

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02808

研究課題名（和文）光/化学エネルギー変換に基づく光イオニクスデバイスの創成

研究課題名（英文）Research on photoelectrochemical energy storage devices

研究代表者

平山 雅章（Hirayama, Masaaki）

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：30531165

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：光/化学エネルギー変換によるエネルギー貯蔵（充電）と化学/電気エネルギー変換によるエネルギー放出（放電）を単一デバイスで動作させることを目指して、全固体光イオニクスデバイスを薄膜合成法により構築した。光電気化学測定および界面構造解析から、光照射によりn型半導体正極からリチウムが脱離することで充電できることを実証した。さらに、光照射で懸念される分解反応も生じず、極めて可逆的に光充電と放電反応が進行した。固体電解質を用いた全固体デバイス化することで、光イオニクス現象をエネルギー貯蔵に利用できる可能性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光イオニクス現象の基礎学理を半導体界面科学（光励起、電荷移動、イオン拡散）から構築できたものと考え、固体イオニクスの新領域開拓としての学術的意義が高い。光/化学エネルギーの直接変換による蓄電が可能となれば、「蓄電池は電力によって充電される」という常識を覆す新しい電池の誕生が期待できる。社会的な意義としては、エネルギーハーベスティング技術へ展開があり、半導体集積回路と同一基板上に自立電源としての光蓄電デバイスを組み込むことで、IoTデバイスを超小型化させることで、Society 5.0（超スマート社会）の実現に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：All-solid-state photoionic devices have been constructed by thin-film synthesis methods, aiming to operate energy storage by photo/chemical energy conversion (charging) and energy release by chemical/electrical energy conversion (discharging) in a single device. Photoelectrochemical measurements and interfacial structure analysis have successfully demonstrated that lithium desorption (charge) from a n-type semiconductor cathode proceed under photo irradiation. Furthermore, the photocharging and discharging reactions have been highly reversible without the decomposition reaction caused by photoirradiation. Our findings have clarified the possibility of the photoionics phenomena for energy storage devices by making an all-solid-state device using a solid electrolyte.

研究分野：固体化学，電気化学

キーワード：光電気化学材料 インターカレーション 全固体電池 リチウムイオン電池

1. 研究開始当初の背景

半導体電極を用いる光/化学エネルギー変換は、クリーンで省エネルギーな発電（太陽電池）や物質合成（人工光合成）の原理として、盛んに研究開発されている。一方、電気エネルギーの貯蔵には、太陽電池/蓄電池、光合成装置/燃料電池など化学/電気エネルギー変換デバイスとの併用を要する。小型化の観点から、単一電極で光/化学エネルギー変換と化学/電気エネルギー変換を実現する原理と物質の開拓が必要である。高エネルギー密度型蓄電池であるリチウムイオン電池は固体内でのイオン貯蔵放出反応（インターカレーション）で動作する。インターカレーションを光/化学エネルギー変換で起こし、蓄電する試みは1980年代に提案されているが、光励起キャリアに起因する光腐食（電極溶出）や電解液成分の分解などの副反応に起因する劣化が課題となり、十分な蓄電特性が得られず、反応解析も光電気化学的な手法にとどまっていた。おり、反応原理の検証はもとより、貯蔵されるイオンの量さえ明らかでない。光イオニクス現象開拓の鍵は「光電気化学反応場で安定な電極/電解質界面の構築」にあると考えられる。無機固体電解質は、液体電解質と比べて電気化学的に安定な電位域（電位窓）が広く、可動イオン以外の電極構成元素が移動できない。液体電解質と比べて副反応の抑制が期待されるが、光イオニクス現象の報告事例はほぼない。固体固体界面における光イオニクス現象を実証したうえで、反応機構解析と物質開拓に取り組む必要があった。

2. 研究の目的

電気化学安定性に優れる固体電解質を用いて全固体型デバイスを構築し、固体固体界面での光イオニクス現象を開拓する。さらに、光イオニクス現象の支配因子を界面構造解析から明らかにすることで、発電および蓄電機能を兼ね備えた物質探索に展開する。

- [1]** 全固体型光蓄電デバイスの構築と評価: 透明基板上に n 型酸化物半導体エピタキシャル膜正極と酸化物固体電解質を積層した薄膜電池を構築する。正極の光電気化学リチウム脱離を確認したうえで、全固体型では光照射による電極劣化が抑制され、可逆的な充放電が進行することを実証する。
- [2]** 電極/固体電解質界面における光イオニクス現象解析: 分光測定、電気化学測定などから界面でのエネルギー準位図を作成し、光電気化学反応電位や光充電容量との相関を明らかにする。放射光 X 線回折から光電気化学界面の構造変化をその場観察し、構造と光イオニクス活性の相関を解明する。
- [3]** 光イオニクス物質開拓: 光照射でリチウムイオンが構造内から脱離する n 型半導体の報告例はほぼなく、材料選択性に乏しい。遷移金属種と結晶構造を探索することで、新たな光イオニクス物質を見いだす。

3. 研究の方法

光インターカレーションには、光励起、電荷分離、電荷移動、イオン拡散などの素過程が存在する。反応実現には、バンドギャップ、フェルミ準位、伝導帯/価電子帯準位、インターカレーション電位などの条件を同時に満たす必要があると考えられる。インターカレーション電極/電解質界面の結晶構造、電子構造の解析例はほぼなく、光照射下の現象理解に限界があった。この観点から、以下の項目を推し進めることで、目的達成を狙った。

(i) 電極/電解質界面の構築: パルスレーザー堆積法で光イオニクス正極のエピタキシャル膜を合成、スパッタリング法で固体電解質膜および負極膜を積層して薄膜デバイスを構築した。主に液系で光電気化学活性が知られている anatase 型 TiO_2 を正極として、 Li_3PO_4 電解質と Li 金属負極を積層した。エピタキシャル成長は X 線回折（結晶性、配向）と X 線反射率（膜厚、平滑性）で確認された。

(ii) 光電気化学特性評価: Ar グローブボックス中または真空下で疑似太陽光光源を用いた光電気化学測定（リニアスイープボルタンメトリー、定電流定電圧充放電）で光電流を評価した。光照射で生じる熱の影響を分離した高感度測定が必要になると予想されるため、Ar グローブボックス中には光源、ロックインアンプ、光チョップを用いた光学系を構築した。

(iii) 固固界面構造の評価手法確立: 光イオニクス現象では光励起、電荷分離、電荷移動、イオン拡散などの素過程が存在する。バンドギャップ E_g 、フェルミ準位 E_F 、伝導帯/価電子帯準位 E_c/E_v 、フラットバンド電位 E_{fb} 、リチウム脱挿入電位 $E_{LMO/MO}$ の大小関係が一定条件を満たすことで反応が進行すると予想される。吸収・光電子分光測定から E_g 、 E_c/E_v を、容量測定（Mott-Schottky プロット）から E_{fb} 、キャリア種を決定し、エネルギー準位図を作成した。構造変化の観点から、光電気化学活性を実証するために、in situ 放射光 X 線回折測定を実施した。

(iv) 光イオニクス活性発現条件の解明: 光電気化学特性、エネルギー準位図、結晶構造変化の実測結果を基にして、固固界面における光イオニクス活性（光充電の可否、容量、変換効率）に関わる因子を抽出し、光イオニクス現象の機構を解析した。

(v) 光イオニクス物質開拓: 様々な酸化物材料の薄膜電極を作製し、光充電可能な n 型酸化物半導体を探索した。

4. 研究成果

[1] 全固体型光蓄電デバイスの構築と評価

半導体光電極/固体電解質界面で光電気化学反応が生じるには、透明基板を用いて照射光を固体固体界面に到達させる必要がある。さらに界面での結晶構造変化を解析するためには、電極材料を特定方位に配向させて回折強度を高めることが有効である。これらを満たすために、本研究で用いる半導体光電極 Li_xTiO_2 に対して、十分にバンドギャップが大きく、比較的小さな格子ミスフィットを有する LaSrAlO_4 を基板に選定した。パルスレーザー堆積法の合成条件（レーザーエネルギー、基板温度など）を探索した結果、 $\text{LaSrAlO}_4(001)$ 基板の上に集電体膜として $\text{CaRuO}_3(001)$ を導入することで、*anatase* 型 TiO_2 膜を(001)配向させることに成功した（図1）。可視紫外吸収分光から、作製した TiO_2 膜の光学的バンドギャップは 3.39 eV と LaSrAlO_4 基板 (4.86 eV) よりも十分小さく、光電気化学活性の波長依存性を解析可能な半導体光電極であることが分かった（図2）。

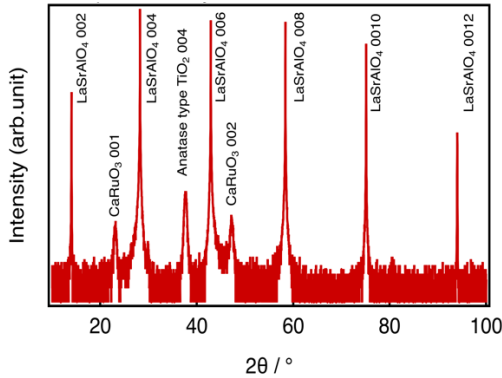


図1. 基板面直方向で測定した $\text{TiO}_2/\text{CaRuO}_3/\text{LaSrAlO}_4(001)$ 試料の X 線回折図形。

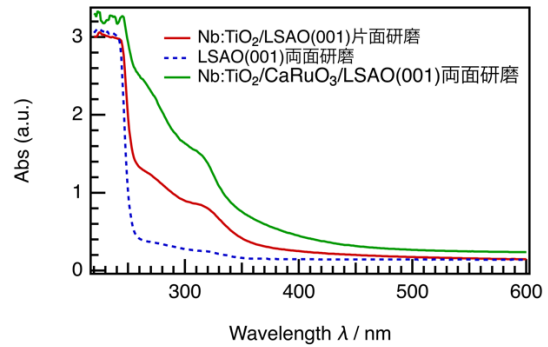


図2. $\text{TiO}_2/\text{CaRuO}_3/\text{LaSrAlO}_4(001)$ 試料の可視紫外近赤外吸収分光スペクトル。

TiO_2 膜上にさらに Li_3PO_4 電解質と Li 金属負極を積層することで薄膜型全固体電池を作製した（図3）。定電流定電圧充放電測定から *anatase* 型 TiO_2 への可逆的なりチウム脱挿入反応の進行を確認し、70 サイクルでほとんど容量減少を示さなかった。一方、 Li_xTiO_2 はリチウムイオン導電性に乏しいことに由来した反応抵抗が大きく、低い入出力特性を示した。

作製した薄膜電池の光電気化学特性評価のため、専用のガス循環精製装置付ページ式グローブボックスを導入し、光源、ロックインアンプ、光チョップを用いた光学系を構築した。なお、構築した光学系において光源-試料間距離は 100 mm であり、光照射・非照射時の試料表面温度の差は 1 K 程度であり、昇温によるリチウム脱挿入反応の促進は容量増加の要因とはならない。この条件において、作製した薄膜型全固体電池の充電時に紫外光照射すると充電容量が 30% 程度増加した。その後の非照射下放電でも同程度容量が増加したことから、光照射で増加した容量は可逆的に取り出せることがわかった。さらに、充電時に光照射を繰り返した場合においても、非照射下でのサイクルと同様に優れた可逆性を示した。光照射により可逆的に充放電容量容量が増加したことから、副反応ではなく、光リチウム脱離反応に由来すると考えられた。



図3 作製した薄膜型全固体電池の概略図。

[2] 電極/固体電解質界面における光イオニクス現象解析

光照射により *anatase* 型 TiO_2 電極の充電容量が増加する要因を詳細に調べた。定電流定電圧充電を非照射で実施し、充電電流が減衰したのちに光照射した際の電流応答を測定した。定電圧を 2.0 V から 4.5 V まで変化させたところ、 2.5 V 以上の電圧で光応答が現れ、電圧が高くなるにつれて電流値が増加した（図4）。Mott-Schottky プロットから、 TiO_2 電極は *n* 型半導体特性を示し、フラットバンド電位は 2.2 V と見積もられた。これより TiO_2 電極界面には 2.2 V 以下では蓄積層、 2.2 V 以上では空乏層が形成される。空乏層が形成時において、マイナーキャリアである正孔は電位勾配

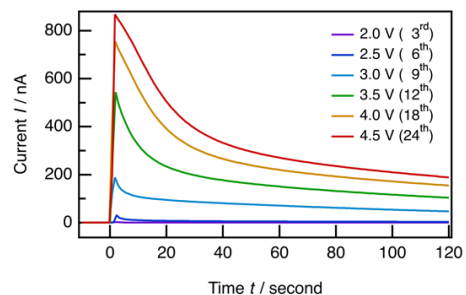


図4 光照射直後の電流応答の電池電圧依存性。非照射充電電流が減衰後に測定。

により電極/電解質界面に移動する。Li_xTiO₂ 電極のバンドギャップはおおよそ 3 V 以上であることから、界面に到達した正孔は 5.2 V のエネルギー準位に存在する。したがって高電位の正孔が低電位の準位へと電荷移動し、酸化反応が進行したと考えられる。電池電圧が高くなるにつれて TiO₂ 電極の価電子帯準位も深くなり、空乏層勾配が大きくなる。正孔と電子の再結合が起こりにくくなることで、高電圧時に酸化電流が増加したと説明できる。以上より、界面のエネルギー準位に基づく解析からも、光照射で生じた正孔が酸化電流（充電容量）の増加に関与していることが確かめられた。

光照射時における容量増加がリチウム脱離と対応することを実験的に検証するために、*in situ* 放射光 X 線回折測定で TiO₂ 電極の結晶構造変化を調べた。測定には X 線透過型の真空セルを構築し、充放電や光電気化学がグローブボックス内での測定時と同じ挙動を示すことを予め確認した。回折測定を 004 反射で実施した結果、Li-poor 相である α-Li_xTiO₂ と Li-rich 相である β-Li_xTiO₂ との間での相転移が観測された。非照射時、照射時ともに充電後期は α-Li_xTiO₂ の反射のみが観測され、リチウム脱離とともにピーク位置が高角側に移動し、ピーク強度が増大した。充電容量が増加した光照射充電時において、004 反射強度はより大きく増加した。光照射時により多くのリチウムが構造内から脱離されたことを示す。従って、光照射時に α-Li_xTiO₂ 相のリチウム脱離反応がより進行することで充電容量が増加することを構造変化から実証することができた。

非照射下の充電でリチウムが完全に構造内から引き抜けないことは、反応抵抗が大きいこととも対応する。理由としては、リチウム量が小さくなるとともにイオン導電性が低下すること、*anatase* 構造内でリチウムの一部は強固な結合を形成すること、空乏層形成によるショットキー障壁で電子授受が抑制されることが考えられる。非照射時充電上限を 3.0 V から 6.5 V まで増加させると、上限電圧が高くなるにつれて、放電容量が増加し、過電圧を大きくすることでもリチウム脱離反応がより進むことが確認された。その一方で、6.5 V で充電した場合においても容量増加は、光照射充電時と比較してわずかであり、電荷移動キャリアとして正孔を用いることが重要であることを明らかにした。以上より、*n* 型半導体電極においては光照射により、高電位にある正孔が空乏層内を移動し、電極界面で Ti³⁺の酸化に消費されることで、リチウム脱離反応が進行することを明らかにした。

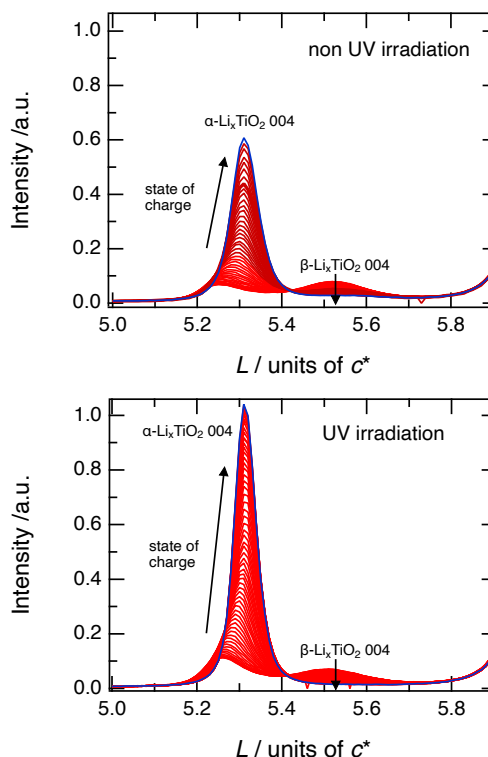


図 5 紫外光照射および非照射下での充電時における TiO₂ 004 反射の X 線回折図形変化。

[3] 光イオニクス物質開拓

項目【2】から *n* 型半導体正極において、光照射で電荷分離した正孔が界面でリチウム脱離反応に消費されることで、光充電できることが分かった。これよりフラットバンド電位よりもリチウム脱挿入電位が十分高い *n* 型半導体は光イオニクス材料の候補となる。反応電位の観点からは酸化物が有望であり、具体的には WO₃, Fe₂O₃, α-MoO₃ などが挙げられる。さらに、共有結合骨格を有し、反応電位が高いポリアニオン物質も期待できる。一方で、光活性に優れる *n* 型半導体の組成や結晶構造は限られている。光イオニクス物質の展開として、*n* 型半導体で生成した正孔を受け取ることで、リチウム脱離反応が進行するのであれば、機能分離により物質探索の幅を広げることができる。本研究では、酸化物 *n* 型半導体上に Li-P-O 系酸化物を堆積すると、光照射時に充電容量が得られ、放電時に可逆的な容量が現れることを見いだした。Li-P-O 系酸化物電極がリチウム脱挿入活性に乏しく、非照射下で 5 V 以上まで充電しても充放電容量はほとんどなかった。さらに、光充電・暗放電反応を繰り返しても、Li-P-O 系酸化物電極は容量減少せず、可逆的な充放電反応が可能であったことから、分解反応ではなく、リチウム脱挿入反応が生じている可能性がある。配向結晶膜ではないことから、*in situ* X 線回折でリチウム脱挿入を実証することはできなかった。今後 *in situ* 分光測定などで電子状態の可逆変化を追跡する必要があるものの、非照射下での電子移動に基づくリチウム脱挿入活性は低い物質においても、光照射では活性を示すことが期待できる。耐電圧に優れた全固体系を光イオニクスデバイスに用いることで、既存蓄電池用の設計にとらわれない材料設計の可能性を明らかにできた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 清水 啓佑, 引間 和浩, 木内 久雄, 日沼 洋陽, 鈴木 耕太, 平山 雅章, 松原 英一郎, 菅野 了次
2. 発表標題 Operando HAXPESを用いた全固体薄膜電池のバンド構造解析
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉本 将隆, 鈴木 耕太, 田村 和久, 菅野 了次, 平山 雅章
2. 発表標題 Anatase型TiO ₂ エピタキシャル膜電極反応のin situ表面X線回折測定によるその場観察
3. 学会等名 電気化学会第89回大会（web開催）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次
2. 発表標題 リチウム電池モデル界面の構築と解析
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉本 将隆, 平山 雅章, 寺島 雅弘, 鈴木 耕太, 菅野 了次
2. 発表標題 Anatase型TiO ₂ エピタキシャル膜電極/固体電解質モデル界面におけるリチウム光脱離反応
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋季第169回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 耕太郎, 伊藤広貴, 松井 直喜, 鈴木 耕太, 佐々木 俊介, 菅野 了次, 平山 雅章
2. 発表標題 RFスパッタリング法によるLiCoO ₂ 配向膜の合成と電気化学特性評価
3. 学会等名 電気化学会第89回大会 (web開催)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉本将隆, 平山雅章, 鈴木耕太, 菅野了次
2. 発表標題 Anatase型TiO ₂ エピタキシャル膜正極を用いたLi脱挿入時の界面構造変化解析
3. 学会等名 電気化学会2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masataka Yoshimoto, Masaaki Hirayama, Yuhei Horisawa, Kota Suzuki, Ryoji Kanno
2. 発表標題 Photoelectrochemical lithium desertion from anatase-type Li _x TiO ₂ at interface with Li ₃ P0 ₄
3. 学会等名 PACIFICHEM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉本将隆, 平山雅章, 鈴木耕太, 菅野了次
2. 発表標題 Anatase型TiO ₂ エピタキシャル膜電極/固体電解質モデル界面の構築とリチウム脱挿入反応解析
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉本将隆, 堀澤侑平, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次
2. 発表標題 Anatase型酸化チタン電極を用いた全固体光蓄電デバイスの作製と評価
3. 学会等名 電気化学会第38回夏の学校
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉本将隆, 堀澤侑平, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次
2. 発表標題 Anatase型酸化チタン電極を用いた全固体光蓄電デバイスの作製と評価
3. 学会等名 新学術領域「機能コアの材料科学」第1回若手の会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉本将隆, 堀澤侑平, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次
2. 発表標題 Anatase型TiO ₂ 電極/固体電解質界面における光照射時のリチウム脱挿入反応
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉本将隆, 堀澤侑平, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次
2. 発表標題 Anatase型TiO ₂ 電極/固体電解質界面における光照射時のリチウム脱挿入反応
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京工業大学 平山雅章研究室
<http://www.hirayama-cap.mac.titech.ac.jp>

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
---------	---------