

(様式第 5 号)

XANES を用いた新規遷移金属硫酸塩の充放電機構の解明 Charge-discharge reaction mechanism of the transition metal sulfide for Li-ion batteries.

喜多條 鮎子、小林 栄次、伊舎堂 雄二、河村 祐希
Ayuko Kitajou, Eiji Kobayashi, Yuji Ishado, Yuki Kawamura

九州大学先導物質化学研究所、九州大学総合理工学府
IMCE, Kyushu University, ASEM, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

高電圧系チタン正極の探索を進めるため、 TiF_3 及び、硫酸チタン正極の充放電反応機構について検討を行った。その結果、 TiF_3 及び、硫酸チタンどちらの場合も $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ レドックスによる充放電であることを確認した。

(English)

We investigated the Ti redox for TiF_3 and Ti sulfide compound by using Ti K-edge XANES measurement. For TiF_3 cathode, we understood that the the oxidation state of Ti varied from Ti^{3+} to Ti^{2+} . In addition, the discharge reaction for Ti sulfide also progresses by $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ redox.

2. 背景と目的

大型電源用リチウムイオン二次電池の次世代正極材料として、 LiFePO_4 に代表されるようなレアメタルフリーのポリアニオン系正極が注目されている。この LiFePO_4 は、ポリアニオンのインダクティブ効果により、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ のレドックスで 3.3 V の作動電圧を示す。近年、ポリアニオンである PO_4 を SO_4 に変えた硫酸塩系正極が高電圧系正極として注目されている。特に、 $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 正極は、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ のレドックスでありながら、3.8 V vs. Li^+/Li の作動電圧を示す[1]。しかしながら、分子量が大きい SO_4 が 1 分子中に 2 つ含まれていることから、その理論容量は 120 mAh/g 程度に留まっている。一方、 LiFeSO_4F は SO_4 と同様に高いインダクティブ効果を有するフッ素に置き換えることで、理論容量 (150 mAh/g) の増加だけでなく高電圧の発現が報告されている。特に、この材料は Triplite 型と Tavorite 型の異なる結晶構造を有しており、それぞれ 3.9 V、3.6 V の作動電圧を示す [2]。しかしながら、一般的に硫酸塩は、400 °C 程度で分解してしまうことや、フッ素化硫酸塩では、加圧合成が必要となることから、簡便な合成手法の確立を目指し、メカノケミカル合成を用いた検討を進めてきた。その結果、非晶質 LiFeSO_4F の簡易合成に成功しただけでなく、その正極特性も結晶質 LiFeSO_4F を凌ぐことを明らかとしてきた[3]。そこで、さらなる高電圧系硫酸塩正極探索を目的として、硫酸チタン正極に着目し、検討を行った。また、同様に高い電気陰性度を有するフッ素に注目し、フッ化チタンの作動電圧及び、その充放電反応機構について検討を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

BL11 において、Ti-K 吸収端を用いた XANES 測定は蛍光法を用いて行った。サンプルは、Li を電気化学的に挿入・脱離した TiF_3 及び、 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 正極の電極ペレットを測定する。電極ペレットは、混合正極：アセチレンブラック：ポリテトラフルオロエチレンを 70 : 25 : 5 で混合し、 $\phi 10$ で打ち抜き成型した。電気化学的に Li を挿入した電極ペレットを作製するために、電解液に非水系電解液を用い、負極に Li 金属を用いて作製したコインセルを充放電測定させた。充放電後のコインセルをアルゴン雰囲気下のグローブボックスで解体し、DMC で洗浄・乾燥させたものをアルミラミネート内に密閉してサンプルを持ち込んだ。これをグローブボックス内に導入し、He 雰囲気下のグローブボックス内で開け、蛍光測定サンプルホルダーに取り付け測定を行った (図 1, 2)。



図 1 BL11 に設置したグローブボックス

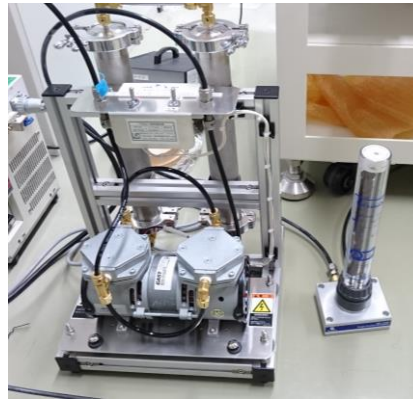


図 2 作成した He ガス精製装置

4. 実験結果と考察

図 3 に TiF_3 正極 (vs. Li 金属) の充放電曲線を示す。この結果から、初回放電容量 190 mAh/g、初回充電容量 170 mAh/g であることが確認された。 TiF_3 の理論容量が 252 mAh/g であることから、0.75 電子反応の初回放電容量となることが明らかとなった。これまで報告されていた TiF_3 の可逆容量が 60 mAh/g であることから約 3 倍の放電容量を取り出せることが明らかとなった。この充放電反応機構について明らかとするため、XRD 測定を行った結果、 TiF_3 正極は Li 挿入反応時には、ペロブスカイト構造から、コランダム構造の LiTiF_3 となり、単位格子は縮む傾向が示された。そのため、詳細な電子状態につ

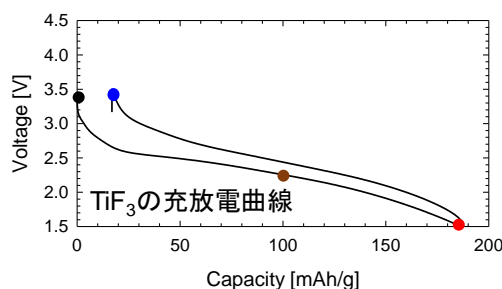


図 3 TiF_3 の充放電曲線

いて検討するため、Ti K-edge XANES 測定を行った(図 4)。その結果、Ti の吸収端は、Li 挿入量が増加するにつれて、低エネルギー側へシフトし、またプリエッジの形状も標準試料として測定した TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO とチタンの価数が $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ と下がるにつれて、変化すると同様に変化の様子も確認された。そのため、この反応では、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ のレドックス反応が進行しているものと考えられる。次に、硫酸チタン正極の充放電反応測定を行った結果、 TiF_3 よりも高い平均作動電圧を示すことが見出された。しかしながら、実際にこのレドックス反応が、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ レドックスに起因するものであるか確認するため、硫酸チタン正極についても同様に XANES 測定を行った。図 5 に充放電反応後の硫酸チタン正極の Ti XANES スペクトルを示す。その結果、初期の Ti は 3 価であり、放電反応が進行することにより、吸収端の位置は低エネルギー側へシフトしていることが確認された。即ちこの反応は $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ のレドックス反応で進行し、また、チタン化合物の中で最も高い約 3 V の放電電圧を示すことが初めて明らかとなった。

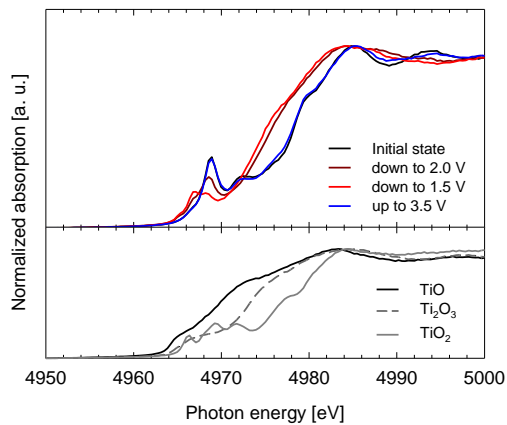


図 4 充放電反応後 TiF_3 電極ペレットの Ti K-edge XANES スペクトル

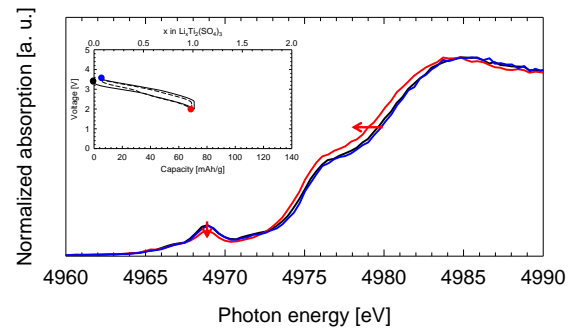


図 5 充放電反応後硫酸チタン電極ペレットの Ti K-edge XANES スペクトル

5. 今後の課題

今回の測定により、Ti のレドックス反応については、明らかとなった。しかしながら、詳細な電子状態について検討を進めるため、DFT 計算を用いた XANES スペクトルの解析を進める。また、 TiF_3 正極については、これまで、インサージョン領域の検討のみが行われてきたが、コンバージョン反応と考えられる充放電反応もすでに得られている。そのため、Ti の価数変化が金属チタンの状態まで還元されているのか、また、局所構造変化について検討するため、EXAFS 領域の測定も視野に検討を進める。

6. 参考文献

- [1] L. Lander, *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 4178 (2014).
- [2] M. Ati, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 18380 (2012).
- [3] 喜多條ら、第 55 回電池討論会、名古屋、3C02 (2015).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果) なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3) リチウムイオン二次電池、充放電反応機構、XANES 測定

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|----------------|------------------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期： 2016年 12月、投稿予定) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期： 年 月) |