

令和5年10月12日

鳥取大学が化粧品用酸化チタンを改良し、 次世代蓄電池の負極材料に適用

【概要】

酸化チタン (TiO_2) は、化粧品や日焼け止め、せっけんなどに使われています (図1)。安くて資源豊富であり、人体や環境に優しく、身近な素材です。鳥取大学工学部の薄井洋行准教授、道見康弘准教授、坂口裕樹教授らの研究グループは、 TiO_2 に対して微量のニオブ (Nb) や銅 (Cu) を加えたり、原子の並び方を整えたりする工夫により、次世代蓄電池に相応しい優れた負極性能を引き出すことに成功しました。

本成果は、日本経済新聞 (2023年10月3日電子版) などに掲載されました。



図1 . 酸化チタンの粉末。化粧品、日焼け止めやせっけんなどの身近な材料に幅広く利用されている。

【研究の背景】

身に付けるタイプの電子機器 (ウェアラブルデバイス) や電気自動車の普及のため、高性能な次世代蓄電池の登場が望まれています。ただし、コストや充放電による劣化が課題です。 TiO_2 はその結晶構造の隙間に Li^+ や Na^+ 等のイオンを吸蔵することで充電が可能です (図2)。ただし、ルチル型構造の TiO_2 は電子伝導性に乏しいだけでなく、イオンの移動が一次元方向に制限されるため乏しい負極性能しか得られず、これまでほとんど注目されてきませんでした。

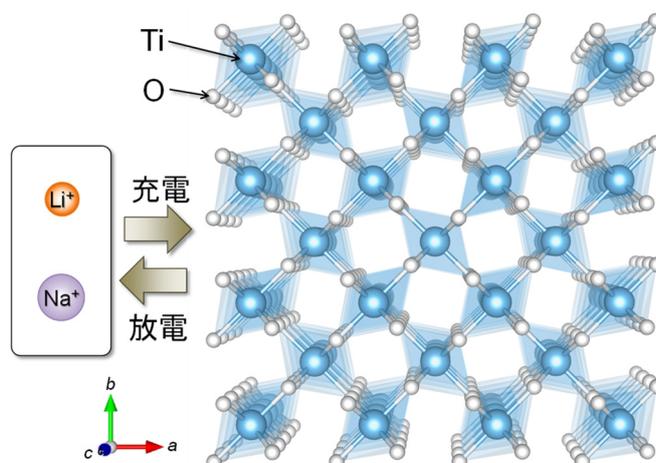


図2 . ルチル型 TiO_2 の結晶構造。 Li^+ や Na^+ が構造の隙間に入ることによって充電反応が進む。

【研究の特徴】

ルチル型 TiO_2 の問題を改善し、その魅力を引き出す種々の取り組みを行いました¹⁻¹⁰⁾。まず、 TiO_2 に微量の Nb や Cu などの不純物元素を添加（ドーピング）するとともに^{1,2,4)}、酸素欠損を導入することで⁵⁾電子伝導性の低さを克服しました。Ti よりもサイズの大きい不純物元素のドーピングにより、イオンの通り道が広がることを確認しました^{4,9)}。また、棒状の形状を短くし⁶⁾、単結晶化⁷⁾するとイオンが結晶粒界で遮られず、一次元方向のみの移動で粒子内部まで吸蔵されやすくなり、充放電容量が増加することを見出しました。さらに、ナノ粒子化・多孔質化によりイオンとの反応面積が飛躍的に増大し、高速で充放電できるようになることも発見しました³⁾。このように、結晶構造から粒子形状に至るすべての材料化学要素の最適化により、負極性能を最大限に引き出す方法論の確立に成功しました（図3）¹⁰⁾。

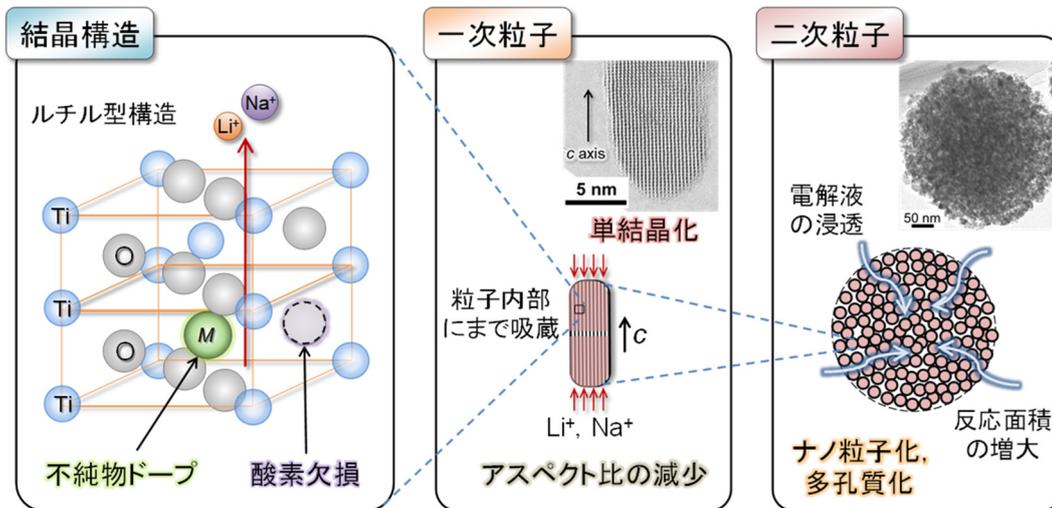


図3．ルチル型 TiO_2 の負極性能を引き出す工夫。材料化学の観点からの取り組みにより、性能を最大限に引き出すための方法論を確立した。

【研究の成果】

リチウムイオン電池において、ルチル型 TiO_2 は『安全性』『高速充放電』『耐久性』を兼ね備えた次世代負極材料となることを見出しました。化粧品用途では、肌に透明感を与える単結晶 TiO_2 ナノ粒子が使用されています。本研究では、この TiO_2 をそのまま負極に使用しても優れた特性が得られることを発見しました⁷⁾。また、 TiO_2 に不純物元素をドーピングすると、36秒の短時間で充電が終わる高速充放電下でも実用の負極 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を上回る特性を示すことを確かめました（図4）。

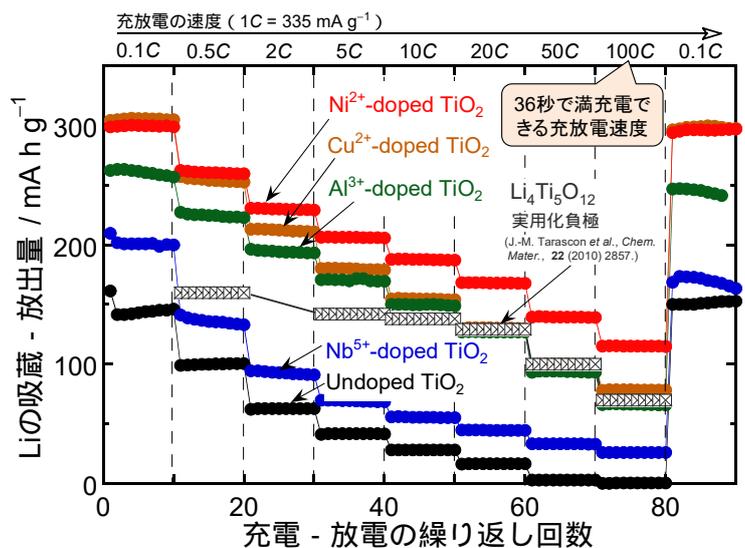


図4．種々の不純物元素をドーピングしたルチル型 TiO_2 からなる負極の高速充放電性能の評価結果。

この負極は2万回もの長い間充放電を繰り返しても性能を維持しました。これは、毎日1回充放電を行った場合では50年以上もの耐久性に相当します。

ナトリウムイオン電池にもルチル型 TiO_2 を適用できることを初めて見出しました¹⁾。リチウム資源は供給不足と価格高騰が懸念されますが、海水にほぼ無尽蔵に含まれるナトリウムは安く大量に入手できます。資源に乏しい日本にとってナトリウムイオン電池の意義は極めて大きいものです。ただし、 Li^+ よりもサイズの大きい Na^+ は固体の結晶構造の中を動きづらい問題がありました。これに対し本研究では、不純物元素のドーピングにより Na^+ が移動しやすい通り道が形成され、 TiO_2 のNa吸蔵-放出量が増加することを解明しました(図5)^{4-6,10)}。

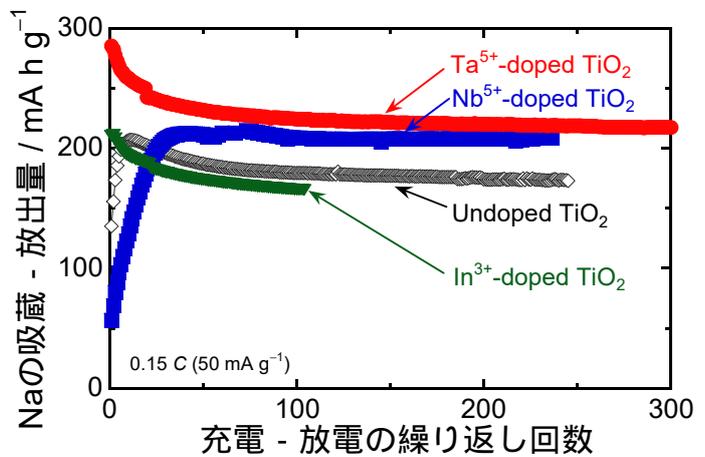


図5 .ナトリウムイオン電池における不純物ドーピング TiO_2 負極の充放電性能。タンタル(Ta)のドーピングにより Na^+ が移動しやすい通り道が形成され、充放電容量が増加することを確かめた。

固体電池の負極にもルチル型 TiO_2 が適用できることがわかりました。固体電池は、電解質を従来の液体から固体に置き換えた次世代蓄電池です。固体電解質の種類に応じて硫化物系と酸化物系に大別されますが、ルチル型 TiO_2 は酸化物系固体電池の負極として充放電できることを確認しました⁸⁾。また、不純物元素のドーピングや結晶性の向上により性能を改善でき、本研究で確立した方法論が固体電池にも適用できることを確かめました。酸化物系固体電池は小型で安全な特長を有するため、ウェアラブルデバイス電源への応用が期待されます。

【今後の展開】

TiO_2 は工業製造法が確立され、安価で大量に流通しているため、化粧品や日焼け止めをはじめ身近な生活において大変役に立っている材料です(図6)。本研究ではこの TiO_2 が次世代蓄電池の材料としても有用であることを見出しました。今後は2種類の不純物元素をドーピングなどのより高度な工夫⁹⁾を追求するとともに、工業生産に適した蓄電池用 TiO_2 の開発を進める予定です。また、 TiO_2 は太陽電池としての機能も備えるため、本研究で得た知見をもとに太陽光で充電できる新しい蓄電池¹¹⁾の研究にも取り組みたいと考えています。



図6 . TiO_2 材料の利用分野。化粧品や日焼け止め、光触媒等その用途は多岐にわたる。本研究では蓄電池用途への有用性を見出した。

【新聞報道】

日本経済新聞（2023年10月3日電子版），日経産業新聞（2023年10月2日7面），
日刊自動車新聞（2023年8月26日3面）など

【論文発表】

- 1) *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 6567. (DOI : 10.1021/am508670z)
- 2) *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4** (2016) 6695. (DOI : 10.1021/acssuschemeng.6b01595)
- 3) *ACS Appl. Energy Mater.*, **2** (2019) 636. (DOI : 10.1021/acsaem.8b01656)
- 4) *ACS Appl. Energy Mater.*, **2** (2019) 3056. (DOI : 10.1021/acsaem.9b00585)
- 5) *ACS Appl. Nano Mater.*, **2** (2019) 5360. (DOI : 10.1021/acsanm.9b01521)
- 6) *ACS Omega*, **5** (2020) 15495. (DOI : 10.1021/acsomega.0c01623)
- 7) *ACS Materials Lett.*, **3** (2021) 372. (DOI : 10.1021/acsmaterialslett.1c00135)
- 8) *J. Phys. Chem. C*, **126** (2022) 10320. (DOI : 10.1021/acs.jpcc.2c02497)
- 9) *ACS Appl. Eng. Mater.*, **1** (2023) 994. (DOI : 10.1021/acsaenm.2c00262)
- 10) *ACS Appl. Energy Mater.*, **6** (2023) 4089. (DOI : 10.1021/acsaem.3c00266)
- 11) *ACS Appl. Bio Mater.*, **4** (2021) 5975. (DOI : 10.1021/acsabm.1c00649)

【特許情報】

特許第 6364323 号，特許第 7141618 号，特許第 7250324 号，特許第 7307925 号

【研究助成】

本研究は、科研費基盤研究 (B) (19H02817, 23H02065) および科学技術振興機構 (JST) A-STEP 産学共同 (育成型) (JPMJTR20T2) などの支援を受けて行われました。

【問い合わせ先】

[研究内容に関して]

鳥取大学 工学部 化学バイオ系学科：

薄井洋行 (0857-31-5634)，道見康弘 (0857-31-5249)，坂口裕樹 (0857-31-5265)

[報道に関して]

鳥取大学 総務企画部 総務企画課：広報企画係 (0857-31-5006)

[産学連携に関して]

鳥取大学 研究推進部 研究推進課：産学連携係 (0857-31-5541)