



## 「(重点 M3)」イオン交換および熱処理による 複合酸化物塩の価数制御

藤本憲次郎, 北嶋友樹, 岡 直哉, 相見晃久  
東京理科大学

キーワード：電池材料, 多元系, ハイスループット実験

### 1. 背景と研究目的

リチウム二次電池における正極材の探索は多様な結晶構造および組成で進められている。「重点 M3」におけるハイスループット実験課題として、【実験番号：202003033】および【実験番号：202003034】で示した多元系スピネル型酸化物の化学酸化最適化への試みのほかに、正極材への応用に向けた多元系層状岩塩型物の探索を化学酸化対象材料のために進めている。これまでに、遷移金属サイトに Ti を 5~10% 置換した  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{TiO}_2$  の詳細な反応図の構築と容量・サイクル特性の両方でベターな性能を持つ物質を調査<sup>[1,2]</sup>しており、本課題ではデータセットの一部として  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_y)_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0.1$ ) の粉末 X 線回折を実施し、結晶学情報からカチオンミキシング等の構造変化を観察した。

### 2. 実験内容

$\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_y)_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0.1$ ) の粉末試料群は静電噴霧堆積法により作製した。<sup>[2]</sup> 酸素雰囲気中  $800^\circ\text{C}$  で熱処理した粉体を  $0.2\text{mm}$   $\phi$  のリンデマンチューブに充填し、BL5S2 において波長  $0.1\text{ nm}$  の条件で測定を行った。得られた回折強度データは RIETAN-FP<sup>[3]</sup>により構造精密化を実施した。

### 3. 結果および考察

Fig.1 は、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_y)_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0.1$ ) 粉体試料群の格子定数およびカチオンミキシング率を示す。試料群はすべて単一相を示し、置換元素のイオン半径に応じた格子定数変化が観察された。また、Ni および Fe 置換に伴うカチオンミキシングの増加も観察された。この結果と XAFS【実験番号：202004080】測定から得られるデータを基に、電池特性の議論を進める予定である。

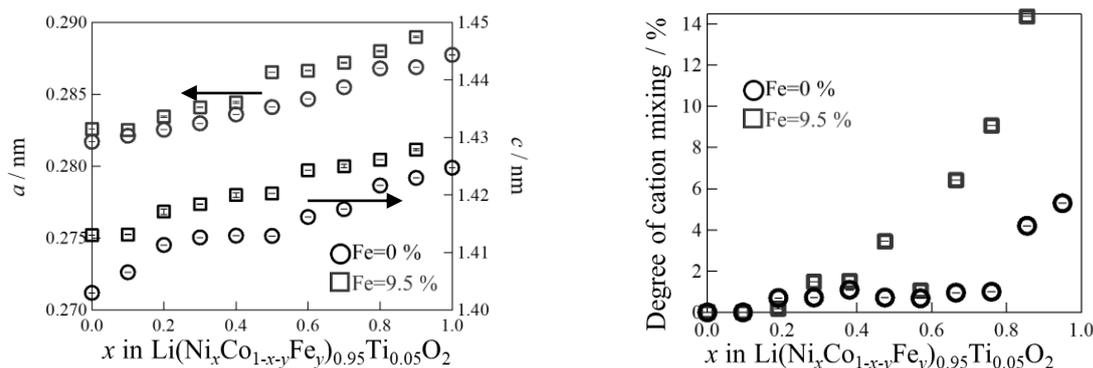


Fig.1 Lattice constant and degree of cation mixing of  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_y)_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0.1$ ) prepared at  $800^\circ\text{C}$  in the presence of oxygen atmosphere

### 4. 参考文献

- [1] K. FUJIMOTO, K. IKEZAWA and S. ITO, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **12**(5) (2011) 054203.
- [2] K. Fujimoto et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1425** (2012) mrsf11-1425-uu04-06.
- [3] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, 130 (2007) 15–20.