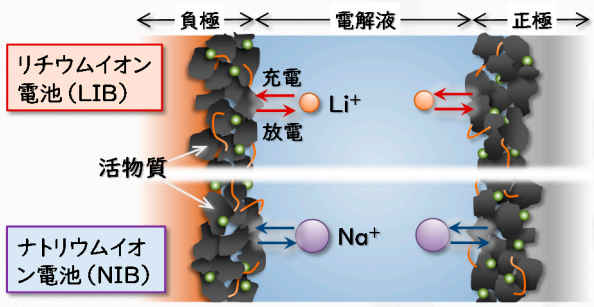
ナトリウムイオン電池用化合物系負極材料の創製に関する研究

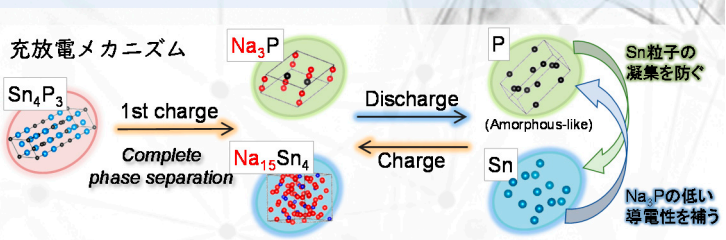
坂口応用電気化学研究室

プロジェクトメンバー
工学部　化学バイオ系学科
教授　坂口裕樹
准教授　薄井洋行
助教　道見康弘

	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

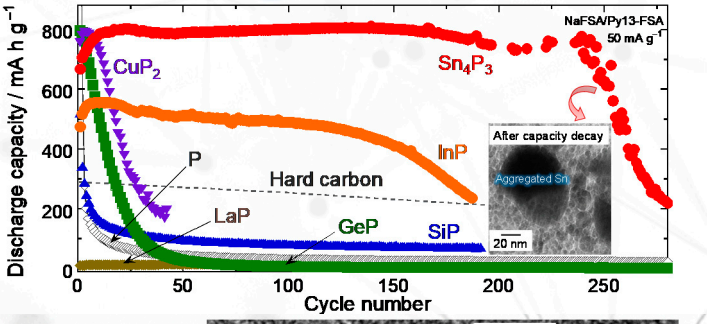
Liイオン電池が大型化するにつれ，南米に偏在するLiの資源問題も深刻になってきています．資源に乏しい我が国の産業が持続的に発展するためには，安価で資源豊富な電池の開発が切望されています．Naの資源は低コストであるうえに，海水中にほぼ無尽蔵に存在します．そこで，コストと資源の面で非常に有利なNaイオン電池への期待が高まっています．



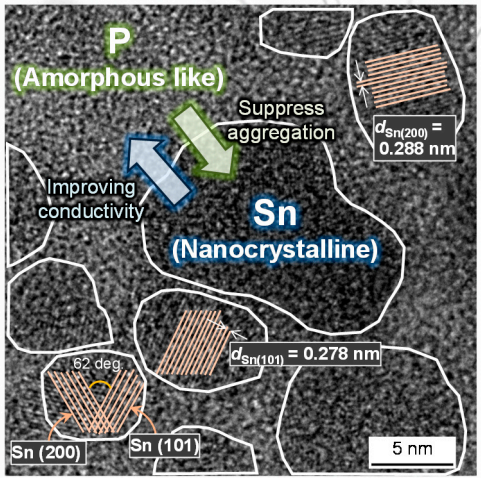


リン化スズ（Sn_4P_3）

リン（P），スズ（Sn）およびアンチモン（Sb）等の元素はたくさんのNa^+を吸蔵できます．ところが，Na^+吸蔵により元の5倍程度にまで体積が膨張するため，充放電を繰り返すと電極の構造が崩壊しNa^+吸蔵－放出量（容量）が急激に減少してしまう問題があります．当グループでは，これらの元素の合金化・化合物化により問題解決に取り組んでいます．

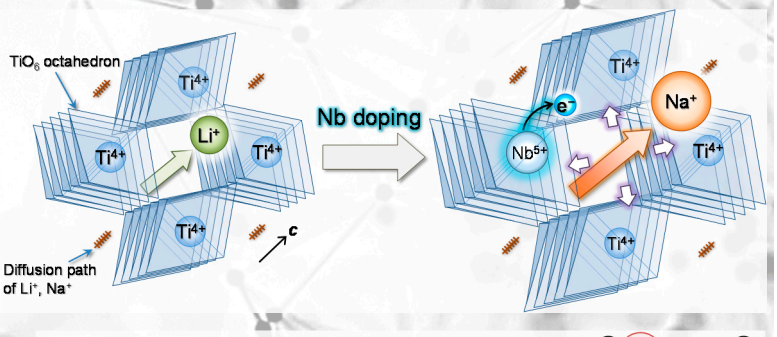


材料探索の結果，スズ化合物（SnO，$LaSn_3$等），酸化ケイ素（SiO），リン化物（InP等），アンチモン合金（InSb等）などの新材料を見つけ出すことに成功しました（特許第6282457号，6321520号）．特に，PとSnの化合物（Sn_4P_3）が容量と耐久性に優れることを発見し，世界に先駆ける発明を成し遂げました（特許第6358871号，6598707号）．また，優れた性能の要因がその微細組織にあることも解明し，世界中から大きな注目を集めています（*ACS Energy Lett.*, **2** (2017) 1139.: Impact factor: 19.0）．これらの業績の一部に対し，日本希土類学会奨励賞（足立賞）を授与されています．

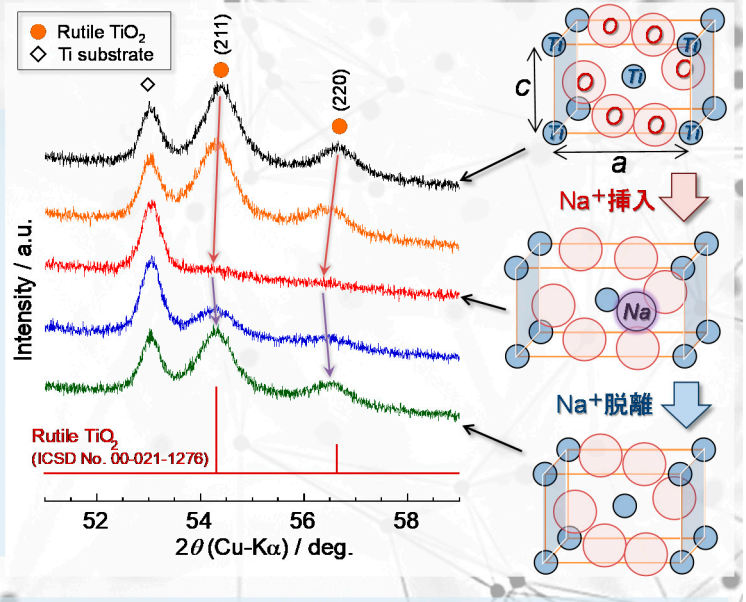


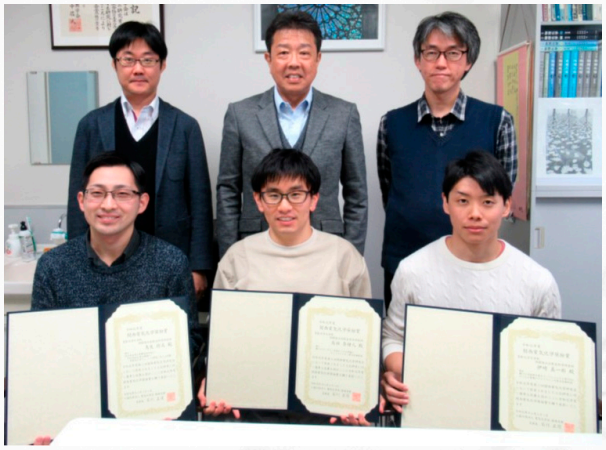
ルチル型酸化チタン（TiO_2）

ルチル型TiO_2は，資源豊富・安価で，人体や環境に優しい材料であり，化粧品や日焼け止め・石鹸にも使用されています．電池の負極材料としてのルチル型TiO_2は，**c軸方向にLi^+が高速移動できる空間**（拡散経路）を持ちますが，*ab*面内方向には拡散しにくい問題を抱えています．また，電子伝導性が低いため，充放電反応が遅く乏しい負極性能しか得られない材料でした．



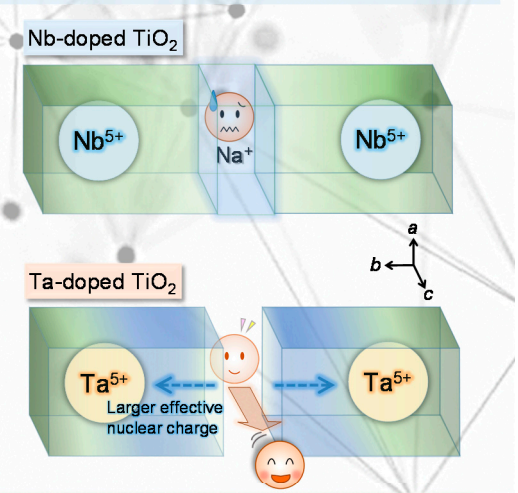
当グループはこのルチル型TiO_2に着目し，その結晶性を高め，不純物元素としてNbを添加（ドープ）することで，Li^+よりも2.4倍も大きいサイズを持つ**Na^+であっても可逆的に吸蔵－放出が行えるようになる**ことを発見しました．これは，ドープにより電子伝導性が向上したためです．また，イオンサイズが大きいNbがドープされることで拡散経路のサイズが広がったことも影響しています．この成果は，**Top 1%論文**として高い評価を受けています（*ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 6567.）．





地方大学における教育も同じであり，学生たちの**潜在能力を見抜き**，苦手分野を克服する指導を的確に行うことで，素晴らしい能力を発揮できるようになります．目覚ましく成長した学生たちは大学の内外において高い評価を受け，それぞれが受賞の栄誉に浴しています．（http://www.chem.tottori-u.ac.jp/~sakaguchi/）

さらに，Nb以外の種々の不純物元素についても検討を行いました．その結果，Taをドープした場合において，電子密度が減少することでNa^+の移動に適した拡散経路が形成され，一層の高性能化が図れることを最近見出してきています（特許第6364323号）．これらの成果の一部は低炭素社会の実現に資する技術として高く評価され，第15回GSC賞奨励賞が授与されています．



(1) Usui, Hiroyuki; Domi, Yasuhiro; Fujiwara, Kohei; Shimizu, Masahiro; Yamamoto, Takayuki; Nohira, Toshiyuki; Hagiwara, Rika; Sakaguchi, Hiroki, "Charge-Discharge Properties of a Sn_4P_3 Negative Electrode in Ionic Liquid Electrolyte for Na-Ion Batteries", *ACS Energy Letters*, **2**, 1139−1143, 2017. [Impact Factor 2019 (IF): 19.0]

(2) Usui, Hiroyuki; Domi, Yasuhiro; Yoshioka, Sho; Kojima, Kazuki; Sakaguchi, Hiroki, "Electrochemical Lithiation and Sodiation of Nb-Doped Rutile TiO_2", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 6695−6702, 2016. [IF: 7.6]

(3) Usui, Hiroyuki; Yoshioka, Sho; Wasada, Kuniaki; Shimizu, Masahiro; Sakaguchi, Hiroki, "Nb-Doped Rutile TiO_2: a Potential Anode Material for Na-Ion Battery", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 6567−6573, 2015. [IF: 8.7]