



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ている²⁾。本課題は 202203013 および 202205010（課題名は同じ）の引き続き微粒子化した試料に対して「異なる種類」あるいは「異なる濃度」の酸溶液での化学酸化を試み、得られた試料の結晶構造変化の観察を目的とした。

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 0.5、1 および $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ 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結晶構造評価試料とした。

3. 結果および考察

酸溶液として $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ を用いた場合、Li 組成の変化量は 240 時間経過で最大 60 %、Ti 成分の溶出量も 30% ほど、そして濃度が薄くなると Li 脱離量も Ti 溶出量も低下した。放射光 XRD パターンによるリートベルト解析より、上述のような Li および Ti 組成変化であっても結晶相の変化はみられず、酸濃度が高いほど格子定数減少率の浸漬時間依存性も大きいことが分かった。また、浸漬時間の増加に伴い Bond Valance Sum が増加し金属八面体体積が減少すること、そして課題番号 202203013 および 202205010 の XANES スペクトルより、 HNO_3 処理による Ni イオンの価数増によるイオン半径の減少が格子定数変化に寄与していることも確認できた。

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.