



次世代蓄電池用酸化物材料の結晶構造解析

藪内 直明
横浜国立大学

キーワード：リチウムイオン電池，層状材料，アンチサイト欠陥，相変化

1. 背景と研究目的

次世代のリチウムイオン電池用正極材料としてコバルトフリー構成を実現するニッケル系材料が必要である。しかし、コバルトフリーの層状材料である LiNiO_2 を充電すると、リチウムを脱離させた際にニッケルイオンが面共有した四配位サイトに移動するために、可逆容量が低下するという本質的な問題が知られている^[1]。本研究課題ではこのようなニッケルイオンの移動の抑制を目指し、アンチサイト欠陥を導入した LiNiO_2 を合成し、これら相変化の制御が可能であるかどうかについて検討を行った。

2. 結果および考察

意図的にリチウムイオンを欠損させて合成を行った試料 $\text{Li}_{0.96}\text{NiO}_2$ の X 線回折図形を Fig. 1 に示す。得られた試料を Rietveld 解析を行ったところ、組成は $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ となっていることが確認され、また、期待したように 6%程度のニッケルイオンがリチウムサイトに存在することが確認された。これらのアンチサイト欠陥形成の傾向は中性子回折測定によっても同様に確認された。

合成したアンチサイト欠陥を導入した試料の電気化学特性を確認した結果、初回の容量はやや減少するものの、可逆性が大きく向上することが確認された。充電状態の試料の結晶構造を確認したところ、実際にニッケルイオンの移動が実際に抑制されていることも確認された。^[2] これらの結果は、欠陥の制御によりコバルトフリー構成のニッケル系材料が得られることを実際に示す結果である。

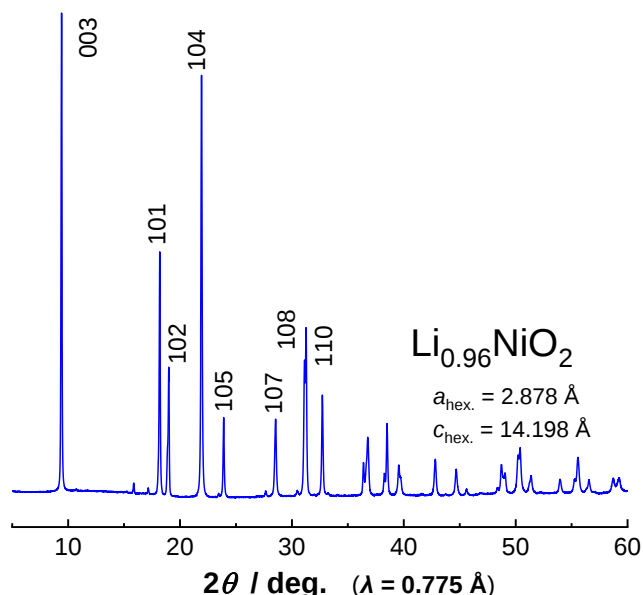


Fig. 1 アンチサイト欠陥を有する $\text{Li}_{0.96}\text{NiO}_2$ ($\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$) の放射光 X 線回折図形

4. 参考文献

1. N. Ikeda et al., and N. Yabuuchi, *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 15963-15967 (2021).
2. N. Yabuuchi et al., revision submitted