

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05306

研究課題名(和文) 正極材料として有機硫黄材料を用いた光充電可能な二次電池の開発

研究課題名(英文) Development of photo-chargeable secondary battery using organosulfur materials as cathode electrode materials

研究代表者

藤原 明比古 (Fujiwara, Akihiko)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：70272458

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：外部充電不要な小型電子機器が実現すれば、情報通信技術(ICT)やIoT機器の利便性、メンテナンス性が飛躍的に向上する。本研究では、外部電源がなくても使用可能な小型電子機器の実現に向け、光による充電機能を有する二次電池正極材料を開発し、光充電できる電池の作製を最終目標とした。その結果、(1)正極活物質の水溶液ではpH調整と帯電除去で高効率光酸化条件を決定した。(2)酸化還元反応がジスルフィド結合の結合・開裂で起こることを放射光分光実験で明らかにし、光酸化反応が起こることを紫外分光実験で確認した。(3)窓付きセルでは、光照射により電圧上昇率が高いことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光充電可能な電池が実現すれば、携帯情報通信機器の充電作業や充電頻度が軽減され、その利便性、メンテナンス性が飛躍的に向上する。これは、ICTやIoT社会に大きな波及効果をもたらす。本研究では、電池正極材料の充電反応に対応する酸化反応が、光照射で起こることを実験的に証明した。更に、電池への光照射により電圧上昇率向上を確認し、光充電可能な電池の原理検証をおこなった。これにより、光充電可能な電池の実現に向けた基盤を確立した。

研究成果の概要(英文)：The usability and maintainability of IoT devices will be dramatically improved, if electronic devices can be charged without electricity. In this research, aiming at the realization of photo-rechargeable secondary battery without an external power source, we have developed a cathode material that has a charging function by light, and the ultimate goal is to manufacture a battery that can be charged by light. As a result, (1) for the aqueous solution of the positive electrode active material, high-efficiency photo-oxidation conditions were determined by adjusting the pH and removing the charge. (2) It was clarified by synchrotron radiation X-ray absorption experiments that the redox reaction occurs by the formation and scission of disulfide bonds, and it was confirmed by ultraviolet spectroscopic experiments that the photo-oxidation reaction occurred. (3) It was clarified that light irradiation enhance the voltage boost rate.

研究分野：物質科学

キーワード：二次電池 リチウムイオン電池 有機硫黄ポリマー 正極活物質 光酸化 充電 光充電

1. 研究開始当初の背景

これまで、二次電池の電極活物質における学術的探求は、高容量化、反応速度の向上、サイクル特性の向上が主な対象であった。他方、充電不要な二次電池の実現という新機能付与のニーズがある。それまで、光充電可能な電子機器は、既成の太陽電池と二次電池やキャパシターを組み合わせたもので、懐中電灯などの嵩高い物か、腕時計などの電力消費量が少ないものに限られ、機器サイズの微小化が二次電池の高容量化のいずれかを犠牲にしている。研究段階では、光発電と蓄電の機能集積や一体化が試みられているが、効率が低いために実用化には至っていない(Nat. Commun. 6 (2015) 8103)。高容量の蓄電能力を持つ二次電池を光で直接充電できれば、これらの問題が解決できる。太陽電池に匹敵する発電機能と高容量の蓄電能力を単一材料で実現することは、材料の多機能化という学術的に重要なアプローチであり、エネルギー関連化学分野において、新しい展開を切り拓くものである。

発電、蓄電の素過程である電子の授受は化学的には酸化還元反応に帰着できる。これらの酸化還元反応は、電気化学反応、光化学反応などの分野で、興味ある現象(反応)に注目して詳細に調べられてきた。一方で、材料の多機能化を目的として、一つの材料の複合環境下、すなわち、電場印加(電気化学反応)や光照射(光化学反応)状態での酸化還元反応について、素過程の理解とその応用例は多くない。

2. 研究の目的

本研究の最終目的は、外部電源がなくても使用可能な小型電子機器の実現に向け、光による充電機能を有する二次電池正極材料を開発し、光充電できる電池を作製することである。具体的には、ジチオピウレット(DTB, $\text{HN}(\text{C}(\text{S})\text{NH}_2)_2$)をベースとした有機硫黄材料のジスルフィド結合(S-S結合)の電気化学的充放電(酸化還元)、光充電(酸化)(図1)について放射光(SR)分光、紫外光(UV)吸収分光、電気化学測定を駆使し、

- (1) 高効率光酸化条件の決定
- (2) 酸化還元学反応の機構解明
- (3) 光充電の作製

の3項目を実施することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 高効率光酸化条件の決定

光酸化によるS-S結合形成条件の探索には、基本構造を有するDTBの水溶液を用いた。S-S結合の光形成(光酸化)は、物質や環境に依存するが、 $\text{pH} \approx 4.5$ で効率が高いという報告がある(J. Phys. Chem. A 114 (2010) 12010.)。また、孤立溶液で光酸化を行う場合、帯電効果により反応速度が低下することが推測される。このため、DTB溶液におけるpHの最適化や外部回路への接続による電荷除去で、高速光酸化条件を決定した。

(2) 酸化還元学反応の機構解明

電極活物質のDTBに対して、電気化学的酸化還元の反応過程を放射光吸収分光で測定し、硫黄Sの価数変化、S-S結合形成や配位状態を明らかにした。放射光吸収分光は、大型放射光施設SPring-8の軟X線吸収分光用実験ステーション(BL27SU)で実施した。また、光照射による酸化反応は、DTB(還元状態)と化学的に合成されたDTB酸化体(酸化状態)の紫外光吸収分光スペクトルをリファレンスとし、光照射による変化を調べた。

(3) 光充電の作製

正極と負極の反応面が石英窓に面した窓付き電池セルを使用した。窓に電極活物質が密着すると電気化学反応が起きないため、スペーサーを挿入し、電解液の経路を確保して電気化学反応及びその光照射効果を調べた。

4. 研究成果

(1) 高効率光酸化条件の決定

光酸化によるS-S結合形成条件の探索には、有機硫黄ポリマー正極物質の基本骨格となるDTBを用い、DTB水溶液で実験を行った。光酸化によるS-S結合形成の確認は紫外光吸収測定で行った。S-S結合の形成はpHに敏感であることが知られていることから、pH依存性を調べたところ、DTBの孤立水溶液では、pH 4.5付近で最も効率が高いことが明らかになった。ただし、孤立溶液で光酸化を行う場合、帯電効果により反応速度が低下することが推測される。このため、DTB溶液を外部回路へ接続することで、帯電除去を行い、その効果を調べたところ、帯電除去により、光酸化効率が向上することが明らかになった。帯電除去条件下では、光酸化反応はpH 3.1付近で最も効率が高く、反応時定数約360分を達成するに至った(図2)。この結果、pH最適化と帯

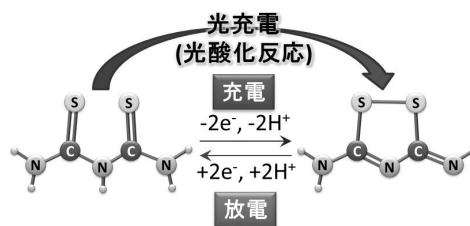


図1. ジチオピウレット(DTB)をモデルにしたジスルフィド結合(S-S結合)の形成・開裂(酸化・還元)と光充電の概念図。

電除去を行わない場合に比べ、DTB 光酸化の 14 倍もの効率化に成功した。

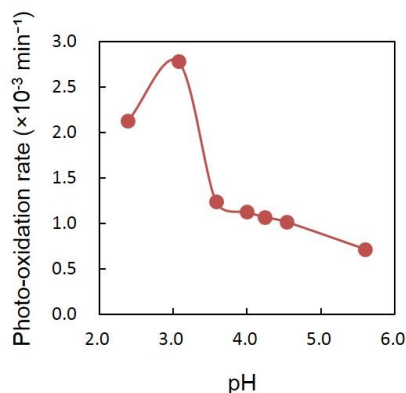


図 2 . 帯電除去環境下での光酸化効率の pH 依存性 .

(2) 酸化還元反応の機構解明

放射光軟 X 線吸収分光では、酸化還元反応によるジスルフィド結合の結合・開裂を確認した (図 3) 紫外可視分光では、酸化還元状態の違いによるスペクトルの違いを確認し (図 4(a)) 光照射により、還元状態から酸化状態に光酸化することを確認した (図 4(b)) 。

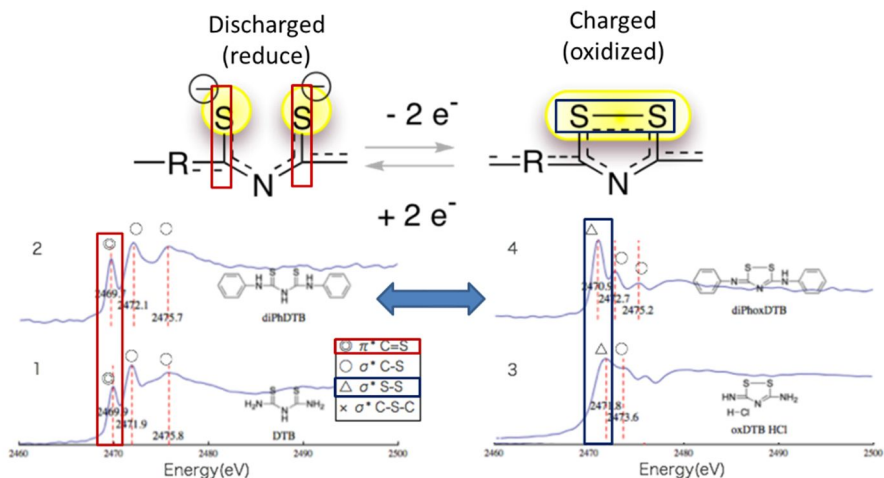


図 3 . 酸化還元状態での放射光軟 X 線吸収分光実験結果 .

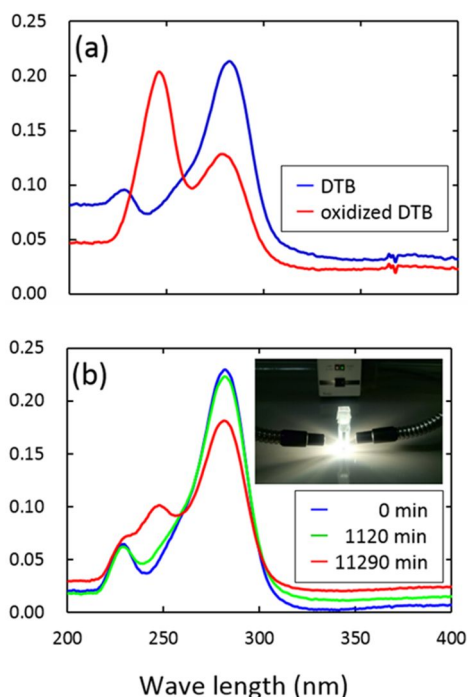


図 4 . (a)還元状態 (赤線) と酸化状態 (青) の紫外光吸収分光スペクトル . (b)還元状態への光照射効果 . 還元状態の強度が減少し、酸化状態の強度が増加している .

(3) 光充電の作製

窓付きセルを用いて正極に直接照射することで、照射しない場合に比べ、セルの電圧上昇率が高いことを明らかにした(図5)。

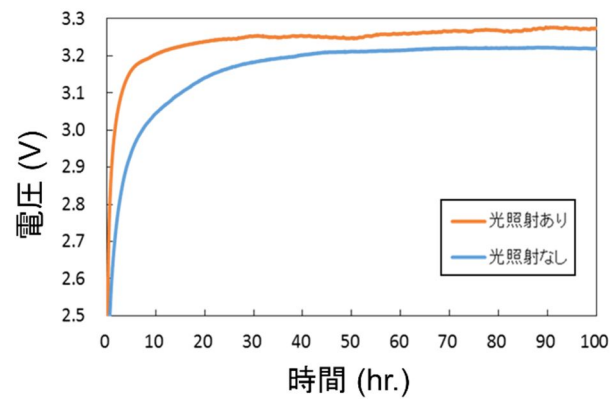


図5. 窓付き電池の放電後の電圧上昇の照射有無の比較.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H. Shingu, H. Uemachi, A. Fujiwara	4. 巻 625
2. 論文標題 Photo-oxidation of an organosulfur for photo-charging of lithium-ion batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.	6. 最初と最後の頁 012020-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1757-899X/625/1/012020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 H. Uemachi, Y. Tamenori, T. Itono, T. Masuda, T. Shimoda, A. Fujiwara	4. 巻 281
2. 論文標題 X-ray absorption near edge structure analysis of the charge-discharge mechanisms of dithiobiuret polymer used as a high-capacity cathode material for lithium-ion batteries	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 99 - 108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.electacta.2018.05.137	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 A. Fujiwara
2. 発表標題 Development of Materials and Device for Sustainable Energy in ICT and IoT Society
3. 学会等名 The 4th International Conference on Materials Engineering and Nano Sciences（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Shingu, H. Uemachi, A. Fujiwara
2. 発表標題 Photo-oxidation of an organosulfur for photo-charging of lithium-ion batteries
3. 学会等名 The 3rd International Conference on Materials Engineering and Nano Sciences (ICMENS 2019)（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

関西学院大学理工学部先進エネルギーナノ工学科藤原明比古研究室ホームページ
<http://www.kg-nanotech.jp/fujiwara/>
イノベーション・ジャパン2019「電源不要! 光で二次電池を充電する。」
<https://www.jst.go.jp/tt/fair/ij2019/exhibitor/jss20190148.html>
国際フロンティア産業メッセ2019「電源不要! 光で二次電池を充電する。」
<http://www.kobemesse-archive.com/2019/exhibit/9720>
関西学院大学理工学部先進エネルギーナノ工学科藤原明比古研究室ホームページ
<http://www.kg-nanotech.jp/fujiwara/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------