

アセチレンブラックを鋳型に用いたTiO₂ナノ結晶の調製とリチウム挿入特性

高温高圧流体技術研究所
湯 衛平

【緒 言】

これまで、われわれはアセチレンブラックと硝酸マンガンの混合物を加熱することによって(1x1)トンネル型β-MnO₂ナノ結晶を作製し、その電気化学的リチウム挿入・抽出反応を報告した。⁽¹⁾得られたナノ結晶へのリチウム挿入反応はLi/Mn = 1.15まで進行することが可能であり、また安定な挿入・抽出サイクル特性を示した。良く分散したβ-MnO₂ナノ結晶がリチウムの挿入・抽出反応をスムーズに進行させたと結論付けた。今回、(1x1)トンネル構造を持つTiO₂のナノ結晶を同様な方法で作製し、またその電気化学的リチウム挿入反応を検討した。その結果、TiO₂ナノ結晶はアセチレンブラックと同様な凝集状態を有すること、またリチウムはLi/Ti = 1.79まで挿入できることが明らかになったので、報告する。

【実 験】

TiO₂ナノ結晶はチタンテトライソプロポキシド(Ti[OCH(CH₃)₂]₄)とアセチレンブラック(SAB)の混合物を加熱して作製した。チタンテトライソプロポキシド(12.45 g)とSAB(1.0 g)とをN₂充満したクローブボックス中で所定の量でよく混合した。その後、混合物を大気中で取り出し、自動乳鉢装置を用いてさらさらな粉末になるまで攪拌し続けた。この粉末を300、400、500と600°Cで8時間加熱することによってTiO₂ナノ結晶を作製した。得られた生成物をT-300、T-400、T-500とT-600と称す。結晶相や構造分析はXRD、形状観察はSEMやTEMを用いた。また所定量の生成物を800°Cで加熱し、その焼失量をアセチレンブラックの残存量として算出した。

正極は、300°Cと400°Cで得た生成物と結着剤を混練してスラリを作成し成膜した。負極は金属リチウム、電解液は1 mol · dm⁻³ LiPF₆ in EC/DEC(1:1)を用いた。放電は0.1 mA/cm²の電流密度、0.5 Vのカット電圧、25 °Cを行った。

【結果と考察】

低温で焼成して得たT-300とT-400は真っ黒な粉体であるが、温度の上昇に伴いT-500はグレーに、T-600は白に変色する。XRD分析より、T-300とT-400にはアナターゼ型の単一相であるが、T-500とT-600には少量のルチル相を含有することが分かった。T-300、T-400とT-500における炭素の含有量はそれぞれ15、5.2、1.0であり、T-600には炭素が検出されなかった。結晶サイズはそれぞれ13、16、23、36 nmであり、BET比表面積は203、157、71と48 m²·g⁻¹である。

SABとT-400のTEM写真を図1で示す。SABはアセチレンブラックのナノ粒子が串に刺した団子に形容される凝集体である。一方、T-400には均一な大きな TiO_2 ナノ結晶を含有している。またそのTEMイメージのプロフィールはSABと非常に似ており、即ち TiO_2 ナノ結晶は串に刺されたような状態に凝集している。これは、本研究で得られた TiO_2 ナノ結晶はSABのサイズとその凝集ストラクチャーをそのまま転写して形成したものと考えられる。

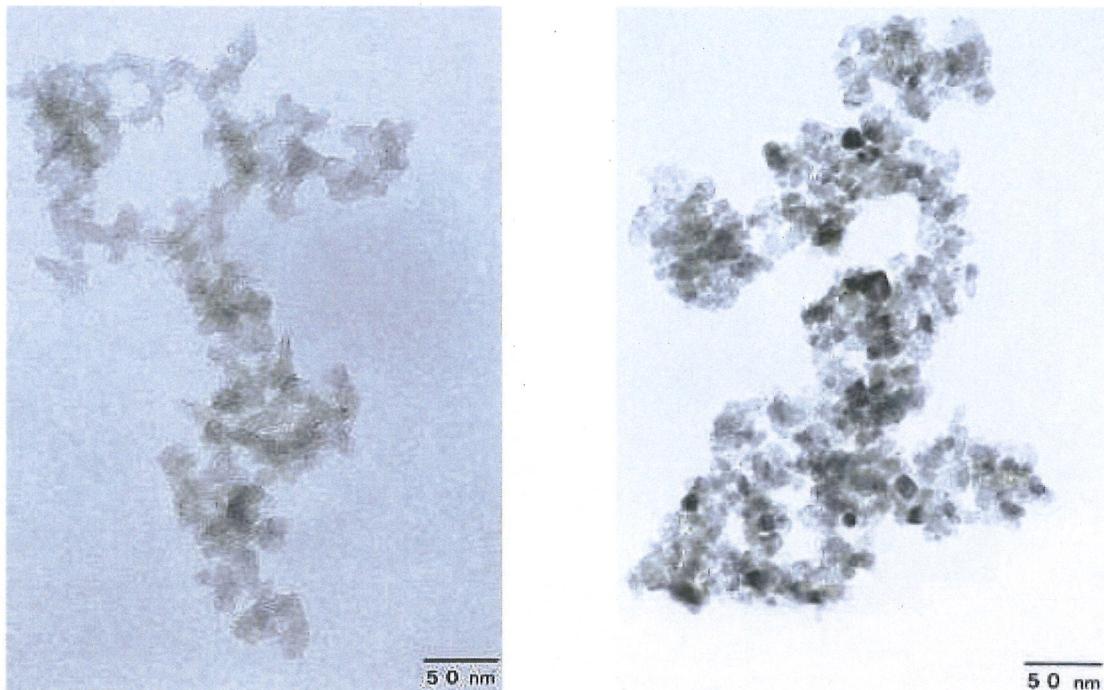


図1 TEM images of SAB (left) and T-400 (right)

T-300とT-400の放電曲線を図2に示す。両生成物の放電電位は、160 mAh/g程度の放電容量 ($\text{Li}/\text{Ti}=0.45$) までは1.75 Vで安定である。その後両生成物の放電電位はLi/Tiモル比の増大に伴いゆっくり減少するが、T-400の電位はより緩やかな下降を示した。0.5 Vのカット電圧での両生成物の放電容量はそれぞれ407と600 mAh/gであった。放電後の正極活性物質のXRD分析から、両生成物へのリチウムの挿入反応はすべてのLi/Ti比において TiO_2 の構造を変えることなく進行したことが分かった。

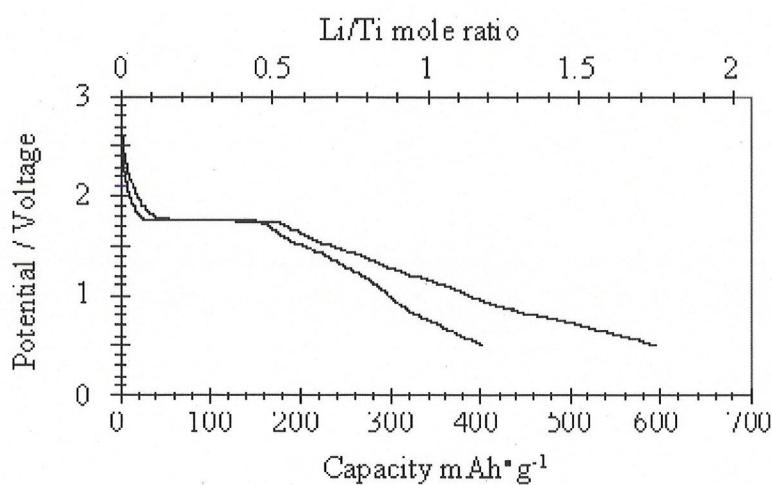


図2 Discharge curves of T-300 and T-400

【参考文献】

- 1) 1. W. Tang, et al., J. Mater. Chem., 2003, **13**, 2989.

