

酸化チタンと酸化鉄を基軸としたナトリウムイオン電池用負極材料

Na-Ion Battery Anode Materials Based on Titanium Oxides and Iron Oxides

Key-words : Na-storage materials, Rutile TiO_2 , Impurity element doping, Sodium ferrite, Conversion reaction

薄井 洋行・道見 康弘・
坂口 裕樹

Hiroyuki USUI, Yasuhiro DOMI and Hiroki SAKAGUCHI
(Tottori University)

1. はじめに

ナトリウムイオン電池 (NIB) は最も期待されている次世代蓄電池の一つである。豊富な資源の材料で電池を構築でき、コストが低い点が NIB の最大の魅力である。最近、中国と日本では電気自動車用電源や携帯型電池として NIB が製品化されてきている。ただし、今後のさらなる普及拡大のためには NIB の利点を最大限に活かせる電極材料を適用することが不可欠である。酸化チタンと酸化鉄は資源豊富で安価なうえ、日焼け止めや化粧品、磁性材料などに広く使用されており、入手しやすい材料である。そこで筆者らはこれらを NIB 負極材料に適用する取り組みを行っている。本稿では酸化チタンと酸化鉄を基軸とした負極材料の研究例について、結晶構造の観点から掘り下げて紹介する。

2. 酸化チタン

酸化チタン (TiO_2) は多数の多形を有する。結晶格子内への Li^+ 吸蔵反応 (インサージョン反応) を示すブロンズ型やアナターゼ型の TiO_2 は、NIB 負極としても早期より検討されてきた^{1),2)}。一方、最安定相のルチル型 TiO_2 は c 軸方向に高い Li^+ 拡散能を有するものの、イオンの拡散が一次元方向に制限されるうえ電子伝導性に乏しいため、そのまま使用しても低い性能しか示さずほとんど注目されてこなかった。筆者らはこのような性質を持つルチル型 TiO_2 に焦点を当て、NIB 負極への適用を行った。その結果、結晶性向上と

Nb^{5+} のドーピングの工夫により、ルチル型 TiO_2 が Na^+ を可逆的に吸蔵できるようになることを初めて見出した^{3),4)}。

この発見を嚆矢として、筆者らは材料化学的な考え方に基づきルチル型 TiO_2 の魅力を引き出す種々の取り組みを行った。まず、 Nb^{5+} 以外の不純物元素のドーピングの効果を調べるとともに⁵⁾、酸素欠損の導入がイオン拡散経路のサイズを広げ、電子伝導性を改善できることを確かめた⁶⁾。電子伝導性の向上は充放電容量の増加や高速充放電特性の改善に寄与する。また、 TiO_2 粒子の単結晶化⁷⁾ や一次・二次粒子の形状最適化⁸⁾ が粒子内部への Li^+ および Na^+ 吸蔵量の増加を促すことを解明した。三次元的なイオン拡散経路が存在するアナターゼ型 TiO_2 やスピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とは異なり、拡散経路が一次元方向に限定されるルチル型 TiO_2 では単結晶化や粒子形状の最適化は充放電特性の向上において特筆すべき効用をもたらす。その証左として、化粧品用素材として単結晶化されたルチル型 TiO_2 がアナターゼ型 TiO_2 やスピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を上回る良好な負極性能を発揮することを明らかにした⁹⁾。以上の成果に基づき、筆者らはルチル型 TiO_2 の性能を最大限に引き出せる材料化学的方法論を確立した (図 1)¹⁰⁾。特に、不純物元素のドーピングに関しては多彩

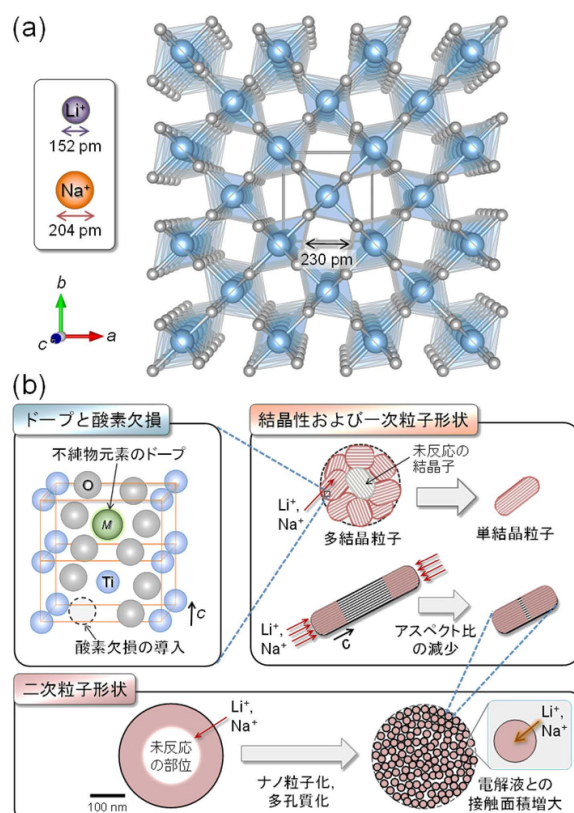


図 1 (a) ルチル型 TiO_2 の結晶構造。 (b) ルチル型 TiO_2 の負極性能を引き出すために筆者らが確立してきた材料化学的工夫。

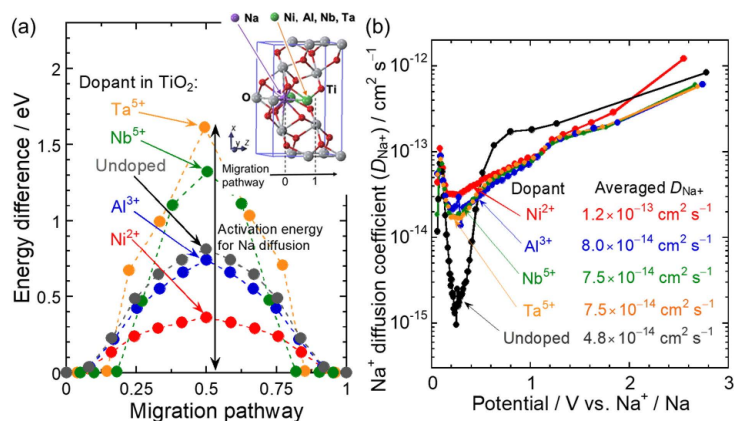


図2 (a)種々の不純物をドーピングしたルチル型 TiO₂ の Na⁺ 拡散中のエネルギー変化。エネルギー障壁の高さが小さいほど Na⁺ 拡散が容易であることを示す。(b) Na⁺ 吸蔵反応におけるルチル型 TiO₂ 負極の Na⁺ 拡散係数。0.01–3.0 V の電位範囲における拡散係数の平均値を図中に示す。

な元素が使用できるうえ、2種の元素の共ドーピングも可能であるため¹¹⁾、学術的にも非常に興味深い。その最近の成果を以下に解説する。

ルチル型 TiO₂ において Nb⁵⁺ や Ta⁵⁺ をはじめ 17 種類以上の遷移金属元素が Ti⁴⁺ の一部を置換固溶できることを確認している。それらの不純物元素のドーピングは① Na⁺ 拡散経路のサイズを広げ、② 電子伝導性を改善する効果があることを確認している。また、Na⁺ の拡散挙動にも影響を与えることが示唆されている⁵⁾。そこで本研究では、価数の異なる不純物元素 (Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Al³⁺, Ni²⁺) をドーピングし、これが Na⁺ の拡散挙動に与える効果を実験と計算の両面から調べた。

第一原理計算には市販のソフトウェアである Advance/PHASE を用い、ルチル型 TiO₂ の結晶構造中の Ti⁴⁺ の 12.5% を不純物元素 (Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Al³⁺, Ni²⁺) で置換した計算体系を構築した。図 2(a) はその拡散経路を Na⁺ が移動する際の格子のエネルギー変化を示す¹²⁾。Na⁺ の移動経路は Nudged Elastic Band (NEB) 法により計算した¹³⁾。ドーピング無しの酸化チタン (undoped TiO₂) の場合は 0.5 の位置においてエネルギー変化が最大となることを確認した。これは、Na⁺ が Ti⁴⁺ と最も接近し、カチオン間の静電反発が生じるためである。不純物元素の価数の減少にともないエネルギー変化が小さくなり、Ni²⁺ をドーピングした場合に最少となった。これは、価数の低い Ni²⁺ の場合において、Na⁺ との正電荷反発が最も小さくなることで、Na⁺ が拡散しやすくなることを示している。このことを定電流間欠滴定法により実験的に調べた結果を図 2(b) に示す。ドーピングにより電子伝導性が向上するため、いずれの不純物元素の場合も undoped TiO₂ よ

りも高い Na⁺ 拡散係数 (D_{Na^+}) が得られた。中でも、Ni-doped TiO₂ の場合において D_{Na^+} が最も高くなることを確かめた。

図 3 は単結晶の Ni-doped TiO₂ からなる負極の Na⁺ 吸蔵–放出反応における電位変化を示す。Li⁺ 吸蔵時には層状岩塩型構造の Li_xTiO₂ への相変化が起こるが¹³⁾、Na⁺ 吸蔵時にはルチル型構造を維持するため^{3), 10), 14)}、単相反応に由来するなだらかな電位カーブが見られるのが特徴的である。これは、サイズの大きい Na⁺ が格子中に入ることによってルチル型の結晶構造が安定化されるためと推測される。比較のために評価した undoped TiO₂ 負極においては理論容量 (335 mA h g⁻¹) の半分程度の初期放電容量しか得られなかった。他方、Ni-doped TiO₂ 負極はドーピングにより① 拡散経路サイズの拡大、② 電子伝導性の向上、③ Na⁺ 拡散能の改善の効果を享受することで、初期サイクルから理論容量に近い 317 mA h g⁻¹ の放電容量を達成した。ドーピングの効果は高速充放電特性においても顕在化し、Ni-doped TiO₂ 負極は通常の 50 倍もの急速充放電条件 (50C) においても 135 mA h g⁻¹ の容量を維持することを確認した¹²⁾。

図 4 は長期耐久性を評価した結果を示す。高い電流密度での評価のため初期サイクルでは TiO₂ 中の Na⁺ 拡散が追い付かず 400 サイクルまでは容量が増加する現象が見られたが、それ以降は 10000 サイクルもの長い充放電サイクルにわたり Ni-doped TiO₂ 負極は undoped TiO₂ 負極より高い性能を維持できることがわかった。これは、1 日 1 回充放電を行う使用において約 30 年の電池寿命に相当するものである。

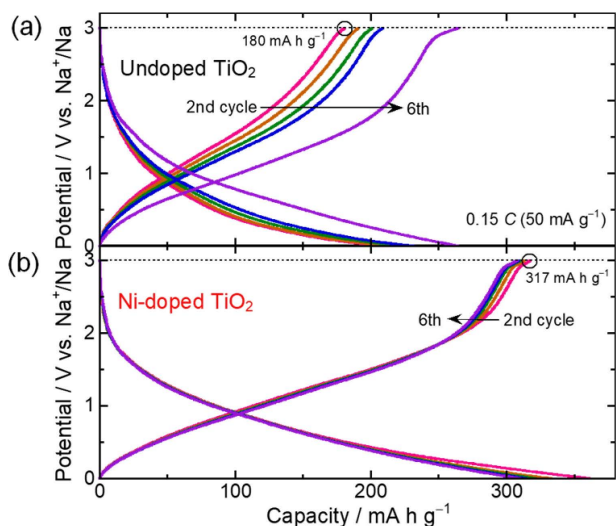


図3 3 at.%のNiをドーピングしたTiO₂からなる負極の充放電曲線。ドーピング無しTiO₂負極の結果も併せて示す。

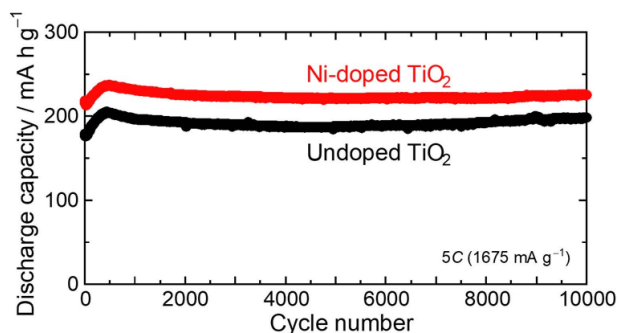


図4 Ni-doped TiO₂負極の長期充放電サイクル性能。

3. 酸化鉄

鉄は地球で最も多量に存在する元素であり、地表付近においては酸化鉄相として豊富に産出される。特に、 α -Fe₂O₃（ヘマタイト）は入手しやすく、化粧品や陶磁器の赤色顔料としてだけでなく、磁気記録や触媒の分野においても有用な材料である¹⁵⁾。

Fe₂O₃がLi⁺やNa⁺を吸蔵する際には不均化反応が起こり、金属のFeとLi₂OやNa₂Oが形成される。これはコンバージョン反応と呼ばれる¹⁶⁾。放電時にこの逆反応が起これば、理論容量は1007 mA h g⁻¹もの非常に大きな値となる。しかしながら、Fe₂O₃の電子伝導性は非常に乏しいうえ、コンバージョン反応は化学結合の切断と再構築をとまなう遅い反応であり、また、充放電時の体積変化が大きく活物質層が崩壊しやすいため、Fe₂O₃がLi⁺やNa⁺と十分に反応できず低い充放電容量しか示さないことが知られていた。この問題に対し筆者らは、①Fe₂O₃の微粒子化により電解液との広い接触面積を確保しNa⁺との反応性を高めると高容量化が図れることを確認した¹⁷⁾。また、②

SbをFe₂O₃と複合化すると、Sbが電子とNa⁺の伝導を補いつつ、充放電時のFe₂O₃の体積変化で生じる応力を緩和するため充放電性能が改善されることを見出した^{18), 19)}。ただし、Sbは希少金属の一種であるため、これを使わない負極材料開発も望まれている。そこで筆者は、酸化鉄の一種であり、資源豊富な元素のみで構成されるナトリウムフェライト（NaFeO₂）に着目した。酸化鉄の老舗メーカーである戸田工業は種々の鉄系材料を有しており、その一つにCO₂吸収材であるNaFeO₂があった^{20), 21)}。そこで、これをNIB負極に適用する試みを行った。

図5(a)は戸田工業より提供された2種類のNaFeO₂の粉末写真と結晶構造を示す。 α -NaFeO₂は層状岩塩型構造をとり、 β -NaFeO₂はウルツ鉱型類似の構造をとる。これらを用いて作製した負極の充放電曲線を図5(b)に示す。いずれの相からも同様の充放電カーブが得られ、NaFeO₂が可逆的に充放電することを発見した。微粒子化による性能改善はNaFeO₂においても有効であり、遊星ボールミルを用いた粉碎処理によりその充放電容量を590 mA h g⁻¹にまで増加させることができた。

NaFeO₂負極の反応機構は未解明であったため、充電（Na吸蔵）および放電（Na放出）状態の*in-situ* X線回折パターンにより反応機構を調べた。充電後および放電後の β -NaFeO₂負極では明瞭な回折ピークは出現しなかった（図6(a)）。 α -NaFeO₂負極の結果も同様であった。そこで、ラマン分光測定を実施した結果、 α -NaFeO₂と β -NaFeO₂はいずれも充放電後にはFe₂O₃相に変化していることを明らかにした（図6(b)）。以上の結果から、NaFeO₂は初回充放電時に不可逆的に相変換し（2NaFeO₂→Fe₂O₃+Na₂O）、以降のサイクルではFe₂O₃のコンバージョン反応（Fe₂O₃+6Na⁺+6e⁻→2Fe+3Na₂O）が進行することを見出した^{22), 23)}。

α -NaFeO₂は β -NaFeO₂とは異なりNa⁺拡散経路を有するため、正極としてインサージョン反応に基づく充放電反応を示すことが以前より知られていた²⁴⁾。したがって、これを正極と負極に用いれば、同じ物質ながら異なる反応機構でNa⁺を吸蔵・放出する画期的なNIBを構築できると考えた。実際に α -NaFeO₂負極と α -NaFeO₂正極からなるNIBフルセルを作製し評価した。その結果、正極ではインサージョン反応が起こり、負極ではコンバージョン反応が進行するため、可逆的に充放電させることに世界で初めて成功した（図7）^{22), 23)}。その充放電性能は決して高いものではないものの、鉄を中心とする資源豊富な元素のみで構成された電極材料でNIBを構築できることを実証した成果は大きな意義を持つ。

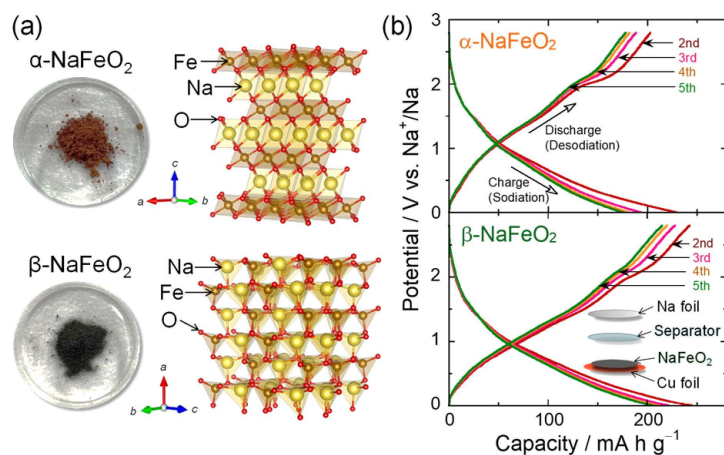


図5 α -NaFeO₂と β -NaFeO₂の(a)粉末写真および結晶構造, (b)負極ハーフセルの充放電曲線。

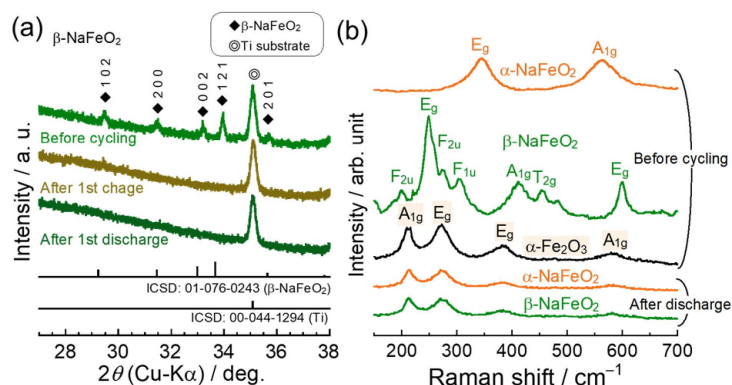


図6 (a) β -NaFeO₂ 負極の初回サイクルにおける充電 (Na 吸蔵) および放電 (Na 放出) 状態の *in-situ* X 線回折パターン. (b) 充放電後の α -NaFeO₂ 負極と β -NaFeO₂ 負極のラマンスペクトル。

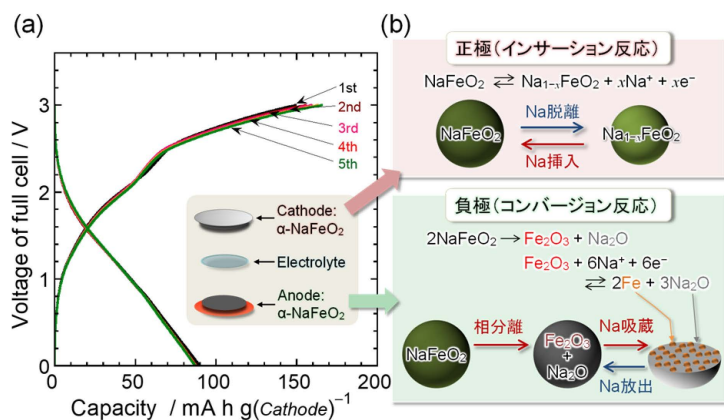


図7 正極と負極に α -NaFeO₂を用いたNIBの(a)充放電曲線と(b)Na吸蔵-放出メカニズム。

4. おわりに

リチウムイオン電池は、高いエネルギー密度を有するものの、リチウムの資源だけでなく正極に用いるコ

バルト (Co) やニッケル (Ni) についても供給不安を抱える。実際に2020年以降、これらの資源不足によりリチウムイオン電池の価格高騰が発生している。したがって、資源に乏しい我が国にとって、資源的制

約の少ない材料で作製できるナトリウムイオン電池を開発する意義は大きい。本稿では入手しやすく安価な材料として酸化チタンと酸化鉄を取り上げ、これらが有望な負極となり得ることを述べた。また、その性能を最大限に引き出すには不純物のドーピングや微粒子化が有効であることを紹介した。これらの酸化物系負極材料は次世代の全固体電池にも適用可能であり^{25)~27)}、今後の発展性に富む。本稿で述べた知見が種々の次世代蓄電池開発の一助となることを期待する。

謝 辞 本稿で紹介した研究の一部は、JSPS 科研費の支援を受けて実施したものであり、関係各位に深く感謝する。酸化鉄に関する試料と情報の提供を行った戸田工業に感謝する。

文 献

- 1) J. P. Huang, D. D. Yuan, H. Z. Zhang, Y. L. Cao, G. R. Li, H. X. Yang and X. P. Gao, *RSC Adv.*, **3**, 12593 (2013).
- 2) K.-T. Kim, G. Ali, K. Y. Chung, C. S. Yoon, H. Yashiro, Y.-K. Sun, J. Lu, K. Amine and S.-T. Myung, *Nano Lett.*, **14**, 416 (2014).
- 3) H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu and H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 6567 (2015).
- 4) H. Usui, Y. Domi, S. Yoshioka, K. Kojima and H. Sakaguchi, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 6695 (2016).
- 5) H. Usui, Y. Domi, K. Takama, Y. Tanaka and H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3056 (2019).
- 6) H. Usui, Y. Domi, S. Ohnishi and H. Sakaguchi, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 5360 (2019).
- 7) H. Usui, Y. Domi, S. Ohnishi, N. Takamori, S. Izaki, N. Morimoto, K. Yamanaka, K. Kobayashi and H. Sakaguchi, *ACS Materials Lett.*, **3**, 372 (2021).
- 8) H. Usui, Y. Domi, T. H. Nguyen, Y. Tanaka and H. Sakaguchi, *ACS Omega*, **5**, 15495 (2020).
- 9) プレスリリース “鳥取大、次世代蓄電池の負極材料 化粧品原料を改良”, <https://eng.tottori-u.ac.jp/archives/9029>
- 10) H. Usui, Y. Domi and H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**, 4089 (2023).
- 11) H. Usui, Y. Domi, T. H. Nguyen, Y. Sadamori, T. Tanaka and H. Sakaguchi, *ACS Appl. Eng. Mater.*, **1**, 994 (2023).
- 12) H. Usui, Y. Domi, Y. Sadamori, R. Tanaka, T. Hoshi, T. Tanaka and H. Sakaguchi, *ACS Mater. Au*, **5**, 558 (2025).
- 13) H. Usui, Y. Domi, Y. Yamamoto, T. Hoshi, T. Tanaka, N. Oishi, N. Nitta and H. Sakaguchi, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **5**, 6292 (2023).
- 14) A. D.-Cárdenas, L. Mereacre, M. Knapp, P. D.-Carrasco, F. G.-Alvarado and A. Kuhn, *Electrochim. Acta*, **525**, 146113 (2025).
- 15) 堀石七生, 「機能性酸化鉄粉とその応用」, 米田出版 (2006).
- 16) P. Pozot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J.-M. Tarascon, *Nature*, **407**, 496 (2000).
- 17) H. Usui, Y. Domi, E. Iwama, H. Kurokawa and H. Sakaguchi, *Mater. Chem. Phys.*, **272**, 125023 (2021).
- 18) H. Watanabe, H. Usui, Y. Domi, E. Iwama, H. Kurokawa and H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **7**, 2973 (2024).
- 19) プレスリリース “鳥取大学と戸田工業が共同で革新的なナトリウムイオン電池負極材料を開発”, <https://www.tottori-u.ac.jp/news/20333.html>
- 20) I. Yanase, S. Onozawa, K. Ogasawara and H. Kobayashi, *J. Power Sources*, **24**, 200 (2018).
- 21) 戸田工業ウェブサイト, CO₂回収材『ナトリウムフェライト』, https://www.todakogyo.co.jp/product/img/Sodium_ferrite_CO2_sorbent-Flyer.pdf
- 22) H. Watanabe, H. Usui, Y. Domi, K. Uetake, T. Nishida, T. Tanaka, H. Kurokawa and H. Sakaguchi, *ACS Electrochemistry*, **1**, 73 (2025).
- 23) プレスリリース “戸田工業と鳥取大学が酸化鉄（ナトリウムフェライト）を負極と正極に用いた革新的なナトリウムイオン電池を共同開発”, <https://www.tottori-u.ac.jp/about/docs/949a5048a803ffea3d937fed2d2e89be23f1c8fc.pdf>
- 24) N. Yabuuchi, H. Yoshida and S. Komaba, *Electrochemistry*, **80**, 716 (2012).
- 25) H. Usui, Y. Domi, S. Izaki, A. Nasu, A. Sakuda, A. Hayashi and H. Sakaguchi, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 10320 (2022).
- 26) Y. Kawano, A. Kato, H. Usui, Y. Domi and H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **91**, 067003 (2023).
- 27) H. Watanabe, H. Usui, Y. Domi, K. Uetake, N. Oishi, N. Nitta, H. Kurokawa and H. Sakaguchi, *Mater. Lett.*, **368**, 136674 (2024).

筆者紹介

薄井 洋行 (うすい ひろゆき)

鳥取大学 工学部 准教授。2003 年鹿児島大学大学院博士課程修了。産業技術総合研究所、神戸大学、電気磁気材料研究所の研究員を経て、2009 年より鳥取大学助教、2013 年より現職。専門分野は、固体化学、半導体工学、光電気化学。

[連絡先] 〒680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101 国立大学法人 鳥取大学

E-mail : usui@tottori-u.ac.jp



道見 康弘 (どうみ やすひろ)

鳥取大学 工学部 准教授。2009 年北海道大学大学院博士後期課程修了。京都大学特定研究員、同大学特定助教、鳥取大学助教を経て、2021 年より現職。専門分野は、電気化学、表面化学。

[連絡先] 〒680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101 国立大学法人 鳥取大学

E-mail : domi@tottori-u.ac.jp



坂口 裕樹 (さかぐち ひろき)

鳥取大学 理事・副学長。1988 年 3 月大阪大学大学院博士課程修了。大阪大学助手、同大学講師、鳥取大学助教、同大学教授および工学部長を経て、2025 年より現職。専門分野は、無機材料化学、電気化学、希土類化学。

[連絡先] 〒680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101 国立大学法人 鳥取大学

E-mail : sakaguch@tottori-u.ac.jp

