アルコラート法による層状 LiNiO_2 の合成とそのリチウム二次電池正極挙動

宮下孝洋・野口英行・山戸公史・芳尾真幸

佐賀大学理工学部工業化学科, 840 佐賀市本庄町 1

Preparation of Layered LiNiO_2 by Alcoholate Method and Its Behavior as a Cathode in Lithium Secondary Battery

Takahiro MIYASHITA, Hideyuki NOGUCHI, Kohji YAMATO and Masaki YOSHIO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University, 1, Honjo-machi, Saga-shi 840

[Received July 23, 1993; Accepted December 15, 1993]

Preparation of layered structure LiNiO_2 by the alcoholate method has been studied. The spinel type Li_xNiO_2 ($x < 1$) has been formed by pre-heating powder samples obtained by pyrolysis of Ni-alcoholate at 400°C in both oxygen or air at 720°C . The final heating above 720°C in oxygen is important to prepare the electroactive layered LiNiO_2 . The LiNiO_2 prepared by the final heating at 740°C showed excellent discharge capacity of 150 mAh/g after several cycles at c. d. 0.4 mA/cm^2 in lithium secondary batteries. The intercalation and deintercalation of Li^+ ion in Li_xNiO_2 ($0.4 < x < 1.0$) have been studied by XRD analysis. The initial deintercalation of Li^+ from originally prepared LiNiO_2 to $\text{Li}_{0.41}\text{NiO}_2$ proceeded in two phase reaction. Once $\text{Li}_{0.41}\text{NiO}_2$ is formed by the first charging process, intercalation and deintercalation reactions of Li^+ ion in $\text{Li}_{0.41}\text{NiO}_2$ occur in one phase reaction.

Key-words: Lithium battery, Electrochemical property, LiNiO_2 , Structure change, Alcoholate method

1. 緒 言

負極にリチウムカーボン電極を用い、安全性を高めたリチウムイオン電池のニーズが急速に高まりつつある。現在ソニーより発売されているリチウムイオン電池の正極活性物質には LiCoO_2 が使用されているが、コバルトは資源量が乏しくコストが高いためこれに替わり得る代替材料が求められている。

ニッケルはコバルトに比べ資源が豊富なため LiNiO_2 が LiCoO_2 の代替材料として注目をあびてきた。 LiNiO_2 は平均作動電圧が LiCoO_2 に比べ 0.3 V ほど低いため電解液に用いられる有機溶媒が酸化されにくい利点を有する。

LiNiO_2 の電気化学的特性は、既に1985年着目され¹⁾、リチウムイオン電池としての応用研究も試みられている²⁾が、電池活性 LiNiO_2 の合成が困難なためこの電池はいまだに実用化には至っていない。

電池活性を有する LiNiO_2 の合成法にはスプレードライ法³⁾、硝酸塩を用いる方法⁴⁾、粉碎・焼成を繰り返す方法⁵⁾等が知られている。これらの方法で得られた LiNiO_2 の充放電テストの電流密度は $0.17 \sim 0.07 \text{ mA/cm}^2$ と小さく実際の電池に用いるには十分とはいえない。この内硝

酸塩を用いる方法は、 0.4 mA/cm^2 の充放電でも放電容量 150 mAh/g の優れた性能を示すが NO_x の放出を伴うため工業化には問題がある。

著者らが報告したアルコラート法⁶⁾は、ゾル-ゲル法同様原子レベルでの混合が期待できるのみならず環境汚染の問題も少ない。この方法により合成した LiNiO_2 は既報^{3)~5)}の2倍以上の電流密度 (0.4 mA/cm^2) での充放電において $120 \sim 130 \text{ mAh/g}$ の高い放電容量を示し、サイクル特性も良好であることを報告した。

本研究では、比較的低温で焼成することにより硝酸塩法に匹敵する放電容量 $140 \sim 150 \text{ mAh/g}$ まで放電特性を向上させることができた。本報告ではこの LiNiO_2 合成方法、電気化学的特性及び充放電に伴う結晶構造の変化について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 Li_xNiO_2 の結晶学的評価

LiNiO_2 及び充放電後の Li_xNiO_2 の結晶学的特性をXRD図から評価した。XRD測定には理学電機製X線回折装置 (RINT1000) を用い、管球には鉄を用いた。充放電後の Li_xNiO_2 は電解液と同一組成の混合溶媒で洗浄し、 LiPF_6 を除いて試料とした。正極表面に標準物質として微量のグラファイトを塗布し、回折角度を補正した。

2.2 リチウム電池特性

LiNiO_2 50 mg とポリ四フッ化エチレンとアセチレンブラックからなる導電性バインダー (CB)⁷⁾ 15 mg を乳鉢中で混練し、シート状 (2 cm^2) に成形する。これをステンレス製メッシュに 1.2 t/cm^2 で圧着し、正極とした。負極には金属リチウムを用いた。電解液はプロピレンカーボネート・ジエチルカーボネート (体積比 1:4) 混合液に LiPF_6 を溶かして 1 mol/dm^3 とした溶液である。充放電電流密度は 0.4 mA/cm^2 とし、電圧範囲は、 $4.3 \sim 3.0 \text{ V}$ とした。

3. 結果及び考察

3.1 アルコラート法による層状 LiNiO_2 の合成

従来2価金属イオンのアルコラートを合成する際、アルコールに金属硝酸塩を溶解させて合成する方法が主に用

いられている。しかし、 LiNiO_2 の合成にこの方法を採用すると加熱時に NO_x を生成するのみならず、爆発の危険が予測される。上記の欠点を除くため、次のような新規なアルコール合成法を試みた。すなわち、金属カルボン酸塩（ここでは酢酸塩）をアルコール（ここではエチレングリコール）に溶解し、加熱によりカルボン酸（酢酸）を揮散させて、アルコールを合成する方法である。著者らの見いだしたこの方法を層状 LiCoO_2 ⁷⁾ やスピネル型 LiMn_2O_4 ^{8)~10)} の合成にも適用したが、高温超伝導体材料をはじめ、2価以上の多価金属イオンを有する材料の合成への応用が可能であろう。したがって本方法はアルコール法の応用分野を飛躍的に拡大する可能性が大きいと思われる。詳細な合成法は以下のとおりである。

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 149.3 g (0.6 mol) と $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 62.4 g (0.612 mol) をエチレングリコール 150 ml に加え、80°C 以上に加熱し、溶解させる。更に加熱を続けると(1)式及び(2)式に従い、酢酸を放出しながら緑色のアルコールが生成する。この反応によりエチレングリコールが消費され、溶液の粘性が増加する。この合成プロセスでは、均一溶液から徐々に粘性が増加し、固化するためゾルゲル法同様原子レベルでの均一混合が可能となる。このため電池活性の LiNiO_2 が得られると考えられる。

3.2 焼成条件の変化に伴う焼成体の結晶構造

図1に400°Cでの熱分解により得た原料を空气中720°C、24時間焼成した試料(A)、及びこの試料を更に同一温度で24時間空气中(B)、あるいは酸素中(C)で焼成した試料のXRD図を示す。(A)では84°のピークがわずかに分裂しているが、このピークの強度は78°の(107)面や88°の(113)面ピーク強度 ($I_{(113)}$ で表す) と比べはるかに強い。このピークパターンは Thomas らが指摘したスピネル型 Li_xNiO_2 ¹⁾ の回折パターンに類似している。X線回折パターンからは立方晶岩塩構造⁴⁾ とスピネル構造¹⁾ を区別す

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiNiO_2 obtained by pre-heating source powders at 720°C for 24h in air (A), heating pre-heated sample at 720°C for 24h in air (B) and oxygen (C) again.

ることは困難であるが、この720°C焼成体（空气中）のX線回折パターンは Thomas らの報告しているスピネル型 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ のX線回折パターンに類似しているため、ここでは焼成体の構造を両者の構造を含むものとしてスピネル類似構造と以下表記する。焼成時間が20時間以内の場合は84°のピークは1本のピークとなる。この試料を酸素中で更に24時間焼成すると48°の(006)、及び(102)面ピークが2本に分かれる。これに伴い $I_{(006)}$ 及び $I_{(102)}$ が低下する。Dahn らは³⁾, $(I_{(006)} + I_{(102)})/I_{(101)}$ が小さくなるほど層構造が発達し、Ni層へのLiの混入（岩塩ドメイン⁴⁾とも呼ぶ）が小さくなることを報告している。酸素で Li_xNiO_2 を酸化するとこの値は0.78から0.46と40%ほど低下し、酸素による酸化は層状構造の発達を促す。また、 $I_{(110)}/I_{(101)}$ も $(I_{(006)} + I_{(102)})/I_{(101)}$ の変化と対応し、この値が小さいことも層構造の発達を示す指標になる。一方、空气中で長時間焼成してもこれらの値は変わらず、空气中での焼成では層状の LiNiO_2 を得ることは困難である。すなわち、層状の LiNiO_2 を得るためには酸素中で焼成することが重要である。

スピネル類似構造の Li_xNiO_2 を酸素中800°C、5時間以上焼成すると層状 LiNiO_2 が得られる。しかし、10時間以上焼成して得られる LiNiO_2 は焼成時間が長くなるほど分極が大きくなり放電容量が低下する。それゆえ、低温で焼成し、層状 LiNiO_2 を合成することが重要である。

3.3 充放電曲線とサイクル特性

図2に400°Cでの熱分解により得た原料を酸素中、700°Cで20時間予備焼成し、更に酸素中800°Cで5時間焼成して合成した LiNiO_2 試料(A)と原料を空气中、720°Cで24時間焼成し、更に酸素中、720°C、24時間焼成した試料(B)の1回目の充放電曲線を示す。両者とも充放電曲線の

Fig. 2. Charge-discharge curves of LiNiO_2 obtained by final heating at 800°C for 5h (A) and 720°C for 24h (B). 1: first charge, 2: first discharge, 3: second charge.

形状は類似しており、両者の1回目の放電容量に大きな違いは認められない。しかし、 720°C 焼成試料が $\text{Li}_{0.42}\text{NiO}_2$ – $\text{Li}_{0.90}\text{NiO}_2$ の範囲でリチウムのインターカレーションが進行するのに対し、 800°C 焼成試料は $\text{Li}_{0.35}\text{NiO}_2$ – $\text{Li}_{0.82}\text{NiO}_2$ の範囲でリチウムのインターカレーションが進行する。充放電に利用できない電気量、すなわち1回目の充電容量と放電容量の差を不可逆容量と定義すると、両者の相違点は不可逆容量 (Δx) の大きさにある。図に示すように Δx の値は、低温焼成試料では0.1にすぎないが、高温焼成試料ではこの値は0.18と約2倍になる。Delmas と Saadouné も⁵⁾ LiNiO_2 の $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ での充放電において Δx が0.12になることを報告しており、 LiNiO_2 は層状構造の LiCoO_2 ($\Delta x=0.04$ – 0.06) と比べると少なくとも2倍程度の不可逆容量を示す。

また、 LiNiO_2 と LiCoO_2 では放電挙動⁷⁾に大きな違いが認められる。 LiNiO_2 では1回目の初期充電電圧と2回目の初期充電電圧に0.3 V 程度の違いが見られるのに対し、 LiCoO_2 では二つの充電曲線は0.05 V 以内で一致する。

図3に両者のサイクル特性を示す。 720°C 焼成試料は最初放電容量は徐々に増加し、5サイクル目位から放電容量は一定し、150 mAh/g の値を示す。一方、 800°C 焼成試料は3サイクル目以降一定の容量120–125 mAh/g を示す。両者を比較すると5サイクル目以降、低温焼成試料の方が約20%大きな充放電容量を示す。

放電容量の半分の点における電圧と次の充電容量の半分の点における電圧の差を分極の2倍とすると、低温合成試料では2回目以降分極の値は一定となり70 mV を示した。すなわち、2回目以降は充放電反応がスムーズに進行し、このため放電容量が増加したと考えられる。

3.4 充放電に伴う LiNiO_2 の結晶構造の変化

最初の充電曲線と2回目の充電曲線が明確に異なることや2回目以降の充放電における分極の低下は、2サイクル目以降1サイクル目とは異なった電気化学反応で充放電が進行することを示唆している。このことを確認するために、1回目の充電時、及び放電時の正極のXRD測定を行った。

図4に1回目の充電及び放電に伴う電極反応生成物のXRD図を示す。1回目の充電では、充電量の増加に伴い(101),(102),(104),(110),(113)のピーク強度が減少し、

Fig. 3. Relation between cycle number and the discharge capacities of LiNiO_2 obtained by final heating at 800°C for 5h ($\square$) and 720°C for 24h ($\triangle$).

Fig. 4. XRD patterns of Li_xNiO_2 cathode for first charge as a function of x in Li_xNiO_2 .

$x=0.41$ になるとこれらのピークを消失する。各々のピークの高角側に現れる新しいピークの強度は逆に増加する。一方、(006)面のピーク強度も低下するがこれに対応する新しいピークは認められなかった。特に $x=0.75$ – 0.60 の範囲ではピークが重なり合い、単斜晶系 Li_xNiO_2 ¹¹⁾ の可能性もあるが $x=0.64$ の場合 23° のピークが二つに分かれているため二相反応と結論した。1回目の充電では LiNiO_2 と $\text{Li}_{0.41}\text{NiO}_2$ の二つの結晶相が共存し、 LiNiO_2 の格子定数は、 $a_0=2.873\text{\AA}$, $c_0=14.17\text{\AA}$ であり、 $\text{Li}_{0.41}\text{NiO}_2$ の場合は $a_0=2.825\text{\AA}$, $c_0=14.40\text{\AA}$ であった。すなわち、1回目の充電ではこの二つの固相が存在する二相反応と考えられる。この結果は連続的に結晶格子が変化するという Dahn ら³⁾ の均一固相反応とは異なる。Dahn らは³⁾、第1回目の充電において、 c 軸長は充電とともに単純に増加するが、 a 軸は一度膨張した後再び収縮するとした。Ohzuku らは¹¹⁾、この第1回目の充電反応として LiNiO_2 – $\text{Li}_{0.75}\text{NiO}_2$ の範囲では菱面体晶系の LiNiO_2 と単斜晶系の $\text{Li}_{0.75}\text{NiO}_2$ が共存する二相反応領域であるとし、それに続く $\text{Li}_{0.75}\text{NiO}_2$ – $\text{Li}_{0.45}\text{NiO}_2$ の範囲は層間距離の増加を伴う均一固相反応を提案している。著者らのアルコラート法で合成した LiNiO_2 は上述のように二相反応と解釈可能であるが、他の合成法による結果と併せて今後更に検討が必要であろう。

放電の場合、 x の増加に伴い(101),(102),(104),(110),(113)面回折ピークは低角側へ連続的にシフトする。しかし、(006)面ピークは逆に高角側へシフトする。この連続的なピークの移動は均一固相反応で放電が進行することを示している。

4. 総 括

新規なアルコラート法による層状 LiNiO_2 の合成を試み、アルコラートの熱分解により得られた原料を、 700 – 720°C で仮焼し、更に酸素雰囲気下 720 – 740°C で焼成することにより放電性能のすぐれた LiNiO_2 を合成することができた。 LiNiO_2 の充放電反応は二つのプロセスからなることを充放電曲線、分極の大きさ、及びXRD測定により

明らかにした。第1の反応は LiNiO_2 の充電により格子体積が2%ほど小さな $\text{Li}_{0.41}\text{NiO}_2$ を生成する反応であり、この反応は二相反応で進行する。第2の反応は、この酸化生成物が均一固相反応によりリチウムイオンをインターカレート及び脱インターカレートする反応であり、電池反応はこの反応により進行する。

文 献

- 1) M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough and P. Groves, *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1137-46 (1985).
- 2) J. R. Dahn, V. von Sacken, M. W. Juzkow and H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2207-11 (1991).
- 3) J. R. Dahn, V. von Sacken and C. Michael, *Solid State Ionics*, **44**, 87-98 (1990).
- 4) 小槻 勉, 古森秀樹, 永山雅敏, 澤井圭二郎, 平井竹次, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 346-49 (1992).
- 5) C. Delmas and I. Saadoune, *Solid State Ionics*, **53-56**, 370-75 (1992).
- 6) 野口英行, 宮下孝洋, 山戸公史, 芳尾真幸, 電気化学, **61**, 720-21 (1993).
- 7) M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga and H. Noguchi, *J. Power Sources*, **40**, 347-54 (1992).
- 8) R. J. Gummow and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **53**, 681-87 (1992).
- 9) A. Momchilov, V. Manev and N. Nassalevska, *J. Power Sources*, **41**, 305-14 (1993).
- 10) T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769-77 (1990).
- 11) T. Ohzuku, A. Ueda and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862-70 (1993).