



## 重点 M3・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, 康本航洋, 北嶋友樹, 相見晃久  
東京理科大学

キーワード：リチウム二次電池, 化学酸化, イオン交換, ハイスループット評価

### 1. 背景と研究目的

実験番号 2019P0106 の課題におけるリチウム二次電池正極材の化学酸化手法に関連し、結晶構造の異なる正極材についても同様の実験が進められるか確認すべく、本実験では各種酸によるスピネル型  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  のイオン交換能について評価した。(回折実験は実験番号 201905058 に記載)

### 2. 実験内容

スピネル型  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  (以下、LNMTO) は、原料に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  の粉末試料を用いた固相反応法により合成した。目的組成比で混合した試料(Li は揮発を考慮して 5% 過剰)を  $650^\circ\text{C}$ 、12 時間 (大気雰囲気下) で仮焼成、 $900^\circ\text{C}$ 、10 時間 ( $\text{O}_2$  雰囲気下) で本焼成した。イオン交換は、LNMTO 粉末 1 g を褐色瓶内で  $\text{HNO}_3$  0.5 L に浸漬させた。パラメータは浸漬時間、 $\text{HNO}_3$  濃度、 $\text{HNO}_3$  の交換回数とした。瓶内のイオン交換体は吸引濾過により回収し、超純水で洗浄したのち、室温下で減圧乾燥により付着水を除去した。結晶構造の評価は実験番号「201905058」で実施し、遷移金属の価数の評価は BL5S1 の X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定より求めた。

### 3. 結果および考察

固相合成後により得た物質の XANES 測定より、この時点での Ni および Mn の平均価数はほぼ  $2^+$  および  $4^+$  と推測された。

酸濃度、交換回数と浸漬時間を変化させることでスピネル型母体構造を保ちつつ Li 量の制御が可能であることが分かった。また、XAFS より Mn の価数変化は確認されず、Ni の価数のみ増加を確認できた。 $\text{Li}^+$  の脱離した電荷補償に  $\text{Ni}^{2+}$  の酸化反応が生じているものと考えられる。

今後、Li イオン交換体の作製限界の調査とともに充放電試験を実施し、Li 酸処理体との構造や価数などの比較評価を行いたい。

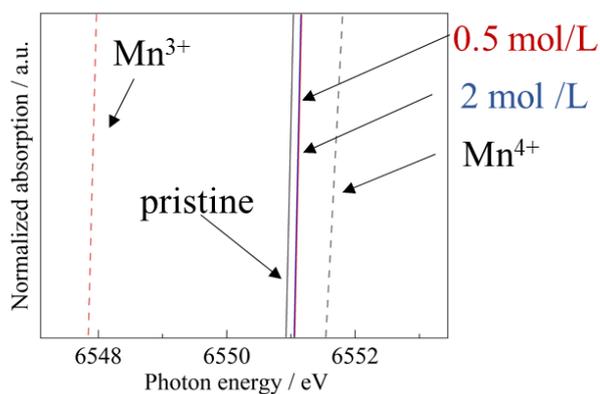


図 1. Mn K 吸収端 XANES スペクトル拡大図

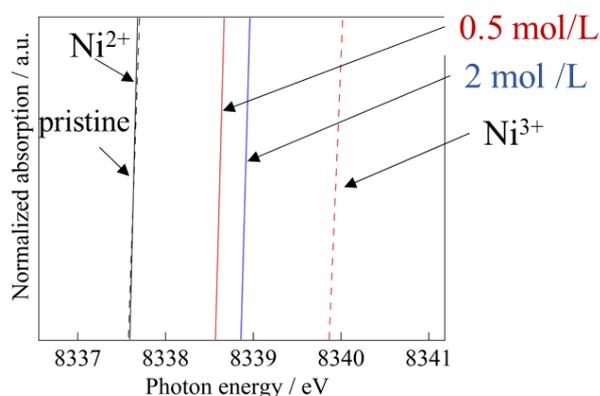


図 2. Ni K 吸収端 XANES スペクトル拡大図