得るプロセスが存在する。リチウムイオン二次電池は、水溶液系の電解質に比べて導電率の低い有機系の電解質を使用しているため、ハイレートでの充放電にはもともと不利な仕組みになっている。電池の電極面積を大きくすることで、現行の電池でもかなりの出力密度が得られているが、表面吸着と電気二重層容量を利用するスーパーキャパシターのようなハイレートは望めない。それは、一つは、多くの場合、溶媒和したリチウムイオンがその衣を脱いでホスト構造の空隙に入り込むための活性化障壁が高いということである。最近の小久見等のグループによるインターカレーション電極/電解質界面でのイオン移動の研究から、その活性化障壁は多くの場合数十 kJmol^{-1} となるのが分かってきた¹⁾。優れたイオン導電体のイオン移動の活性化エネルギーは 20 kJmol^{-1} 程度以下である²⁾。他方、インターカレーションホスト中のリチウムの拡散があまり速くなく、拡散現象に伴う分極がハイレートの充放電時に大きくなるためである。リチウムイオンがホスト内を拡散する時間は、イオンの速度(拡散係数)とホスト化合物内部でリチウムイオンが移動する距離によって決定される。この拡散時間が長い場合、大電流での放電を行うと、ホスト内での分極が大きくなる。従って、ホスト化合物の一部しか使われないまま、電極表面の電位がカットオフ電位に達してしまい、容量が低下する。

しかし将来に向けて、電気自動車(EV)やハイブリッド車(HEV)の電源、あるいは燃料電池車の二次電源としてリチウム二次電池が採用されるためには、さらに大きなエネルギー密度、出力密度をそなえたりリチウム二次電池の開発が望まれる。そのためには、現行の電極に代わる新しい電極材料の採用が必要と思われる。最近のリチウム電池関連の会議でも、電解質も含めそのような候補となり得る新しい材料の報告が多く見られるようになった。たとえば、正極では LiCoO_2 から LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ へ、さらにオリビン系 LiFePO_4 、新物質へという流れが見られ、負極も黒鉛から高容量ハードカーボン、低温焼成炭素、合金系負極とその関連化合物、窒化物、ナノ粒子化合物など多くの候補が報告されている。電解質においても同様の展開が図られ、有機系溶液からゲルポリマー電解質、さらに固体ポリマー電解質、無機固体電解質へと研究者の目が向いている。

これらの内、新しく提案されている電極材料には、インターカレーションが起こりやすい結晶構造を設計しそれを実現したオリビン系 LiFePO_4 のような、従来の発想に基づくインターカレーション電極の例も多く見られるが、むしろ完全なインターカレーション反応にはこだわらずに探索の枠を広げつつあるのが現状のように思える。上述のインターカレーション電極の欠点を克服するために、

- (1) 粒子をナノサイズ化し、内部拡散相に対し表面積の割合を大きくする事で可逆性とレート特性を向上する。
- (2) 多量のリチウムを吸着しうる多くの空隙を粒子内に実現するようなポア構造などの導入をはかる。
- (3) インターカレーション以外の表面反応を利用する。極端な場合、電気二重層を利用するキャパシターやLi金属のような金属電極と同じ反応を利用するわけで、ある意味先祖返りといえる。
- (4) インターカレーション反応でない可逆的な化合物形成反応の導入など。

これらがすべて成功しているわけでは決していないが、ポス

トインターカレーションというべき新しい試みとして、今後の材料開発の傾向となるとと思われる。系統的な取り上げ方が難しいが、ここでは、筆者が興味を持った事例について、トピックス的にのべる。

2 非晶質酸化物

リチウムイオン電池が世に出る以前、正極に層状構造を持つ V_2O_5 などがよく検討された時期があった³⁾。層状の斜方晶 V_2O_5 はリチウムを挿入脱離するホストとして有名だが、リチウム挿入量が1を超える ($\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ で $x>1$) 組成で相転移があり可逆性が失われる。ところが、 V_2O_5 を種々の方法で非晶質化すると、充放電曲線は結晶性 V_2O_5 の場合と異なり、容量もサイクル性も向上する。たとえば、桜井等による非晶質 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系正極⁴⁾、Parent らによる超臨界乾燥法で得たエアロゲル V_2O_5 ⁵⁾ 等があげられる。これらの試料は大きな表面積を持ち、反応面積が大きく、リチウムが進入し拡散しなければならない距離も小さいので、高いレート特性が期待できる。工藤等のグループは金属バナジウムと過酸化水素水を反応させることによって V_2O_5 キセロゲルを得ている。これは、二次元的には結晶性の V_2O_5 層が三次元的には不規則な積み重なるの非晶質になったもので、かなり高いリチウム拡散性を示す⁶⁾。彼らはこのゲルをアセチレンブラックの表面に薄くコートした $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ 複合材料を作成し、電気化学的スーパーキャパシター用の電極として、高い出力密度でも大きな容量を得ることに成功している⁷⁾。

二酸化マンガンも古くて新しいと言える電極材料であって、最近あらためてリチウム二次電池の正極として研究されだしている。もともと二酸化マンガンはMnの周りに酸素が六配位して構成される正八面体のつながりによって形成されたトンネル構造または層状構造を持つものが数多く知られている。MnO₆ 八面体を単位とし 2×2 のトンネルを持つホランドイト構造、 1×1 のピロサイト構造、 1×2 のラムズデライト構造、 1×1 と 1×2 のトンネルが混ざったガンマ MnO_2 、層状構造のバーネサイト構造など多彩である。アルカリ金属イオンやヒドロニウムイオンがトンネルや層内に取り込まれて構造を安定化するためである⁸⁾。Liはトポタクティックに構造中にインターカレートされることは古くから知られていたが⁹⁾、サイクル性はあまり良くなかった。J. J. Xu等は、ゾルゲル法で作成した非晶質の二酸化マンガン ($\alpha\text{-MnO}_2$) が、結晶性の二酸化マンガン群 (おおよそ 200 mAh/g) に比べて 450 mAh/g という大きな容量を有し、サイクル性も優れていることを報告した¹⁰⁾。結晶性ホストに見られるようなLi挿入脱離に伴う相転移が非晶質系では現れないので、広い電位領域までスムーズなLiの挿入脱離が起こるためであろう。

電極特性の優れた非晶質材料としては Cr_3O_8 がある。 Cr^{6+} を含む CrO_4 四面体と Cr^{3+} を含む CrO_6 八面体が頂点を共有して三次元的に隙間の多い構造を形成している。この物質にLiの挿入脱離を繰り返すと数回で非晶質化するが、容量 450 mAh/g 、対リチウムで 1100 Wh/kg のエネルギー密度を示しながら良好なサイクル特性を示す¹¹⁾。四配位の Cr^{6+} が還元され Cr^{3+} になると六配位が安定になるので酸素原子の変位が生じ結晶構造を保持できなくなる。その結果、非晶質化と微粒化が起こり大きな容量とサイクル性の向上をもたらすようである¹²⁾。非晶質 Cr_3O_8 が電極として如何に優

Fig. 2 Li/Li₅FeO₄ セルの充放電サイクル. x は Li_{5-x}FeO₄ と表した場合のリチウム移動量. (0.3 mAcm², 2.0 V/4.0 V)

れていようが決して実用化されることはないであろうが、非晶質化による特性向上の例として面白い。

非晶質化して特性が向上する例として Li₅FeO₄ を上げておこう. この物質は逆ホタル石構造を基本とし、独立した Fe³⁺O₄ 四面体の間にやはり酸素に四配位した Li が多く存在するが、Fe が三価になっている分だけ電荷補償のため Li₅□₂FeO₄ と表される空孔が存在する. ホタル石型の安定化ジルコニアとの比較から、Li イオンの移動しやすい酸化物と思われる. ところが、Li の脱離挿入を電気化学的に行うと四配位で安定に存在できた Fe³⁺ 状態の鉄が酸化されて Fe⁴⁺ になったときに四配位が保持できならしく、構造が崩れ非晶質化する. それに伴って、充放電効率が 100% に近づく¹³⁾. (Fig. 2)

上述のように、非晶質物質にはその結晶性状態より優れた特性を示すものがある. ただ、すべて非晶質化し微粒化すればよいかどうかは難しいところである. イオン導電体において、ガラスにする方がよいのか、イオンの移動しやすい完全な結晶構造を実現する方がよいのかの議論のようなものである. シュブレル化合物、Cu_xMo₆S₈ は Cu の挿入脱離に関しても、Li の挿入脱離に関しても、実在する材料の内ではもっとも優れた結晶性のインターカレーション電極材料であろう. サイクルを重ねても、ホストであるシュブレル相の XRD 図形のピーク幅は微動だにしない. もともと超伝導物質なので高い電気伝導性を持ち、ハイレートの特長も優れている. このような優れた Li 挿入脱離に最適な結晶構造の物質を見出すことも重要な課題である¹⁴⁾.

3 ナノスペースに Li を吸蔵する炭素材料

リチウム二次電池の負極として実用化されているのは黒鉛とハードカーボンである. ハードカーボンは有機化合物の炭化過程が固相反応によるため、自発的な炭素六角網面の重なりが生じにくく、3000℃ の焼成でもほとんど乱層構造を保ったままの炭素材料である. 一方、ソフトカーボンは炭化時に熔融し、炭素六角網面が並び、2000℃ 以上で焼成すると規則的な黒鉛構造になるものである. コークスなどが原料の場合である.

Fig. 3 は Dahn がまとめた、ハードカーボンとソフトカーボンの熱処理温度と負極としての可逆容量との関係で、至る

Fig. 3 ハードカーボンとソフトカーボンの熱処理温度と負極としての可逆容量との関係 (二回目のサイクル)¹⁵⁾.

所に引用されている有名な図である¹⁵⁾. Fig. 3 を見ると 2400℃ 以上で焼成したソフトカーボンは黒鉛構造となって 300 から 370 mAh/g の容量を示す (領域 1). 一般に使われるグラファイト負極である. ところが 1500℃ から 1000℃ で焼成された黒鉛化前の炭素は 500 mAh/g の可逆容量を示すようになる (図では領域として示されていない). さらに面白いのは、領域 2 で示される低温焼成炭素である (ハード、ソフトを問わない). この領域ではまだ完全な炭化が進んでおらず、構造内に水素などが多く含まれているが、1000 mAh/g に近い可逆容量を示す. たとえば、Wang らが得た縮合多環炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbon; PAH) は 1017 mAh/g の初期放電容量を持ち、初期不可逆容量も小さい¹⁶⁾. 100 個ぐらいの炭素からなるグラフェンシートが 5, 6 枚積み重なった結晶子で出来上がっており、その縁に出来るフェナントレン型のエッジにリチウムが多数吸蔵されるため大きな容量が得られる. 同じ研究グループの矢田等が報告しているポリアセン系有機半導体も大きなリチウム吸蔵容量を示すので知られているが、同じような機構によるものであろう¹⁷⁾. 高温で作成したハードカーボンはあまり大きな容量を持たないが、Fig. 3 の領域 3 で示されるように、1000℃ 付近で焼成すると 600 から 700 mAh/g の容量を示すものが見出されている. この大きな容量は、カーボン中にあるグラファイト層間の挿入されるリチウム以外に、ナノサイズのポア中にリチウムがクラスタを作って吸蔵されると言われている¹⁸⁾. 最近、中性子回折法の進歩により、非晶質物質の局所的な構造が明らかにされつつあり、このようなハードカーボンのナノポアへのリチウム吸蔵機構も明らかにされつつある¹⁹⁾. カーボンばかりでなく、上述の二酸化マンガン等にも多くのポアが存在すると考えられ、リチウムの吸蔵に寄与していると思われる. このような、ナノスペースの積極的な設計も重要な課題となろう.

4 高容量窒化物負極, Li_{2.6}Co_{0.4}N

Li₃N は高いリチウムイオン導電性を示す物質として有名である. 層状構造をなし、Li⁺₂N³⁻ 層の間をつなぐように Li⁺ イオンが層間に存在している. 後半の第一周期遷移元素 Co, Ni, Cu はこの層間の Li⁺ と一部置換して、固溶体 Li_{3-x}M_xN (M=Co, Ni, Cu) を形成する²⁰⁾. 正代らは電位幅を 0.0-1.4 V に設定してサイクルさせると 900 mAh/g の大

Fig. 4 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ のサイクル特性²¹⁾. 0~1.4 V, 0.5 mAcm^{-2} .

Fig. 5 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ と Li を脱離した $\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の EELs の N-K スペクトル(a)と Co-L スペクトル(b). 文献 22.

容量が得られ、50 サイクル後も 760 mAh/g の高容量を保持すると報告した²¹⁾ (Fig. 4). この容量は $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ から $\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ まで Li が脱離挿入されることを意味し、その容量は C_6Li (372 mAh/g) の理論容量の 2 倍以上である。 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の場合、900 mAh/g の容量は約 1.6 当量の Li^+ が脱離することになるが、Co が 1.6 当量の Li^+ に対応する全ての電荷を補償したとすると、Co の酸化状態は 1 価から 5 価まで変化することになる。Co の 5 価状態は高酸素圧下で合成されたペロブスカイト酸化物には見られるがまれなケースである。NTT の鈴木らは Co と N の電子線エネルギー損失分光 (EELS) 測定を行い、興味深い結果を報告している²²⁾。Fig. 5 に $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ と Li を脱離した $\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の N-K スペクトルと Co-L スペクトルが示されている。 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の N-K スペクトルにおける 403.5 eV 付近のピークは、共有結合性により $\text{Li}2s$ バンドに一部混じる非占有 $\text{N}2p$ 成分であるとしている。このことは、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ が完全なイオン結合性でないことを示しているが、Li は、 Li_3N と同様に、金属状態ではなく、1 価の状態で存在していると考えられる。この試料では、400 eV 付近に小さなこぶが認められるが、 $\text{Co}3d$ と混成する $\text{N}2p$ 成分に対応していると考えられる。

$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の N-K スペクトルでは、400.5 eV 付近には非常に大きなピークが成長していることがわかる。これは、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ では電子に占有されていた $\text{N}2p$ 軌道の一部が非占有になったこと (大量のホールが $\text{N}2p$ 軌道に導入された) を意味しており、Li 脱離に伴い、 $\text{N}2p$ 軌道の占有電子数が大きく減少していることになる。言い替えれば、Co だけでなく N も電荷補償の大きな役割を担っていることを示している。 $\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の Co-L スペクトルでは、その組成から求められる価数が 5 価であるに関わらず、スペクトルのピーク位置は 3 価の LiCoO_2 の位置に非常に近い。このことは、

Fig. 6 MO/Li 電池²³⁾. a: 電位窓 0.01~3 V. C/5. b: 挿入図は CoO 電極のレート特性。

$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の Co サイトの有効 3d 電子数は、3 価の LiCoO_2 に非常に近いことを示唆しており、電荷のバランスは $\text{N}2p$ 軌道が必要量非占有になることによって保たれていると考えられる。つまり、N の電子が Li 脱離に伴い酸化されたことを示している。

この EELS の結果は、電極材料探索の見地から非常に示唆的である。リチウムイオン電池の登場以来、インターカレーションを伴う電極の探索が進められてきた。Li 挿入脱離に伴うホストの酸化還元は遷移元素が担ってきた。しかし上の例は、共有結合性の化合物においては、酸素や窒素が酸化還元に関与することを示すもので、遷移金属を含まない化合物においても有効な電極となり得ることを示している。

5 CoO に代表される非挿入型酸化物負極

少し古くなるが 2000 年 5 月、Como で開かれた第 10 回リチウム電池国際会議で Tarascon のグループが毛色の変った負極の報告をした。つまり、インターカレーション材料でもなく、また SiO や SnO 等のようにリチウム合金も作らないような、単純な 3d 遷移金属酸化物も負極として働くことを発表した。その内容は 9 月号の *Nature* に発表された²³⁾。ナノサイズの FeO 、 CoO 、 Co_3O_4 、 NiO 、 Cu_2O 、 CuO 等である。一番電位が低いのは CoO で、 CoO/Li セルでの充電時に 1.5 V、放電時 2.5 V に平坦部を示しながら 600 mAh/g から 700 mAh/g でサイクルする (Fig. 6). XRD からは次第に非晶質化するが、磁性、TEM の観測から Co の金属が生じているのが分かった。つまり、充放電反応は

と考えられる。小さな粒径の遷移元素酸化物特有の現象かもしれないが、これまでにない新しい充放電反応である。

複合酸化物でもその反応機構ははっきりしないものの大きな容量を示す物質群が知られている。東工大の脇原教授のグループが報告しているブラネライト構造の MnV_2O_6 (または $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_{2x}\text{V}_{2(1-x)}\text{O}_6$) は、初期充電容量が 1200 mAh/g (12 Li 移動に対応)、その後の充放電容量が 800 mAh/g の値を示す²⁴⁾。元々ブラネライト構造は Li イオンを挿入できるサイトは多くあるが、組成あたり 12 個の Li の反応では遷移金属がすべて還元されて金属になっていなければならない量である。Mn や V 金属の存在は確認されておらず、反応機構は不明であるが CoO と同じようなことが起こっているのかもしれない。いずれにせよ、遷移元素の単純酸化物に限らず、多くの複合酸化物のなかに思いも寄らない面白い材料が隠されているかもしれない。

文 献

- 1) 小久見善八「電気化学的エネルギー変換における界面イオン移動」JST, CREST 主催公開シンポジウム「電気化学的エネルギー変換界面」予稿集, 2003 年, 京都。
- 2) 例えば, イオン導電体の内で最高のイオン導電率 (室温) を示す $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ で 7.0 kJmol^{-1} (T. Takahashi, O. Yamamoto, S. Yamada, and S. Hayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1654 (1979)), 室温で最高の Li イオン導電率を示す $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ で 20.8 kJmol^{-1} (R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, and M. Irie, *Solid State Ionics*, **130**, 97 (2000))。
- 3) 例えば D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. Disalvo, and J. W. Waszak, *Inorg. Chem.*, **18**, 2800 (1979), K. M. Abraham, J. L. Goldman, and M. D. Dempsey, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2493 (1981)。
- 4) Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 791 (1988)。
- 5) M. J. Parent, F. Coustier, M. Giorgetti, and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1346 (1999)。
- 6) M. Ugaji, M. Hibino, and T. Kudo, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3664 (1995)。
- 7) T. Kudo, Y. Ikeda, T. Watanabe, M. Hibino, M. Miyayama, H. Abe, and K. Kajita, *Solid State Ionics*, **152/153**, 833 (2002)。
- 8) M. M. Thackeray, *Prog. Solid State Chem.*, **25**, 1 (1997)。
- 9) T. Ohzuku, M. Kitagawa, K. Sawai, and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 360, (1991)。
- 10) J. J. Xu, A. J. Kinser, B. B. Owens, and W. H. Smyrl, *Electrochem. Solid State Lett.*, **1**, 1 (1998)。
- 11) Y. Takeda, R. Kanno, Y. Tsuji, and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2006 (1984)。
- 12) Y. Takeda, R. Kanno, Y. Oyabe, and O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **14**, 215 (1985)。
- 13) A. Hirano, N. Imanishi, M. Ueda, N. Itoh, Y. Takeda, and M. Yabuchi, *Solid State Ionics*, to be submitted.
- 14) 例えば Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, and O. Yamamoto, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 71 (1985)。
- 15) J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, *Science*, **270**, 590 (1995)。
- 16) S. Wang, S. Yata, J. Nagano, Y. Okano, H. Kinoshita, H. Kikuta, and T. Yamabe, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2498 (2000)。
- 17) S. Yata, Y. Hato, H. Kinoshita, N. Ando, A. Anekawa, T. Hashimoto, M. Yamaguchi, K. Tanaka, and T. Yamabe, *Synth. Met.*, **73**, 237 (1995)。
- 18) K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **81-82**, 397 (1999)。
- 19) 長尾他, 第 42 回電池討論会要旨集, p 304 (2001)。
- 20) M. Nishijima, T. Kagohashi, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, and S. Kondo, *Solid State Ionics*, **83**, 107 (1996)。
- 21) T. Shyodai, S. Okada, S. Tobishima, and J. Yamaki, *Solid state Ionics*, **86-88**, 785 (1996)。
- 22) S. Suzuki, T. Shodai, and Y. Yamaki, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 331, (1997)。
- 23) P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J.-M. Tarascon, *Nature*, **407**, 496 (2000)。Cu-O 系については *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A 285 (2001) にも発表している。
- 24) S.-S. Kim, H. Ikuta, and M. Wakihara, *Solid State Ionics*, **139**, 57 (2001)。

●著者プロフィール

氏名: 武田 保雄 Yasuo TAKEDA
 所属: 三重大学工学部 (〒514-8507 津市上
 浜町 1515)
 役職: 教授
 趣味: 読書

③ 鉄系実用正極材料 —リチウム 2 次電池のさらなる発展に向けて—

山田 淳夫

1 はじめに

従来をはるかに上回る高エネルギー密度を有する新型電池としてリチウムイオン 2 次電池が開発商品化されて以来 10 年以上が経過するが、この間の飛躍的な特性改善、形状の多様化、ゲルポリマー電池等高付加価値タイプの登場などとともに市場も急拡大を続け、現在携帯電話やノート PC 等の電子機器に不可欠な電源としての地位を確立している。ポータ

ブル機器用電源としての実績をベースに、新規用途開拓とそのための多種多様な研究開発も活発に行われており、今後もその活躍の場と共に市場は拡大していくものと思われる。数百〜数千サイクルの可逆性による極めて大きな積算容量や、カドミウムや鉛といった有害物質を含まない点も大きな強みであり、今後の特に大型用途への展開によっては、環境保全問題やエネルギー問題へも大きく貢献するとの期待も大きい。