

層状結晶CsTiNbO₅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 Crystal CsTiNbO₅ and Application as Cathode Material in Rechargeable Lithium Battery

Masao OHASHI *

Abstract

A layer structured crystal CsTiNbO₅ has been prepared by a solid state reaction using Cs₂CO₃, anatase type TiO₂ and Nb₂O₅ at 800° C. Ion exchange reactions have been studied in aqueous solutions. The single phases of lithium, sodium and hydrogen 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 interlayer water of the lithium ion exchange product was removed by heating at 180° C in a vacuum. The resulting product was evaluated for use as the cathode in rechargeable lithium battery.

Key Words : layer structure, titanium, niobium, ion exchange, cathode material

1. 緒言

我々はこれまでに、**lepidocrocite** (γ -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きた。そして、これら化合物はリチウム二次電池正極材料などへの応用が可能であり、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。¹⁻¹⁷⁾ 層状構造を持つチタン酸塩においては、多くの場合、TiO₆八面体が稜や頂点を共有して連なり、積み重なり単位となる層をつくる。層と層の間(層間)には、電荷補償のためにアルカリ金属イオンなどが存在することが多い。本研究ではTiO₆八面体と同数のNbO₆八面体を含むチタンニオブ酸塩CsTiNbO₅を取りあげた。

この化合物においても各八面体は図1に示すように稜や頂点を共有して連なっている。層間にはセシウムイオンCs⁺が存在する。基本的には、TiO₆八面体とNbO₆八面体はランダムに分布している。CsTiNbO₅を合成し、層間の

セシウムについて、リチウム、ナトリウムおよび水素とのイオン交換を試み、生成物の組成、構造について調べた。従来、層状チタン酸塩等のアルカリ金属イオンによるイオン交換は、試料をいったん酸水溶液中で攪拌し、水素イオンでイオン交換した水素型を合成し、その後アルカリ金属イオンを含む水溶液を用いて2段階目のイオン交換を行う方法が行われてきている。これまでの我々の**lepidocrocite**型層状チタン酸塩の研究においては、層間にセシウムイオンを含む場合は、水素型を経由せずに直接アルカリ金属イオンとイオン交換可能であることを見いだしている。これは、セシウムイオンの大きいイオン半径が、あらかじめ層間を押し広げている効果をもつことによると考えられる。本研究においても、直接、層間のセシウムイオンとアルカリ金属イオンとのイオン交換を試みた。また、リチウムイオン交換生成物については、加熱により層間水を取り除いた後、リチウム二次電池正極材料への応用について検討した。

* 一般科目(化学)

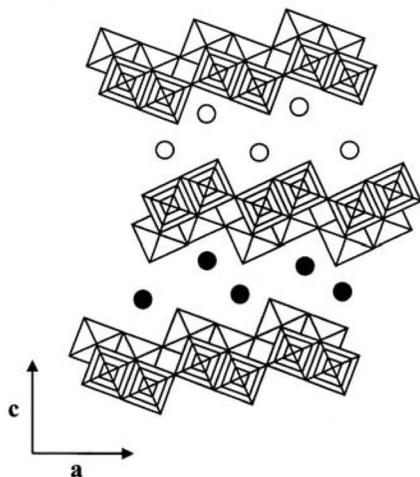


図1 CsTiNbO₅の構造 (○、●はCs⁺)

2. 実験

CsTiNbO₅の合成には炭酸セシウム(Cs₂CO₃)、酸化チタン(IV)(anatase型TiO₂)および酸化ニオブ(V)(Nb₂O₅)を用いた。所定の組成比混合物を800°Cで20時間加熱後、粉碎混合した。これを再び800°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。

Li⁺およびNa⁺のイオン交換には1.0 M LiNO₃ およびNaNO₃水溶液を用いた。60°Cで9日間反応させ、水溶液は3日ごとに新しい溶液に代えた。H⁺のイオン交換には0.05 M H₂SO₄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。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ろ過し、イオン交換水で洗浄した。

試料中のセシウム、リチウム、ナトリウム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。チタンとニオブの含量は、アンモニア水により塩基性にして水酸化物を沈殿させ、これを800°Cで加熱し、重量法により調べた。いずれも、試料約0.1gをフッ酸を含む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°C/minとし、800°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180°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。LiPF₆を1.0Mとなるように溶解した。電流密度は0.10 mA/cm²とし、放電より始めた。1.0-4.2 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1 ppm以下であった。

3. 結果と考察

3.1 合成

得られた層状結晶CsTiNbO₅のXRDパターンを図2(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。Rebbahら¹⁸⁾はCsTiNbO₅の斜方晶の格子定数を、 $a = 0.6498$ nm、 $b = 0.3826$ nm、 $c = 1.9908$ 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 $a = 0.6423$ (9) nm、 $b = 0.3813$ (3) nm、 $c = 1.983$ (1) nmであり、報告値と近い値を示した。格子定数を表1に示す。

3.2 イオン交換

3.2.1 リチウムイオン交換

リチウムイオン交換生成物のXRDパターンには、低角側に $d = 1.23$ nmと $d = 1.10$ nmのピークが確認された。これらのピークは、試料中に存在する層間距離の異なるふたつの相に対応するものと考えられる。この試料を60°Cで1時間加熱すると、層間距離の大きい相は消失し、層間距離の小さいものの単一相となった。XRDパターンを図2(b)に示す。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200°C付近まで2段階で見られた。化学分析と熱重量分析の測定結果より、組成はCs_{0.10}Li_{0.60}H_{0.30}TiNbO₅・1.5H₂Oと見積もることができた。層間のCs⁺の60%がLi⁺に、30%がH⁺にイオン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。a軸とb軸の格子定数はもとのCsTiNbO₅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(c軸の1/2に相当する)は、0.992nmから1.11nm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ものと考えられる。Rebbahら¹⁸⁾は、同様の構造をもち、層間にカリウム

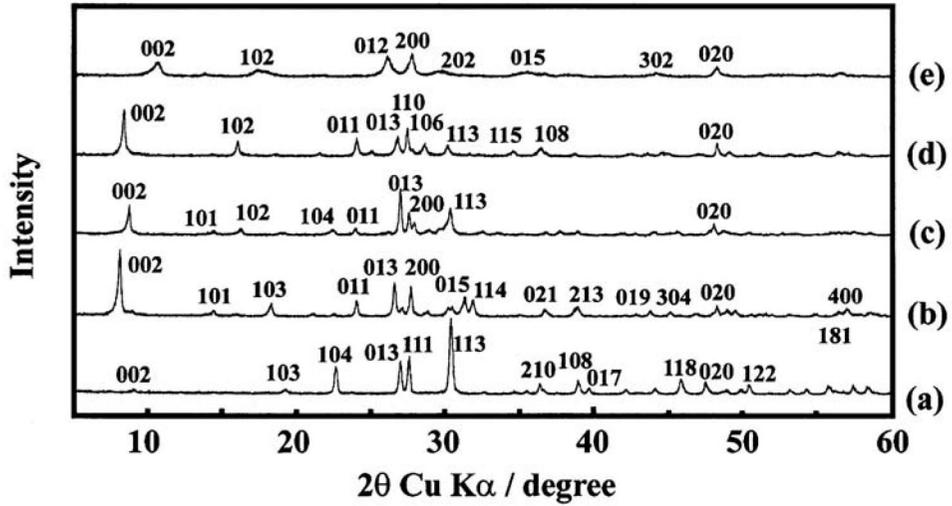


図2 生成物のXRDパターン (a) CsTiNbO₅ (b) Cs_{0.10}Li_{0.60}H_{0.30}TiNbO₅ · 1.5H₂O
(c) Cs_{0.20}Na_{0.80}TiNbO₅ · 0.90H₂O (d) Cs_{0.05}H_{0.95}TiNbO₅ · 1.1H₂O (e) Cs_{0.10}Li_{0.60}H_{0.30}TiNbO₅

表1 組成と斜方晶格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm
CsTiNbO ₅	0.6423(9)	0.3813(3)	1.983(1)
Cs _{0.10} Li _{0.60} H _{0.30} TiNbO ₅ · 1.5H ₂ O	0.644	0.376	2.22
Cs _{0.20} Na _{0.80} TiNbO ₅ · 0.90H ₂ O	0.649	0.376	2.03
Cs _{0.05} H _{0.95} TiNbO ₅ · 1.1H ₂ O	0.648	0.376	2.14
Cs _{0.10} Li _{0.60} H _{0.30} TiNbO ₅	0.643	0.377	1.64

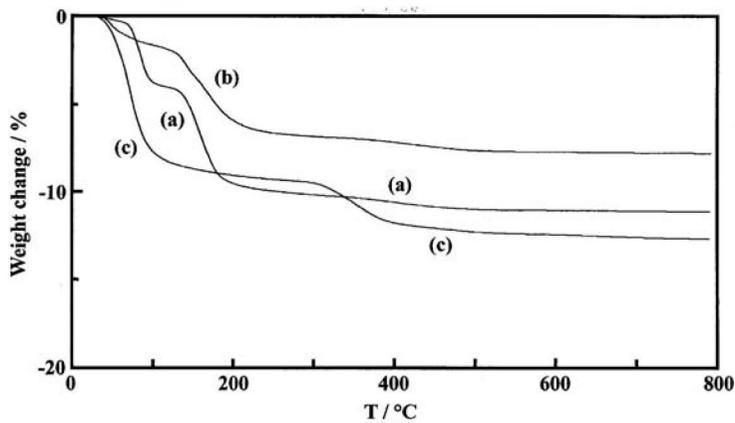


図3 熱重量分析結果 (a) Cs_{0.10}Li_{0.60}H_{0.30}TiNbO₅ · 1.5H₂O (b) Cs_{0.20}Na_{0.80}TiNbO₅ · 0.90H₂O
(c) Cs_{0.05}H_{0.95}TiNbO₅ · 1.1H₂O

イオンが存在する結晶 KTiNbO_5 から、いったん水素型を合成した後、 LiCl 水溶液で処理することにより、 $\text{Li}_{2/3}(\text{H}_3\text{O})_{1/3}\text{TiNbO}_5 \cdot (4/3)\text{H}_2\text{O}$ を合成したと報告している。格子定数は $a = 0.6474 \text{ nm}$ 、 $b = 0.3781 \text{ nm}$ 、 $c = 2.233 \text{ nm}$ であり、本研究で得られた値と近いことがわかった。

リチウムイオン交換生成物を真空中 180°C で1時間加熱した。生成物の XRD パターンを図2(e)に示す。結晶性が悪くなったが、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の最後の行に示す。層間距離は 1.11 nm から 0.820 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 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2(c)に示す。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3(b)に示す。層間水の脱離によるもの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 $\text{Cs}_{0.20}\text{Na}_{0.80}\text{TiNbO}_5 \cdot 0.90\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。層間の Cs^+ の80%が Na^+ にイオン交換された。

表1にこの生成物の斜方晶の格子定数を示す。この場合も a 軸と b 軸の格子定数は CsTiNbO_5 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、 0.992 nm から 1.02 nm に増加した。これは、層間水が導入されたことによる。Rebbah ら¹⁸⁾は、リチウムイオン交換と同様に、いったん水素型を合成した後、 NaCl 水溶液で処理することにより、 $\text{Na}_{2/3}(\text{H}_3\text{O})_{1/3}\text{TiNbO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を合成したと報告している。報告されている格子定数は $a = 0.6457 \text{ nm}$ 、 $b = 0.3781 \text{ nm}$ 、 $c = 2.0312 \text{ nm}$ であり、この試料の場合も本研究で得られた値と近いことがわかった。

3.2.3 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2(d)に示す。図に示すように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3(c)に示す。層間水の脱離によるものと考えられる減量が室温から始まり、 100°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 $\text{Cs}_{0.05}\text{H}_{0.95}\text{TiNbO}_5 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。層間の Cs^+ はその95%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。この場合も、 a 軸と b 軸の格子定数は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、 0.992 nm から 1.07 nm に増加した。これは、層間水の導入によるものと考えられる。Rebbah ら¹⁸⁾は、 CsTiNbO_5 と同様の構造を持ち、層間にカリウムイオンが存在する結晶 KTiNbO_5 を塩酸で処理することにより、層間水を含まない水素型の HTiNbO_5 を得ている。格子定数は $a = 0.6531 \text{ nm}$ 、 $b = 0.3781 \text{ nm}$ 、 $c = 1.6704 \text{ nm}$ と報告している。 a 軸と b 軸の格子定数は、本研究で得られたものとほぼ同一である。層間距離は 0.8352 nm と、本研究で得られたものよりも小さく、これは層間水を含まないことによるものと考えられる。Rebbah らが得た水素型試料には層間水が含まれず、本研究によって得られたものには層間水が含まれる理由については、現在のところ不明である。

3.3 リチウム二次電池特性

リチウムイオン交換生成物を真空中 180°C で加熱し、層間水を取り除いた試料は、リチウム二次電池の正極材料として利用可能であると考えられる。図4にその放電曲線を示す。レストポテンシャルは 3.1V であった。放電は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し還元過程である。 Ti^{4+} および Nb^{5+} の還元が進行しているものと考えられる。

下限電圧を 1.0V とすると、放電容量はおおよそ 270 mAhg^{-1} と非常に大きな値を示した。これは、組成式あたり 2.40 の Li^+ がインターカレーションしたことに相当する。一方充電容量は 75 mAhg^{-1} 程度であった。これは組成式あたり 0.65 の Li^+ がデインターカレーションすることに対応する。今後、この著しい充電容量の低下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、高容量の環境調和型正極材料として高い可能性を有するものと考えられる。

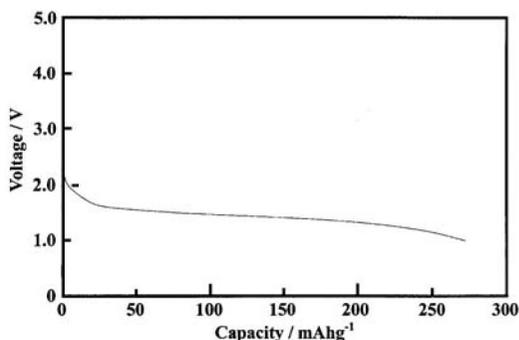


図4 $\text{Cs}_{0.10}\text{Li}_{0.60}\text{H}_{0.30}\text{TiNbO}_5$ の放電曲線

4. まとめ

層状結晶 CsTiNbO₅ を合成した。この化合物のリチウム、ナトリウムおよび水素のイオン交換について調べた。層間の Cs⁺ は 80% から 95% までイオン交換されることがわかった。リチウムイオン交換生成物を加熱して層間水を除いた試料は、リチウム二次電池の正極として応用可能であった。270 mAhg⁻¹ の大きな放電容量に対して、75 mAhg⁻¹ の著しく小さい充電容量しか示さなかった。今後、充電容量の改善が望まれる。

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金（基盤研究(C)）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(1998).
- 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) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 29 号、29(2005).
- 18) H. Rebbah G Desgardin and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **31**, 321(1980).

(2006. 9. 11 受理)