



## 「(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, 北嶋友樹, 岡 直哉, 相見晃久  
東京理科大学

キーワード：電池材料, 多元系, ハイスループット実験

### 1. 背景と研究目的

リチウム二次電池における正極材の探索は多様な結晶構造および組成で進められている。「重点 M3」におけるハイスループット実験課題として、【実験番号：202003033】および【実験番号：202003034】で示した多元系スピネル型酸化物の化学酸化最適化への試みのほかに、正極材への応用に向けた多元系層状岩塩型酸化物の探索を進めている。これまでに、遷移金属サイトに Ti を 5~10% 置換した  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{TiO}_2$  の詳細な反応図の構築と容量・サイクル特性の両方でベターな性能を持つ物質を調査<sup>[1,2]</sup>しており、本課題ではデータセットの一部として  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_y)_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0.1$ ) の一部について XAFS 測定を実施し、Ni および Fe 置換に伴う、遷移金属価数を評価した。

### 2. 実験内容

$\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_y)_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0.1$ ) の粉末試料群の前駆体は静電噴霧堆積法により作製した。

<sup>[2]</sup> 酸素雰囲気中 800 °C で熱処理した粉末試料の Ni および Co の状態を 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

当該材料系では  $\text{LiCo}^{3+}\text{O}_2$  の Co を Ni, Fe および Ti で置換したものとして記述される。すなわち、遷移金属イオンの平均価数は理想的には 3+ となる。置換された Ti は 4+, Fe は 3+ で固定されると推測しており、Ni の一部が 2+ になることで電荷補償すると予想していた。本課題の XANES 測定より、Co の価数は組成によらずほぼ 3+ であった。一方 Ni は一部 2+ が混合された状態であることが分かった。しかし得られた Ni<sup>2+</sup> の量は、Ti<sup>4+</sup> の導入による電荷補償から予想される量と合致せず、酸素欠損やカチオンの不定比等の欠陥の存在が示唆された。このような欠陥は正極特性に大きく影響すると考えられるため、回折実験なども含めて今後も継続して検討していく。今回の実験では、課題番号 202004081 から推測されるカチオンミキシング量との相関を見出すことが困難であった。

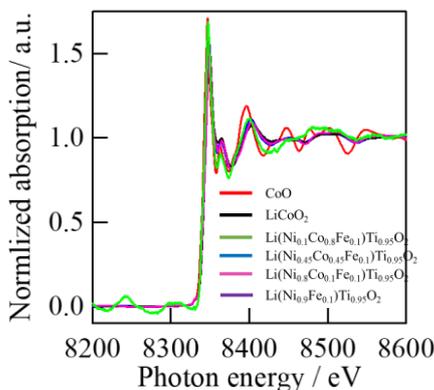


図 1. Co K 吸収端 XANES スペクトル拡大図

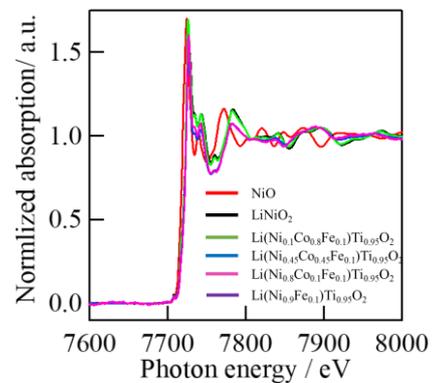


図 2. Ni K 吸収端 XANES スペクトル拡大図