

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	Anatase型TiO <sub>2</sub> :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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	吉本 将隆	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	平山 雅章		教授	和田 裕之	准教授
	審査員	鈴木 耕太		准教授		
		荒井 創		教授		
		伊原 学		教授		

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Anatase 型  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ /固体電解質界面におけるリチウム光脱離反応」と題し、日本語で書かれており、以下の 5 章より構成されている。

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ている。

第 2 章「実験手法」では、物理蒸着法による薄膜合成、薄膜電池の電気化学・光電気化学測定、電極反応中の構造検出手法としての *in situ* 放射光 X 線表面回折法の原理を記述している。

第 3 章「暗所における anatase 型  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  のリチウム脱挿入反応」では、anatase 型  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  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されている。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  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  エピタキシャル膜を合成し、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  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ている。*In situ* X 線回折からリチウム脱挿入時の結晶構造変化から、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ている。リチウム拡散性に乏しい  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  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ている。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、相転移またはリチウム拡散が律速であると結論づけている。

第 4 章「光照射下における anatase 型  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  のリチウム脱挿入反応」では、 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  電極/ $\text{Li}_3\text{PO}_4$  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ている。260 nm 以下の波長を吸収する  $\text{LaSrAlO}_4(001)$  基板を選択し、基板側から入射した中心波長 365 nm の光が  $\text{TiO}_2\text{:Nb}/\text{Li}_3\text{PO}_4$  界面に到達する実験系を構築されている。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ている。*Operando* X 線回折測定から、光充電時に  $\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{:Nb}$  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ている。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ている。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、 $\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{:Nb}$  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られている。

第 5 章「総括」では、以上の結果を総括している。

これを要するに本論文は、電気化学的安定性に優れる n 型半導体電極/酸化物電解質界面を用い、リチウム脱挿入が光電気化学的に進行することを明らかにしている。光電気化学現象を固体/固体界面に展開できることを示しており、新たな固体イオニクス分野の進展に資する貢献が大きい。よって本論文は、博士(理学)の学位論文として、十分な価値があると認められる。