

## 博士論文要旨

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

化学応用学専攻

BD19003 諏訪園 豊

本論文は、正極として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、水の光分解反応への応用を目指した研究に関する成果をまとめた。第一章は、水素社会における本研究の位置付けとして、研究背景と目的を記載した。第二章では、正極材として  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (LMO) 薄膜を分子プレカーサー法で導電性基板上に形成し、電解液を使用する充放電デバイスを作製した。従来の正極材に含まれる希少元素のコバルトなしに、マンガン複合酸化物薄膜が光起電型リチウムイオン電池 (PV-LIB) に利用できることを明らかにした。第三章は、光応答性の負極活物質について検討した結果を記載した。チタニア薄膜中に単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を均一分散した透明導電膜(電気抵抗率  $10^{-2} \Omega \text{cm}$  台)の形成を達成し、光電極として自律的な SWCNT 複合アナターゼ薄膜の光電流密度を評価した。第四章は、PV-LIB の固体電解質として利用可能な有機無機ハイブリッド透明固体電解質としてアルミニウム錯体膜を新たに得て、交流インピーダンス法によってイオン伝導性を評価した。第五章においては、前章までに開発した LMO と、チタニアまたは SWCNT 複合アナターゼの各薄膜を両極とし、アルミニウム錯体電解質膜を用いて全固体デバイスを作製した。複数デバイスをモジュール化し、水酸化ナトリウム水溶液を満たした H 型反応管中の電極に接続して水の分解を試み、外部から補助電圧を印加することなく、紫外光照射で 2 : 1 の水素と酸素の発生を確認し、水の完全光分解を達成した。第六章は研究を総括し、今後の展開を記載した。以下に各章の概要を記した。

### 第一章 研究背景と目的

水素をエネルギー源として活用する技術が世界的に注目されている。水素は、長期間の貯蔵や運搬が可能で、特に水以外の天然資源に乏しい日本で、将来のエネルギー供給に重要な役割を果たすと考えられる。太陽光などの再生可能エネルギーによる電力や光触媒による化学反応を用いて水から製造した水素は、燃焼に伴って水に戻ることから理想的なエネルギー源である。しかし、再生可能エネルギーによる水素はまだ製造コストが高く、天然ガスからの製造が現在の主流である。

1972 年に、ルチル型チタニア単結晶を光電極とした水の分解が報告され、本多・藤嶋効果として知られている。チタニアは光半導体として機能し、紫外光を照射すると伝導帯に電子、価電子帯に正孔

を生じる。チタニア電極と Pt 対極からなる回路に外部から補助電圧を印加すると、紫外光照射で生じた電荷が一方に輸送されて、両極に接する水を水素と酸素に分解できる。本研究はチタニアとマンガン複合酸化物 LMO を用いて、自発的に電荷を輸送し、外部からの電圧印加が不要で低コストの光起電型リチウムイオン電池を構想し、水の光分解反応への応用を試みた。本章では、これら研究背景と本研究の目的をまとめた。

## 第二章 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜の形成と光起電型リチウムイオン電池の作製

先に研究室では、分子プレカーサー法 (MPM) で負極活物質としてアナターゼ薄膜を、正極活物質として LiCoO<sub>2</sub> (LCO) 薄膜をフッ素ドープ酸化スズプレコート (FTO) ガラス基板上に形成し、両薄膜電極の間隙に Li イオン含有有機電解液を注入した PV-LIB を報告した。本章は、元素戦略の観点から正極活物質薄膜に代替材料を用いる PV-LIB を検討した。すなわち、一般的な LIB で使用されている LCO のコバルトが希少金属であることから、日本で採掘可能なマンガン団塊に注目した正極材として LCO と同様に層状構造をもつマンガン複合酸化物 (LMO) 薄膜の形成を試みた。

Li、Mn の酢酸塩をエタノール中でブチルアミンと反応させて、Li<sup>+</sup>:Mn<sup>2+</sup>=2:1 で安定なプレカーサー溶液を調製し、FTO ガラス基板上にスピコートして得たプレカーサー膜を空气中 500°C で 30 分間熱処理して膜厚 80 nm の薄膜を得た。その XRD ピークから層状岩塩型構造の Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> と同定し、XPS 測定で Li/Mn 比が 2.0 であることを確認して、化学的湿式法での薄膜形成例のなかった LMO 薄膜形成を実証した。さらに、形成薄膜を正極、150 nm のアナターゼ薄膜を負極、LiPF<sub>6</sub> 含有有機電解液を用いてデバイスを作製した。0.2 mA 定電流印加と自然放電の 1 分間サイクルの電圧測定から、デバイスが LIB として機能し、その平均充電電圧 (2.67 V) が Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> の理論電位差と一致す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の電圧測定によって、デバイスは PV-LIB として機能し、平均発生電圧が 1.45 V と分かった。このように、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> を正極とするデバイスは、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 高い電圧を発生し、優れた機能を有することを本章で示した。

## 第三章 SWCNT 複合アナターゼ薄膜の形成と光電流密度測定

本章では、紫外光を吸収する FTO ガラス集電極を不要とする SWCNT/アナターゼ複合薄膜の形成を試みた。PV-LIB への光照射で励起するチタニアは、10<sup>12</sup> Ω cm 台の高い電気抵抗率をもつ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 はガラス面からチタニアに光が入射する構造であり、FTO 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。これらを解決する目的で、

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。市販のチタニアプレカーサー溶液と SWCNT 分散溶液を混合して、C/Ti 比が 0.2 の SWCNT/チタニアプレカーサー溶液を調製し、石英ガラス基板上にスピコートしたプレカーサー膜を空气中 500°C で 30 分間熱処理して、 $(6.6 \pm 0.7) \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  の導電性をもつ厚さ 100 nm の透明な複合薄膜を形成した。ラマンスペクトルで求めたグラファイトサイト/欠陥サイトの比が、同条件下で熱処理した石英ガラス基板上的 SWCNT 単独薄膜よりも約 20%高いことを見出し、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効果的に防止することを明らかにした。

また、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて、複合薄膜が  $\text{Ti}^{3+}$  イオンと酸素欠損を含む  $\text{TiO}_{1.8}$  の組成からなること、及びその深さ方向分析で仕込んだ C/Ti 比を反映しつつ SWCNT がほぼ均一に分布していることを明らかにした。さらに、複合薄膜電極の光電流密度を、同一温度で形成したアナターゼ単独薄膜上に SWCNT 導電膜を形成した同程度のシート抵抗をもつ電極と比較した。紫外光照射下で三電極法により測定した結果、複合薄膜中のアナターゼ量はその単独膜よりも少ないにも関わらず、70%高い  $4.2 \mu\text{A cm}^{-2}$  の安定時光電流を示すことが分かった。このように、新たに形成した SWCNT/アナターゼ複合薄膜はそれ自身が光応答性をもつのみならず、発生した光電流を回路に取り出すための補助的な導電性基板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

一般的な LIB は、Li イオンを含む有機電解液を用いている。その液漏れは重大な事故に直結するために、封止が容易なゲル化や固体電解質膜の開発が期待されている。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、交流インピーダンス法でイオン伝導性を評価した。先ず、アルミニウムトリ-sec-ブトキシドとギ酸をエタノール中でブチルアミンと反応させて、安定な Al 錯体溶液を調製した。別に調製した  $\text{LiClO}_4$  のエタノール溶液と  $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$  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得た Cole-Cole プロットから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、はるかに低温で得たこ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。

## 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

前章までに、化学的湿式法による形成例の無かった LMO 薄膜、導電性の SWCNT/アナターゼ透明薄膜、さらに有機無機ハイブリッド電解質膜を形成した。本章では、これらを組み合わせて、正極として LMO または LCO 薄膜、負極にアナターゼまたは SWCNT/アナターゼ複合薄膜を活物質とするサンドイッチ型全固体光起電リチウムイオン電池 (ASS-PV-LIB) を作製し、ASS-PV-LIB への紫外光照射による水の分解を試みた。

水の光分解反応は、作製した ASS-PV-LIB モジュールの両極を H 型反応管内の Pt 担持 Ti 電極に接続して行った。反応管内の電解質溶液には、30%NaOH 水溶液を用いた。膜面積が  $4 \times 5 \text{ cm}^2$  の ASS-PV-LIB を 4 個並列としたユニットを 3 直列に接続したモジュールとし、負極面に UV 光 (強度:  $16 \text{ mW cm}^{-2}$  at 365 nm) を 90 分間照射した。その結果、反応管内の電極表面上から気体が発生し、40 および  $110 \mu\text{L}$  の水素 (LCO、LMO の各負極チタニア側) と、10 および  $55 \mu\text{L}$  の酸素 (正極 LCO および LMO 側) をそれぞれ得て、LMO を使用したデバイスのチタニアに吸収された光エネルギー ( $0.3 \text{ mW cm}^{-2}$ ) と水素発生量の比較から、変換効率を約 0.3% と見積もることができ、酸素発生観点から活物質として LMO の優れた性質が分かった。さらに、負極に第三章で開発した SWCNT/アナターゼ複合薄膜を用いたデバイスが、同等の変換効率を示す自律型光電極として有効なことを確認した。このように、LMO を用いたデバイスは、負極活物質への光照射で電荷を自発的に輸送し、外部電圧の印加なしに水を完全光分解し、水素と酸素の分離も不要なことを明らかにした。また、ASS-PV-LIB に接続した Pt 担持 Ti 電極間でのデバイス動作中の電圧は LMO 薄膜で 1.7 V と LCO 薄膜より 0.1 V 高く、LMO 薄膜は水の光分解に必要な電圧供給が可能であることを定量的に示すことができた。

## 第六章 総括

現在、水素の製造は主に輸入した天然ガスの改質による。太陽光などの再生可能エネルギーで得た電力や光触媒による化学反応を用いた水の分解による水素の製造は未だコストが高く、安価な製造方法が期待されている。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リチウムイオン電池は、外部から補助電圧を印加することなく、水の光分解を達成した。ここで得た薄膜材料を用いる全固体光起電型リチウムイオン電池は、可視光線を透過することから窓ガラスなどに応用可能と考えられる。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た。

## 博士論文 目次

第一章 研究背景と目的.....	1
1-1 研究背景.....	2
1-1.1 水素エネルギー.....	2
1-1.2 再生可能エネルギーと水素製造.....	4
1-1.3 海洋資源のマンガン団塊とコバルトリッチクラスト.....	7
1-1.4 薄膜と形成方法.....	9
1-1.5 光起電型リチウムイオン電池.....	12
1-2 研究目的.....	13
1-3 測定装置.....	13
1-3.1 X線回折 (XRD).....	13
1-3.2 電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM).....	14
1-3.3 X線光電子分光 (XPS).....	14
1-4 参考文献.....	15
第二章 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 薄膜の形成と PV-LIB の作製.....	17
2-1 研究背景と目的.....	18
2-2 実験方法.....	19

2-2.1	試薬.....	19
2-2.2	LMO プレカーサー溶液の調製.....	20
2-2.3	薄膜電極の形成.....	21
2-2.4	PV-LIB の作製.....	22
2-2.5	PV-LIB の電圧変化試験.....	23
2-3	結果.....	23
2-3.1	$F_{LMO}$ 、 $F'_{LMO}$ 、 $F_{Titania}$ の XRD パターン.....	23
2-3.2	$F_{LMO}$ 、 $F'_{LMO}$ 、 $F_{Titania}$ の FE-SEM 像.....	25
2-3.3	$F_{LMO}$ の XPS スペクトル.....	25
2-3.4	$D_{LMO}$ 、 $D'_{LMO}$ の電圧変化試験.....	26
2-4	考察.....	27
2-4.1	LMO プレカーサー溶液の調製.....	27
2-4.2	活物質薄膜の形成.....	28
2-4.3	LMO 薄膜の Mn 平均酸化数.....	28
2-4.4	PV-LIB の充放電電圧.....	29
2-5	まとめ.....	29
2-6	参考文献.....	30

第三章 SWCNT 複合アナターゼ薄膜の形成と 光電流密度測定 .....	34
3-1 研究背景と目的 .....	35
3-2 実験方法 .....	36
3-2.1 試薬 .....	36
3-2.2 チタニアプレカーサー溶液、SWCNT エタノール分散液、SWCNT/チタニアプレカーサー 一溶液の調製 .....	37
3-2.3 薄膜電極の形成 .....	38
3-2.4 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ の透過率測定 .....	39
3-2.5 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ の膜厚測定 .....	39
3-2.6 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ 、 $F_{\text{CNT}}$ 、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$ の電気的特性 .....	40
3-2.7 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ の鉛筆試験 .....	40
3-2.8 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ 、 $F_{\text{CNT}}$ 、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$ のラマンスペクトル .....	40
3-2.9 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ の光電流密度測定 .....	41
3-3 結果 .....	42
3-3.1 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ の膜厚、電気的特性、鉛筆試験、FE-SEM 像 .....	42
3-3.2 $F_{\text{CNT}}$ 、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$ の電気的特性、FE-SEM 像 .....	42
3-3.3 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ の XRD パターン .....	43

3-3.4	$F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ 、 $F_{\text{CNT}}$ 、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$ のラマンスペクトル .....	44
3-3.5	$F_{\text{COMP}}$ 、 $F_{\text{Titania}}$ の XPS デプスプロファイルと XPS スペクトル .....	45
3-3.6	$F_{\text{COMP}}$ 、 $F_{\text{Titania}}$ の光学的特性と光電流密度測定.....	47
3-4	考察 .....	48
3-4.1	SWCNT/チタニアプレカーサー溶液調製と薄膜電極の形成 .....	48
3-4.2	薄膜電極のラマンスペクトルと XPS スペクトル .....	49
3-4.3	薄膜電極のバンドギャップと光電流密度 .....	50
3-5	まとめ .....	51
3-6	参考文献 .....	52
	第四章 有機無機ハイブリッド電解質膜の開発.....	56
4-1	研究背景と目的 .....	57
4-2	実験方法 .....	58
4-2.1	試薬.....	58
4-2.2	パラチニット電解質プレカーサー液の調製.....	59
4-2.3	Al 錯体溶液、 $\text{LiClO}_4$ エタノール溶液、電解質プレカーサー溶液の調製.....	59
4-2.4	インピーダンス測定用セルの作製.....	60
4-2.5	パラチニット電解質膜、有機無機ハイブリッド電解質膜の断面 FE-SEM 像観察 .....	61

4-2.6	電解質膜の XRD 測定.....	61
4-2.7	電解質膜の交流インピーダンス測定 .....	61
4-3	結果 .....	62
4-3.1	電解質膜の断面 FE-SEM 像観察.....	62
4-3.2	F <sub>AMix</sub> の XRD パターン .....	62
4-3.3	電解質膜のインピーダンス測定 .....	63
4-4	考察 .....	64
4-4.1	膜の表面状態と接着性、結晶性 .....	64
4-4.2	膜のインピーダンスと充放電デバイスへの適用可能性 .....	65
4-5	まとめ .....	66
4-6	参考文献 .....	66
	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.....	68
5-1	研究背景と目的 .....	69
5-2	実験方法 .....	70
5-2.1	全固体光起電充放電デバイスの作製 .....	70
5-2.2	全固体光起電充放電デバイスの I-V 測定.....	73
5-2.3	全固体光起電充放電デバイスの光照射下の電圧挙動 .....	73

5-2.4	リチウムイオン電池としての全固体光起電充放電デバイスの挙動 .....	73
5-2.5	全固体光起電リチウムイオン電池セルによる水の光分解とモジュール化 .....	74
5-3	結果 .....	74
5-3.1	形成した薄膜の XRD パターンと膜厚.....	74
5-3.2	全固体光起電リチウムイオン電池の I-V 特性.....	75
5-3.3	リチウムイオン電池としての全固体光起電充放電デバイスの挙動 .....	76
5-3.4	紫外光照射下の全固体光起電充放電デバイスの挙動 .....	77
5-3.5	全固体光起電リチウムイオン電池による水の光分解 .....	78
5-4	考察 .....	80
5-4.1	全固体光起電リチウムイオン電池の正極活物質薄膜による水分解挙動の相違点 .....	80
5-4.2	SWCNT 複合アナターゼとチタニアを負極活物質薄膜とする全固体光起電リチウムイ オン電池による水分解挙動の比較 .....	81
5-4.3	全固体光起電リチウムイオン電池セルのモジュール化と効率 .....	82
5-5	まとめ .....	83
5-6	参考文献 .....	83
第六章	総括.....	85
6-1	本研究のまとめ .....	86

6-2 今後の展望.....	88
研究業績.....	89
謝辞.....	91