

## LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノファイバ膜を用いた光蓄電池の全固体化の試み

Attempt of all-solid-state photorechargeable battery using LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofiber film

鹿児島大院 理工 °(M1C)中釜 悠気, 西田 士師, 大迫 光佑, 野見山 輝明, 堀江 雄二

Kagoshima Univ. ° Y. Nakagama, H. Nishida, K. Osako, T. Nomiyama, Y. Horie

E-mail: k9354423@kadai.jp

### 1. はじめに

我々は小型の独立電源として光充電と放電の機能を一つのデバイスに有する光蓄電池の開発を進めている。現在用いている電解液を固体電解質にすることで、オンボードでメンテナンスフリーな独立電源の実現が期待できる。

本研究では、固体電解質として、大気中で安定で、ゾルゲル法で容易に作製することができる Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を使用することにした。しかし、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> は硫化物系にくらべイオン伝導度が低いという欠点がある。そこで、電極をナノファイバ(NF)化することでナノファイバ電極/固体電解質界面の面積を大きくし、さらにイオンの挿入深さを浅くすることで、その欠点を克服することにした。Fig.1 に正負電極を NF 化した時のオールセラミック全固体光蓄電池の概念図を示す。本研究では特に正極材料である LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を NF 化し固体電解質を利用したときの効果を調べることを目的とした。

### 2. 実験方法

硝酸リチウム、酢酸マンガン六水和物、精製水、ポリビニルピロリドン(PVP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、無水エタノールを混合した溶液を用いて、電界紡糸法で LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の NF 膜を作製し、大気中で 650℃ で焼成を行った。XRD により LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶が形成されていることを確認した。NF 構造による効果を確認するため、比較対象として電界紡糸法に用いた溶液を FTO 基板上に 4000rpm でスピコートし、平坦膜を作製した。

固体電解質と蓄電材の界面の接続が蓄電特性に大きな影響を与えることがわかっているため、まず電解液を用いて NF 電極の充放電特性を調べることにした。電解液には過塩素酸リチウムアセトニトリル溶液を用い、対極には白金を、基準極には Ag/Ag<sup>+</sup> 電極を用いて 3 電極法で正極のみの特性を調べた。

### 3. 結果と考察

電界紡糸法によって作製した NF 膜を FE-SEM で観察したところ、直径約 100 nm の NF が形成されていることを確認した。NF 化の効果を確認するためサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。Fig.2 にその結果を

示す。NF 膜でも平坦膜とほぼ同じ位置に



の 2 つの酸化還元ピークが得られ、平坦膜に比べ NF 膜はピーク電流値が大きくなっていることが確認できた。ピーク電流値の電圧掃引速度依存性からコットレルの式を用いて Li イオンの拡散係数 D を算出したところ、平坦膜に比べ NF 膜の方が 1.5 倍程度大きくなっていることが確認され、Li イオンの挿入脱離が容易に行われていることが確認できた。

講演では、NF 膜に Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 固体電解質を挿入したときの結果についても述べる予定である。

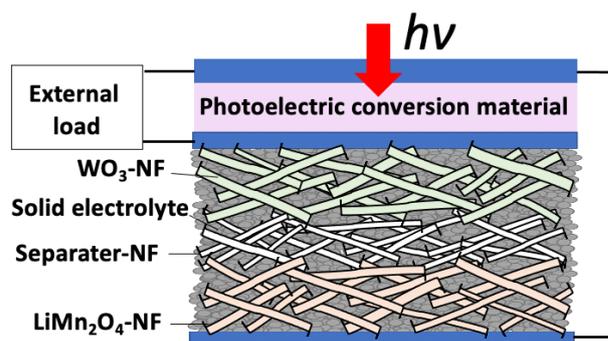


Fig.1 Conceptual image of all-solid photo-rechargeable battery using composite nanofiber films.

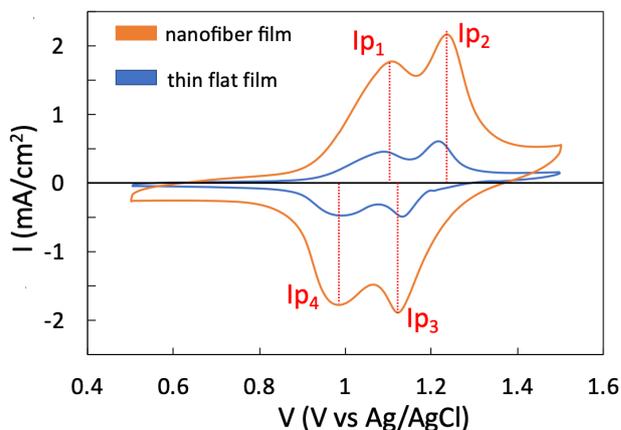


Fig.2 Cyclic voltammogram of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin flat film and nanofiber film.