

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 准教授 薄井洋行

見つかった新しい事実

- ルチル型 TiO_2 は電子伝導性に乏しく Li^+ 拡散が一次元方向に限定される課題があったが、その潜在的な性能を引き出す方法論を確立
- 単結晶化、不純物ドーピング、粒子形状の最適化など独自の工夫により、大幅な高性能化を達成し、ナトリウムイオン電池や固体Li電池にも適用できることを確認

その事実による社会へのインパクト

- 安価で資源豊富な材料で構成できる
- 小型固体電池は6.7兆円もの巨大な市場が見込まれる
- 自動運転の小型電気自動車の普及が促進される

社会実装・製品展開

- IoTデバイス（特にウェアラブルデバイス）用の小型酸化物系固体電池
- 小型電気自動車に搭載する安全性・耐久性重視のリチウムイオン電池
- 安価な小型電気自動車のナトリウムイオン電池

概念

医療・ヘルスケア用ウェアラブルデバイス

街乗り用の小型電気自動車

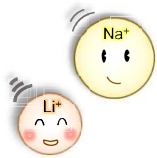


種々の次世代蓄電池に適用可能

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

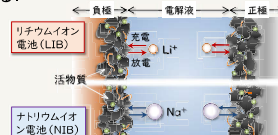
脱炭素社会の実現に向けて、再生可能エネルギーの有効利用が求められており、電気自動車用電池や定置用蓄電池の高性能化と低コスト化が急務となってきた。



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という点に、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TiO₂の単結晶化や不純物ドーピング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たと示してきた。

一方、ルチル型TiO₂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と同様に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
Na	23000	150	23

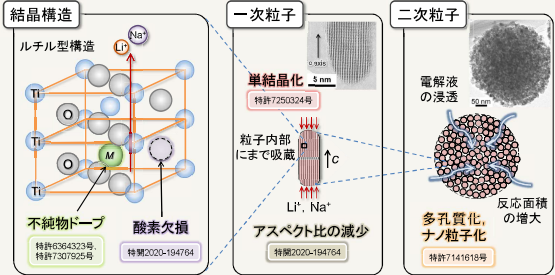


材料の新規性

ルチル型TiO₂負極の特徴

	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Rutile TiO ₂
原材料	Li ₂ CO 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 ⁻⁸ (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TiO₂の課題を克服するための独自のアプローチ



不純物ドーピング: 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TiO₂の問題点である乏しい電子伝導性を克服するために、Nb⁵⁺やTa⁵⁺などの不純物元素をドーピングを検討するとともに、Cu²⁺やNi²⁺などの価数の低い元素のドーピング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、結晶境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)

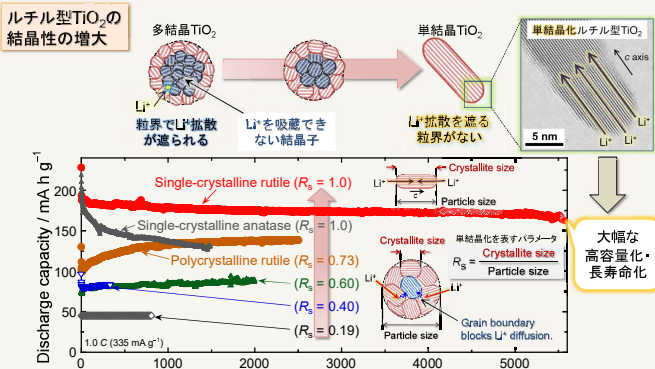


図1. 単結晶化の程度を表すパラメータ (R_s = 結晶子サイズ / 粒子サイズ) とTiO₂負極の充放電サイクル性能との関係。R_sの増大にともない、粒子内の結晶粒界でのLi⁺拡散の阻害が起こりにくくなり、サイクル性能が大幅に改善された。

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. Takemori, S. Izaki, H. Sakaguchi, ACS Materials Lett., 3 (2021) 372. "Spindle Single-Crystalline Rutile TiO₂ with Excellent Cyclability for Low-Cost Li-Storage Materials"

不純物元素のドーピング

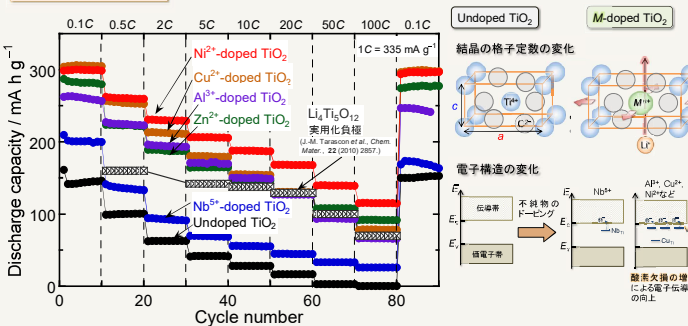


図2. 種々の不純物ドーピングルチル型TiO₂からなる負極の高速充放電性能。Cu²⁺やNi²⁺をドーピングしたTiO₂は、Nb⁵⁺ドーピングの場合よりも酸素欠損が多く、高い電子伝導性を有することに加え、優れた高速充放電性能 (レート性能) を発揮できることを確かめた。

Cu²⁺ドーピング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, 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 TiO₂"

技術の成果 (Naイオン電池, 固体Li電池)

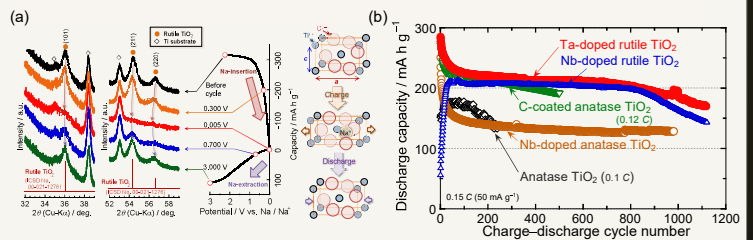


図3. (a) ナノ粒子化とNbドーピングの工夫を行ったルチル型TiO₂のNa吸蔵・放出時のX線回折パターン。結晶格子の可逆的な膨張・収縮を観測でき、ルチル型TiO₂がNa⁺を吸蔵することを初めて実証した。(b) Ta-doped TiO₂負極のNIBサイクル性能。

最外殻電子の有効核電荷が大きいTa⁵⁺のドーピングにより、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

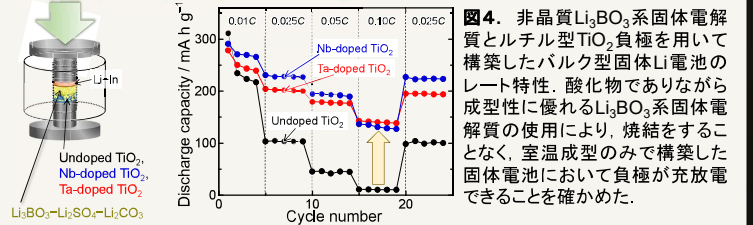
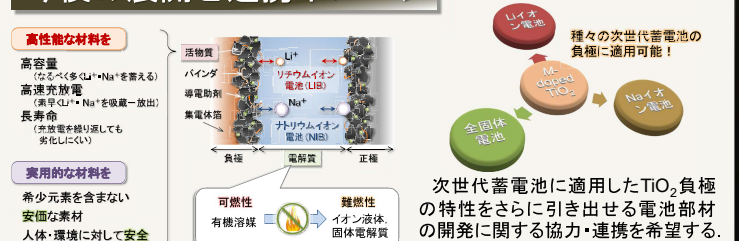


図4. 非晶質Li₃BO₃系固体電解質とルチル型TiO₂負極を用いて構築したバルク型固体Li電池のレート特性。酸化物でありながら成型性に優れたLi₃BO₃系固体電解質の使用により、焼結することなく、室温成型のみで構築した固体電池において負極が充放電できることを確かめた。

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、TiO₂への不純物ドーピング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. Nasu, A. Sakura, A. Hayashi, H. Sakaguchi, J. Phys. Chem. C, 126 (2022) 10320. "Room-Temperature Preparation of All-Solid-State Lithium Batteries Using TiO₂ Anodes and Oxide Electrolytes"

今後の展開と連携イメージ



高性能な材料を
 高容量 (さまざまなLi⁺・Na⁺を蓄える)
 高速充放電 (高速Li⁺・Na⁺を吸蔵・放出)
 長寿命 (充放電を繰り返しても劣化しにくい)

実用的な材料を
 希少元素を含まない
 安価な素材
 人体・環境に対して安全

次世代蓄電池に適用したTiO₂負極の特性をさらに引き出せる電池部材の開発に関する協力・連携を希望する。