



W ドープアナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子における遷移金属の電子状態評価

田港 聡, 山田 優里, 大橋 未菜実
三重大学大学院工学研究科

キーワード：リチウムイオン二次電池, 負極材料, アナターゼ型 TiO_2 , タングステン

1. 背景と研究目的

低炭素社会の実現のために電気自動車や定置用二次電池の開発が必要である状況下、リチウムイオン二次電池はこれらの用途に適したエネルギー貯蔵デバイスである。しかし、更なる低コスト化、安全性の向上、高出力化、長期サイクル安定化などが求められている。

酸化チタンは、金属リチウムに対する反応電位が十分に高いという特徴があり、低温充電や急速充電を行っても負極表面に金属リチウムが析出しない安全上の利点を有する。しかし、出力特性やサイクル特性が低い点に課題を有する。本申請では、リチウムイオン二次電池用の高容量・高出力負極材料を目指して開発中の新規二相混合 W ドープアナターゼ型 TiO_2 において、W 置換の有無を調べるために硬 X 線吸収分光から Ti の電子状態を評価した。様々な条件で合成した試料の電子状態を明らかに出来れば、電池性能との相関の解明や、今後の電極開発の設計指針となり得る。

2. 実験内容

W ドープアナターゼ型 TiO_2 ($\text{W}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$) は、 $x = 0-0.2$ の範囲において、水熱法で合成した。出発原料を $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とし、所定の量で秤量して蒸留水に溶かして水溶液を作成した。pH 調整のために NaOH を加え、オートクレーブを用いて 120°C で 3 時間加熱した。蒸留水で洗浄後、得られた目的物質を水素とアルゴンの混合ガス気流中でアニール処理した。合成した試料について、XRD 測定による相同定を行った。BL5S1 において、透過法により Ti-K 端について、測定は室温において行った。

3. 結果および考察

合成した $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ の XRD パターンからは、すべての試料でアナターゼ型に由来するピークが観測された。また、W のドープ量に伴って格子体積が単調に増加したことから、イオン半径の大きな W が Ti サイトにドープされたこと、 Ti^{4+} の還元によるイオン半径が増大が示唆される。また、目視からもドーピング量による色の系統的な変化が確認された。Fig. 1 に $\text{W}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0-0.2$) の Ti-K 端 XANES スペクトルを示す。4985 eV 付近に Ti の K 端に由来するスペクトルが観測された。吸収強度の midpoint E_0 をとり、組成依存性を調査した。Ti は W ドープ量の増加に伴い E_0 が小さく還元された状態であり、このことから W がドープされたことが示唆される。以上より、合成時の水素を含む還元雰囲気中での焼成によって、W が TiO_2 相に固溶することが分かった。今後、電極特性の評価を進め、W の固溶量と電極特性との相関を明らかにすることを目指す。

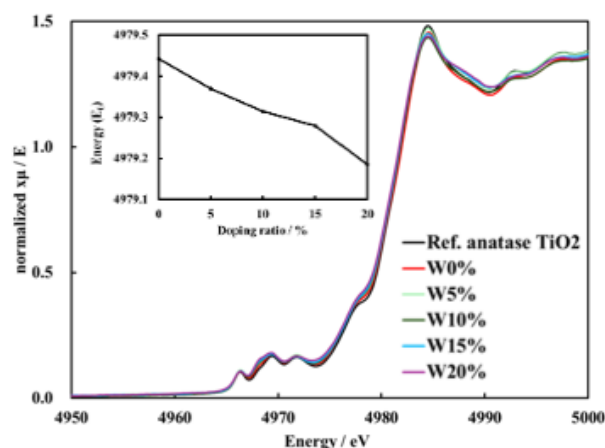


Fig. 1 $\text{W}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0-0.2$) の Ti-K 端 XANES スペクトルと吸収強度の midpoint E_0 の組成依存性

W が TiO_2 相に固溶することが分かった。今後、電極特性の評価を進め、W の固溶量と電極特性との相関を明らかにすることを目指す。