

〈一般研究課題〉 中・大型蓄電池用チタンーニオブ固溶酸化物
負極材料の高レート特性化に関する研究
助 成 研 究 者 豊橋技術科学大学 稲田 亮史



中・大型蓄電池用チタンーニオブ固溶酸化物負極材料の 高レート特性化に関する研究

稲田 亮史
(豊橋技術科学大学)

Improvement of Rate Performance of Ti-Nb Mixed Oxide Anode Material for Large Scale Rechargeable Battery

Ryoji Inada
(Toyohashi University of Technology)

Abstract :

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) has been considered as an anode material for large scale rechargeable Li-ion battery with high safety and excellent cycle stability. However, its Li storage capacity is much smaller than graphite. $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (TNO) is an alternative highly safe anode material for large scale rechargeable battery, because it has much higher capacity than LTO. The aim of this study is to improve intrinsic electronic conductivity and rate performance of charge-discharge capacity of TNO by introducing oxygen defect. TNO with oxygen defect ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29-x}$, D-TNO) could be synthesized by annealing the mixture of TiO_2 and Nb_2O_5 in vacuum, while TNO without oxygen defect was obtained by annealing the same precursors in air. Crystal structure, size and morphology for TNO and D-TNO are nearly identical. Introduction of oxygen defect in D-TNO was clearly confirmed by thermogravimetric analysis and the amount of oxygen defect x was estimated to be around 0.5. X-ray photoelectron spectroscopy analysis also indicated that Ti^{4+} and Nb^{5+} in D-TNO are partially reduced into Ti^{3+} and Nb^{4+} . Electronic conductivity at room temperature for D-TNO is estimated to be around 10^{-5} - 10^{-6} S cm^{-1} , which is much higher than that for TNO ($= 10^{-9}$ S cm^{-1}). Electrochemical testing showed that the enhancement of intrinsic electronic conductivity due to oxygen defect greatly contributes for improvement of the rate performance of TNO.

1. はじめに

リチウムイオン電池は、携帯電話、ノートパソコン、タブレット等のモバイル端末用電源からハイブリッド車・電気自動車等の駆動電源、更にはエネルギー貯蔵システム用蓄電池等、より大型化する方向でその利用シーンが拡充されつつあるが、新規材料開発による高容量化・高出力化と合わせて、長寿命化・高安全化・信頼性向上も取り組むべき重要課題とされている。リチウムイオン電池の安全面に関連した市場トラブルやリコールは毎年のように発生しており、中にはグラファイト負極に起因するものも多数報告されている^[1]。グラファイトはリチウム基準で0.1~0.3 V近傍に作動電位を有し、リチウムイオン電池の高電圧化および高エネルギー密度化を実現する上で大きな役割を果たしているが、金属リチウムの析出電位近傍で作動するが故に、特に急速充電時や電極劣化時および低温環境下において、電池が過充電状態に晒された際に問題が生じることが多い。グラファイト負極は表面にリチウムイオン伝導性を持つ不動態皮膜を有するが、電池が過充電状態では皮膜のイオン伝導性の良い箇所から金属リチウムが析出し対極に向かい細い樹枝(デンドライト)状に成長する。放電過程ではそれが根元から溶出するため、先端部分がグラファイト表面から離れ、電池の中で反応に寄与しないまま取り残されることになる。この電解液中に浮遊する金属リチウムはデッドリチウムと呼ばれ、充放電効率を低下させるだけでなく、電池内部に非常に活性の高い微小金属リチウムを残すこととなる。これを引き金として、電池内で内部短絡が発生し、発熱や発火といった事故に至る可能性がある^[2]。

負極材料に着目した場合、高安全化を満たす条件として最も重要なものは、材料中へのリチウムイオンの挿入・脱離反応が生じる作動電位である。上述した金属リチウムの析出や電解液の分解を考慮すると、リチウム基準で1 V以上で作動することが望ましく、その上で電池容量・サイクル特性などの電極特性が良好な負極材料が求められる。これらの条件を満たす材料として、リチウム基準で約1.5Vの高電位で作動するスピネル構造を有するチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO)が広く研究され、一部実用化に至っている^{[3]-[8]}。LTOは作動電位が高い故、グラファイトで問題となる金属リチウム析出に伴う内部短絡のリスクは少なく、酸化物であり熱的にも安定なことから、急激な発熱、熱暴走は起こりにくい。更に、LTOはリチウムイオンの挿入・脱離時の体積変化が殆どなく、極めて優れたサイクル特性を示す。しかし、LTOの理論容量(重量当たり)は175 mAh g⁻¹とグラファイト(372 mAh g⁻¹)の半分程度であり、電池の高エネルギー密度化の観点で本質的な課題がある。したがって、高安全性を担保できる高電位で作動し、LTOよりも高容量な新規負極材料の開発が強く望まれている。

近年、 TiNb_2O_7 や $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ といったチタン(Ti)－ニオブ(Nb)固溶酸化物が、リチウム基準で1 V以上の電位範囲にて250~280 mAh g⁻¹の高容量を示すことが報告されている^{[9]-[10]}。図1に、既報の結晶構造パラメータ^{[12][13]}を用いて、VESTA^[14]により描画した TiNb_2O_7 および $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ の単位格子結晶構造を示す。いずれも単斜晶系(空間群C2/m)であり、酸素Oを頂点とする MO_6 (M = Ti, Nb)八面体の中心に、TiとNbが1:2(TiNb_2O_7)もしくは1:5($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$)の割合で無秩序に分布し、この八面体が頂点およびエッジを共有する複雑な構造を有する。また、 MO_6 八面体で囲まれた空隙部分において、リチウムイオンの挿入・脱離反応が可逆的に生じると考えられている。

Ti-Nb固溶酸化物はLTOと同等な電位で作動し、かつLTOよりも高容量を示すことから、高安全性と高エネルギー密度化を両立できる負極材料の一つとして期待できる。しかしながら、本材料

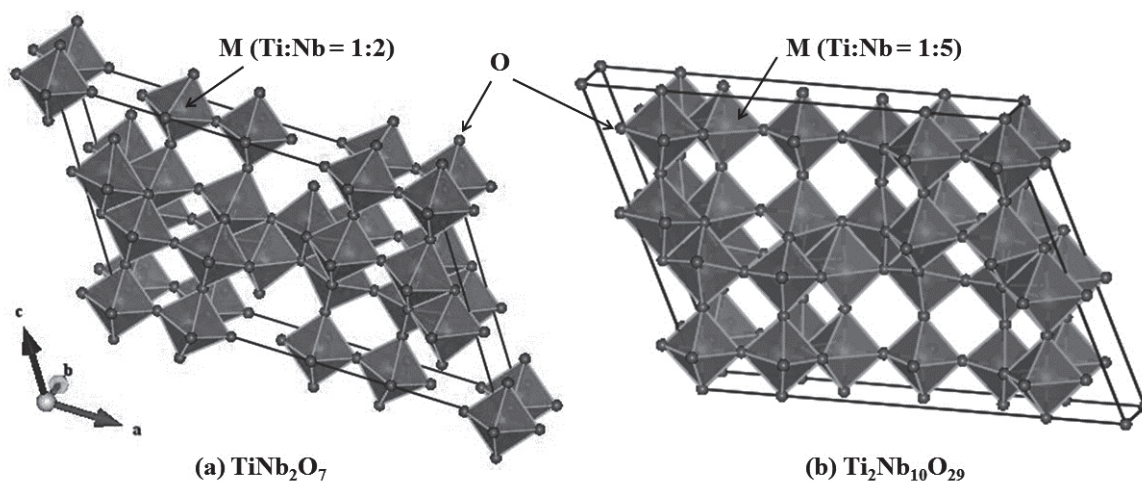


図1 TiNb₂O₇(a)およびTi₂Nb₁₀O₂₉(b)の単位格子結晶構造

中においてTiは全て+4価であり、電気伝導を担う3d電子を持たないことから絶縁体であるため、高電流密度下での充放電特性(レート特性)が悪いという課題がある。電極材料のレート特性を向上する一般的な方策としては、粒子表面へのカーボン被覆による電子伝導性付与^[9]や材料のナノ粒子化によるイオン拡散距離の軽減^[10]が挙げられる。しかしながら、これらの方策はいわゆる対症療法的な物理的手法であることに加え、粒子の嵩密度および電極化した際の電極密度を低下させてしまう欠点がある。これらの問題の抜本的解決に向けて、本研究では、焼成時の雰囲気を変化させて結晶構造内に酸素欠損を導入したTi-Nb固溶酸化物を合成し、その物理化学特性ならびに電気化学特性を精査した。酸素欠損導入に伴う電荷補償のために、Ti⁴⁺およびNb⁵⁺の一部が還元されその電子状態が変化することが予測される。これにより、材料自身の電気伝導特性を改質することで充放電レート特性の向上を実現することを目的とした。

2. 実験方法

2.1. 試料合成および物理化学特性評価

本研究では、Ti-Nb固溶酸化物の一つであるTi₂Nb₁₀O₂₉(図1(b))を選択し、試料合成には簡便な固相反応法を使用した。原料である二酸化チタン(TiO₂, 高純度化学研究所製)および五酸化ニオブ(Nb₂O₅, 高純度化学研究所製)をモル比で1:5となるように秤量した。秤量した原料をジルコニア容器中にジルコニアボール、エタノールと併せて封入した後、遊星型ボールミルにより湿式粉碎・混合を1時間行った。得られた混合物を乾燥させた後、大気中および真空中($\sim 7 \times 10^{-2}$ Pa)において1100℃, 24時間焼成することで2種類の試料を得た。以後、大気中焼成試料をTNO, 真空中焼成試料をD-TNOと称する。

得られた試料の物理化学特性評価として、粉末X線回折(XRD)および走査型電子顕微鏡(SEM)により、結晶相同定および微細形状観察を行った。また、X線光電子分光(XPS)分析により、構成元素であるTi, Nbと酸素Oの結合状態を評価した。更に、大気中において、各試料の熱重量(TG)分析を行い、酸素欠損導入量を定量的に評価した。

2.2. 電気伝導特性および電気化学特性評価

試料の電気伝導特性(電子伝導率)は、ガルバノスタットを用いた直流法で評価した。TNOおよ

びD-TNO粉末を0.3g秤量し、加圧式粉末インピーダンス測定治具内に封入した。封入後、ニュートンプレス機を用いて44 Paで一軸加圧した粉末成型体に、環境温度30℃において1 Vの直流電圧を印加した際に計測される平衡電流値から抵抗値を算出し、成型体の寸法を考慮して電子伝導率に換算した。

電気化学特性(充放電特性)の評価に際し、合成試料(TNOもしくはD-TNO)：導電助剤(アセチレンブラック，AB)：結着剤(ポリテトラフルオロエチレン，PTFE)を70：25：5の重量比で播潰混合し、ロールプレスを行うことで、直径8 mm，厚さ0.3 mmの合剤ペレット電極に成形した。このペレット電極を作用極，金属リチウム箔を対極としてアルゴン雰囲気グローブボックス内において二極式コインセル(CR2032型)を作製した。セルの構成において，電解液には1 mol/L-LiPF₆-EC(エチレンカーボネート)/DMC(ジメチルカーボネート) (1:1 v/v%)，セパレータには微多孔性ポリプロピレン膜(Celgard 3501，厚さ0.025 mm)を使用した。

作製したコインセルを恒温槽内にセッティングし，環境温度20℃において定電流充放電特性を測定した。測定時のカットオフ電圧は1.0～2.5 Vとし，電流密度は0.5～10 mA cm⁻²の範囲で変化させることで，充放電レート特性を評価した。比較のために，固相反応法で合成したチタン酸リチウムLTO(平均粒径1 μm程度)^[15]についても同一条件で電気化学特性を評価した。

3. 結果・考察

3.1. TNOおよびD-TNOの物理化学特性

図2に，大気中焼成により合成したTNOおよび真空中焼成により合成したD-TNOのXRD測定結果を示す。焼成雰囲気の違いによる回折パターンの差異は見られず，TNOおよびD-TNO共に既報のTi₂Nb₁₀O₂₉の回折パターン(PDF#01-072-0159)と一致する結果が得られ，異相に由来するピークは観測されなかった。この結果から，TNOおよびD-TNO共に，基本結晶構造は単斜晶系Ti₂Nb₁₀O₂₉(空間群C2/m)と同一であることを確認した。一方，D-TNOの全ての回折ピークが，TNOと比較して僅かに低角側にシフトしており，試料間で格子定数に僅かな差異があること示唆された。図2のXRD測定結果を用いて，TNOおよびD-TNOの格子定数を算出した結果を表1に示す。格子定数の算出には，統合粉末X線回折ソフトウェアPDXL(Rigaku)を使用した。*a*，*b*，*c*軸長共に，D-TNOの方がTNOよりも若干大きいことが確認された。

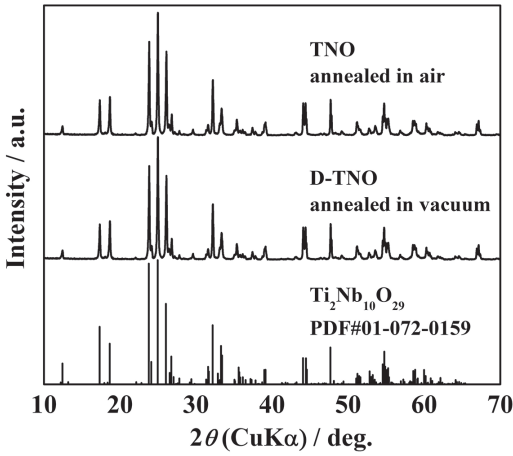


図2 TNOおよびD-TNOのXRD測定結果

表1 TNOおよびD-TNOの格子定数計算結果

格子定数	TNO	D-TNO
<i>a</i> / nm	2.053	2.055
<i>b</i> / nm	3.813	3.814
<i>c</i> / nm	1.5575	1.5564
<i>β</i> / degree	113.48	113.58

図3に，TNOおよびD-TNOのSEM写真および外観を示す。SEM写真から明らかなように，焼成雰囲気の違いが，粒子形態におよぼす影響はほとんどなく，1～2μm程度の粉末試料が得られている。一方，得られた試料の色には明確な差異が見られ，TNOは白色粉末であったのに対し，

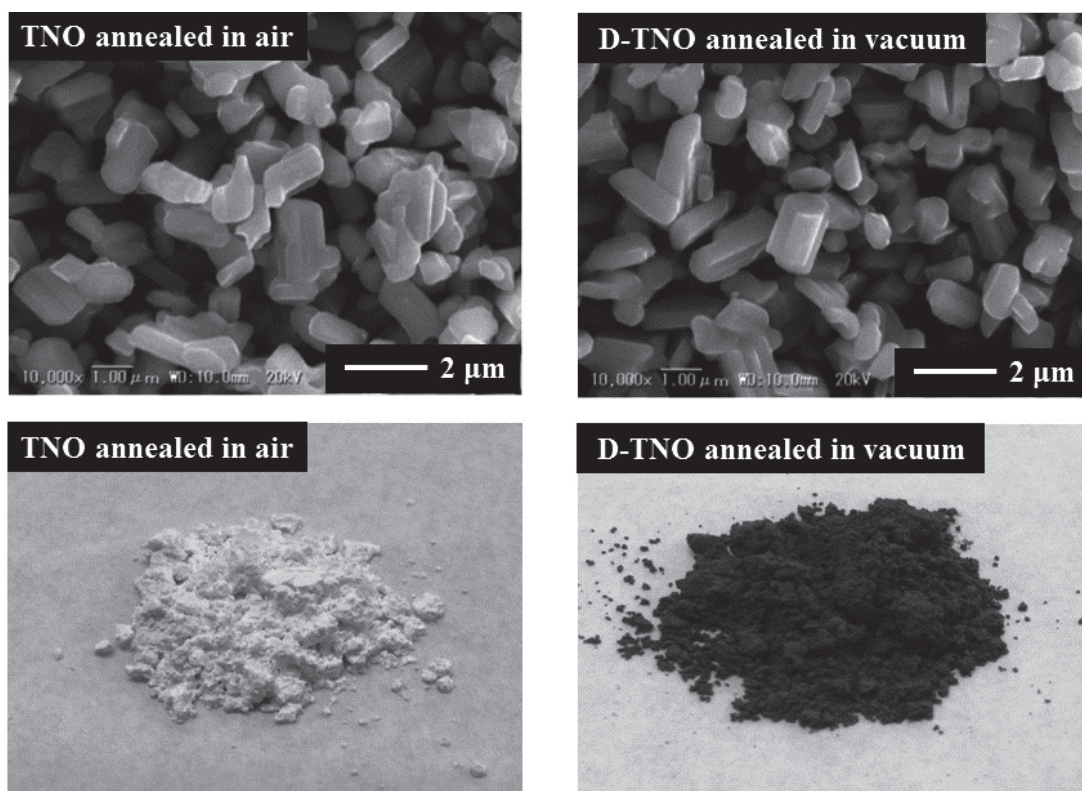


図3 TNOおよびD-TNOのSEM写真(上)および外観(下)

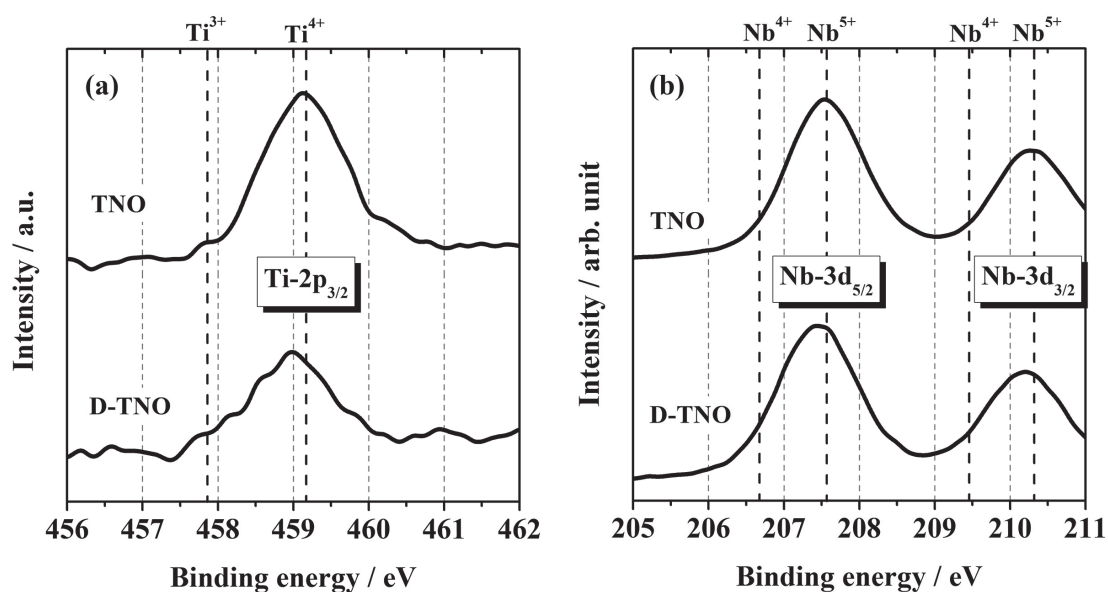


図4 TNOおよびD-TNOのTi-2p_{3/2}スペクトル(a), Nb-3d_{5/2}およびNb-3d_{3/2}スペクトル(b)

D-TNOは暗青色の粉末であった。類似した粉末の色変化は、焼成雰囲気制御や異種元素置換を施すことで、電気伝導特性を向上させたチタン酸リチウムLTOにおいても報告されている^{[6],[7]}。図2で確認した通り、TNOとD-TNOの基本結晶構造が等価であることを考慮すると、試料間でTiおよびNbの電子状態ならびに電気伝導特性に差異が生じている可能性が示唆される。

図4に、XPS分析により得られたTNOおよびD-TNOのTi-2p_{3/2}、Nb-3d_{5/2}およびNb-3d_{3/2}スペクトルの比較を示す。図中には、Ti-OおよびNb-Oの結合に由来するピークが観測される結合エネルギーを太い破線で示している。図より、D-TNOの各スペクトルのピーク位置は、TNOと比較して

僅かではあるが低エネルギー側にシフトしていることが確認された。 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 中のTi, Nbは、理想的には Ti^{4+} および Nb^{5+} の状態と結合しており、TNOで観測されたスペクトルは Ti^{4+} および Nb^{5+} とOの結合に由来すると考えられる。一方、低価数の Ti^{3+} および Nb^{4+} とOの結合に由来するピークは、 Ti^{4+} および Nb^{5+} よりも低エネルギー側で現れる。D-TNOにおいて、各スペクトルのピーク位置が低エネルギー側にシフトしたことは、D-TNO中の Ti^{4+} および

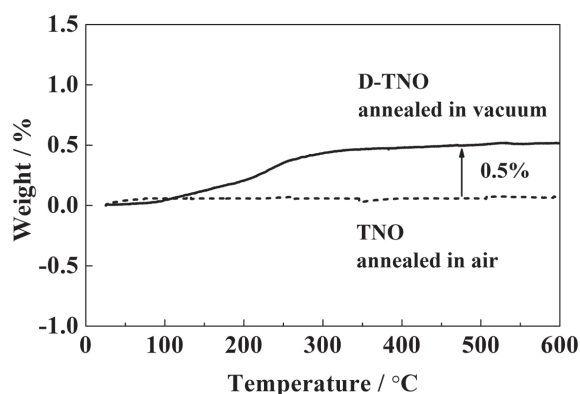


図5 TNOおよびD-TNOのTG分析結果

Nb⁵⁺の一部が還元され、 Ti^{3+} および Nb^{4+} の状態と結合していることを示唆している。また、原料に含まれるTi, Nb組成は同じであることを考慮すると、D-TNO中の Ti^{4+} 、 Nb^{5+} の還元は結晶構造中への酸素欠損導入に起因すると考えられる。なお、 Ti^{3+} および Nb^{4+} のイオン半径はそれぞれ67 pmおよび68 pmであり、高価数の Ti^{4+} (61 pm) および Nb^{5+} (64 pm) よりも大きい。粉末XRD回折の測定結果より、D-TNOの格子定数はTNOよりも大きいことを確認したが(表1)、この結果は酸素欠損の導入によりTi, Nbが混合原子価状態となり、イオン半径の大きな Ti^{3+} 、 Nb^{4+} が結晶構造中に存在していると考ええることで説明できる。

酸素欠損導入の有無ならびに欠損量を評価するために、大気中においてTNOとD-TNOの熱重量(TG)分析を行った。その結果を図5に示す。TNOでは測定温度範囲内において重量変化はほとんど見られなかったのに対し、D-TNOでは150～300℃付近において、0.5%の重量増加が観測された。更に、TG分析後D-TNOはTNOと同じ白色に変色していた。この重量増加は、D-TNO中に導入された酸素欠損が、TG分析中に大気中の酸素を取り込み消失したためであり、TNOとD-TNOの色の違いは、結晶構造中への酸素欠損導入に起因すると判断できる。なお、TiとNbの組成が定比であると仮定すると、重量増加から見積もられるD-TNOの組成は $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{28.53}$ となり、約1.6%の酸素が欠損した組成と推測される。

3.2. TNOおよびD-TNOの電気伝導特性および電気化学特性

酸素欠損導入の有無によりTNOとD-TNOに含まれるTi, Nbの電子状態は異なっており、電気的特性にも少なからず差異が現れると予測できる。これを確認するため、TNOおよびD-TNOを加圧した粉末成型体を用いて、直流法により電子伝導率を評価した。その結果、TNOの電子伝導率(30℃)は $5 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ であったのに対し、酸素欠損が導入されたD-TNOでは $8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ と3桁以上高い値を示した。

次に、TNOおよびD-TNOの電気化学特性を比較・検討する。図6には、充放電時の電流密度を0.5, 2, 4および7 mA cm^{-2} として測定したTNOとD-TNOの充放電特性を示す。なお、本材料は負極としての利用を想定しているため、リチウムイオン挿入反応を充電(実線)、脱離反応を放電(破線)と対応づけている。図から明らかなように、低電流密度下(0.5 A cm^{-2})では、TNOおよびD-TNO共に1.6～1.7 V付近に電位平坦部が観測され、250 mAh g^{-1} 程度の可逆容量が得られている。 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ および $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ のレドックス反応により、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 式量あたり12個のリチウムイオンを脱離・挿入する場合の理論容量(重量当たり)が216 mAh g^{-1} であることを考慮すると、下限電

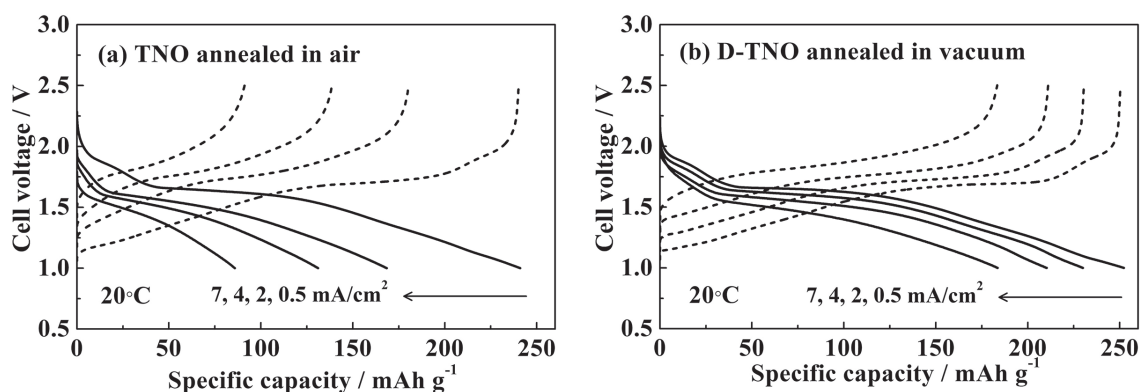


図6 TNO(a)およびD-TNO(b)の充放電特性の比較(実線: 充電, 破線: 放電)

位 1 V の条件下では、充放電の際に $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ のレドックス反応も部分的に生じていることが示唆される。電流密度の増加に伴い、反応過電圧(分極)が増加し充放電が生じる電位(対極に金属リチウムを使用しているため、セル電圧はリチウム基準の電位にほぼ対応)の差が増加すると共に可逆容量も単調に減少しているが、過電圧の増加および可逆容量の減少の度合いとも D-TNO の方が TNO よりもはるかに小さく、 7 mA cm^{-2} においても 180 mAh g^{-1} 程度の可逆容量を保持できていることが確認できる。すなわち、D-TNO は TNO と比較して格段に優れた充放電レート特性を有することが分かる。電極材料中へのリチウムイオンの挿入・脱離反応時には、金属集電体を介した外部回路—電極間の電子の授受も同時に生じる必要がある。D-TNO におけるレート特性の改善は、酸素欠損導入に伴い材料自身の電子伝導性が大きく向上し、高電流密度下でも充放電反応が円滑に進行したことに起因すると考えられる。

図 7 には、当研究室で固相反応法にて合成した $\text{LTO}^{[15]}$ と TNO および D-TNO の放電容量の電流密度依存性(放電レート特性)の比較を示す。TNO と LTO を比較した場合、 2 mA cm^{-2} 以下の電流密度では TNO の方が高い放電容量を有しているが、 5 mA cm^{-2} 以上では逆に LTO の方が高容量を示しており、電流密度の増加に伴う容量低下の度合いは TNO の方が大きいことが分かる。比較に用いた LTO の粒径は $1 \mu\text{m}$ 程度で TNO よりも若干小さいこと、LTO および TNO のリチウムイオン拡散係数が異なる可能性等、いくつかの要因が挙げられるが、後者については今後詳細な検討が必要である。一方、D-TNO は測定電流範囲全域において

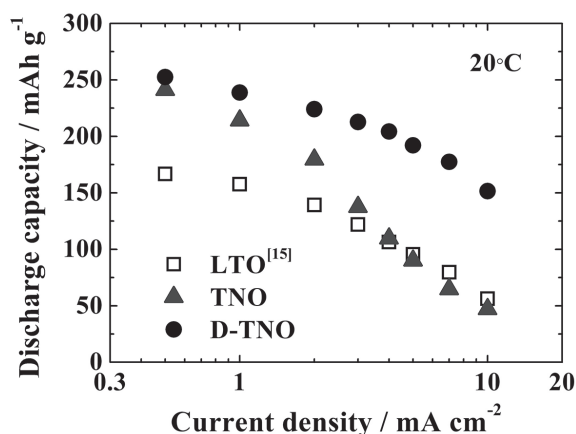


図7 LTOとTNOおよびD-TNOの放電レート特性の比較

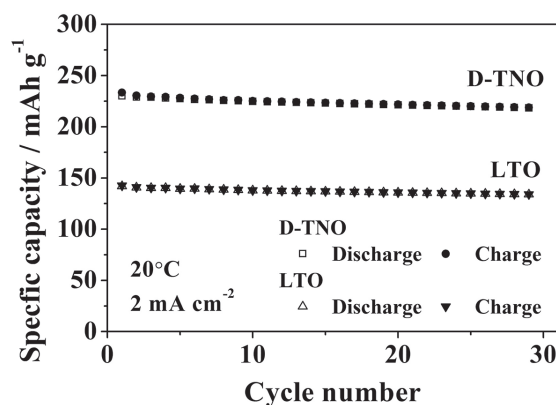


図8 LTOとD-TNOの充放電サイクル特性の比較

LTOよりも大きな放電容量を示しており、 10 mA cm^{-2} においてもLTOの理論容量に近い 150 mA cm^{-2} の容量を得ることができている。

最後に、電流密度を 2 mA cm^{-2} として測定したLTOおよびD-TNOの充放電サイクル特性を図8に示す。D-TNOの充電容量と放電容量との差は非常に小さく、初回サイクルを除いてクーロン効率(充電容量に対する放電容量の比率)はほぼ100%で充放電が行えていることが分かる。更に、30サイクル経過後の容量維持率は95%程度であり、比較に用いたLTOとほぼ同等であった。この結果は、D-TNOの充放電反応の可逆性が非常に高いことを示すものである。以上より、D-TNOはLTOよりも高エネルギー密度化を実現し得る中・大型リチウムイオン電池用負極材料として、非常に有望な特性を有していると考えられる。

4. まとめ

本研究では、中・大型リチウムイオン電池用負極材料としての応用が期待されるTi-Nb固溶酸化物負極材料の一つである $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ に酸素欠損を導入し、材料自身の電気的特性の改質による充放電レート特性の向上を試みた。焼成雰囲気を真空($\sim 7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$)とすることで、結晶構造を維持した上で酸素欠損が導入されることを確認した。XPS分析より、大気中焼成試料(TNO)ではTiは+4価、Nbは+5価で存在しているが、酸素欠損導入試料(D-TNO)では、一部のTi、Nbが各々+3価、+4価に還元されていることが示唆された。D-TNOの室温電子伝導率は $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であり、TNOと比較して3桁以上高い値を示した。酸素欠損導入による電子伝導性向上に伴い、D-TNOはTNOよりも優れた充放電レート特性を示し、 10 mA cm^{-2} と高い電流密度下においても、 150 mAh g^{-1} 程度の放電容量を得ることができた。更に、D-TNOが良好な充放電サイクル特性を有していることも確認された。

なお、本研究で得られた知見は、Ti/Nb組成の異なる TiNb_2O_7 等の他の酸化物にも適用可能であると考えられる。今後は、充放電特性向上に向けた酸素欠損量の制御とTi/Nb組成の適正化に関する検討を相補的に進めることにより、Ti-Nb固溶酸化物を高安全性と高エネルギー密度を両立する中・大型蓄電池に搭載可能な実用負極材料に仕上げていきたい。

参考文献

- [1] 鷺島真一, 最新リチウムイオン電池 –安全性向上及び高機能化に向けた材料開発–, 情報機構 (2008).
- [2] 電気化学会 電池技術委員会, 電池ハンドブック, オーム社 (2010).
- [3] Z. Chen, I. Belharouak, Y.-K. Sun, K. Amine, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 959–969.
- [4] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 1431–1435.
- [5] D. Yoshikawa, Y. Kadoma, J.M. Kim, K. Ui, N. Kumagai, N. Kitamura, Y. Idemoto, Electrochimica Acta 55 (2010) 1872–1879.
- [6] Z. Yu, X. Zhang, G. Yang, J. Liu, J. Wang, R. Wang, J. Zhang, Electrochimica Acta 56 (2011) 8611–8617.
- [7] Q. Zhang, C. Zhang, B. Li, D. Jiang, S. Kang, X. Li, Y. Wang, Electrochimica Acta 107 (2013) 139–146.

- [8] Company Website: <http://www.scib.jp/index.htm>.
- [9] J.T. Han, Y.H. Huang, J.B. Goodenough, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2027-2029.
- [10] X. Lu, Z. Jian, Z. Fang, L. Gu, Y.S. Hu, W. Chen, Z. Wang, L. Chen, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2638-2644.
- [11] X. Wu, J. Myao, W. Han, Y.S. Yu, D. Chen, J.S. Lee, J. Kim, L. Chen, *Electrochem. Commun.* 25 (2012) 39-42.
- [12] A.D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 660-664.
- [13] R.J. Cava, D.W. Murphy, S.M. Zahurak, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2345-2451.
- [14] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 653-658.
- [15] 伊藤龍太, 高島俊生, 今井雄太, 稲田亮史, 櫻井庸司, 第53回電池討論会 (2013) 242 (2D17).

