

研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	H29-J-026	報告者氏名	長谷川 丈二
------	-----------	-------	--------

研究課題名

形態制御したリン酸チタン化合物のイオン輸送・吸蔵特性評価

<代表研究者> 機関名：九州大学大学院 職名：助教 氏名：長谷川 丈二

<共同研究者> 機関名： 機関名： 氏名：
機関名： 機関名： 氏名：
機関名： 機関名： 氏名：
機関名： 機関名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

現在、広く普及しているリチウムイオン二次電池に代わる、新たな次世代二次電池の開発が世界規模で活発に行われている。中でも、資源量が豊富であることから、コスト面において有望なナトリウムイオン二次電池を実用化することができれば、安価なエネルギー貯蔵デバイスを提供することができ、さらに多くの人々の生活を豊かにできると期待できる。そのためには、電極材料中のイオン伝導・吸蔵特性に関する研究が重要となる。

本研究では、NASICON型の結晶構造を有するリン酸チタン化合物は、良好なイオン伝導性に加え、電気化学的に可逆なアルカリ金属イオンの挿入脱離挙動を示す材料であり、固体電解質としてだけでなく、電極材料としての利用も期待されている。安価な酸化チタン粉末を出発原料とする水熱合成法により Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の各アルカリ金属イオンを含むリン酸チタン結晶 ($AT\text{i}_2(\text{PO}_4)_3$) を作製し、その合成条件と生成する粒子の形態について調べ、さらに Na^+ イオンの電気化学的挿入脱離特性について評価を行った。

水熱反応条件やアルカリ金属源の検討により、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の各アルカリ金属イオンを含む NASICON 型結晶の作製に成功したが、不純物が少なく得られる条件ではサイコロ状の粒子しか得ることができなかった。また、その結晶サイズの制御は、添加剤などを使用しない単純な反応系では比較的難しいことが分かった。それぞれの $AT\text{i}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 試料の電気化学的特性の比較から、すべての試料でほぼ同じ電位で Na^+ イオンの挿入が確認できた。一方、その可逆性は結晶粒子サイズに大きく依存し、小さい結晶の作製が重要であることが再確認できた。

今後は、添加剤の検討を行うことにより、結晶形態と粒子サイズの両方を制御しながら高純度で各リン酸チタン化合物の作製手法を確立することを目指す。さらに、結晶形態が電気化学特性に与える影響について、さらに詳細な調査を行う予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

1. 【ポスター発表】

「高電圧マグネシウム二次電池の実現に向けた NASICON 型正極材料の開発」

長谷川丈二、秋山優斗、田中萌子、赤松寛文、林克郎

九州大学エネルギーイーク (2018 年 1 月 30 日)

2. 【口頭発表】

「クエン酸ゲル前駆体からの NASICON 型化合物／カーボン複合体の作製とその電気化学特性」

秋山優斗、長谷川丈二、赤松寛文、林克郎

日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム (2018 年 9 月 5 日)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

1. 研究目的

リン酸チタン化合物は、層状や NASICON 型など、数多くの結晶構造をとることが知られており、それぞれの結晶構造について、吸着剤や触媒・イオン伝導体・電極材料などへの応用が検討されている。特に、アルカリ金属イオンなどのカチオンを含む NASICON 型リン酸チタン結晶は、良好なイオン伝導性に加え、電気化学的に可逆なアルカリ金属イオンの挿入脱離挙動を示すことが知られており、固体電解質としてだけでなく、次世代型二次電池の一つであるナトリウムイオン二次電池用電極としての利用も期待されている。しかし、 Na^+ イオンの伝導度に関しては、リン酸ジルコニウム化合物である NASICON に劣るため、電気化学的応用分野においては、あまり注目されてこなかった。近年、ようやくリン酸チタン化合物の電極特性に関する研究が増加し始めたが、ロッド状や板状、球状といった結晶形態が電極特性に与える影響についての研究は十分に進んでいない。材料の性能向上のためには、その用途に合った結晶構造の選択および結晶粒子形態の制御が重要となる。

そこで本研究では、安価な酸化チタン粉末を出発原料とする水熱合成法により Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の各アルカリ金属イオンを含むリン酸チタン化合物を作製し、その合成条件と生成する粒子の形態について調べ、さらに Na^+ イオンの電気化学的挿入脱離特性を評価することにより、優れた二次電池電極材料を得るために設計指針を確立することを目指し研究を行った。

2. 実験方法

アナタース型の酸化チタン (TiO_2) 粉末とリン酸水溶液、アルカリ金属イオン源として各リン酸水素塩を様々な組成で混合し、オートクレーブ中 180–250 °C で 24–72 h 水熱反応を行った。得られた沈殿物を遠心分離、洗浄、乾燥することにより、乾燥粉末試料を得た。なお、リチウムリン酸チタンについては、リチウムリン酸水素塩を原料として用いた場合に目的の NASICON 結晶相を得ることができなかつたため、水酸化リチウムをリチウム源として実験を行った。いくつかの試料については、空气中 500 °C、2 h の熱処理を施し、熱処理試料を得た。得られた試料は、電子顕微鏡 (SEM) 観察・X 線回折測定 (XRD) により評価を行った。

電気化学測定は、3 極式ビーカーセルを用い、掃引速度 0.1 mV s⁻¹ でサイクリックボルタメトリー (CV) を行った。500 °C で焼成した各試料をアセチレンブラック (AB)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) と重量比 80:10:10 で混合して得たスラリーをアルミニウム箔上に塗布、乾燥することにより合剤電極とした。これを作用極とし、対極および参照極にナトリウム箔を用い、1 M NaPF_6 の炭酸エチレン (EC) / 炭酸ジメチル (DMC) 混合溶液 (v/v = 1/1) を電解液とした。

3. 結果と考察

本研究では、 $AT\text{i}_2(\text{PO}_4)_3$ で表される各アルカリ金属イオン (A^+) を含む NASICON 型のリン酸チタン結晶を得ることを目的とし、様々な条件で水熱反応を行った。以下にアルカリ金属イオン種ごとに分類し、結果を示す。

3-1. リン酸チタンナトリウム

これまでの研究において、酸化チタンと 1 M リン酸水溶液の 180 °C の水熱反応系中に $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 塩を添加することで $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶を得られることを見出している [*CrystEngComm* 2017, 19, 4551]。そのため、合成条件と結晶粒子形態の関係に関する詳細は省くが、溶液中の Na^+ 濃度を 0.5 M とした場合にはサイコロ状のものが、1 M 以上とした場合には扇形の粒子を得ることができる。ただし、 Na^+ 濃度を増加させると原料のアナタースが不純物として残る割合が増加する傾向が見られた。また、0.5 M とした場合に得られる結晶の粒子サイズは、およそ 5–20 μm 程度であり、検討した限りでは、粒子サイズの制御は非常に難しいことが分かった。一方、扇形の粒子サイズは、1 M とした場合には 20 μm 程度であったが、濃度を増加させると粒子サイズが減少する傾向にあった。

3-2. リン酸チタンカリウム

図1に、リン酸水溶液濃度を1 M、水熱反応条件を180 °C、24 hに固定し、添加する KH₂PO₄ 塩濃度を0.5–5 Mとした場合に得られる試料のXRDパターンとSEM像を示す。すべての試料において、反応後も原料のアナタースが見られ、反応時間を長くした場合でも改善は見られなかった。KH₂PO₄ 塩濃度が0.5–2 M の場合は、目的相である KTi₂(PO₄)₃ 結晶に帰属できるピークが観測され、5 M の場合にはアナタースの他に同定できない不明ピークが多数観測された。KTi₂(PO₄)₃ 結晶を含む試料の SEM 像では、上述のナトリウム系と同様にサイコロ状の粒子が見られ、これらが KTi₂(PO₄)₃ 結晶粒子であると考えられる。高倍率で観察したところ、完全な立方体ではなく、少し歪んだ形状をしていることが分かった。一方、KH₂PO₄ 塩濃度が5 M の試料では、不定形の粒状粒子のほか、扇形に似た粒子も確認された。

未反応のアナタースを減らすため、KH₂PO₄ 塩濃度を1 M、水熱反応条件を180 °C、48 hに固定し、リン酸水溶液濃度を変化させて試料を作製した。得られた試料のXRDパターンとSEM像を図2に示す。リン酸濃度を増加させるにつれ、アナタースに帰属可能なXRDピークが減少していく傾向が見られた。しかし、リン酸濃度を5 Mから6 Mへと増やすと目的相であるNASICON結晶相以外に同定できないピークが見られるようになった。SEM像から、すべての試料において、サイコロ状の粒子が確認され、最も純度の高い6 Mリン酸水溶液を用いて作製した試料の結晶粒子サイズはおよそ2–5 μm程度であり、上述のNaTi₂(PO₄)₃の場合よりも粒度分布が狭いものが得られた。

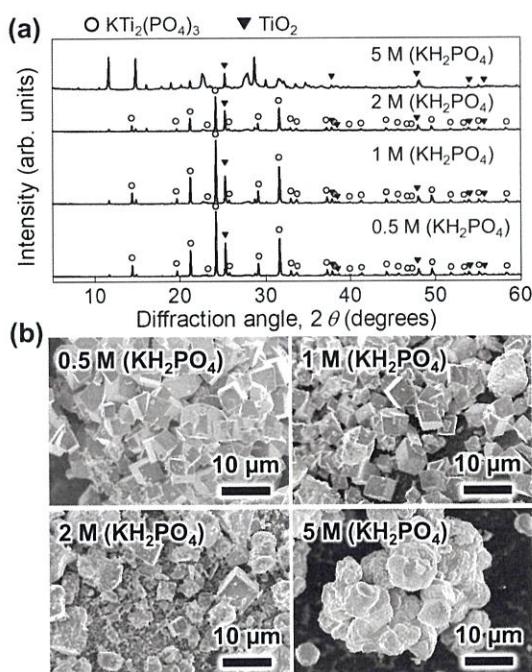


図1 異なる KH₂PO₄ 塩濃度で作製した試料の(a) XRD パターンと(b) SEM 像 (1 M H₃PO₄, 180 °C, 24 h)。

3-3. リン酸チタンリチウム

まず、リチウム源として LiH₂PO₄ を用い、リン酸濃度および反応温度を変化させながら合成を検討したが、目的相のNASICON型結晶を得ることはできなかった。そこで、既報の文献[J. Mater. Sci. Lett. 1990, 9, 1392]を参考に、LiOHをリチウム源として LiTi₂(PO₄)₃ 結晶の合成を行った。5 M のリン酸水溶液中に2 M の LiOH を添加した溶液中、250 °C、72 h の条件で水熱反応を行ったところ、図3に示すように、ほぼ単相で LiTi₂(PO₄)₃ 結晶を得ることができた。SEM像から分かるように、この系においてもサイコロ状の粒子が得られたが、粒子サイズは非常に大きく20 μm以上のものが生成した。

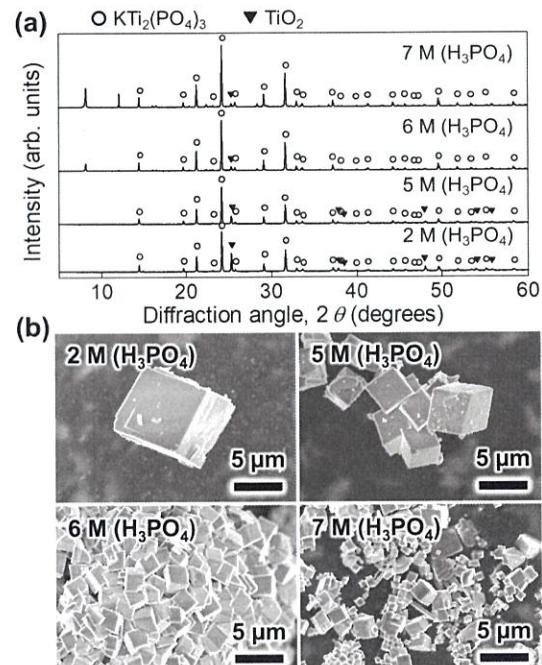


図2 異なる H₃PO₄ 塩濃度で作製した試料の(a) XRD パターンと(b) SEM 像 (1 M KH₂PO₄, 180 °C, 24 h)。

3-4. NASICON 型リン酸チタン結晶の電気化学特性

$ATi_2(PO_4)_3$ で示される NASICON 型結晶は、比較的高い Na^+ イオン伝導度と可逆な挿入脱離が可能であると報告されている。そこで、上記で得られた各 NASICON 型リン酸チタン結晶のうち、サイコロ状の形状をもち、かつ純度よく得られた試料について合剤電極を作製し、その電気化学的ナトリウムイオンの挿入脱離挙動を評価した。

図 4 に、各 $ATi_2(PO_4)_3$ ($A = Li, Na, K$) 試料の 1 M $NaPF_6$ (EC/DMC) 電解液中における CV 曲線を示す。すべての電極で開回路電位は約 2.7 V (vs. Na^+/Na 、以下同じ) であり、最初に電位を卑な方向へと掃引し、 Na^+ イオンを挿入している。Li と Na の電極では、初回サイクルに約 2.0–2.1 V に大きな還元ピークが見られるが、K の電極は 1.85 V および 1.45 V 程度に 2 つの還元ピークが確認され、電流値も小さいことが分かる。その後、電位を貴な方向へ掃引すると、Na および K の電極では、2.2–2.4 V に明確な酸化ピークが表れたが、Li の電極では小さな酸化電流が見られるもののピークは確認できなかった。図 3 に示しているように、本研究で作製したリン酸チタンリチウム結晶は粒子サイズが非常に大きく、最初の Na^+ イオン挿入による体積膨張のため結晶粒子が集電体から剥離したと考えられる。一方、K の電極は Na の電極と比較して酸化電流ピークが鋭いが、これは $KTi_2(PO_4)_3$ 粒子サイズがおよそ 2–5 μm 程度であるのに対し、 $NaTi_2(PO_4)_3$ 粒子サイズが 5–20 μm 程度と分布が広いことに起因すると考えられる。2 サイクル目では、Na および K の電極で可逆な酸化還元電流が観測されるようになった。

4. 結論

本研究では、安価な酸化チタン粉末を様々な条件下で水熱反応させることにより、NASICON 型リン酸チタン結晶粒子の作製を目指した。 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の各アルカリ金属イオンを含む NASICON 型結晶の作製に成功したが、不純物が少なく得られる条件下ではサイコロ状の粒子しか得られず、その結晶サイズの制御は比較的難しいことが分かった。それぞれの $ATi_2(PO_4)_3$ ($A = Li, Na, K$) 試料の電気化学的特性の比較から、すべての試料でほぼ同じ電位で Na^+ イオンの挿入が起こることが示されたが、その可逆性は結晶粒子サイズに大きく依存し、小さい結晶の作製が重要であることが再確認できた。

今後、添加剤の検討などを行うことにより、結晶形態と粒子サイズの両方を制御しながら高純度で各リン酸チタン化合物の作製手法を確立し、それらが電気化学特性に与える影響について詳細な調査を行う予定である。

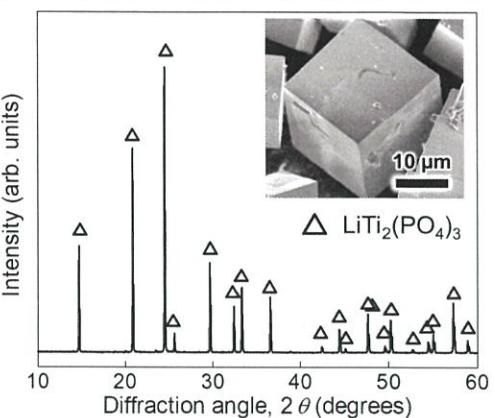


図 3 $LiTi_2(PO_4)_3$ 結晶粒子 XRD パターンと SEM 像。

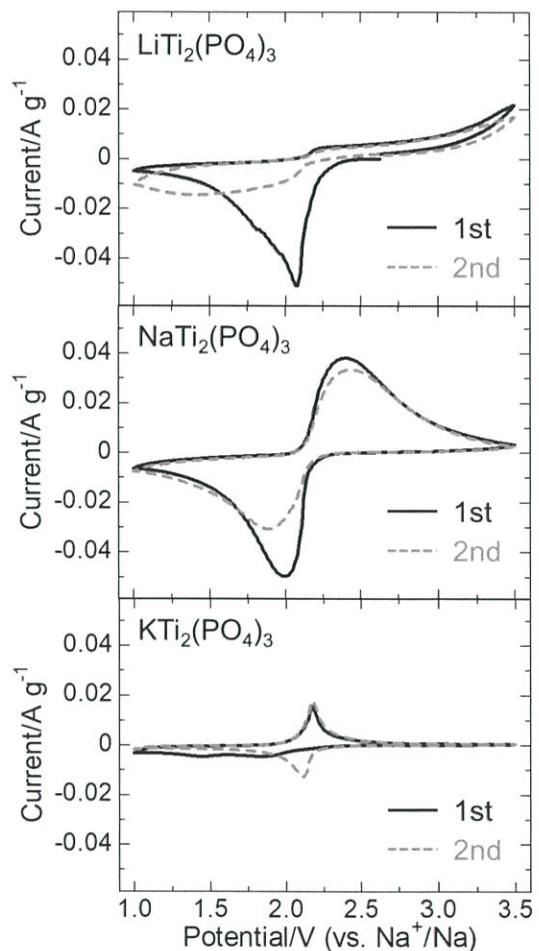


図 4 各 $ATi_2(PO_4)_3$ ($A = Li, Na, K$) 合剤電極の 1 M $NaPF_6$ (EC/DMC) 電解液中における CV 曲線 (0.1 mV s^{-1})。

本研究では、安価な酸化チタン粉末を様々な条件下で水熱反応させることにより、NASICON 型リン酸チタン結晶粒子の作製を目指した。 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の各アルカリ金属イオンを含む NASICON 型結晶の作製に成功したが、不純物が少なく得られる条件下ではサイコロ状の粒子しか得られず、その結晶サイズの制御は比較的難しいことが分かった。それぞれの $ATi_2(PO_4)_3$ ($A = Li, Na, K$) 試料の電気化学的特性の比較から、すべての試料でほぼ同じ電位で Na^+ イオンの挿入が起こることが示されたが、その可逆性は結晶粒子サイズに大きく依存し、小さい結晶の作製が重要であることが再確認できた。

今後、添加剤の検討などを行うことにより、結晶形態と粒子サイズの両方を制御しながら高純度で各リン酸チタン化合物の作製手法を確立し、それらが電気化学特性に与える影響について詳細な調査を行う予定である。