実験番号：202303021（1 シフト）　　BL5S1

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 $LiNi_{0.5}Mn_{1.3}Ti_{0.2}O_4$ 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した $LiNi_{0.5}Mn_{1.3}Ti_{0.2}O_4$ を 2 mol/dm^3 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 m^2/g から 7 m^2/g へ向上したことを報告している [2)]。本課題は 202203013、202205010（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

$LiNi_{0.5}Mn_{1.3}Ti_{0.2}O_4$ 微粒子の作製方法および粒子性状については課題番号 202203013、202205010 と同じである。この試料 0.5 g に対し課題番号 202203013 では 2 mol/dm^3 HNO_3 0.250 dm^3 を用いたが、課題番号 202205010 では 0.5 および 1 mol/dm^3 HNO_3 0.250 dm^3　および 4 ppm 程度のオゾン水を用いていたが、本課題ではペルオキソ二硫酸アンモニウム $(NH_4)_2S_2O_8$ 0.250 dm^3 を三角フラスコに入れ攪拌し、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

K_xMnO_2 に対して $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液を用いることで Mn を溶解させることなく酸化することに成功したという報告 [3)] があり、本研究では酸化剤の新たな選択肢として期待した。今実験では、新規酸化剤として 1 mol/dm^3 および 2 mol/dm^3 $(NH_4)_2S_2O_8$ を用いた酸処理を行いたところ、HNO_3 処理の時の大きな問題点であった構造中の遷移金属の溶出が大幅に改善（2%程度の溶出に抑制）することを確認できた。Li の脱離量は 20~22%であった。図は 1 および 2 mol/dm^3 $(NH_4)_2S_2O_8$ で酸処理した試料の Mn および Ni の K 吸収端 XANES スペクトルを示したものである。これまでに実施した希硝酸の場合、Mn の価数変化はなく、Ni の酸化が確認できたが、$(NH_4)_2S_2O_8$ での酸処理では Mn と Ni の両方において価数変化はほとんど観察されず、結果として当該材料系においては化学酸化剤として不向きであることが示された。

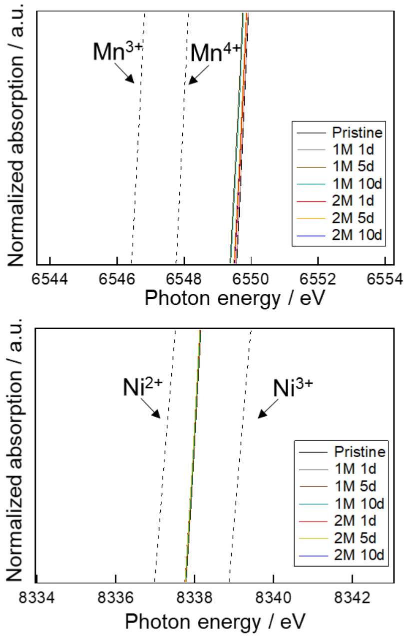

図　1 および 2 mol/L $(NH_4)_2S_2O_8$ で酸処理した試料の Mn および Ni の K 吸収端 XANES スペクトル

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.
3) H. Yano *et al.*, *Cryst. Growth Des.* (2022), **22**, 625−632.