

博士論文審査要旨

論文題目：マンガン複合酸化物とチタニアを活物質薄膜とする充放電デバイスの作製と水の光分解
学位申請者：諏訪園 豊（化学応用学専攻 BD19003）

主査：佐藤 光史
副査：大倉 利典
副査：阿相 英孝

本論文は、正極にマンガン複合酸化物を、負極としてチタニアを活物質薄膜とする光起電型充放電デバイスを作製し、水の光分解反応を目指す研究に関する成果を全6章にまとめたものである。以下に審査概要を記した。

第一章 研究背景と目的

水素は、太陽光などの再生可能エネルギーや光触媒によって水から製造可能で貯蔵にも適している上、燃焼後は水に戻ることから、理想的なエネルギー源として世界的に注目されている。しかし、水からの水素製造はまだ高コストな現状がある。光半導体のチタニア電極を用いる水の光分解は本多・藤嶋効果として知られており、Pt 対極との回路に補助電圧を印加すると、紫外光照射で生じた電荷が一方向に輸送されて起こる。本章では、補助電圧印加なしに電荷を自発的に輸送できる低コストな光起電型充放電デバイスによる水の光分解反応を構想した研究背景と目的をまとめている。

第二章 Li_2MnO_3 薄膜の形成と光起電型リチウムイオン電池の作製

研究室から報告した光起電型充放電デバイスは、稀少元素のコバルトを正極活物質（LCO）に含んでいた。元素戦略の観点からマンガン複合酸化物（LMO）薄膜への代替を分子プレカーサー法で試み、気相成長法より温和な条件下で、化学的湿式法で例のなかった Li:Mn 比が 2:1 の層状岩塩型 Li_2MnO_3 薄膜形成を達成した。さらに、この LMO 薄膜を用いて作製したデバイスが、充放電できることを明らかにした。さらに、疑似太陽光（1-sun）照射と自然放電サイクルで電圧を測定し、平均発生電圧が 1.45 V の光起電型充放電デバイスとしても機能することを示した。このように、LMO を正極活物質とするデバイスの発生電圧が、LCO 使用時よりも 0.2 mA の電流印加で 0.63 V、1-sun 照射で 0.13 V 高いことを本章に記載している。

第三章 SWCNT 複合アナターゼ薄膜の形成と光電流密度測定

PV-LIB への光照射で励起するチタニアは、高い電気抵抗率のために励起で生じた電荷の再結合が容易である。また、PV-LIB は、光が集電極を通過してチタニアに入射する構造で、集電極が紫外光を吸収するとチタニアの受光量が低下する。そこで本章では、チタニアと SWCNT の複合薄膜が自律した光電極になるか試み、電気抵抗率と光電流密度を評価した。その結果、 $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 台の導電性をもつ透明な複合薄膜形成を達成し、熱処理時に複合化したアナターゼが SWCNT のグラファイトサイトの酸化を防止することもラマンスペクトルで明らかにした。また、XPS を用いて、複合薄膜中のチタ

ニアが $\text{TiO}_{1.8}$ の組成からなること、及びその深さ方向分析で SWCNT が均一分布していることを解明した。さらに、複合薄膜の紫外光照射下での安定時光電流密度が同一温度で形成したアナターゼ単独薄膜よりも高いことから、SWCNT 複合アナターゼ薄膜はそれ自身が高い光応答性をもち、かつ集電極が不要な自律型光電極であることを実証した。

第四章 有機無機ハイブリッド電解質膜の開発

本章では、目指す PV-LIB に適用可能な固体電解質として、低温での有機無機ハイブリッド電解質膜の形成を試みた。安定な Al 錯体溶液と LiClO_4 のエタノール溶液を Li/ Al 比を 0.75 として電解質膜用プレカーサー溶液を調製した。2 枚の FTO ガラス基板を電極として、1 枚の FTO 面に溶液を滴下して 70°C で 30 分間乾燥させてプレカーサー膜を形成した後に、もう 1 枚の FTO 面を対応させて接合し、さらに 70°C で 30 分間乾燥させつつ 0.1 kg の荷重で圧着させた。放冷後も接着面が剥離しない $2 \times 2 \text{ cm}^2$ の透明膜を得て、膜厚を FE-SEM 断面像から $110 \mu\text{m}$ と求めた。交流インピーダンス法で求めたイオン伝導度は $1.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ で、従来 500°C 以上の成膜温度で得られる固体電解質膜と同等なことから、低温で得たこの接着性の有機無機ハイブリッド固体膜が電解質として機能し得ることを明らかにした内容が記載されている。

第五章 全固体光起電リチウムイオン電池の作製と水の光分解

前章までの成果を統合して、サンドイッチ型全固体光起電型充放電デバイス (ASS-PV-LIB) を作製し、デバイスへの紫外光照射による水の分解を試みた結果が本章に記載されている。水の光分解反応は、モジュール化したデバイスの両極を、30%NaOH 水溶液を満たした H 型反応管内の Pt 担持 Ti 電極に接続して行った。デバイスの負極側から紫外光を照射した結果、反応管内の電極表面上から、第二章の正極 (LMO) を用いると水素と酸素が 2:1 で発生し、通常の前極 (LCO) では酸素発生量が減少することも確認した。また、デバイスの変換効率は約 0.3% と見積もることができ、負極に第三章の自律型 SWCNT 複合アナターゼ薄膜を用いても同等なことを明らかにした。このように、新たな両極の活物質薄膜によるデバイスは、光照射で電荷を自発的に輸送し、補助電圧の印加なしに水を完全分解し、発生気体の分離も不要なことを実証した。

第六章 総括

本研究は、低コストで大面積化も容易な湿式法により、いずれも透明な LMO 薄膜、低抵抗な自律型光電極、電極間を接着できる有機無機ハイブリッド固体電解質膜を開発した。これらの要素を組み合わせた全固体光起電型充放電デバイスは、外部から電圧を印加せずに水の光分解を達成した。ここで得た薄膜を用いた全固体光起電型充放電デバイスは、可視光透過性で窓ガラスなどに応用可能と考えられ、また大面積化や特に電解質の改善で水の光分解効率を高めることも期待できる。これらの成果や将来像について、分散型の再生可能エネルギー利用の視点から本研究を総括している。

以上のように、本論文は新たな発想に基づく再生可能エネルギーによる分散型水素製造方法を提案し、水素社会において活用するための具体的な手法を実証したものであり、博士 (工学) に値すると評価する。