



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：XAFS, ハイスループット評価、リチウム二次電池正極材

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、実験番号 2019P0106 では層状岩塩型、実験番号 201905058 および 201905059 ではスピネル型に対してイオン交換およびその後の乾燥あるいは熱処理による結晶構造と遷移金属価数の変化を BL5S1 (XAFS) および BL5S2 (XRD) により評価し、構造の安定性により最適な酸の種類があること、そして Ni および Ti を固溶させたスピネル型 LiMn_2O_4 では、イオン交換体の 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。このような結果と実際の充放電結果がリンクするか否かを確認するためには、従来型の *ex-situ* での XRD および XAFS 測定ができることも必要である。そこで、本実験では充放電試験で用いる CR2032 型電池を解体したあとの「正極が塗布された状態の集電体 (Al)」を、実験番号 2018P0104 で報告した治具に複数貼りつけて、XAFS の連続測定および解析が可能か否か確認することを目的とした。(実験番号 201906070 の XRD 実験と同じ試料で実施)

2. 実験内容

試料準備は実験番号 201906070 と同じである。実験番号 2019P0106 で用いている $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (LNCM) を正極活物質としてコインセルを作製し、充放電を繰り返したコインセルをグローブボックス内で解体し、集電体と正極材などの積層物をアセトニトリルで洗浄後、ポンチで 5mm φ に打ち抜いた。これを均等間隔にポリイミドテープへ貼りつけた。なお、試料自体が大気に触れることをできるだけ防ぐために、試料はポリイミドテープにより両面から挟み込むようにした (解体イメージは「実験番号 201906070」成果報告書 Fig1 を参照)。「実験番号 201906070」成果報告書 Fig.2 に示す治具を BL5S1 内に設置したのち、遠隔でテープを動かし、レーザー光と Web カメラを用いて測定位置を決定した。図 1 はレーザー光照射時の測定試料の写真である。これにより、同様の試料形態での複数試料群連続測定を可能にした。

3. 結果および考察

一例として、LNCM を 100 サイクル充放電を行った試料の結果を示す。のち、当該電池をグローブボックス中で解体し、セパレータを取り除いた集電体と正極活物質の積層体を 5mm φ に打ち抜き、ポリイミドテープにて挟み込んだ。図 2 は規格化した Mn の XAFS スペクトルである。Ni および Co を含めて充放電過程における価数変化を追うことができ、実験番号 201906070 の BL5S2 による回折実験と併せて、ポリイミドテープに正極材を封じ込めた状態での連続測定が可能であることを確認できた。



図 1 BL5S1 内での測定位置合わせ

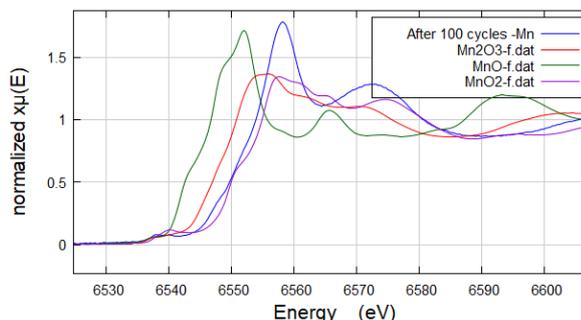


図 2 100 サイクル充放電後の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (LNCM) の XAFS スペクトル