



# コンビナトリアル技術による放射光を利用した リチウム電池正極材料の高速スクリーニング

藤本憲次郎・吉村真実・南部公平  
東京理科大学理工学部工業化学科

キーワード：リチウム二次電池，正極材，コンビナトリアル技術，多元系材料

## 1. 背景と研究目的

多元系酸化物のリチウムイオン二次電池特性と結晶構造との相関を見出すため、また、その材料研究スピードの高速化へ向けた研究を、2016年度成果公開無償利用制度【2016P1001】を活用し進めてきた。コンビナトリアル技術を駆使した材料探索のため対象となる材料が多く、上記制度で得ることを目標としていた全データの補完のため、未測定分であった  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  および  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  について、Ni および Co K 吸収端近傍の X 線吸収微細構造解析による原子価数の評価を行った。

## 2. 実験内容

対象となる材料の合成には溶液プロセスのひとつである静電噴霧堆積法を用いた。硝酸塩を原料に用い、有機溶媒により濃度調整した溶液を所定の比率で混合し、接地・加熱基板上へ静電噴霧堆積させた。回収した粉体を酸素雰囲気下、700°Cで熱処理し、得られた生成物は BL5S1 において原子価数状態を評価した。なお、標準物質は、Ni に関しては酸化ニッケル(NiO, 株式会社高純度化学研究所)およびニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ , 日立製作所)、Co に関しては酸化コバルト( $\text{CoO}$ , 添川理化学株式会社)およびコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ , 日立製作所)を用いた。測定に用いる試料は、XAFS 試料調製ガイドプログラム (<http://support.spring8.or.jp/xafs.html>) に従った質量比で窒化ホウ素(BN, 和光純薬工業株式会社)と 20 分程度混合し、7 mm $\phi$  のペレットに成型した。

## 3. 結果および考察

Fig.1 および Fig.2 にそれぞれ Ni, Co の K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。各元素のスペクトルから、Ti の含有量に関わらず Co および Ni に関しては 3.0 価の状態を取っており、これまでの構造精密化の結果と併せてカチオンミキシングの要因となる  $\text{Ni}^{2+}$  の生成が抑制されていることがわかった。そして、 $\text{Ti}^{4+}$  とした場合の電荷補償より、Li 占有率が Ti 置換量増加と共に減少している可能性が示唆された。

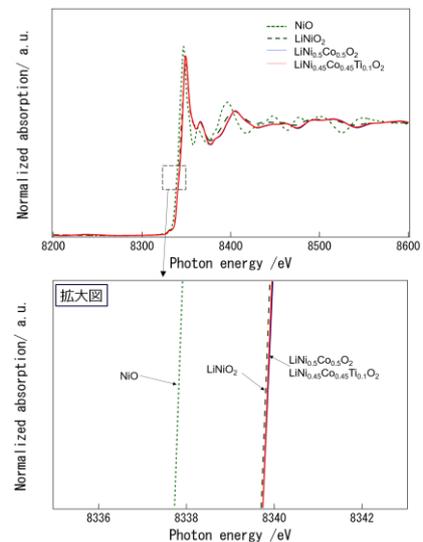


Fig.1  $\text{LiNi}_{(1-x)/2}\text{Co}_{(1-x)/2}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x \leq 0.1$ ) の Ni K 吸収端 XAFS スペクトル

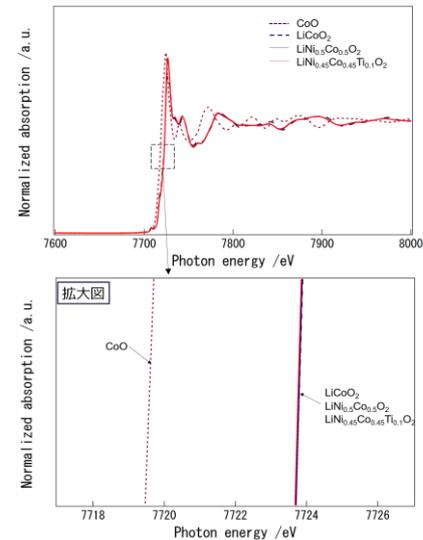


Fig.2  $\text{LiNi}_{(1-x)/2}\text{Co}_{(1-x)/2}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x \leq 0.1$ ) の Co K 吸収端 XAFS スペクトル