Li 二次電池正極材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}$) の熱力学安定性および結晶構造の Li 量依存

井手本 康*, 堀子 和孝, 宇井 幸一, 小浦 延幸

東京理科大学理工学部 (〒278-8510 野田市山崎 2641)

Thermodynamic Stability and Crystal Structure Dependence of Li Content for $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}$) as a Cathode Active Material for Li Secondary Battery

Yasushi IDEMOTO,* Kazutaka HORIKO, Koichi UI, and Nobuyuki KOURA

Faculty of Science & Technology, Tokyo University of Science (2641 Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510, Japan)

Received June 1, 2004 ; Accepted July 12, 2004

We investigated the relation between the thermodynamic stability and crystal structure dependence of Li content for the substituted spinel, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}$). The enthalpy change per mole of atoms for the formation reaction, ΔH_R , were calculated from the heat of dissolution. ΔH_R increased with the decreasing Li content. ΔH_R of the all amounts of Li content for $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}$) decreased compared to that of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. The crystal structure analysis by powder neutron diffraction was examined for $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}$). The Madelung energy increases with decreasing Li content for $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, and it was associated with the thermodynamic data. From these results, the host structure is structurally and thermodynamically stable of the all amounts of Li content with the substitution of M for $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$.

Key Words : Li Secondary Battery, Cathode Material, Thermodynamic Stability, Crystal Structure

1 緒 言

リチウムイオン二次電池は、卓越したエネルギー密度から多くの研究が行われている。その正極活物質 LiCoO_2 の代替活物質として、 LiMn_2O_4 スピネルの研究がなされている。 LiMn_2O_4 は三次元構造をとっており、Li イオンの挿入、脱離による Mn の電解液への溶解や、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.1 < x < 0.45$) における $\lambda\text{-MnO}_2$ の存在、Jahn-Teller 効果による構造の変化が起こり、特に高温でサイクル特性が悪くなることが問題となっている¹⁻³⁾。これらの要因を検討するため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) は電気化学的な手法だけでなく、NMR, *in-situ* XRD, FT-IR, EXAFS など多岐にわたる方法により、その二相領域、価数の変化、微細構造などの研究が報告されている⁴⁻⁸⁾。この他の有効な方法として、著者らはこれまでに種々の化学的、物理的状態の変化に伴う熱力学的エネルギー変化に関する情報を得る上で重要な手段といえる熱量測定により超伝導酸化物^{9,10)}、Li 二次電池正極活物質についてその熱力学的安定性について報告してきた¹¹⁻¹⁶⁾。この熱量変化の過程を知ることによって、それぞれの過程に関する有効な知見を得ることが可能である。著者らは、 LiMn_2O_4 の Mn サイトの一部を置換した試料 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$)、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 及び欠陥スピネル構造を持つ $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ についての電極特性の検討を行い、これらの試料のサイクル特性と熱力学データに相関関係がある

ことを見出している¹¹⁻¹⁶⁾。一方、サイクル特性を考える上で、充放電時に相当する熱力学的安定性や構造変化の検討も重要である。

そこで本研究では、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, y=0$; $\text{Mg}, y=0.2$; $\text{Al}, y=0.1$; $\text{Cr}, y=0.1$) を合成し、その後、化学的に処理を行った試料 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ を得た。これらの試料の溶解熱を測定し、熱力学データを算出して、Li 量、M の置換元素を変えた試料における熱力学的安定性の Li 量依存について検討した。さらに、これらの試料を用いて粉末中性子回折による Rietveld 解析を行い、Li 量変化による結晶構造の変化、二相共存の領域について検討し、熱力学データとの関係についても検討した。

2 方 法

2.1 試料の合成

LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{Mg}, y=0.2$; $\text{Al}, y=0.1$; $\text{Cr}, y=0.1$) は、炭酸リチウム (99.0%, 和光純薬工業製)、二酸化マンガン (99.5%, 和光純薬工業製)、酸化マグネシウム (99.9%, 和光純薬工業製)、水酸化アルミニウム (99.9%, 添川理化学製)、水酸化クロム (99.9%, 和光純薬工業製) を各組成の所定比で、湿式混合した。また、粉末中性子回折用の試料は、中性子の吸収係数を考慮し¹⁷⁾、 ^7Li : 99.99% の炭酸リチウム (99.99%, 富山薬品工業製) を用いた。これ

Table 1 Results of Composition, Mn Valence, Oxygen content, and Lattice Parameter of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Compound	Composition (Li:Mn)	Mn valence	Oxygen content	Lattice parameter, a (nm)
$\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.096(8) : 2.00(3)	3.89	3.94	0.8041
$\text{Li}_{0.427}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.429(5) : 2.00(4)	3.72	3.93	0.8145
$\text{Li}_{0.511}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.511(2) : 2.00(1)	3.74	4.00	0.8157
$\text{Li}_{0.624}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.624(4) : 2.00(2)	3.68	3.99	0.8170
$\text{Li}_{0.840}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.840(3) : 2.00(1)	3.66	4.08	0.8218
LiMn_2O_4	0.999(4) : 2.00(1)	3.51	4.01	0.8241

The maximum errors of Mn valence : ± 0.04

The maximum errors of oxygen content : ± 0.03

The maximum errors of lattice parameter, a : ± 0.0009

Table 2 Results of Composition, Mn Valence, Oxygen content and Lattice Parameter of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$.

Compound	Composition (Li:Mn:Mg)	Mn valence	Oxygen content	Lattice parameter, a (nm)
$\text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.433(5) : 1.80(3) : 0.201(5)	3.82	3.86	0.8122
$\text{Li}_{0.591}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.591(2) : 1.799(2) : 0.200(5)	3.79	3.90	0.8141
$\text{Li}_{0.637}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.637(2) : 1.804(2) : 0.195(4)	3.78	3.92	0.8119, 0.8127
$\text{Li}_{0.787}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.787(2) : 1.802(2) : 0.197(6)	3.75	3.97	0.8177, 0.8088
$\text{LiMn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	1.00(6) : 1.800(4) : 0.201(3)	3.70	4.03	0.8214

The maximum errors of Mn valence : ± 0.09

The maximum errors of oxygen content : ± 0.08

The maximum errors of lattice parameter, a : ± 0.0009

らについて、600℃、12 h、空气中で仮焼後、 $\text{M}=\text{Mn}$ 、Al は700℃、24 h、空气中で本焼後、炉冷し、 $\text{M}=\text{Mg}$ は酸素中で焼成以外は同条件により、 $\text{M}=\text{Cr}$ は710℃、24 h、空气中で本焼後、室温放冷により、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (Mg , $y=0.2$; Al , $y=0.1$; Cr , $y=0.1$) の試料を得た。

$\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}$, $y=0$; Mg , $y=0.2$; Al , $y=0.1$; Cr , $y=0.1$) は $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ を $0.01\sim 0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の希硫酸 (和光純薬工業製) に LiMn_2O_4 は5時間、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ は $0.005\sim 0.05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の希硫酸に30秒間浸漬させた後2分間攪拌し、直ちに濾過、純水で洗浄後、85℃、12 h 減圧乾燥することにより得た。ここで、浸漬時間が異なっているのは、用いた試料量による。なお、Li量は各々の希硫酸の濃度を変えることによって制御した。

2. 2 試料のキャラクタリゼーション

試料の相の同定は、粉末X線回折測定 (理学電機製、RAD-X システム、ターゲット: $\text{CuK}\alpha$ 線、モノクロメーター: グラファイト) により行った。中性子回折測定は、JRR-3 の HERMES¹⁸⁾ (モノクロメーター: Ge (331), 波長: 0.18196 nm), 高エネルギー加速器研究機構の VEGA により測定し、Rietan-2000¹⁹⁾, Rietan-2001 T¹⁹⁾ により Rietveld 解析を行い結晶構造を決定した。試料の金属成分の分析は、ICP 発光分光分析装置 (島津製作所製 ICPS-7500) を用いた。また、Mn の価数は、ICP およびキレート滴定と、ヨードメトリの結果を合わせて、Mg については2価、Al は3価、Cr は3価で存在しているとして、算出した^{20, 21)}。

2. 3 溶解熱の測定

酸化物の溶解熱測定には、双子型熱伝導カロリメーター (MMC-5111: 東京理工)²²⁾ を用いた。試料はガラスアンプルに真空封入し、試料アンプルと空アンプルを試料容器と参照容器におおの入れ、これらを $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ を $1\times 10^{-4}\text{ mol}$ 添加した $1.53\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HClO}_4$ 溶液 25 ml 中にセットした。

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生じる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補正され、溶解熱に関する熱量だけが測定可能である。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¹¹⁻¹⁶⁾。

3 結果及び考察

3. 1 試料の物性および結晶構造解析

得られた試料の粉末X線回折を行った結果、いずれの試料も $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ の立方晶で帰属できた。 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}$, $y=0$; Mg , $y=0.2$; Al , $y=0.1$; Cr , $y=0.1$) の金属成分の組成比、価数、酸素量、格子定数 a を Table 1~4 に示す。格子定数 a は次に述べる粉末中性子回折から Rietveld 解析を行い算出した。どの試料においても Li 量の減少に伴い、Mn の価数は増加し、格子定数 a は短くなった。これは Li 量の減少により、3 価の Mn よりもイオン半径の小さい 4 価の Mn の割合が増加したためと考えられる。さらに、酸処理を行なった試料において、酸素量がほぼ 4 に近いことと粉末中性子回折から Li 量の制御されたスピネル構造を保った試料が得られたと考えられる。ここで、Table 2~4 では置換体の Li 量の最小値が増加したのは、M の置換により Mn の価数が増加したことが一因である。

次に、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}$, $y=0$; Mg , $y=0.2$; Al , $y=0.1$; Cr , $y=0.1$) について、粉末中性子回折測定を行い Rietveld 解析により結晶構造変化の検討を行った。これより得られた各試料の格子定数 a を Table 1~4 に合わせて示した。どの試料においても Li 量が減少するのに伴い格子定数 a が減少している。さらに、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ と比較すると、置換により Mn の価数は増加及びイオン半径が小さい Al, Cr を

Table 3 Results of Composition, Mn Valence, Oxygen content and Lattice Parameter of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$.

Compound	Composition (Li:Mn:Al)	Mn valence	Oxygen content	Lattice parameter, a (nm)
$\text{Li}_{0.196}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.196(6) : 1.895(7) : 0.104(5)	3.95	4.00	0.8057
$\text{Li}_{0.204}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.204(1) : 1.900(2) : 0.099(9)	3.93	3.98	0.8058
$\text{Li}_{0.266}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.266(1) : 1.903(2) : 0.099(6)	3.87	3.96	0.8097
$\text{Li}_{0.489}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.489(2) : 1.902(2) : 0.099(5)	3.79	4.00	0.8132, 0.815
$\text{Li}_{0.804}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.804(5) : 1.899(1) : 0.100(5)	3.63	4.00	0.8181, 0.8094
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.999(5) : 1.899(1) : 0.100(5)	3.56	4.03	0.8224

The maximum errors of Mn valence : ± 0.04

The maximum errors of oxygen content : ± 0.06

The maximum errors of lattice parameter, a : ± 0.008

Table 4 Results of Composition, Mn Valence, and Lattice Parameter of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$.

Compound	Composition (Li:Mn:Cr)	Mn valence	Oxygen content	Lattice parameter, a (nm)
$\text{Li}_{0.254}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.254(1) : 1.901(1) : 0.098(5)	3.89	3.97	0.8072
$\text{Li}_{0.312}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.312(1) : 1.902(6) : 0.092(4)	3.86	3.96	0.8060
$\text{Li}_{0.654}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.654(1) : 1.907(2) : 0.097(2)	3.70	4.00	0.8174, 0.8103
$\text{Li}_{0.796}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.796(3) : 1.903(4) : 0.096(7)	3.63	4.00	0.8191
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	1.025(8) : 1.905(2) : 0.097(7)	3.51	4.00	0.8226

The maximum errors of Mn valence : ± 0.07

The maximum errors of oxygen content : ± 0.08

The maximum errors of lattice parameter, a : ± 0.0007

Table 5 Final results of Rietveld refinements for ${}^7\text{Li}_{0.312}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ in Space Group $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ at room temperature. B are isotropic thermal parameters. Numbers in parentheses are estimated standard deviations of the last significant digit, and those without deviations.

Space group: $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, lattice parameter : $a = 0.8060$ (1) nm, $V = 0.5235$ (1) nm³

Mn, Cr ; Mn : Cr = 0.95 : 0.05, $R_{\text{wp}} = 7.86\%$, $R_{\text{p}} = 6.04\%$, $R_{\text{exp}} = 6.63\%$, $S = 1.18$

Atom	Site	x	y	z	$B(\text{nm}^2)$	Site occupancy
Li	8a	0	0	0	0.051(13)	0.312
Mn, Cr	16d	5/8	5/8	5/8	0.0060(7)	1
O	32e	0.38740(9)	0.38740(9)	0.38740(9)	0.0042(4)	1

置換した試料は格子定数が減少している。

粉末中性子の測定結果の一例として、得られた $\text{Li}_{0.312}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ の結晶構造パラメーターを Table 5 に、その解析パターンを Fig. 1 に示す。これより、実測値と計算値がよくフィッティングした結果が得られた。また、粉末中性子回折測定により、 $\text{M} = \text{Mg}$, Al , Cr の試料は二相領域が確認でき、その領域はヤーンテラーイオンである Mn^{3+} の減少によりシフトした。ここで、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ については粉末中性子回折においても二相領域が確認できなかった。その原因として、この試料は浸漬時間が他と比較して長く、酸処理の影響よりピークがブロードになったためリートベルト解析により二相目が精密化できなかったのが一因と考えられる。 $\text{M} = \text{Mg}$ の試料においては Li 量 $x = 0.637$, $x = 0.787$ では二相領域が存在した。同様に、 Al 置換体においても Li 量 $x = 0.489$, $x = 0.804$ で二相領域が存在した。これは、酸処理により Li^+ が脱離することにより Mn^{3+} が Mn^{4+} になり、先に λ -(Mn, M) O_2 相が生成するためと考えられる。よって、電気化学的に Li を挿入脱離する時と比較して固体内の Li の拡散に違いが見られていると考えられる^{23, 24)}。一方、 Cr 置換体では $x = 0.654$ で二相領域が見られ、 Cr 置換体は Mg , Al を置換した

Fig. 1 Rietveld refinement patterns for ${}^7\text{Li}_{0.312}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$. 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.

時とは異なる格子定数 a の変化がみられ、 $x=0.8$ 付近では二相領域が確認できなかった。これは、 $\lambda-(\text{Mn}, \text{M})\text{O}_2$ 相の存在が確認できないことを示唆している。次に、結晶構造解析から得られた $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ についての Li-O, (Mn, M)-O 結合距離を Table 6 に示す。すべての試料において Li 量が減少すると (Mn, M)-O の結合距離は減少している。また、いずれの Li 量においても $\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}$ の (Mn, M)-O の結合距離は $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の (Mn, M)-O の結合距離と比較すると減少していることが分かった。よって格子定数 a の減少に大きく影響しているのは、(Mn, M)-O とホスト構造の結合距離が小さくなり、(Mn, M)-O の結合性が異なっているためと考えられる。詳細については追って報告する。

さらに FAT-Rietan の付属プログラム MADEL を用いてフリーエ法よりマデルングエネルギーの算出を行った結果を Table 7 に示す。これから、Li 量 x が減少するのに伴い $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ においてマデルングエネルギーは増加し、構造が不安定となっている。これは 3.2 で述べる $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の熱力学データ ΔH_R の傾向と一致している。一方、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$ については、Li 量 x が減少するとマデルングエネルギーは減少し、置換により構造が安定となっている。また、二相領域ではマデルングエネルギーは増加し、構造が不安定となっている。マデルングエネルギーの大きさは、結晶中のイオンの電荷及び結合距離と関係がある。従って、Mn の価数の増加と結合距離の減少がこれらの変化に関係している。さらに、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ についても同様な傾向が得られたが、いずれの Li 量 x でも $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ と比較すると小さい値となり、Al 置換の試料の構造が安定なことを示している。ここで、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ については Li 量 x が減少すると、マデルングエネルギーは若干増加したが、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、他の置換体と比較すると、その変化幅は小さく、構造の変化は小さいと考えられる。

以上より、Li 量 x が減少すると $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ のマデルングエネルギーは増加するが、Mn に他金属 M を置換することによりマデルングエネルギーが減少、またはその変化幅が減少した。すなわち置換により構造が安定化していると考えられる。著者らはこれまでに $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) において、サイクル特性が良好な試料は熱力学的に安定化する関係がみられることを報告している^{11, 12, 14, 15, 25}。本報の結果から、充電時すなわち Li 量を変化させたときに、マデルングエネルギーが減少またはマデルングエネルギーの変化幅が小さい試料は、熱力学的に安定化していることが分かった。従って、充電時に相当する Li 量の試料においても、構造的、熱力学的に安定な試料は、サイクル特性が良好になる傾向が得られた。

3.2 標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ 及び 1 g 原子当りの反応のエンタルピー変化 ΔH_R

試料の熱力学的な安定性を評価するには、ギブスの自由エネルギー変化 ΔG の大小により決定できる。今回の測定は、室温での測定、固相の反応であるので、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ におけるエントロピー項 $T\Delta S$ は、 ΔH の誤差の範囲内であるため省略できる。よって熱力学的安定性の評価は、 ΔH によって行った¹¹⁻¹⁶。ここで、本研究における単純酸化物から $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, y=0; \text{Mg}, y=0.2; \text{Al}, y=0.1; \text{Cr}, y=0.1$) が生成する反応のエンタルピー変化 (以

Table 6 Relation between Li content, x , and the bond lengths of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}$).

Sample	Li-O (nm)	(Mn, M)-O (nm)
$\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.1935(3)	0.1912(7)
$\text{Li}_{0.511}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.1927(4)	0.1941(3)
$\text{Li}_{0.840}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.1965(4)	0.1952(2)
LiMn_2O_4	0.1969(1)	0.1956(1)
$\text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.1947(1)	0.1926(2)
$\text{Li}_{0.591}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.1910(1)	0.1942(1)
$\text{Li}_{0.637}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.1942(4), 0.1936(11)	0.1932(2), 0.1938(6)
$\text{Li}_{0.787}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.1948(7), 0.1777(2)	0.1947(1), 0.2007(1)
$\text{LiMn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	0.1964(1)	0.1950(1)
$\text{Li}_{0.196}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.1927(1)	0.1912(1)
$\text{Li}_{0.204}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.1927(1)	0.1915(1)
$\text{Li}_{0.266}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.1933(3)	0.1925(1)
$\text{Li}_{0.489}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.1929(1), 0.195(2)	0.1944(7), 0.1939(1)
$\text{Li}_{0.804}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.1938(3), 0.1959(3)	0.1948(1), 0.1939(1)
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.1953(1)	0.2007(1)
$\text{Li}_{0.254}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.1926(2)	0.1920(1)
$\text{Li}_{0.312}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.1918(1)	0.1920(1)
$\text{Li}_{0.654}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.1952(2), 0.1818(1)	0.1944(1), 0.1991(2)
$\text{Li}_{0.796}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.1959(1)	0.1947(1)
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0.1970(6)	0.1953(2)

Table 7 Madelung energy of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}$).

Sample	Madelung energy (MJ/mol)
$\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$	-1.633
$\text{Li}_{0.511}\text{Mn}_2\text{O}_4$	-1.654
$\text{Li}_{0.840}\text{Mn}_2\text{O}_4$	-1.749
LiMn_2O_4	-1.752
$\text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	-1.840
$\text{Li}_{0.591}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	-1.655
$\text{Li}_{0.637}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	-1.634, -1.637
$\text{Li}_{0.787}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	-1.673, -1.625
$\text{Li}_{0.196}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	-1.858
$\text{Li}_{0.204}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	-1.864
$\text{Li}_{0.266}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	-1.830
$\text{Li}_{0.489}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	-1.784, -1.784
$\text{Li}_{0.804}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	-1.763, -1.743
$\text{Li}_{0.254}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	-1.632
$\text{Li}_{0.312}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	-1.636
$\text{Li}_{0.654}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	-1.653, -1.617
$\text{Li}_{0.796}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	-1.669
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	-1.680

下これを反応のエンタルピー変化 ΔH と略す) 及び標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ の算出方法を方法 1, 方法 2 に示す。

3.2.1 方法 1 (各単純酸化物からの算出) 各構成酸化物から $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ が生成する反応のエンタルピー変化 ΔH を求める方法を Fig. 2 に示した。複合酸化物を構成している単純酸化物が各々溶解した時の溶解熱の合計から、複合酸化物が溶解する時の溶解熱を引くことにより、反応のエンタルピー変化 ΔH が求められる。次に、各々の単純酸化物の標準生成エンタルピーの総和に、反応のエンタルピー変化 ΔH を加算することで、複合酸化物の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ が求められる。溶解熱測定の手順と用いた溶液の構成

Fig. 2 Calculation method of enthalpy change of reaction, ΔH , and its standard enthalpies of formation, $\Delta_f H^\circ$ for $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$. The coefficients of p and q are determined by Mn valence.

Fig. 3 Flow sheet for the calorimetric measurement on $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$.

および試料量をフローシートにして Fig. 3 に示した。ここでは、複合酸化物を構成している単純酸化物の mol 数に合わせ、各々の単純酸化物を溶解させた。

例として、複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ が生成する反応は、

と表せる。ここで、 p, q は $p+q=2$ となるように Table 2 で求めた価数から決定した係数である

ここで、 $\text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.90}$ の反応のエンタルピー変化 ΔH の計算例を示す。

$$\begin{aligned} & (0.433/2) \text{Li}_2\text{O} + 0.5 \{ 0.36 (1.8/2) \} \text{Mn}_2\text{O}_3 \\ & + 1.64 (1.8/2) \text{MnO}_2 + 0.2 \text{MgO} \\ & = \text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.90} \end{aligned} \quad (2)$$

次に計算に必要な溶解熱の測定値を示す。

$$\begin{aligned} \text{Li}_2\text{O (s)} + \text{Soln. 1} &= \text{Soln. 2} + Q_1; \\ Q_1 &= 235.90 \pm 0.25 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Li}_2\text{O} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{Mn}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + \text{Soln. 2} &= \text{Soln. 3} + Q_2; \\ Q_2 &= 255.96 \pm 0.58 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Mn}_2\text{O}_3 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{MnO}_2 \text{ (s)} + \text{Soln. 3} &= \text{Soln. 4} + Q_3; \\ Q_3 &= 177.47 \pm 0.32 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{MnO}_2 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{MgO (s)} + \text{Soln. 4} &= \text{Soln. 5} + Q_4; \\ Q_4 &= 141.1 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{MgO} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.90} + \text{Soln. 1} &= \text{Soln. 5} + Q_5; \\ Q_5 &= 314.93 \pm 1.00 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.90} \end{aligned} \quad (7)$$

よって、(2)式～(7)式より

$$\begin{aligned} \Delta H &= Q_5 - [(0.433/2) Q_1 + 0.5 \{ 0.36 (1.8/2) \} Q_2 \\ &+ 1.64 (1.8/2) Q_3 + 0.201 Q_4] \\ &= -67.91 \pm 1.12 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (8)$$

また、各単純酸化物の標準生成エンタルピーと(2)式の単純酸化物から目的の試料が生成するときの反応のエンタルピー変化 ΔH から $\text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.90}$ の標準生成エンタルピーを求める。各単純酸化物 Li_2O , Mn_2O_3 , MnO_2 , MgO の標準生成エンタルピーは -597.94 , -959.0 , -520.03 , $-601.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ²⁶⁾であるので $\text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.90}$ の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ は次のように算出される。

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ &= - \{ (0.433/2) \Delta_f H^\circ (\text{Li}_2\text{O}) + 0.5 \{ 0.36 (1.8/2) \} \\ &\Delta_f H^\circ (\text{Mn}_2\text{O}_3) + 1.64 (1.8/2) \Delta_f H^\circ (\text{MnO}_2) \\ &+ (0.201) \Delta_f H^\circ (\text{MgO}) + \Delta H \} \\ &= -1241.23 \pm 1.12 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (9)$$

3. 2. 2 方法2 (各構成元素からの算出) 方法2として計算に必要な Li(s) の溶解熱 $[Q(\text{Li})]$, Mn(s) の溶解熱 $[Q(\text{Mn})]$, M(s) の溶解熱 $[Q(\text{Mg})]$, $[Q(\text{Al})]$, $[Q(\text{Cr})]$, $[\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}]$ の酸化反応熱を求め、 H_2O の生成エンタルピーより、以下の手順で $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ を求めた。ここで、3. 2. 1 で示した以外の各単純酸化物 MnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , H_2O の標準生成エンタルピーは各々 -385.22 , -1675.69 , -1134.7 , $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ である²⁶⁾。

(a) $[Q(\text{Li})]$ の算出

$Q(\text{Li})$ の値を得るため Li_2O の溶解熱 Q_1 を測定し、次のように算出した。

(10) + (11) + (12) 式と (13) 式より

$$Q(\text{Li}) = 1/2 \{Q_1(\text{測定値}) + 312.11\} \quad (14)$$

$$Q(\text{Li}) = 274.02 \pm 0.13 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (15)$$

(b) $[Q(\text{Mn})]$ の算出

$Q(\text{Mn})$ の値を得るため MnO の溶解熱 Q を測定し、次のように算出した。

(16) + (17) + (18) 式と (19) 式より

$$Q(\text{Mn}) = Q(\text{測定値}) + 99.39 \quad (20)$$

$$Q(\text{Mn}) = 215.99 \pm 0.07 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (21)$$

(c) $[Q(\text{Mg})]$ の算出

$Q(\text{Mg})$ の値を得るため MgO の溶解熱 Q_4 を測定し、次のように算出した。

(22) + (23) + (24) 式と (25) 式より

$$Q(\text{Mg}) = Q_4(\text{測定値}) + 601.70 \text{ kJ mol}^{-1} - 285.83 \text{ kJ mol}^{-1} \\ = 456.97 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (26)$$

(d) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化反応に対する反応熱

MnO_2 の溶解熱 Q_3 を測定し、 $\Delta H(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+})$ の測定結果を用いて次のように算出した。

(27) + (28) + (29) + (30) 式と (31) 式より

$$\Delta H(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}) = 1/2 \{-Q(\text{Mn}) + Q_3(\text{測定値}) - 51.63\} \quad (32)$$

$$\Delta H(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}) = -45.08 \pm 0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (33)$$

例として、 $\text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.80}\text{Mg}_{0.201}\text{O}_{3.90}$ の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ を求める。

$$= 0.433 \text{Li}^+ + (1/2) \cdot 0.433 \text{H}_2\text{(g)} + 0.433 Q(\text{Li}) \quad (34)$$

$$= 1.80 \text{Mn}^{2+} + 1.80 \text{H}_2\text{(g)} + 1.80 Q(\text{Mn}) \quad (35)$$

$$= 0.201 \text{Mg}^{2+} + 0.201 \text{H}_2\text{(g)} + 0.201 Q(\text{Mg}) \quad (36)$$

$$+ 3.365 \text{Fe}^{3+} = \text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.80}\text{Mg}_{0.201}\text{O}_{3.90} \\ + 7.8 \text{H}^+ + 3.365 \text{Fe}^{2+} + \Delta H_5(\text{測定値}) \quad (37)$$

$$= 3.365 \cdot (1/2) \text{H}_2 + 3.365 \text{Fe}^{3+} \\ + 3.365 \Delta H(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}) \quad (38)$$

$$= 3.90 \text{H}_2\text{O(l)} + 285.84 \cdot 3.90 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (39)$$

$$+ (3.90/2) \text{O}_2 + \Delta_f H^0(\text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.80}\text{Mg}_{0.201}\text{O}_{3.90}) \\ = \text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.80}\text{Mg}_{0.201}\text{O}_{3.90} \quad (40)$$

(34) + (35) + (36) + (37) + (38) + (39) 式と (40) 式より

$$\Delta_f H^0(\text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.80}\text{Mg}_{0.201}\text{O}_{3.90})$$

$$= -\{0.433 Q(\text{Li}) + 1.80 Q(\text{Mn}) + 0.201 Q(\text{Mg}) \\ + 3.365 \Delta H(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}) + 285.84 \cdot 3.90 \\ + \Delta H_5(\text{測定値})\} \quad (41)$$

$$= -\{0.433 \cdot (274.02 \pm 0.13) + 1.80 \cdot (215.99 \pm 0.07) \\ + 0.201 \cdot (456.97 \pm 0.8) + 3.365 \cdot (-45.08 \pm 0.16) \\ + 285.84 \cdot 3.90 - (314.93 \pm 1.00)\} \\ = -1247.43 \pm 1.16 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (42)$$

以上のように算出した。方法 1 と方法 2 の $\Delta_f H^0$ は良く一致している。ここで本論文では、反応のエンタルピー変化 ΔH 、標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ は方法 1 によるものを用いた。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。本報のように、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ では Li の脱離により構成原子数が減少していることからこれらの酸化物間で比較を行うのは難しい。そこで、より厳密に比較するために 1 g 原子あたりの反応のエンタルピー変化の値を用いて実際の比較検討を行った。反応のエンタルピー変化 ΔH_R は、標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0(\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4)$ 、各単純酸化物の標準生成エンタルピーの総和 $\Sigma_f H^0(\text{Li}_2\text{O}, \text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MnO}_m)$ 、構成原子の総数を ν で表すと、

$$\Delta H_R = \Delta_f H^0(\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4) / \nu \\ - \Sigma_f H^0(\text{Li}_2\text{O}, \text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MnO}_m) / \nu \quad (43)$$

で表される¹¹⁻¹³⁾。

例として、各々の標準生成エンタルピーと $\text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.80}\text{Mg}_{0.201}\text{O}_{3.90}$ の構成原子の数 6.334 を代入して計算すると、

$$\Delta H_R = -1241.23/6.334 - \{(0.433/2) \cdot (-597.94) \\ + 0.36 \cdot (1.80/4) \cdot (-959.0) + 1.64 \cdot (1.80/2) \cdot (-520.03) \\ + (0.201) \cdot (-601.7)\} / 6.334 \\ = -10.72 \pm 0.18 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (44)$$

Table 8 Results of Enthalpy Changes for Reaction per mol of atom, ΔH_R , and Standard Enthalpies of Formation, $\Delta_f H^0$, of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$.

Sample	ΔH_R (kJ/mol)	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)
$\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$	8.53 ± 0.31	-997.95 ± 4.05
$\text{Li}_{0.427}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.56 ± 0.08	-1136.39 ± 0.97
$\text{Li}_{0.511}\text{Mn}_2\text{O}_4$	-4.38 ± 0.17	-1200.24 ± 2.21
$\text{Li}_{0.624}\text{Mn}_2\text{O}_4$	-6.93 ± 0.17	-1246.55 ± 2.24
$\text{Li}_{0.840}\text{Mn}_2\text{O}_4$	-10.77 ± 0.27	-1338.20 ± 3.98
LiMn_2O_4	-11.71 ± 0.05	-1380.98 ± 0.40
$\text{Li}_{0.433}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	-10.72 ± 0.18	-1241.23 ± 1.12
$\text{Li}_{0.591}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	-1.64 ± 0.11	-1232.80 ± 1.31
$\text{Li}_{0.637}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	-3.47 ± 0.26	-1252.71 ± 3.50
$\text{Li}_{0.787}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	-8.44 ± 0.23	-1329.79 ± 3.17
$\text{LiMn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$	-12.60 ± 0.05	-1422.81 ± 0.23
$\text{Li}_{0.196}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	-20.87 ± 0.09	-1343.75 ± 1.06
$\text{Li}_{0.204}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	-5.02 ± 0.10	-1242.34 ± 1.11
$\text{Li}_{0.266}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.84 ± 0.15	-1208.15 ± 1.86
$\text{Li}_{0.489}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	-5.87 ± 0.08	-1323.41 ± 0.88
$\text{Li}_{0.804}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	-9.29 ± 0.11	-1429.41 ± 1.35
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	-12.68 ± 0.10	-1508.98 ± 1.35
$\text{Li}_{0.254}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	-5.03 ± 0.14	-1198.47 ± 1.82
$\text{Li}_{0.312}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	-0.26 ± 0.15	-1177.77 ± 1.95
$\text{Li}_{0.654}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	-9.04 ± 0.06	-1334.22 ± 0.54
$\text{Li}_{0.796}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	-7.29 ± 0.19	-1357.73 ± 2.65
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	-20.46 ± 0.16	-1513.55 ± 2.24

となる。なお、 ΔH_R の算出に用いる複合酸化物の標準生成エンタルピーは方法1を用いて計算したものをを用いた。熱力学的安定性の評価は1 g 原子当りの反応のエンタルピー変化 ΔH_R を用いて評価した。

3. 2. 3 標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ 及び1 g 原子当りの反応のエンタルピー変化 ΔH_R $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, y=0$; $\text{Mg}, y=0.2$; $\text{Al}, y=0.1$; $\text{Cr}, y=0.1$) について求めた $\Delta_f H^0$ と ΔH_R をTable 8に示す。また、置換元素によりTable 1~4に示すようにLi量の最小値が異なるため、規格化の方法として、相対充電容量(=理論充電容量に対するLi量に相当する充電容量)と ΔH_R の関係をFig. 4に示す。いずれの試料においても、相対充電容量が増加、すなわち、Li量の減少に伴い ΔH_R は増加し、熱力学的に不安定になっている。ここで、Mgを置換した試料はLi量xが最小の $x=0.433$ においては、 ΔH_R は減少し、熱力学的に安定になっている。また、 $x=0.637, 0.787$ の二相領域では ΔH_R が増加し熱力学的に不安定になっている。ここで、Mg置換体のサイクル特性は、Al, Cr置換体を比較して悪い^{11, 12, 16, 25}。すなわち、この二相領域の熱力学的な不安定性がサイクル特性の劣化の一因ではないかと考えられる。一方、Alを置換した試料は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ と比較して ΔH_R はいずれのLi量でも減少しており、熱力学的に安定化していることが分かった。さらにAlを置換した試料では、二相領域では ΔH_R が若干増加し、熱力学的にやや不安定になっているが、Li量が最少の $x=0.196$ で、 ΔH_R が大きく減少し、より熱力学的に安定化している。ここで、Alを置換した試料ではサイクル特性が良好であり、充電時においても熱力学的安定性とサイクル特性に相関関係が得られている。またCr置換体においてもLi量が減少すると、 ΔH_R が増加し、熱力学的に不安定にな

Fig. 4 Relation between the enthalpy changes per mole of atoms for the formation reaction and the relative capacity (= charge capacity, which are calculated from Li content, divide to maximum charge capacity) of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}$). ○: $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, □: $\text{M} = \text{Mg}, y=0.2$, △: $\text{M} = \text{Al}, y=0.1$, ◇: $\text{M} = \text{Cr}, y=0.1$.

っている。ここでAl置換体と異なる点として、充電状態ではないLi量が $x=0.999$ において、他のLi量、または他の置換体と比較して、 ΔH_R が大きく減少し、熱力学的に安定になっている。

ここで充電時に相当する試料で熱力学的な安定性を ΔH_R で比較すると、相対充電容量20~70%では、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 < \text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4 < (\text{Li}_x\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4 \approx \text{Li}_x\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4)$ となっている。よって、充電前に熱力学的に安定な正極活物質¹¹⁻¹⁶は、充電時においても熱力学的に安定であることが分かった。また、この熱力学的安定性とサイクル特性には相関関係が得られた。

4 結論

- (1) $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, y=0.2$; $\text{Al}, y=0.1$; $\text{Mn}; \text{Cr}, y=0.1$) の溶解熱測定より、標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ 、単純酸化物から目的酸化物を得る反応の、1 g 原子当りの反応のエンタルピー変化 ΔH_R を算出した。
- (2) $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ において、Li量が減少するに伴い、 ΔH_R が増加し、熱力学的に不安定化している。一方、Mを置換することにより、 ΔH_R が減少し、熱力学的に安定化していることが分かった。さらに、いずれのLi量においても、 ΔH_R が減少し熱力学的に安定化している試料は、マードルンエネルギーが減少、またはその変化幅が減少している。すなわち、置換により構造的にも安定化している。
- (3) $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ において、置換することにより、いずれのLi量においても熱力学的に安定化している試料は、構造も安定化しており、これがサイクル特性が向上する一因と考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、粉末中性子回折測定 (HERMES: 東北大金研) に御協力いただいた東北大学金属材料研究所、東方綾氏、大山研司氏に謝意を表します。また、本研究の一部は文部省科学研究費補助金 [基盤研究 (C)] の助成によったことを付記し、謝意を表します。

文 献

- 1) Y. Xia and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 4186 (1997).
- 2) T. Ozuku, M. Kitagawa, and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769 (1990).
- 3) Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2593 (1997).
- 4) A. Van der Van, C. Marianetti, D. Morigan, and G. Ceder, *Solid State Ionics*, **135**, 21 (2000).
- 5) G. Li, Y. Iijima, Y. Kubo, and H. Azuma, *Solid State Ionics*, **146**, 53 (2002).
- 6) Y. J. Lee, F. Wang, S. Mukerjee, J. McBreen, and C. P. Grey, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 803 (2000).
- 7) X. Q. Yang, X. Sun, S. J. Lee, J. McBeen, S. Mukerjee, M. L. Daroux, and X. K. Xing, *Electrochem. and Solid State Ceram., Lett.*, **2**, 157 (1999).
- 8) Y. M. Hon, H. Y. Chung, K. Z. Fung, and M. H. Hon, *J. Solid State Ceram.*, **160**, 368 (2001).
- 9) Y. Idemoto, Y. Yasuda, and K. Fueki, *Physica C*, **243**, 35 (1995).
- 10) Y. Idemoto, S. Maekawa, and N. Koura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 795 (1997) [in Japanese].
- 11) Y. Idemoto, S. Ogawa, N. Koura, and K. Udagawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**, 848(2000).
- 12) Y. Idemoto, S. Ogawa, Y. Uemura, and N. Koura, *Electrochemistry*, **68**, 469 (2000).
- 13) Y. Idemoto, T. Ozasa, and N. Koura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 771 (2001).
- 14) Y. Idemoto, Y. Tsunoda, and N. Koura, *Electrochemistry*, submitted.
- 15) Y. Idemoto, Y. Tsunoda, and N. Koura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, submitted. [in Japanese].
- 16) Y. Ito, Y. Idemoto, Y. Tsunoda, and N. Koura, *Electrochemistry*, **71**, 703 (2003).
- 17) Y. Idemoto, J. W. Richardson, Jr., N. Koura, S. Kohara, and C. K. Loong, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 363 (1997).
- 18) K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani, and Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3319 (1998).
- 19) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321**, 198 (2000).
- 20) Y. Idemoto, N. Koura, and K. Udagawa, *Electrochemistry*, **67**, 235 (1997) [in Japanese].
- 21) Y. Idemoto, K. Udagawa, N. Koura, J. W. Richardson, Jr., -K. Takeuchi, and C. -K. Loong, "Intercalation Compounds for Battery Materials", PV 99-24, Ed. by G. A. Nazri, M. Thackaray, and T. Ohzuku, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ, p, 174 (1999).
- 22) S. Hagiwara, *Funtai to Kogyo*, **12**, 1 (1978) [in Japanese].
- 23) W. Tang, H. Kanoh, and K. Ooi, *J. Solid State Ceram.*, **142**, 19 (1999).
- 24) J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **39**, 142 (1981).
- 25) Y. Idemoto, Y. Ito, and N. Koura, *J. Crystallograph. Soc. Jpn.*, **46**, 16(2004).
- 26) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Curney, and R. L. Nuttall, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, Supplement No.2 (1982).