

# 層状結晶CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>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 CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> and Application as Cathode Material in Rechargeable Lithium Battery

Masao OHASHI \*

### Abstract

A layer structured niobium titanate CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> has been prepared by a solid state reaction using Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, anatase type TiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at 800° C. Alkali and hydrogen 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 lithium ion exchange product of Cs<sub>0.06</sub>Li<sub>0.94</sub>Ti<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> · 2.7H<sub>2</sub>O was heated at 150° C in a vacuum. The resulting product of Cs<sub>0.06</sub>Li<sub>0.94</sub>Ti<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> · 1.0H<sub>2</sub>O was evaluated for use as the cathode in rechargeable lithium battery. The cathode exhibited discharge and charge capacities of 108 and 80 mAhg<sup>-1</sup> at the first cycle in the voltage range of 1.5 – 4.2 V.

**Key Words :** layer structure, titanate, niobium, ion exchange, cathode material

### 1. 緒言

層状の結晶構造をもつチタン酸塩としては、Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>やK<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>に代表される三チタン酸塩や四チタン酸塩がよく知られており、イオン交換体やインターカレーションのホストとして古くから多くの研究がなされてきている。これに対して、我々は、研究例の少ないlepidocrocite (γ-FeOOH) 型構造を持つ一連の層状チタン酸塩の性質について調べてきた。その結果、これらチタン酸塩はイオン伝導体、エレクトロクロミック表示素子およびリチウム二次電池正極材料などへの応用が可能であることを明らかにしてきた。<sup>1-17)</sup> 最近、チタン酸塩の層を構成するチタンサイトの一部を5価のニオブイオンが占めるニオブチタン酸塩CsTiNbO<sub>5</sub>について調べ、この化合物はリチウム二次電池正極材料への応用が可能であることを見い

だした。<sup>18)</sup> このような層状ニオブチタン酸塩の正極材料への応用に関する研究は少ないことから、本研究では、層状チタン酸塩のチタンサイトの3分の1を5価のニオブイオンが占める構造をもつCsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>を取り上げた。

この化合物の構造を図1に示す。TiO<sub>6</sub>およびNbO<sub>6</sub>八面体が稜を共有して3個連なったものが構造の単位となっており、チタン、ニオブおよび酸素による層を作っている。この層は負に帯電しているが、層と層の間(層間)に存在する1価のセシウムイオンCs<sup>+</sup>によってこの電荷が補償されている。このような層間に存在するアルカリ金属イオンなどは、イオン交換反応により容易に他のアルカリ金属イオンや水素イオンと交換することができることが知られている。本研究においても、セシウムイオンのリチウム、ナトリウムおよび水素とのイオン交換を水溶液中で試みた。得られた生成物の組成、構造について調べ

\* 一般科目(化学)

た。さらに、リチウムイオン交換生成物については、加熱により層間水の一部を取り除いた後、リチウム二次電池正極材料への応用について検討した。

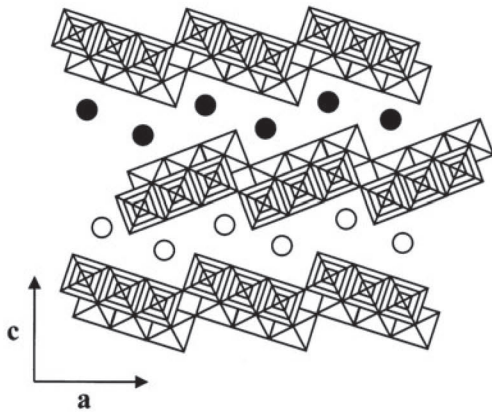


図1 CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>の構造 (○、●はCs<sup>+</sup>)

## 2. 実験

CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>の合成には炭酸セシウム(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、酸化チタン(IV) (anatase型TiO<sub>2</sub>) および酸化ニオブ(V) (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を用いた。所定の混合物を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<sup>+</sup>を用いた。

Li<sup>+</sup>およびNa<sup>+</sup>のイオン交換には1.0 mol/L LiNO<sub>3</sub> およびNaNO<sub>3</sub>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<sup>+</sup>のイオン交換には0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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1L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。試料約0.05gを2mLのフッ化水素酸を含む6mol/L塩酸20mLに溶解後分析を行った。

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それぞれ20 wt%、10 wt%となる

ように加えて作成した。この正極混合物を真空中150°Cで1時間加熱した。対極にはリチウム金属を用い、電解質溶液にはプロピレンカーボネイト(Propylene Carbonate, PC)と1,2-ジメトキシエタン(1,2-Dimethoxyethane, DMC)を等体積混合した溶媒にLiClO<sub>4</sub>を1.0 mol/Lとなるように溶解したものをを用いた。電流密度は0.10 mA/cm<sup>2</sup>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1 ppm以下に保った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 合成

合成したCsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>のXRDパターンを図2(a)に示す。XRDパターンは、単一相として指数付けすることができた。Hervieuら<sup>19)</sup>は1000°C~1200°Cの加熱により合成したCsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>の斜方晶の格子定数を、a=0.9326 nm、b=1.8412 nm、c=0.3798 nmと報告している。本研究において800°Cで合成した試料の格子定数はa=0.9297(3) nm、b=1.839(2) nm、c=0.3794(2) 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パターンを図2(b)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(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270°C付近までにはほぼ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<sub>0.06</sub>Li<sub>0.94</sub>Ti<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>・2.7H<sub>2</sub>Oと見積もることができた。層間のCs<sup>+</sup>の94%がLi<sup>+</sup>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。a軸とc軸の格子定数はCsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>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(b軸の1/2に相当する)は、0.920 nmから1.18 nmに増加した。これは、層間水の導入によると考えられる。

リチウムイオン交換生成物を真空中150°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。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1.18 nmから1.07

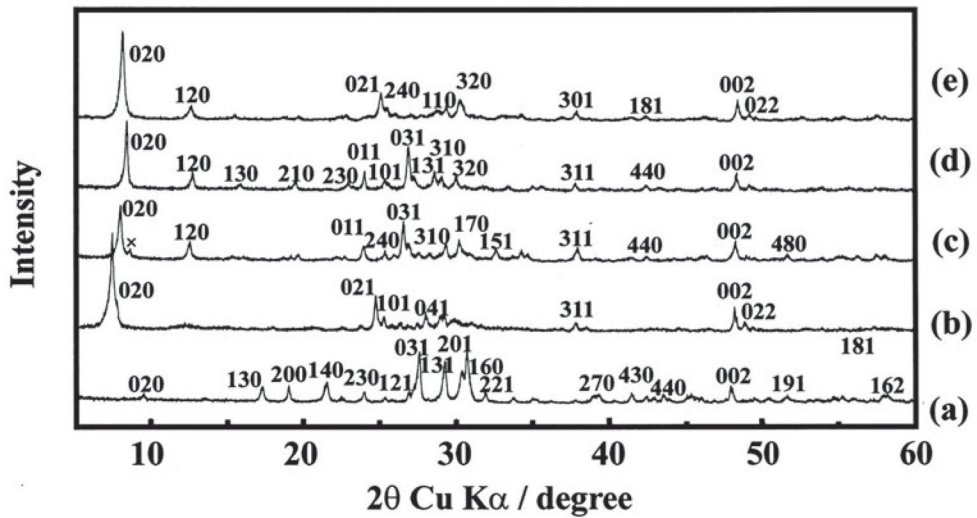


図2 生成物のXRDパターン (a) CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> (b) Cs<sub>0.06</sub>Li<sub>0.94</sub>Ti<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> · 2.7H<sub>2</sub>O  
(c) Cs<sub>0.02</sub>Na<sub>0.98</sub>Ti<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> · 1.6H<sub>2</sub>O (d) Cs<sub>0.23</sub>H<sub>0.77</sub>Ti<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O (e) Cs<sub>0.06</sub>Li<sub>0.94</sub>Ti<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> · 1.0H<sub>2</sub>O  
(× : 未知ピーク)

表1 組成と斜方晶格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm
CsTi <sub>2</sub> NbO <sub>7</sub>	0.9297(3)	1.839(2)	0.3794(2)
Cs <sub>0.06</sub> Li <sub>0.94</sub> Ti <sub>2</sub> NbO <sub>7</sub> · 2.7H <sub>2</sub> O	0.926	2.36	0.378
Cs <sub>0.02</sub> Na <sub>0.98</sub> Ti <sub>2</sub> NbO <sub>7</sub> · 1.6H <sub>2</sub> O	0.922	2.18	0.377
Cs <sub>0.23</sub> H <sub>0.77</sub> Ti <sub>2</sub> NbO <sub>7</sub> · 1.5H <sub>2</sub> O	0.931	2.09	0.376
Cs <sub>0.06</sub> Li <sub>0.94</sub> Ti <sub>2</sub> NbO <sub>7</sub> · 1.0H <sub>2</sub> O	0.921	2.14	0.376

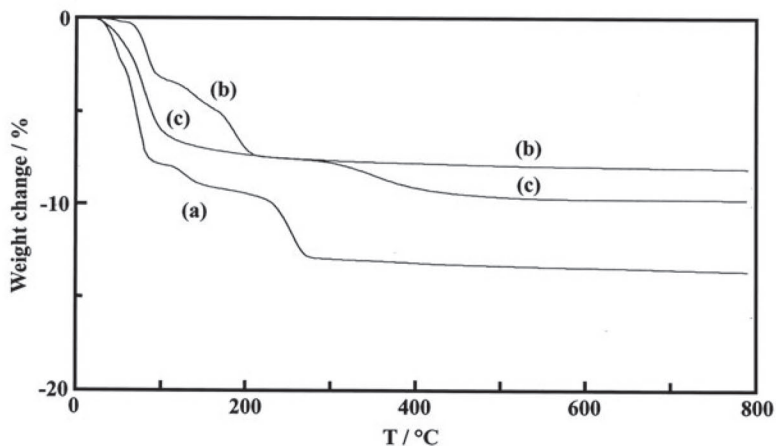


図3 熱重量分析結果 (a) Cs<sub>0.06</sub>Li<sub>0.94</sub>Ti<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> · 2.7H<sub>2</sub>O (b) Cs<sub>0.02</sub>Na<sub>0.98</sub>Ti<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> · 1.6H<sub>2</sub>O  
(c) Cs<sub>0.23</sub>H<sub>0.77</sub>Ti<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O

nm に減少した。これは一部の層間水の脱離によるものであると考えられる。重量減少量の測定から、その組成は  $\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.94}\text{Ti}_2\text{NbO}_7 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$  と見積もることができた。

### 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。ほぼ単一相として指数付けすることができたが、低角の  $8.71^\circ$  ( $d = 1.02 \text{ nm}$ ) に小さな未知ピークがみられた。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と考えられる減量が室温から  $200^\circ\text{C}$  付近までにはほぼ 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  $\text{Cs}_{0.02}\text{Na}_{0.98}\text{Ti}_2\text{NbO}_7 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$  と見積もることができた。層間の  $\text{Cs}^+$  の 98% が  $\text{Na}^+$  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 c 軸の格子定数は  $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$  の格子定数と比較してほとんど変化していない。層間距離は、 $0.920 \text{ nm}$  から  $1.09 \text{ nm}$  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。

### 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と考えられる減量が室温から始まり、 $100^\circ\text{C}$  付近まで続いた。さらに  $400^\circ\text{C}$  付近まで、層間の  $\text{H}^+$  が構造の酸素と結合して  $\text{H}_2\text{O}$  となって脱離することによる減量が見られた。化学分析と熱重量分析の結果より、この生成物の組成は  $\text{Cs}_{0.23}\text{H}_{0.77}\text{Ti}_2\text{NbO}_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  と見積もることができた。層間の  $\text{Cs}^+$  はその 77% が溶出し  $\text{H}^+$  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 c 軸の格子定数はほとんど変化していない。層間距離は、 $0.920 \text{ nm}$  から  $1.05 \text{ nm}$  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。

## 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  $150^\circ\text{C}$  で加熱した試料は、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 にその放電一充電曲線を示す。レストポテンシャルは  $3.0\text{V}$  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。  $\text{Ti}^{4+}$  および  $\text{Nb}^{5+}$  の還元が進行しているものと考えられる。

最初の放電容量は  $108 \text{ mAhg}^{-1}$  と大きな値を示した。

これは、組成式あたり  $1.27$  の  $\text{Li}^+$  がインターカレーションしたことに相当する。一方、最初の充電容量は  $80 \text{ mAhg}^{-1}$  と小さくなった。これは組成式あたり  $0.94$  の  $\text{Li}^+$  がデインターカレーションすることに対応する。放電一充電のサイクルを繰り返すと、図 5 に示すように、容量は放電、充電とも、徐々に小さくなっていった。また、いずれの場合も、放電容量よりも充電容量の方が大きな値を示した。これは、放電過程の電位の低い部分で電解質溶液の還元が一部進行していることによるものと考えられる。放電一充電のサイクルを繰り返すにつれて、放電容量と充電容量は徐々に近づいてきた。今後は、放電一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、有害な重金属を含まず、新たな環境調和型正極材料である。

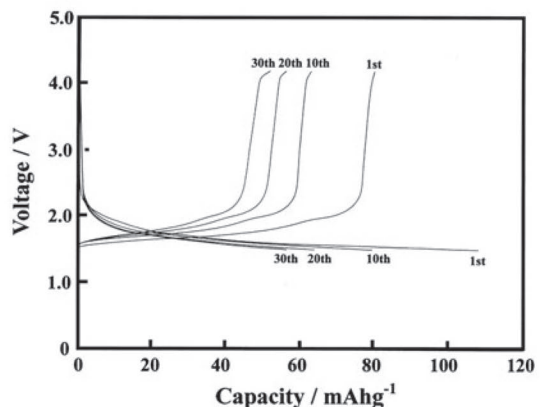


図 4  $\text{Li}/\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.94}\text{Ti}_2\text{NbO}_7 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$  電池の放電一充電曲線

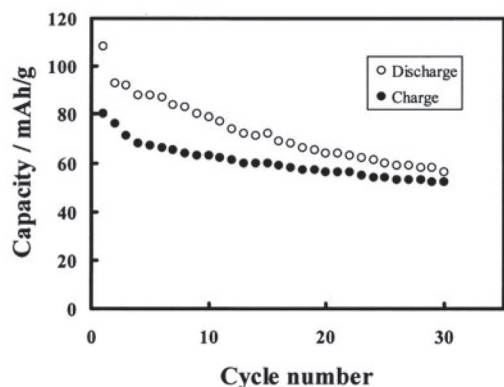


図 5  $\text{Li}/\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.94}\text{Ti}_2\text{NbO}_7 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$  電池の放電一充電容量のサイクル依存性

#### 4. まとめ

層状結晶 CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> 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<sup>+</sup> は 77% から 94% 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一部の層間水を取り除いた試料は、リチウム二次電池の正極として応用可能であった。最初の放電—充電においては、108 mAhg<sup>-1</sup> の大きな放電容量に対して、充電容量は 80 mAhg<sup>-1</sup> と小さくなった。今後は、放電—充電のサイクルにともなう、容量低下の原因を明らかにする必要がある。

#### 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) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 30 号、27(2006).
- 19) M. Hervieu and B. Raveau, J. Solid State Chem., **32**, 161(1980).

(2007. 9. 5 受理)