

酸化物の電気化学的 H^+ 吸蔵－放出とプロトン型二次電池への展開

(信大工) ○西田 大亮・清水 雅裕・新井 進

Electrochemical Protonation/Deprotonation of Oxides and Its Application to Proton-Based Rechargeable Batteries (*Department of Materials Chemistry, Shinshu University*)

○Daisuke Nishida, Masahiro Shimizu, Susumu Arai

We have considered proton (H^+) as a carrier ion. Owing to much higher ionic conductivity originated from Gröthuss mechanism, the use of proton as a charge carrier in rechargeable batteries expects to achieve rapid charge/discharge performance as well as high safety. However, the use of an aqueous electrolyte causes the issue regarding to irreversible H_2 or O_2 evolution reactions. To the best of authors' knowledge, the reports on the protonation of TiO_2 has been limited to anatase structure. In this work, we focused on the crystal structures of active materials related to the level of conduction band to avoid the irreversible reaction. In the citric-acid buffer solution, the higher reversibility for protonation/deprotonation was observed in rutile TiO_2 rather than anatase TiO_2 .

Keywords : Protonation, Oxides, Bandgap, Batteries

電気自動車などへの Li 二次電池の適用が進むなか、資源制約を受けない低コストかつ高性能な蓄電デバイスの開発が求められている。このような背景から我々は、プロトン (H^+) のキャリアイオンとしての可能性を検討している。 H^+ は他のイオンにはないグロータス機構により極めて高いイオン移動度を示すため、急速充放電特性と高い安全性とを兼ね備えた水系二次電池の構築が期待できる。ただし水系においては、 H_2 または O_2 発生などの副反応が誘発されることが課題である。これまでに、 TiO_2 の H^+ 吸蔵に関する電気化学活性が報告されてきたものの、anatase 型のみに限定される。本研究では、伝導帯準位に関連する結晶構造に着目し、rutile 型 TiO_2 の検討を行った。Anatase 型 TiO_2 に 1 M H_2SO_4 または 1 M CH_3COOH を適用した系では (Fig. 1a), H_2 発生が支配的であり、反応可逆率が 10%にも満たなかった。 H_2 発生にともなう電極界面での pH の局所的な増大により、 H_xTiO_2 から H^+ が引き抜かれた (中和反応が生じた) ためと推察される。pH 変動の小さいクエン酸緩衝溶液を適用した系では、可逆率の顕著な向上が認められたものの、 H^+ 付加の反応電位が負側にシフトする結果となった。他方、より浅い準位に伝導帯を有する rutile 型 TiO_2 は anatase 型よりも正側で H^+ 付加反応が進行しただけでなく、反応可逆率も改善された (Fig. 1b)。以上のことから伝導帯準位が電気化学的 H^+ 付加に極めて重要な因子であることが分かった。

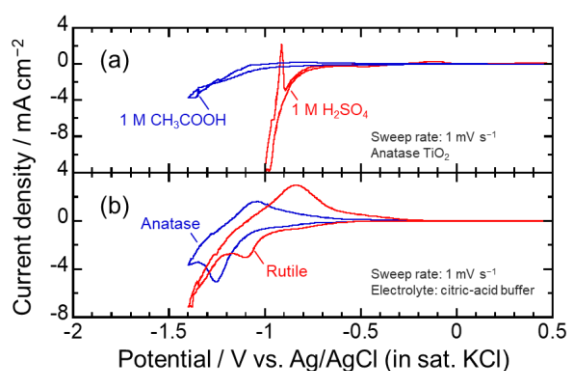


Fig. 1 Cyclic voltammograms of (a) a- TiO_2 electrodes in 1 M H_2SO_4 and 1 M CH_3COOH and (b) r- TiO_2 and a- TiO_2 electrodes in citric-acid buffer solution.