



W ドープアナターゼ型 TiO₂ 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, 澤田 和悠
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 TiO₂

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 TiO₂ において、W 置換量を調べるために硬 X 線吸収分光から W、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、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 TiO₂ (W_xTi_{1-x}O₂) 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 Ti(SO₄)₂、Na₂WO₄·2H₂O 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 150~180 °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 N₂ 気流中 600 °C 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。BL11S2U において、透過法により Ti-K 端、W-L 端について、測定は室温にて行った。

3. 結果および考察

相同定の結果、 $x = 0-0.15$ の試料ではアナターゼ型に帰属可能な回折ピークが観測された。 $x = 0.2$ ではアナターゼ型とともに WO₃ に帰属可能なピークが観測され、TiO₂ と WO₃ の二相共存試料であることが明らかになった。いずれの試料も、ブロードな回折ピークが観測され、低結晶性の試料であることが分かった。Fig. 1 に W_xTi_{1-x}O₂ ($x = 0-0.2$) について、4960-4980 eV の pre edge 領域における Ti-K 端 XANES スペクトルを示す。 $x = 0-0.2$ の試料において、 $x = 0.15$ の試料は 4970 eV 付近のピーク強度が大きいことが分かった。また W-L 端 XANES スペクトルを確認したところ、いずれの試料についても参照試料として測定した WO₃ のスペクトルと同様のスペクトル形状を示した。いずれの試料についても、W は TiO₂ 相へ固溶していないことが示唆される。以上より、いずれの試料も W は固溶していないが、 $x = 0.15$ 試料は局所構造が他とは異なることが示唆されたことから、関連して電極特性への影響が現れる可能性が考えられる。今後、電極特性の評価と共に別の角度から構造解析を進めていく。

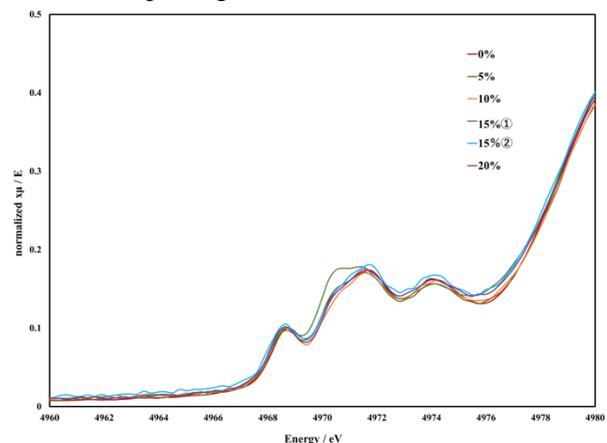


Fig. 1 W_xTi_{1-x}O₂ ($x = 0-0.2$) pre edge 領域における Ti-K 端 XANES スペクトル