

Nb をドープした単結晶ルチル型 TiO_2 の合成と Na イオン電池負極性能 Synthesis of Single-Crystalline Nb-Doped Rutile TiO_2 and its Anode Performance of Na-Ion Battery

鳥取大院工¹, 鳥取大院持続性科学², 鳥取大 GSC 研究センター³

○薄井洋行^{1,3}, 道見康弘^{1,3}, 大西真也^{2,3}, 坂口裕樹^{1,3}

Graduate School of Engineering¹, Graduate School of Sustainability Science², Center for Research on
Green Sustainable Chemistry³, Tottori Univ.,

○Hiroyuki Usui^{1,3}, Yasuhiro Domi^{1,3}, Shinya Ohnishi^{2,3}, Hiroki Sakaguchi^{1,3}

1. 緒言

ナトリウムイオン電池 (NIB) の TiO_2 系負極材料として, 電気化学的活性が高いアナターゼ型 TiO_2 が検討されている。一方, われわれは c 軸方向に沿った一次元的な Na^+ 拡散経路を有するルチル型 TiO_2 に着目し¹⁾, 独自の開発に成功している²⁻⁵⁾。これまでに, ソル-ゲル法を用いて TiO_2 に Nb をドープすることでその電子伝導性が著しく向上し, 負極性能が改善されることを示してきた^{2,3)}。加えて, 粒径に対する結晶子サイズの割合が高くなるにつれ, 性能が向上することも見出してきた²⁾。これは, 結晶性を高めることで, TiO_2 結晶子の c 軸方向への拡散により, Na^+ が粒子の内部にまで到達しやすくなったためであると考えられる。水熱合成法を用いると単結晶の Nb-doped TiO_2 が得られるが, 粒径が増大してしまう問題がある。そこで本研究では, 水熱合成において界面活性剤を添加することで粒径を小さくした単結晶 Nb-doped TiO_2 を調製し, その NIB 負極特性を調べた。

2. 実験方法

Nb-doped TiO_2 は水熱合成法を用いて調製した。グリコール酸水溶液, Titanium tetraisopropoxide, Niobium ethoxide, 2-propanol および Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) を水熱合成容器に入れ, 473 K で加熱し 6 時間反応させた。得られた Nb-doped TiO_2 (Nb 6 at.%) を Acetylene black, Carboxymethyl cellulose, Styrene-butadiene rubber とともに混合し, Cu 箔上に塗布し乾燥させることで合剤電極を得た。対極に Na 金属, 電解液には Propylene carbonate (PC) に濃度 1.0 M となるように Sodium bis(fluorosulfonyl)amide (NaFSA) を溶解させたものを使用し, 二極式コインセルを構築した。充放電試験は, 303 K, 50 mA g^{-1} , 0.005–3.0 V vs. Na^+/Na の条件で実施した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は水熱合成法を用いて調製した Nb-doped TiO_2 粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。粒子は単結晶で構成され, 棒状粒子の長軸が c 軸方向 (Na^+ の拡散方向) であることを確認した。SDS の使用により, 粒子の長さを 400 nm から 140 nm に縮小できることがわかった。Fig. 2 はこの粒子からなる電極の充放電サイクルにともなう放電容量の推移を示す。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。

本研究の一部は, JSPS 科研費および (公社) 新化学技術推進協会の支援を受けて実施したものであり, 関係各位に謝意を表する。

参考文献

- 1) H. Usui, K. Wasada, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *Electrochim. Acta*, **111** (2013) 575.
- 2) H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 6567.
- 3) H. Usui, Y. Domi, M. Shimizu, A. Imoto, K. Yamaguchi, H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **329** (2016) 428.
- 4) H. Usui, Y. Domi, S. Yoshioka, K. Kojima, H. Sakaguchi, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4** (2016) 6695.
- 5) 坂口裕樹, 薄井洋行; 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 特許第 6364323 号 (平 30.7.6)。

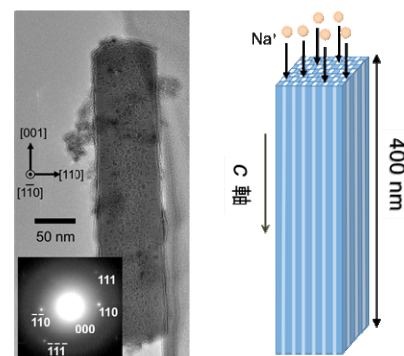


Fig. 1 TEM image of Nb-doped TiO_2 particle prepared by hydrothermal synthesis without SDS.

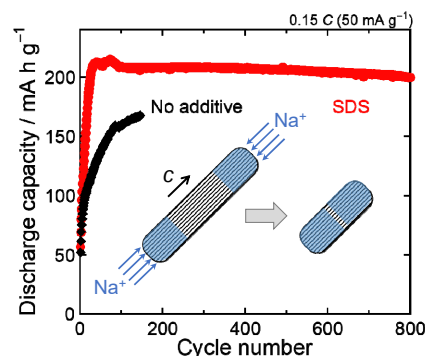


Fig. 2 NIB anode performances of Nb-doped TiO_2 electrodes.