



リチウムイオン二次電池正極材の化学酸化挙動(2)

藤本 憲次郎, 山西 裕太
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

本課題では電池正極材の充放電過程における結晶構造評価試料として、電気化学的処理ではなく化学酸化処理を試みてきた。これまでにスピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ に対して固相合成法および静電噴霧堆積法により比表面積が異なる粉体 (固相法 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、静電噴霧堆積法 $7 \text{ m}^2/\text{g}$) を作製し前者では $2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ HNO_3 が化学酸化剤として望ましいことを示してきた¹⁾が、結晶子サイズや結晶性が異なると化学酸化処理をしても結果が一致しない。これまでに硝酸、塩酸、オゾン水など酸性度の異なる酸溶液を試みたが、本課題ではペルオキソ二硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.250 dm^3 を用い、浸漬温度によるスピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ の金属溶出挙動と遷移金属の価数変化を観察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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.250 dm^3 を三角フラスコに入れ攪拌し、24 h 毎に最大で 10 日間酸交換を行ったものを評価試料とした。なお、前回 (課題番号 202303021) の報告において、室温での浸漬処理では Mn と Ni の両方において価数変化はほとんど観察されなかったことから、今回は 60°C 環境において $1 \text{ mol}/\text{L}$ - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 40°C 環境において $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ に浸漬させることとした。

3. 結果および考察

図 1 は 60°C 環境下で $1 \text{ mol}/\text{L}$ - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ に浸漬させた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ 微粒の XANES スペクトルである。室温下での浸漬に比べ、Ni イオンにわずかな酸化が確認された。Li 溶出量が 93% に達する一方で Ni および Ti の溶解溶出量も 20~60% を示し、化学酸化以前に試料溶解が進んでいる状況であった。 40°C 環境下で $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ に浸漬させた場合、室温による浸漬処理と同等の結果を示し、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ に浸漬させる場合には濃度と浸漬温度を厳密に制御させる必要があることが分かった。また一方で 60°C 環境下では Ni の価数変化も確認できたことから、結晶性が高い固相法で得られる $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ 粉体への適用も今後の課題となった。

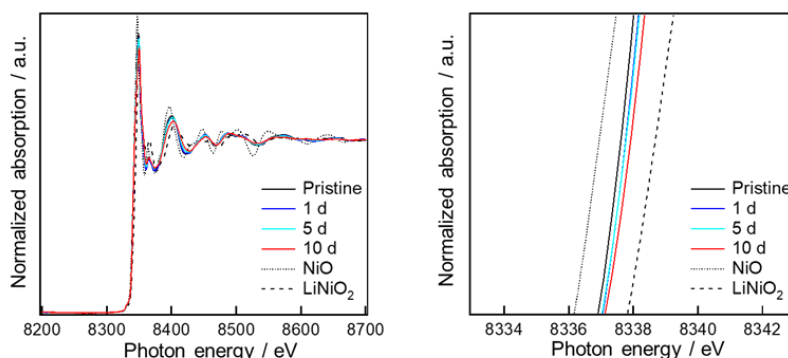


図 1 60°C 、 $1 \text{ mol}/\text{L}$ - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 処理した試料の Ni K 吸収端 XANES スペクトル

参考文献

- 1) K. Fujimoto *et al.*, *J. Solid State Chem.* **302** (2021) 122366.