



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¹・康本航洋¹・北嶋友樹¹・相見晃久¹・下西裕太²・滝沢和哉²・吉田周平²

1 東京理科大学, 2 株式会社デンソー

キーワード：リチウム二次電池，化学酸化，イオン交換，熱処理

1. 測定実施日

2019年 8月 1日 BL5S2 (1シフト)
2019年 9月 27日 BL5S1 (1シフト) ・ BL5S2 (1シフト)
2019年 10月 23日 BL5S2 (1シフト)
2019年 11月 27日 BL5S2 (1シフト)
2019年 12月 19日 BL5S1 (1シフト) ・ BL5S2 (1シフト)
2019年 12月 24日 BL5S1 (1シフト)

2. 概要

マテリアルズインフォマティクス (MI) は米国の Materials Genome Initiative (MGI) を発端に世界中に広がった材料開発の新たな潮流であり、材料科学とデータ科学の融合によって材料開発から実用化に要する時間・コストを大幅に削減しようという試みであるが、データ駆動型、すなわち帰納的に材料予測するケースが多く、化学計算、データベースや論文より抽出したデータから機械学習により高機能新素材を予測するのが大半を占めている。非常に効果的な方法だが、実験 (現場) を主戦場とする立場からすると、論文などのデータベースは実験条件に統一感がないこと、また、導き出された材料が本当に合成できるのか? という不安を残す。演繹的な手法に慣れてきた我々には、高速化・自動化された実験技術の活用が不可欠であり、これまでハイスループット合成を利用した多水準試料の作製および放射光 X 線測定の高スループット化を進めてきた。本課題では、この技術をリチウム二次電池の劣化挙動を化学的に模擬する化学酸化技術への応用を目指し、そのハイスループット研究のための実験最適化条件の模索を進めてきた。

3. 背景と研究目的

移動媒体の電動化が進むなか、自動車などへ搭載する電池重量を必要最小限にするために、特に正極材の劣化挙動の詳細な解析が必要とされている。劣化挙動を解析するためには充放電過程に伴う構造の変化が重要となり、現在 *in-situ*, *ex-situ* X 線回折測定による観察や、 NO_2BF_4 などの酸化剤を用いた化学的酸化による充電状態の再現などが行われている。しかし強力な酸化剤による化学的酸化では反応が激しく起こるため、反応量を制御するのに高い技術を要する。本研究ではイオン交換手法と熱処理を組み合わせることで、反応の制御が容易でありながら充放電過程における遷移金属の化学酸化状態を創出する方法を検討した。

4. 実験内容

層状岩塩型 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (日下レアメタル) 0.5 g を、4 mL または 250 mL の HCl , H_2SO_4 , H_2CO_3 および H_3BO_3 の水溶液へ浸漬させる工程を 1 日または 1, 2 時間毎に繰り返し、ゲスト層の Li^+ を H^+ へイオン交換させた。イオン交換体は純水で洗浄し、減圧乾燥させた。その後、大気および酸素雰囲気下、 350°C および 380°C で 1 時間または酸化剤 KClO_4 との混合体を 380°C および 600°C で 4 時間熱処理した。組成分析は ICP-AES、構造精密化は放射光 X 線回折強度より Rietveld 解析、遷移金属価数の分析は XANES 測定により行った。

5. 結果および考察

各種酸によるイオン交換処理(固液比 0.5 g : 4 mL, 1 日毎酸交換)では、0.1 mol/L HCl および 0.288 mol/L H₂SO₄ を用いると、Li 量は 10 日間で (未処理 : Pristine を 1 とし) 0.726, 0.808 まで減少し、2 日目以降では未知相が生じた。酸性度の弱い H₂CO₃ では Li 量は 0.843 まで減少し、母相の分解等はみられなかった。そこで、酸性度の弱い H₂CO₃ および H₃BO₃ に着目し、1 時間毎に酸交換してイオン交換を 100 時間まで繰り返した。H₂CO₃ と H₃BO₃ では、より酸性度が高い H₂CO₃ が多くイオン交換し、100 時間の処理で Li 組成が 0.833 となった。酸の選択によって Li 量を細かく制御できる可能性がある。

次いで、H₂CO₃ で固液比「0.5 g : 4 mL」および「0.5 g : 250 mL」での酸処理に注目した。Fig.1 は酸処理時間に対する Li 組成の変化を示す。固液比「0.5 g : 250 mL」での酸処理の方がイオン交換は早くかつ深く進行し、Li 組成が約 0.4 までイオン交換された。これらより、固液比において溶液の比率の高い方、そして酸性度の高い方が、イオン交換反応が効率的に進むことがわかった。

また、酸交換の頻度を「2 時間」と「1 日」で比較すると「2 時間」の方がイオン交換の進行が早かった。これはイオン交換が平衡反応であり、浸漬の早い段階で水中の H₃O⁺ と Li⁺ が平衡に達するため、長時間浸漬しても反応が進行せず、酸交換で水中の Li⁺ を除去することで反応が進行すると考えられる。

続いて、イオン交換により導入された結晶中の H⁺ を除去し、化学酸化状態を制御するための熱処理条件の検討を行った。「①Pristine」、「②H₂CO₃ · 10 h (2h × 5 回交換)イオン交換体」、「③酸化剤 KClO₄ 混合 + 380°C, 4h 熱処理」の 3 種について XANES スペクトルより Ni 価数を比較ところ、①Pristine では 2.31(11)、②イオン交換体では 2.66(7)、③酸化剤との熱処理後は 2.46(8)であった。イオン交換に伴い一部の Ni 価数は増加し、熱処理によって Ni 価数が低下した。また、熱処理によってスピネル型構造への相転移も観察された。

これらの結果より、H₂CO₃ によるイオン交換は母体構造を保ちつつ速やかに進むことが明らかとなり、イオン交換により Ni が酸化されたことから熱処理条件を改善することで充電時の構造を再現できる可能性が示された。

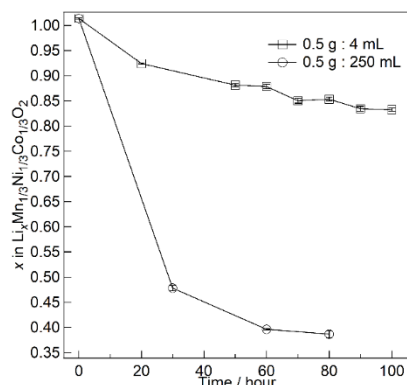


Fig1 Difference of ion-exchanging amounts by solid-liquid ratio

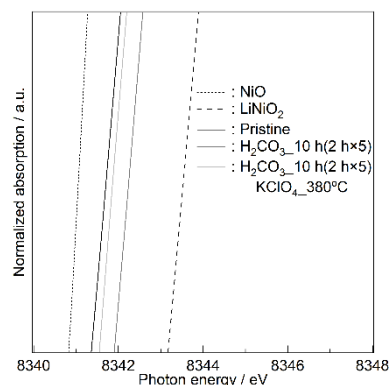


Fig2 Ni K-edge XANES spectra of several reference samples, LNCM samples, ion-exchange, heat treatment

6. 今後の課題

イオン交換により Ni が酸化されたことから、Li 脱離相のスピネル型への相転移を防ぐため、熱処理温度を抑えつつ、酸素分圧を高め酸化を促進するなど、熱処理条件を改善する方法、もしくは、もうひとつ化学的な処理を加えること、加えてイオン交換体の H₃O⁺ を除去することで充電時の構造を再現できる可能性が示され、それにより得られる試料群についても継続的に放射光 X 線による構造および価数状態の情報を収集し、データサイエンスによる電池の劣化挙動調査に繋げたい。

7. 参考文献

1) N. Ishida et al., *Journal of Power Sources* **319** (2016) 255-261.