

# 酸化チタンとの複合化が拓く次世代蓄電池用 ケイ素系負極の創製

## Rutile type $\text{TiO}_2$ for development of Si-based anodes in next-generation Li-ion battery

鳥取大学大学院工学研究科 化学・生物応用工学専攻 応用化学講座 准教授 薄井 洋行  
Applied Chemistry Course, Department of Chemistry and Biotechnology,  
Graduate School of Engineering, Tottori University, **Hiroyuki Usui**

### 要旨

ルチル型  $\text{TiO}_2$  は格段に高い  $\text{Li}^+$  拡散係数を有するため、高速充放電が可能な次世代リチウム二次電池用負極材になり得るものと筆者は注目している。本研究では、その乏しい電子伝導性を改善すべくゾルゲル法によりルチル型  $\text{TiO}_2$  に Nb をドーブした試料 ( $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  :  $x=0, 0.03, 0.06$ ) を調製し、その負極特性を評価した。その結果、 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$  電極は  $17.0 \text{ A g}^{-1}$  ( $50 \text{ C}$ ) もの高い電流密度においても  $120 \text{ mA h g}^{-1}$  の容量を維持でき、高容量負極材である Si との複合化に適した優れた高速充放電性能を有することが示された。

### 1. はじめに

電気自動車電源や再生可能エネルギー用の定置用蓄電池として、リチウムイオン電池の重要性は高まる一方である。これにともない、その高容量化・高エネルギー密度化への要求がさらに増大してきている。次世代リチウムイオン電池の負極活物質として、ケイ素 (Si) は従来使用されてきた黒鉛に比べ 10 倍以上もの高い理論容量を有するため非常に有望な候補である。しかしながら、充放電の際の Si と Li との合金化-脱合金化にともなう激しい体積変化が電極活物質層の崩壊を招くため、Si 負極は充放電サイクル寿命に乏しいという問題を有する。この乏しいサイクル安定性を改善させる意図で Si を他の元素と化合物化させるとその容量は著しく損なわれてしまう。したがって、Si が潜在的に有する高容量を活かすためにはこれを単体として活物質に用いつつ、その欠点を補う工夫を図る必要がある。

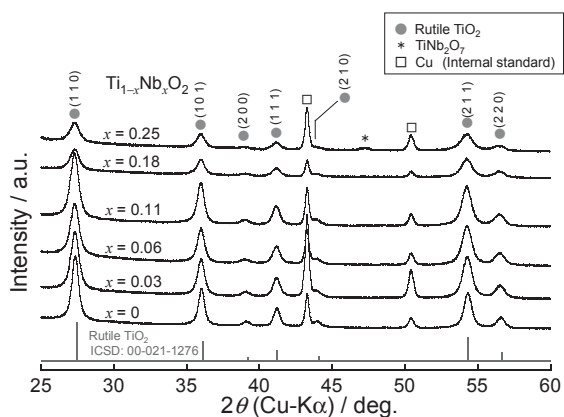
われわれは Si とその欠点を補う活物質とを複合化させることこそがこの問題の解決法であると考え、独自の電極作製法であるガスデポジション (GD) 法<sup>1,2)</sup> を用い種々の金属<sup>3-7)</sup>・合

金<sup>8-13)</sup>・酸化物<sup>14,15)</sup>系材料を Si とコンポジット化させた新規負極を報告してきた。

一方で、現在の大型リチウム二次電池の一部の負極には高い安全性と優れたサイクル特性を有するスピネル型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) が採用されている。しかし、その理論容量は  $175 \text{ mA h g}^{-1}$  と低いため、化合物として安定な酸化物の利点を活かしつつさらに高い容量を有する負極が切望されている。ルチル型  $\text{TiO}_2$  は高い  $\text{Li}^+$  拡散能と  $335 \text{ mA h g}^{-1}$  の比較的高い理論容量を有するため LTO の代替材料として注目されているが、電子伝導性に乏しいため高い充放電レート (電流密度) で高容量を発現しにくいという欠点がある。そこで、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の電子伝導性を改善できれば、これを Si とコンポジット化させることで電子伝導性と  $\text{Li}^+$  伝導性のいずれにも優れた新規負極を創製できると我々は考えた。本研究ではその基礎的検討としてルチル型  $\text{TiO}_2$  のみに研究対象を絞り、これの電子伝導性を図るため Nb をドーブした試料を合成し、その負極特性を評価した。

## 2. 実験方法

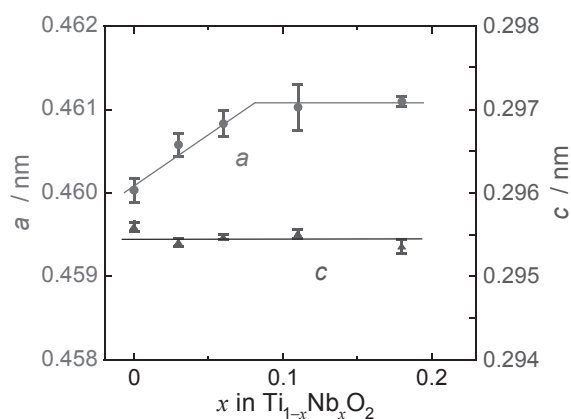
$\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  の合成はゾル-ゲル法を用いて行った<sup>15)</sup>。フラスコ中の HCl 水溶液 (pH 0.3) にチタンテトライソプロポキシドとニオブエトキシドを加え、これを 55°C、1000 rpm の条件で 4 時間攪拌した。得られた生成物を回収・洗浄し 24 時間乾燥させ、大気雰囲気下にて 400°C で 4 時間熱処理することにより約 30 nm のサイズを持つ一次粒子からなる  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  粉末を得た。これを原料粉として用いたガスデポジション法により  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  電極を作製した。本手法は活物質粉末をキャリアガスを用いてエアロゾル化しノズルから噴射して基板に高速で衝突させ膜化するものである。従来法とは異なり副反応の原因となる導電助剤・結着剤を使用しないため、活物質本来の性質を直接調査できる特長を持つ。チャンバー内に Ti 箔基板を設置して減圧した後、差圧 0.5 MPa の He ガスによりエアロゾル化させた活物質粉末をノズルから瞬間的に噴出させ、厚さ約 14  $\mu\text{m}$  の厚膜を Ti 箔基板に形成させた。この電極を試験極とし、対極には Li 金属箔を用いた二極式コインセルを構築した。電解液には、有機溶媒である Propylene carbonate に対して Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide を濃度 1 M となるように溶解させたものを使用した。高速充放電試験は電位範囲 1.0–3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>、電流密度 0.034–17 A g<sup>-1</sup> (0.1–50 C) の条件で実施した。



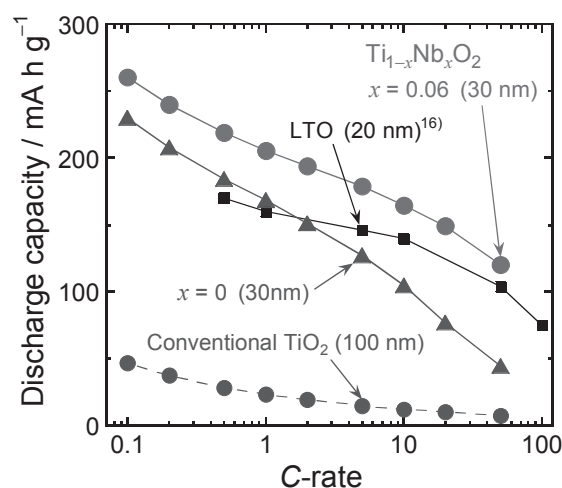
**Fig.1.** XRD patterns of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  active material powders synthesized by sol – gel method.

## 3. 結果と考察

**Fig. 1** にゾル-ゲル法により合成した  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  粉末の X 線回折測定の結果を示す。図中の Nb 添加量  $x$  は蛍光 X 線分析により求めた値を示した。はじめに  $x=0$  の試料がルチル型で、かつ単相の  $\text{TiO}_2$  であることを確認した。 $x=0.06$  までは Nb 添加量の増加にともない  $\text{TiO}_2$  の (1 1 0) 面に帰属される回折ピークが低角度側にシフトした。これは、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の Ti サイトをより大きいイオン半径を有する Nb が置換し、格子が膨張したことを意味する。**Fig. 2** は Nb 添加量にともなう格子定数



**Fig.2.** Lattice parameters  $a$  and  $c$  of the  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  active material powders as a function of Nb amount  $x$ .



**Fig.3.** Rate capability of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  electrodes at various current rates from 0.034 A g<sup>-1</sup> (0.1 C) to 17 A g<sup>-1</sup> (50 C). Values in parentheses indicate typical sizes of active material particles.

の変化を示している。 $a$  軸長は  $x=0.06$  までは線形的に増大するが、それ以上では変化しないことがわかった。このことから  $x=0.06$  までの試料は固溶体であると判断できる。ドーピングなしの  $\text{TiO}_2$  と  $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$  の試料について加圧下で電気抵抗率を測定した結果、期待通り  $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}$  は  $\text{TiO}_2$  に比べ 1000 倍以上の高い導電率を有することが確認された。

**Fig. 3** は  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  電極 ( $x=0, 0.06$ ) の高速充放電試験の結果を示す。比較として、市販の  $\text{TiO}_2$  粒子からなる電極と既に実用化されている LTO 電極<sup>16)</sup> の性能も併せて示す。 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}$  電極は広い  $C$  レート (電流密度) の範囲にわたって市販  $\text{TiO}_2$  粒子の電極よりも格段に高い容量を示すことがわかった。これは粒子サイズの減少により活物質層の  $\text{Li}^+$  拡散能が顕著に改善されたことに加え、Nb をドーピングすることで  $\text{TiO}_2$  の電子伝導性が大幅に向上したためと考えられる。活物質の粒子サイズを同程度にそろえた比較において、ドーピングなしの  $\text{TiO}_2$  ( $x=0$ ) が  $5C$  で示した容量を  $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}$  電極はその 10 倍もの電流密度においても維持できることが示された。この結果は、レート性能の面では LTO 電極の性能<sup>16)</sup> を凌ぐものであり、 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}$  電極は車載用電源に求められる  $50C$  もの極めて高いレートにおいても高性能を発揮できる負極であることがわかった。

#### 4. まとめ

次世代リチウムイオン電池の開発には従来の黒鉛負極から高容量 Si 系負極への転換が必要である。その高容量を十分に発揮させるには、Si の欠点を補うため  $\text{Li}^+$  拡散能に優れた負極活物質とのコンジット化が重要であると考え、本研究ではルチル型  $\text{TiO}_2$  がそれにふさわしい活物質であるかを調査した。これに Nb をドーピングしたものは電子伝導性だけでなく  $\text{Li}^+$  拡散能にも優れることを高速充放電試験の結果より実証することができた。

#### 謝辞

本研究は鳥取大学大学院工学研究科化学・生

物応用工学専攻の坂口裕樹教授、和佐田国聖氏、吉岡翔氏との共同研究である。また、本研究をご援助頂いた公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝する。

#### 参考文献

- 1) H. Sakaguchi, T. Toda, Y. Nagao and T. Esaka: *Electrochem. Solid-State Lett.* **10** (11), J146 (2007).
- 2) 坂口裕樹ら：特許第 4626966 号 (2010).
- 3) H. Usui, Y. Kashiwa, T. Iida and H. Sakaguchi: *J. Power Sources* **195**, 3649 (2010).
- 4) H. Usui, H. Nishinami, T. Iida and H. Sakaguchi: *Electrochemistry* **78** (5), 329 (2010).
- 5) H. Usui, M. Shibata, K. Nakai and H. Sakaguchi: *J. Power Sources* **196**, 2143 (2011).
- 6) H. Usui, N. Uchida and H. Sakaguchi: *J. Power Sources* **196**, 10244 (2011).
- 7) H. Usui, N. Uchida and H. Sakaguchi: *Electrochemistry* **80** (10), 737 (2012).
- 8) T. Iida, T. Hirono, N. Shibamura and H. Sakaguchi: *Electrochemistry* **76** (9), 644 (2008).
- 9) H. Sakaguchi, T. Iida, M. Itoh, N. Shibamura and T. Hirono: *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **1**, 012030-1 (2009).
- 10) H. Usui, K. Maebara, K. Nakai and H. Sakaguchi: *Int. J. Electrochem. Sci.* **6**, 2246 (2011).
- 11) H. Sakaguchi and H. Usui: *Electrochemistry* **80** (1), 45 (2012).
- 12) H. Usui, M. Nomura, H. Nishino, M. Kusatsu, T. Murota and H. Sakaguchi: *Mater. Lett.* **130**, 61 (2014).
- 13) H. Usui, K. Nouno, Y. Takemoto, K. Nakada, A. Ishii and H. Sakaguchi: *J. Power Sources* **268**, 848 (2014).
- 14) H. Usui, T. Kono and H. Sakaguchi: *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 4322 (2012).

- 15) H. Usui, K. Wasada, M. Shimizu and H. Sakaguchi: *Electrochim. Acta* **111**, 575 (2013).
- 16) A. S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J. M. Tarascon and A. K. Shukla: *Chem. Mater.* **22**, 2857 (2010).

#### 研究成果発表

- 1) 和佐田国聖、薄井洋行、坂口裕樹、第 55 回電池討論会講演要旨集、1D05 (2014).

- 2) 薄井洋行、和佐田国聖、清水雅裕、坂口裕樹、第 55 回電池討論会講演要旨集、2D25 (2014).
- 3) 吉岡翔、薄井洋行、和佐田国聖、坂口裕樹、2014 年度第 3 回関西電気化学研究会、P92 (2014).
- 4) H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu and H. Sakaguchi: *ACS Appl. Mater. Interfaces* in press. **7** [12]. 6567 [2015]