

層状チタン酸塩 $K_xTi_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0.80$)のイオン交換とリチウム二次電池正極材料への応用

大橋 正夫*

Ion Exchange of Layer Structured Titanate $K_xTi_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0.80$) and Application as Cathode Material in Rechargeable Lithium Battery

Masao OHASHI*

Abstract

A layer structured titanate $K_xTi_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0.80$) with the lepidocrocite structure has been prepared by a solid state reaction using K_2CO_3 , anatase type TiO_2 and $\alpha-Fe_2O_3$ at $1100^\circ C$. Ion exchange reactions have been studied in aqueous solutions. The single phases of hydrogen, lithium and sodium ion exchange products were obtained. They contained interlayer water and the host layers were retained on the reactions. The products were characterized by chemical analysis, TG-DTA and XRD. The hydrogen exchange product was evaluated for use as the cathode in rechargeable lithium battery.

Key Words : layer structure, titanate, iron, ion exchange, cathode material

1. 緒言

我々は, lepidocrocite ($\gamma-FeO(OH)$) 型の層状構造を持つ一連のチタン酸塩の合成と性質について調べている。そして、これら化合物は新たな機能性材料と考えることができることを報告している。¹⁻¹⁶⁾ 最近、この構造を持つ $Cs_xTi_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0.70$) について研究をすすめ、この化合物はリチウム二次電池の正極材料へ応用可能であることを見いだした。¹⁵⁾ まず、この化合物の層間のセシウムイオンを水溶液中でリチウムイオンとイオン交換した。この時、層間には同時に水分子がインターカレーションしたが、この水分子は加熱により取り除くことが出来た。この生成物をリチウム二次電池の正極として、充放電特性を調べたところ、初回の充放電では 90 mAh/g 以上の容量を示すことを見いだした。この新たに見いだした化合物の利点は、試料中に毒性をもつ元素が含まれていないこ

とであり、環境調和型の材料であると考えられる。しかしながら、この化合物の合成には比較的高価な元素であるセシウムが必要であることが材料としての欠点である。そこで、本研究では、セシウムを含まず同様の層状構造をもつチタン酸塩 $K_xTi_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0.80$) について調べた。この化合物に関しては、Groultら¹⁷⁾ によって、合成に関する報告がなされて以来、その性質に関してはほとんど報告がない。

まず、 $K_xTi_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0.80$) を通常のセラミックスの手法を用いて合成し、粉末X線回折測定により構造を同定した。次に層間のカリウムイオンを希硫酸溶液を用いて水素イオンとイオン交換し、生成物の組成および構造を調べた。さらに、この層間の水素イオンをリチウムイオンおよびナトリウムイオンとイオン交換した。最後に水素イオン交換生成物から、加熱により層間水を取り除いた試料について、リチウム電池を組み、その充放電特性に

* 一般科目 (化学)

ついて調べた。

2. 実験

$K_xTi_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0.80$) の合成には炭酸カリウム (K_2CO_3)、酸化チタン(IV) (anatase 型 TiO_2) および α 酸化鉄 ($\alpha-Fe_2O_3$) を用いた。所定の組成比混合物を $1100^\circ C$ で 20 時間加熱後、粉碎混合した。これを再び $1100^\circ C$ で 20 時間加熱して試料を得た。生成物は粉末 X 線回折 (XRD) により調べた。測定には理学電機製 RINT-Ultima⁺ を用いた。

H^+ のイオン交換には $0.05M H_2SO_4$ 溶液を用いた。室温で 3 日間反応させ、水溶液は毎日交換した。ここで得られた H^+ イオン交換生成物は、 Li^+ および Na^+ のイオン交換に用いた。1.0 M $LiOH$ および $NaOH$ 水溶液を用い、室温で 20 時間反応させた。いずれの場合も、試料約 2g に対して 1 l の水溶液を用いた。生成物はテフロンフィルターを用いて吸引る過し、イオン交換水で洗浄した。

試料中のカリウム、リチウム、ナトリウムおよび鉄は原子吸光分光光度計 (日立製作所製、Z-8000) を用いて定量した。いずれも、試料約 0.1g を希塩酸に溶解後分析した。

試料の脱水過程を熱重量-示差熱 (TG-DTA) 測定により調べた。測定にはセイコー電子工業製 TG/DTA32 を用いた。昇温速度は $10^\circ C/min$ とし、 $800^\circ C$ まで加熱した。

リチウム電池の正極は、試料にアセチレンブラックおよびテフロン粉末が各 10% となるように加えて作成した。この正極混合物を真空中 $110^\circ C$ で 1 時間加熱して乾燥した。対極にはリチウム金属を用い、電解質溶液にはジメトキシエタン (1,2-Dimethoxyethane, DMC) と炭酸エチレン (Ethylene Carbonate, EC) をそれぞれ等体積混合した溶媒を用いた。 $LiPF_6$ を 1.0M とするよう溶解した。電流密度は $0.1mA/cm^2$ とし、放電より始めた。1.5 - 4.2 V 間で充放電特性を調べた。電池の組立ておよび充放電はすべてアルゴンガスを満たしたドライボックス (美和製作所製、DBO-1K 型) 中で行った。酸素と水分量は常に 1ppm 以下となるようにした。

3. 結果と考察

3.1 合成

得られた層状チタン酸塩 $K_xTi_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0.80$) の

XRD パターンを図 1 (a) に示す。図に示すように、XRD パターンは、単一相として指数付けすることができた。Groult ら¹⁷⁾ は $K_xTi_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0.80$) の斜方晶の格子定数を、 $a = 0.38118$ nm, $b = 1.5732$ nm, $c = 0.29715$ nm と報告している。本研究において合成した試料の格子定数は $a = 0.3814$ (1) nm, $b = 1.566$ (1) nm, $c = 0.2974$ (2) nm であり、報告値と近い値を示した。格子定数を表 1 中に示す。

3.2 イオン交換

3.2.1 水素イオン交換

水素イオン交換生成物の XRD パターンを図 1 (b) に示す。図に示すようにほぼ単一相として指数付けすることができた。この試料の熱重量分析の測定結果を図 2 (a) に示す。層間水の脱離によると考えられる減量が室温から始まり、 $100^\circ C$ 付近まで続いた。化学分析と熱重量分析の結果より、この生成物の組成は $H_{0.79}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 0.77H_2O$ と見積もることができた。層間の K^+ はその 99% が溶出し H^+ に交換された。表 1 にこの生成物の斜方晶の格子定数を示す。a 軸と c 軸の格子定数は $K_{0.80}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4$ の格子定数と比較してほとんど変化していないので、試料の層構造はこのイオン交換後も保たれているものと考えられる。層間距離 (b 軸の 1/2 に相当する) は、0.783 nm から 0.910 nm に増加した。これは、イオン交換に伴って、層間水が導入されたことによる。

水素イオン交換生成物を $110^\circ C$ で 1 時間加熱した。生成物の XRD パターンを図 1 (c) に示す。結晶性はすこし悪くなったが、斜方晶として指数付けすることができた。格子定数を表 1 に示す。層間距離は 0.910 nm から 0.750 nm に減少した。これは、層間水の脱離によるものと考えられる。

3.2.2 リチウムイオン交換

リチウムイオン交換生成物の XRD パターンを図 1 (c) に示す。d = 0.88 nm および d = 0.67 nm に未知ピークが見られたが、これら以外は、ほぼ単一相として指数付けすることができた。この試料の熱重量分析の測定結果を図 2 (b) に示す。層間水の脱離によると考えられる減量が 2 段階で見られた。1 段階は、室温から $200^\circ C$ 付近までの減量であり、2 段階は $400^\circ C$ 付近までの減量である。化学分析と熱重量分析の測定結果より、組成は $Li_{0.73}H_{0.06}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 1.3H_2O$ と見積もることができた。層間の K^+ の 91% が Li^+ にイオン交換された試料が得られた。

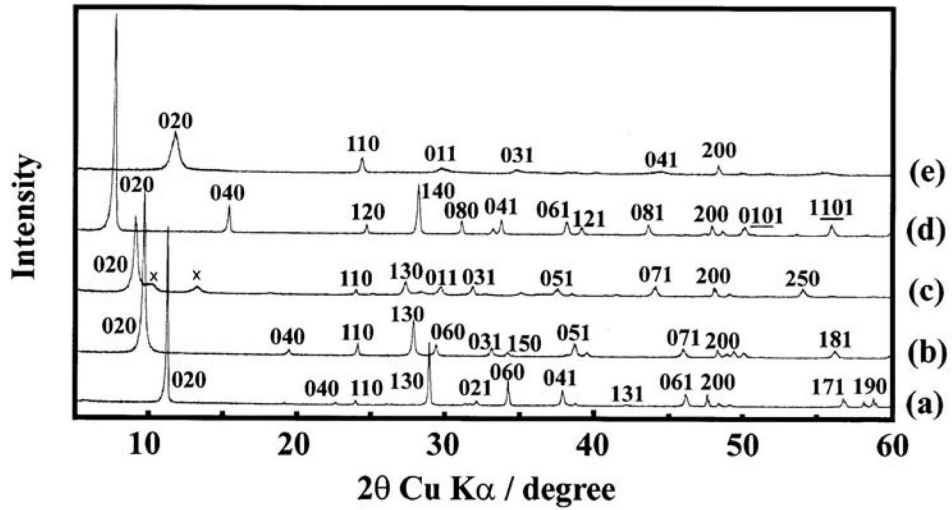


図1 生成物の XRD パターン (a) $K_{0.80}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4$ (b) $H_{0.79}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 0.77H_2O$
 (c) $Li_{0.73}H_{0.06}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 1.3H_2O$ (d) $Na_{0.64}H_{0.16}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 1.8H_2O$ (e) $H_{0.79}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4$
 (× : 未知ピーク)

表1 組成と斜方晶格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm
$K_{0.80}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4$	0.3814(1)	1.566(1)	0.2974(2)
$H_{0.79}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 0.77H_2O$	0.376	1.82	0.301
$Li_{0.73}H_{0.06}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 1.3H_2O$	0.378	1.93	0.305
$Na_{0.64}H_{0.16}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 1.8H_2O$	0.379	2.30	0.299
$H_{0.79}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4$	0.376	1.50	0.305

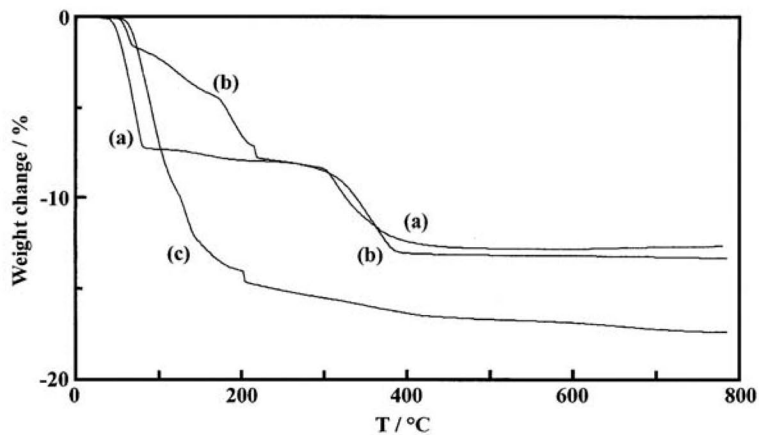


図2 熱重量分析結果 (a) $H_{0.79}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 0.77H_2O$ (b) $Li_{0.73}H_{0.06}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 1.3H_2O$
 (c) $Na_{0.64}H_{0.16}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 1.8H_2O$

表1にこの生成物の斜方晶の格子定数を示す。この場合もa軸とc軸の格子定数は $K_{0.80}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4$ の格子定数と比較してほとんど変化していないので、試料の層構造はイオン交換後も保たれているものと考えられる。層間距離は、 $H_{0.79}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 0.77H_2O$ の0.910 nmから0.965 nmに拡大した。

3.2.3 ナトリウムイオン交換

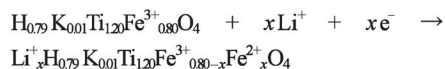
ナトリウムイオン交換生成物のXRDパターンを図1(d)に示す。ほぼ単一相として指数付けすることができた。この試料の熱重量分析の測定結果を図2(c)に示す。層間水の脱離によると考えられる減量が室温から200°C付近まで見られた。化学分析と熱重量分析の測定結果より、組成は $Na_{0.64}H_{0.16}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 1.8H_2O$ と見積もることができた。層間の K^+ の80%が Na^+ に交換された試料が得られた。

表1にこの生成物の斜方晶の格子定数を示す。この場合もa軸とc軸の格子定数は $K_{0.80}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4$ の格子定数と比較してほとんど変化していないので、試料の層構造はイオン交換後も保たれているものと考えられる。層間距離は、 $H_{0.79}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 0.77H_2O$ の0.910 nmから1.15 nmに大きく拡大した。

これは、 $H_{0.79}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 0.77H_2O$ においては、層間水は1層に配列しているが、 $Na_{0.64}H_{0.16}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4 \cdot 1.8H_2O$ においては、層間水の量が多くなり、2層に配列することによると考えられる。

3.3 リチウム二次電池充放電特性

本研究で得られた水素イオン交換生成物から、層間水を取り除いた試料 $H_{0.79}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4$ を正極材料として、リチウム二次電池を組み、その放電—充電特性を調べた。図4にその結果を示す。レストポテンシャルは3.30Vであった。リチウムイオンの層間へのインターカレーションに対応する放電から行った。放電の過程は次式のように表すことができ、充電の過程は逆反応に対応する。



放電容量はおおよそ100 mAhg⁻¹であった。これは、組成式 $H_{0.79}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4$ あたり0.62のLi⁺がインターカレーションしたことに対応する。充電容量は70mAhg⁻¹程度であり、これは組成式当たり0.43のLi⁺がデインターカレーションすることに対応する。電池

の充放電が組成式あたり0.80存在するFe²⁺/Fe³⁺の酸化還元に対応すると考えると、128mAhg⁻¹の充放電容量が期待されが、78%以下の容量しか示さなかった。今後、この低容量化の原因を明らかにする必要がある。本研究で見いだした化合物は、高い充放電容量をもつ、環境調和型正極材料として高い可能性を有しているものと考えられる。

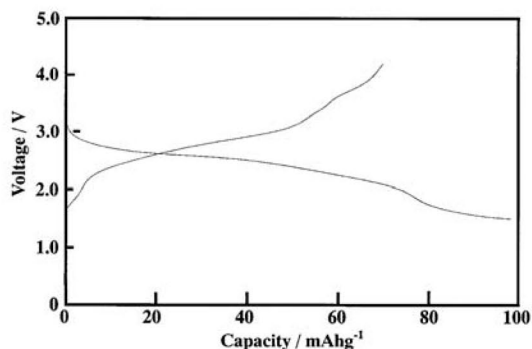


図3 $H_{0.79}K_{0.01}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4$ の充放電曲線

4. まとめ

層内にFe³⁺を含み、セシウムを含まない層状チタン酸塩 $K_{0.80}Ti_{1.20}Fe_{0.80}O_4$ を合成した。この化合物の水素、リチウムおよびナトリウムのイオン交換について調べた。水素イオン交換においては層間の K^+ は、99%イオン交換された。また、この水素はリチウムおよびナトリウムとイオン交換可能であった。加熱により層間水を取り除いた水素イオン交換生成物は、リチウム二次電池の正極材料として応用可能であることを見いだした。しかしながら、期待できる容量の70%以下の充放電容量しか示さないことがわかった。今後、充放電特性の改善が望まれる。

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金(基盤研究(C))、財団法人マツダ財団助成金および財団法人中国電力技術研究財団試験研究助成金を受け行われたものである。謝意を表します。

文献

- 1) 大橋正夫, 植田義文, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第19号, 41(1995).
- 2) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第20号, 7(1996).
- 3) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第21

- 号, 87(1997).
- 4) M. Ohashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **311**, 51(1998).
 - 5) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第22号, 61(1998).
 - 6) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第23号, 61(1999).
 - 7) M. Ohashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, 265(2000).
 - 8) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第24号, 37(2000).
 - 9) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第25号, 31(2001).
 - 10) M. Ohashi, *Key Engineering Materials*, **216**, 119 (2002).
 - 11) M. Ohashi, *Key Engineering Materials*, **228-229**, 289(2002).
 - 12) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第26号, 49(2002).
 - 13) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第27号, 23(2003).
 - 14) M. Ohashi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **112**, S114(2004).
 - 15) M. Ohashi, *Solid State Ionics*, **172**, 31(2004).
 - 16) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第28号, 37(2004).
 - 17) D. Groult, C. Mercey and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **32**, 289(1980).

(2005. 9. 5 受理)