

チタン酸リチウム負極活物質を用いた リチウムイオン電池の 高率放電性能改良

Improvement of High Rate Discharge Performance for Lithium-ion Battery with Lithium Titanium Oxide Negative Active Material

遠藤大輔* 稲益徳雄* 片山禎弘* 温田敏之*

Daisuke Endo Tokuo Inamasu Yoshihiro Katayama Toshiyuki Nukuda

Abstract

High rate discharge performance of lithium-ion battery with lithium titanium oxide negative active material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ has been improved by two approaches for the enhancement of electric conductivity of material itself from the view point of material design. One is the adoption of carbon-composite lithium titanium oxide synthesized by two-step reaction process using polyvinyl alcohol under inert atmosphere. The other is Mg or Al partially substituted materials for Li and Ti of 6d site of its oxide prepared by solid-state reaction. Authors will discuss the required material design and its functional factors on the improvement of negative active material for high power application.

Key words: Lithium-ion battery; Lithium titanium oxide; High rate discharge; Material design

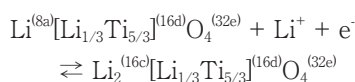
1 はじめに

リチウム・チタン酸化物 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ は結晶格子の構造・サイズを変化させることなくリチウムイオンを吸蔵・放出できる材料として、高信頼性用途のリチウムイオン電池の負極活物質として注目されている¹⁻⁵⁾。しかし、その作動電位が 1.55 V (vs. Li/Li^+) と黒鉛系材料 (ca. 0.1 V vs. Li/Li^+)⁶⁾ と比べて貴な電位を示し、その差が大きいので、エネルギー密度の観点からは不

利となる。このリチウム・チタン酸化物はスピネル形構造 (Fd3m) を有し、6 配位 16d サイトに位置する Ti の電子状態が d^0 であり、白色の絶縁体である。したがって、この粒子のまわりに電子伝導性物質を担持することによって高率放電特性がいちじるしく改善されるものと期待できる。そこで、有機系の炭素材料に着目し、これを不活性雰囲気下で熱分解 (炭化) させ、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ 粒子をカーボン材料で複合化することによって電子伝導性の向上を試みた。また、リチウム・チタン酸化物 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ に対するリチウムイオンの挿入・脱離反応は、つぎの式で表すことができる⁷⁾。

* 研究開発センター 第三開発部

(かっこは wyckoff-site を示す.)



この電極反応は Li/Li⁺ の標準電極電位に対し、1.55 V の平坦な電位を示す。酸化状態の Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ が絶縁体であるのに対し、還元状態の Li₂[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ は Ti⁴⁺(d⁰) と Ti³⁺(d¹) を含んだ青色の導電体である。くわえて、上記の反応は反応物と生成物との量比が変化することで進行する二相共存反応である⁸⁾。したがって、還元状態においてより多くの Ti³⁺(d¹) を含むような反応を志向するのがよく、その手段として、異種元素で Li および Ti を部分置換することによってすぐれた高率放電特性が得られるものと考えられる。その場合、平坦な作動電位を変化させないためには置換元素がレドックスに関与しないようにしなければならない。そこで、6 配位 16d サイトに存在する Li⁺ と Ti⁴⁺ を酸化還元に対して不活性な典型元素である Mg²⁺ もしくは Al³⁺ で置換することによって Ti⁴⁺ のみをレドックス種とし、かつ還元状態における Ti の平均酸化数をより低減させるという手法で高率放電特性の向上を試みた。本報告は、このような材料設計の観点から、活物質に対する電子伝導性の付与により高率放電性能およびエネルギー密度の改善をおこなった結果についてのべたものである。

2 カーボン複合化技術

粉体の電子伝導性向上技術の一つとして、二次粒子上へのカーボン担時（表面コート）がある。しかし、手法によっては抵抗体としてふるまう可能性も考えられることから、これを一次粒子間に存在させることができればより好ましい電子伝導体と期待される。そこで、この「カーボン複合体」について合成を試み、物性をはじめとしたキャラクターゼーションをおこなった。

試料の合成は、LiOH・H₂O、TiO₂(anatase)、ポリビニルアルコール (PVA) を混合・圧粉し、N₂ 気流中 800 °C で 12 h 焼成しておこなった。その XRD 図形を Fig. 1 に示す。なお、PVA を加えないで、同様の条件で合成できる Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ のものもあわせて示す。PVA との混合試料は 27° 付近 (CuKα) に Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ 相には帰属できない不純物相がみとめられる。これは TiO₂(rutile) に相当するものであることから、活物質合成過程の固相反応が不十分なもの

であることがわかる。そこで、合成過程に改良をくわえた。まず、Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ が結晶化する手前の温度 550 °C にて出発時の混合物を保持することによって、LiOH・H₂O の融解反応および PVA の炭化反応を促進させた。つづいて、この試料をいったん外気にとりだして圧粉成形し、さらに 800 °C にて焼成することによって Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ を十分に結晶化させた。こうして得られるペレットを粉碎・分級した。その粉末試料の XRD 図形を Fig. 2 に示す。先の一段階で合成した試料とは異なって不純物相は見られず、均一な灰黒色を呈していたことから、このような二段階の合成過程によって、Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ のカーボン複合体が得られる。つづいて、このカーボン複合化試料のキャラクターゼーションの一環として熱分析をおこなった。大気雰囲気下での TG/DTA の結果を Fig. 3 に示す。400 °C 付近から質量減少がみられ、同時に発熱反応を示していることから、この温度域にてカーボンの酸化がおこることがわかる。その減少した質量から含まれていたカーボン量は 7% であることがわかった。また、カーボン複合化前後において比表面積 (BET)

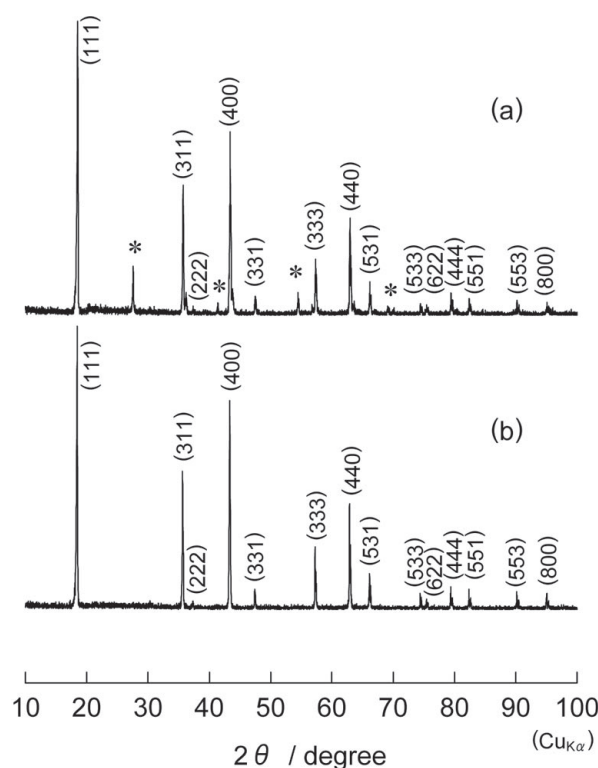


Fig. 1 XRD patterns of (a) carbon-composite Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ prepared with polyvinyl alcohol addition by one-step synthesis of 800 °C and (b) Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ with no addition. Asterisks show the impurity phase.

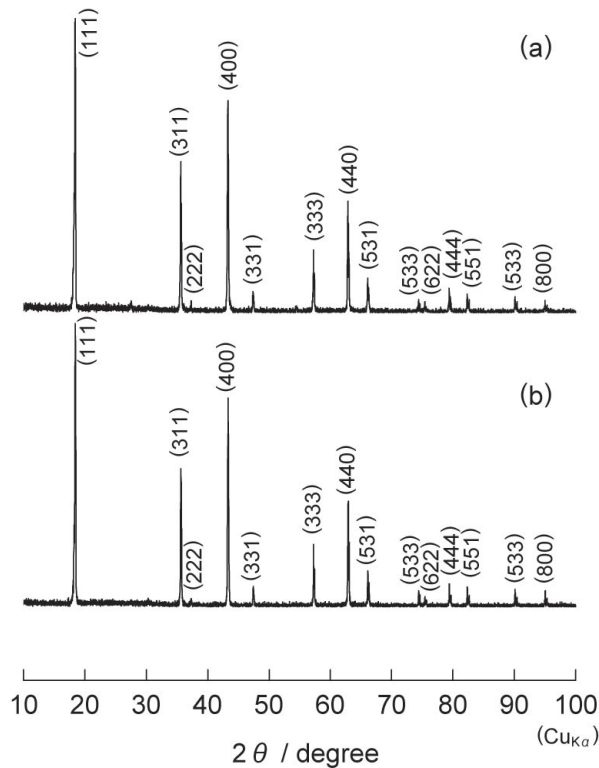


Fig. 2 XRD patterns of (a) carbon-composite $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ prepared with polyvinyl alcohol addition by two-step synthesis of 550°C followed by 800°C and $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ with no addition.

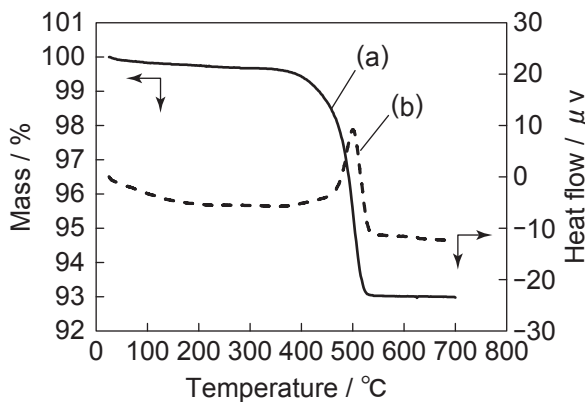


Fig. 3 (a) TG and (b) DTA curves for carbon-composite $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ prepared by two-step synthesis of 550°C followed by 800°C . Scan rate was $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

測定をおこなった結果を Table 1 に示す。このカーボン複合化体は約 24 倍の比表面積が得られることから、電極状態においても反応性が向上することが期待できる。そこで、試験極に活物質：アセチレンブラック：PVdF の質量配合比が 90 : 5 : 5 の電極、対極お

Table 1 Comparison of specific surface area for $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ and carbon-composite $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ prepared by two-step synthesis of 550°C followed by 800°C .

Type	Specific surface area / m^2/g
$\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$	2.5
Carbon-composite $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$	60.3

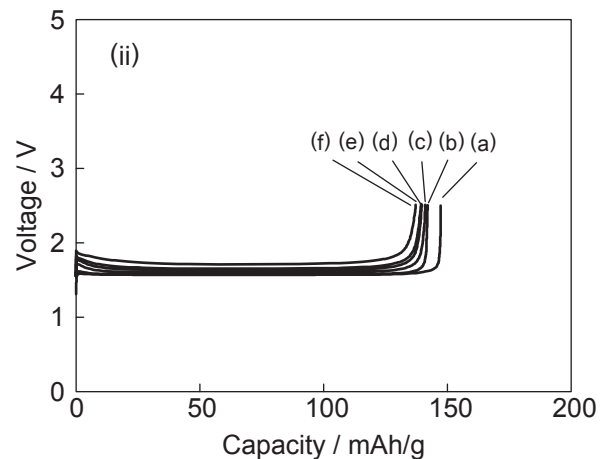
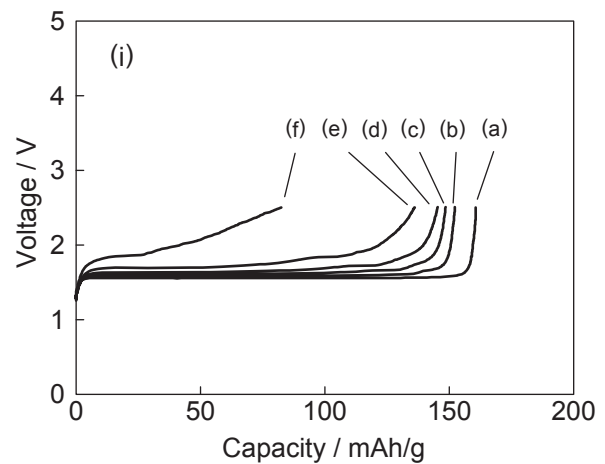


Fig. 4 Discharge curves of (i) $\text{Li}/\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ system cell and (ii) $\text{Li}/\text{carbon-composite } \text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ system cell at a rate of (a) 0.1 C, (b) 0.5 C, (c) 1 C, (d) 2 C, (e) 3 C, and (f) 5 C. Charge: 0.2 C for 7.5 h.

よび参照極にリチウム金属、電解液に 1 M LiPF_6 の EC/EMC/DMC 混合溶媒を用いた単セルを製作して、その高率放電性能をしらべた。その結果を Fig. 4 に示す。なお、比較のために、カーボン複合化をおこなわ

ない $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ を用いた同じ質量・厚さの電極も製作した。また、放電前には0.2 C率にて7.5 hの充電をおこなった。この図から、カーボン複合化の効果を5 C放電率の容量で比較するとその効果は、82 から137 mAh/gと大きくなっていることがわかる。その効果を0.2 C率容量を基準とする保持率で比較すると、51 から93%へと向上する。一方、比表面積が大きくなることによる電解液の分解等の副反応も懸念されたが、作動電位が1.55 V (vs. Li/Li^+) 付近であることからクーロン効率も100%に近くサイクル性能も良好なものであった。

3 16d(六配位)サイトの多価典型元素置換

材料設計による高率放電性能向上の手法として、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ の六配位16dサイトをMgもしくはAl

で置換した材料の合成を試みた。両者とも典型元素でありMgは2価、Alは3価をとるものである。その価数とサイト数を考慮するとそれぞれの置換材料の組成式は $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}]\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1/2$) および $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{Al}_y\text{Ti}_{(5-2y)/3}]\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) で表される。これらの還元生成物は $\text{Li}_2[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}]\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1/2$) および $\text{Li}_2[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{Al}_y\text{Ti}_{(5-2y)/3}]\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) となり、Tiの価数は置換前の $\text{Li}_2[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ と比較して低下する。

試料は、出発原料のMg源には $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を、Al源には $\text{Al}(\text{OH})_3$ をそれぞれ使い、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 (anatase)とともに大気中800 °Cにて12 h焼成して、Mgの置換量を変えたものを製作した。試料のそのXRDパターンをFig. 5に示す。Mg置換量xが1/8を超えると不純物相が生成して、目的の単相を得ることが困難であった。一方、Al置換量を変化させた試料のXRDパターンをFig. 6に示す。この場合には、置換量yが

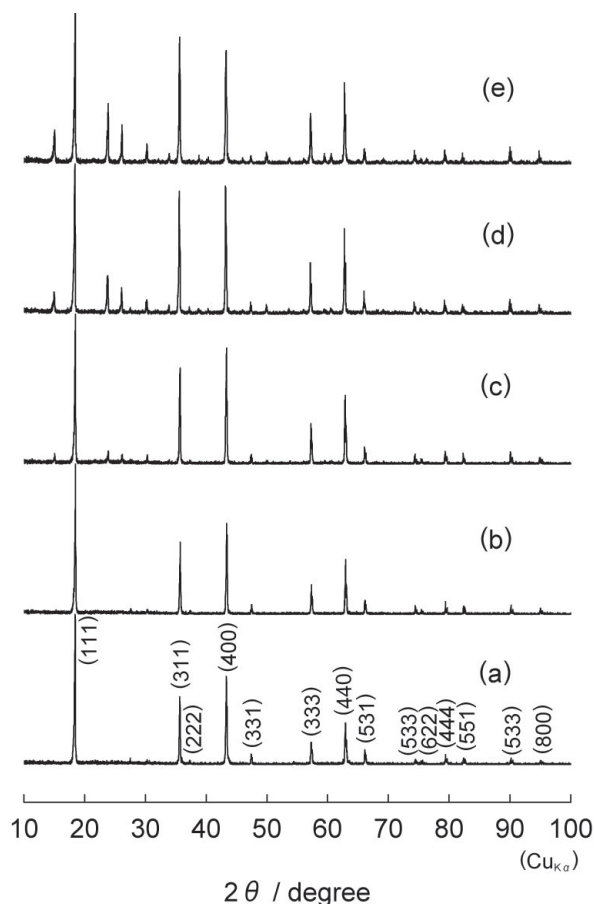


Fig. 5 XRD patterns of $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}]\text{O}_4$, where (a) $x=0$, (b) $x=1/8$, (c) $x=1/4$, (d) $x=3/8$, and (e) $x=1/2$, prepared with precursor of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, and TiO_2 (anatase) by calcination of 800 °C for 12 h under atmosphere.

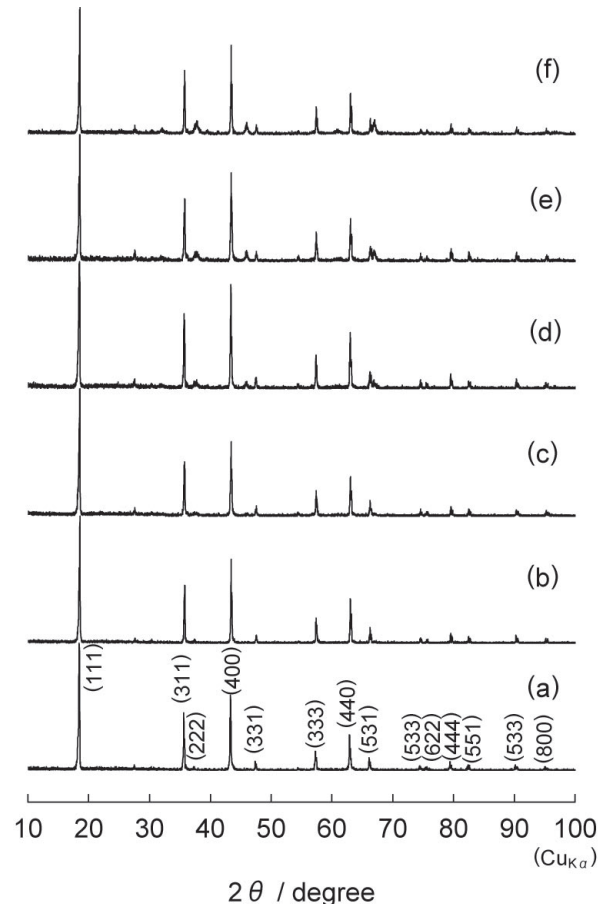


Fig. 6 XRD patterns of $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{Al}_y\text{Ti}_{(5-2y)/3}]\text{O}_4$, where (a) $y=0$, (b) $y=1/8$, (c) $y=1/4$, (d) $y=1/2$, (e) $y=3/4$, and (f) $y=1$, prepared with precursor of $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, and TiO_2 (anatase) by calcination of 800 °C for 12 h under atmosphere.

1/4までに目的試料の単相が得られた。つづいて、それぞれの置換品試料について前章と同様の条件で単極セルを作製し、高率放電性能をしらべた。まず、Mg置換体 $\text{Li}[\text{Li}_{1/4}\text{Mg}_{1/8}\text{Ti}_{13/8}]\text{O}_4$ の放電性能を Fig. 7 に示す。0.2 C 率での放電形状は Fig. 4(a) の置換前 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ と類似していることから、反応のレドックス種は $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ であり、初期設計どおり Mg^{2+} は反応に寄与していないことを示している。また、その高率放電性能は大きく向上しており、 Mg^{2+} が一部固溶したことによる効果が顕著であることがわかる。つぎに、Al 置換した $\text{Li}[\text{Li}_{1/4}\text{Al}_{1/4}\text{Ti}_{3/2}]\text{O}_4$ 場合について Fig. 8 に示す。先の Mg 置換材料と同様、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ と同じ放電電位を示すことから、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ のレドックスで反応が進行している。Mg 置換とくらべて低率での放電容量はやや減少したものの、高率では置換前の $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ を大幅に上回り、初期設計どおり、多価典型元素置換による還元状態での導電性向上効果が明確に認められるといえる。

4 おわりに

今回、高信頼性リチウムイオン電池用材料 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ に着目し、その高率放電特性向上の手段の一つとして、カーボン複合化技術および多価典型元素 (Mg, Al) 置換の技術についてのべた。これらは、電池材料の詳細な反応機構解析からの材料設計にもとづいており、得られた知見は今後の新材料開発に大いに役立つものであるものと確信している。

文献

- 1) K. M. Colbow, J. R. Dahn, and R. R. Haering, *J. Power Sources*, **26**, 397 (1989).
- 2) E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L147 (1994).
- 3) K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand, and M. Gauthier, *J. Power Sources*, **81-82**, 300 (1999).
- 4) F. Ronci, P. Reale, B. Scrosati, S. Panero, V. Rossi Albertini, P. Perfetti, M. di Michiel, and J. M. Merino, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3082 (2002).
- 5) V. Rossi Albertini, P. Perfetti, F. Ronci, P. Reale,

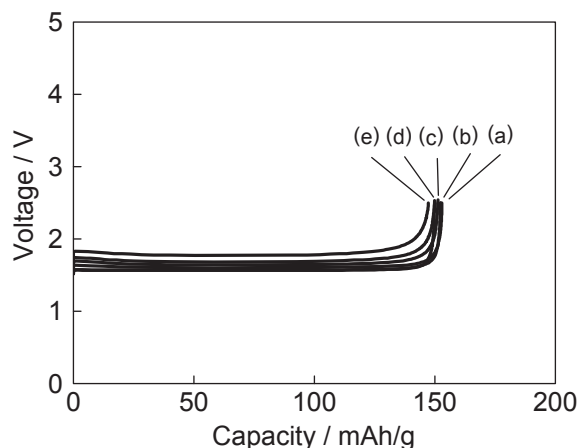


Fig. 7 Discharge curves of $\text{Li}/\text{Li}[\text{Li}_{1/4}\text{Mg}_{1/8}\text{Ti}_{13/8}]\text{O}_4$ system cell at various rates of (a) 0.1 C, (b) 1 C, (c) 2 C, (d) 3 C, and (e) 5 C. Charge: 0.2 C for 7.5 h.

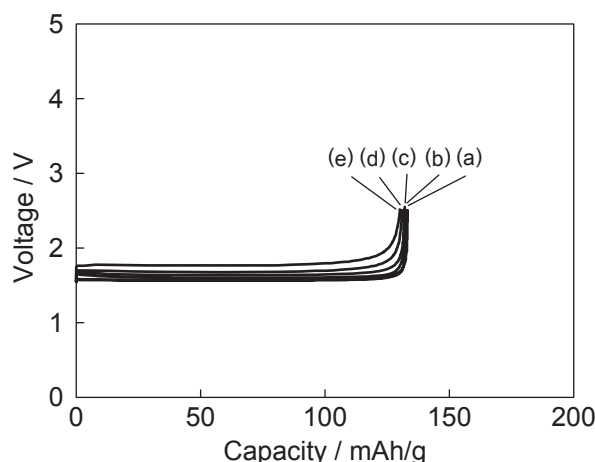


Fig. 8 Discharge curves of $\text{Li}/\text{Li}[\text{Li}_{1/4}\text{Al}_{1/4}\text{Ti}_{3/2}]\text{O}_4$ system cell at various rates of (a) 0.1 C, (b) 1 C, (c) 2 C, (d) 3 C, and (e) 5 C. Charge: 0.2 C for 7.5 h.

- and B. Scrosati, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 27 (2001).
- 6) T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2490 (1993).
- 7) T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (1995).
- 8) S. Scharner, W. Weppner, and P. Schmid-Beurmann, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 857 (1999).