前駆体処理温度による $\text{TiO}_2(\text{B})$ の安定性と電気化学特性への影響

古谷 泰幸, 趙 文文, 飯田 泰士, 海野 雅司, 野口 英行*

佐賀大学大学院工学系研究科 (〒840-8502 佐賀市本庄町1)

Influence of Preparation Temperature of Precursor on the Thermal Stability of $\text{TiO}_2(\text{B})$ and its Electrochemical Property as an Anode Material in the Lithium-Ion Battery

Yasuyuki FURUYA, Wenwen ZHAO, Taishi IIDA, Masashi UNNO, and Hideyuki NOGUCHI*

Graduate School of Engineering, Saga University, 1 Honjo, Saga 840-8502, Japan

* Corresponding author: noguchih@cc.saga-u.ac.jp

ABSTRACT

We have studied synthesis condition, mainly heating temperature of precursor and titanate acid, to improve electrochemical property of $\text{TiO}_2(\text{B})$. $\text{TiO}_2(\text{B})$ has been prepared from two kinds of Lepidocrocite type $\text{Rb}_{0.75}\text{Ti}_{1.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_4$ (Rb-700 or Rb-900) via titanate acid. The cleavage of precursor particles along (0k0) plane during proton exchange was observed for well crystallized precursor heated at 900°C (Rb-900). Chemical composition of titanate acids were expressed as $\text{TiO}_2 \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$, however calculated chemical formula in $\text{TiO}_2 \cdot 0.29\text{H}_2\text{O}$, under assumption of simple ion exchange of Rb^+ and Li^+ by H^+ . Titanate acid obtained from Rb-700 formed $\text{TiO}_2(\text{B})$ in the wider temperature range from 350 to 550°C. $\text{TiO}_2(\text{B})$ obtained from Rb-700 shows more sloped charge/discharge curve and 1.3 times higher discharge capacity than that from Rb-900. Discharge capacity depends on charge voltage and reaches 300 mAh g^{-1} at 0.9 V charge. This $\text{TiO}_2(\text{B})$ also shows excellent rate performance and good coulombic efficiency after 3rd cycles.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Lithium Ion Battery, Lepidocrocite, Bronze-phase TiO_2

1. 緒言

リチウムイオン電池は発売以来、ノート型パソコンなどの小型電子機器に利用されているが、最近ではEV、PHEV用の車載用電池、電力貯蔵用の定置用電源といった方面にも用途を拡大している。大型リチウムイオン電池では特に安全性や耐久性が重要な課題となる。ブロンズ相の酸化チタン（以後 $\text{TiO}_2(\text{B})$ ）は不燃性で、且つ作動電位が 1.0 V (vs. Li^+/Li) 以上と高く Li 金属の析出が無視できるため、安全性の高い大型リチウムイオン電池が製造可能となる。

今まで高濃度アルカリ溶液とアナターゼ型の酸化チタンを用いる水熱合成法により得られる Na 含有チタン酸¹⁻³や固相法による高温焼成による $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ⁴⁻⁸等を前駆体とし $\text{TiO}_2(\text{B})$ を合成する手法が報告されている。水熱合成では前駆体となる $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ がナノワイヤーやナノチューブ状の形態をとり、この形態を受けついだナノサイズの $\text{TiO}_2(\text{B})$ が生成する。この材料の可逆容量は約 300 mAh g^{-1} 程度¹⁻³と $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ の反応に基づく理論容量 (335 mAh g^{-1}) の 90% に達する。しかし、この方法は大量合成に不向きであり、また針状粒子であるため電極密度が低く実用材料にはなりがたい。固相法では針状形態を有する $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 等を前駆体としチタン酸を経由してサブミクロンサイズの針状 $\text{TiO}_2(\text{B})$ が負極材料として開発され^{5,6}、これらの放電容量は 200–250 mAh g^{-1} 程度とナノ材料と比べると容量面で劣るものの、大規模生産も可能である。

我々は K^+ 、 Li^+ 含有 Lepidocrocite 型化合物 $\text{K}_{0.86}\text{Li}_{0.26}\text{Ti}_{1.72}\text{O}_4$ （以後 K-L-T-O）から $\text{TiO}_2(\text{B})$ が合成可能な事を示し、その電気化学特性について報告した⁹。従来型の固相法による前駆体はステップ状の層状化合物であるのに対し⁴、Lepidocrocite 型化合物はステップ無限大の層状化合物である。高温焼成したこの前駆体は粒子径が 5–20 μm 程度と大きく、針状粒子と比べ異方性の低い平板状粒子のため、高密度な電極の作成が可能であるが、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 内部での Li^+ 拡散経路が長く、160 mAh g^{-1} 程度の放電容量を得るに留まった。本研究では Rb^+ 、 Li^+ 含有 Lepidocrocite 型化合物が 650°C 程度の比較的低温でも生成することに着目し、前駆体 $\text{Rb}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{Ti}_{1.75}\text{O}_4$ を 700°C 及び 900°C で焼成し、結晶成長した平板状粒子と微結晶集合体という粒子形態や結晶性の異なる前駆体から $\text{TiO}_2(\text{B})$ を合成した。ここでは、両者の電池特性を調べ、結晶性と放電特性の関係を明らかにする。

2. 実験方法

前駆体は固相法により合成した。 TiO_2 -anatase（和光純薬工業）、 Rb_2CO_3 （和光純薬工業）、 Li_2CO_3 （キシダ化学）を $\text{Rb}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{Ti}_{1.75}\text{O}_4$ の組成¹⁰になるように採り、乳鉢上で少量の水（全重量の 0.09 wt%）とともに混合し、混合試料を 400°C、30 分間仮焼成後に粉碎した。粉碎試料を 700°C あるいは 900°C で 20 時間焼成し、2 種類の前駆体を得た。前駆体 (1 g) は 1.0 N HCl 中 (100 ml) に二日間浸漬し、チタン酸とした。なお、塩酸溶液は半日毎に入れ換え、

Table 1. Intensity ratio and lattice Parameters for the precursor and titanate acid.

Sample name	I_{020}/I_{130}	I_{020}/I_{200}	a Å	b Å	c Å	β°	V Å ³
Rb-700	0.18	0.72	3.81	16.0	2.96	90	181
Rb-900	0.76	2.1	—	—	—	—	—
Rb _{0.75} Li _{0.25} Ti _{1.75} O ₄ *	—	—	3.82	16.1	2.97	90	183
Titanic acid (Rb-700)	—	3.2	3.78	14.1	2.99	90	159
Titanic acid (Rb-900)	—	16.5	—	—	—	—	—
Titanic acid from Rb _{0.75} Li _{0.25} Ti _{1.75} O ₄ *	—	—	3.78	18.4	2.99	90	208
TiO ₂ (B)	—	—	12.3	3.76	6.39	103.1	288
TiO ₂ (B)**	—	—	12.2	3.74	6.52	107.6	286

*Ref. 10, **Ref. 3.

Rb⁺, Li⁺を除去した。チタン酸は200–800°Cで4時間熱処理しチタン酸化物とした。以後、700°C焼成前駆体をRb-700, 900°C焼成前駆体をRb-900と略記する。

得られた試料はXRD測定 (SHIMADZU, XRD-7000, Cu K α 使用), SEM観察 (JEOL, JSM-5200), タップ密度, ラマン分光測定, BET比表面積測定 (SHIMADZU, FlowPrep-060), TG-DTA (SII, EXSTAR6000) で評価した。ラマンスペクトルの測定には既報の装置を改良したものを用いた^{11,12}。半導体励起固体レーザーからの532 nm光をガラス板状に固定した試料に照射, 後方散乱されたラマン散乱光を集光して焦点距離30 cmのイメージング分光器にバンドルファイバーを用いて導入した。分光器で分散されたラマン散乱光は液体窒素冷却型CCD検出器で観測した。

電気化学特性はCR2032型コインセルを用い, 30°Cあるいは50°Cで評価した。正極は活物質10 mg, TAB2 (導電性バインダー) 6 mgの混合電極 (電極重量: 16 mg, 電極面積: 2 cm²), 対極は金属リチウムとし, 電解液には1 mol dm⁻³ LiPF₆ EC (エチレンカーボネート)-DMC (ジメチルカーボネート) (1:2 in vol.)を用いた。充放電試験は, 電流密度40 mA g⁻¹, 電圧範囲1.3–3.0 V (下限電圧: 0.9–1.3 V)で行った。

3. 結果および考察

3.1 前駆体及びチタン酸の特性

Figure 1に2種類の前駆体Rb-700 (a) 及びRb-900 (b)のXRDピークを示す。両前駆体ともに全てのピークがLepidocrocite型 (γ -FeOOH) の回折線に帰属でき¹⁰, 不純物のない単一相の化合物であることが確認できる。Table 1に示すように, 斜方晶の格子定数はa = 3.81 Å, b = 16.0 Å, c = 2.96 Å, V = 180 Å³であり, 文献値¹⁰とほぼ一致する。しかし, 両者の回折線強度比は著しく異なる。即ち, I_{020}/I_{130} ((020)ピークと(130)ピークの強度比) 及び I_{020}/I_{200} の値がRb-700では0.18, 0.72, Rb-900では0.76, 2.1と両強度比ともRb-900はRb-700の2.9倍以上の値を示す。このような挙動はK-L-T-Oの場合でも見られ⁹, 高温焼成すると結晶がa, c軸方向に若干優先的に成長し平板状粒子となる。測定時には平板状粒子が配向するため, (0k0)回折線の強度が相対的に高くなる。そこで, シェラーの式により^{13,14}, [020]及び[200]方向の結晶子サイズを計算した。結晶子サイズは各々Rb-700では42 nm

Figure 1. XRD profiles of Rb-700 (a) and Rb-900 (b).

と37 nmとなり, b軸方向 (層と垂直方向) とa軸方向 (層方向) の結晶子サイズが同程度であるのに対し, Rb-900では46 nmと64 nmとなり, [200]方向の厚みが39%程大きく, 若干層方向へ優先的に成長する事が確認できる。

両試料の粒子形態の違いを確認するためSEM観察を行った。Figure 2に前駆体及びその後, 酸処理したチタン化合物のSEM像を示す。前駆体Rb-700 (a)は1 µm以下の一次粒子が凝集し, 5–10 µm程度の塊状の二次粒子を形成する。一方, Rb-900 (b)は一次粒子が数µm程度の幾分平板性を帯びた粒子を有し, 一部は単独粒子として存在するが, 20 µm以上の巨大な二次粒子も存在する。即ち, 900°C程度で焼成すれば結晶成長と焼結が同時に進行する。

両前駆体から合成したチタン酸のXRDピークをFig. 3に示す。ステップ状構造のH₂Ti₃O₇ ($2\theta = 12, 18, 20, 25^\circ$)やH₂Ti₄O₉ ($2\theta = 10, 17, 24^\circ$)^{5,15}が, $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ 領域に3つ以上の回折ピークを有するのに対し, 両チタン酸は $2\theta = 12, 24^\circ$ 付近に(020), (110)に対応する2本のピークが現れる。これらのピークはLepidocrocite型化合物から合成したチタン酸特有のものである^{10,17}。しかし, (020)に対応するピークは文献値¹⁰と比べ3°程高角度側へとシフトしている。そこで, 図中に示したミラー指数を用いて斜方晶の格子定数を計算すると, a = 3.78 Å, b = 14.1 Å, c = 2.99 Å, V = 159 Å³となる。a, c軸長は文献値と一致するが, b軸長は文献値よりも23%程短い。なお, 前駆体とチタン酸はともに単位格子を同一とする斜方晶系であるため格子定数からプロトン交換に伴う単位格子の変

Figure 2. SEM images of precursors Rb-700 (a) and Rb-900 (b) and titanac acids prepared from them, (c) and (d).

Figure 3. XRD profiles of titanac acid prepared from two precursors, Rb-700 (a) and Rb-900 (b).

化がわかる。プロトン交換に伴い、a軸長は収縮し、c軸長は膨張するがその変化は1%以内である。一方、b軸方向の収縮は12%にもおよび、イオン半径の大きなRb⁺がH⁺と交換されたことを反映している。また、 I_{020}/I_{200} のピーク強度比も変化する。この値はRb-700から合成したチタン酸(a)では3.2、Rb-900から合成したチタン酸(b)では16.5と両前駆体の強度比の4倍以上に達し、積層方向[0k0]の規則性が優先的に保持される。なお、(020)及び(200)ピーク幅からシェラーの式により結晶子サイズを求めるとRb-700では各々29 nmと29 nm、Rb-900では38 nmと30 nmとなり、酸処理により全体的に結晶子サイズが減少する傾向が認められた。即ち、マクロなレベルでは粒子の平板化が進行しているがミクロな結晶子レベルではプロトン交換により層方向の結合が優先的に破壊されている。

Rb-700からの酸処理生成物[Fig. 2(c)]は1 μm以下の一次粒子が集合し二次粒子を形成する。また、小粒径の二次粒子の存在割合が増加するが、10 μmレベルの塊状粒子も存在する。イオン交換処理の過程で一部二次粒子の微細化が進むものの粒子形態には大きな変化は与えな

Figure 4. (Color online) XRD profiles of heat treated titanac acid. Rb-700: (a) 250°C, (c) 450°C, (e) 600°C. Rb-900: (b) 250°C, (d) 350°C, (f) 400°C.

い。この結果はTiO₂(B)の形態は前駆体の焼成過程で決まるというInabaの報告⁶と一致する。しかし、Rb-900から合成したチタン酸化物[Fig. 2(d)]では、表面が平滑な幾分平板的な5–20 μm程度の粒子が大半を占めるが、中央部の粒子から判断できるように本前駆体の粒子はイオン交換時に一部の粒子で劈開を生じ、平板状粒子の集合体となる。このマクロなレベルでの平板状粒子の形成はXRDピークの配向性の増大として反映されている。なお、Lepidocrociteは(0k0)面で劈開する特性を有する。この特性は同一構造のチタン酸も受けつぐと結論できる。

Lepidocrocite型化合物はTiO₂ナノシートの作成の前駆体にも用いられ、アンモニウムイオン等で層間の相互作用を弱めると、簡単に剥離し、ナノシート化する^{16,17}。HNO₃等でイオン交換を行うと層間距離の長いチタン酸が生成することから類推すると、劈開による剥片状粒子の存在は層間へのH₂OやH₃O⁺分子の共挿入により剥離が促進されると推察できる。また、両チタン酸の粒子形態は熱処理しても変化せず、熱処理生成物の粒子形態はFig. 2(c, d)に示すチタン酸とほぼ一致する。

2種類のチタン酸を熱処理した生成物のXRDピークをFig. 4に示した。熱処理温度は200–800°Cとした。なお、Lepidocrocite型化合物からTiO₂(B)へと変わると斜方晶系から単斜晶系に変わり、結晶軸も斜方晶のa軸、b軸と単斜晶のb軸、a軸が対応し、c軸方向は2倍以上の単位格子長となる。チタン酸の加熱温度を上げるとTiO₂(B)(JCPDS 35-0088)を経てアナターゼ相(JCPDS 21-1272)が生成する。この変化はRb-700由来のチタン酸でもRb-900のチタン酸でも同じであるが、TiO₂(B)相の生成温度や結晶性、アナターゼ相の生成温度が異なる。ここで生成するTiO₂(B)相(c)は2θ=48°のピークのみが特異的に線幅

Table 2. Titanium compounds obtained from Rb-700 and Rb-900 at various temperature.

Sample name	Rb-700	Rb-900	TiO ₂ (B) nano-wire*	TiO ₂ (B) prepared from K ₂ Ti ₄ O ₉ **
200°C	Titanic acid	Titanic acid	—	—
250°C	Titanic acid + TiO ₂ (B)	Titanic acid + TiO ₂ (B)	—	—
300°C	Titanic acid + TiO ₂ (B)	Titanic acid + TiO ₂ (B)	—	—
350°C	TiO ₂ (B)	TiO ₂ (B)	—	—
400°C	TiO ₂ (B)	TiO ₂ (B) + anatase	TiO ₂ (B)	—
500°C	TiO ₂ (B)	TiO ₂ (B) + anatase	—	TiO ₂ (B)
550°C	TiO ₂ (B)	TiO ₂ (B) + anatase	—	—
600°C	TiO ₂ (B) + anatase	TiO ₂ (B) + anatase	—	—
750°C	TiO ₂ (B) + anatase	anatase	—	—
800°C	anatase	anatase	—	—

*Ref. 1, **Ref. 8.

が狭く、Lepidocrocite 相の a 軸方向の構造のみが保持される結果 [010] や [002] 方向よりも [020] 方向の結晶サイズが大きい事が特徴である。また、 $2\theta = 15^\circ$ 付近の (001), (200) と 29° 付近の (002) と (401), 及び 44° 付近の (003), (601) のいずれのピークもブロードでピーク間の分離が不十分など $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ 前駆体¹⁻³ や $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 前駆体^{4,6} から合成した $\text{TiO}_2(\text{B})$ と比べ、結晶性が劣ると判断できる。また、単斜晶の格子定数を計算すると、 $a = 12.3 \text{ \AA}$, $b = 3.76 \text{ \AA}$, $c = 6.39 \text{ \AA}$, $\beta = 103.1^\circ$, $V = 288 \text{ \AA}^3$ となる。a 軸, b 軸長は文献値³ とほぼ同程度となるが, c 軸長は 2% 程短く, β は 4.5° 程少なく 90° に近い。

ブロンズ相の生成は両者ともに 250°C 近くで始まり [Fig. 4(a), (b)], 350°C (d) になるとチタン酸の $2\theta = 12^\circ$ のピークは消失する。 $2\theta = 14^\circ$ のピークを追跡すると、温度上昇とともにピーク強度が増大し、(001) と (200) のピーク分離が進み、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の規則性が増す。更に温度が高くなるとアナターゼ相が出現する。アナターゼ相の出現は $2\theta = 24^\circ$ のピーク, 38° 付近の三本ピーク及び 47° のピークの出現で確認できる。しかし、 $2\theta = 24^\circ$, 47° のピークはブロンズ相の (110) と (020) 回折線と重なる。一方、 $2\theta = 35\text{--}40^\circ$ の領域ではアナターゼ相のみのピークとなるが、このピークの強度は比較的弱く、全体的なピークの形状から総合的にアナターゼ相の出現を判断せざるを得ない。最終的に Rb-700 の場合は 600°C (e), Rb-900 では 400°C (f) でアナターゼ相が出現すると結論した。

Table 2 に Rb-700 及び Rb-900 の熱処理温度と生成相の関係をまとめた。チタン酸は $\text{TiO}_2(\text{B})$ を経てアナターゼ相へと変化する。Rb-700 由来の $\text{TiO}_2(\text{B})$ (以後, Rb-700- $\text{TiO}_2(\text{B})$) は $350\text{--}550^\circ\text{C}$ の広範囲で生成し、熱処理温度が高くなると $\text{TiO}_2(\text{B})$ としての原子配列の規則性は高くなる。一方、Rb-900 由来の $\text{TiO}_2(\text{B})$ (以後, Rb-900- $\text{TiO}_2(\text{B})$) は生成する領域は 350°C に制限され、単一相生成の上限温度は文献^{1,6} にある 500°C よりも 100°C 以上も低い。即ち、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の生成する領域は前駆体の構造や結晶性に依存すると判断してよい。

ここで生成するチタン酸化物は結晶性に劣る為、局所的な構造が反映されるラマンスペクトルにより評価した。 $200\text{--}800^\circ$ での熱処理生成物の代表的試料のスペクトルを Fig. 5 に示す。Rb-700 から得た 350°C 熱処理物 (b) は 365 , 400 , 465 cm^{-1} にブロンズ相特有のシグナルを有するもの

Figure 5. (Color online) Raman spectra of titanic acids prepared from Rb-700 (a) and Rb-900 (f) and their heat treated products. Rb-700: (b) 350°C , (c) 450°C , (d) 600°C , (e) 800°C . Rb-900: (g) 350°C , (h) 400°C , (i) 750°C .

の、 $300\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ の領域は $\text{TiO}_2(\text{B})$ 特有の多数の微細ピークは存在せず、この領域はチタン酸 (a) のスペクトルの形状に近くブロンズ相とチタン酸相の中間状態にある。長距離秩序を示す XRD での結果は、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ を示すことから、非晶質性の程度は $300\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ 領域のスペクトルに現れると推測している。熱処理温度 450°C (c) に上げると、ラマンシグナルは完全に $\text{TiO}_2(\text{B})$ のスペクトルパターン (240 , 290 , 360 , 400 , 430 , 470 , 550 , 630 , 660 , 860 cm^{-1} にシグナルを有する) へと変化し、このスペクトルはナノワイヤー状の $\text{TiO}_2(\text{B})$ のラマンスペクトルと一致する¹⁸。更に、 600°C (d) まで加熱すると XRD ではブロンズ相のピークと重なるため確認が困難であったアナターゼ相のシグナル (390 , 515 , 635 cm^{-1} にシグナルを有する) が 515 cm^{-1} 付近に出現し、 700°C ではこのシグナルは更に強くなる。 800°C (e) になるとブロンズ相のシグナルは完

Figure 6. (Color online) TG-DTA curves of titanic acids obtained from Rb-700 and Rb-900. Rb-700: (solid line), Rb-900: (dashed line).

全に消失し、アナターゼ相のスペクトルパターン^{18,19}となった。一方、Rb-900 から得たチタン酸 (f) では Rb-700 由来のチタン酸と類似のスペクトル変化を示すが、350°C (g) で既に 300–500 cm^{-1} の領域に $\text{TiO}_2(\text{B})$ 特有のピークが多数存在し、完全に $\text{TiO}_2(\text{B})$ 化する。400°C (h) になると 515 cm^{-1} にアナターゼ相由来のピークが出現し、750°C (i) で完全にアナターゼ相へ転移する。ラマンスペクトルからはチタン酸相から $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相への転移の確認は困難である。しかし、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相は 515 cm^{-1} 付近にシグナルが存在せず、アナターゼ相の検出にはラマンスペクトルが有効な手段となる。XRD 測定結果から判断し、Table 2 に示したアナターゼ相の出現温度はラマンスペクトルの結果と一致する。

ここで得られたチタン酸の格子定数が文献値と異なる事や Rb-700 と Rb-900 由来のチタン酸から得られる $\text{TiO}_2(\text{B})$ の生成挙動が異なるのは、チタン酸の含水状態や脱水過程が異なると考え TG-DTA 測定を行った。その結果を Fig. 6 に示す。Rb-700 から得たチタン酸では 130°C、Rb-900 から得たチタン酸では 180°C までは付着水の蒸発による重量減少とすると、前者の付着水量が 2.0% 程多く、微細粒子の集合体で比表面積も高い事が高い付着水量の要因と考えられる。結合水の脱水過程は予測通り両チタン酸で異なる。Rb-700 から得たチタン酸の脱水反応は 130–500°C の範囲でほぼ一段階で進む。重量減少からチタン酸の組成を計算すると $\text{TiO}_2 \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$ となり、 Rb^+ , Li^+ が H^+ とイオン交換した場合の組成 $\text{TiO}_2 \cdot 0.29\text{H}_2\text{O}$ よりも結合水量が多く、チタン酸生成時に水の共挿入が生じる事を示している。一方、Rb-900 から得たチタン酸は脱水反応が 180–400°C と 400–550°C の二段階で生じ、見掛け上完全脱水には Rb-700 の場合よりも高温を要する。350°C 以下の第一段の反応は $\text{TiO}_2 \cdot 0.38\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 \cdot 0.17\text{H}_2\text{O} + 0.21\text{H}_2\text{O}$ となり、準安定化合物 $\text{TiO}_2 \cdot 0.17\text{H}_2\text{O}$ では Ti が 3 個につき 1 個の割合で OH 基が存在することとなる。第二段の反応は $\text{TiO}_2 \cdot 0.17\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 0.17\text{H}_2\text{O}$ となる。なお、Lepidocrocite 型化合物 $\text{Rb}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{Ti}_{1.75}\text{O}_4$ から得られるチタン酸は $\text{TiO}_2 \cdot 0.50\text{H}_2\text{O}$ や $\text{TiO}_2 \cdot 0.70\text{H}_2\text{O}$ と報告¹⁰ されているが、ここで得られているチタン酸の含水量は文献値の 54–76% に過ぎず、前駆体の種類やイオン交換条件が生成するチタン酸の組成を左右する。

Table 3. BET surface area and Taping density of $\text{TiO}_2(\text{B})$ prepared from Rb-700 and Rb-900.

Calcined temperature / °C	BET surface area / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	The tapping density / g cm^{-3}
700	30 ± 1	0.73
900	4 ± 1	0.83
$\text{TiO}_2(\text{B})$ prepared from $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (1000)*	7	0.30

*Ref. 8.

3.2 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の特性

Table 3 に各温度前駆体から合成した $\text{TiO}_2(\text{B})$ の BET 比表面積の値とタップ密度の値を示す。比表面積は前駆体の焼成温度に強く依存し、Rb-700- $\text{TiO}_2(\text{B})$ では $30 \pm 1 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ 、Rb-900- $\text{TiO}_2(\text{B})$ では $3 \pm 1 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ となり、両者は 1 桁近く異なる。一方、タップ密度は 0.73 g cm^{-3} 、 0.83 g cm^{-3} となり、焼成温度が高く、前駆体の結晶が成長したもの程大きくなるが、その値には 20% 程度の差異しか認められない。Saito らによる針状 $\text{TiO}_2(\text{B})$ (1000°C 焼成前駆体 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ より合成) のタップ密度は 0.30 g cm^{-3} であり⁸、両者ともにこの値の 2 倍以上の値である。タップ密度が二次粒子の大きさや形状に依存すると考えると、タップ密度の違いは妥当なものと判断できる。

両前駆体から得られた $\text{TiO}_2(\text{B})$ の充放電曲線を Fig. 7 に示す。活物質には Rb-700 から得た $\text{TiO}_2(\text{B})$ は 450°C (a) (以後、Rb-700- $\text{TiO}_2(\text{B})$ -450)、600°C (b) 熱処理試料を、一方 Rb-900 から得た $\text{TiO}_2(\text{B})$ は 350°C (c) (以後、Rb-900- $\text{TiO}_2(\text{B})$ -350)、400°C (d) 熱処理試料を用いた。Rb-700- $\text{TiO}_2(\text{B})$ は充放電曲線が 1.8–1.3 V にかけて連続的に電位が低下するアモルファス的な $\text{TiO}_2(\text{B})$ の挙動²⁰ を示し、可逆容量は約 220 mAh g^{-1} を示した。熱処理温度 600°C はブロンズ相の結晶性は高いもののアナターゼ相を一部含む試料である。両試料では可逆容量や 1 サイクル目のクロン効率に差異が認められないものの、1.9 V 付近のプラトローの容量が 18 mAh g^{-1} まで増大した。それに対し、Rb-900- $\text{TiO}_2(\text{B})$ では熱処理温度に関係なくナノワイヤー状の $\text{TiO}_2(\text{B})$ と類似した放電曲線を示し^{1–3}、1.6 V 付近にリチウムの挿入脱離に伴う平坦的なプラトローが確認でき、放電容量は約 170 mAh g^{-1} 程度であった。これは 900°C で合成した K-L-T-O より得た $\text{TiO}_2(\text{B})$ ⁹ と同じ容量である。なお、400°C 熱処理したこの試料 (d) でも、アナターゼ相を含むものの、充放電曲線にアナターゼ相の有無や結晶性の違いによる形状、容量の差異は認められなかった。また両者ともに電解液の分解や充電末期の Li^+ の脱離速度が遅い⁷ といった事から、20–25 mAh g^{-1} 程度の初期不可逆容量を示すが、2 サイクル目ではクロン効率 98% 以上、3 サイクル目は 99.5% 以上となった。

Rb-700- $\text{TiO}_2(\text{B})$ は 1.9 V 付近にプラトローが存在する。ブロンズ相は熱力学的に安定なアナターゼ相へ転移すること、 TiO_2 (anatase) が 1.9 V にプラトローを持つ²¹ ことから、このプラトローはアナターゼ相由来と考えられている。しかし、Fig. 4 の XRD や Fig. 5 のラマン分光分析では Rb-700 から得たチタン酸の 450°C 熱処理ではアナターゼ相を確認できない事、Rb-900 から得たチタン酸の 400°C 熱処理生成物ではアナターゼ相が出現するにも関わらず、充

Figure 7. (Color online) Charge/discharge curves of TiO₂(B) prepared from Rb-700 (a, b) and Rb-900 (c, d). (a): 450°C, (b): 600°C, (c): 350°C, (d): 400°C. First cycle: (solid line), second cycle: (dashed line).

Figure 8. (Color online) Rate performance of TiO₂(B) obtained from Rb-700 and Rb-900 at 30°C. Heat treatment temperature: 450°C; painted diamond, 350°C; painted square.

放電曲線ではこのプラトーは現れない。この1.9 VでのLi⁺挿入プラトーについては、ArmstrongらはC1サイト³, OkumuraらはLi1サイト²²への挿入と提案している。我々の結果も1.9 Vプラトーはアナターゼ相とは無関係であることを支持している。Rb-700とRb-900由来のTiO₂(B)のラマンスペクトルはほぼ同一であり、Li⁺が挿入された場合の配位環境に差異が出るとは考えにくく、両者で異なる特定の結晶サイトは想定しにくい。Rb-700の由来のTiO₂(B)の比表面積はRb-900由来の試料よりも10倍以上大きい為、表面や結晶粒界に多量の欠陥を含むと推察でき、その様な非晶質性の高い領域へのLi⁺挿入の可能性が高いと考えている。

粒子形態の異なるTiO₂(B)試料のレート特性をFig. 8に示す。充電を0.2 Cと固定し(1 C = 220 mA g⁻¹)、電流密度を0.2–4.5 Cの範囲で変え、サイクル数、放電容量及びクーロン効率をRb-700-TiO₂(B)-450, Rb-900-TiO₂(B)-350について調べた。0.2–1.6 Cのレートでは両者とも容量は一定値を示し、Rb-700-TiO₂(B)は216 mAh g⁻¹, Rb-900-TiO₂(B)は166 mAh g⁻¹となった。4.5 Cのレートにすると前者は185 mAh g⁻¹と低レートでの容量の86%以上の値を示した。一方、後者ではこのレートでの容量は145 mAh g⁻¹に留まり、容量は低レートと比べ24%低下した。即ち、Rb-700-TiO₂(B)が容量も大きく、高レートでの放電特性にも優れている事がわかった。この要因は比表面積が大きいことや拡散パスが短い事などが考えられる。

Figure 9. (Color online) Effect of cut off voltage in charge on both discharge capacities and irreversible capacities of Rb-700-TiO₂(B) (painted square) and Rb-900-TiO₂(B) (painted diamond) at 30°C (a) and 50°C (b).

また、両者ともクーロン効率は3サイクル目以降、35サイクルまで99.5%以上を維持し、電解液の分解は比較的小さい。

Figure 7に示すようにRb-700-TiO₂(B)は1.8–1.3 Vにかけて連続的に電位が低下するアモルファス的な挙動を示すので、充電下限電圧を下げると容量が増す可能性がある。そのため下限電圧を1.3–0.9 Vとして定電圧充電を行い、放電でも3.0 Vで定電圧放電をし、最大限Li⁺を脱離させ放電容量を求めた。測定温度を30°C (a) または50°C (b) とした場合の下限電圧、放電容量、3サイクルまでの不可逆容量の積算値の関係をFig. 9に示した。活物質にはRb-

700-TiO₂(B)-450, Rb-900-TiO₂(B)-350 を用いている。30°C では Rb-700-TiO₂(B) 及び Rb-900-TiO₂(B) とも電圧を下げて も顕著な容量の変化はなく、1.0 V でそれぞれ 249 mAh g⁻¹, 221 mAh g⁻¹ の放電容量を示した。Rb-700-TiO₂(B) は Okumura らが X 線吸収分光分析²² により求めた、結晶性 TiO₂(B) での理論値 (TiO₂(B) + xLi⁺ + xe → Li_xTiO₂(B) x = 0.75) と同程度の値を示した。50°C にするといずれの TiO₂(B) も下限電圧の低下に伴い容量の増加が認められる。Rb-900-TiO₂(B) の場合 0.9 V 充電の容量は 254 mAh g⁻¹ に留まるが、Rb-700-TiO₂(B) は下限電位が低くなるにつれて放電容量が大きくなり、0.9 V 充電時には 304 mAh g⁻¹ の放電容量を示した。この値は理論容量 (335 mAh g⁻¹) の 91% に相当し、ナノワイヤーで得られた値とほぼ一致する。即ち、TiO₂(B) の可逆容量は充放電温度や充電電圧に影響され易い事がわかった。なお、充電電圧を下げると電解液の分解反応が併発し、1.0 V 以降に不可逆容量の積算値が 200 mAh g⁻¹ 以上に増大する。この為、充電電圧を下げる場合は電解液の分解抑制が必要となる。なお、TiO₂(B) の充放電挙動は温度依存性が高く、今後この要因の解明が必要であろう。

4. 結 論

焼成温度が異なる Lepidocrocite 型前駆体 Rb_{0.75}Ti_{1.75}-Li_{0.25}O₄ からチタン酸を経由して、TiO₂(B) を合成した。高温焼成材料ではプロトン交換時、(0k0) 面に沿って劈開し、マクロなレベルでの粒子形状の変化が生じるがミクロなレベルでは [h00] 方向での結晶子サイズが減少し、層方向の結晶性の低下が大きい。プロトン交換後のチタン酸は TiO₂·0.38H₂O で表せ、イオン交換時に水の共挿入が生じる。チタン酸の熱処理時、TiO₂(B) が安定に生成する温度領域は 700°C 焼成試料が 350–550°C と広く、純粋な TiO₂(B) を合成するには適している。なお、本法で得られる TiO₂(B) の結晶性は K₂Ti₄O₉ 前駆体より得られるものより劣り、単位格子体積は 1.4% 程高めである。

700°C 焼成前駆体から得た TiO₂(B) は充放電曲線が連続的に電位が低下し、1.3 V 充電では 900°C 焼成試料の 1.3 倍の 220 mAh g⁻¹ の放電容量を示す。充電電圧を 0.9 V まで下げるとナノ材料並の 304 mAh g⁻¹ の放電容量を示す。4.5 C (1 C = 220 mA g⁻¹) で 185 mAh g⁻¹ と 0.2 C での容量の 86% 以上の値を示した。また、35 サイクルでの容量 215 mAh g⁻¹、クーロン効率 99.5% 以上であった。

文 献

1. A. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, and P. Bruce, *J. Power Sources*, **146**, 501 (2005).
2. G. Armstrong, A. Armstrong, J. Canales, and P. Bruce, *Chem. Commun.*, 2454 (2005).
3. A. Armstrong, C. Arrouvel, V. Gentili, and S. Parker, *Chem. Mater.*, **22**, 6426 (2010).
4. T. Feist and P. Davies, *J. Solid State Chem.*, **101**, 275 (1992).
5. J. Akimoto, K. Chiba, N. Kijima, H. Hayakawa, S. Hayashi, Y. Gotoh, and Y. Idemoto, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A546 (2011).
6. M. Inaba, Y. Oba, F. Niina, Y. Murota, Y. Ogino, A. Tasaka, and K. Hirota, *J. Power Sources*, **189**, 580 (2009).
7. Y. Murota, M. Takagi, M. Inaba, A. Tasaka, and K. Hirota, *The 76th Electrochemistry Symposium in Japan*, Abstr., 1P-19 (2009).
8. M. Saito, Y. Murota, M. Takagi, M. Tajima, T. Asao, H. Inoue, A. Tasaka, and M. Inaba, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A49 (2012).
9. H. Noguchi, S. Miyazaki, Y. Tanaka, and W. Zhao, *Electrochemistry*, **80**, 787 (2012).
10. T. Sasaki, F. Kooli, M. Iida, Y. Michiue, S. Takenouchi, Y. Yajima, F. Izumi, B. Chakoumakos, and M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **10**, 4123 (1998).
11. M. Unno, T. Kikukawa, M. Kumauchi, and N. Kamo, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 1321 (2013).
12. T. Shingae, K. Kubota, M. Kumauchi, F. Tokunaga, and M. Unno, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 1322 (2013).
13. P. Scherrer, *Goettingen Nachr.*, **98**, 296 (1918).
14. A. L. Patterson, *Phys. Rev.*, **56**, 972 (1939).
15. H. Jang, S. Suzuki, and M. Miyayama, *J. Power Sources*, **203**, 97 (2012).
16. R. Ma, Y. Bando, and T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 577 (2003).
17. T. Gao, H. Fjellva, and P. Norby, *Chem. Mater.*, **21**, 3503 (2009).
18. S. Myung, N. Takahashi, S. Komaba, C. Yoon, Y. Sun, K. Amine, and H. Yashiro, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3231 (2011).
19. R. Baddour-Hadjean, S. Bach, M. Smirnov, and J. Pereira-Ramos, *J. Raman Spectrosc.*, **35**, 577 (2004).
20. H. Furukawa, M. Hibino, and I. Honma, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A527 (2004).
21. J. Kim and J. Cho, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A542 (2007).
22. T. Okumura, T. Fukutsuka, A. Yanagihara, Y. Orikasa, H. Arai, Z. Ogumi, and Y. Uchimoto, *J. Mater. Chem.*, **21**, 15369 (2011).