

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02817

研究課題名(和文) 不純物元素をドーブしたルチル型酸化チタンからなる次世代蓄電池負極の創製

研究課題名(英文) Impurity-doped rutile TiO₂ as novel anode materials for next-generation rechargeable battery

研究代表者

薄井 洋行 (Usui, Hiroyuki)

鳥取大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60423240

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：ナトリウムイオン電池の負極活物質として、c軸方向に一次元的な拡散経路を有し、電子伝導性が低いルチル型TiO₂に着目し、独自の材料化学的方法論に基づきその潜在的性能を引き出す取り組みを行った。水熱合成法で調製したNb-doped TiO₂に酸素欠損を導入すると長期サイクル性能が向上することを見出した。Taをドーブした場合には拡散経路内の電子の電荷密度が減少し、高速充放電特性の改善に成功した。In-doped TiO₂においては、粒子長さを短縮化することでその利用率が向上することも見出した。以上の結果により材料化学的な工夫を凝らしたルチル型TiO₂が有望な負極材料候補となることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ルチル型TiO₂は独自の長所と課題を併せ持つ負極活物質である。研究代表者はその課題を克服し長所を最大限に活かすべく、水熱合成法による単結晶化、不純物元素のドーブ、酸素欠損の導入および粒子長の短縮化などの種々の材料化学的方法論を考案し確立した。TiO₂へのドーブが可能な不純物元素はNbやTa, In以外にも数多く存在するうえに、ドーブの効果に関する知見はアナターゼ型TiO₂や他のチタン酸化物に対しても適用可能である。また、本研究で開発したルチル型TiO₂負極はリチウムイオン電池や酸化物系部材で構成される固体電池への展開も十分に期待できるものであり、今後の発展性に極めて富むものである。

研究成果の概要(英文)：As an anode material of Na-ion batteries, rutile-type TiO₂ has a one-dimensional diffusion path in the c-axis direction and a low electronic conductivity. We tried to extract its potential performance based on a unique material chemistry methodology. We found that the introduction of oxygen vacancies into Nb-doped TiO₂ prepared by hydrothermal synthesis improved the long-term cycling performance. In the case of Ta doping, the electron charge density in the diffusion path was decreased, and the high-rate performance were successfully improved. We also found that shortening the particle length of In-doped TiO₂ improves the utilization rate. The above results indicate that rutile-type TiO₂, which has been devised in terms of material chemistry, will be a promising candidate for the anode material of Na-ion batteries.

研究分野：電気化学，固体化学，半導体工学，光電気化学

キーワード：ルチル型酸化チタン 不純物元素ドーピング ナトリウムイオン電池 リチウムイオン電池 酸素欠損
単結晶 粒子形状 電荷密度

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ナトリウムイオン電池 (NIB) は、リチウムイオン電池 (LIB) と同様に一価のアルカリ金属イオンが電荷担体となり電解質中を移動し正極・負極に吸蔵されることで充放電を行う蓄電池である (図 1)。NIB は、LIB に比べ資源とコストの面で優れるため、より大型の電源への利用が大いに期待されている。Li イオンに比べ Na イオンは重くかさばるため、エネルギー密度の観点から定置用蓄電池への用途が想定されているが、高容量の正極・負極が実現すれば車載用途も期待できるため、その材料開発は非常に重要である。正極材料の開発では、 NaCrO_2 、 NaFeO_2 などの層状構造酸化物の検討がなされており、最近では NIB の高エネルギー密度化に有利な高電位正極 ($\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$) や $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 正極が報告され、注目を集めている。負極材料に関しては、難黒鉛化性炭素 (ハードカーボン) の検討が盛んに行われている。他方、国内での酸化物系負極の研究例は非常に少ない状況であった。

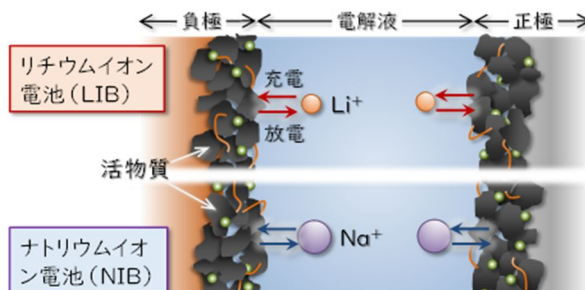


図 1. リチウムイオン電池とナトリウムイオン電池の構成。

チタン (Ti) の酸化物のレドックス反応は他の遷移金属酸化物よりも比較的低い電位で起こる。したがって、結晶中への可逆的なインサージョン反応を示すチタン酸化物は負極材料候補となる。LIB においては小槻らによって開発された $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極が実用に供するものとなった好例がある。NIB 負極材料としてはこれまでに、アナターゼ型 TiO_2 、ブロンズ型 TiO_2 、 NaTiO_2 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{Na}_{0.66}[\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}]\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.6}[\text{Cr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}]\text{O}_2$ などが報告されている。そのような状況の中、研究代表者はルチル型 TiO_2 において Na 吸蔵・放出反応が起こることを初めて発見し (*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 6567), その負極特性を向上させる取り組みを行っている。最近では、水熱合成法による調製技術を確認し、 TiO_2 の結晶構造、結晶性、不純物元素のドーピング、粒子形状が NIB 負極特性に与える影響について調べている。

2. 研究の目的

ルチル型 TiO_2 (空間群 $P4_2/mnm$) はその c 軸方向に一次元的なイオン拡散経路を有する。一方で、 ab 面内方向にはイオン拡散経路が存在しないため、 TiO_2 結晶中のイオン拡散は一次元方向に限定される。また、 TiO_2 は電子伝導性に乏しい物質としても知られており、三次元的なイオン拡散が可能であるアナターゼ型 TiO_2 や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ よりも電気化学的活性が低いとされ、LIB や NIB の負極材料としてはほとんど注目されてこなかった。しかしながら、研究代表者はルチル型 TiO_2 の異方的なイオン拡散能に着目し、材料化学的な発想に基づく幾つかのアプローチがその潜在的な LIB 負極特性を引き出すのに非常に有効であることを見出してきた。特に、不純物元素としてニオブ (Nb) をドーピングした TiO_2 は、**電子伝導性が改善されるとともにイオン拡散経路のサイズが広がる**ことで高速充放電特性に優れた負極材料となることを発見した (特許第 6364323 号)。異方的な Li^+ 拡散能を有するルチル型 TiO_2 の高性能化に成功した研究者は、全世界で研究代表者のみである。この成果は、低炭素社会の実現に資する新材料・技術として産業界からも高い評価を受け、第 15 回 GSC 賞奨励賞 (新化学技術推進協会の表彰) を受賞し、電池業界への適用が望まれていた。そこで本研究では、その知見を NIB においても適用し、負極特性を向上させる試みを行った。

3. 研究の方法

負極活物質として使用するルチル型 TiO_2 は水熱合成法を用いて調製した。グリコール酸水溶液中に Titanium tetraisopropoxide と 2-propanol および不純物元素のドーピング源 (Niobium ethoxide, Tantalum ethoxide, Tin butoxide および Indium isopropoxide など) を加え攪拌した。この混合溶液を水熱合成容器に入れ、200 の温度で加熱し 6 時間反応させた。この溶液をエタノールで洗浄し、100 の温度で 12 時間乾燥させることで Nb や Ta などがドーピングされたルチル型 TiO_2 の粉末を得た。これらの粉末を Acetylene black (15 wt.%), Carboxymethyl cellulose (10 wt.%), Styrene-butadiene rubber (5 wt.%) とともに混合し、Cu 箔上に塗布することで合剤電極を得た。塗工量は 1.0 mg cm^{-2} 程度とした。これらの合剤電極を試験極とし、対極に Na 金属、電解液にはナトリウムビス(フルオロスルホニル)アミド (NaFSA) / プロピレンカーボネート (PC) を使用し、二極式コインセルを構築した。このセルに対して定電流充放電試験を、温度 303 K、電流密度 50 mA g^{-1} 、電位範囲 0.005–3.000 V vs. Na^+/Na の条件で実施し、ルチル型 TiO_2 負極の充放電特性を評価した。

4. 研究成果

研究代表者が従来使用していたゾル-ゲル法で調製した Nb-doped TiO₂ は結晶性が比較的低い多結晶粒子であり、400 °Cでの熱処理によりその負極特性を改善できることを確認している (ACS Sustainable Chem. Eng., 4 (2016) 6695.). 他方、水熱合成法で得た Nb-doped TiO₂ は非常に高い結晶性を有する。固溶限界に近い 6 at.% の Nb をドーピングした TiO₂ 粒子の透過型電子顕微鏡観察の結果を図 2 に示す。電子回折においては単結晶であることを示すスポットパターンが得られ、高倍率の明視野像においては明瞭な格子縞が観測された。また、回折斑点の周囲に <110> 方向に沿ってストリーク(特定の方向に伸びる線)が確認された。これは TiO₂ の酸素欠損に由来するものと予想される。400 °Cで熱酸化処理を行うとこのストリークは消失し、粉末試料は青色から白色に変化した。ラマン分光測定の結果

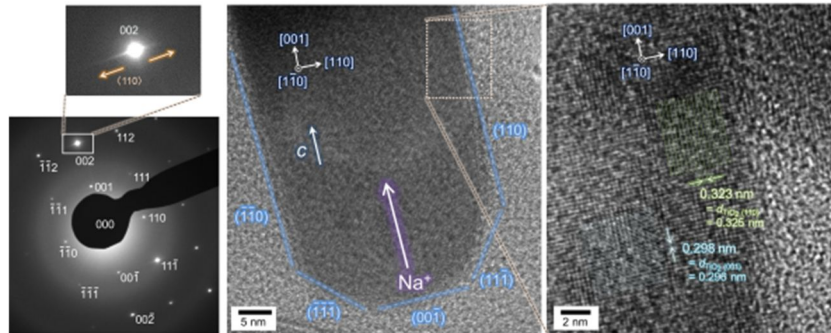


図 2. 水熱合成法で調製した Nb-doped TiO₂ 粒子の透過型電子顕微鏡観察の結果。制限視野電子回折においては単結晶を示すスポットパターンが得られた。

も TiO₂ の酸素欠損の存在を示唆した (ACS Appl. Nano Mater., 2 (2019) 5360.). ルチル型 TiO₂ に Nb がドーピングされると、電子伝導性が向上する効果と Na⁺拡散経路のサイズが広がる効果が得られるが、**酸素欠損を導入**されることでそれらがさらに高まることがわかった。熱重量分析により TiO_{2-x} の酸素欠損量 x はおよそ 0.24 であることが見積もられた。プロピレンカーボネート系の有機溶媒電解液を用いて充放電試験を行った結果、主に 0.7 V vs. Na⁺/Na 付近において Na の挿入-脱離反応が確認された。この酸素欠損を有する Nb-doped TiO₂ からなる電極に対して充放電サイクル試験を行ったところ、800 サイクルにわたり 200 mA h g⁻¹ 程度の放電 (Na 脱離) 容量を維持する優れたサイクル性能を発揮することが確かめられた。また、10 C の高レートにおいても 100 mA h g⁻¹ を超える容量が達成され、酸素欠損を導入することで高速充放電特性にも優れる負極材料となることが明らかとなった。

この Nb-doped TiO₂ は良好な負極特性を示す活物質であるが、初期 30 サイクルまでの充放電容量が低い点において課題が残るものであった。その要因として、Nb のドーピングにより電子伝導性は向上したものの、Na⁺の拡散経路内における電子の電荷密度が高くなってしまったことが挙げられる。そこで、研究代表者はルチル型 TiO₂ の長所を最大限に発揮させるため、電子伝導性の向上と Na⁺拡散経路のサイズ拡大に続くドーピングの 3 つ目の効果として、**電子の電荷密度の低減**を試みた。この時にドーピングする不純物元素には Ta を選択した。これは、Ta⁵⁺の最外殻電子の有効核電荷が Ti⁴⁺や Nb⁵⁺よりも大きいことで、拡散経路内の電子をより強く引き付けるためその電荷密度を減少させるのに有効であると考えたからである。また、Ta⁵⁺は Nb⁵⁺と同じイオンサイズ (Shannon のイオン半径: 65 pm) を有するため固溶量も同程度となり、両者を比較しながら実験結果を議論できる利点もある。c 軸方向の一次元的な Na⁺拡散経路が存在するルチル型 TiO₂ の (200) 面の電子の電荷密度を第一原理計算により求めた。Nb をドーピングした場合は

拡散経路の電荷密度が少し高くなっていったのに対し、Ta ドーピングの場合はドーピング無しのものと同程度に低いことが計算により確かめられた (図 3)。Bader 法を用いて Ta が引き付けた電子の電荷を計算した結果、Nb の場合よりもより多くの電子を引き付けていることが示された。水熱合成法により試料を調製したところドーピング量 7 at.% の Ta-doped TiO₂ が得られた。この試料に対し熱酸化処理を行わずに酸素欠損を導入したままの状態で作製し充放電試験を行った結果を図 4 に示す。期待通り、Ta-doped TiO₂ 負極は

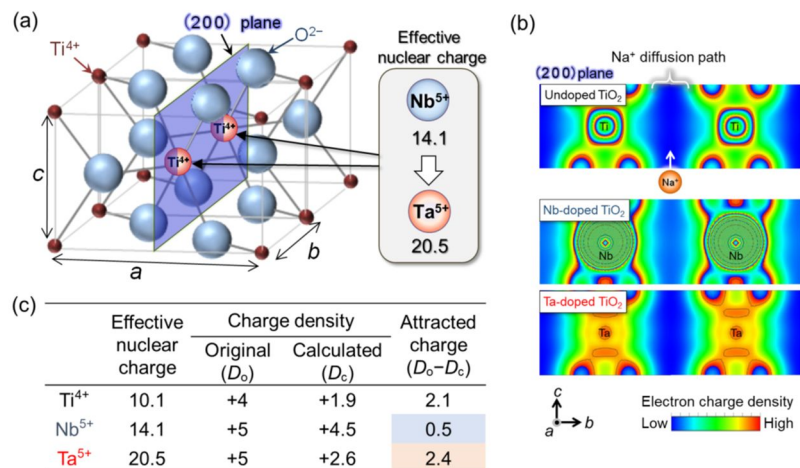


図 3. (a) 第一原理計算を行ったルチル型 TiO₂ の計算体系。単位格子の中心の Ti⁴⁺ を Nb⁵⁺ または Ta⁵⁺ で置換した。(b) この格子の (200) 面の電子電荷密度の計算結果。Na⁺ は c 軸に沿った拡散経路を拡散する。(c) 不純物イオンによって引き付けられる電子電荷密度の計算結果。この値が大きいほど、拡散経路の電子電荷が低くなり、Na⁺ の拡散が容易になると考えられる。

初回サイクルより 290 mA h g^{-1} の高容量 (Nb-doped TiO_2 では 60 mA h g^{-1} 程度) を発揮することがわかった。100 サイクルにかけて緩やかに容量が減少したものの、その後は安定に容量を維持し、800 サイクルまで 200 mA h g^{-1} を保持することが明らかとなった。これは、拡散経路内の電子が少ないことで、正電荷を有する Na^+ が移動しやすくなり活物質層中の TiO_2 の利用率が高まったためと考えられる。この3つ目のドーピングの効果は高速充放電特性においてより顕著に発現した。Ta-doped TiO_2 負極は 10C の高レートにおいて 130 mA h g^{-1} の高い容量を示した。これは、Mo-doped anatase 負極 (100 mA h g^{-1} at 5C) や Co-doped anatase 負極 (85 mA h g^{-1} at 6C) の性能を大きくしのぐものであり、これらのことからルチル型 TiO_2 への不純物ドーピングの方法論の有効性を実証することができた (ACS Appl. Energy Mater., 2 (2019) 3056.)。

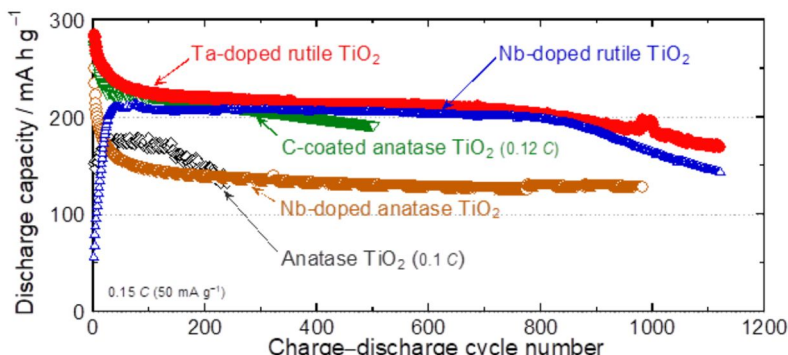


図4 .Ta や Nb をドーピングしたルチル型 TiO_2 からなる負極の長期充放電サイクル性能。比較として、Nb のドーピングもしくは炭素の被覆を行ったアナターゼ型 TiO_2 からなる負極の結果も示す。

ルチル型 TiO_2 の結晶面の表面自由エネルギーは $\{110\}$ 面が大きく、 $\{011\}$ 面が小さい。したがって、水熱合成法では単結晶の粒子が得られるものの、図2に示したように c 軸方向に優先的に成長した粒子形状となる。研究代表者は界面活性剤による酸化物粒子の形態制御を得意としており (J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 9060.)、その技術の水熱合成法に應用することで TiO_2 の結晶成長を抑制し、**粒子長を短縮化**することを試みた。水熱合成の溶液中では TiO_2 粒子は正の表面電荷を有するため、典型的な陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (Sodium dodecyl sulfate, SDS) を選択した。0.1 M の SDS を添加して合成することで、In-doped TiO_2 の粒子長が 10%程度小さくなることが確かめられた(図5(a))。これは、静電的相互作用により SDS 分子が TiO_2 粒子表面を覆うことで、その成長を抑制したことによるものと推察される。図5(b)は In-doped TiO_2 負極の充放電サイクル性能を示す。ドーピング無しの TiO_2 負極に対し、固溶限界である 0.8 at.% の In をドーピングした TiO_2 からなる負極では性能に改善が見られた。Ta-doped TiO_2 の場合と同様に In-doped TiO_2 においても電子伝導性が向上し Na^+ 拡散経路のサイズが増大することを確かめた。第一原理計算により拡散経路内の電子を引き付けた程度を解析した結果、Ta より劣るものの In は Nb よりもより多くの電子を引き付けていることが示唆された。これらのことから In-doped TiO_2 に関して 3 種類のドーピングの効果が見られたものと考えられる。SDS を用いて合成した In-doped TiO_2 からなる負極ではさらなる充放電容量の増加が確認され、 240 mA h g^{-1} の容量を 200 サイクル以上にわたって維持することがわかった (ACS Omega, 5 (2020) 15495.)。Nb-doped TiO_2 においても SDS の適用により同様の性能改善が図れることを確認した。ルチル型 TiO_2 は c 軸方向の限定されたイオン拡散を示す活物質であるが、粒子長の短縮化によりその負極特性を引き出せることが示された。

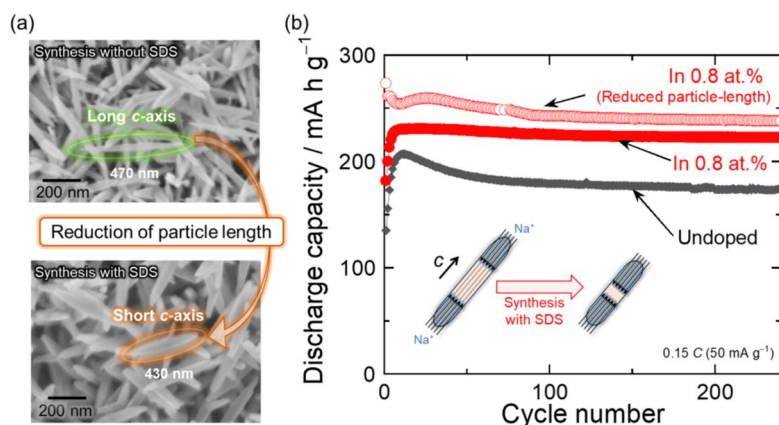


図5 .(a) 界面活性剤 (SDS) の適用による In-doped TiO_2 の粒子形状の変化。(b) In-doped TiO_2 からなる負極の充放電サイクル性能。

一方、上述の知見を LIB 負極に適用する検討も行った。その成果の一部として、ルチル型 TiO_2 **粒子の単結晶化**により LIB 負極としての充放電サイクル寿命が飛躍的に向上することを見出した (ACS Materials Lett., 3 (2021) 372.)。また、イオンサイズの異なる**複数の不純物元素を共ドーピング**することで、それぞれの固溶限界を超えた量のドーピングが可能となり、一層の性能改善を図れる知見を得た (ACS Appl. Eng. Mater., 1 (2023) 994.)。アナターゼ型 TiO_2 においては、**単結晶のナノ粒子が凝集した多孔質構造**とすることで、 Li^+ や Na^+ との反応面積が飛躍的に増大し、LIB および NIB における充放電サイクル性能が向上することを確認した (ACS Appl. Energy Mater., 2 (2019) 636.)。したがって、ルチル型 TiO_2 に関して同様の多孔質構造を構築することで、さらなる負極性能の改善が期待できる。

本研究において得られた成果を図6に要約する。TiO₂の乏しい電子伝導性を改善するアプローチとしてNb等の不純物元素のドーピングや酸素欠損の導入が有効であることを確かめた。ただし、その際にNa⁺拡散経路内の電子の電荷密度が増大すると、Na⁺の移動が束縛されてしまい充放電サイクル初期における充放電容量の低減を招く懸念がある。この問題については、Ta⁵⁺などの最外殻電子の有効核電荷が大きい不純物をドーピングし、拡散経路内の電子の電荷密度を低減することで克服できる知見を得た。また、多結晶TiO₂粒子では粒界においてNa⁺の移動が妨げられる問題があるが、粒子の単結晶化によりこの問題が改善されることを確かめた。水熱合成法ではルチル型TiO₂の粒子内のイオン拡散に有利な単結晶を調製可能であるが、イオン拡散方向のc軸方向に沿って粒子が結晶成長しやすい。これに対して、界面活性剤を添加することでc軸方向への結晶成長を抑制でき、一次粒子の短縮化により、充放電容量の増加が可能であることがわかった。また、二次粒子の形状に関しては、TiO₂のナノ粒子が凝集した多孔質構造を構築することで、反応面積が飛躍的に増大し、サイクル性能を高められる可能性が示された。研究代表者は安価な材料であるルチル型TiO₂に対して、結晶構造から結晶性、一次粒子・二次粒子形状に至るまでのすべての材料化学的要素を最適化することで、その潜在的な性能を引き出す方法論を確立した (ACS Appl. Energy Mater., 6 (2023) 4089.)。

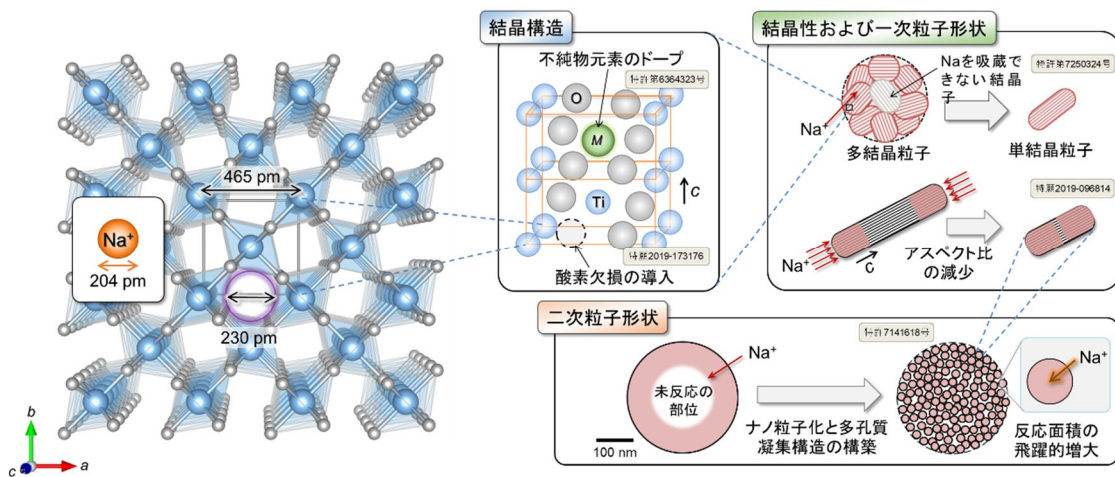


図6. 本研究においてルチル型TiO₂の負極性能を最大限に引き出すために確立した材料化学的方法論。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件（うち査読付論文 17件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 H. Usui, Y. Domi, S. Ohnishi, N. Takamori, S. Izaki, N. Morimoto, K. Yamanaka, K. Kobayashi, and H. Sakaguchi	4. 巻 3
2. 論文標題 Spindle Single-Crystalline Rutile TiO ₂ with Excellent Cyclability for Low-Cost Li-Storage Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Materials Lett.	6. 最初と最後の頁 372-378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.1c00135	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Usui, H. Kojima, Y. Domi, and H. Sakaguchi	4. 巻 4
2. 論文標題 Regeneration of Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate by a Chlorophyll a-Coated TiO ₂ Film Electrode	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Appl. Bio Mater.	6. 最初と最後の頁 5975-5980
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsabm.1c00649	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Usui, Y. Domi, E. Iwama, H. Kurokawa, and H. Sakaguchi	4. 巻 272
2. 論文標題 -Fe ₂ O ₃ Conversion Anodes with Improved Na-Storage Properties by Sb Addition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mater. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 125023-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchemphys.2021.125023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Usui, S. Toriu, Y. Domi, T. Tanaka, and H. Sakaguchi	4. 巻 44
2. 論文標題 Material Design Based on Impurity Element Doping for Photoelectrochemical Capacitor Composite Electrodes Using Metal Oxides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Energy Storage	6. 最初と最後の頁 103497-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.est.2021.103497	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Usui, Y. Domi, Y. Itoda, and H. Sakaguchi	4. 巻 35
2. 論文標題 Solid Solution Strengthening of Bismuth Antimonide as a Sodium Storage Material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 18833-18838
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.1c02987	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Usui, Y. Domi, T. H. Nguyen, S. Izaki, K. Nishikawa, T. Tanaka, and H. Sakaguchi	4. 巻 90
2. 論文標題 Effects of Phase Change and Cu Doping on the Li Storage Properties of Rutile TiO ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 037002-1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.22-00004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H. Usui, S. Suzuki, Y. Domi, and H. Sakaguchi	4. 巻 8
2. 論文標題 Impacts of MnO ₂ Crystal Structures and Fe Doping in Those on Photoelectrochemical Charge-Discharge Properties of TiO ₂ /MnO ₂ Composite Electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chem. Eng.	6. 最初と最後の頁 9165-9173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.0c02964	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H. Usui, Y. Domi, T. H. Nguyen, Y. Tanaka, and H. Sakaguchi	4. 巻 5
2. 論文標題 Indium-Doped Rutile Titanium Oxide with Reduced Particle-Length and Its Sodium Storage Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 15495-15501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c01623	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H. Usui, Y. Domi, N. Takada, and H. Sakaguchi	4. 巻 21
2. 論文標題 Reaction Mechanism of Indium Antimonide as a Sodium Storage Material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Cryst. Growth Des.	6. 最初と最後の頁 218-226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c01045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Usui, Y. Domi, K. Takama, Y. Tanaka, H. Sakaguchi	4. 巻 2
2. 論文標題 Tantalum-Doped Titanium Oxide with Rutile Structure as a Novel Anode Material for Sodium-Ion Battery	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 3056-3060
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00585	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Usui, S. Nonaka, S. Suzuki, Y. Domi, H. Sakaguchi	4. 巻 1
2. 論文標題 Photosynthesis-Inspired Electrolyte Additives Enhancing Photoelectrochemical Charge-Discharge Property of TiO ₂ /MnO ₂ Composite Electrode	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Appl. Electron. Mater.	6. 最初と最後の頁 823-827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00192	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Usui, Y. Domi, S. Ohnishi, H. Sakaguchi	4. 巻 2
2. 論文標題 Single-Crystalline Nb-Doped Rutile TiO ₂ Nanoparticles as Anode Materials for Na-Ion Batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Appl. Nano Mater.	6. 最初と最後の頁 5360-5364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b01521	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Usui, Y. Domi, S. Izaki, A. Nasu, A. Sakuda, A. Hayashi, and H. Sakaguchi	4. 巻 126
2. 論文標題 Room-Temperature Preparation of All-Solid-State Lithium Batteries Using TiO ₂ Anodes and Oxide Electrolytes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 10320-10326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c02497	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Usui, Y. Domi, I. Uehara, Y. Itoda, E. Iwama, N. Oishi, N. Nitta, and H. Sakaguchi	4. 巻 48
2. 論文標題 Cyclability Enhancement of CeO ₂ /Sb ₂ O ₃ Composite Electrode via Ternary Na-Storage Reactions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ceram. Int.	6. 最初と最後の頁 35593-35598
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2022.08.268	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Hirono, H. Usui, Y. Domi, W. Irie, T. Nishida, T. Sawada, and H. Sakaguchi	4. 巻 91
2. 論文標題 Effect of Sn Addition on Anode Properties of SiO _x in Sodium-Ion Batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 017001-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.22-00123	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H. Usui, Y. Domi, T. H. Nguyen, Y. Sadamori, T. Tanaka, and H. Sakaguchi	4. 巻 1
2. 論文標題 Fe-Nb co-doped Rutile TiO ₂ for Anode Materials of Li-Ion Batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Appl. Eng. Mater.	6. 最初と最後の頁 994-1000
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaenm.2c00262	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Usui, Y. Domi, and H. Sakaguchi	4. 巻 6
2. 論文標題 Rutile TiO2 Creates Advanced Na-Storage Materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 4089-4102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.3c00266	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 薄井洋行
2. 発表標題 TiO2/MnO2複合電極を用いた光電気化学キャパシタの構築
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会, 1J05 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊崎真一郎, 薄井洋行, 道見康弘, 奈須滉, 作田敦, 林晃敏, 坂口裕樹
2. 発表標題 TiO2負極と酸化物系電解質を用いた全固体リチウム電池の構築
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会, 1G21
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 薄井洋行, 鳥生将太, 道見康弘, 坂口裕樹
2. 発表標題 Zn-doped TiO2とMnO2を用いて作製した複合電極の光電気化学キャパシタ特性
3. 学会等名 第62回電池討論会, 1H13
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊崎真一郎, 薄井洋行, 道見康弘, 奈須滉, 作田敦, 林晃敏, 坂口裕樹
2. 発表標題 TiO ₂ 負極と酸化物系電解質からなる全固体リチウム電池の構築
3. 学会等名 第62回電池討論会, 1E14
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 グエンテイハイ, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹
2. 発表標題 種々の不純物元素をドーピングしたルチル型TiO ₂ からなる電極のリチウム二次電池負極特性
3. 学会等名 第62回電池討論会, 1B14
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 薄井洋行, 坂口裕樹
2. 発表標題 ルチル型酸化チタンのナトリウムイオン電池負極への応用
3. 学会等名 第405回電池技術委員会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊崎真一郎, 薄井洋行, 道見康弘, 大西真也, 坂口裕樹
2. 発表標題 単結晶ルチル型TiO ₂ からなる電極のリチウム二次電池負極性能
3. 学会等名 2020年度第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 グエンテイハイ, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹
2. 発表標題 Inをドーピングした単結晶ルチル型TiO ₂ の合成とNaイオン電池負極特性
3. 学会等名 2020年度第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 薄井洋行, 道見康弘, グエンテイハイ, 坂口裕樹
2. 発表標題 ナトリウムイオン電池用ルチル型In-doped TiO ₂ 電極の負極性能
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 グエンテイハイ, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹
2. 発表標題 ナトリウムイオン電池用ルチル型In-doped TiO ₂ 負極の創製
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Thi Hay Nguyen, Hiroyuki Usui, Yasuhiro Domi, and Hiroki Sakaguchi
2. 発表標題 Indium-Doped Rutile Titanium Oxides as Anode Materials for Na-ion Batteries
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRIME) 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 グエン ティハイ, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹
2. 発表標題 Inをドーブしたルチル型TiO ₂ からなる電極のナトリウムイオン電池負極特性
3. 学会等名 第9回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 薄井洋行
2. 発表標題 ナトリウムイオン電池のためのルチル型酸化チタン負極の創製
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 薄井洋行, 道見康弘, 大西真也, 坂口裕樹
2. 発表標題 酸素欠陥を導入したルチル型Nb-doped TiO ₂ からなる負極のNa吸蔵 - 放出特性
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroyuki Usui
2. 発表標題 Nb-Doped Rutile TiO ₂ : a Novel Anode Material for Next-Generation Rechargeable Battery
3. 学会等名 16th Annual German-Japanese Colloquium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyuki Usui, Yasuhiro Domi, Kunihiko Takama, Hiroki Sakaguchi
2. 発表標題 Single-Crystalline Nanoparticles of Impurity-Element-Doped Rutile TiO ₂ as Novel Anode Materials for Na-Ion Batteries
3. 学会等名 The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (JK-Ceramics 36) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 薄井洋行, 道見康弘, 高間邦彦, 田中侑里, 坂口裕樹
2. 発表標題 不純物元素をドーピングしたルチル型TiO ₂ からなるナトリウムイオン電池負極の創製
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 薄井洋行, 道見康弘, 大西真也, 坂口裕樹
2. 発表標題 Nbをドーピングした単結晶ルチル型TiO ₂ の合成とNaイオン電池負極性能
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 薄井洋行, 道見康弘, 高間邦彦, 田中侑里, 坂口裕樹
2. 発表標題 不純物元素をドーピングしたルチル型酸化チタンからなるナトリウムイオン電池負極の創製
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹	4. 発行年 2022年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 8
3. 書名 二次電池の材料に関する最新技術開発	

1. 著者名 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹	4. 発行年 2023年
2. 出版社 日本工業出版	5. 総ページ数 6
3. 書名 クリーンエネルギー	

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 電極材料及びそれを用いた電極、電池	発明者 坂口裕樹, 薄井洋行, 他 2 名	権利者 国立大学法人鳥取大学, 他 1 社
産業財産権の種類、番号 特許、2019-173176	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 電極材料及びそれを用いた電極、電池	発明者 坂口裕樹, 薄井洋行, 他 2 名	権利者 国立大学法人鳥取大学, 他 1 社
産業財産権の種類、番号 特許、2019-096813	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 電極材料及びそれを用いた電極、電池	発明者 坂口裕樹, 薄井洋行, 他 2 名	権利者 国立大学法人鳥取大学, 他 1 社
産業財産権の種類、番号 特許、2019-096814	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 負極材料、負極及び電池	発明者 坂口裕樹, 薄井洋行, 道見康弘	権利者 国立大学法人鳥取大学
産業財産権の種類、番号 特許、2022-137209	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 電極材料及びそれを用いた電極、電池	発明者 森本直樹, 山中和美, 坂口裕樹, 薄井洋行	権利者 国立大学法人鳥取大学
産業財産権の種類、番号 特許、特許第7250324号	取得年 2023年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	坂口 裕樹 (Sakaguchi Hiroki) (00202086)	鳥取大学・工学研究科・教授 (15101)	
研究分担者	道見 康弘 (Domi Yasuhiro) (50576717)	鳥取大学・工学研究科・准教授 (15101)	
研究分担者	小廣 和哉 (Kobiro Kazuya) (60170370)	高知工科大学・環境理工学群・教授 (26402)	
研究分担者	田中 俊行 (Tanaka Toshiyuki) (30713771)	地方独立行政法人鳥取県産業技術センター・無機材料グループ・研究員 (85104)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関