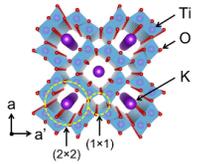


二次電池を対象とする チタン酸化物の大量合成に向けた合成法の開拓

Mitsumasa Sakao 1 (Hyogo Prefectural Institute of Technology 1), Naoya Ishida 2, Keigo Kubota 2, Titus Masese 2 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology 2)

1. 研究の目的

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、トンネル内に存在する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。Kイオンを除去した空隙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のが問題である。そこで本研究ではKまたはMgをキャリアイオンとしたホランダイト型TiO₂の負極特性を明らかにすること、および簡便かつ高収率なK脱離手法を開発することを目的とした。



2. 実験方法

ホランダイトK_xTiO₂の合成

K₂CO₃とTiO₂を所定比に混合
 焼成温度：800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C
 焼成時間：2h, 3h, 8h
 雰囲気：Ar/H₂(5%)

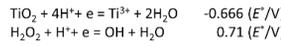
試料評価方法

- 粉末X線回折 (XRD)
- 精密化: Rietveld解析
- エネルギー分散型X線分光法 (EDX)
- 波長分散型X線分光法 (WDX)
- 充放電特性評価

K脱離処理

溶液: 王水
 処理温度: 80°C
 処理時間: 6h
 攪拌速度: 400rpm

溶液: 過酸化水素(H₂O₂)
 処理温度: 室温, 80°C
 処理時間: (室温) 48h, 168h
 (80°C) 1h, 3h, 5h
 攪拌速度: (80°C) 400rpm



H₂O₂にてTiを4価に酸化することでKの脱離を図る

3.3. 溶液処理における収率と金属組成および格子定数

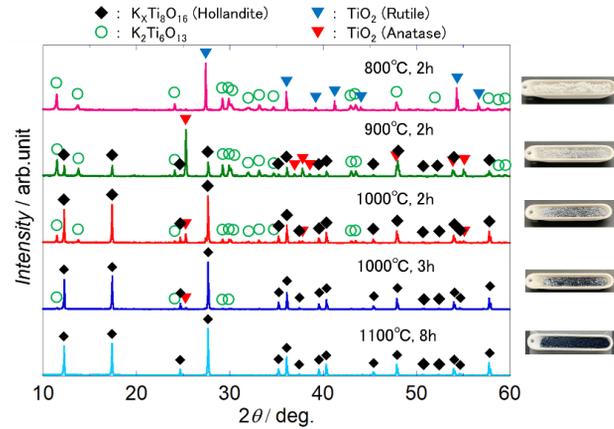
Sample (treatment)	Temp (°C)	Time (h)	Yield (%)	mass%		K/Ti (X)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
				K	Ti				
K _x TiO ₂	-	-	-	9.1407	52.7134	0.21	10.1803(2)	2.96660(7)	307.456(10)
Aqua regia	80	6	※	EDX	EDX	0.06	10.16740(11)	2.96525(4)	306.535(6)
H ₂ O ₂	RT	48	65	1.9892	55.0623	0.04	10.16966(9)	2.96462(3)	306.606(5)
H ₂ O ₂	RT	168	65	2.2103	55.6244	0.05	10.16969(10)	2.96476(3)	306.622(5)
H ₂ O ₂	80	1	79	4.5933	53.2356	0.11	10.17330(14)	2.96525(5)	306.890(8)
H ₂ O ₂	80	3	78	3.3947	53.4891	0.08	10.17178(10)	2.96415(4)	306.686(5)
H ₂ O ₂	80	5	82	4.5914	54.3707	0.10	10.1729(2)	2.96500(6)	306.845(8)

※再現性を取ることが難しく、処理時間にもよるが
 80°C, 2h処理の収率33%、80°C, 3h処理の収率19%と半数を下回る傾向にある

- 非加熱処理試料の方がK脱離量が多い傾向にある → 加熱処理はH₂O₂分解の可能性
- K脱離により格子定数c値よりもa値の減少が顕著

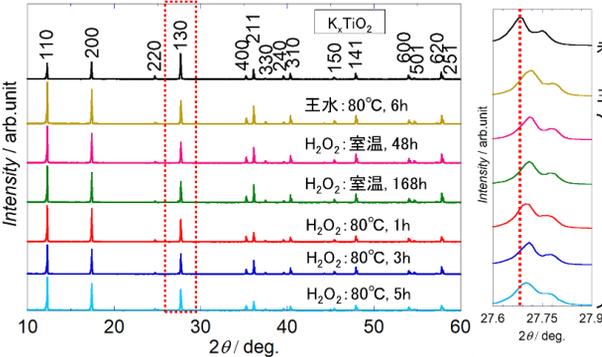
3. 結果と考察

3.1. XRDによる構造評価(焼成後)



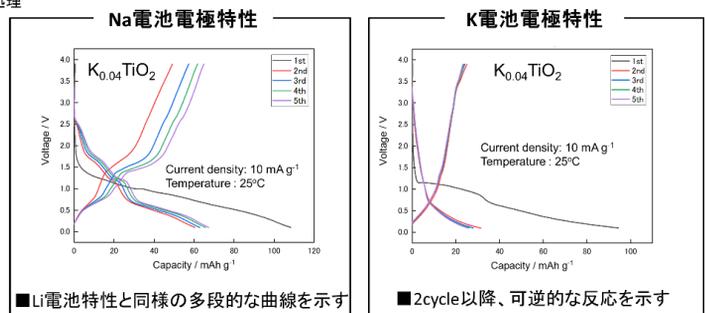
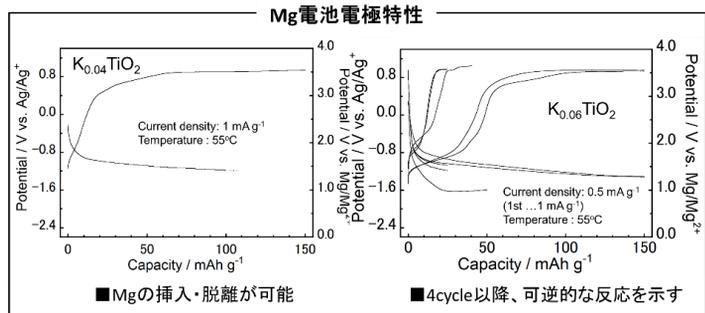
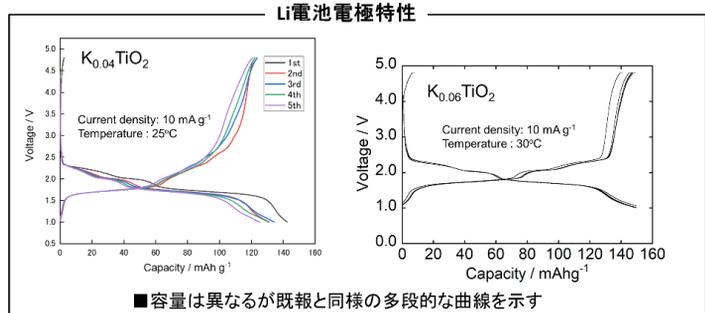
■1100°C, 8h焼成して得られた試料はホランダイト構造の単一相に帰属
 → 固相法における低温焼成での粒子径の低減は難しい

3.2. XRDによる構造評価(K脱離処理前後)



- 王水、H₂O₂処理を行うことでピーク位置が広角側にシフト
- 強度比はK量に依って変化
- 王水、H₂O₂処理後もホランダイト構造を維持

3.4. 充放電特性評価の結果



4. まとめ

ホランダイト型K_xTiO₂はH₂O₂によるK脱離が可能で、7~8割近い収率であった。Li電極特性がこれまで王水処理した試料と同様であることから、試料を液中に浸漬するだけで処理が可能なH₂O₂は王水と比べて優れたK脱離方法である。ホランダイト型K_{0.04}TiO₂はLi, Mg, Na, Kいずれにおいても充放電可能であり、可逆的な反応を示した。それぞれのイオンがトンネル構造内に吸蔵、その後脱離したことが示唆された。K_{0.06}TiO₂も可逆的なLi電池特性を示し、Mg電極としても機能することがわかった。多段的なLi充放電曲線が既報試料: K_{0.095}TiO₂では見られないことから、K組成0.06と0.095の間に特性が変わる閾値があると考えている。