

2012B7020

BL33XU

XAFS による Ti 系 Li 電池負極材料の局所構造解析 Local Structure Analysis for the Titanium Oxysulfide as an Anode Material for Li Ion Battery with XAFS

野崎 洋^a, 堂前 和彦^a, 大木 栄幹^b
Hiroshi Nozaki^a, Kazuhiko Dohmae^a, Hideki Oki^b

^a (株) 豊田中央研究所, ^b トヨタ自動車 (株) (当時)
^aToyota Central R&D Labs., Inc., ^bToyota Motor Corp.

Li イオン電池の負極材料として利用可能な Ti 系化合物の局所構造を XAFS で調べた。その結果、試料中の Li 量に対応して Ti の吸収端エネルギーが低エネルギー側にシフトし、Ti の価数が減少したことを示した。また、EXAFS スペクトルをフーリエ変換した結果から、Ti 周りの局所構造はほとんど変化していないことがわかった。

キーワード： リチウム、負極、二次電池、XAFS

背景と研究目的：

Li イオン電池は、その軽量性とエネルギー密度の高さから携帯型デバイス用バッテリーとして一般的に用いられている。また最近では、一部のハイブリッド自動車 (HV) にも搭載されはじめているが、燃費をさらに改善するために、Li イオン電池の効率を高める必要がある。Li イオン電池は主に正極 (LiCoO₂, LiFePO₄ など)、電解質、負極 (カーボン、Li₄Ti₅O₁₂ など) から構成されており、それぞれ効率を高める研究がなされている。我々は負極材料として Li_xY₂Ti₂O₅S₂ (L_xYTOS; $x = 0 - 2.0$)^[1]に着目した。L_xYTOS は、Li₄Ti₅O₁₂ などと比較して、高効率かつ高エネルギー密度を達成できる可能性がある^[2]。L_xYTOS ($x = 1.0$) の結晶構造を図 1 に示す。空間群は *I4/mmm* (正方晶) で、Li 層-TiO₅ 四角錐-Y₂層で構成された層状構造を成す。L_xYTOS の Li 量 x を変化させると、Ti-O で構成されるペロブスカイト層中の 4 配位位置を Li が占有する一方、12 配位位置は空孔のみである^[1]。また、Ti の価数は形式的には +4 価 ($x = 0$) から +3 価 ($x = 2.0$) まで変化する。ここで、電池材料として L_xYTOS を利用するためには基礎的な物性を把握する必要がある。本課題では、Li 量の変化による Ti の価数と局所構造を明らかにするために XAFS 測定を行った。

実験：

L_xYTOS ($x = 0.4, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 1.9, 2.0$) 粉末試料を Ar 雰囲気グローブボックス中で直径 10 mm のペレット状に成形し、プラスチック容器に封入した。Li 組成は高周波誘導結合プラズマ (ICP) -発光分光分析法で分析し、ほぼ目的の値になっていることを確認した。Ti の K 吸収端 XAFS スペクトルを豊田ビームライン (BL33XU) において、4 素子 SDD を用いた蛍光法で測定した。粉末 X 線回折測定 (XRD) によると、 $x = 0.4$ 試料と $x = 1.4, 1.6$ 試料は正方晶 (*I4/mmm*)、 $x = 0.8 - 1.2$ 試料は直方晶 (斜方晶 *Immm*)、 $x = 1.8 - 2.0$ 試料は 2 つの正方晶相 (いずれも *I4/mmm*) だった。

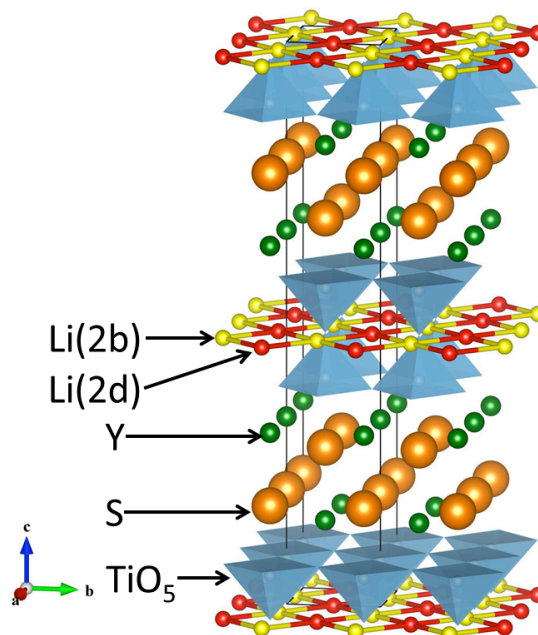


図 1. L_xYTOS の結晶構造 (正方晶)

結果および考察：

図 2 に Ti の K 吸収端近傍のスペクトルを示す。Li 量 x が増加してもスペクトル形状はほとんど変化せず、吸収端エネルギーのみが低エネルギー側にシフトした。これは、Ti の価数が +4 価 \rightarrow +3 価に変化することに対応した。L x YTOS 中の Ti の形式価数変化から考えても、理にかなった結果だった。

$x = 0.4 - 1.0$ 試料において、4967.5 eV 付近にプリエッジピークが観測された。これは、本来禁制遷移である Ti 1s \rightarrow 3d 遷移が、酸素 2p 軌道とチタン 3d 軌道が混成することで観測されることによると考えられる。Ti の配位数と XAFS スペクトルの関係に関する研究^[3]から、Ti の配位数が増加するにつれてプリエッジピーク強度が増加する。今回観測されたプリエッジピークは Ti が 5 配位の際のピークと類似している。一方、 $x > 1.0$ 試料ではプリエッジピークは消失した。X 線回折および後に述べる EXAFS 測定結果によると、Ti の配位構造に大きな変化はないので、プリエッジピークの強度変化は構造（配位数）の変化によるものではなく、Ti の価数減少に伴い 3d 軌道の電子数が増加し、 p - d 混成軌道を電子が占有した結果、Ti 1s からの遷移が起こらなくなったためと理解される。

図 3(a) に EXAFS 振動スペクトルからバックグラウンドを除去し、波数 k の三乗 (k^3) の重みを付けた振動スペクトル例を示す。得られた振動スペクトルの $k = 3 \text{ \AA}^{-1} \sim 13 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲をフーリエ変換することにより、動径構造関数 (RSF) を得た [図 3(b)]。RSF スペクトルにおける 1.6 \AA と 3.0 \AA のピークは、それぞれ Ti-O と Ti-Ti の距離に対応する。Ti-O ピーク位置と高さにはほとんど x 依存性が無いので、Ti-O の局所構造はほとんど変化していないと考えられる。また、Ti-Ti ピークは $x > 1.0$ で 2 つに分かれているように見える。

あらかじめ測定した XRD では、 x の増加に伴い正方晶 \rightarrow 直方晶 (斜方晶) \rightarrow 正方晶へと結晶構造が変化することがわかった。しかし、今回測定した XAFS 測定による Ti 周囲の局所構造；つまり TiO₅ の多面体構造は x によらず変化しないことがわかった。これは、ヤーン・テラー効果などの局所歪が結晶構造変化に起因しているのではなく、その他の骨格構造が変化したことが原因として考えられる。

今後の課題：

本課題において L x YTOS の XAFS 測定から、Ti 周りの局所構造に大きな変化が無いことを確認できた。今後は、X 線や中性子を用いた結晶構造解析で Ti の局所構造と Li の占有率を解析する。また、ミュオン (ミュー粒子) や中性子を用いた動的な解析と合わせて、Li イオン伝導と構造との相関を明らかにする。

参考文献：

- [1] G. Hyett, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1980 (2004).
- [2] H. Oki and H. Takagi, *Solid State Ionics* **276**, 80 (2015).
- [3] F. Farges, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**, 3023 (1996).

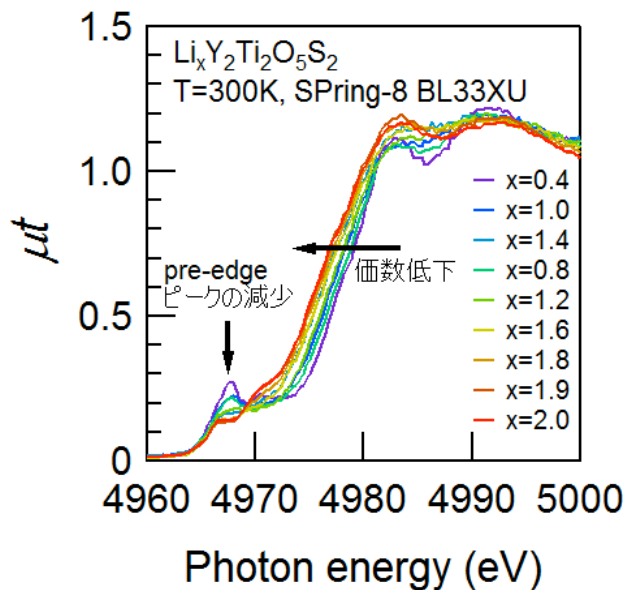


図 2. L x YTOS 試料の Ti K 吸収端近傍のスペクトル。

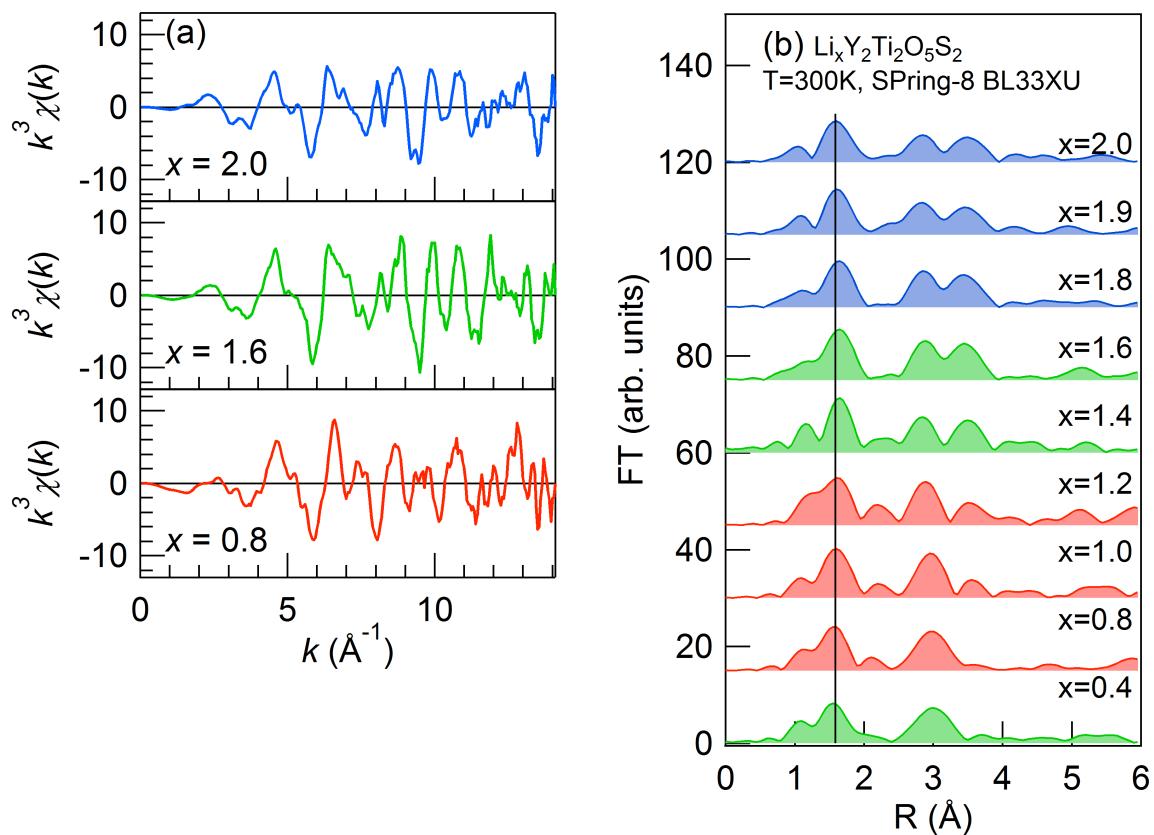


図 3. (a)EXAFS 振動スペクトルからバックグラウンド除去し、波数 k の三乗の重みを付けた振動スペクトル例と、(b)振動スペクトルをフーリエ変換して得られた動径構造関数。赤は正方晶、緑は直方晶（斜方晶）、青は 2 つの正方晶組成を表す。

©JASRI

(Received: March 18, 2016; Early edition: September 26, 2016;
Accepted: December 12, 2016; Published: January 31, 2017)