



合成プロセスによる蓄電材料の構造・組成制御

宮崎 達也, 川合 航右, 大久保 将史
早稲田大学

キーワード：リチウムイオン電池, 正極, 層状酸化物, カチオンミキシング, X線回折

1. 背景と研究目的

層状岩塩型構造 LiNiO_2 は高容量 ($> 200 \text{ mAh/g}$) および比較的高い作動電位 ($3.6\text{--}4.2 \text{ V vs Li/Li}^+$) を発揮することから、次世代リチウムイオン電池の正極材料として研究されている。しかし、岩塩型 NiO は熱力学的に極めて安定な相であり、 LiNiO_2 における一部の Ni は Li サイトを占める傾向がある ($\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ アンチサイト欠陥)。 Li 層における Ni は層間における Li^+ 拡散を妨げるため、充放電速度を低下させる。また、 Ni は Li より価数が高いため、クーロン斥力により Li^+ の再挿入を妨げ、可逆容量を低下させる。本研究では、合成プロセスが LiNiO_2 の $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ アンチサイト欠陥量に与える影響を明らかにすることを目的とし、放射光 X 線回折 (XRD) および Rietveld 解析を実施した。

2. 実験内容

リチウム源として水酸化リチウム $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、ニッケル源として酢酸ニッケル $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ または塩基性炭酸ニッケル $\text{NiCO}_3\cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を原料として用い、乳鉢乳棒によるハンドミルにより 30 分間、粉碎混合した。得られた粉末を $\phi 10 \text{ mm}$ のペレットに成型した後、酸素雰囲気下 $700, 800, 900 \text{ }^\circ\text{C}$ で 15 時間焼成した。焼成後のペレットを粉碎し、得られた粉末をボロシリケート製キャピラリー ($\phi 0.5 \text{ mm}$ 、壁厚 0.01 mm) に充填して、測定試料を作成した。

3. 結果および考察

ニッケル源として $\text{NiCO}_3\cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用い、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼成することで得られた LiNiO_2 の XRD パターンに対して Rietveld 解析を行った結果、格子定数 $a = 2.88355(8) \text{ \AA}$ 、 $c = 14.2247(9) \text{ \AA}$ となり、既報と良い一致が見られた (Fig. 1)¹。Li 層および Ni 層の占有率を精密化した結果、 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ アンチサイト欠陥の量は 2.6% となった。一方、ニッケル源として $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合、 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ アンチサイト欠陥の量は、焼成温度が $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で 5.3%、 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ で 5.9% となった。したがって、ニッケル源として $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ より $\text{NiCO}_3\cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いる方が、 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ アンチサイト欠陥が抑制されることが示唆された。また、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼成した場合、Bragg ピークの形状が左右非対称になったことから、過剰に焼成することで LiNiO_2 が部分的に分解し、一次粒子の内部で不均一な構造が生じることが示唆された。以上より、 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ アンチサイト欠陥が少なく、均一な構造を有する LiNiO_2 を得るためには、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 前後が焼成温度として適切であることが分かった。

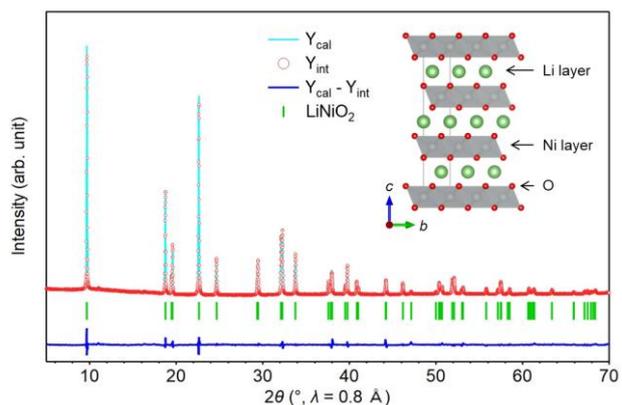


Fig. 1 Rietveld refinement of synchrotron XRD pattern for LiNiO_2 , which was synthesized by heating the precursor containing $\text{NiCO}_3\cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. 参考文献

1. I. Konuma, et al., *Energy Storage Mater.* 2024, 66, 55, 103200.