

次世代蓄電池を実現するルチル型酸化チタン負極材料

鳥取大学 工学部 化学バイオ系学科 薄井洋行

〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101 TEL : 0857-31-5634 E-mail : usui@tottori-u.ac.jp



研究の目的

脱炭素社会の実現に向けて、再生可能エネルギーの有効利用が求められており、電気自動車用電池や定置用蓄電池の高性能化と低コスト化が急務となってきている。



ルチル型酸化チタンは安価で資源豊富な素材であるため、リチウムイオン電池 (LIB) の負極材料に適用できれば非常に有意義である。ただし、電子伝導性に乏しいうえに、 Li^+ の拡散方向が一次元方向に限定される等の課題を抱えていた。研究代表者はこれまでに、ルチル型 TiO_2 の単結晶化や不純物ドーブなどの独自の発想に基づく工夫によりこの課題を克服し、LIB 負極性能を大幅に改善できることを示してきた。

一方、ルチル型 TiO_2 のナトリウムイオン電池 (NIB) 負極への適用にも取り組んできている。NIB は LIB と同様の一価のカチオンが活物質に吸蔵されることで充放電を行う蓄電池である。南米に偏在する Li 資源に対し、 Na 資源は安価で入手容易なため、NIB は大型の蓄電池への利用が期待されている。ただし、 Li^+ よりも大きい Na^+ を高速で吸蔵・放出できる負極活物質の探索が課題となっている。

	地殻存在度 / ppm	原料価格 / \$ t ⁻¹	原子量	イオン半径 / pm
Li	20	5000	6.9	76
Na	23000	150	23	102

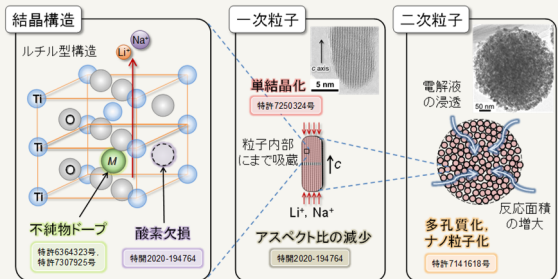
リチウムイオン電池 (LIB) とナトリウムイオン電池 (NIB) の比較図。LIB は Li^+ の拡散が速く、NIB は Na^+ の拡散が遅い。

材料の新規性

ルチル型 TiO_2 負極の特徴

	$\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Rutile TiO_2
原材料	Li_2CO_3 , TiO_2	FeTiO_3
主な製法	固相反応法	硫酸法
取引価格 (1 kg あたり)	約1万円	約1000円
密度 / g cm ⁻³	3.48	4.23
Li^+ 拡散係数 / cm ² s ⁻¹	10^{-15} – 10^{-11}	10^{-6} (c軸) 10^{-14} (ab面内)
充放電電位 / V vs. Li/Li^+	1.55–1.60	1.1–1.5
電子伝導性 / S cm ⁻¹	10^{-13}	10^{-13}
理論容量 / mAh g ⁻¹	175	335
Li 吸蔵時の体積膨張率	0.2%	16%

ルチル型 TiO_2 の課題を克服するための独自のアプローチ



不純物ドーブ: ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (2015) 6567.; ACS Sustainable Chem. Eng., 4 (2016) 6695.; ACS Appl. Energy Mater., 2 (2019) 3056.; ACS Appl. Eng. Mater., 1 (2023) 994.
酸素欠損: ACS Appl. Nano Mater., 2 (2019) 5360.
単結晶化: ACS Materials Lett., 3 (2021) 372.
アスペクト比の減少: ACS Omega, 5 (2020) 15495.
多孔質化・ナノ粒子化: ACS Appl. Energy Mater., 2 (2019) 636.
方法論のまとめ: ACS Appl. Energy Mater., 6 (2023) 4089.

ルチル型 TiO_2 の問題点である乏しい電子伝導性を克服するために、 Nb^{5+} や Ta^{5+} などの不純物元素をドーブを検討するとともに、 Cu^{2+} や Ni^{2+} などの価数の低い元素のドーブによる酸素欠損の導入を実施した。また、 Li^+ や Na^+ はルチル構造の c 軸方向に非常に拡散しやすいが、結晶粒界でその拡散が遮られてしまうため、結晶性を高めて単結晶とし、一次粒子の長さを短くすることで粒子内部にまでイオンを吸蔵しやすい形状の構築を試みた。さらに、二次粒子の形状にも工夫を加え、単結晶ナノ粒子が凝集した多孔質体とすることで比表面積を増大させ、反応面積を広げることで充放電特性の改善を図った。

技術の成果 (Li イオン電池)

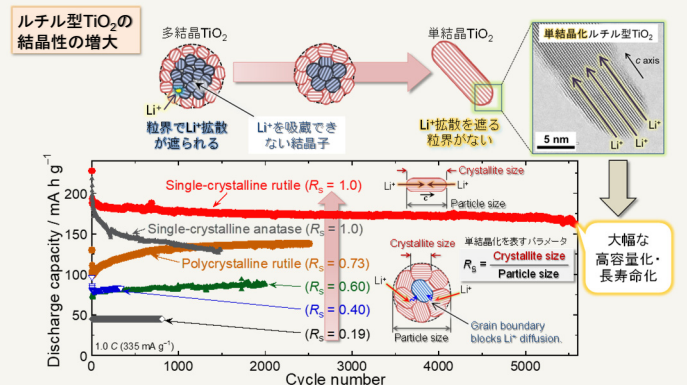


図1. 単結晶化の程度を表すパラメータ (R_s = 結晶子サイズ/粒子サイズ) と TiO_2 負極の充放電サイクル性能との関係。 R_s の増大にともない、粒子内の結晶粒界での Li^+ 拡散の阻害が起こりにくくなり、サイクル性能が大幅に改善された。

単結晶化により、期待通り、粒子内部まで Li^+ を吸蔵でき、充放電容量が増加することを確認 (H. Usui, Y. Domi, S. Ohnishi, N. Takamori, S. Izaki, H. Sakaguchi et al., ACS Materials Lett., 3 (2021) 372. "Spindle Single-Crystalline Rutile TiO_2 with Excellent Cyclability for Low-Cost Li-Storage Materials")

不純物元素のドーブ

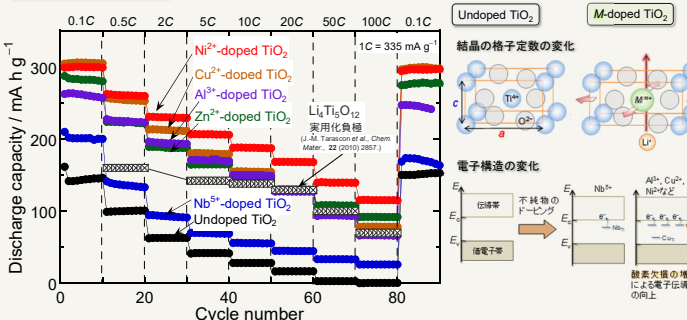


図2. 種々の不純物ドーブルチル型 TiO_2 からなる負極の高速充放電性能。 Cu^{2+} や Ni^{2+} をドーブした TiO_2 は、 Nb^{5+} ドーブの場合よりも酸素欠損が多く、高い電子伝導性を有することに加え、優れた高速充放電性能 (レート性能) を発揮することが確かめた。

Cu^{2+} ドーブに由来する酸素欠損により電子伝導性を改善でき、レート性能が大幅に向上した (H. Usui, Y. Domi, T. H. Nguyen, S. Izaki, K. Nishikawa, T. Tanaka, H. Sakaguchi, Electrochemistry, 90 (2022) 037002. "Effects of Phase Change and Cu Doping on the Li Storage Properties of Rutile TiO_2 ")

技術の成果 (Na イオン電池, 固体Li電池)

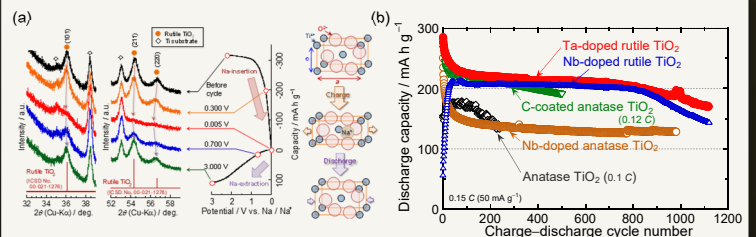


図3. (a) ナノ粒子化とNbドーブの工夫を行ったルチル型 TiO_2 のNa吸蔵-放出時のX線回折パターン。結晶格子の可逆的な膨張-収縮を観測でき、ルチル型 TiO_2 が Na^+ を吸蔵することを初めて実証した。 (b) Ta-doped TiO_2 負極のNIBサイクル性能。

最外殻電子の有効核電荷が大きい Ta^{5+} のドーブにより、拡散経路内の電子電荷密度が減少し、 Na^+ の拡散が容易になることで、充放電性能が向上したものと考えられる。

(H. Usui, Y. Domi, K. Takama, Y. Tanaka, H. Sakaguchi, ACS Appl. Energy Mater., 2 (2019) 3056. "Tantalum-Doped Titanium Oxide with Rutile Structure as a Novel Anode Material for Sodium-Ion Battery")

Room-temperature pressing without sintering

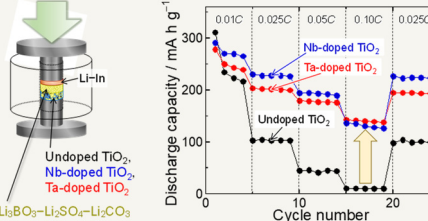


図4. 非晶質 Li_2BO_3 系固体電解質とルチル型 TiO_2 負極を用いて構築したバルク型固体Li電池のレート特性。酸化物でありながら成型性に優れた Li_2BO_3 系固体電解質の使用により、焼結することなく、室温成型のみで構築した固体電池において負極が充放電できることを確かめた。

室温成型のみで構築したバルク型酸化物系負極の充放電に初めて成功した。また、液系電池の場合と同様に、 TiO_2 への不純物ドーブによりレート特性を改善できることを確認した。 (H. Usui, Y. Domi, S. Izaki, A. Natsu, A. Sakuda, A. Hayashi, H. Sakaguchi, J. Phys. Chem. C, 126 (2022) 10320. "Room-Temperature Preparation of All-Solid-State Lithium Batteries Using TiO_2 Anodes and Oxide Electrolytes")

今後の展開と連携イメージ

