第一原理計算による水酸化ニッケルのモフォロジー解析

Morphological analysis of nickel hydroxide by first-principles calculation

住友金属鉱山株式会社　○吉尾 里司，槙 孝一郎

Sumitomo Metal Mining Co.,Ltd., ○Satoshi Yoshio, Koichiro Maki

E-mail: satoshi_yoshio@ni.smm.co.jp

水酸化ニッケルは幅広い分野で用いられており、光触媒、電気触媒、電気化学センサーなどのアプリケーションがある。その中でも電池材料としてのアプリケーションは重要であり、ハイブリッド自動車の正極材料として用いられるほか、リチウムイオン電池の正極材料であるニッケル酸リチウムの前駆体としても用いられている。正極材料には反応面積を大きくするために微粉状のニッケル酸リチウムが使用されており、その粒径やモフォロジーなどの粉体特性は非常に重要である。

ニッケル酸リチウムのモフォロジーはその前駆体である水酸化ニッケルのモフォロジーの影響を強く受ける。そのため、水酸化ニッケルのモフォロジーを制御し、コントロールすることが求められている。前駆体として使用される水酸化ニッケルは一般に以下の反応式で示される反応晶析法によって得られる。

$$Ni^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow Ni(OH)_2$$

反応晶析法によって得られる水酸化ニッケルのモフォロジーは、水溶液の pH、対イオンの種類、温度など周囲の化学環境によって異なることが知られている。しかしながら、その影響は体系的には理解されておらず、晶析条件によってモフォロジーがどのように変化するかは明らかになっていない。そこで、第一原理計算を用いて、化学環境の影響を考慮したうえで水酸化ニッケルのモフォロジーを推定し、pH と電位によるモフォロジーへの影響を明らかにしたので報告する。

モフォロジーを予測する方法として、表面エネルギーを最小化する Wulff-shape が知られている。そこで、表面エネルギーを non-stoichiometric 表面まで拡張し、第一原理計算を用いて、水酸化ニッケルの表面エネルギーを求め、周囲の環境により露出面と表面エネルギーがどのように変化するかを吟味した。その結果、図 1 に示すように、低電位環境下では(001)面の露出割合が大きい円盤状のモフォロジーに、高電位環境下では(100)面が相対的に安定化し、c 軸が長い厚板のモフォロジーになることが明らかになった。

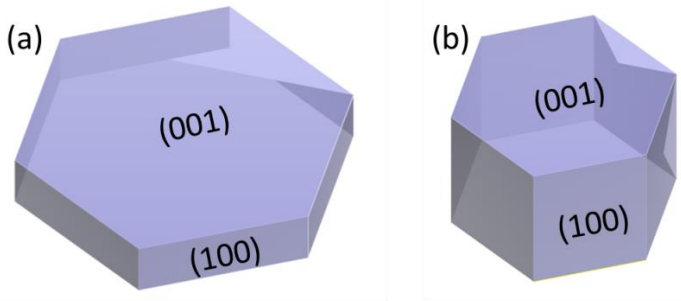

図 1 低電位でのモフォロジー(a)と高電位のフォロジー(b)

© 2018年 応用物理学会