

## D02 ソルボサーマル法による二次電池用チタン酸化物負極材料の合成と評価

(名古屋大学 未来材料・システム研究所) ○前田和宏・林幸彦朗・坂本渉・余語利信

E-mail: maeda.kazuhiro@j.mbox.nagoya-u.ac.jp

### 【緒言】

近年、ハイブリッド自動車や電気自動車への需要の高まりから、リチウムイオン二次電池に高い注目が集まっており、高い安定性と長寿命化が求められている。電極材料の選択はリチウムイオン二次電池の高性能化に向けて重要である。負極材料として商用的に用いられている黒鉛状炭素はサイクル特性の低さから電池の低寿命化の要因となっている。そこで、チタン系の負極材料は優れたサイクル特性を有しており、代表的な材料としては  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  と  $\text{TiOF}_2$  が挙げられる。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  はスピネル構造を有しており、リチウムイオン挿入脱離に伴う結晶格子の膨張収縮がほとんどなく、優れたサイクル安定性を有している。また  $\text{TiOF}_2$  は理論容量が  $1053\text{mAh/g}$  と非常に大きく、サイクル特性も優れている。そこで、本研究ではこれらの材料をソルボサーマル法によって合成し、得られた生成物の構造解析および電気化学的特性を評価した。

### 【結果と考察】

Ti 原料に  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_4$  の 3 種類を用いて、ヒドラジーン-水和物を用いて  $150^\circ\text{C}$  で 24h ソルボサーマル処理をすることでアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を得た。粒径は 20-30nm であった。得られた  $\text{TiO}_2$  と  $t\text{-BuLi}$  を反応させることで単相の  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を得た。得られた  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  は Ti 原料として  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_4$  を用いたものをそれぞれ LTO-1, LTO-2, LTO-3 と表記する。粒径は加熱

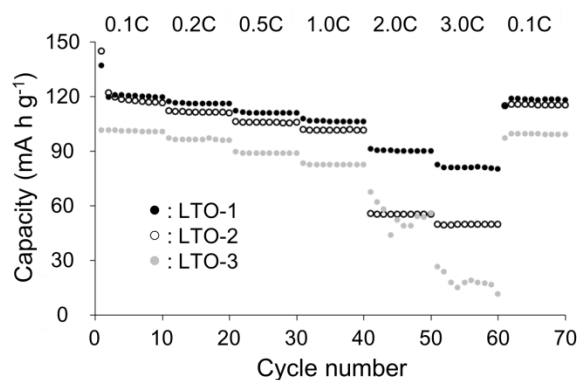


Fig. 1. Cycling performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO-1, LTO-2, LTO-3) at different current densities with cut-off voltage ranging from 1.0 V to 2.5 V.

処理による粒成長の影響で 40-50nm であり、比表面積はそれぞれ  $40.3\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $31.2\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $20.6\text{ m}^2/\text{g}$  であった。また充放電特性は  $1\text{C}(175\text{mA/g})$  として測定し、Fig.1 に示す様な結果が得られた。合成した  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  は良好なサイクル特性が得られ  $0.1\text{ C}$  において  $120\text{mAh/g}$  の比容量が得られた。

$\text{TiOF}_2$  は  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , HF, カルボン酸を  $200^\circ\text{C}$  で 12h ソルボサーマル処理することで得られ、カルボン酸の種類によって  $200\text{nm}-1\mu\text{m}$  程度の粒径で形状は立方体状であった。