



リチウムイオン二次電池正極材の化学酸化挙動

藤本 憲次郎¹, 山西 裕太¹, 相見 晃久¹¹ 東京理科大学

キーワード：リチウムイオン二次電池正極材，スピネル，化学酸化

1. 背景と研究目的

電池の充放電過程の結晶構造評価として、*in-situ* および *ex-situ* XRD を用いるほかに、化学酸化による充電状態の再現を取り組む例が報告されている。我々はスピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ に対して酸溶液を用いた化学酸化を試みてきた。固相合成により作製 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ に $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ に 10 日間浸漬したところ、約 53% の化学的脱離が確認されました、放射光 XRD と XAFS 測定で得られた情報から、化学的酸化反応に伴う脱リチウム化が予測された¹⁾。電池材料の性能向上のためには、比表面積の向上などを見据えた合成法の見直しも重要な課題の一つである。我々はこれまでに粉体の微粒子化を進め、溶液プロセスの一つである静電噴霧堆積法により、結晶子サイズは固相法の 100 nm 以上に対し 22 nm、比表面積は $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ から $7 \text{ m}^2/\text{g}$ へ向上したことを報告した²⁾。本課題では微粒子化した試料の化学酸化、そして得られた試料の価数変化について XAFS により評価することを目的とした。

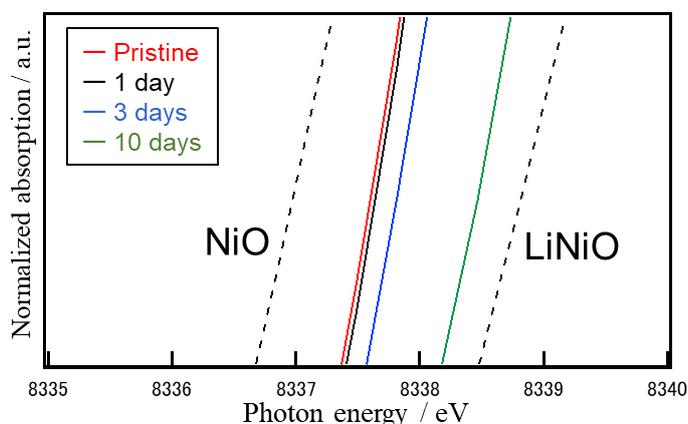
2. 実験内容

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ 微粒子は、硝酸塩やスラリーを原料とした上述の静電噴霧堆積法を用い、作製した前駆体粉末を 12 mm ϕ のペレット状に 100 MPa で一軸加圧成型をし、 O_2 雰囲気下 ($0.150 \text{ dm}^3/\text{min}$)、973 K で 3 時間焼成し、pristine 試料とした。放射光 XRD (BL5S2) では、スピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ ($Fd-3m$)、層状岩塩型 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ($R-3m$) および岩塩型 LiNiO ($Fm-3m$) の 3 相を含み、質量分率は $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$: $\text{LiNiO} = 0.9407$: 0.0532 : 0.0061 となった。この試料 0.5 g に対し $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ 0.250 dm^3 を褐色瓶に入れ攪拌し 24 h 毎に酸交換を行ったものを XAFS により評価した。

3. 結果および考察

酸浸漬時間に対する Li 組成の変化量は 240 時間経過で最大 60% の Li 脱離となる一方、Ti 成分の溶出も 30% ほど見られた。一方、酸処理に伴い結晶構造は維持しつつも格子定数の減少が見られ、これは Li 脱離によるものと考えられた。

Fig.1 は $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ で酸処理した試料の Ni K 吸収端 XANES スペクトルの拡大図を示す。Mn K 吸収端では酸処理体においても価数の変化は確認できなかったが、Ni K 吸収端では酸処理時間に伴い、Ni の価数が上昇することが確認された。結晶構造との相関より、Li 脱離が Ni の電荷補償をもたらしたことが分かった。



参考文献

- 1) K. Fujimoto *et al.*, *J. Solid State Chem.* **302** (2021) 122366.
- 2) K. Fujimoto *et al.*, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **63** (7) (2016) 679-683.