

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22460

研究課題名（和文）光充電が可能な蓄電池の開発に向けたスピネル型酸化物正極設計の基盤構築

研究課題名（英文）Establishing design guidelines for spinel-oxide cathodes toward photo-rechargeable batteries

研究代表者

下川 航平（Shimokawa, Kohei）

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：30876719

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、光で充電可能な蓄電池（以下、光蓄電池）の構築に向けて、スピネル型酸化物正極を用いた実行可能性の検討を行った。得られた成果の一例として、光触媒と電子アクセプタを用いた半電池のセットアップにおいて、光照射によるリチウムマンガン酸化物（LiMn₂O₄）からのリチウム脱離反応（充電に対応）の駆動を実証した。さらに、光充電の安定性を向上する新規組成の材料開発にも成功しており、今後の研究に向けた基盤を構築することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能社会の実現に向けて、再生可能エネルギーである太陽光の有効利用は重要な課題の一つである。太陽光発電では光を電気に変換可能であるが、エネルギーを蓄えるためには蓄電池との接続が必要になる。本研究は、光による「発電」とその「蓄電」を融合したデバイスである光蓄電池の開発に向けた学術・技術基盤を構築するものであり、また将来的に開発に成功すれば社会的にも大きなインパクトを与える意義深い成果である。

研究成果の概要（英文）：In this work, we have investigated the feasibility of photo-rechargeable batteries (PRBs) with spinel-oxide cathode materials. Li extraction from spinel LiMn₂O₄ under illumination was demonstrated in a half-cell setup utilizing a photocatalyst and electron acceptor. Furthermore, the stability in photo-charging increased by changing the composition of spinel cathode materials. We have therefore succeeded to provide a fundamental guideline for developing PRBs.

研究分野：材料工学

キーワード：光蓄電池 スピネル型酸化物 正極材料 光電気化学 結晶構造設計

1. 研究開始当初の背景

持続可能社会の実現に向けて、再生可能エネルギーである太陽光の有効利用が求められている。太陽光発電は光を電気に変換することができるものの、その安定利用のためには蓄電池と組み合わせる必要がある。そのような背景から、光発電と蓄電を融合した「光で充電できる蓄電池（以下、光蓄電池）」への関心が近年高まっている^[1-4]。光蓄電池の一例を図 1 に模式図として示す。従来の蓄電池の電極材料に加えて、光触媒や色素などの光を吸収する材料をデバイス内に組み込むことにより、照射下での電子励起を利用して電極材料の充電反応を駆動するメカニズムである。蓄電池で利用されるインターカレーション型の電極材料では、充放電に伴ってキャリアイオン（リチウムイオン電池では Li^+ ）の挿入・脱離反応が生じる。正極材料の場合は充電時に Li^+ の脱離が生じ、一方で負極材料では Li^+ 挿入が進行する。光蓄電池の実現に向けては、電子励起を利用した電極材料の充電反応を高効率・高安定的に行う必要があるが、その開発は難航している。また以前の報告では蓄電を担う電極材料として、ポリアニリン^[1]、 TiO_2 ^[2]、 LiFePO_4 ^[3]、 V_2O_5 ^[4]などが検討されているものの、高電位（Li 基準で 4 V 級）の正極材料の利用は依然として未開拓であり、その光充電の実行可能性の評価や照射下での充放電挙動の理解に向けた基礎学理の構築が求められている。

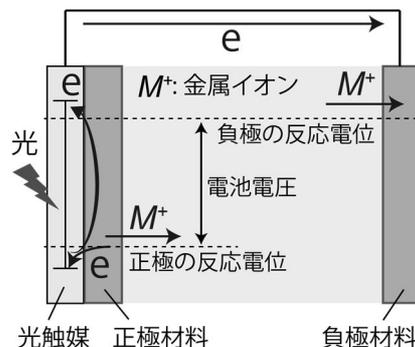


図 1. 光蓄電池の模式図

2. 研究の目的

本研究では、高電位の正極材料の有力候補であるスピネル型酸化物（ LiMn_2O_4 など）に着目し、光充電を実現するための技術基盤の構築とその性能向上に向けた基礎的理解を得ることを目的とした。 LiMn_2O_4 を基軸とするスピネル型酸化物正極は、高電位が期待できるだけでなく、遷移金属に Mn を利用するため Co 系材料と比較して資源や価格の観点で優れていること、さらに材料設計の自由度が大きく電池系に合わせてその結晶構造を最適化することができる点で魅力的な材料群である。一方で、光蓄電池の構築に向けては正極材料だけでなく他の構成材料についても考慮する必要がある。光蓄電池に適した負極材料は確立されていないため、本研究では負極材料の代わりに電子アクセプタを電解液に溶解させることで、光蓄電池の半電池（ハーフセル）として正極材料の光充電を試みた。また、高電位の正極材料を光充電するための電解液の選択についても検討を行った。 LiMn_2O_4 を用いた長時間の光充電試験では材料劣化が示唆されたため、スピネル型構造の安定性向上を目指した元素置換を行い、充放電性能を比較することで光充電の安定性を向上する正極材料設計の基盤構築を目指した。

3. 研究の方法

スピネル型酸化物 LiMn_2O_4 のナノ粒子は Solution combustion method^[5] で合成した。得られた粉末試料をさらに熱処理することにより、不純物の低減および結晶性の向上を図った。X 線回折 (XRD) 測定（およびリートベルト解析）、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、ナノ粒子トラッキング解析 (NTA) 等により、熱処理後の試料のキャラクタリゼーションを行うことで、最適な熱処理温度を決定した。電解液には、 LiTFSa (TFSa: bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) の水系電解液に着目した。TFSa は熱的・電気化学的に安定性が高いアニオンであり、正極材料の評価を行う上で適している。また、光蓄電池は従来型の電池と異なり、光を電極に照射するため、電解液の溶媒にも光や熱に対する耐久性が求められる。そのため、リチウムイオン電池で用いられる有機溶媒よりも、水系の電解液に優位性があると考えられる。しかし、希薄な水系溶液では高電位の LiMn_2O_4 の充放電を安定的に行うことは困難であるため、濃厚電解液^[6]に着目した。濃度が異なる $\text{LiTFSa}/\text{H}_2\text{O}$ 電解液を用意して、ハイスループット装置を用いて電位窓の濃度依存性を調査することにより、 LiMn_2O_4 の光充電に使用可能な電解液濃度を推定した。この濃厚電解液を用いて LiMn_2O_4 のサイクリックボルタメトリ (CV) 試験を行うことにより、 LiMn_2O_4 の可逆的な（従来の電氣的な）充放電が実行可能であることを確認した。次に、光充電の実行可能性を調査するため、 TiO_2 と LiMn_2O_4 を混合した合剤電極を作成し、電子アクセプタを溶解させた高濃度 $\text{LiTFSa}/\text{H}_2\text{O}$ 電解液中で合剤電極に照射した際の開回路電圧 (OCP) をモニターした。その後、 LiMn_2O_4 の充電量を測定するために、電子アクセプタを含まない高濃度 $\text{LiTFSa}/\text{H}_2\text{O}$ 電解液中で定電流放電試験を行った。また、照射後の材料に対して XRD 測定や X 線吸収分光 (XAS) 測定を行うことにより、スピネル型酸化物の結晶構造および Mn の価数変化を分析した。さらに、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析により Li 脱離量を測定し、それと得られた放電容量を比較することで充放電反応の可逆性を評価した。 LiMn_2O_4 の元素置換を行った材料に関しても同様の実験を行い、光充電の安定性を議論した。

4. 研究成果

LiMn₂O₄ と TiO₂ を混合した合剤電極に対して紫外線を含む白色光を照射した際の OCP の変化を図 2a に示す。ここで、電解液には電子アクセプタを含む高濃度 LiTFSA/H₂O 溶液を用いた。励起された電子を電子アクセプタが消費することにより、残ったホールが LiMn₂O₄ の充電を駆動することが期待される。得られた OCP の経時変化を見ると、光照射により電位が顕著に上昇していることがわかる。また、Ag/AgCl 参照電極基準で約 1 V において、電位変化がゆるやかになる挙動が得られた。Ag/AgCl 基準で 1 V という電位は、LiMn₂O₄ からの Li 脱離反応（充電に対応）の電位と一致しており、光照射による充電反応の進行を示唆する。また光照射を停止すると電位変化も止まり一定の値を維持することも、光照射による Li 脱離反応の駆動を裏付ける結果である。光照射時間を 30 分、60 分、120 分とした 3 つの試料を作製し、電子アクセプタを含まない電解液に交換して 10 mA/g の定電流放電試験を行った結果を図 2b に示す。Ag/AgCl 基準で 1 V 付近に放電容量が見られることは、Li_xMn₂O₄ への Li 挿入反応を示唆する。また、光照射時間に対応して得られる放電容量も大きくなることから、光充電の容量は光照射時間により制御可能であると期待される。しかし、ICP 分析で求めた光充電後の試料の Li/Mn 比は、特に長時間の光照射を行った場合において、この放電容量と一致しなかった。具体的には、30 分の光照射による Li 脱離量と得られた放電容量はほぼ一致するものの、120 分の光照射による Li 脱離量から期待される放電容量は約 60 mAh/g であり、得られた放電容量はその約 8 割である 47 mAh/g であった。これは、光充電時の材料劣化に伴う不可逆容量の存在を示唆する結果である。一方で、光充電前後の XRD および XANES 測定の結果から、光充電時の Li 脱離反応の進行が不均質であることが示唆された。つまり、不均質な反応の結果、Li 脱離量の多い Li_xMn₂O₄ は不安定な λ-MnO₂ に構造的に近づき、結果として結晶構造の崩壊や電解液中への溶出といった劣化が生じた可能性がある。そこで、LiMn₂O₄ の Mn の一部を他元素置換することによりスピネル型構造の安定性を向上した材料に対して同様の実験を行った結果、長時間の光照射による充電後の放電容量が増大することを確認した。充放電の詳細な機構については現在調査中であるが、元素置換による光充電の安定性向上を示す結果として重要である。以上から、本研究では高電位の LiMn₂O₄ を基本組成とするスピネル型酸化物正極の光充電を、電子アクセプタを用いた半電池において実証し、またその性能向上に向けた材料設計指針を見出すことに成功した。全電池の構築に向けては依然として解決すべき点が多く存在するものの、本研究で得られた知見を基に電極構造の最適化等を推進していく予定である。まとめると、高電位のスピネル型酸化物正極を用いた光充電の実現に向けた学術的・技術的な基盤を構築することができた点が、本研究の主な成果である。

<引用文献>

- [1] T. Nomiya, K. Sasabe, K. Sakamoto and Y. Horie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2015, **54**, 071101.
- [2] O. Nguyen, E. Courtin, F. Sauvage, N. Krins, C. Sanchez and C. Laberty-Robert, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 5927–5933.
- [3] A. Paoletta, C. Faure, G. Berton, S. Marras, A. Guerfi, A. Darwiche, P. Hovington, B. Commarieu, Z. Wang, M. Prato, M. Colombo, S. Monaco, W. Zhu, Z. Feng, A. Vijn, C. George, G. P. Demopoulos, M. Armand and K. Zaghib, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 14643.
- [4] B. D. Boruah, A. Mathieson, B. Wen, S. Feldmann, W. M. Dose and M. D. Volder, *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**, 2414–2421.
- [5] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev and K. V. Manukyan, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 14493–14586.
- [6] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang and K. Xu, *Science*, 2015, **350**, 938–943.

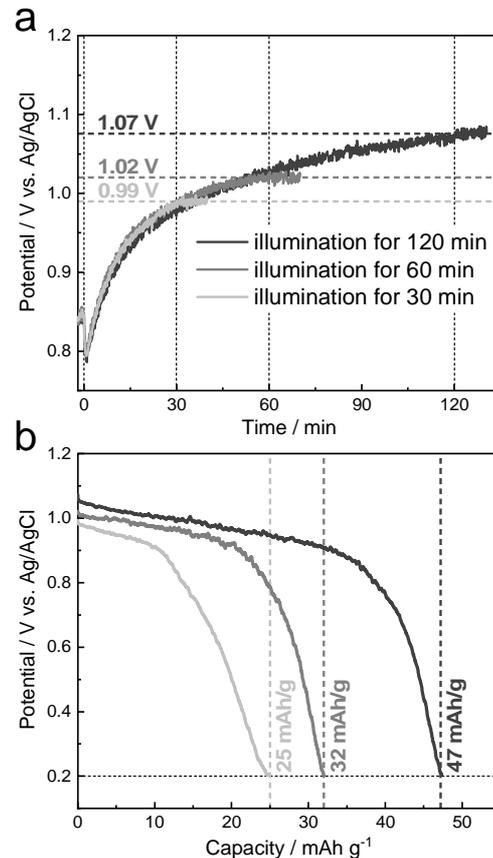


図 2 . (a) 光照射時の OCP 変化

(b) 続く定電流放電試験の電位変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Kohei Shimokawa, Tetsu Ichitsubo
2. 発表標題 How to Design High-Performance Spinel-Oxide Cathode Materials for Next-Generation Rechargeable Batteries
3. 学会等名 The 5th Symposium for the Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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