

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760661

研究課題名（和文） 光アシスト蓄電池の開発

研究課題名（英文） Development of Light Assisted Rechargeable Battery

研究代表者

鈴木 真也 (SUZUKI SHINYA)

東京大学・先端科学技術研究センター・助教

研究者番号：70396927

研究成果の概要（和文）：

紫外線照射下において、チタン酸化物薄膜電極の電気化学的リチウム挿入脱離反応の詳細について検討を行った。リチウム挿入反応中に紫外線照射を行っても電極特性は変化しなかった。一方でリチウム脱離反応中に紫外線を照射することでより大きな容量を発現するという新奇な現象を観察した。アナターゼ型酸化チタン薄膜電極については光導電性によって、チタン酸ナノシート積層薄膜電極については光電気化学反応によるものと予想される。

研究成果の概要（英文）：

Electrochemical lithium intercalation/deintercalation properties of TiO₂ thin film electrodes were examined under UV irradiation. TiO₂ thin film electrodes were revealed to show enhanced capacity under UV irradiation due to photoconductivity or photo induced electrochemical lithium deintercalation reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：センサー材料・光機能材料

1. 研究開始当初の背景

回生エネルギーや自然エネルギーの高効率利用にはエネルギー貯蔵デバイスが不可欠であり、特に二次電池技術開発はキーテクノロジーと位置づけられている。リチウムイオン二次電池はエネルギー密度の高さからノートパソコン、携帯電話を始めとする種々の携帯用電子機器用の電源として用いられており、さらに近年では車載用など大型二次電源デバイスとしての利用が検討され、より大容量・高出力の電源デバイスとするべく精力的な技術開発がなされている。電池性能の飛躍的な向上には新しい電極材料の開発が必要である。本研究では新しい材料を開発することではなく、光照射によって電極特性が既知の材料の特性向上を試みた。

2. 研究の目的

光照射下におけるチタン酸化物薄膜の電気化学的リチウム脱離反応の機構を解明すること、及びそれを用いた光アシスト蓄電池の提案を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

チタン酸ナノシート及びアナターゼ型酸化チタンナノ粒子を用いて白金基板上に薄膜を形成した。チタン酸ナノシート薄膜はナノシート分散液を泳動浴とした泳動電着法によって成膜した。酸化チタン薄膜はナノ粒子懸濁液を用いたスピコート法及び熱処理によって成膜した。得られた薄膜のリチウム電池電極特性を紫外線照射下及び暗室下において評価した。紫外線としては酸化チタンのバンドギャップを超える波長 254 nm のものを用いた。紫外線源と試料との間の紫外線

の吸収を抑えるため図1のようなセルを作製し、アルゴン中において電気化学試験を行った。測定は電解液の還元分解を無視できる電位範囲において行った。

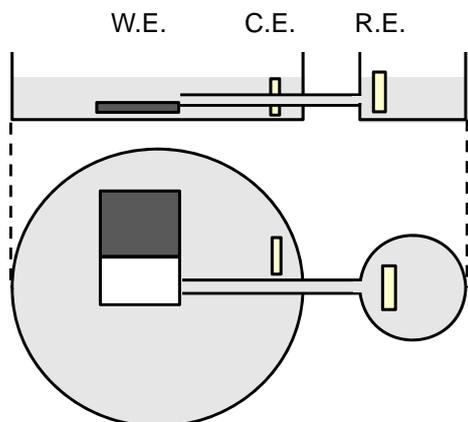


図1 UV照射下電極特性試験に用いたセルの模式図

4. 研究成果

紫外線照射下および暗所において図2に示すチタン酸ナノシート積層薄膜電極に対して定電流充放電試験を行ったところ、放電時(リチウム挿入反応時)には紫外線の照射の有無によって容量はほとんど変化しなかった。一方、充電時(リチウム脱離反応時)には紫外線照射下において暗所よりも大きな容量を示した。

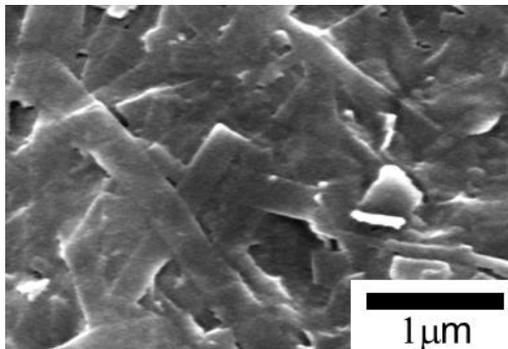


図2 チタン酸ナノシート積層薄膜の電子顕微鏡像

図3に、定電流で評価したチタン酸薄膜電極の充電曲線を示す。紫外線照射による容量増加の効果は電流密度が小さい方が大きく、低電流条件では5割程度もの容量の増加が観察された。

反応機構について詳細な検討を行った結果、紫外線照射によって通常の電気化学反応ではない不可逆な酸化反応が誘起されていることを明らかにした。電極表面における通常の電気化学的脱リチウム反応：

$\text{Li}_x\text{TiO}_2 \rightarrow x\text{Li}^+ + xe^- + \text{TiO}_2$
に加えて、紫外線照射下では

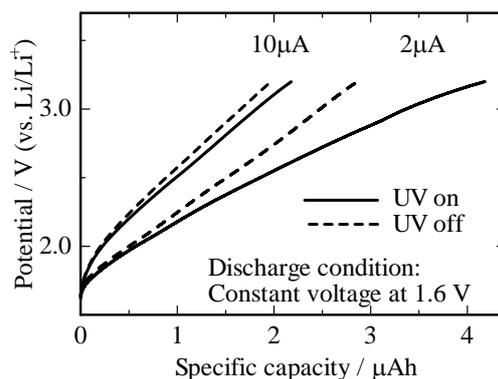
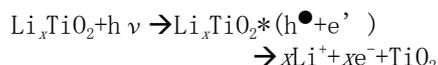


図3 紫外線照射下で試験したチタン酸ナノシート薄膜電極の充電曲線



のように表される酸化チタンの自己酸化反応を含む光電気化学反応が同時に起こっているものと推測される。

紫外線照射下および暗所において図4に示すような酸化チタン薄膜電極に対して定電流充放電試験を行ったところ、放電時(リチウム挿入反応時)には紫外線の照射の有無によって容量はほとんど変化しなかった。一方、充電時(リチウム脱離反応時)には紫外線照射下において暗所よりも僅かに大きな容量を示した。

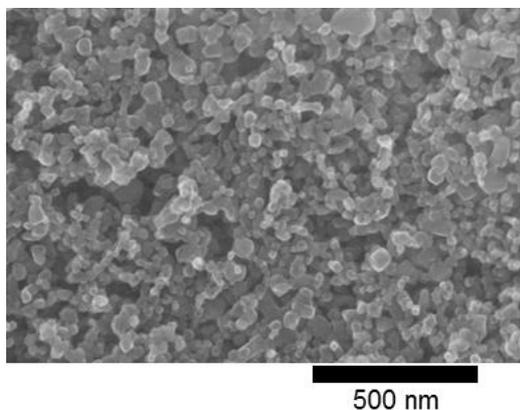


図4 アナターゼ型酸化チタン薄膜の電子顕微鏡像

充電時のみ紫外線を照射した場合の定電流充放電曲線を図5に示す。充電曲線は充電終端部においてのみ違いが見られた。またその直後の放電において容量の増加が見られたことは、実際に紫外線照射下においてより多くのLiが引き抜かれたことを示している。

反応機構について詳細な検討を行った結果、図6に示すように充電終端部にあたる比

較的高い電位において紫外線照射を行うことで反応抵抗の低下が観察された。チタン酸ナノシート薄膜電極において観察されたような光誘起反応は見られなかった。紫外線照射で励起されることで発現した光導電性によって、充電終端部において抵抗が小さくなり、容量が増加したものと予想される。

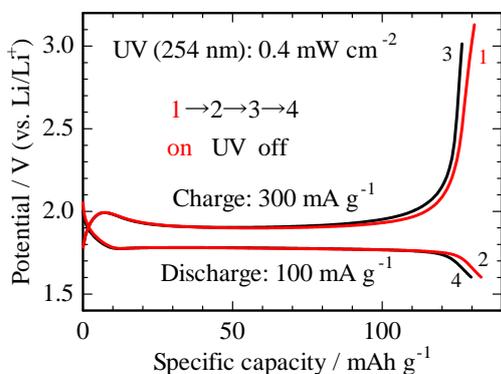


図5 紫外線照射下で試験した酸化チタン薄膜電極の充放電曲線

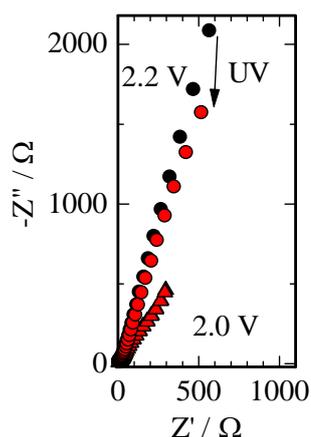


図6 種々の電位で試験した酸化チタン薄膜電極の電気化学インピーダンスプロット

以上のようにチタン酸化物をモデル材料とした検討によって、光照射を行うことで光伝導性または光電気化学反応によってリチウム電池電極特性が変化するという新奇な現象を観察するとともに、電極特性が高性能化しうることを示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

1. S. Suzuki and M. Miyayama, Lithium Intercalation Reaction into Titanium

Dioxide Thin Films under UV Irradiation, ECS Transactions, Accepted.

[学会発表] (計4件)

1. 鈴木真也、石川翔太朗、宮山 勝、紫外線照射下におけるチタン酸薄膜のリチウムインターカレーション特性、日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム、2011年9月
2. 鈴木真也、宮山 勝、紫外線照射下におけるチタン酸薄膜電極のリチウム脱離反応、日本セラミックス協会2012年年会、2012年3月
3. 鈴木真也、宮山 勝、紫外線照射下における酸化チタン系薄膜電極の電気化学的リチウム脱離反応、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム、2012年9月
4. Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, Lithium extraction reaction for the thin films of titanium dioxide under UV irradiation, 第6回日米合同電気化学会、2012年10月

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等
該当無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木真也 (SUZUKI SHINYA)

東京大学・先端科学技術研究センター・助教

研究者番号：70396927

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし