



## 「(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、 $\text{Na}_2\text{BF}_4$  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、 $\text{Na}_2\text{BF}_4$  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を放射光 X 線回折測定により評価した。

### 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、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  および  $\text{HNO}_3$  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、結晶構造は放射光 X 線回折測定データに対し Rietveld 解析を行うことで評価した。

### 3. 結果および考察

Fig.1 に未処理体と、 $\text{HNO}_3$ 、HCl および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で 5 日間処理を行った試料の放射光 X 線回折パターンを示す。未処理体および酸処理体のパターンに大きな変化は見られず、酸処理によっても母体の骨格にほぼ変化がないことが確認された。また組成分析の結果から、酸処理による Li 脱離量と格子定数の減少量に相関がみられた。Rietveld 解析の結果より、 $\text{HNO}_3$  および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  により 5 日間処理を行った場合は、未処理体と比較して遷移金属イオンを中心とする八面体の体積の減少がみられた。酸種による比較を行うと、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  は  $\text{HNO}_3$  よりも Li 脱離量、格子定数の減少量、八面体体積の減少量ともに大きかった。これは酸処理により遷移金属イオンが酸化されたため、格子定数が減少したことに起因すると考えられる。XANES スペクトル測定 [実験番号 202005005] から得られた酸処理に伴う Ni 価数変化もこの結果を支持しており、本系において酸処理による化学酸化が行われたことが強く示唆された。対して HCl を用いて酸処理を行った場合、Li の脱離にともなう格子定数の減少は見られたものの、遷移金属八面体体積はむしろ上昇した。このことから、HCl を用いた場合は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  や  $\text{HNO}_3$  とは異なる機構で Li 脱離が行われている可能性が示唆された。

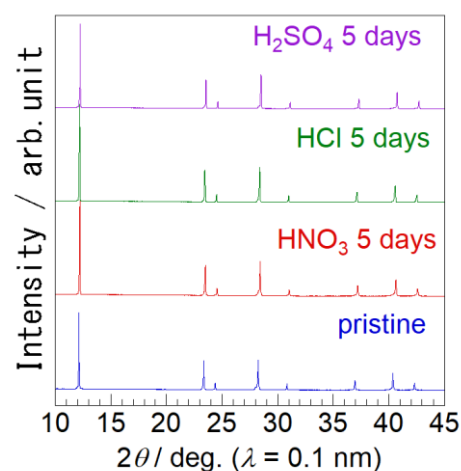


Fig.1 未処理および 5 日間酸処理を行った  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  の放射光 X 線回折パターン