



「(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 2020040815S2-805S1

1. 背景と研究目的

「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, 3034, 5005, 5006】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物の探索を化学酸化のための対象材料として取り扱っている【実験番号：202004080, 4081】。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^{[1,2]}}しており、【実験番号：202004080, 4081】では $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_y)_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0.1$) の XRD および XAFS データよりカチオンミキシング等の構造変化を観察した。このとき、明確な相関を導くことができなかった。今回、Ni, Co のほかに Fe も測定対象に加え、改めて XAFS 測定を実施し、【実験番号：202004081】で得られた構造精密化結果と併せた考察を試みた。

2. 実験内容

今回、前回作製した試料群から、層状岩塩型構造の単層領域であり、かつ、 $0.4 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.2$ および Ni/Co=1 の条件を満たす $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_y)_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ の粉末試料をピックアップした。なお、これらは静電噴霧堆積法により作製したもので^[2]、酸素雰囲気中 800 °C で熱処理した粉末試料の Ni, Co および Fe の価数状態を BL5S1 の X 線吸収微細構造(XAFS)測定より求めた。価数算出には Athena^[3]を用いた。

3. 結果および考察

【実験番号：202004080】でも述べたように、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。【実験番号：202004081】で得られた結晶学情報から算出されたカチオンミキシング率は Fe 固容量の増加に伴い、1% から 4% 程度の増加がみられた。Table 1 は、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_y)_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($0.4 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.2$) の Li サイト占有率、Li サイト体積、および Ni, Co, Fe の価数を示す。Li1 サイト体積変化 Li サイトに Fe^{2+} が入るためと思われる。Fe 置換量の増加に伴う Co および Fe の価数変化はほとんど無視された。結果、 Ti^{4+} の固溶による遷移金属サイトの電荷補償は Ni イオンの還元でカバーされることが分かった。

Table 1 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_y)_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ の Li サイト占有率、Li1 サイト体積および Ni, Co, Fe の価数

Chemical composition	Li Site Occu.	Li1 site Volume ($\times 10^{-3}\text{nm}$)	Average Valence		
			Ni	Co	Fe
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	0.98	99.38	2.96	2.97	-
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.1})_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	0.95	99.96	2.9	3	3
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.2})_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	1.05	100.87	2.87	3	2.98

参考文献

- [1] K. FUJIMOTO, K. IKEZAWA and S. ITO, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **12**(5) (2011) 054203.
- [2] K. Fujimoto et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1425** (2012) mrsf11-1425-uu04-06.
- [3] B. Ravela and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537–541 (2005).