T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Anatase型TiO2:Nb/固体電解質界面におけるリチウム光脱離反応
Title(English)	
著者(和文)	吉本将隆
Author(English)	Masataka Yoshimoto
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12670号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,鈴木 耕太,荒井 創,伊原 学,和田 裕之
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12670号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 系 エネルギー コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 （ 理学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	吉本 将隆	審査員主査： Chief Examiner	平山 雅章

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は「Anatase 型 TiO_2:Nb/固体電解質界面におけるリチウム光脱離反応」と題し，電気化学反応が固体/液体界面を含む系から固体/固体界面へとからなる全固体系に拡張することを目的として，固体/固体界面に光を照射した時の反応を，光電気化学測定法と放射光表面 X 線回折法から調べたものである．

第 1 章「序論」では，固体/液体界面，固体/固体界面の両方で反応が進行する電池反応と，固体/液体界面における反応である光電気化学反応を概観し，光電気化学反応を固体/固体界面へと拡張することの重要性を指摘したうえで，本研究の意義，目的について記述した．

第 2 章「実験手法」では，物理蒸着法による薄膜合成方法，薄膜電池の(光)電気化学測定，リチウム脱挿入反応中の構造検出手法として *in situ* 放射光 X 線表面回折法の原理について記述した．

第 3 章「暗所における anatase 型 TiO_2:Nb のリチウム脱挿入反応」では，anatase 型 TiO_2:Nb 膜を作用電極とした薄膜電池特性の電極形状依存性，膜厚依存性，電極反応進行時の結晶構造変化，予想される電極反応モデルについて記述した．基板および集電体膜を変えることで，格子定数や結晶性が異なる TiO_2:Nb 膜を合成し，Li_3PO_4 電解質，Li 負極膜を積層することで薄膜電池を作製，リチウム脱挿入反応を確認した．膜厚が十数 nm のエピタキシャル膜を薄膜電池の電極として用いた場合，低レートでは異なる集電体膜上の作用電極膜でも同程度の充放電容量が観測できるのに対して，高レートでは容量維持率が異なることを示した．*In situ* X 線回折からリチウム脱挿入時の結晶構造変化を測定することで，エピタキシャル膜ではリチウム挿入時の体積膨張方向が多結晶とは異なることを明らかにした．リチウム拡散性に乏しい anatase 型 TiO_2:Nb では，格子歪みや結晶性の違いでリチウム脱挿入挙動が大きく変化する可能性を指摘した．さらに，観察結果から予想される電極表面から内部にリチウム挿入および脱離が進行する際の反応モデルを提示し，異なる集電体上に合成した anatase 型 TiO_2:Nb 膜は，集電体により異なる格子歪みを受けていることが，リチウム脱挿入反応時における電極構造変化に影響を与え，集電体によって異なるリチウム脱挿入挙動を示すと結論づけた．

第 4 章「光照射下における anatase 型 TiO_2:Nb のリチウム脱挿入反応」では，Li_xTiO_2:Nb 電極/Li_3PO_4 電解質界面に光照射した時の充放電反応を光電気化学測定と電極構造変化から考察した．260 nm 以下の波長を吸収する $LaSrAlO_4$(001)基板を選択し，基板側から入射した中心波長 365 nm の光が anatase 型 TiO_2:Nb/Li_3PO_4 界面に到達する実験系を構築した．3.0 V 定電圧充電中に光照射すると光酸化電流が生じ，非照射時より充電容量が増加すること，

その後の非照射放電容量が充電容量と近いことから，固体/固体界面で光充電反応が進行することを見いだした．*Operando* X 線回折測定から，光充電時に Li_xTiO_2:Nb の結晶構造が変化し，放電時に可逆的に戻ることから，リチウム脱離・挿入が進行したことを実証した．一方，光充電後放電曲線の初期にのみ観測される電圧平坦部では，結晶構造変化を伴わないことから，光リチウム脱離以外の光充電容量が生じることを指摘した．光充電メカニズムに関して，異なる定電圧充電時に光照射すると，Li_xTiO_2:Nb のフラットバンド電位付近よりも貴側で光酸化電流が観測され，電圧を高くするほどに容量が増加したことから，光励起で生じた高電位正孔が空乏層を介して界面に移動し，酸化反応を寄与することが述べた．

第 5 章「総括」では，以上の結果を総括した．

これを要するに，本論文は，n 型半導体電極 anatase 型 TiO_2:Nb への Li^+脱挿入を伴う光電気化学反応を，固体/液体界面から固体/固体界面への拡張に成功し，その反応機構を解析した．実験事実に基づき，光照射下における Li^+脱離の反応機構について提案していることから，固体/液体界面における光電気化学系で既に検討されている p 型半導体の電極や p-n 接合した積層型の電極が，固体/固体界面における光電気化学系へ適用できる可能性が期待される．

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 系 エネルギー コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 （ 理学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	吉本 将隆	審査員主査： Chief Examiner	平山 雅章

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

The photo-(de)intercalation process has yet to be completely demonstrated due to side reactions, such as the decomposition of liquid electrolytes and the elution of electrode materials. In this study, a model interface consisting of an anatase-type TiO_2:Nb electrode/Li_3PO_4 solid electrolyte with a wide potential window was fabricated to demonstrate the lithium extraction from a semiconductor electrode driven by light energy. Anatase-type TiO_2:Nb films, which have various epitaxial strains, were fabricated by changing substrates and current collectors. Using the anatase-type TiO_2:Nb films, thin-film batteries with different morphologies were fabricated. At low-rate charge-discharge measurements, comparable capacities were observed at any batteries. In contrast, capacity retentions differed depending on battery morphologies at high-rate charge-discharge measurements. *In situ* synchrotron X-ray diffraction measurements suggested that lattice changes of anatase-type TiO_2:Nb differ from polycrystal powder. The reaction model of lithium extraction/insertion from/to the electrode surface to the inside was proposed. It is concluded that the lithium extraction/insertion behavior differs depending on the epitaxial strains. Under light irradiation, photocharge-discharge occurred reversibly. That is because the wide potential window of Li_3PO_4 could suppress photocorrosions. It was demonstrated that the reversible photocharge-discharge is derived from photo-responsive lithium extraction by *operando* X-ray diffractometry. Furthermore, it was observed that a part of the photocharge capacity under light irradiation derived from no lithium extraction from anatase-type TiO_2:Nb, similar to supercapacitors. From the interfacial energy level diagram, a reaction model was able to be proposed in which carrier-separated holes were transferred to the solid-solid interface by photoirradiation and contributed to lithium extraction (oxidation of Ti^{4+}/Ti^{3+}). These results suggested that the possibility of adapting electrodes other than anatase-type TiO_2:Nb to photoelectrochemical systems at the solid/solid interface has been expanded.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).