

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<sup>a</sup>, 堂前 和彦<sup>a</sup>, 大木 栄幹<sup>b</sup>  
Hiroshi Nozaki<sup>a</sup>, Kazuhiko Dohmae<sup>a</sup>, Hideki Oki<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株) 豊田中央研究所, <sup>b</sup>トヨタ自動車 (株) (当時)  
<sup>a</sup>Toyota Central R&D Labs., Inc., <sup>b</sup>Toyota 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 (LiCoO<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub> など)、電解質、負極 (カーボン、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 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<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (L<sub>x</sub>YTOS;  $x = 0 - 2.0$ )<sup>[1]</sup>に着目した。L<sub>x</sub>YTOS は、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 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<sup>[2]</sup>。L<sub>x</sub>YTOS ( $x = 1.0$ ) の結晶構造を図 1 に示す。空間群は *I4/mmm* (正方晶) で、Li 層-TiO<sub>5</sub> 四角錐-Y-S 層で構成された層状構造を成す。L<sub>x</sub>YTOS 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<sup>[1]</sup>。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<sub>x</sub>YTOS 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<sub>x</sub>YTOS ( $x = 0.4, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 1.9, 2.0$ ) 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。

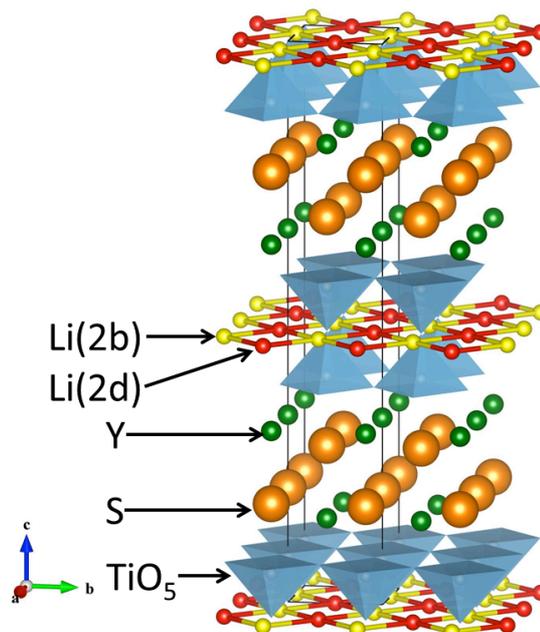


図 1. L<sub>x</sub>YTOS の結晶構造 (正方晶)

### 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<sup>[3]</sup>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  $\text{ \AA}$  と 3.0  $\text{ \AA}$  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 TiO<sub>5</sub> 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).

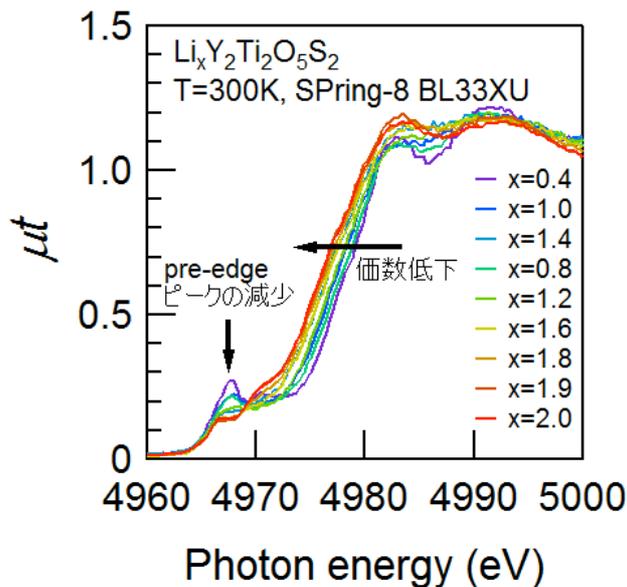


図 2. L $x$ YTOS 試料の Ti K 吸収端近傍のスペクトル。

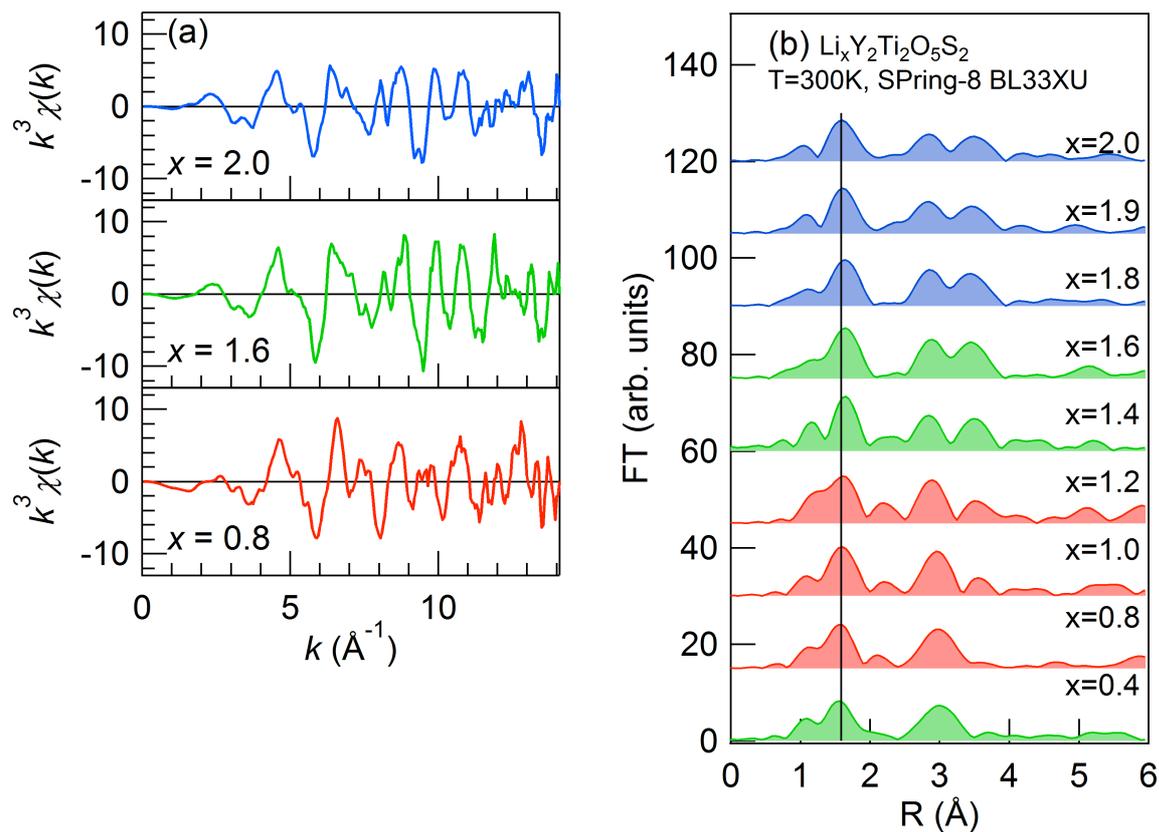


図 3. (a)EXAFS 振動スペクトルからバックグラウンド除去し、波数  $k$  の三乗の重みを付けた振動スペクトル例と、(b)振動スペクトルをフーリエ変換して得られた動径構造関数。赤は正方晶、緑は直方晶（斜方晶）、青は 2 つの正方晶組成を表す。

©JASRI

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