

次世代リチウムイオン電池用の新しいチタン酸化物負極材料の開発

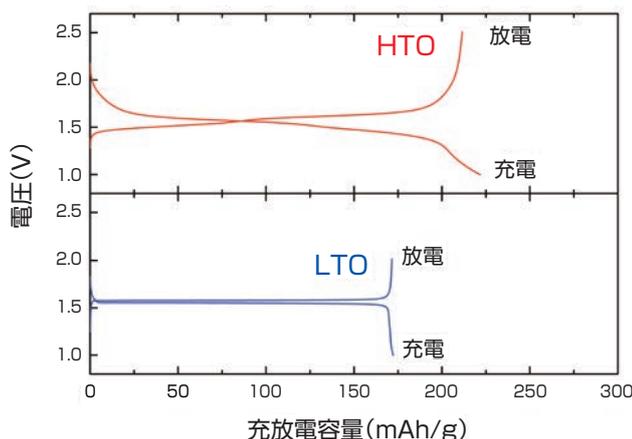
酸化物系負極材料の現状

定置型、自動車用途などの大型蓄電池としてより一層の展開が期待されている次世代のリチウムイオン電池は、10年以上という長期間の使用が想定され、寿命特性の改善が重要です。現在、リチウムイオン電池の負極材料として最も一般的に使用されているのは黒鉛系炭素材料ですが、炭素材料を負極とした電池では、例えば60℃以上の高温環境下で長く使用すると、容量が顕著に低下するという問題がありました。これは、負極の電位が低いことで、電極表面などで副反応が起こることが原因とされ、寿命特性の改善のためには、負極を高電位の酸化物系材料に置き換えることが必要です。

中でもリチウムチタン酸化物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)は、図に示すようにリチウム(Li)基準で約1.55 Vに電位平坦部があり、また充放電サイクルに伴う可逆性が良好であることから、現在、自動車用蓄電池などの負極材料として実用化され始めています。しかし、LTOの充放電容量は、その結晶構造の特徴から175 mAh/gが限界でした。また、構成元素にLiを含んでおり、コスト的に不利でした。そこで、LTOと同程度の高い電位をもち、高容量な次世代の酸化物系負極材料の開発が強く望まれていました。

新しい高容量チタン酸化物 HTO の開発

産総研では、高容量チタン酸化物の材料探索に、無機材料の低温合成プロセスの一つであるソフト化学合成法を適用しました。この合成方法は、出発



産総研で開発された新規チタン酸化物HTOおよび現行材料LTO（石原産業製LT-017）の充放電曲線（対極：金属リチウム、電流密度50 mA/g）

原料のもつ骨格構造の特徴を保持しつつ、化学組成を変化させることで、新しい材料の構造設計が容易にできることが特徴です。今回、出発原料としてナトリウムチタン酸化物 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を使用し、まず、酸処理によって前駆体である水素チタン酸化物 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を合成し、さらに加熱による脱水処理を行うことにより、新しい水素チタン酸化物 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ (HTO)が合成可能であることを見いだしました^[1]。開発したHTOの電極特性は、現在使われているLTOと同程度の電位をもち、充放電容量でLTOを上回る225 mAh/g程度の高容量が可能です（図）^[2]。また、含有する水素が水素結合によって骨格構造を形成しており、充放電時のリチウムの挿入・脱離反応に影響されない安定した構造になっています。

今後の展開

産総研は、石原産業株式会社と共同で、HTOの工業的な製造方法の開発と、さらなる高容量化、高出力化のための課題に取り組んでいます。この材料は、構成元素としてLiを含まないためコスト的に有利です。そのため自動車用途をはじめとする大型蓄電池の高容量化と長寿命化、さらには低コスト化につながるものと期待されます。

先進製造プロセス研究部門
結晶制御プロセス研究グループ
あきもと じゅんじ
秋本 順二

参考文献

- [1] J. Akimoto et al. *Journal of The Electrochemical Society*, 158, A546-A549 (2011).
- [2] 産総研 TODAY, 11 (4), 12 (2011).