

(様式第 5 号)

Li イオン二次電池のための金属ドーパ酸化ニオブ負極における 4d 金属種の電子構造解析

Clarification of electronic structure of 4d metal species for metal-doped niobium
oxides negative electrode of Li-ion battery

北野翔、孫宇
Sho Kitano, Yu Sun

北海道大学
Hokkaido University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

高容量な車載用二次電池の研究開発は、走行距離に直接関連することから大きな注目を集めている。申請者らは、Li イオン二次電池の負極材料として金属ドーパ酸化ニオブを合成し、高い負極性能を示すことを見出したが、その要因となる物性は明らかになっていない。本課題では、作製試料のニオブの電子状態を明らかにするために、XAFS 測定を行った。Ti をドーパした酸化ニオブ試料において、いずれの Ti ドープ量においても Nb の価数は 5 価であり、電子状態は変化しないことがわかった。関連課題(2308048P)において Ti K 端を測定した結果、Ti ドープ量の低下に伴って Ti の価数が 4 価から還元的に変化したことが分かった。Li イオン電池の充放反応では、Li イオンが格子内に挿入される際にホストである負極材料が還元されるが、還元的な Ti により挿入反応が進行しやすくなり、高い性能を示したことが示唆された。

(English)

Research and development of high-capacity rechargeable batteries for automotive applications has attracted considerable attention because of their direct relevance to driving range. The applicants have synthesized metal-doped niobium oxide as a negative-electrode material for Li-ion secondary batteries and found that it exhibits high negative-electrode performance, but the physical properties that contribute to this performance have not been clarified. In this project, XAFS measurements were performed to clarify the electronic state of niobium in the prepared samples, and it was found that the valence state of Nb in the Ti-doped niobium oxide samples was pentavalent at all Ti-doping levels, and the electronic state remained unchanged. In a related work (2308048P), Ti K-edge measurements showed that the Ti valence changed from tetravalent to reductive with decreasing Ti-doping, indicating that in the charge-discharge reaction of a Li ion battery, the host anode material is reduced when Li ions are inserted into the lattice. The reductive Ti facilitated the insertion reaction, suggesting that the battery exhibited high performance.

2. 背景と目的

現在、世界的に電気自動車の開発が勢力的に行われており、特に、高容量な車載用二次電池の研究開発は走行距離に直接関連することから大きな注目を集めている。我々は、Li イオン二次電池の負

極材料として金属ドーパ酸化ニオブを合成し、高い負極性能を示すことを見出した。この材料は、充放電時の Li イオンの挿入脱離によってアモルファス構造から岩塩型構造へ特異的に変化すること明らかとなり、この挙動が高い負極性能に寄与していることが示唆されたが、その要因となる物性に関しては未だ明らかになっていない。本課題では、金属ドーパ酸化ニオブのホストである Nb の電子状態を XAFS 測定によって明らかにすることを目的とする。異なるドーピング比率 (5-50%) の Ti ドーパ酸化ニオブを測定し、XANES 測定から Nb の電子状態とドーピング比率に伴う電荷の変化を明らかにすることを旨とする。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定試料は水熱法によって合成し、粉末形態で測定した。ニオブに対する Ti ドープ量は 5, 10, 20, 30, 50 atom% の試料を合成した。酸化物のホスト金属である Nb (K 端 19 keV) について XANES 測定を行った。粉末試料はカーボンテープ状に固定し、転換電子収量法によって測定を行った。

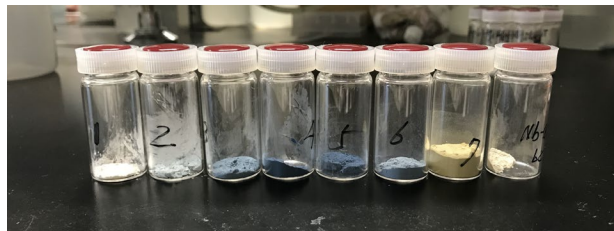


Fig. 2 Photo of the prepared Ti-doped Nb₂O₅ samples

4. 実験結果と考察

合成した試料の XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。いずれの試料も Nb の価数は 5 価を示し、Ti ドープ量が少ない試料ほど Nb₂O₅ 標準試料に近いスペクトルを示した。Ti ドープ量に関わらず、Nb K 吸収端はほぼ同様のエネルギーを示したことから、いずれの試料においても Nb の価数は 5 価であり、Ti ドープの影響を受けないことがわかった。一方で、Ti ドープ量が増加するほど 19030 eV 付近のピーク強度が増加していることから配位構造が変化していることが示唆され、これは他の測定の結果から得られた構造変化の傾向とも一致した。関連課題 (2308048P) において、Ti K 端を測定した結果、Ti ドープ量の低下に伴って Ti の価数が 4 価から還元的に変化したことが分かった。Li イオン電池の充放電反応では、Li イオンが負極材料の格子内に挿入される。Li⁺ の正電荷を補償するため、ホストである Ti ドープ酸化ニオブが還元されるが、還元的な Ti により挿入反応が進行しやすくなり、高い電池性能を示したことが示唆された。

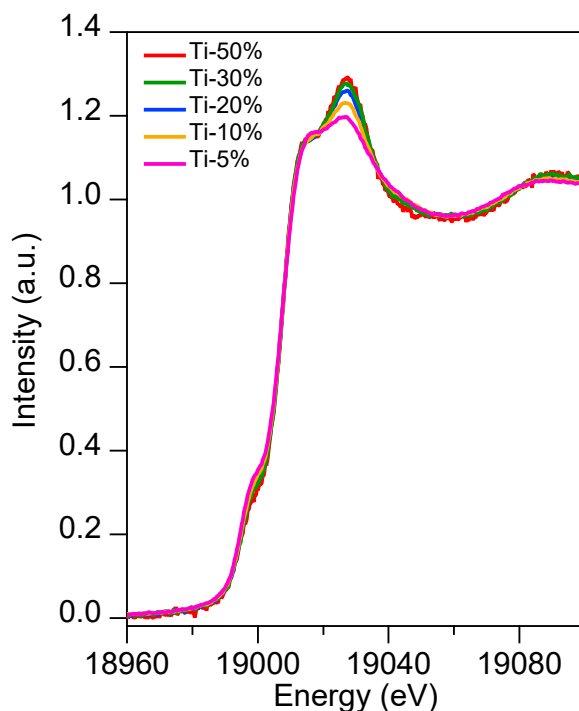


Fig. 1 Nb K-edge XANES spectra of Ti-doped Nb₂O₅

5. 今後の課題

今回の測定から、ドーピングによって金属種の価数状態が異なり、電池性能を向上させたことが示唆された。今後は、他の金属をドーピングした酸化ニオブを合成し、価数変化を解析することが求められる。

6. 参考文献

なし

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

Li イオン電池、酸化ニオブ

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2026年3月)