

二次電池を対象とするチタン酸化物の大量合成に向けた合成法の開拓

坂尾光正

1 目的

チタン酸化物は、炭素材料と比べ高い安全性を有していることからリチウム電池用負極材料に採用され実用化に至っている。ホランダイト型チタン酸化物は一次元トンネル構造を有しており(図1)、トンネル内の K イオンを除去することで Li イオンの吸蔵が可能になり、既存の蓄電池と同等の充放電容量を示すことが明らかにされてきた¹⁾。K イオンを除去した空孔にその他のカチオンを挿入することで次世代二次電池の負極材料となることが期待できるが、K イオンの脱離には塩酸や王水といった強酸が用いられるため、試料が一部溶解して収率が低くなることが問題である。そこで本研究では簡便かつ高収率な K 脱離手法を開発することを目的とし、得られた試料について Li や Mg をキャリアイオンとした負極特性評価を行った。

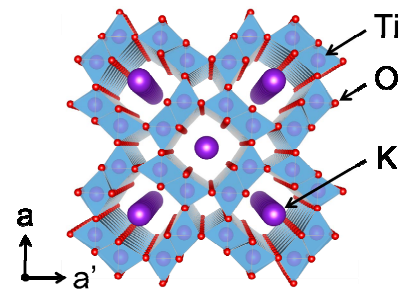


図1 ホランダイト型 K_xTiO_2 の結晶構造

2 実験方法

K_2CO_3 と TiO_2 を所定の比に秤量し湿式混合後、 $1100^\circ C$ で 8 時間、 Ar/H_2 気流中で焼成することでホランダイト構造をもつ K_xTiO_2 を合成した。これを王水で $80^\circ C$ 、6 時間、400 rpm で攪拌処理することで K の除去を行った。濾別し乾燥して得られた試料は XRD、SEM-EDX で評価した。Li 二次電池負極特性は作用極を活物質、導電材、結着材を重量比で 10:5:1(mg)に混合・プレス成型して作製し、対極には Li 箔を用いた。Mg 二次電池負極特性は活物質、導電材、結着材を重量比で 10:5:1(mg)に混合・プレス成型したものを正極、Mg 箔を負極、Ag 線を参照極とした三極式セルとして評価した。0.3 M $[Mg(G4)](TFSA)_2/PYR_{13}(TFSA)$ を電解液として用い測定した²⁾。ホランダイト型 TiO_2 の高収率化に向けて、 K_xTiO_2 の合成は $800^\circ C$ から $1000^\circ C$ で 2 時間の焼成を実施、過酸化水素による K 脱離を室温、400 rpm の攪拌で 2 日間と 7 日間の条件で実施した。

3 結果と考察

K_xTiO_2 の合成において $800^\circ C$ から $1000^\circ C$ 、2 時間の焼成条件では K_xTiO_2 の単一試料が得られなかった。粒子径の低減により構造内のトンネル距離が短縮され、K 脱離に有利になることを期待したが固相法において低温での単一試料の合成は難しいことが示唆された。王水処理前後の試料において XRD の結果はホランダイト構造の単一相に帰属され、EDX から見積もった組成は処理前 $K_{0.18}TiO_2$ 、処理後 $K_{0.06}TiO_2$ であった。図2に $K_{0.06}TiO_2$ の Li 二次電池負極評価の結果を示す。K 残留量の違いにより充放電容量は異なるが既報と同様の多段的な曲線を示していることから、Li イオンの挿入・脱離が示唆された。図3に Mg 二次電池負極評価の結果を示す。初期充放電は可逆的であるものの容量が少なく、電流密度を下げることで 4 サイクル以降 150 mAh/g の容量で可逆的な充放電特性を示した。また、Li イオンの挿入脱離に伴う電圧変化¹⁾と類似の電位変化であることから Mg 二次電池負極として作動したと考えられる。図4に過酸化水素による K 脱離処理前後の試料の X 線回折パターンを示す。ホランダイト構造に帰属される回折パターンが観測され強度比は既報¹⁾と同様に K 量に依存して変化

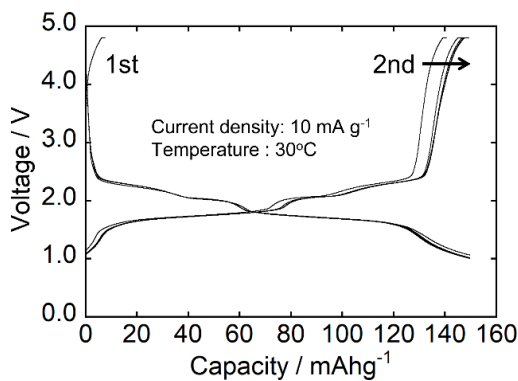


図2 $K_{0.06}TiO_2$ の Li 電池電極特性

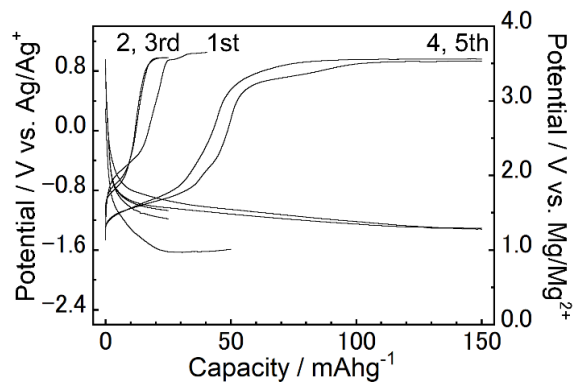


図3 $K_{0.06}TiO_2$ の Mg 電池電極特性

した。過酸化水素処理後の K 残存量は 2 日間処理が $K_{0.04}TiO_2$ 組成、7 日間処理が $K_{0.05}TiO_2$ であり大きな違いは見られなかった。どちらも約 65%の収率を示した。これまで王水処理された試料の収率 20%~30%と比較すると過酸化水素処理が優れた K 脱離方法であることが判明した。

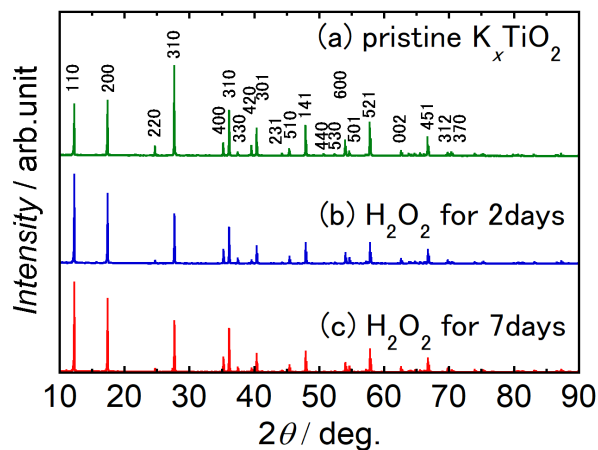


図4 過酸化水素処理前後の X 線回折パターン (a)処理前, (b)処理 2 日後, (c)処理 7 日後

4 結論

K を脱離したホランダイト型チタン酸化物は Mg 二次電池負極として機能することがわかった。過酸化水素による K 脱離が可能であり、王水で処理を行ったものと比べて収率が 2 倍以上に向上した。

謝辞

本研究の負極特性評価は産業技術総合研究所 電池技術研究部門で実施された。協力いただいた石田直哉氏、窪田啓吾氏、マセセタイタス氏に謝意を表す。

参考文献

- 1) M. Sakao, N. Kijima, J. Akimoto, T. Okutani, Solid State Ionics., 243 (2013) 22–29.
- 2) T. Mandai, K. Tatesaka, K. Soh, H. Masu, A. Choudhary, Y. Tateyama, R. Ise, H. Imai, T. Takeguchi, K. Kanamura, Phys. Chem. Chem. Phys., 21 (2019) 12100.

(問合せ先 坂尾光正)