

# 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

東京理科大学<sup>1)</sup>・株式会社デンソー<sup>2)</sup>

藤本憲次郎<sup>1)</sup>・康本航洋<sup>1)</sup>・北嶋友樹<sup>1)</sup>・相見晃久<sup>1)</sup>・下西裕太<sup>2)</sup>・滝沢和哉<sup>2)</sup>・吉田周平<sup>2)</sup>

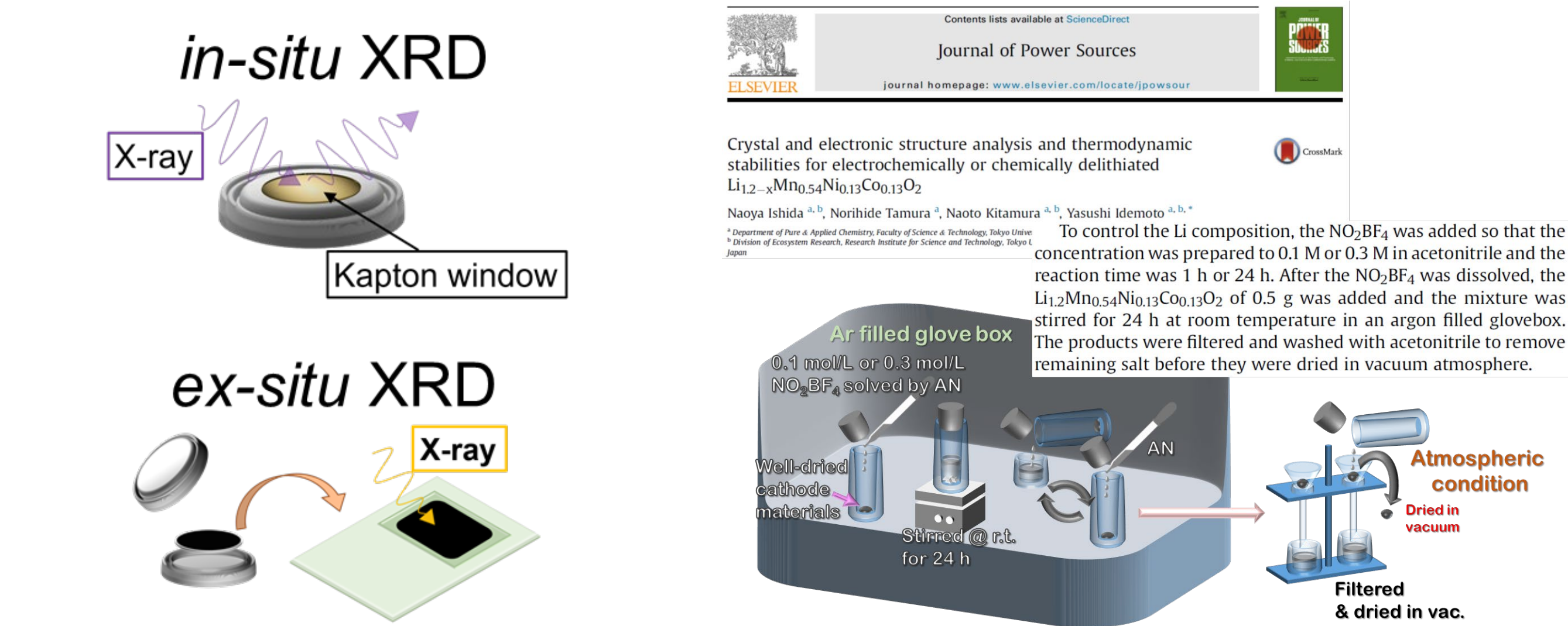
## 背景・経緯

本課題の背景：  
二次電池の劣化挙動の調査  
⇒ 電池材料の充放電過程における正極材の結晶構造の評価

◆ Li溶出量を細かく制御し、Li溶出量の異なる試料群の結晶学情報をハイスループットで得られれば、そこで得られるデータと既存のデータ、さらには計算化学により導かれたデータ等を併せた、より高精度の機械学習も可能になるはず。

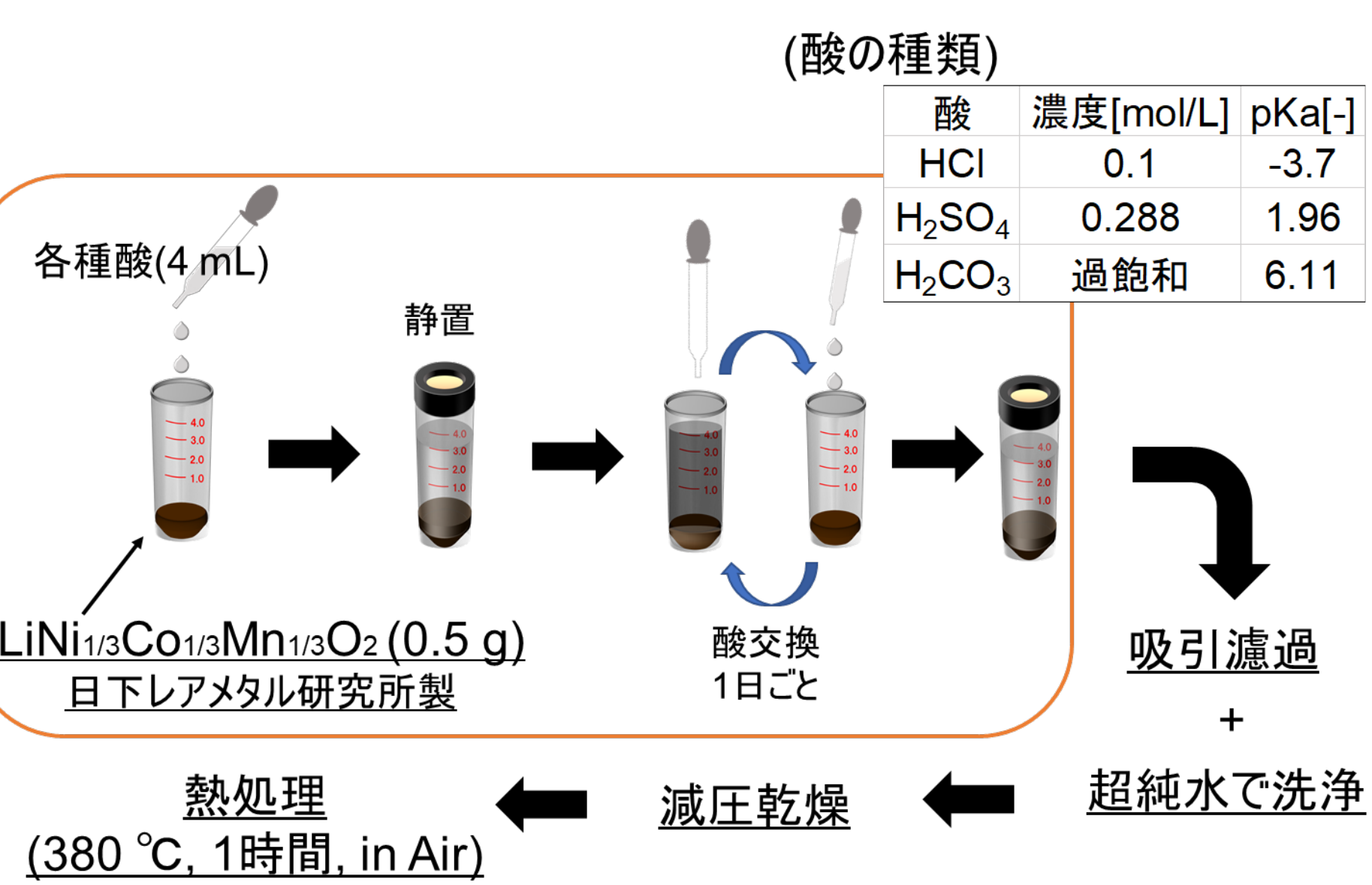
◆ この実現のためには、ハイスループット合成装置の活用手法を検討するとともに、粉体で詳細な結晶学情報の取得が必要。

◆ 放射光施設の粉末X線回折測定 (XRD) やX線吸収微細構造 (XAFS) のデータ収集のハイスループット化だけでなく、XRDやXAFSのデータ収集速度、そしてこれらのデータ解析のハイスループット化の事例を目指す。



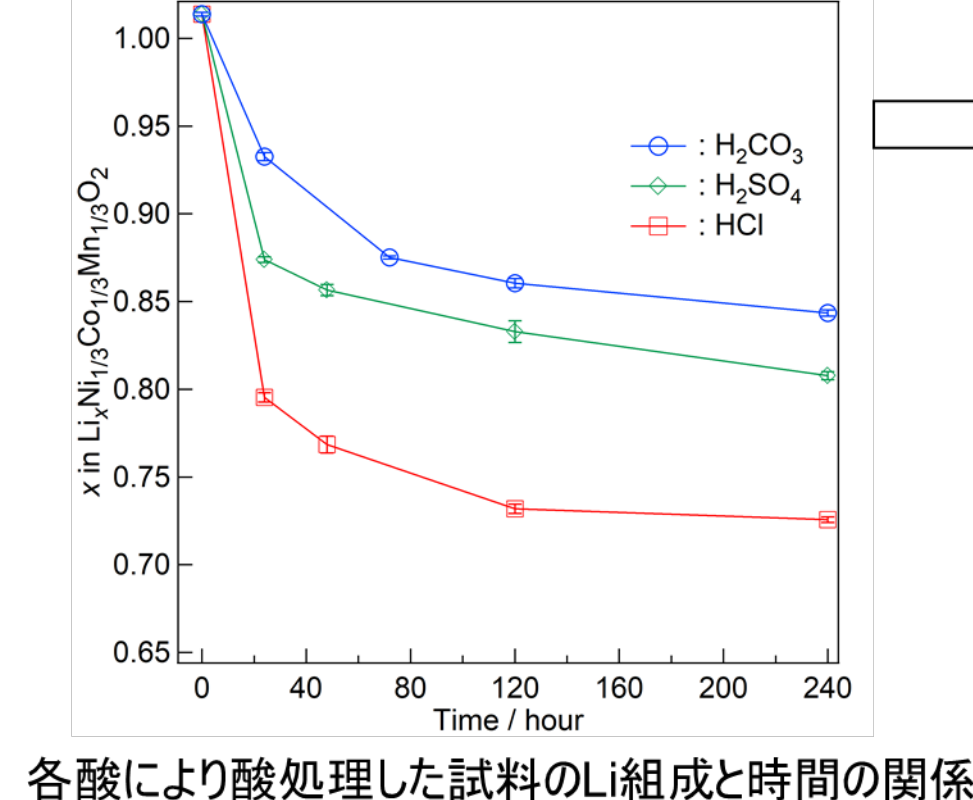
NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>は不活性雰囲気下で取り扱う必要がある。  
Liを抜き出す量の制御もかなりの知見が必要。

## 実験・結果・考察 (LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>のイオン交換と熱処理効果)



(酸の種類)

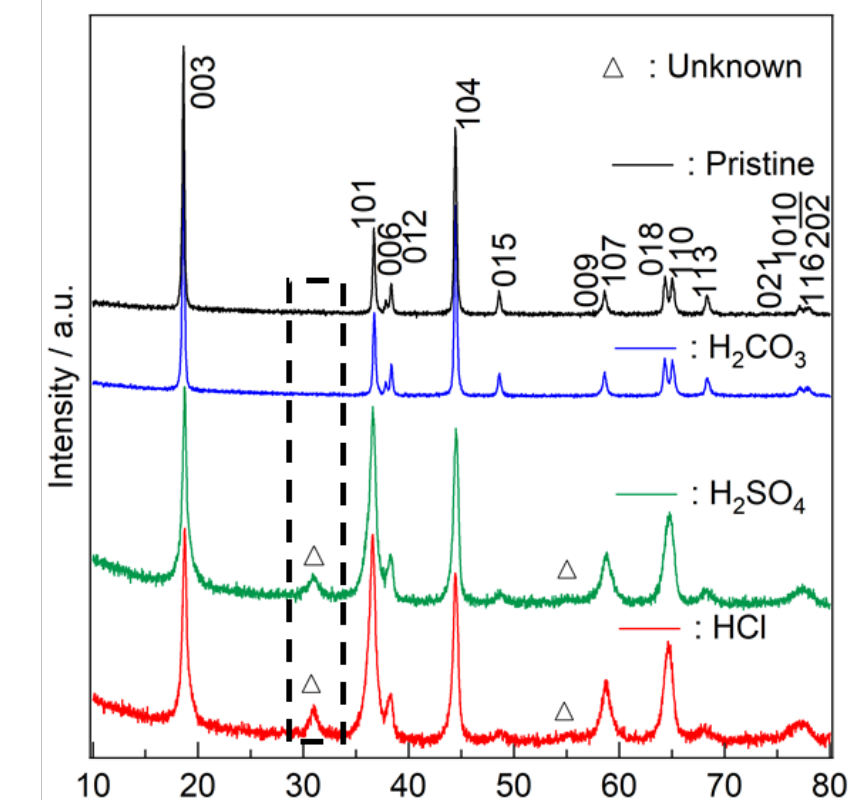
酸	濃度[mol/L]	pKa[-]
HCl	0.1	-3.7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.288	1.96
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	過飽和	6.11



各酸により酸処理した試料のLi組成と時間の関係

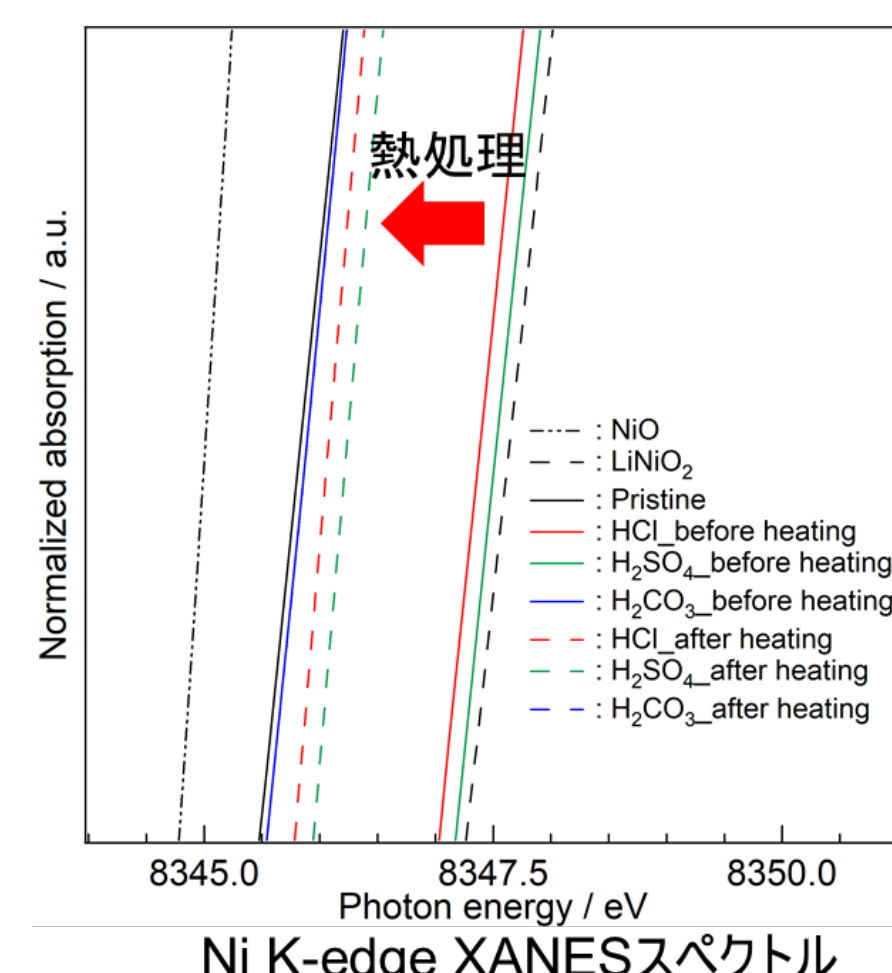
Acid	Time / hour	Li	Ni	Co	Mn
Pristine	-	1.014(11)	0.3374(18)	0.331(2)	0.3320(12)
HCl	240	0.7256(16)	0.3278(9)	0.3232(7)	0.3490(5)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	240	0.808(2)	0.3334(11)	0.3244(8)	0.342(2)
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	240	0.843(2)	0.3394(2)	0.3295(4)	0.3312(11)

・ HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>ではCo量の低下



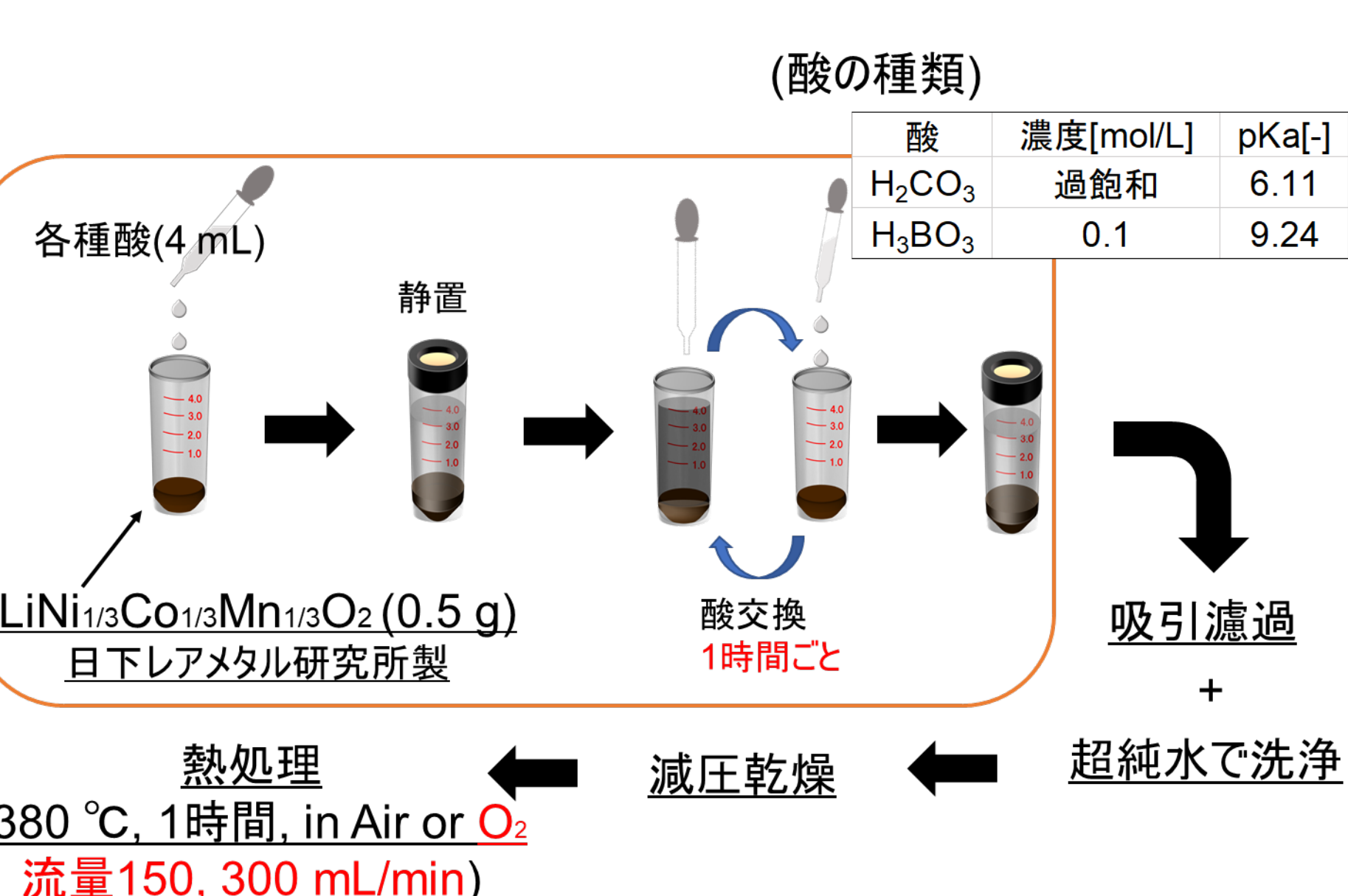
各酸により10日間処理および大気雰囲気下で熱処理後+Pristine試料のX線回折パターン

・ HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ピークブロード化 不明相出現  
・ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ピーク幅変化小 単相



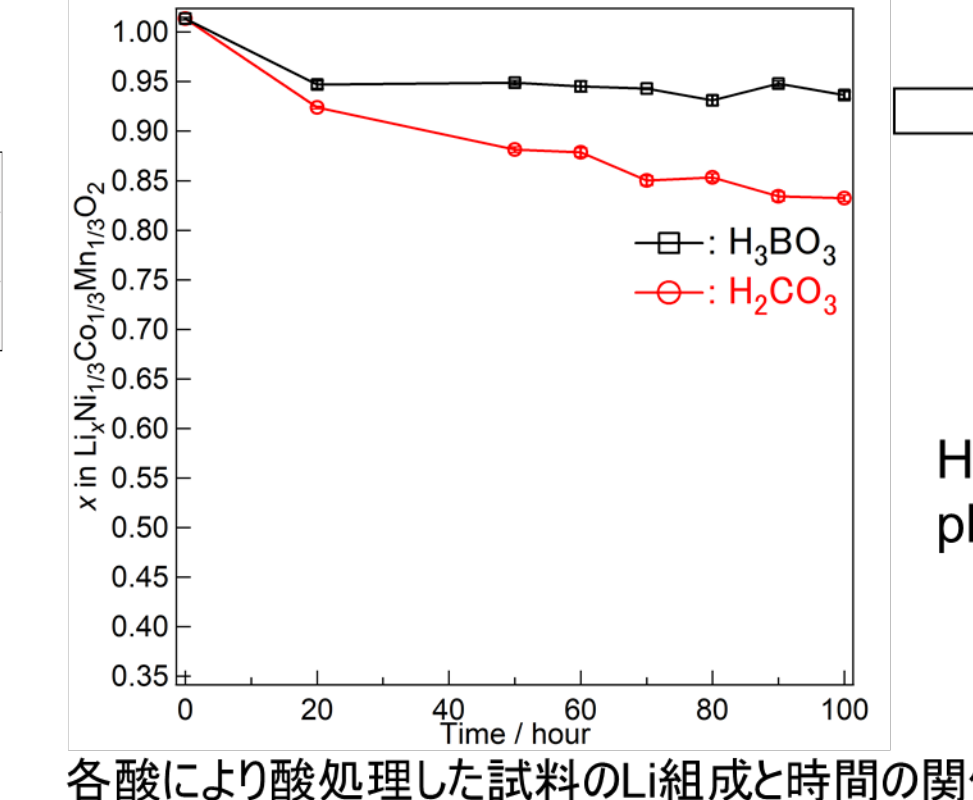
Ni K-edge XANESスペクトル

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 酸処理、熱処理による変化なし  
HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸処理によりNi価数が上昇 → 熱処理により低下



(酸の種類)

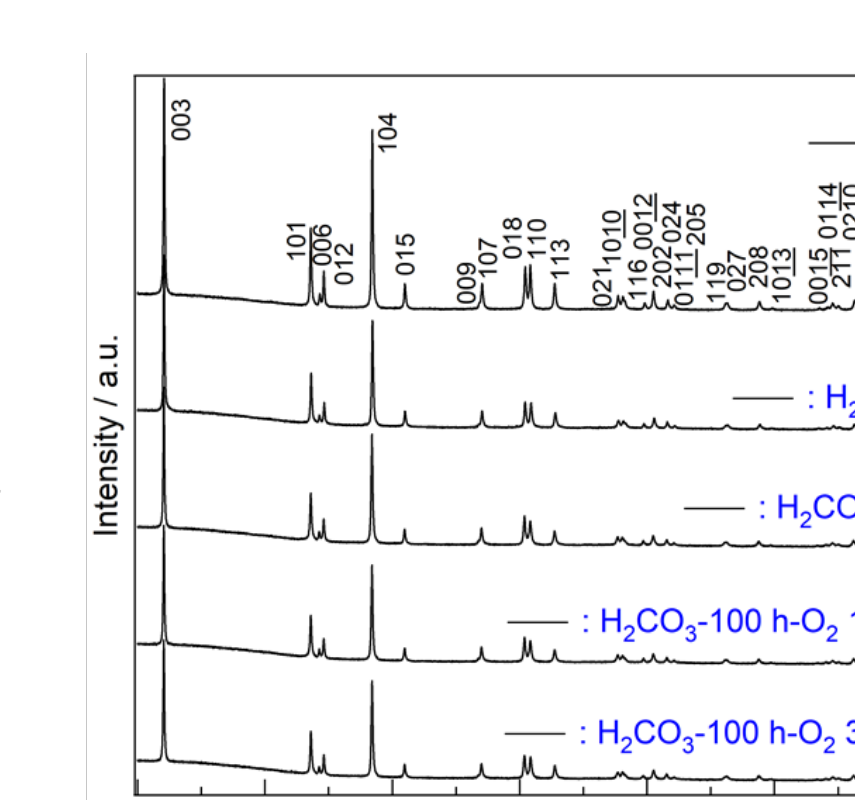
酸	濃度[mol/L]	pKa[-]
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	過飽和	6.11
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.1	9.24



各酸により酸処理した試料のLi組成と時間の関係

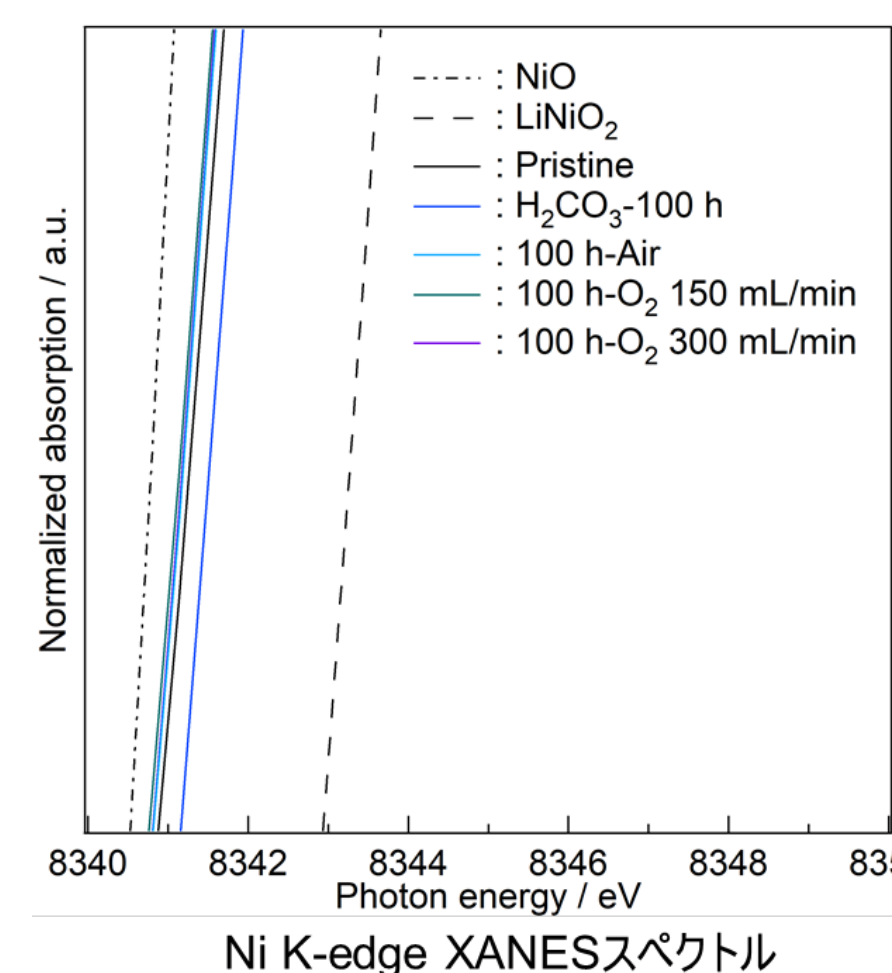
Acid	Time / hour	Li	Ni	Co	Mn
Pristine	-	1.014(11)	0.3374(18)	0.331(2)	0.3320(12)
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	0.833(3)	0.3304(9)	0.3377(10)	0.3319(18)
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	100	0.936(3)	0.3344(6)	0.3341(8)	0.331(2)

・ HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた時と同様 pKaの小さい酸ほどイオン交換が早く進む  
・ 弱酸では遷移金属イオンの組成比に大きな変化なし



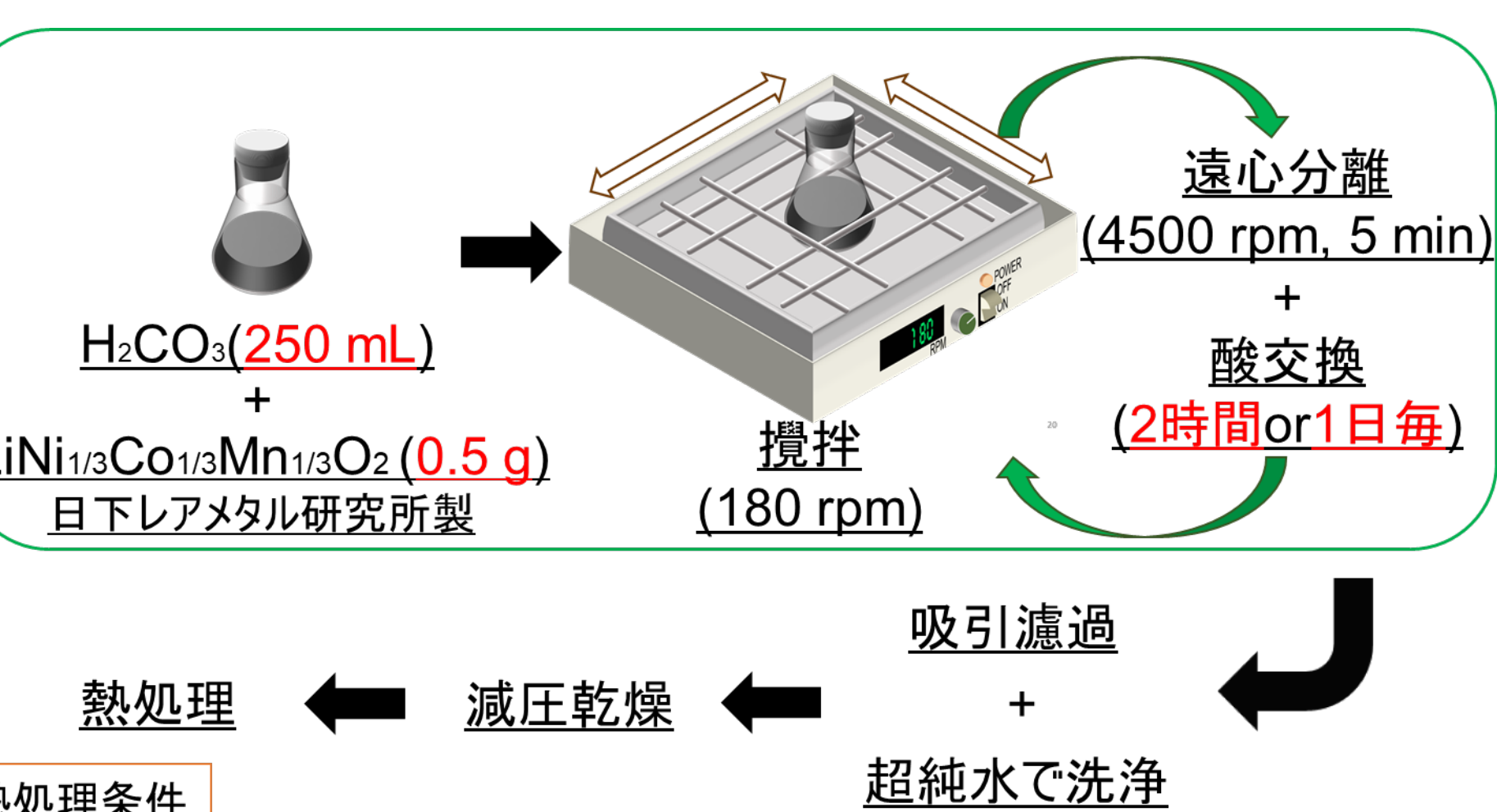
炭酸で100 h酸処理、各条件で熱処理した試料の放射光XRD

・ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>酸処理試料はPristine同様R<sub>3m</sub>で帰属  
・ 熱処理条件による変化なし  
・ 弱酸は母体を分解せずにイオン交換するのに適している

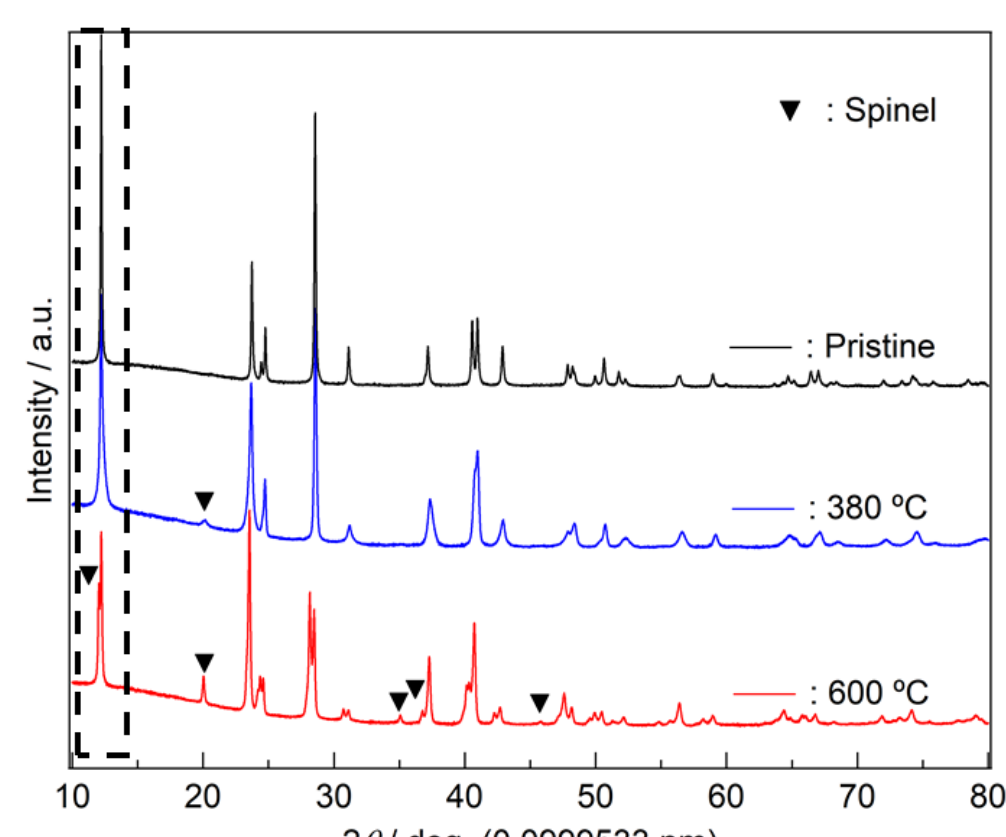


Ni K-edge XANESスペクトル

熱処理前：高エネルギー側にシフト  
熱処理後：各条件でPristineと変化なし  
層間のH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>が結晶中のOと結合して脱離し、電荷補償のために価数が低下  
H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>も同様の結果

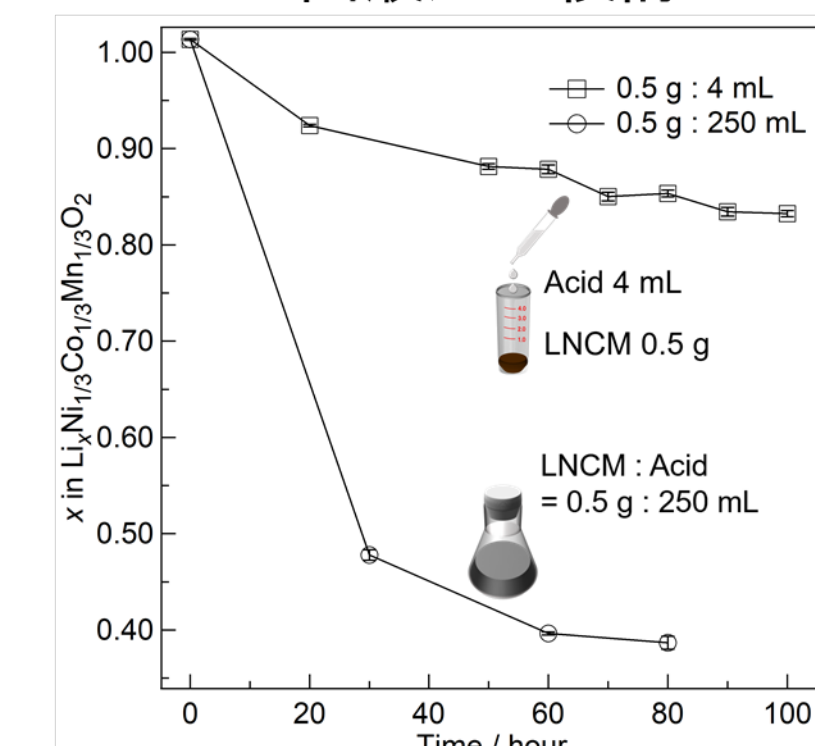


熱処理条件  
雰囲気：Air, O<sub>2</sub> (150, 300 mL/min), 酸化剤KClO<sub>4</sub>と混合  
温度：380, 600 °C  
時間：4時間



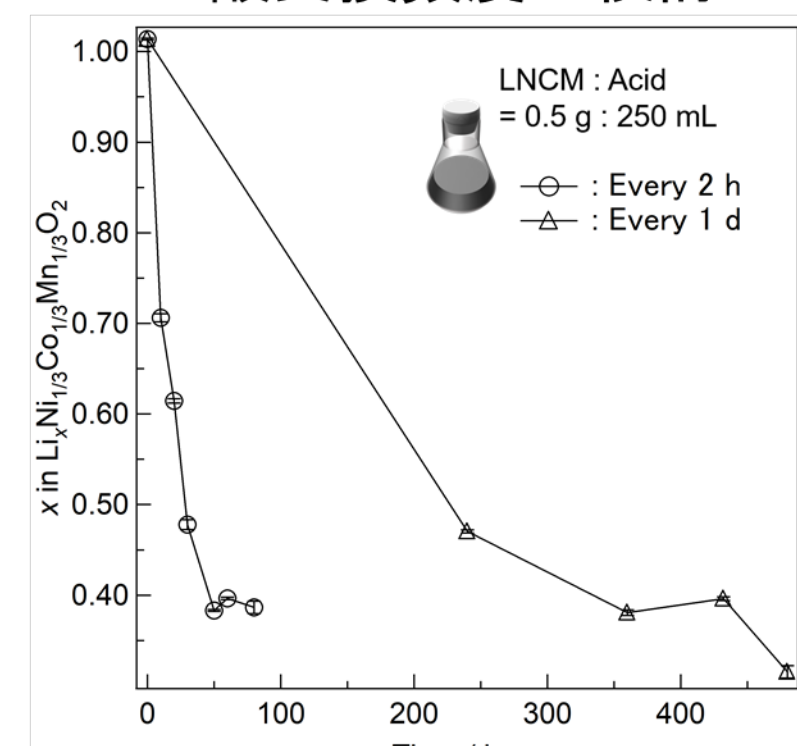
Pristineと10 h(2 h×5)酸処理および380, 600 °C熱処理試料のXRDパターン

### 固液比の検討



H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>で固液比を変更した際の時間とLi組成の関係

### 酸交換頻度の検討



H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>で固液比0.5 g : 250 mLで酸処理した試料の時間とLi組成の関係

・ 液体の比率が高い方、酸の交換頻度が高い方が早くLiが脱離される  
・ Li<sup>+</sup>とH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>のイオン交換は平衡反応

酸交換 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>を供給 + 液中中のLi<sup>+</sup>を除去

Liの少ない相は熱力学的準安定相  
高温で熱処理をするとスピネル相へ相転移

## 今後の展開

