



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、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、X 線回折の連続測定および解析が可能か否か確認した。

2. 実験内容

一例として、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 5 mm 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。ここまでの流れを Fig.1 に示した。Fig.2 に示す実験番号 2018P0104 で報告した治具を BL5S2 内に設置し、遠隔でテープを動かし、本来、チューブのセンタリングに用いる Web カメラを用いて測定位置を決定した。測定中は常に治具を $\pm 10^\circ$ の範囲で揺動させながら X 線回折測定を実施した。

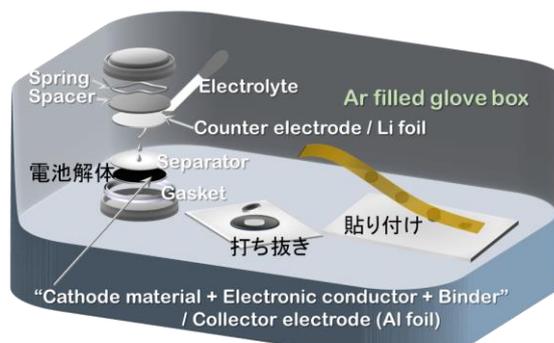


Fig.1 コインセル解体イメージ



Fig.2 放射光 XRD 測定治具

3. 結果および考察

Fig.3 は 100 サイクル充放電させた LNCM をリンデマントチューブに充填してして得られた X 線回折パターン (Fig.3 下) と、Fig.2 の治具を用いて集電体ごと測定して得られた X 線回折パターン (Fig.3 上) を示す。

治具を用いた場合には集電体である Al の回折も確認され、Al の回折位置を削除し、ポリイミドテープの実測データをもとにバックグラウンド処理をすることで構造精密化を進められることを確認した。

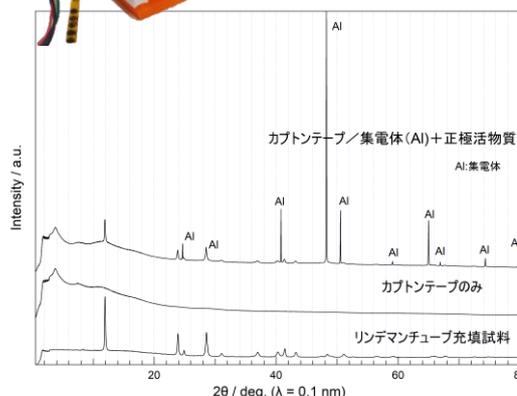


Fig.3 LNCM100 サイクル後の放射光 XRD パターン
上：ポリイミドテープ/集電体+活物質など
中：ポリイミドテープ, 下：従来法