

令和元年6月17日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05954

研究課題名(和文)ルチル型酸化チタンが拓くナトリウムイオン電池の負極活物質創製

研究課題名(英文)Rutile TiO₂ as a novel anode material for Na-ion 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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：資源の心配が無い材料で構成できるナトリウムイオン電池は魅力的な蓄電池である。ただし、電荷を運ぶNa⁺のサイズが大きいため、負極材の中でのNa⁺の移動は極めて遅い。このため充放電の速度が非常に小さく、これがこの電池の実用化を阻んでいる。本研究では、希少元素を含まず、低コストであり、広いサイズのNa⁺移動経路を持つルチル型TiO₂負極の開発に成功した。Nbを不純物元素としてTiO₂にドーピングすることで、その電子伝導性が1000倍以上向上し、加えて、Na⁺移動経路のサイズが広がることで、Na⁺が素早く移動できる空間を作り出し、充放電の高速化を図れたものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アナターゼ相はイオン移動に適した三次元的な拡散経路を有するため、多くの研究がなされてきたが、国内ではルチル相に焦点を当てた研究は皆無であった。この背景の下、本研究ではルチル型TiO₂にNbをドーピングすることで電子伝導性の低さを克服し、そのうえで粒子サイズに対する結晶子サイズの割合を高めることで、潜在的なイオン拡散能を開花させNa⁺充放電特性を発現させることに世界で初めて成功した。その学術的意義を裏付けるように、成果をまとめた論文(ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (2015) 6567.)の被引用数は発表後4年間で120回を超え、国内外で著しく高い注目を集めている。

研究成果の概要(英文)：A sodium-ion battery is an attractive storage battery because it can be constructed of rare-metal-free materials. However, the Na⁺ diffusion in the negative electrode material is extremely slow due to the large size of Na⁺. Because of this, the rate of charge and discharge is very low, which hinders the practical use of this battery. In this study, we succeeded in developing a rutile TiO₂ negative electrode that does not contain rare elements, is low in cost, and has a wide size Na⁺ diffusion path. By Nb-doping into TiO₂, its electronic conductivity is improved by more than 1000 times, and in addition, the size of the Na⁺ transfer path is expanded, creating a space where Na⁺ can move quickly. Therefore, the high-rate performance was improved.

研究分野：電気化学

キーワード：ルチル型TiO₂ ナトリウムイオン電池 負極 Nbドーピング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

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) と同じく充放電の際に活物質と呼ばれる電極材料がアルカリ金属イオンを吸蔵 - 放出する蓄電池である (図 1)。LIB とは異なり、資源が偏在しない Na を用い、1/10 以下の低コスト化が可能のため、太陽光等の再生可能エネルギーを貯蔵する定置用蓄電池に適する。ただし、 Li^+ に比べ 2.4 倍も大きい Na^+ を高速で吸蔵 - 放出できる活物質の探索が最優先課題である。正極については山田らの $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (*Nat. Commun.*, 5 (2014) 4358.) や駒場らの $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ (*Chem. Commun.*, 50 (2014) 3677.) などの希少元素不使用の有望な材料が開発されつつある。他方、負極についてはまだ無いため、負極活物質の探索が NIB 開発における喫緊の課題となっている。

従来、LIB の負極としてアナターゼ型やブロンズ型の TiO_2 が検討されてきた。一方、ルチル型 TiO_2 は c 軸方向に Li^+ 移動に非常に適した拡散経路を持つが ab 面内方向には拡散しにくいいため、そのままでは充放電反応が極めて遅い。これに対し、申請者はこの異方的な Li^+ 拡散能の高さに注目した。もし、活物質の形態の制御により Li^+ が高速移動できる拡散経路が得られたなら、それは Na^+ に対しても有用なものになると着想した。まず LIB 用 TiO_2 系負極の開発を行った。結晶構造を制御し、 TiO_2 の結晶子サイズを約 14 nm、粒子サイズをその 2 倍程度とすることで粒子内部までの Li^+ 拡散を促し、LIB 用ルチル型 TiO_2 系負極の高容量化・高速充放電化に成功した (*Electrochim. Acta*, 111 (2013) 5970.)。工業化に適したゾル - ゲル法により達成したこの結果は、産業界からも高い評価を得た (第 2 回新化学技術研究奨励賞)。これを踏まえ、研究代表者はルチル型 TiO_2 を NIB 負極に初めて適用した。その結果、100 nm 以上の粒子サイズでは Na^+ 吸蔵反応が起こらなかったが、上記の結晶子サイズ・粒子サイズとした TiO_2 では可逆的な Na^+ 吸蔵 - 放出反応 (図 2) が進むことを世界で初めて発見した (特許第 6364323 号)。このように、 Li^+ に対し優れた高速充放電性能を与えた c 軸方向の拡散経路を Na^+ 等の他のアルカリ金属イオンに対しても適用できることを実証した。

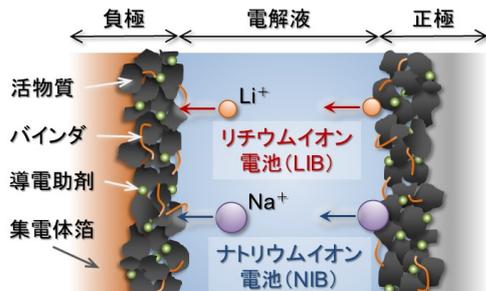


図1. 従来のリチウムイオン電池(LIB)と次世代蓄電池であるナトリウムイオン電池(NIB)の動作原理の模式図。電池の構成は同じではあるが、 Na^+ のサイズ(体積)は Li^+ に比べ2.4倍も大きい。そのためLIBと同じ活物質は適用できない。可逆的かつ高速で Na^+ を吸蔵 - 放出できる負極活物質の開発が最重要課題である。

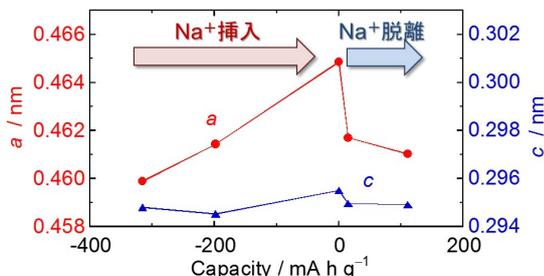


図2. 充放電試験途中のXRD解析により求めたRutile型 TiO_2 の格子定数の変化。 Li^+ よりも2.4倍大きい Na^+ が結晶格子内に可逆的に吸蔵 - 放出されることを初めて発見した。

2. 研究の目的

Na^+ がルチル型 TiO_2 中を c 軸方向に拡散することは研究代表者が証明してきたが、 TiO_2 の結晶性や粒子のサイズ・形状はまだ最適化されていない。そこで、 TiO_2 に対して Nb をドープした物質に対して、結晶性・サイズ・形状の最適化を行うことで、より多くの Na^+ が高速で移動できる物質を創製する。これを実施するため、本研究では二種類の調製法 (ゾル - ゲル法、水熱合成法) を検討した。加えて、同じ拡散経路を移動する Li^+ についてもこの TiO_2 は有用であると考えられる。そこで、LIB 負極特性についても併せて評価を行う。

3. 研究の方法

ゾル - ゲル法での調製では、 HCl 水溶液 (pH 0.3) にチタンテトライソプロポキシド (TTIP) とニオブエトキシドを加えた溶液を 55 °C、1000 rpm の条件で 4 時間攪拌し、得られた生成物を洗浄・乾燥した。水熱合成法の調製では、グリコール酸水溶液中に TTIP およびニオブエトキシド、溶媒の 2-propanol、Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) を加え攪拌した。この混合溶液を水熱合成容器に入れ、200 °C で加熱し 6 時間反応させた。

4. 研究成果

Nb を 6 at.% ドープしたルチル型 TiO_2 ($\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$) をゾル - ゲル法で調製し、その粒子サイズと結晶子サイズの関係が負極特性に与える影響を精査した。図 3 は 100 ~ 1000 °C の温度で熱処理した Nb ドープ TiO_2 の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。ルチル型 TiO_2 の焼結開始温度である 800 °C 付近から、急激な粒成長が確認できた。これらの活物質を用いて作製した電極の放電容量の充放電レート (電流密度) 依存性を図 4 に示す。300 °C 以下では活物質表面に残存する水酸基や吸着水が性能を低下させていたが、400 ~ 1000 °C の範囲では温度低下に伴い

レート特性は向上し、良好な高速充放電性能を実現した。サイズと負極特性の関連を丹念に調査したところ、粒子サイズに対する結晶子サイズの割合 (R_s) がこのレート特性の優劣を決めることを発見した。この結果より、超高速充放電のメカニズムは、 c 軸方向に格段に高いイオン拡散能を有するルチル型 TiO_2 の結晶性・サイズを適切に制御することにより、結晶子サイズが大きい TiO_2 粒子ではその c 軸方向に沿って Na^+ が粒子内部まで容易に拡散し素早い Na^+ 吸蔵 - 放出を行えることを解明できた。他方、LIB 負極として評価した場合においても、 R_s の増大にともないレート特性が大幅に向上することを確かめた。したがって、結晶性・サイズの適切な制御による性能改善の方法論は、LIB および NIB のいずれに対しても有効なものであることを実証できた。この成果は産業界からも高く評価され、第 15 回 GSC 賞奨励賞を受賞した。

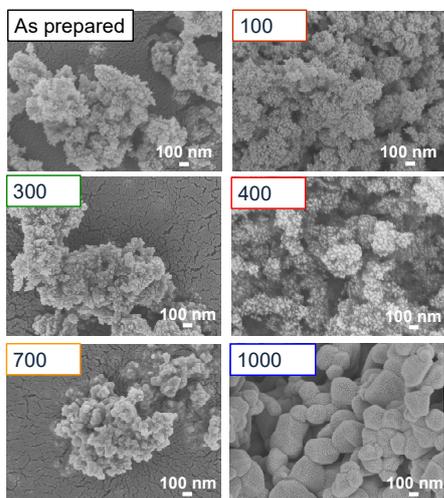


図 3. ゼル - ゲル法で調製した Nb ドープ TiO_2 の粒子形状に与える熱処理の温度の影響。700 と 1000 では、粒子サイズの顕著な増大が確認された。

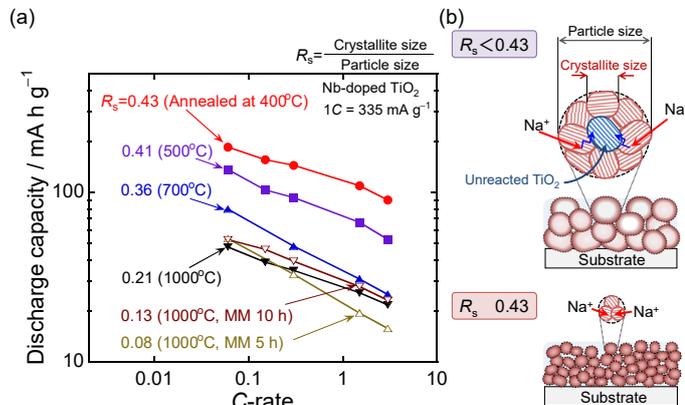


図 4. (a) Nb ドープ TiO_2 の放電容量の充放電レート依存性 (レート特性)。粒子サイズに対する結晶子サイズの割合 (R_s) が增大するにつれ、レート特性が急激に向上することを明らかにした。(b) この結果から、 Li^+ が高速で移動可能な c 軸方向の拡散経路を通して、粒子内部にまで到達できるため高レートでも高容量を維持できることがわかった。

一方、水熱合成法を用いた調製では、より結晶性の高い Nb-doped TiO_2 が得られるものの、同時に粒径も大きくなり過ぎてしまう問題があった。そこで本研究では、原料に界面活性剤を添加して水熱合成することにより粒径が小さく、かつ、高結晶性の Nb-doped TiO_2 を調製しその NIB 負極特性を調べた。水熱合成法を用いて調製した Nb-doped TiO_2 粒子の SEM 観察の結果、長さ 400 nm 程度の四角柱状の粒子を確認した。TEM 観察を行うことで、四角柱状粒子の長軸がルチル型 TiO_2 の c 軸方向、すなわち Na^+ の拡散方向であることが明らかとなった。また、界面活性剤 (SDS) を加えることで粒子の長軸方向の成長が抑制され、その長さを 200 nm 以下に縮小できることがわかった。充放電試験の結果、期待通り、粒子の長軸を短くすることにより放電 (Na 脱離) 容量が改善され、800 サイクル後においても 200 mA h g^{-1} を維持する優れた性能が得られた。これは、長軸を短くすることにより粒子の両端から中心までの Na^+ 拡散距離を短くでき、 Na^+ の吸蔵 - 放出が容易になったためと考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

Y. Tanaka, H. Usui, Y. Domi, M. Ohtani, K. Kobiro, H. Sakaguchi, "Mesoporous Spherical Aggregates Consisted of Nb-Doped Anatase TiO_2 Nanoparticles for Li and Na Storage Materials", *ACS Appl. Energy Mater.*, **2** (2019) 636-643. 査読有

DOI: 10.1021/acsaem.8b01656

H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, H. Sakaguchi, "Degradation mechanism of tin phosphide as Na-ion battery negative electrode", *Green Energy & Environment*, (2019) in press. 査読有

DOI: 10.1016/j.gee.2019.01.001

H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, H. Sakaguchi, " $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ composite electrode enabling photoelectric conversion and energy storage as photoelectrochemical capacitor", *Mater. Today Energy*, **9** (2018) 229-234. 査読有

DOI: 10.1016/j.mtener.2018.05.013

H. Usui, Y. Domi, H. Nishida, K. Yamaguchi, R. Yamagami, H. Sakaguchi, "Enhanced Performance of Sn_4P_3 Electrode Cycled in Ionic Liquid Electrolyte at Intermediate Temperature as Na-ion Battery Anode", *ChemistrySelect*, **3** (2018) 8462-8467. 査読有

DOI: 10.1002/slct.201801517

H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, K. Fujiwara, H. Nishida, H. Sakaguchi, *Mater. Today Energy*, "Sodiation-Desodiation Reactions of Various Binary Phosphides as Novel Anode Materials of Na-Ion Battery", *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** (2018) 306-311. 査読有

DOI: 10.1021/acsaem.7b00241

H. Usui, Y. Domi, S. Ohshima, H. Sakaguchi, *Mater. Today Energy*, "LaSn₃ as a novel anode material for Na-ion battery", *Electrochim. Acta*, **246** (2017) 280-284. 査読有

DOI:10.1016/j.electacta.2017.05.071

H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, *Mater. Today Energy*, "Charge-Discharge Properties of a Sn₄P₃ Negative Electrode in Ionic Liquid Electrolyte for Na-ion Batteries", *ACS Energy Lett.*, **2** (2017) 1139-1143. 査読有

DOI:10.1021/acseenergylett.7b00252

H. Usui, Y. Domi, M. Shimizu, A. Imoto, K. Yamaguchi, H. Sakaguchi, "Niobium-doped titanium oxide anode and ionic liquid electrolyte for a safe sodium-ion battery", *J. Power Sources*, **329** (2016) 428-431. 査読有

DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.08.049

〔学会発表〕(計 11 件)

薄井洋行, 次世代蓄電池用ルチル型 TiO₂ 負極材料の創製, 岡山大学 次世代電池材料研究会, (2019 年 岡山大学 創立五十周年記念館), [招待講演]

薄井洋行, 道見康弘, 大西真也, 山中和美, 森本直樹, 小林恵太, 坂口裕樹, 紡錘形状を有するルチル型酸化チタンからなる電極のリチウム二次電池負極性能, 第 59 回電池討論会, 1A25 (2018 年 大阪国際会議場)

鈴木真, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, TiO₂ と MnO₂ からなる複合電極の電気化学キャパシタ特性, 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, P04-108 (2018 年 タワーホール船堀), 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018 優秀ポスター発表賞 (材料化学分野) を受賞

田中侑里, 薄井洋行, 道見康弘, 大谷政孝, 小廣和哉, 坂口裕樹, 毬藻形状を有する TiO₂ からなる電極のリチウム二次電池負極特性, 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, P05-101 (2018 年 タワーホール船堀), 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018 優秀ポスター発表賞 (材料化学分野) を受賞

山上僚太, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, 種々のリン化合物の電気化学的ナトリウム吸蔵-放出特性, 2017 年度第 3 回関西電気化学研究会, 76 (2017 年 大阪大学吹田キャンパス), 平成 29 年度関西電気化学奨励賞を受賞

田中侑里, 薄井洋行, 道見康弘, 吉岡翔, 坂口裕樹, Nb をドーブした TiO₂ からなる電極の Na 吸蔵-放出特性, 2017 年日本化学会中国四国支部大会 鳥取大会, EL07P (2017 年 鳥取産業体育館), 優秀ポスター賞 (電気化学セッション) を受賞

H. Usui, Y. Domi, S. Yoshioka, K. Kojima, H. Sakaguchi, Electrochemical Lithiation and Sodiation of Nb-Doped Rutile TiO₂, Lithium Battery Discussions (LiBD2017), O14 [Oral/Poster](2017, Palais des Congres, Arcachon, France)

山上僚太, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, 種々のリン化合物の電気化学的ナトリウム吸蔵-放出特性, 2017 年度第 3 回関西電気化学研究会, 76 (2017 年 大阪大学吹田キャンパス), 平成 29 年度関西電気化学奨励賞を受賞

薄井洋行, 希土類元素を用いたアルカリ金属イオン電池用電極材料の創製, 第 33 回希土類討論会, (2017 年 とりぎん文化会館), [受賞講演]

薄井洋行, 低炭素社会の実現に資する次世代蓄電池のためのルチル型 TiO₂ 負極, 日本化学会秋季事業 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, H3-06 (2016 年 タワーホール船堀), [招待講演]

薄井洋行, 低炭素社会の実現に資する次世代蓄電池のための酸化物系負極, 第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, G06 (2016 年 神戸クラウンプラザホテル), [受賞講演]

〔図書〕(計 6 件)

薄井洋行, 坂口裕樹, 最新 実用真空技術総覧, エヌ・ティー・エス, 2019 年, "第 2 部第 4 編第 9 章 微粒子ビームを用いたケイ素厚膜の作製と次世代蓄電池負極への応用", pp.776-779.

薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, 車載テクノロジー, 技術情報協会, 2018 年, "ナトリウムイオン電池用リン化合物負極の創製", 5 (3) (2018) pp.25-29.

薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, 次世代電池用電極材料の高エネルギー密度、高出力化, 高橋俊一企画, 技術情報協会, 2017 年, "第 9 章第 4 節 ナトリウムイオン電池用化合物系負極活物質の創製", pp.432-445.

薄井洋行, 希土類, 日本希土類学会, 2017 年, "希土類元素を用いたアルカリ金属イオン電池用電極材料の創製" 71 (2017) pp.1-10.

薄井洋行, 坂口裕樹, マテリアルステージ, 技術情報協会, 2017 年, "リチウム二次電池用ケイ素系コンポジット負極の創製と電解液の最適化" 17 (5) (2017) pp.39-43.

薄井洋行, JACI ニュースレター, 新化学技術推進協会, 2016 年, "低炭素社会の実現に資する次世代蓄電池のための酸化物系負極" 60 (2016) p.4.

〔産業財産権〕

○出願状況（計 4 件）

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（5 番目）、薄井洋行（7 番目）、他 4 名
権利者：堺化学工業株式会社、鳥取大学
種類：特許
番号：PCT/JP2019/13668
出願年：2019 年
国内外の別： 国外

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（5 番目）、薄井洋行（7 番目）、他 4 名
権利者：堺化学工業株式会社、鳥取大学
種類：特許
番号：特願 2018-208893
出願年：2018 年
国内外の別： 国内

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（1 番目）、薄井洋行（2 番目）、他 4 名
権利者：鳥取大学、高知県公立大学法人、宇治電化学工業株式会社
種類：特許
番号：特願 2018-159322
出願年：2018 年
国内外の別： 国内

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（5 番目）、薄井洋行（7 番目）、他 4 名
権利者：堺化学工業株式会社、鳥取大学
種類：特許
番号：特願 2018-068473
出願年：2018 年
国内外の別： 国内

○取得状況（計 1 件）

名称：非水電解液系二次電池用負極および非水電解液系二次電池
発明者：坂口裕樹、薄井洋行
権利者：鳥取大学、株式会社カネカ
種類：特許
番号：特許第 6364323 号（平 30.7.6）
取得年：2018 年
国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.tottori-u.ac.jp/~sakaguchi/usui/index.html>

6．研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：坂口 裕樹
ローマ字氏名：(SAKAGUCHI, hiroki)

研究協力者氏名：道見 康弘
ローマ字氏名：(DOMI, yasuihiro)

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、研究者個人に帰属されます。