不純物元素をドープしたルチル型酸化チタンからなるナトリウムイオン電池負極の創製

Novel Anode Materials for Na-Ion Battery: Impurity-Element-Doped Rutile TiO_2

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]，高間邦彦[1,3]，田中侑里[2,3]，坂口裕樹[1,3]
Graduate School of Engineering[1], Graduate School of Sustainability Science[2], Center for Research on Green Sustainable Chemistry[3], Tottori Univ.,
○Hiroyuki Usui[1,3], Yasuhiro Domi[1,3], Kunihiko Takama[1,3], Yuri Tanaka[2,3], Hiroki Sakaguchi[1,3]

1．緒言

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，ナトリウムイオン電池（NIB）は大型の蓄電池に適する．ただし，Li^+よりも大きい Na^+を可逆的に吸蔵できる負極活物質の探索が課題である．当グループは種々の NIB 負極活物質の創製に成功しており[1-6]，特に，*c* 軸方向の異方的なイオン拡散経路を有するルチル型 TiO_2 の開発を独自に行っている．これまでに，Nb のドープにより電子伝導性が向上し Na^+拡散経路が広がることで，Na^+の可逆的な吸蔵－放出反応が起こることを発見してきた[1,2,6]．本研究では，ドーピングの新しい効果の発現による性能向上を目的として，種々の不純物元素をドープした TiO_2 の調製と NIB 負極特性の評価を行った[5]．

2．実験方法

不純物ドープルチル型 TiO_2 は水熱合成法により調製した．グリコール酸水溶液中に Titanium tetraisopropoxide と 2-propanol および Tantalum ethoxide, Tin butoxide もしくは Indium isopropoxide を加え，これを水熱合成容器に入れ，200 ºC の温度で加熱し 6 時間反応させた．生じた沈殿物を洗浄し 12 時間乾燥させることで 6.7 at.% Ta-doped TiO_2, 2.6 at.% Sn-doped TiO_2 もしくは 0.5 at.% In-doped TiO_2 粉末を得た．これらの粉末を用いて作製した合剤電極を試験極とし，対極に Na 金属，電解液には NaFSA/PC を使用し，二極式コインセルを構築した．定電流充放電試験は，303 K，電流密度 50 mA g^{-1}，0.005－3.000 V vs. Na^+/Na の電位範囲で実施した．

3．結果と考察

Fig. 1 は，Ta，Sn および In をドープした TiO_2 からなる電極のサイクル性能を示す．サイズが大きい Sn^{4+}（138 pm）と In^{3+}（160 pm）は固溶量が少なくドープによる性能改善が見られなかった．一方，Ta-doped TiO_2 電極は初回から 290 mA h g^{-1} もの高い容量を示した．これは，適度にイオンサイズが大きい Ta^{5+}（128 pm）が Ti^{4+}（121 pm）を充分に置換固溶したことにより，Na^+の拡散経路が拡大し，これまで使われていなかった TiO_2 も使われるようになったためである．第一原理計算の結果（Fig. 2），Nb のドープでは拡散経路中の電荷密度が増加したのに対し，Ta をドープした場合では期待通り減少していることが確かめられた．これにより，ドーピングにより電子の電荷密度を低減させる，新しい効果を見出すことができた[5]．

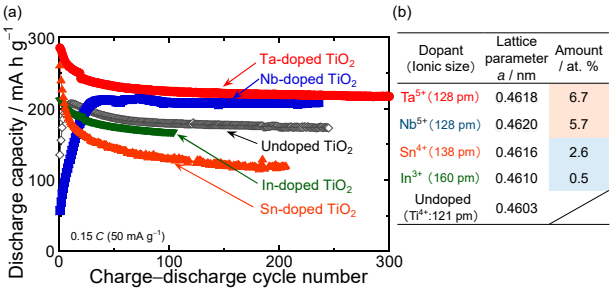


Fig. 1 (a) Cycling performances and (b) lattice parameters of various impurity-doped rutile TiO_2.

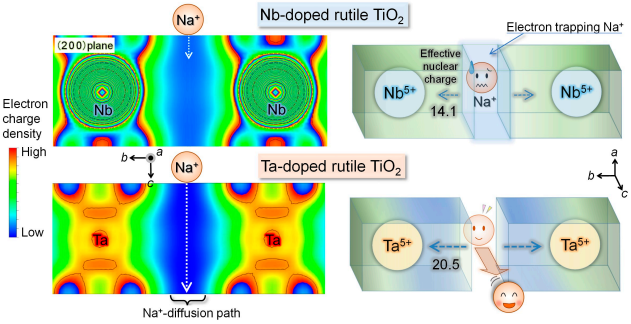


Fig. 2 Electron charge density mappings of Nb- and Ta-doped rutile TiO_2.

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．関係各位に謝意を表する．

参考文献
1) H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 6567.
2) H. Usui, Y. Domi, S. Yoshioka, K. Kojima, H. Sakaguchi, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4** (2016) 6695.
3) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **2** (2017) 1139.
4) H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, K. Fujiwara, H. Nishida, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** (2018) 306.
5) H. Usui, Y. Domi, K. Takama, Y. Tanaka, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2** (2019) 3056.
6) 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）.

© 2019年 応用物理学会