



低温合成した $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の電子状態解析

Chorong Kim, 松井雅樹

北海道大学大学院理学研究院化学部門

キーワード：層状正極，低温合成，遷移金属，酸化状態

1. 背景と研究目的

リチウムイオン電池の製造プロセスにおいて排出される CO_2 は、正極活物質の合成による CO_2 排出が最も高いと言われている。我々のグループでは、ハイドロフラックス法により層状正極活物質を低温かつ短時間で合成するプロセスを提案している[1]。本研究では、ハイドロフラックス法により合成した $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) について XAFS 測定を行い、合成温度と各遷移金属の酸化状態との関係について調査を行った。

2. 実験内容

NMC111 の合成はハイドロフラックス法により実施した。出発原料に共沈法によって合成した $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ を使用し、遷移金属 1 に対して、1.5 当量の $\text{LiOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 、0.5 当量の NaOH を加え、加湿酸素フロー下で 20 時間焼成を行った。酸素の加湿には 80°C の水を用いることで、雰囲気中の 50% のガスが水蒸気となり、水を含んだフラックスの形成を促進する。焼成温度については、 $300, 500, 700^\circ\text{C}$ の 3 水準について検討を実施した。得られた試料は、水を含むエタノールで洗浄し、余分なアルカリ水酸化物を除去した。得られた試料は、BN 粉末で希釈した後にペレット整形し、アルミラミネートに封止した上で XAFS 測定のサンプルとして使用した。

3. 結果および考察

Figure 1 に Ni K-edge, Mn K-edge, Co K-edge の XANES スペクトルを示す。Ni については、 $300, 500^\circ\text{C}$ で合成した試料に対して、 700°C で合成した試料の吸収端が高エネルギー側にシフトしている。一方、Mn, Co の XANES スペクトルの合成温度による変化は小さく、酸化状態の顕著な変化は観測されなかった。この結果は、低温で合成した場合は Ni が部分的に相分離し、岩塩型構造の $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ドメインが生成している事を示唆している。今後、より詳細な局所構造解析を行うことで、反応機構を明らかにしていく。

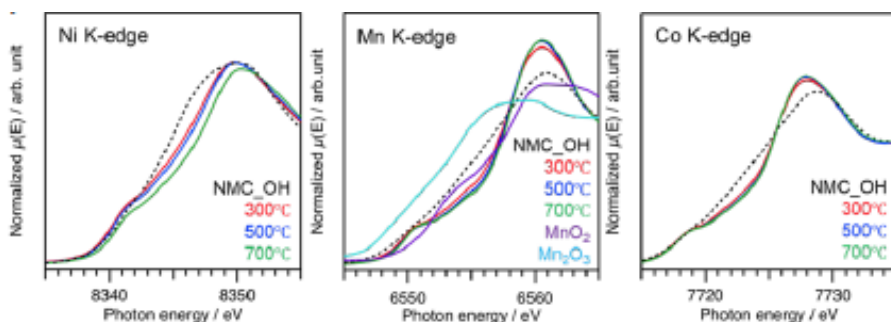


Fig. 1 Ni K-edge, Mn K-edge, Co K-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

1. R. Maeda, R. Nakanishi, M. Mizuhata, and M. Matsui, *Inorg. Chem.* **62**, 18830 (2023).