



「(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, 化学酸化, ハイスループット実験

1. 背景と研究目的

リチウムイオン二次電池の経年や充放電に伴う正極の結晶構造や化学種の変化を観察することは劣化を評価するうえで重要になるため、放射光を用いた in-situ 観察や充放電を行った電池を解体して取り出した正極の ex-situ 観察が行われている。関連して、 Na_2BF_4 を用いた化学酸化処理により、電池を組まずとも正極の充電状態を再現したという報告もある。この方法は電池作製を伴う in-situ や ex-situ 観察と異なり結着材や導電助剤等の添加を行わない利点がある一方で、 Na_2BF_4 が不安定かつ強力な酸化剤であるためにグローブボックスでの作業が必須になるなど扱いが難しい。そこで比較的安全な試薬を用いた簡便な化学酸化処理法を確立すれば、電池の劣化挙動を研究する有力な手法になると考え、本研究では高電位正極材として知られるスピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ を一般的な酸溶液により処理した際の結晶構造と遷移金属価数状態を XAFS により評価した。

2. 実験内容

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ の合成は固相反応法により行った。作製した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ 0.5 g に対し、酸溶液 250 mL の固液比で浸漬させた。酸溶液として、2 mol/L の HCl、 H_2SO_4 および HNO_3 を用いた。酸溶液は 24 時間ごとに交換を行った。酸処理後の試料は超純水で洗浄後、減圧乾燥を行った。試料の組成分析は誘導結合プラズマ原子発光分析、遷移金属イオンの価数評価は XAFS スペクトル分析により行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に未処理体と HCl、 H_2SO_4 および HNO_3 で 5 日間酸処理を行った試料の Ni 吸収端付近の XANES スペクトルを示す。未処理体の Ni の価数はほぼ $2+$ で、酸処理を行うことで Ni の平均価数の増加が確認された。 H_2SO_4 で処理した場合の価数変化が特に大きかった。Mn は未処理体の状態ではほぼ $4+$ で、酸処理による価数変化は見られなかった。また、組成分析により求めた酸処理による Li の脱離量は H_2SO_4 が最も大きかった。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ は充放電の際、 $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ が酸化還元種となること知られており、今回得られた酸処理による価数変化は定性的にはそれに合致している。しかし組成分析より求めた酸処理による Li^+ の脱離量から予想される Ni の平均価数は実測値と一致しておらず、化学酸化以外の機構による Li の脱離も同時に生じていることが示唆された。

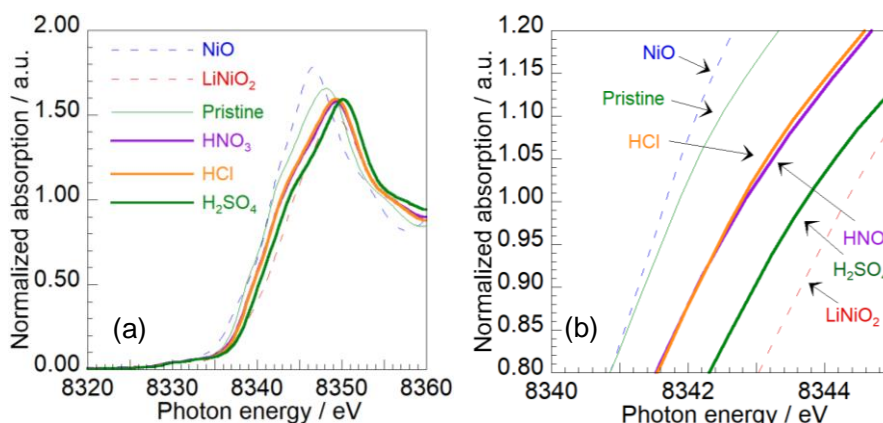


Fig.1 未処理および5日間酸処理を行った $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ の Ni の XANES スペクトル(a)と拡大図(b)