

車載用リチウムイオン電池への応用を目的とした新規酸化物系負極材料
 $\text{Li}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Ti}_{6-x}\text{Nb}_x\text{O}_{14}$ の結晶・電子構造解析
Crystal and Electronic Structure Analysis of Novel Oxide-based
Anode Material $\text{Li}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Ti}_{6-x}\text{Nb}_x\text{O}_{14}$ Towards Lithium Ion Battery
for Electric Vehicle

井手本 康^a, 北村 尚斗^a, 石田 直哉^a, 原田 康宏^b, 笹川 哲也^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Naoya Ishida^a, Yasuhiro Harada^b, Tetsuya Sasakawa^b

^a東京理科大, ^b(株)東芝
^aTokyo University of Science, ^bToshiba Co., Ltd.

リチウムイオン電池用負極材料として $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$ 系酸化物に着目し、Na, Nb 置換が結晶構造に及ぼす影響を明らかにするため、放射光 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析を行った。結合原子価の総和によりリチウム挿入サイトを検討した結果、充電によりリチウムイオンの挿入に適した構造に変化していくことが示唆された。

キーワード： 回折、リチウムイオン電池、負極材料、結晶・電子構造

背景と研究目的：

近年、エネルギー問題・環境問題が喫緊の課題となっており、大型蓄エネルギーシステムを用いた低炭素化社会の実現が重要課題の 1 つになっている。特に、これまで小型ポータブル機器の電源として用いられてきたリチウムイオン電池の大型化に対する社会的需要は高く、例えば車載用電源としての応用が精力的に進められている。しかし、その幅広い普及のためには克服すべき課題も多く、既存のリチウムイオン電池よりも安価で安全性に優れ、高エネルギー密度・高出力密度を有する次世代リチウムイオン電池の創製が必要不可欠である。このような背景から、当研究グループでは、従来利用されてきたカーボン負極を代替する酸化物系負極材料の開発に取り組んでおり、既存の酸化物負極よりも低電位で作動する $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$ 系材料に着目し[1]、その充放電特性を検討してきた。その結果、Sr と Ti をそれぞれ Na と Nb で部分置換することにより、充放電特性が改善されることが明らかになった。一般に充放電特性と結晶構造は密接に関係していると考えられるが、 $\text{Li}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Ti}_{6-x}\text{Nb}_x\text{O}_{14}$ の結晶構造については依然不明であり、材料の設計指針も確立されていない。

このような背景から、本研究では置換量が異なる $\text{Li}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Ti}_{6-x}\text{Nb}_x\text{O}_{14}$ を合成し、充放電測定によりその負極特性を評価するとともに、放射光 X 線回折測定により結晶構造と電子密度分布（結晶・電子構造）を明らかにすることを目的とした。また、これらの物質を負極材料として用いる場合、充電過程において格子間に Li が挿入されるが、Li が存在しうるサイトについては不明な点が多い。そこで、負極中における Li の挙動について詳細な知見を得るため、Rietveld 法により精密化した結晶構造を用いて結合原子価の総和（Bond valence sum; BVS）によるリチウムサイトの検討を実施した。これにより、本系における負極特性と結晶・電子構造の関係を明らかにし、充放電機構の解明を目指した。

実験：

合成した $\text{Li}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Ti}_{6-x}\text{Nb}_x\text{O}_{14}$ について、事前の実験室系の X 線回折測定により相の同定を行った。また、各物質を負極としてグローブボックス内で電池を作製し、定電流充放電試験を実施した。なお、充放電特性と結晶・電子構造の関係を詳細に検討するため、充電過程の負極を放射光 X 線回折測定用に準備した。これらの試料を十分に粉碎した後、リンデマンガラス製のキャピラリーに充填し、室温で放射光 X 線回折パターン（BL19B2）を測定した（波長: 0.5 および 0.7 Å）。得られた回折パターンを用いて Rietveld 解析（Rietan-FP）と最大エントロピー法による電子密度分布（Dysnomia）の検討を行った。さらに、精密化した結晶構造における多面体歪みと BVS を算出し、結晶構造が充放電特性に与える影響を考察した。また、合成した粉末試料については中性子回折測定を行い、同様に結晶構造を解析した。

結果および考察：

$\text{Li}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Ti}_{6-x}\text{Nb}_x\text{O}_{14}$ について充放電試験を行った結果、Na, Nb 置換により充放電電位の 2 段プラトーが緩和され、充放電容量とクーロン効率が増加することがわかった。また、20C の放電レートにおいても高い容量を保持しており、優れたレート特性を有することが明らかになった。

このように Na, Nb 置換により電極特性が変化した要因を明らかにするため、まず無置換体である $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$ について放射光 X 線回折パターンを用いて Rietveld 解析を行った。フィッティングパターンを Fig. 1 に示す。既報[2]の結果を参考に、空間群を $Cmca$ として結晶構造パラメータの精密化を行った結果、良好なフィッティングが得られた。充電時におけるリチウム挿入サイトを考察するため、リチウム挿入サイトとして提案されている 4a, 4b, 8c サイトについて[3]、安定に存在できる価数の目安となる BVS を計算した。その結果、4a サイトと 8c サイトの BVS は +1 に近く、リチウムイオンは挿入可能と考えられたが、4b サイトについては他のサイトよりも BVS が顕著に大きく、リチウムイオンが挿入されにくいことが示唆された。同様の結果は、中性子回折パターンを用いた解析結果でも見られた。

さらに、充電（リチウム挿入）後の $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$ 電極についても Rietveld 解析を行った。その結果、充電後も母構造を保持していることが明らかになった。また、上記のリチウム挿入サイトの BVS は充電過程において変化しており、4b サイトの BVS は充電深度が深くなるにつれて +1 に近づき、リチウムイオンの挿入に適した構造に変化していくことが示唆された。このことが負極特性と密接に関係していると考えられる。

今後の課題：

他の組成の試料（合成した粉末および電極）についても同様の解析を行い、結晶構造と充放電特性の関係を検討する。さらに電子密度分布を詳細に検討し、結合性と電極特性の関係を考察する。これらの検討により、本系における材料設計の指針の確立を目指す。

参考文献：

- [1] I. Beharouak, K. Amine, *Electrochem. Commun.*, **5**, 435 (2003).
- [2] I. Koseva *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **389**, 47 (2005).
- [3] D. Dambournet, I. Belharouak, K. Amine, *Inorg. Chem.*, **49**, 2822 (2010).

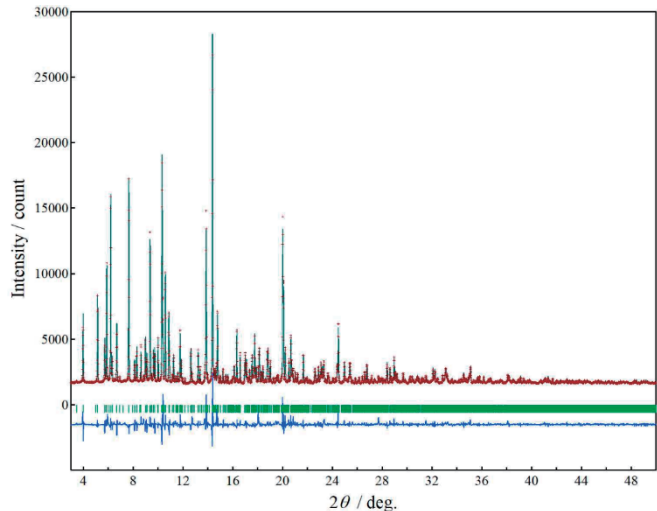


Fig. 1 Rietveld refinement pattern of $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$ with the space group of $Cmca$. The plus marks show observed diffraction intensities and the solid line represents calculated intensities. The vertical marks indicate positions of the allowed Bragg reflections. The curve at the bottom is a difference between the observed and calculated intensities in the same scale.

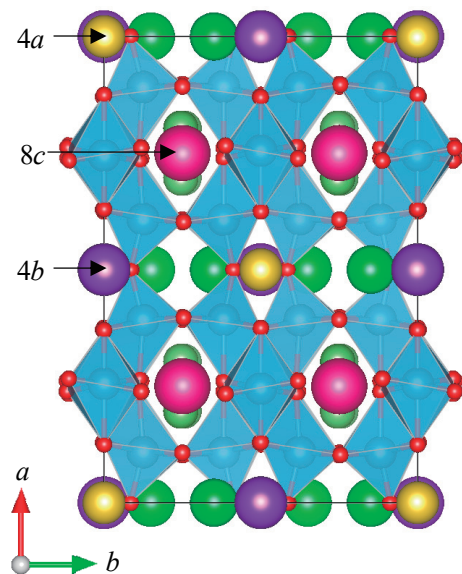


Fig. 2 Refined crystal structure of $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$. Proposed sites, 4a, 4b and 8c, for Li^+ insertion are also presented.