

令和元年6月18日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05929

研究課題名(和文)光/化学エネルギー変換によるリチウムイオン貯蔵放出現象の開拓

研究課題名(英文)Studies on photoelectrochemical lithium insertion/desertion reactions

研究代表者

平山 雅章(Hirayama, Masaaki)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：30531165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、エピタキシャル膜モデル電極で光エネルギー変換によるリチウム脱挿入を調べた。n型半導体TiO<sub>2</sub>およびMoO<sub>3</sub>膜の界面構造観察からエネルギー準位図を作成することで、光リチウム脱挿入の反応因子を抽出し、フラットバンド電位と脱挿入電位の大小関係が光活性と関連することを明らかにした。TiO<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>界面では、光照射による温度上昇を無視できる条件で、光リチウム脱離により非照射条件と比べ、30%程度大きな可逆容量がサイクル安定して発現した。全固体デバイスで光電気化学反応を開拓することで、光エネルギーを有効利用した蓄電デバイスを実現できると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光エネルギーを有効活用したエネルギー変換の重要性は高まり続けるが、固体内のイオンの移動や貯蔵に着目した事例は少ない。本研究では、電極・固体電解質界面に光照射し、n型半導体側で光励起した正孔が、リチウムイオンの脱挿入に関与できることを実験的に明らかにすることができた。全固体電池で固体固体界面での電気化学現象が注目を集めているなか、固体イオニクス of 新たな展開が期待できる点で学術的、社会的に意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Photoelectrochemical lithium (de)intercalation has been demonstrated structural and electrochemical analyses using epitaxial film model electrodes. Energy band diagrams at the TiO<sub>2</sub>/organic electrolyte, MoO<sub>3</sub>/organic electrolyte, and TiO<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solid electrolyte were investigated, which clarified that the photoelectrochemical activity of lithium ions are related to flat band potential and intercalation potentials. At the TiO<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> interface, the irradiated TiO<sub>2</sub> electrode exhibited a higher reversible capacity than that the unirradiated electrode and showed superior cycle stability. Further understanding of photoelectrochemical lithium intercalation at the solid/solid interfaces, photoelectrochemical storage devices are expected to be realized.

研究分野：固体化学，電気化学

キーワード：電気化学材料 半導体光電極 インターカレーション リチウム電池 全固体電池

## 1. 研究開始当初の背景

固体内でのイオン貯蔵放出反応(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年代に提案されたが、検討は光電気化学的な手法にとどまっておらず、反応機構の検証はもとより、貯蔵されるイオンの量さえ明らかにされていない。近年リチウム電池材料の反応解析で進展してきた界面構造の制御と観測の手法を光電気化学反応に展開することで、半導体光電極のインターカレーション反応を物質合成、構造解析の観点から捉え直し、光エネルギーで充電される蓄電池の可能性を追求できる。本課題では、光電気化学反応を構造面からより詳細に解析することで、光インターカレーションを実証するとともに、機能向上の指針を見いだすことを目標とした。

## 2. 研究の目的

エピタキシャル膜合成と界面構造解析法を駆使した光電気化学研究手法を確立することで、インターカレーションによる光/化学エネルギーの直接変換現象開拓を目的とし、以下の3課題に取り組んだ。

- [1] インターカレーション電極の界面構造の制御と解析: 光特性に関連する因子(キャリア密度, バンドギャップ, フラットバンド電位, 空間電荷層幅など)を制御したインターカレーション電極の合成条件を明らかにする。
- [2] 光インターカレーション現象の実証: 光照射時の熱の影響を極力排除した光電流測定を行い、結晶構造, 電子構造変化を観察する。電気化学的, 固体化学的手法の両面から、光励起によるインターカレーション現象を実証する。
- [3] 光充電の可能性追求: 光インターカレーション特性に優れた電極の構造, 基礎物性を明らかにし、高効率化, 貯蔵エネルギー向上に必要な材料探索指針を提示する。

## 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/電解質界面のエネルギー準位図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、上記目的の達成のため、以下の小項目を推し進めた。(i) 電極/電解質界面の構築, (ii) 構造評価, (iii) 光電気化学特性評価, (iv) 構造変化のその場観察, (v) 界面反応機構解明。以下に詳細を示す。

(i) 電極/電解質界面の構築: パルスレーザー堆積(PLD)法でエピタキシャル膜電極を作製した。インターカレーション電極研究での有用性は報告済であるが、光変換効率を決定づける結晶性や空乏層厚などをより精密に制御する必要がある。予備実験で光インターカレーション現象が示唆された anatase 型  $\text{TiO}_2$  膜の合成条件(Nbドーパ量, 温度, エネルギー, 時間等)探索から開始し、フラットバンド電位とインターカレーション電位の差が大きく、高い光起電力が期待できる  $\alpha\text{-MoO}_3$  合成に展開した。2年目以降には固体電解質を積層した薄膜電池を作製し、固体固体界面における光電気化学現象について調べた。

(ii) 構造評価: 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)で確認した。バンドギャップ, 伝導帯/価電子帯準位, フラットバンド電位, キャリア密度をホール測定, 容量測定(Mott-Schottkyプロット), 吸収・光電子分光で解析することで、初期界面のエネルギー準位図を作成した。

(iii) 光電気化学特性評価: 光照射セルを用いた電気化学測定(サイクリックボルタンメトリー, クロノアンペロメトリー)で光電流を観測し、光インターカレーション反応活性を評価した。

(iv) 界面構造変化の観察: 光照射時下における電極の結晶構造を *in situ* X線回折で測定し、リチウム脱挿入による結晶構造変化から、光インターカレーション反応を調べた。

(v) 界面反応機構解明: 構造評価で得られるエネルギー準位図(電極反応電位, バンドギャップ, フラットバンド電位  $E_b$ , 空間電荷層幅, キャリア密度)と光インターカレーション活性の相関を解析し、光電極の光起電力, 対極の電極反応電位, 反応過電圧を評価の基軸として、光充電可能な電極材料の探索指針を考察した。

## 4. 研究成果

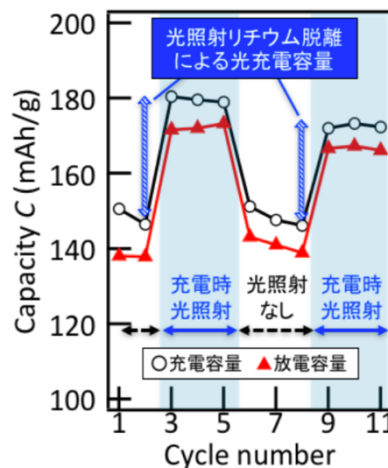
### [1] インターカレーション電極の界面構造の制御と解析

$\text{TiO}_2(100)$ および  $\text{MoO}_3(010)$ と有機電解液界面におけるエネルギー準位図作成: PLD法の合成条件を探索することで、アナターゼ型  $\text{TiO}_2(100)$ および  $\alpha$ 型  $\text{MoO}_3(010)$ のエピタキシャル膜の合成した。X線反射率から表面粗さが1nm程度と平滑で、膜厚が50nmと界面現象を調べるに適したモデル電極であることを確かめた。制御した電極薄膜をパルスレーザー堆積法で作製することに成功した。 $\text{TiO}_2(100)$ 膜/1M  $\text{LiPF}_6$  溶解 ethylene carbonate/diethyl carbonate (3:7)との界面で詳細な構造解析を実施した結果、1) Mott-Schottky解析から  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ 膜は  $E_b$ が約1.8V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )のn型挙動を示すこと、2) Li挿入前後のホール測定, 光電子分光測定から、Li挿入後は縮退していること、3) 紫外可視吸収分光からLi挿入前後にバンドギャップが3.3eVから2eVまで減少すること、がわかった。得られた物性値より電解

液との界面におけるエネルギー準位図を見積もることができた。同様に有機電解液界面において  $\text{MoO}_3(010)$  のエネルギー準位図を作成し、 $E_{fb}$  が約 2.7 V であることがわかった。リチウム脱挿入によるバンド構造変化の有無については詳細な検討を要するが、エネルギー準位図を基に Li 脱挿入の光電気化学活性を解釈できるモデル系が得られた。

## [2] 光インターカレーション現象の実証

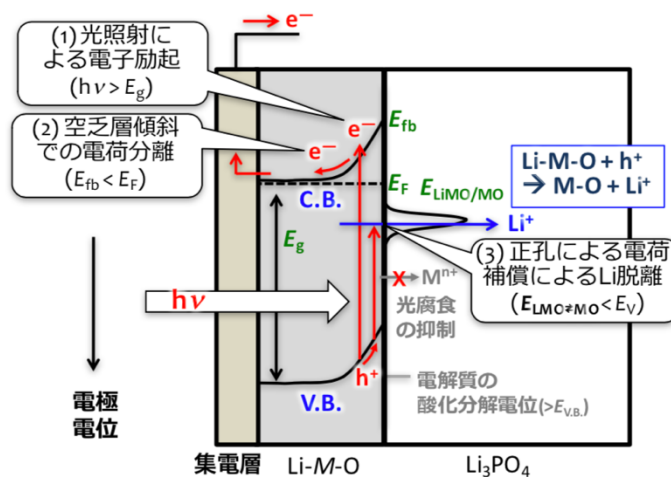
- ①  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  からの光電気化学リチウム脱離：  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ /有機電解液界面におけるサイクリックボルタンメトリー測定から、光非照射では 2.0 V に Li 脱離に由来する酸化ピーク、1.7 V も Li 挿入に由来する還元ピークが観測された。一方、光照射すると 1.8 V 以降の酸化ピーク値が増大し、帰りのカソード掃引時の還元ピークも増大した。1.8 V と  $E_{fb}$  より高電位領域では n 型半導体空乏層が界面に形成され、光照射で電荷分離して生じた正孔により界面で光酸化が進行したことが示唆された。しかし、電解液成分の酸化分解で高抵抗界面相の形成が並行して起こること、光照射による熱促進の可能性との分離が困難であった。そこで、有機電解液を電位窓が広い固体電解質  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  に変更し、固体固体界面での光電気化学特性を調べた。固体固体界面での  $E_{fb}$  は 2.2 V であった。非照射下で 1.0 V から 3.0 V まで 0.2 V ごとに電圧を保持したのち、光照射した際の光応答を調べると、 $E_{fb}$  より高い 2.4 V 以上で酸化電流の立ち上がりが観測された。光源距離を調整し、温度上昇が 1 K 程度である場合でも酸化電流が観測されたことから、光活性を確認できた。充放電範囲 3.0 V-1.0 V の領域において、光照射時には非照射時と 30%程度可逆容量が増大した(右図)。以上より、n 型半導体の空乏層界面に光照射することで、生じたホールが  $\text{Ti}^{3+}$ 酸化することで、 $\text{Li}^+$ 脱離を電荷補償できることを実測により初めて明らかにできた。



- ②  $\text{MoO}_3(010)$ への光電気化学リチウム挿入：  $\text{MoO}_3(010)$ については有機電解液界面におけるサイクリックボルタンメトリー測定での酸化ピークが増大が観測されなかった。一方、開回路条件下で光非照射すると、n 型半導体の光起電力が生じ、電極電位が低下した。光照射を中断しても、電極電位が回復しなかったことから、電位低下時に Li 挿入が生じた可能性が示唆された。しかし、 $\text{TiO}_2$ と同様に有機電解液の分解により詳細を解析することは困難であった。そこで電解液を中性水溶液に変更して分解生成物の堆積を、 $\text{MoO}_3(010)$ 上に  $\text{ZrO}_2$ を堆積することで Mo 溶出を抑制した。有機電解液系と同様の光起電力を確認したのち、in situ X線回折を実施することで、結晶構造変化からの Li 挿入反応を検証した。その結果、光照射時に格子サイズが大きく増大した。有機電解液系で非照射時に Li 挿入による格子増大よりも大きいことから、水和 Li ごと  $\text{MoO}_3$ 層間に導入された可能性がある。以上より、構造面からも光照射によるリチウム挿入反応を観測することに成功した。

## [3] 光充電の可能性追求と研究展開

- ① 本研究では、光照射時のイオン脱挿入過程をエピタキシャル薄膜で構築したモデル電極・固体電解質界面および電極・水溶液界面で調べ、エネルギー準位図や結晶構造の観点から光電気化学的な脱挿入を実証できた。光応答が観測された条件は、n 型半導体電極が界面で空乏層を形成していることであった。既報の半導体光電極を用いた水分解等と同様に界面で電荷分離された正孔が酸化反応に寄与していると考えられる。電位保持で進行する光リチウム脱離では、正孔はリチウム脱離時の電荷補償として、遷移金属種と結びつく。一方、開回路条件下では、光起電力によりリチウム挿入電位まで電極電位が低下することで、リチウムが光挿入され、電荷補償として電解液成分の酸化分解が生じると説明できる。光電気化学リチウム挿入量を増大させるには、フラットバンド電位が低く、リチウム脱挿入電位が高い n 型半導体電極材料を用いると良いと考えられる。さらに、固体固体界面においては、光照射下においても充放電が可逆的に進行した。電位窓の広い固体電解質を用いた全固体型が光蓄電デバイスに適したデバイス形態であることがわかった。(右図)



- ② 本研究はリチウムインサージョン材料を半導体電極の観点から捉え直すものでもあり、光非照射での通常の充放電反応制御にも有用である。実際に層状岩塩型正極材料の表面を $ZrO_2$ や $Li_3PO_4$ で制御することで、液系リチウムイオン電池の課題である高電位領域における電極劣化を抑制する機構を明らかにすることができた。今後、固体固体界面での電気化学、光電気化学現象も詳細に検討していくことで、全固体電池や光蓄電デバイスの実現に有用な構造情報を得ることが期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. J. Hata, M. Hirayama, K. Suzuki, N. Dupré, D. Guyomard, R. Kanno, Effect of Surface Chemical Bonding States on Lithium Intercalation Properties of Surface- Modified Lithium Cobalt Oxide, 2 (2019) 454-463, doi: 10.1002/batt.201800122. (査読有)
2. S. Taminato, M. Hirayama, K. Suzuki, K. Kim, K. Tamura, R. Kanno, Reversible Structural Changes and High-Rate Capability of  $Li_3PO_4$ -Modified  $Li_2RuO_3$  for Lithium- Rich Layered Rocksalt Oxide Cathodes, 122 (2018) 16607-16612, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b04723(査読有)
3. M. Hirayama, M. Abe, S. Taminato, Y. Araki, K. Suzuki and R. Kanno, Lithium intercalation in the surface region of an  $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$  cathode through different crystal planes, RSC Advances, 6 (2016) 78963-78969, doi: 10.1039/C6RA17390J. (査読有)
4. M. Hirayama, T. Shibusawa, R. Yamaguchi, K. Kim, S. Taminato, N. L. Yamada, M. Yonemura, K. Suzuki and R. Kanno, Neutron reflectometry analysis of  $Li_4Ti_5O_{12}$ /organic electrolyte interfaces: characterization of surface structure changes and lithium intercalation properties, Journal of Materials Research, 31 (2016) 3142-3150, doi: 10.1557/jmr.2016.320. (査読有)

〔学会発表〕(計 10 件)

1. 平山 雅章, 電極/電解質界面におけるリチウムイオン導電現象, 第 4 回固体化学フォーラム, 2019 年 (招待講演)
2. 角田 湧紀, 鈴木 耕太, 平山 雅章, 菅野 了次,  $\alpha$ - $MoO_3$  電極/水溶液界面における光電気化学的リチウム挿入反応, 日本化学会第 99 回春季年会, 2019 年
3. 角田 湧紀, 鈴木 耕太, 平山 雅章, 菅野 了次,  $\alpha$ - $MoO_3$  エピタキシャル薄膜電極を用いた光インターカレーション反応の解析, 第 8 回 CSJ 化学フェスタ, 2018 年
4. J. Hata, M. Hirayama, K. Suzuki, R. Kanno,  $ZrO_{2-x}$  surface modification on  $LiCoO_2$  film using arc plasma deposition and improving lithium (de-)intercalation properties in high voltage operation, 16th Asian Conference on Solid State Ionics, 2018 年 (国際学会)
5. J. Hata, M. Hirayama, K. Suzuki, R. Kanno,  $ZrO_{2-x}$  surface modification on  $LiCoO_2$  film using arc plasma deposition, the 19th International Meeting on Lithium Batteries(IMLB2018), 2018 年 (国際学会)
6. 堀澤侑平, 平山雅章, 鈴木耕太, 菅野了次, Anatase 型  $TiO_2$  電極/固体電解質界面の構築と光照射時におけるリチウム脱挿入反応, 電気化学会第 85 回大会, 2018.
7. 堀澤侑平, 平山雅章, 小林剛, 鈴木耕太, 菅野了次, 薄膜モデル電池を用いたアナターゼ型酸化チタン電極/固体電解質界面の電気化学特性評価, 2017 年電気化学秋季大会, 2017 年
8. 平山雅章, 堀澤侑平, 釣田英恵, 鈴木耕太, 菅野了次, アナターゼ型  $TiO_2$  負極/有機電解液界面におけるリチウムインターカレーション反応解析, 第 42 回固体イオニクス討論会, 2016 年 12 月 05 日, 名古屋国際会議場
9. 谷田貝朋紀, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次,  $\alpha$ - $MoO_3$  エピタキシャル薄膜の合成とリチウムインターカレーション反応, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月 16 日, タワーホール船堀
10. 平山雅章, X 線・中性子線を用いたリチウム電池材料界面の構造解析, 平成 28 年度電池材料研究会(招待講演), 2017 年 01 月 25 日, 研究社英語センター大会議室

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

#### ① 名称：ナノ構造体及び電極

発明者：平山雅章、梶純一、鈴木耕太、菅野了次、他 3 名

権利者：平山雅章、梶純一、鈴木耕太、菅野了次

種類：特許

番号：特願 2018-168866

出願年：2018

国内外の別：国内

- ② 名称：ナノ構造体及び電極  
発明者：平山雅章、畠純一、鈴木耕太、菅野了次、他3名  
権利者：阿川義昭、石川慶太、鳥巢重光  
種類：特許  
番号：特願 2018-168869  
出願年：2018  
国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

東京工業大学・菅野平山研究室 <http://www.kanno.echem.titech.ac.jp/paper.php>

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：菅野 了次

ローマ字氏名：Ryoji Kanno

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。