



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, 山西 裕太, 相見 晃久
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、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り、これまでに同組成粉末の微粒子化を進め、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ている²⁾。本課題は 202203013（課題名は同じ）に引き続き微粒子化した試料に対して「異なる濃度」あるいは「異なる種類」の酸溶液での化学酸化、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

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ 微粒子の作製方法は課題番号 202203013 と同じである。静電噴霧堆積法により作製した粉末を 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 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$: LiNiO = 0.9407: 0.0532: 0.0061 であることを確認している。この試料 0.5 g に対し課題番号 202203013 では $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ 0.250 dm^3 を用いたが、本課題では 0.5 および $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ 0.250 dm^3 および 4 ppm 程度のオゾン水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

課題番号 202203013 では $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ の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。この挙動は 0.5 および $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ においても同様であり、構造精密化の詳細は課題番号 202205029（同実験名）で触れるが構造変化は示さず、それぞれ 40% および 53% の Li 脱離を示した。また、Ti 成分の溶出も 16% および 21% 確認され、酸濃度による Li 脱離量と構成元素の溶出は傾向がみられた。なお、XANES スペクトルは、前回の実験と同様に Mn 価数における変化は見られず、Ni の価数上昇は確認され、その上昇の程度は HNO_3 の濃度に依存していることも分かった。

なお、構成元素の溶出の対策として、異なる酸溶液の試験としてオゾン水についても同様の実験を行ったところ、Li 脱離量は 11% 程度を示す一方、Mn 価数および Ni 価数の変化は観察されなかった。なお、補足として超純水による同実験では Li 脱離量はほぼ皆無であった。

4. 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.