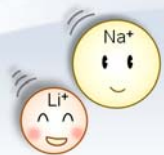


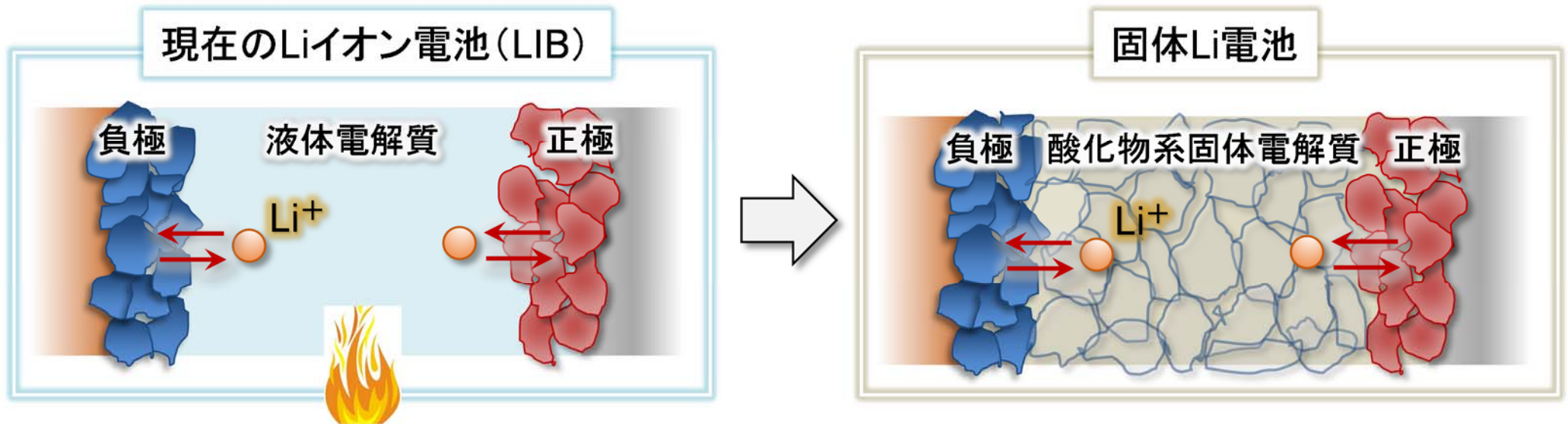
ルチル型酸化チタンから始まる 次世代蓄電池材料の創製

鳥取大学 学術研究院 工学系部門 准教授 薄井洋行

usui@tottori-u.ac.jp



研究背景：酸化物系固体Li電池について



従来の可燃性の液体電解質に替わり、難燃性の固体電解質を用いた電池の開発が進んでいる。特に、酸化物系の固体電解質を用いた電池は、安全性と耐久性に優れるため、ウェアラブル端末をはじめとする小型電子機器への応用が期待されている。各企業が酸化物系固体電池の開発にしのぎを削っているが、その普及のためには、電池の性能(特に、エネルギー密度)を高めることが必要である。これまでに、優れた高電位正極材料が開発されているが、一方で、負極材料の開発には課題が残されている。本研究では、酸化物系固体Li電池に適用可能なルチル型 TiO_2 の研究開発を行った。また、ルチル型 TiO_2 が資源とコストの面で優れるNaイオン電池の負極にも適用可能かを調べた。



とりりん(鳥取大学イメージキャラクター)

オシドリ(鳥取県の県鳥)をキャラクター化したもの。地域とともに発展する鳥取大学の姿を表している。手に持っている青い本は常に探求心をもち「知識」を深めていくことを、角帽は大学人らしさを表現している。



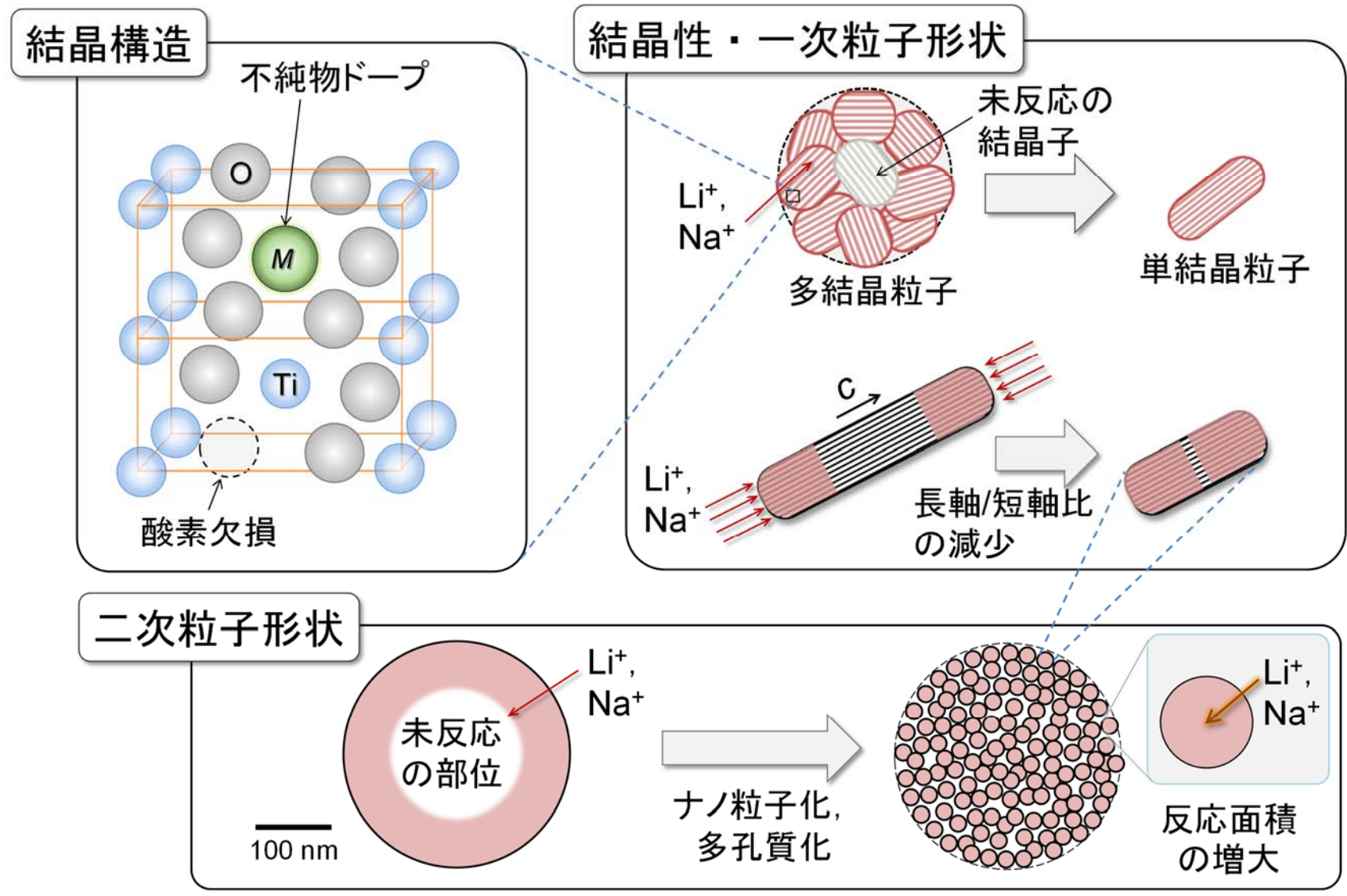
有望なLIB酸化物系負極の性質

活物質	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	TiNb_2O_7	Anatase TiO_2	Rutile TiO_2
重量理論容量 / mA h g^{-1}	175	387	355	335
真密度 / g cm^{-3}	3.48	4.34	3.90	4.23
体積理論容量 / mA h g^{-1}	610	1680	1310	1420
Li拡散係数 / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	10^{-15} – 10^{-11}	10^{-11}	10^{-13} – 10^{-10}	10^{-6} (c軸) 10^{-14} (ab面内)
電子伝導性 / S cm^{-1}	10^{-13}	10^{-9}	10^{-13}	10^{-13}
主な脱 Li^+ 電位 / V vs. Li^+/Li	1.7	1.7	1.9	1.5
位置づけ	現行LIB の負極	次世代LIB の負極	固体電池負極 の有力候補	本シーズ

ルチル型 TiO_2 は安価な素材であり、非常に高いLi拡散能を有するが、異方的なLi拡散と乏しい電子伝導性のため、そのまま負極に用いても良い性能が得られず、これまで注目されてこなかった。



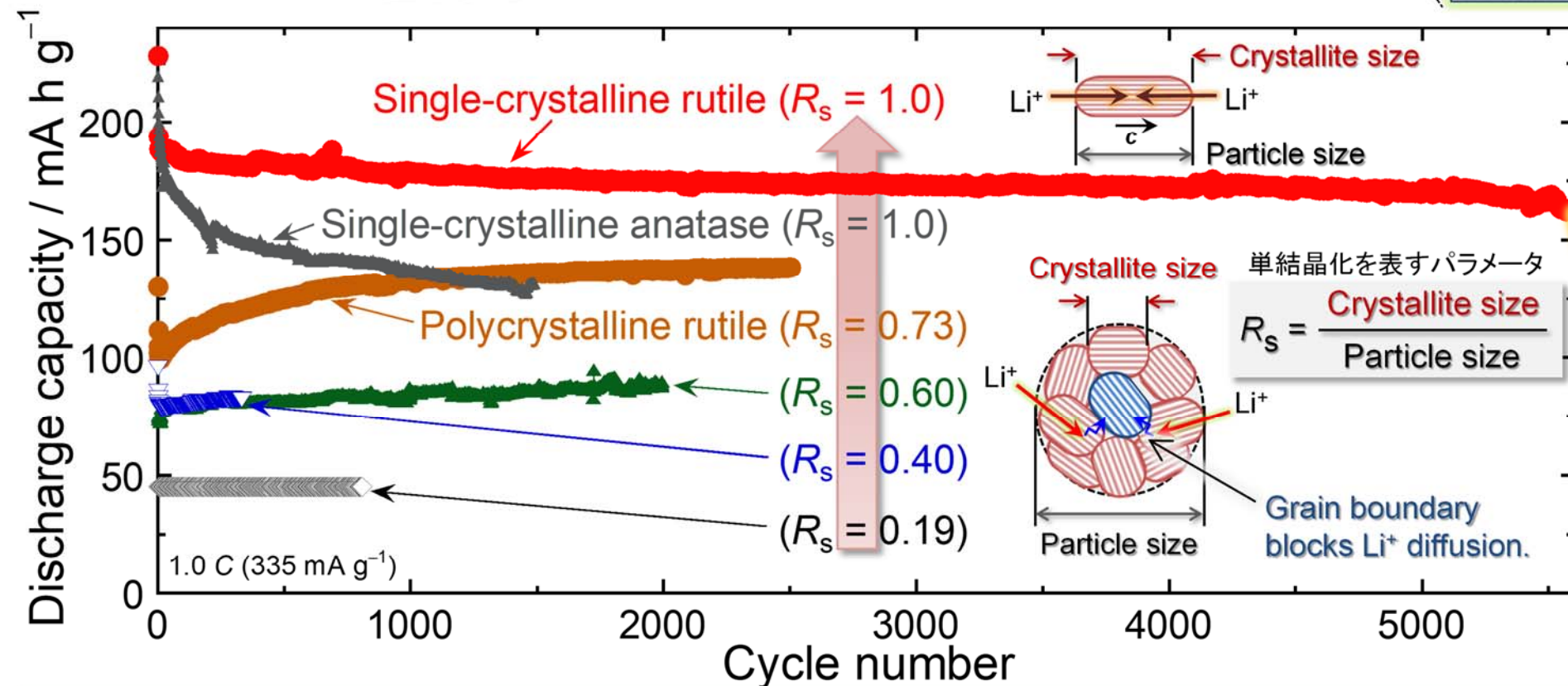
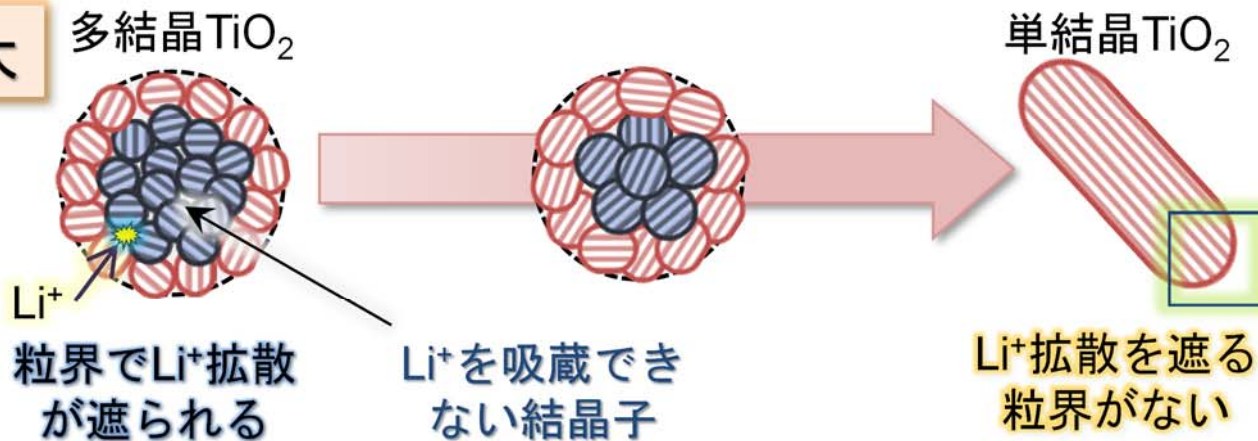
新技術の特徴：ルチル型TiO₂の性能を引き出す方法



種々の材料化学的要素(結晶構造, 結晶性, 一次・二次粒子の形状)を最適化し, ルチル型TiO₂の潜在的な性能を引き出すことに成功!

結晶性の増大による負極性能の改善

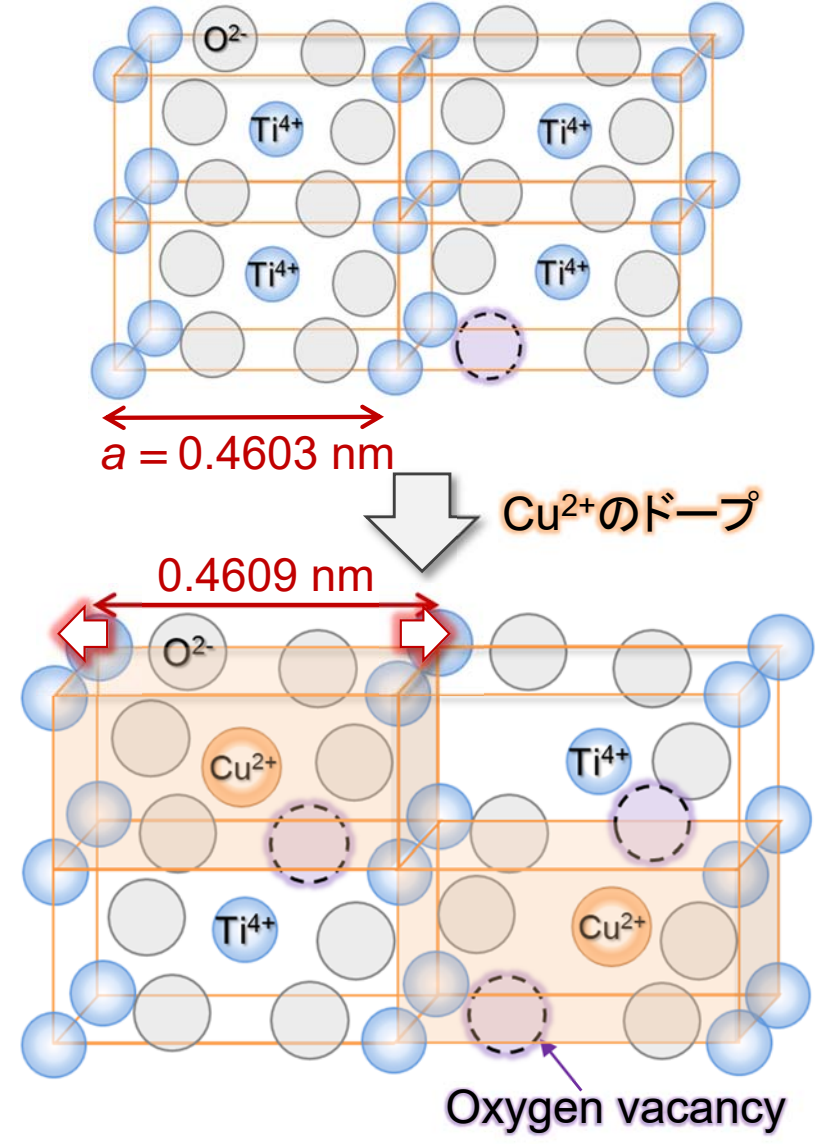
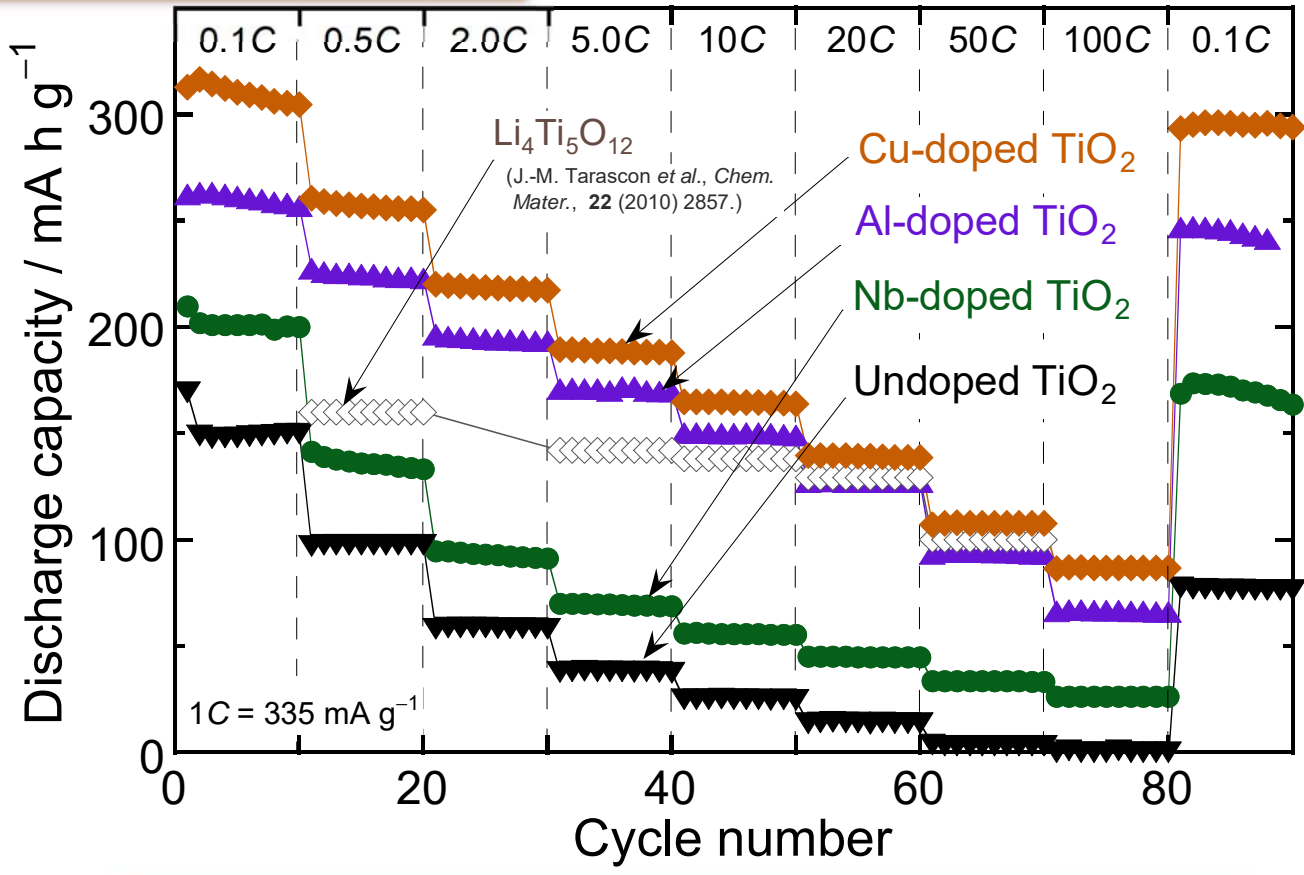
結晶性の増大



大幅な
高容量化・
長寿命化

不純物ドーピングによる高速充放電性能の改善

不純物元素のドーピング



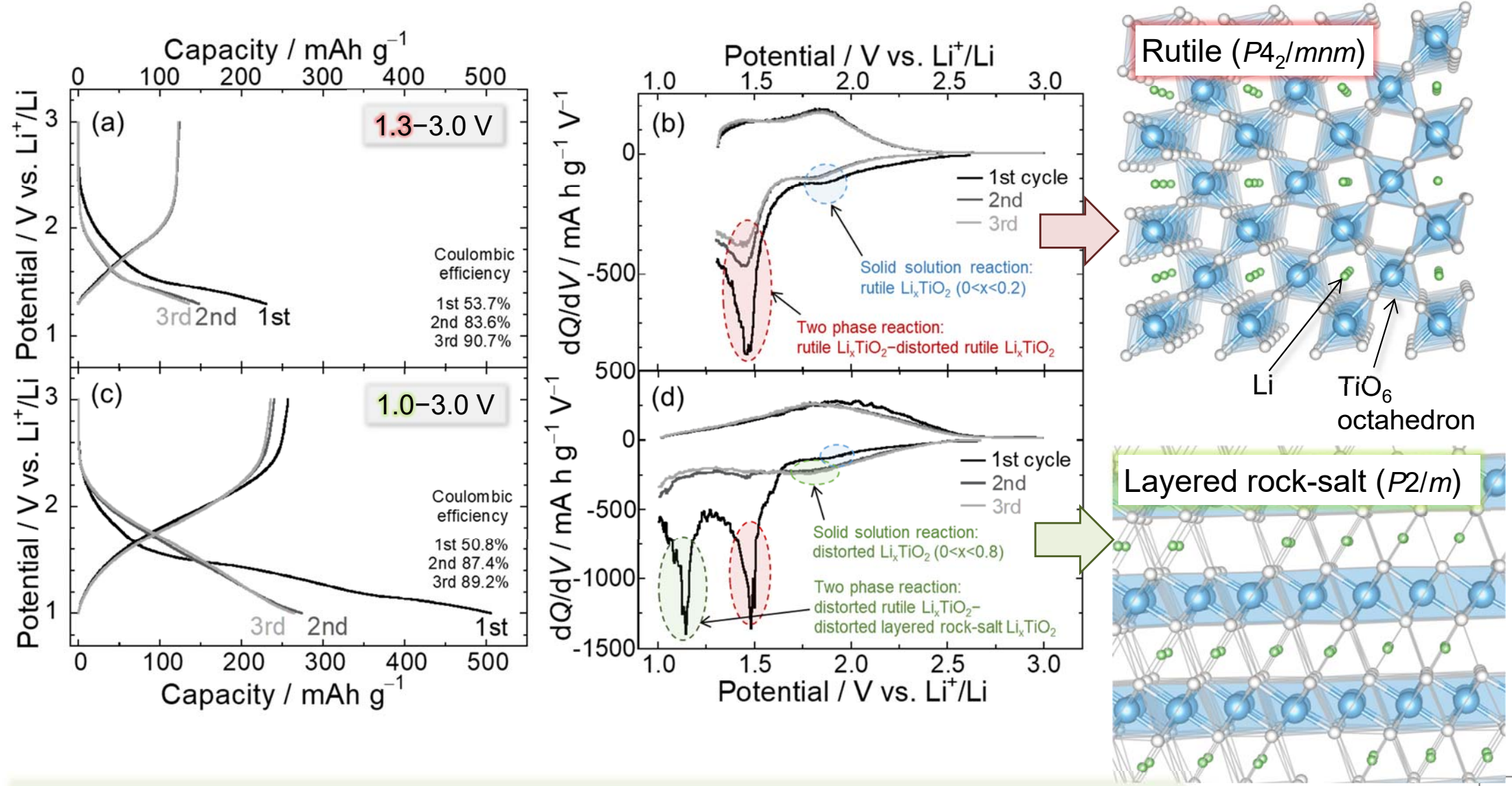
Cuのドーピングにより酸素欠損量が増大し、電子伝導性が改善されることで高速充放電性能が向上した。

Li吸蔵にもなうルチル型TiO₂の相変化

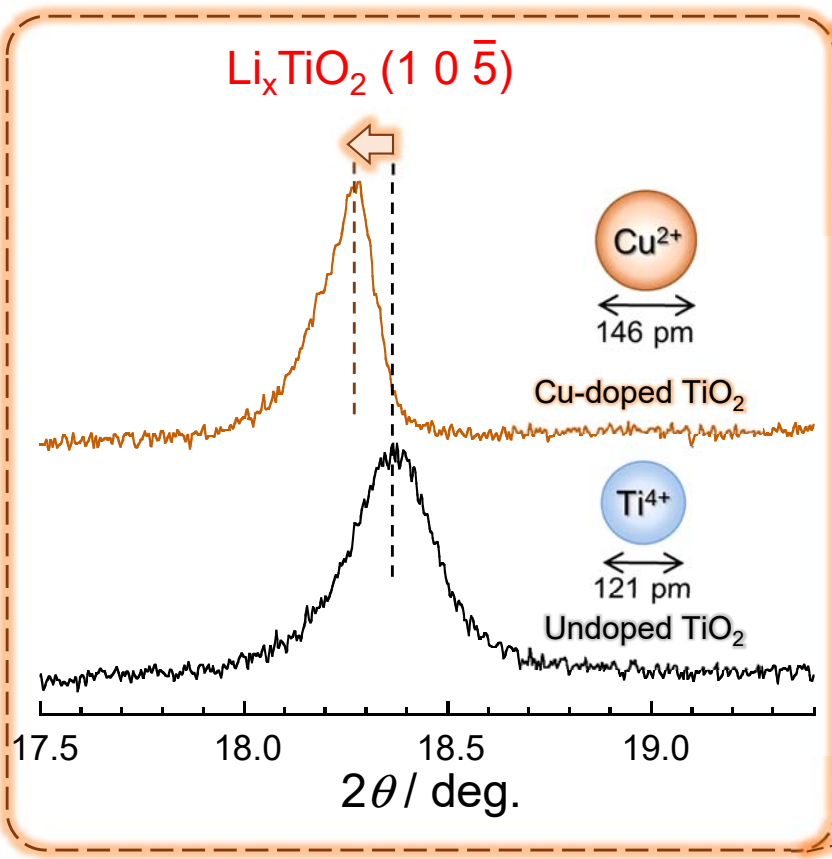
結晶相の変化

Li⁺吸蔵量が多いと、ルチル型から層状岩塩型に変化

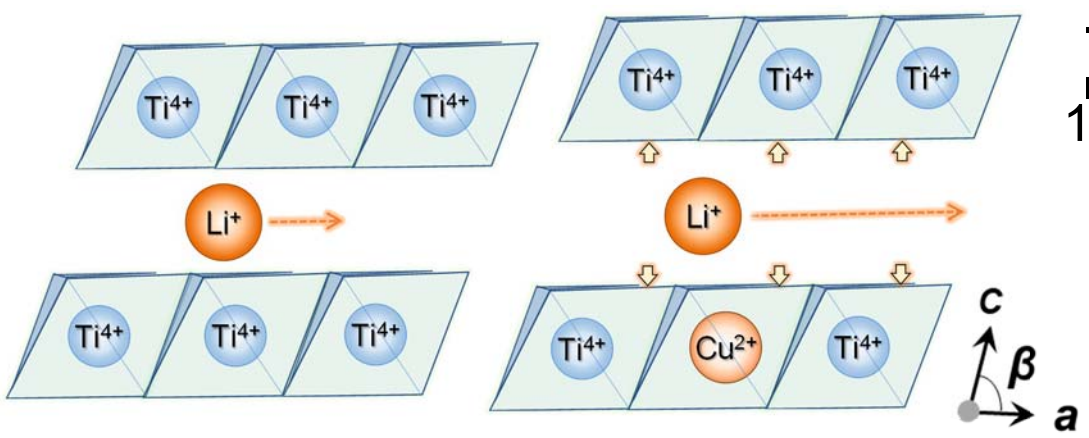
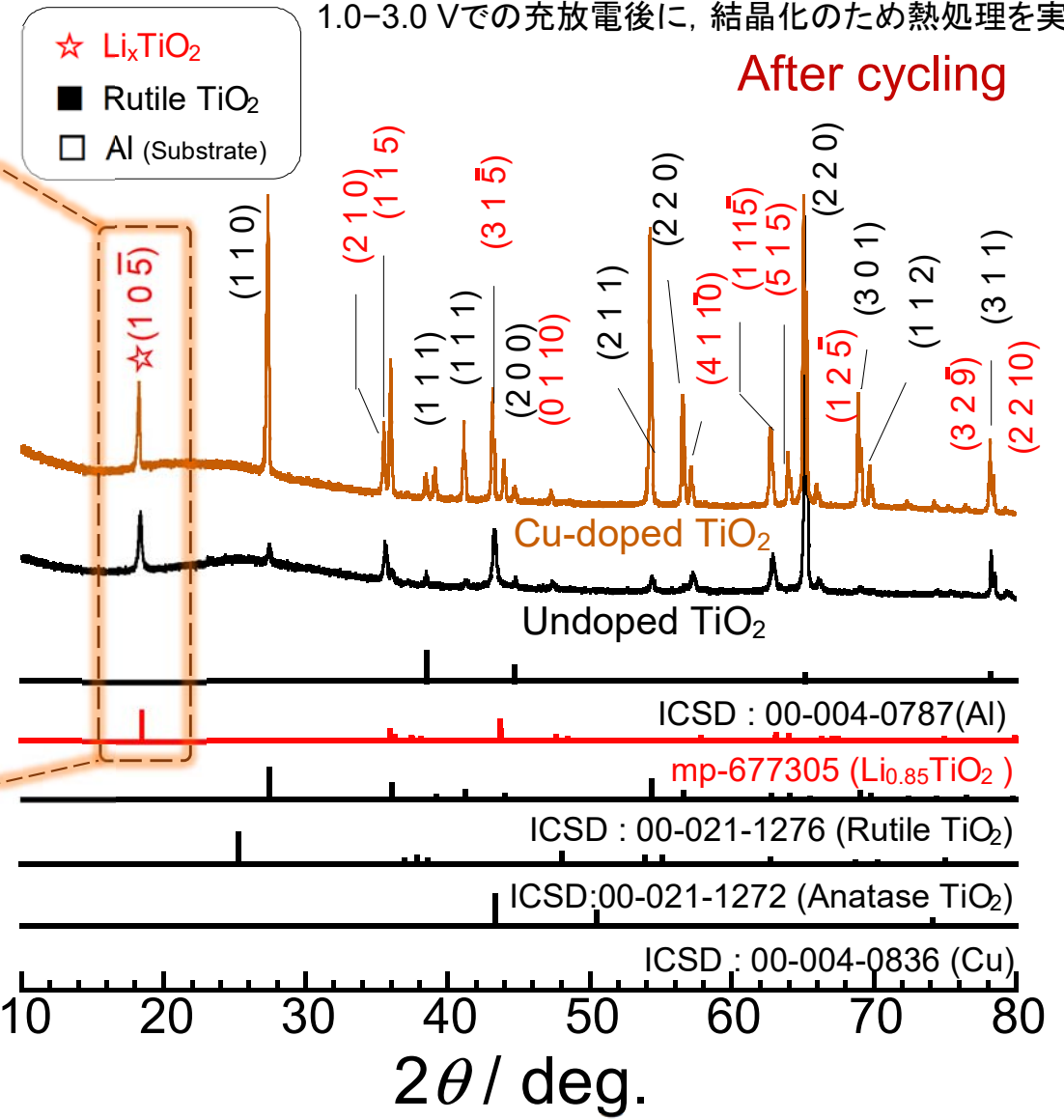
C. K. Christensen, M. A. H. Mamakhel, A. R. Balakrishna, B. B. Iversen, Y.-M. Chiang, D. B. Ravnsbæk, *Nanoscale*, **11** (2019) 12347.



相変化後における不純物ドーピングの効果

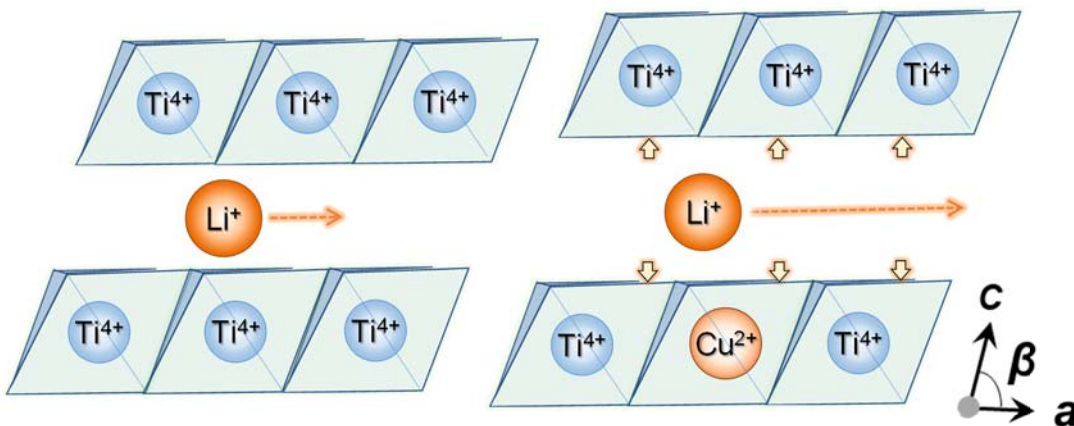
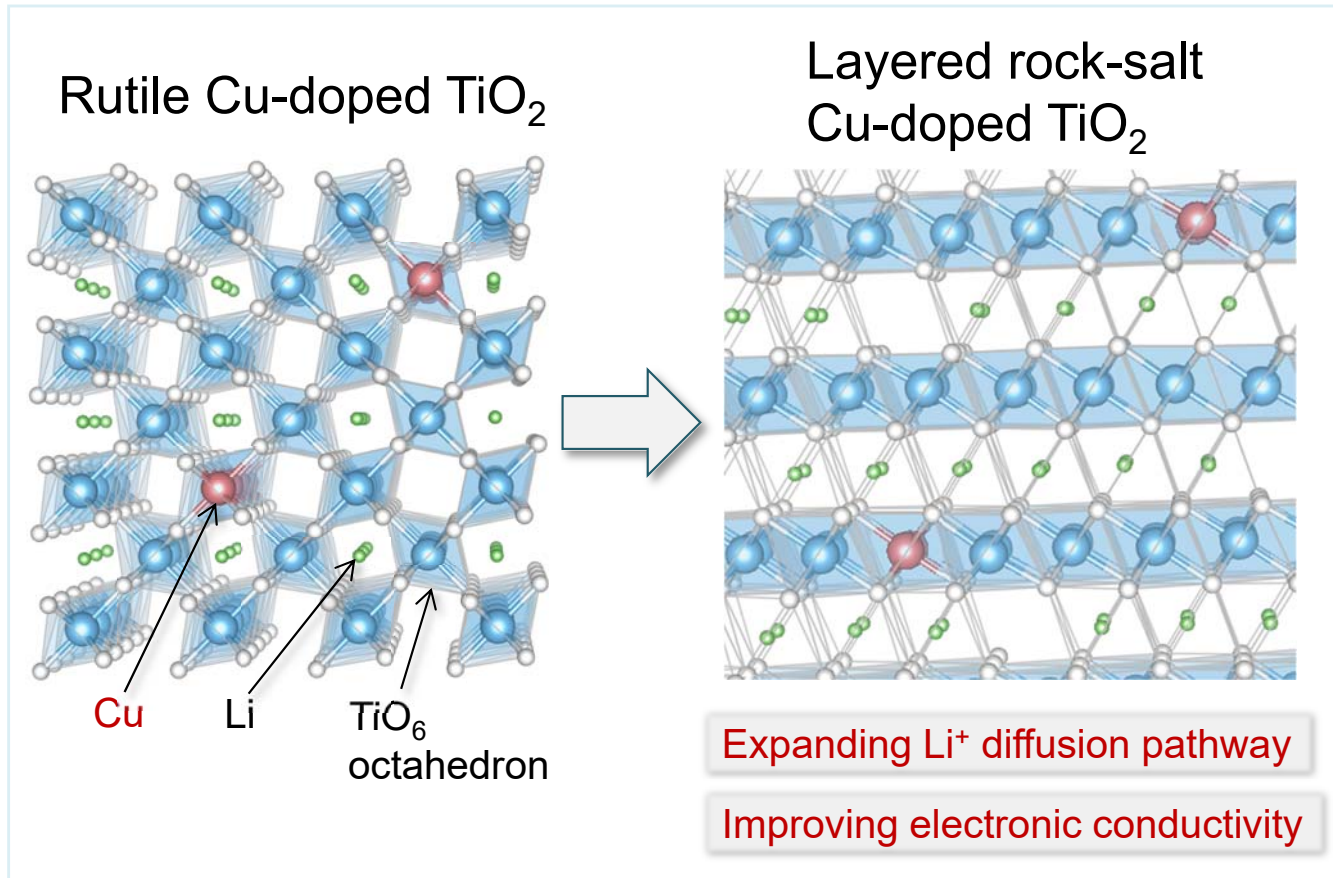
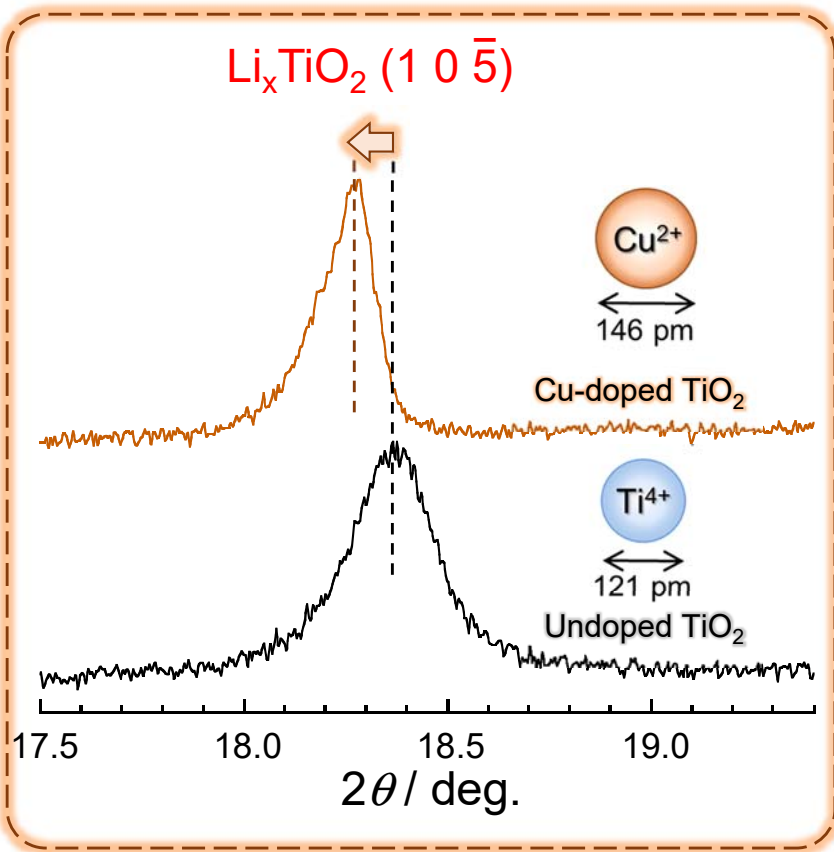


1.0-3.0 Vでの充放電後に、結晶化のため熱処理を実施



層状岩塩型TiO₂への不純物ドーピングを初めて確認

相変化後における不純物ドーピングの効果

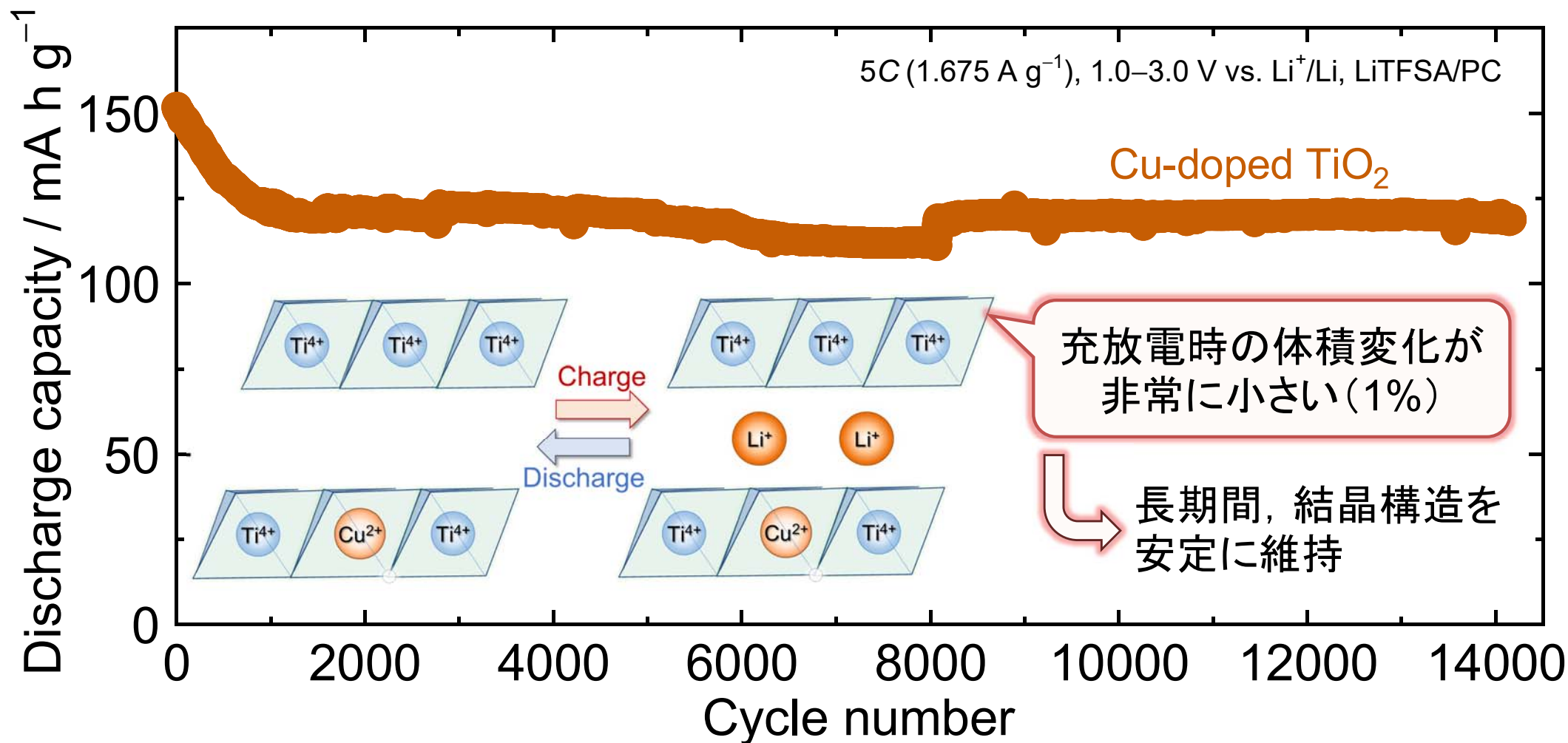


層状岩塩型 TiO_2 への
不純物ドーピングの効果

Li^+ 拡散経路のサイズの拡大

電子伝導性の改善

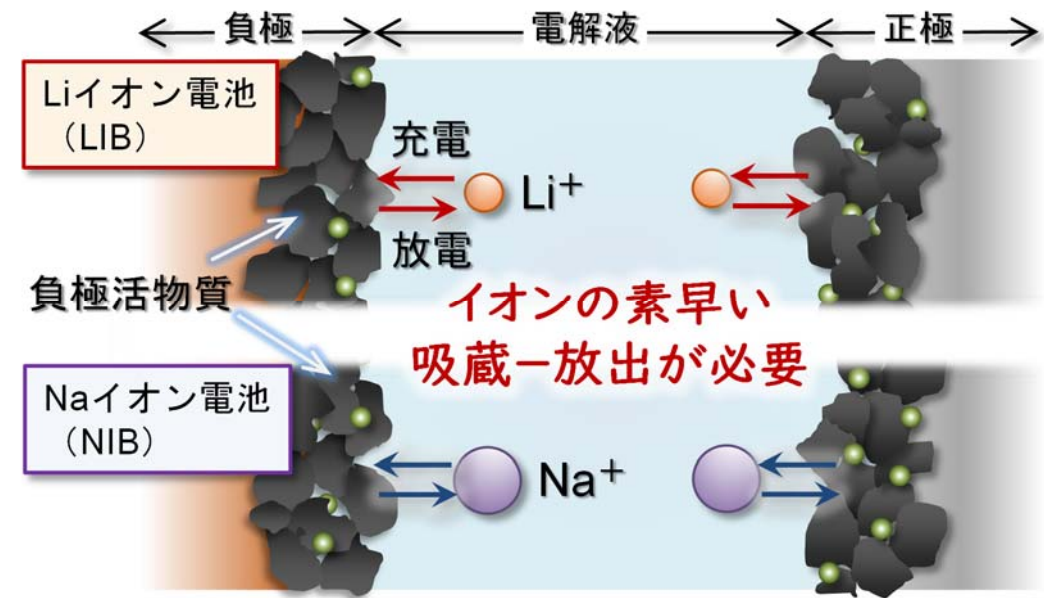
不純物ドーピングTiO₂電極の長期サイクル性能



層状岩塩型TiO₂は充放電時の体積変化が小さいため、長期耐久性に優れる負極材料となることがわかった。

14000サイクルもの長期サイクル寿命を達成

研究背景：ナトリウムイオン電池 (NIB) の特徴



Na資源の優位性

安価で、ほぼ無尽蔵に存在

界面反応の容易さ

Li⁺よりも容易な界面反応が期待

	地殻存在度 / ppm	原料価格 / \$ t ⁻¹	イオン体積 / 10 ⁻³ nm ³	電池のエネルギー 密度 / W h kg ⁻¹
Li	20	5000	1.84	200-270
Na	23000	150	4.44	160

高エネルギー密度化
にむけた材料開発

チタン系酸化物材料

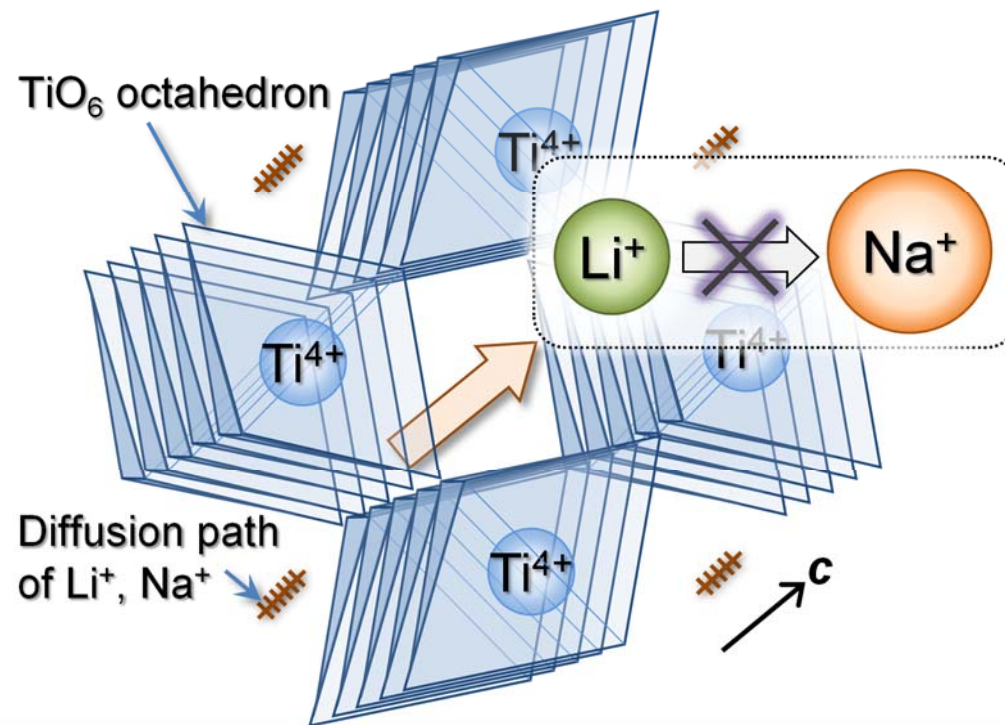
- ◎ 安価で、資源が豊富
- ◎ 充放電電位が低い

ルチル型TiO₂

- 一次元的な拡散経路
- × 低い電子伝導性

Li⁺拡散係数

- ◎ (c軸) 10⁻⁶ cm² s⁻¹
- (ab面内) 10⁻¹⁴ cm² s⁻¹



Anode material	First publication	
	Year	Authors
TiO ₂ (B)	2013	J. P. Huang
Anatase TiO ₂	2013	D. Mitlin
Rutile TiO ₂	2015	H. Usui
Na ₂ Ti ₃ O ₇	2011	M. R. Paracin
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	2014	M. Wagemaker
Na ₃ LiTi ₅ O ₁₂	2019	M. Kitta

ルチル型TiO₂のNa吸蔵-放出反応の発見

Nbのドーピング

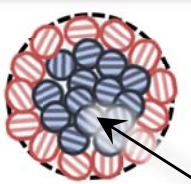
①電子伝導性の向上

10⁻⁶ → 10⁻³ S cm⁻¹

②拡散経路の拡大

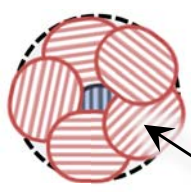
1%の格子膨張

結晶性の向上



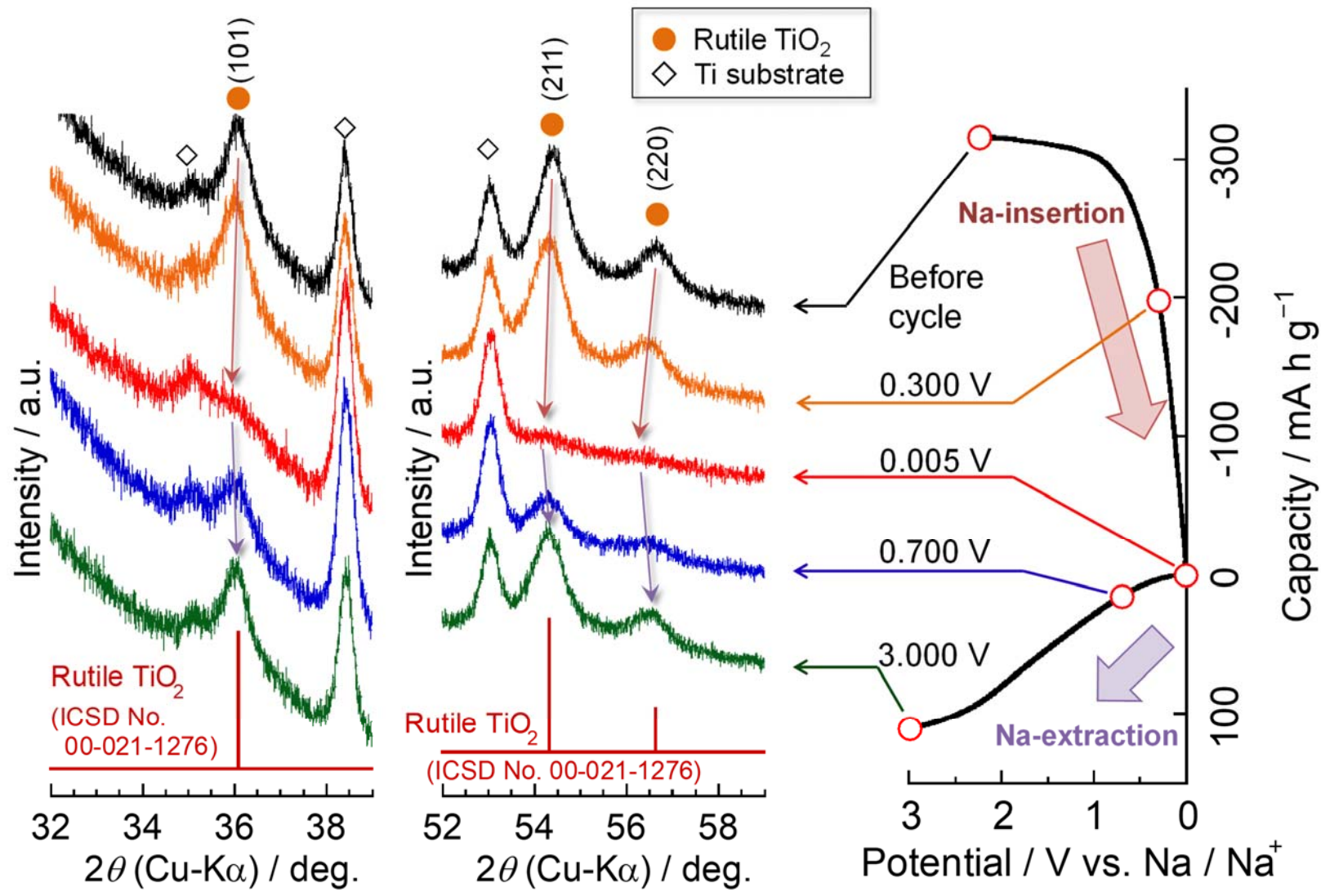
$R_s = 0.19$

Naを吸蔵しない結晶子



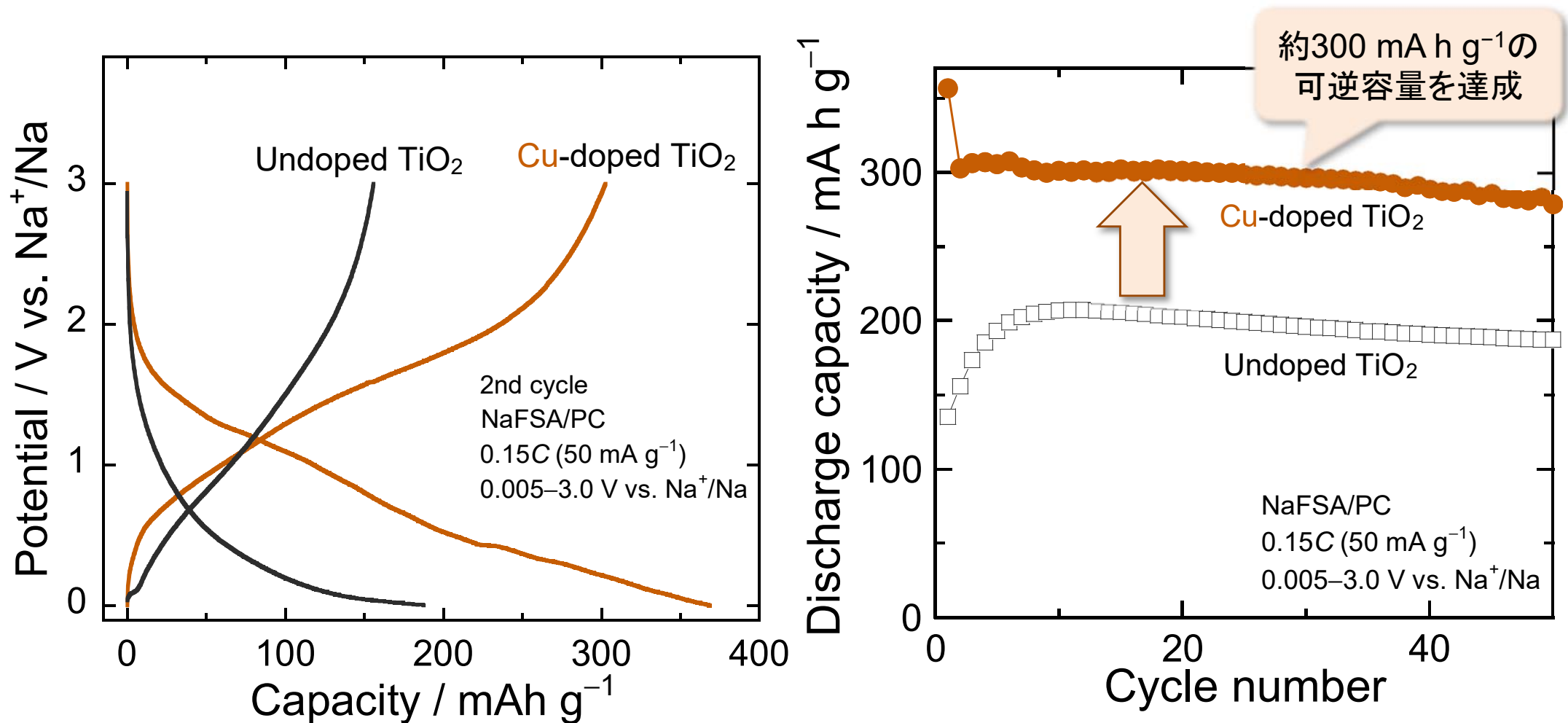
$R_s = 0.43$

Naを吸蔵した結晶子



ルチル型TiO₂がNa⁺吸蔵-放出できることを発見

不純物ドーピングTiO₂のNIB負極性能

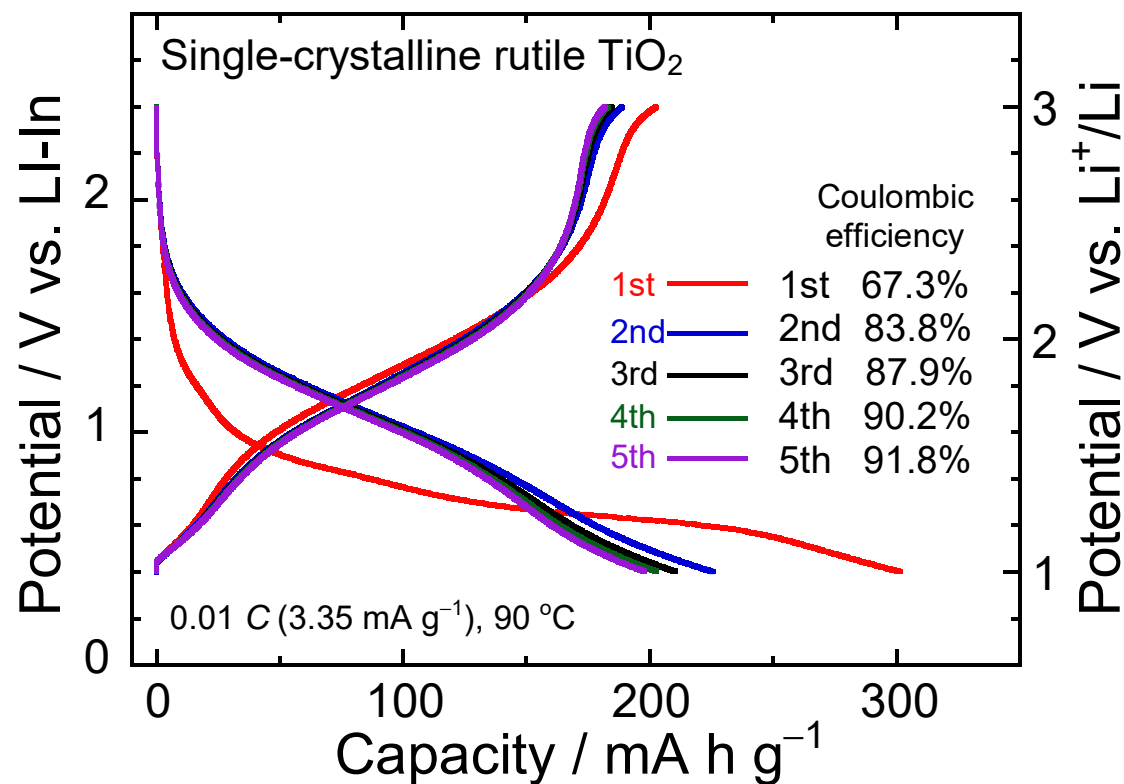
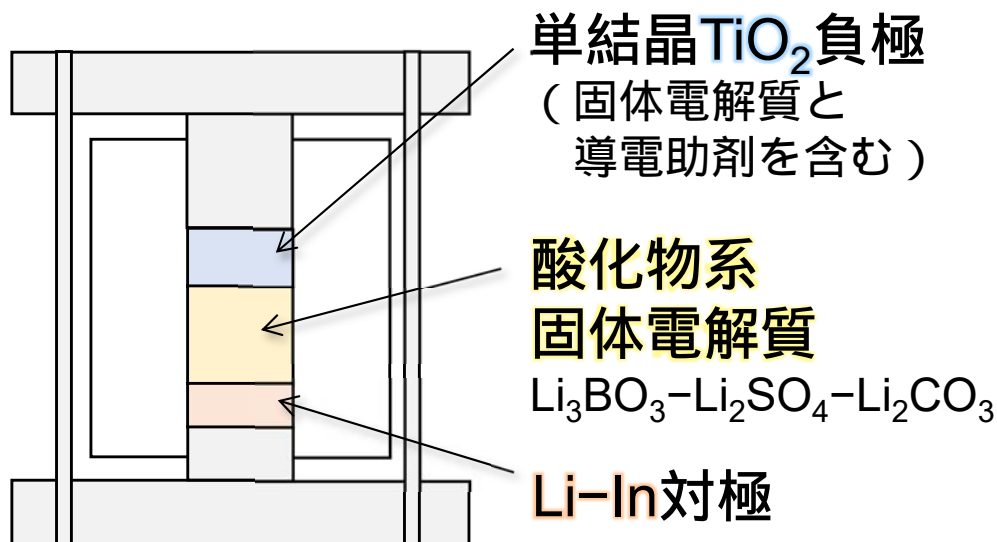


不純物ドーピングTiO₂がナトリウムイオン電池負極材料としても優れた負極性能を発揮することを発見

酸化物系固体Li電池への適用

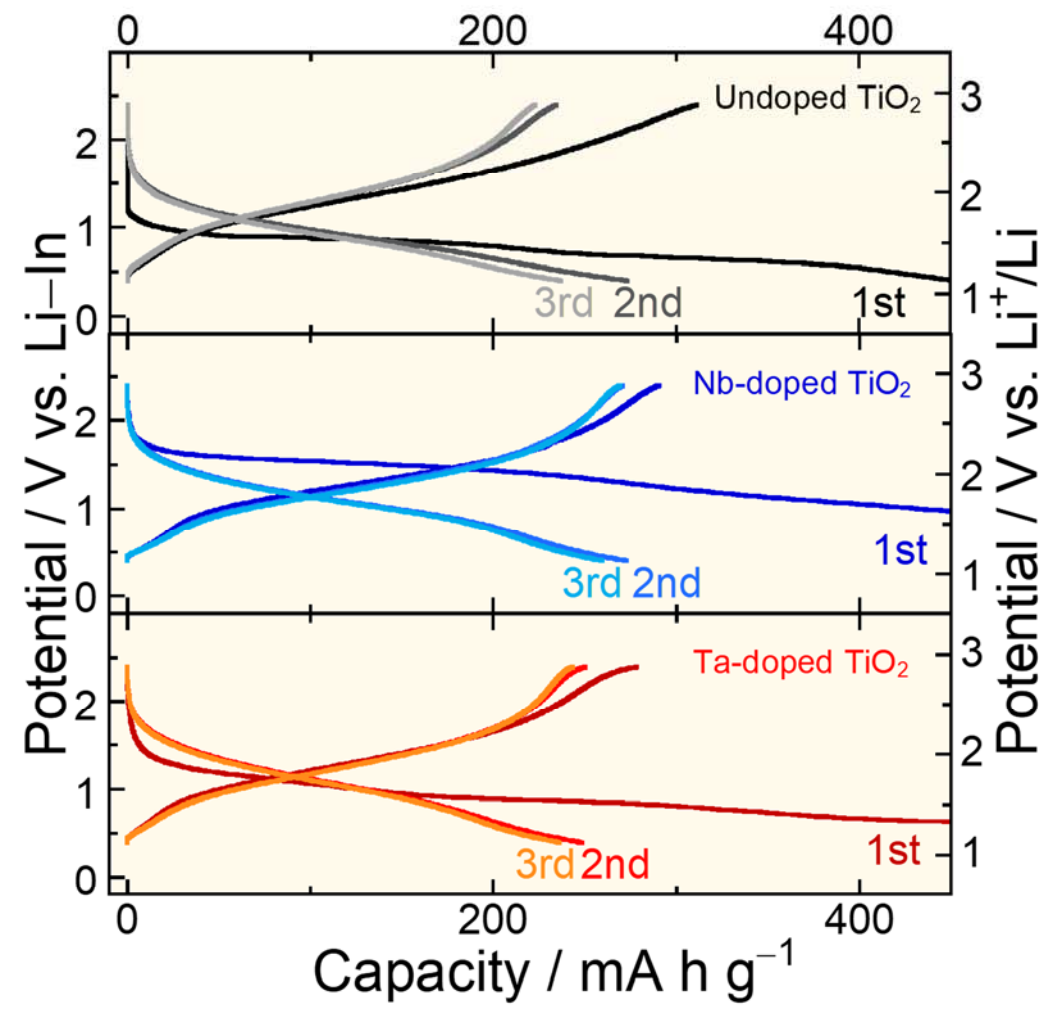
固体Li電池の構築

単結晶ルチルTiO₂と、成型性に優れる非晶質Li₃BO₃系固体電解質を用いて、室温で固体Li電池を構築

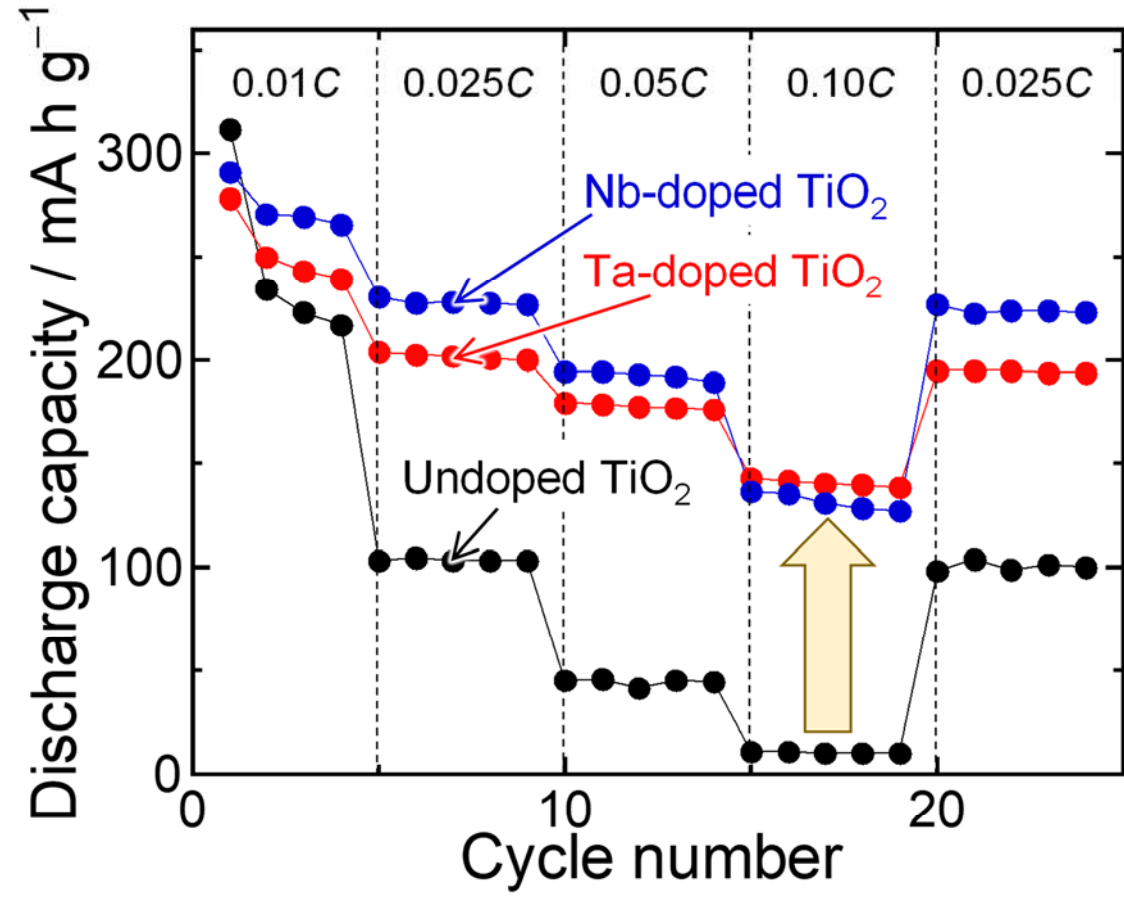


室温成型で構築したバルク型酸化物系固体電池において負極を充放電させることに世界で初めて成功

固体Li電池における不純物ドーピングの効果



固体電池においてもルチル型から層状岩塩型への相変化を確認



不純物元素のドーピングによりレート特性が向上

想定される用途

- (1) 安価で資源豊富な素材である特長を活かし、低価格の車載用や定置用のリチウムイオン電池負極への利用
- (2) 資源とコストの面で優れるナトリウムイオン電池の負極材料への応用
- (3) 酸化物系固体電解質を用いた固体Li電池もしくは固体Na電池への適用



種々の次世代蓄電池に適用可能！



- (1) 酸化物負極材料の量産工程における不純物ドーピング量、粒子形状および結晶性の精密制御
- (2) 酸化物系固体電解質の緻密化と導電性が不十分なため、高速充放電特性の面で課題が残る。



- (1) 新しい酸化物負極材料の素材開発
- (2) 開発した負極材料の生産のスケールアップ
- (3) 液系電解質を用いた次世代蓄電池への適用
- (4) 酸化物系固体電解質を用いた電池の構築・評価

新しい負極材料の開発のアイデアを多数有しております。
(組成, 結晶構造, 形状, 複合化などの材料設計に関する
指針を提供可能)

企業の方々と協力し, 新しい負極材を生み出す研究開発を希望します。



【出願番号】 特願2022-149100

【発明の名称】固体電池、固体電池の製造方法及び
固体電池用負極

その他周辺技術に関する特許出願多数



国立大学法人 鳥取大学 研究推進機構

TEL: 0857-31-5546

FAX: 0857-31-5571

E-mail: sangakucd@ml.cjrd.tottori-u.ac.jp

