

令和 6 年 5 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14499

研究課題名（和文）高性能光蓄電池の構築を目指したスピネル型酸化物正極の光電気化学挙動の解明

研究課題名（英文）Study on photoelectrochemical behavior of spinel-oxide cathode materials for advanced 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） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、光で充電できる蓄電池（以下、光蓄電池）の構築に向けたスピネル型酸化物正極材料の光電気化学特性に関する研究を遂行し、光照射下におけるリチウムイオン脱離反応（光充電）を実証することに成功した。さらに、光照射下における正極材料の劣化要因として遷移金属の不均化反応の抑制が重要であることを見出し、充放電の安定性を向上する材料設計指針を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光照射下における蓄電池正極材料の電気化学挙動の詳細は未解明であり、種々のスピネル型酸化物を用いた系統的な研究からそのメカニズムおよび性能向上に向けた設計指針を示した点に学術的な意義がある。さらに、光蓄電池は太陽光エネルギーの有効利用や小型デバイス用の電源として有望な次世代蓄電池の候補であり、その正極材料開発を推し進める本研究成果は社会的にも意義深い。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on the photo-electrochemical behavior of spinel-oxide cathode materials for developing advanced photo-rechargeable batteries. We achieved to demonstrate the photo-charging of a series of spinel-oxide materials under illumination. Furthermore, we found that the disproportionation of transition metals was one of the reasons for the degradation of the cathode materials under illumination and proposed a design guideline for improving the stability.

研究分野：材料工学

キーワード：光蓄電池 正極材料 光電気化学 スピネル型酸化物 結晶構造

## 1. 研究開始当初の背景

持続可能社会の実現に向けて、化石燃料に依存するエネルギー利用から脱却し、再生可能エネルギーを有効利用することが求められている。特に、地球に外部から与えられるエネルギー源は太陽光であり、太陽光のエネルギーをいかに我々の生活に便利な形で利用できるかが鍵になる。従来の太陽光発電は、光を電気に変換することが可能であるものの、発電量が天候等により左右されるという内在的な問題点を有している。そのため、安定的なエネルギー利用に向けて蓄電池と組み合わせて利用されるのが一般的である。ここで、両者の機能を一つのデバイスで実現することができれば、従来よりもコンパクトで高性能なエネルギー利用を実現できる可能性がある。そのような一体型デバイスとして、光で充電できる蓄電池（以下、光蓄電池）が有望である。光蓄電というコンセプト自体は 1970 年代にすでに報告がある[1]が、その後の開発は遅々としていた。特にリチウムイオン電池で利用される 4 V 級の電極材料に関しては、安定的な光充電が実証された報告は無く、その光電気化学挙動の詳細も未解明である。

## 2. 研究の目的

本研究では、高性能の光蓄電池用正極材料の候補として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を代表とするスピネル型酸化物に着目した。リチウムイオン電池の正極材料として利用される高電位・高容量に加えて、スピネル型酸化物は組成選択の自由度が高く、材料設計性が高いという利点を有している。種々の組成のスピネル型酸化物の光電気化学特性を系統的に調査することで、光充電の実行可能性およびその高性能化に向けた材料設計指針を確立することを目的とした。

## 3. 研究の方法

$\text{LiMn}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$  等) の組成のスピネル型酸化物のナノ粒子粉末を、Solution Combustion 法により作製した。燃焼反応後に熱処理を施すことで、いずれの組成でもほぼ単相の試料を作製することに成功した。光照射による充電を駆動する方策として、光触媒と電子アクセプタを用いたハーフセルを考案した。作用極には、 $\text{TiO}_2$  とスピネル型酸化物のナノ粒子をカーボンおよびバインダーと混合した合剤電極を使用した。対極には Pt メッシュを利用し、参照極には  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  電極を用いた。電解液には、耐酸化性の高い water-in-salt と呼ばれる濃厚水系電解液に電子アクセプタとして  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  を溶解させたものを使用した。電極への光照射で生じた励起電子は電子アクセプタとの反応に消費され、残ったホールが正極材料の酸化反応（充電）を駆動する設計である。光照射にはキセノン光源による紫外可視光を用いた。ビーカーセルの作用極に水平方向から光照射して、その電気化学応答を分析した。励起電子は電解液中の電子アクセプタとの反応に利用されるため、本設計においては外部回路を電子が流れる必要はない。そのため、光照射下における開回路電位をモニターすることで、正極材料の光充電の進行を確認した。光充電後の電極を一度洗浄して、電子アクセプタを含まない電解液を用いたセルにおいて定電流放電試験を行うことにより、電気化学的に可逆的な光充電容量を測定した。光照射時間を変えた試料に対しても同様の実験を行うことにより、長時間の光充電における安定性を比較した。また光充電後の試料に対して X 線構造解析等を実施することにより、結晶構造変化や価数変化の観点からも光充電の実行可能性を調査した。

## 4. 研究成果

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{TiO}_2$  を混合した電極に対して電子アクセプタを含む電解液中で光照射をすると、Li 脱離と考えられる閉回路電位の上昇が確認された[2]。具体的には、30 分、60 分、120 分の光照射後の  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  電極基準の電位がそれぞれ 0.99 V, 1.02 V, 1.07 V であった。この電位は、暗中で定電流試験における充電電位とおおむね一致している。また、光照射後の電極に対する定電流放電試験においては、それぞれ 25 mAh/g, 32 mAh/g, 47 mAh/g の放電容量が得られ、光照射の時間に応じて充電が進行していることが電気化学的に確認された。さらに、光照射後の試料に対する X 線回折測定においては充電時の格子サイズ変化を示唆するピークシフトが観測され、結晶構造の観点からも光充電の実行可能性が示された。しかし、光充電反応の可逆性には課題があることも明らかとなった。例えば 120 分の光充電後に行った組成分析では 60 mAh/g に対応する Li が脱離しているにも関わらず、得られた可逆容量は上述の通り 47 mAh/g であり、不可逆容量の存在が示唆された。

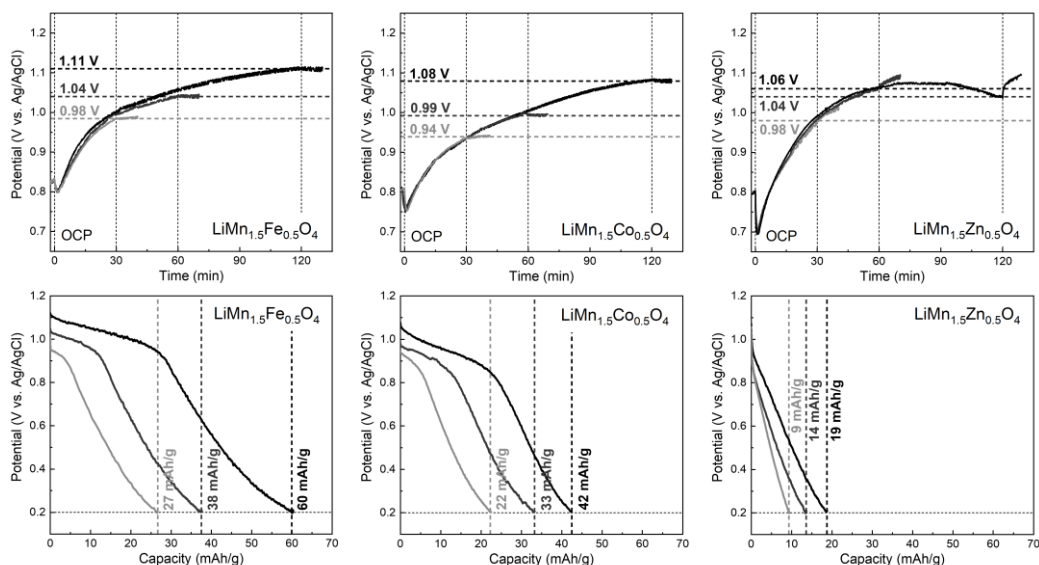


図 1 LiMn<sub>1.5</sub>M<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Zn) の光充電および続く放電挙動

Mn の一部を異種元素で部分置換した材料における典型的な結果を図 1 に示す[3]。図の上段は照射下における開回路電位の変化であり、下段は続く定電流試験における放電曲線である。最も大きい放電容量が得られたのは Fe で元素置換をした場合であり、120 分の光充電後において 60 mAh/g の容量が確認された。これは上記の LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と比較しても大きい値であり、不可逆容量が低減したことが示唆される。一方で、Fe と同じ 3 価でスピネル型酸化物中に存在すると考えられる Co を利用した場合には、120 分の光充電後に得られた容量は 42 mAh/g であり、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と比較しても容量低下が確認された。最後に、2 価で安定と考えられる Zn で部分置換した材料においては、光充電の時間に関わらず 1 V 付近での放電容量が観測されず、十分な光充電が進行しないことが示唆された。

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は充放電過程において Mn の不均化反応による劣化が進行することが知られている。具体的には、3 価の Mn が 2 価と 4 価に分かれることで、電解液中への溶出や結晶構造の不可逆な変化を生じる。不均化反応は複数の Mn イオン間で電子移動が生じることにより進行することから、特に照射下において電子励起される場合にはその進行が促進されると考えられる。実際、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単体の電極における照射下の充放電では顕著な容量低下が観測され、安定化に向けては不均化反応の抑制が求められる。Mn の一部を異種元素置換することで結晶内の 3 価の Mn の存在比率を下げることで不均化反応が抑制されることが知られているが、一方で Mn に由来する充放電容量を低下させるため、トレードオフの関係がある。実際、Zn で部分置換をした LiMn<sub>1.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> においては、Zn が 2 価であると仮定すると Mn は全て 4 価になり、3 価の Mn に由来する充放電容量が得られない。そのため、上述の光電気化学測定において高電位領域の容量が観測されなかったと考えられる。3 価でイオン置換されると考えられる LiMn<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> においては 3 価の Mn が残存するため、構造安定化による可逆容量の増大が観測されたと推測される。Co においても Mn の価数については同様であると考えられるが、一方で Co 酸化物は光触媒として有名であり、照射下で水系電解液に対して触媒活性を示すと考えられるため、光充電過程において電解液分解等の副反応が促進された可能性がある。

以上の議論から、照射下においても安定的に作動するスピネル型酸化物正極の設計指針として、構造安定化と理論容量の観点から 3 価の異種元素置換が有効であり、さらに触媒活性が低い元素を選択することが重要であることが示唆された。光蓄電池に適した正極材料設計に関する知見はこれまで乏しく、光充電の安定化に向けた正極材料の基礎的な理解が得られた点は意義深い成果であると考えられる。

#### <引用文献>

- [1] A. G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, *Nature*, **261**, 403–404 (1976).
- [2] K. Shimokawa, S. Matsubara, A. Okamoto, T. Ichitsubo, *Chem. Commun.*, **58**, 9634–9637 (2022).
- [3] K. Shimokawa, S. Matsubara, T. Kawaguchi, A. Okamoto, T. Ichitsubo, *Chem. Commun.*, **59**, 7947–7950 (2023).

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 Shimokawa Kohei, Matsubara Shogo, Okamoto Akihiro, Ichitsubo Tetsu	4. 巻 58
2. 論文標題 Light-induced Li extraction from LiMn2O4/TiO2 in a water-in-salt electrolyte for photo-rechargeable batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9634 ~ 9637
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cc03362c	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 -

1. 著者名 Shimokawa Kohei, Matsubara Shogo, Kawaguchi Tomoya, Okamoto Akihiro, Ichitsubo Tetsu	4. 巻 59
2. 論文標題 Optimizing LiMn1.5Mg0.5O4 cathode materials for aqueous photo-rechargeable batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7947 ~ 7950
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3cc01902k	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 下川航平, 市坪哲
2. 発表標題 次世代蓄電池開発におけるスピネル型酸化物正極の材料設計
3. 学会等名 電気化学会 東北支部-東海支部合同シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 下川航平, 松原翔吾, 岡本章玄, 市坪哲
2. 発表標題 光照射で駆動するスピネル型酸化物からのリチウムイオン脱離挙動
3. 学会等名 第48回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022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			
英国	ケンブリッジ大学			