



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。

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 Li_2CO_3 , NiO , Mn_2O_3 , 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°C 、12 時間 (大気雰囲気下) で仮焼成、 900°C 、10 時間 (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 HNO_3 0.5 L に浸漬させた。パラメータは浸漬時間、 HNO_3 濃度、 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 BL5S2 から得られる X 線回折パターンを用いて Rietveld 解析により行った。粒子サイズおよび形状は電界放出型走査電子顕微鏡を用いて評価し、組成分析は高周波プラズマ発光分光分析 (ICP) より求めた。

3. 結果および考察

合成したイオン交換前の LNMTO は 5% 程度の岩塩型 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ($Fm\bar{3}m$)) を含む、スピネル型相 ($Fd\bar{3}m$) であった。ICP より $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{1.29}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_4$ と導かれ、ほぼ仕込み組成通りの試料であった。酸処理後に回収されたイオン交換体の XRD パターンより結晶構造の変化は確認されず、格子定数の変化のみが確認された。Fig.1 は酸浸漬時間に対するイオン交換体の Li 量を示す。なお、括弧内は 1 回の浸漬時間を意味する。 HNO_3 の濃度と Li 脱離量の間には相関がみられた。すなわち、0.5 mol/L HNO_3 を使用した場合は、交換回数の増加や浸漬時間をのばしても Li 脱離量 20% 程度である一方、2 mol/L HNO_3 を使用した場合は Li 脱離量 33% まで向上した。これは、Li 脱離とプロトン挿入に平衡が成り立っており、濃度を濃くしたことによってプロトン挿入反応が促進され、Li 脱離量が増加したと考えられる。Fig. 2 は Li 組成と格子定数の関係を示す。Li の脱離に伴い格子定数の減少がみられた。これは Li^+ と H^+ のイオン半径の差によるものと考えられる。

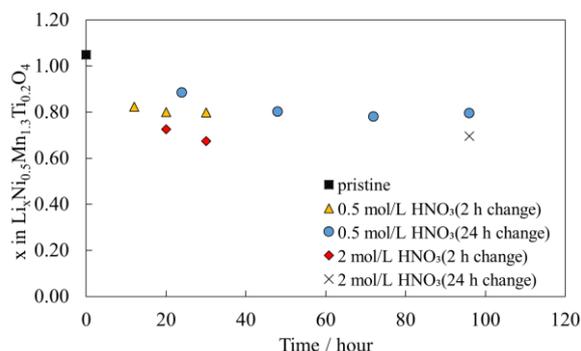


Figure 1. Correlation of acid soaking time and Li amount of ionic exchanger

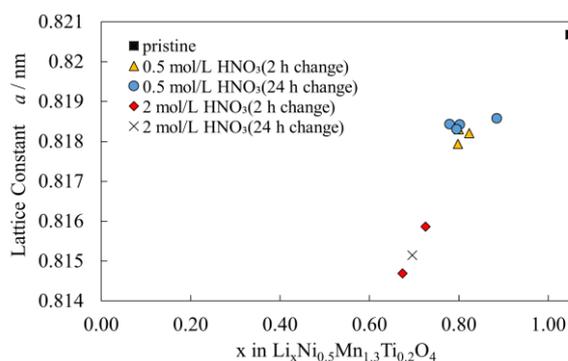


Figure 2. Correlation of Li amount of ionic exchanger and lattice constant (a-axis)