



「(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

電池材料の充放電過程における構造変化観察として、電気化学反応に依存せず化学酸化反応によって現象を代替させる方法が検討されている。本研究課題では、「重点 M3」におけるハイスループット実験を確立する流れのひとつとして、リチウム二次電池正極材の化学酸化による構造変化観察の効率化を検討している。強力な酸化剤である NO_2BF_4 を用いず、身近な酸溶液での化学酸化処理が可能か否かを粉末 XRD から評価した。

2. 実験内容

固相合成法により作製されたスピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ は、粉体 1 g に対して 2 mol/L 硝酸 0.5 L とする固液比で浸漬させ、浸漬時間ごとの構造変化を観察した。なお、酸溶液の交換は 1 日おき (24 時間おき) とした。

3. 結果および考察

Fig.1 は 2 mol/L 硝酸の浸漬時間に対する構造変化を示す。硝酸の浸漬時間が増加することで、格子定数が減少することを確認した。この格子定数の減少は以下の 2 つの現象が推測される。

ひとつめは「構造中の Li^+ が H^+ にイオン交換」、ふたつめは「スピネル型結晶構造を構成する遷移金属の酸化数が大きくなっている」である。前者は純粋なイオン交換であり、酸化数の増減を伴わない。一方で後者は化学酸化の進行が予測される。

前者は酸化還元が進行しないため、XANES 領域における遷移金属の価数変化によるエネルギーシフトは観測されず、対して後者は価数増大による高エネルギー側へのシフトが予想される。

それらを BL5S1 (XAFS) 【実験番号：202003033】の結果と照らし合わせることで本反応の詳細を調べることとした。

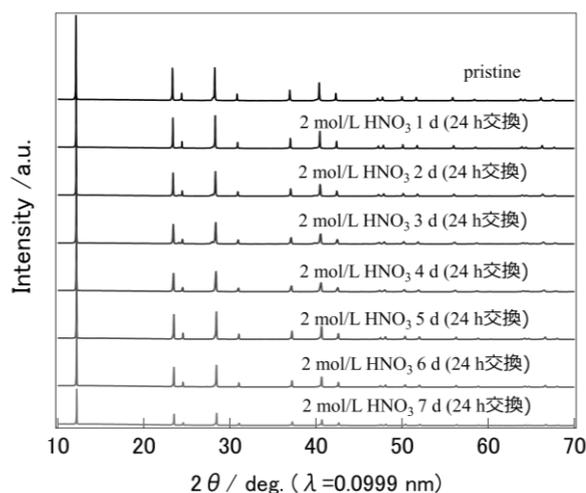


Fig.1 固相合成法により作製されたスピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ およびこの酸処理後の放射光 XRD パターン