

# 博士学位論文

氏 名（本 籍）	諏 訪 園 豊（東 京 都）
学 位 の 種 類	博 士（工 学）
学 位 記 番 号	博 甲 1 7 2 号
学位授与年月日	令 和 4 年 3 月 3 1 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項
学 位 論 文 題 目	マンガン複合酸化物とチタニアを活性物質 薄膜とする充放電デバイスの作製と 水の光分解

論文審査委員 主査	佐 藤 光 史 教授
副査	大 倉 利 典 教授
〃	阿 相 英 孝 教授
〃	天 尾 豊 教授（大阪市立大学）

工 学 院 大 学 大 学 院

博士学位論文

マンガン複合酸化物とチタニアを活性物質  
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

諏訪園 豊

# 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	$F_{\text{LMO}}$ 、 $F'_{\text{LMO}}$ 、 $F_{\text{Titania}}$ の XRD パターン	23
2-3.2	$F_{\text{LMO}}$ 、 $F'_{\text{LMO}}$ 、 $F_{\text{Titania}}$ の FE-SEM 像	25
2-3.3	$F_{\text{LMO}}$ の XPS スペクトル	25
2-3.4	$D_{\text{LMO}}$ 、 $D'_{\text{LMO}}$ 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
付録	89
研究業績	91
謝辞	93

# 第一章

## 研究背景と目的

## 1-1 研究背景

### 1-1.1 水素エネルギー

水素に対する関心は、政治・ビジネスの両面で過去に例を見ないほど高くなっており、世界各国で水素政策やプロジェクトの数が急増している。近年の世界的な水素エネルギー利用の拡大については、次の2つのトレンドが寄与している[1]。

1. 再生可能エネルギーによる水素製造技術の発展・コスト低下傾向。
2. 温室効果ガス排出削減を目的とした、エネルギー需給の脱炭素化の推進。

日本の近代化は、石油、石炭、液化天然ガス（LNG）などの化石燃料によって支えられ、先進国として発展してきた。一方で、日本はこれらの燃料を輸入に依存しており、社会と産業がエネルギーを海外に大きく依存している。図 1-1 に、日本の化石燃料輸入量および輸入先を示す[2]。

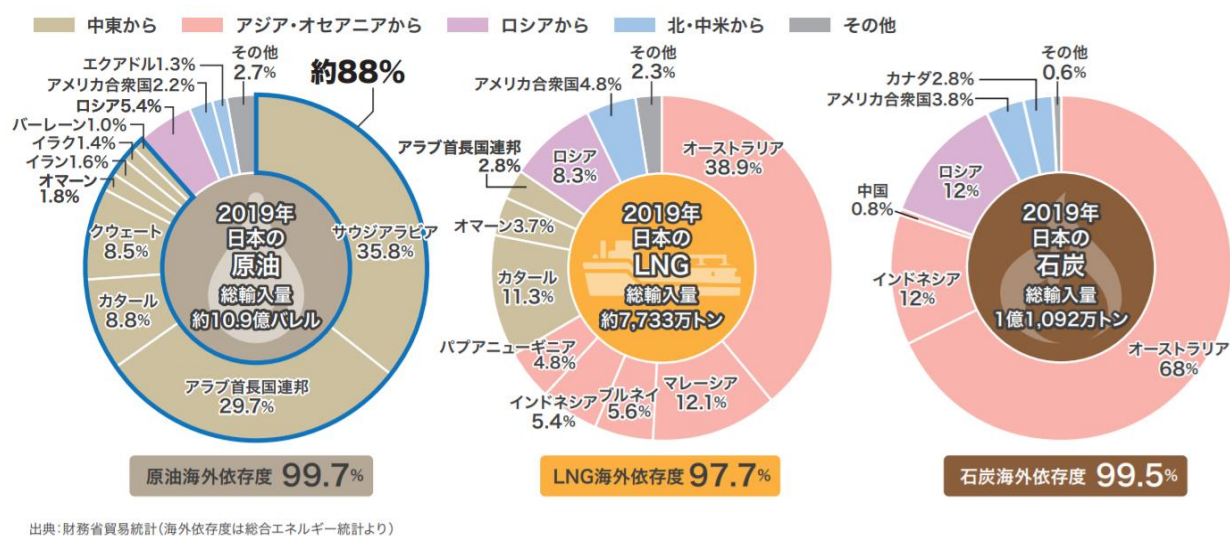


図 1-1 日本の化石燃料輸入先[2]。

2019年度の日本の一次エネルギー供給に占める国内生産の割合は12%で[3]、エネルギーを安定的に確保するためには、海外からの輸入に頼る従来の調達方法とは異なる取り組みが必要になる。これに関連して2017年に、経済産業省より水素基本戦略が示され、水素を新しいエネルギーの選択肢と

して活用する社会、「水素社会」を2030年前後に実現することが目標として掲げられている。世界に先駆けた水素社会を実現する研究は、一次エネルギーのほとんどを海外から輸入する日本にとって特に重要である。ここでは、水素エネルギーのメリットと、現在の製造方法について述べる。図1-2に、エネルギーの貯蔵技術について、期間と容量の観点からの比較を示す[4]。

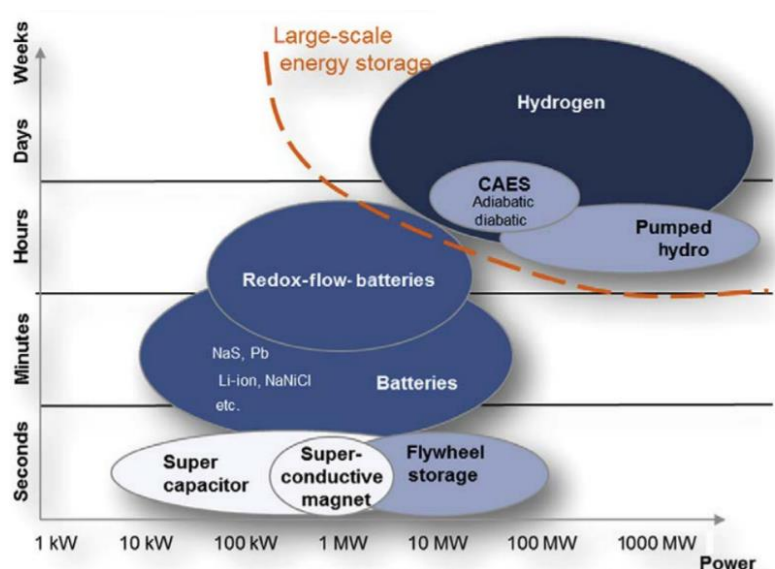
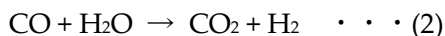


図1-2 蓄エネルギー・蓄電池・水素貯蔵の住み分け[4]。

水素は高圧ガス・液化状態でコンパクトに貯蔵でき、時間経過で自然放電する二次電池のようにエネルギーロスを伴わないことから、比較的長期間の貯蔵に優れている。このように水素は、長期間・大規模貯蔵可能なことがメリットである。

水素は、様々なエネルギー源を用いて炭化水素や水から製造し、貯蔵・運搬することができるため、特定の国家に偏在している化石燃料と異なり、あらゆる場所から供給できる。日本では、すでに燃料電池自動車のエネルギー源としての水素市場が存在しており、主に化石燃料の改質により工業的に生産されている。現在の主流は天然ガスの水蒸気改質法であり、反応式は以下のとおりである[5]。





反応(1)は、天然ガスの主成分であるメタンを原料に、800℃で水と反応させて水素を製造する。

反応(2)は、反応(1)で副生した一酸化炭素を触媒存在下で水と反応させて水素と二酸化炭素を得る。このように水蒸気改質による水素は国内で製造されているものの、現状は海外から輸入された化石燃料由来である。

### 1-1.2 再生可能エネルギーと水素製造

2015年に国連は、2030年までに達成すべき「持続可能な開発目標」、「Sustainable Development Goals (SDGs)」として17目標を採択した。その中の一つに「エネルギーをみんなに、そしてクリーンに」、「Affordable And Clean Energy」がある。クリーンなエネルギーとしては、太陽光エネルギーなどの再生可能エネルギーが挙げられ、その活用は水以外の天然資源に乏しい日本で、今後エネルギー供給において重要な役割を果たすと考えられる。現在、水素を得る方法として、太陽電池で国内生産した電力や、電気化学的光触媒反応による水分解が考えられている。再生可能エネルギーで水から得た水素は、その燃焼に伴って水に戻り、理想的なエネルギー変換を実現できる。再生可能エネルギーと水素製造の融合に関連して、ここでは太陽電池と触媒反応による水分解について述べる。図1-3に太陽電池の模式図を示す[6,7]。

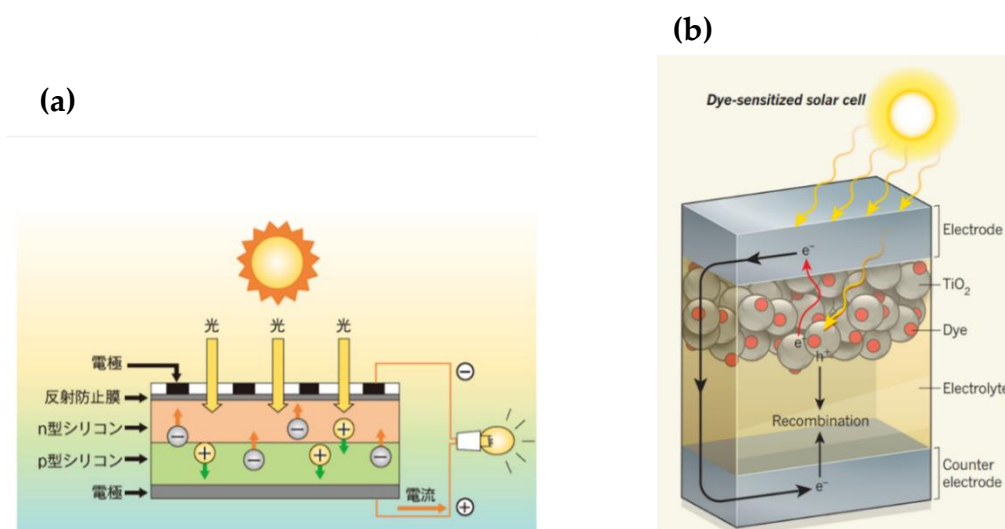


図1-3 太陽電池 (a) 半導体型、(b) 色素増感型の原理 [6,7]。

一般的な半導体接合型の太陽電池は、電極間に  $n$  型と  $p$  型の半導体を接合して積み重ねた構造を

もつ。太陽電池表面に光が照射されると電子とホールが発生し、電子は  $n$  型半導体へ、ホールは  $p$  型半導体へ移動することで光エネルギーを直接電力に変換する。近年、太陽電池を配列・ラミネート加工してフレームを付けたものとして市販されている「モジュール」の製造は、中国企業が大きなシェアを占めている。その中で、2020 年に NEDO 事業において福島県で開所した「福島水素エネルギー研究フィールド」(FH2R) は、福島県で一部生産された太陽電池を電力源としてコバルト触媒存在下塩基性水溶液の電気分解[8]による水素製造の実証実験を進めており、社会的に水素製造技術の発展が望まれている。

図 1-4 に日本国内の太陽電池モジュール出荷量を示す[9]。2018 年度では国内出荷のうち国内生産は約 2 割となっており、主に海外からの輸入に頼っている状況である。さらに太陽電池は、材料として高純度の単結晶シリコンが必要で、シリコンの安定供給が世界的な課題となっている。日本では、太陽電池の運用面で、設置場所も課題であることが顕在化してきた。

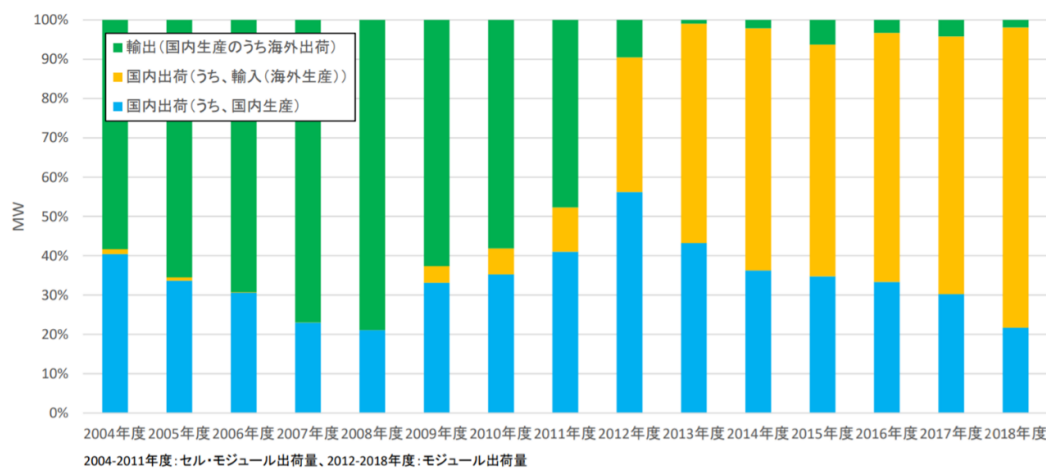
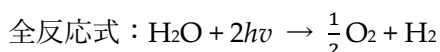
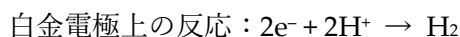
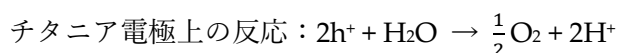


図 1-4 日本における四半期ごとの太陽電池モジュール出荷量割合の推移 [9]

1991 年にグレッツェルらは、高純度の材料を必要とする太陽電池に対して、低～中純度の原材料を用いて低コストのプロセスで作製できる太陽電池として色素増感型太陽電池 (Dye-sensitized Solar Cell, DSC) を開発した [10]。DSC は、溶液中の Ru 錯体からなる色素の光吸収により発電する。一般に色素を吸着した  $\text{TiO}_2$  (チタニア) を負極とし、正極の白金との間にヨウ素電解液を注入・封止し

て作製する。チタニア上に吸着した色素が可視光を吸収し、励起した電子をチタニアへ移動させる。色素内部で電子の移動後に生じるホールは、電解液中のヨウ素イオンを介して白金へと移動する。しかし、DSC は電解液を使用するため、液漏れの課題がある。

自然界では植物による光合成によって、水と二酸化炭素を原料に、酸素発生と水素の有機化合物への取り込みが起こる。人工的な類似システムとして、ルチル単結晶を用いた本多-藤嶋効果による水の光分解が著名である [11]。すなわち、チタニアが太陽光で励起して、水と接触するチタニア表面で酸素を、対極の白金上で水素を生じて水が分解する。水の分解の反応式は以下のとおりである。



チタニアと白金を用いた電気化学セルは、チタニアに光照射しても自発的な電荷輸送に必要な電位差が生じないため、反応を起こすには 0.5 V の外部バイアスを必要とする。図 1-5 に電気化学セルの模式図を示す。

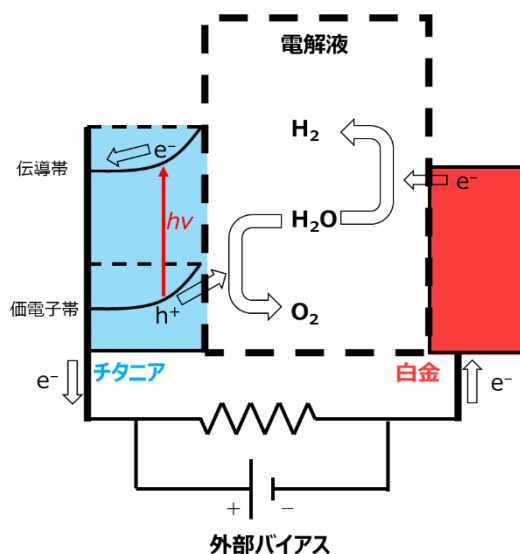


図 1-5 チタニアと白金を電極とする電気化学セルの模式図

チタニアと白金を同じ電解液に浸漬して、バイアスを印加して光を照射すると、チタニアから白金

へ電子が移動して水を分解する。なお、上述の DSC は、チタニア上に色素を吸着させて可視光の利用を可能とし、変換効率を高めたものである。

2016 年に、堂免らの研究グループは、*n* 型半導体の La、Rh 共ドープ SrTiO<sub>3</sub> (STOLR)、*p* 型半導体の Mo ドープ BiVO<sub>4</sub> (BVOM) とともに金を電荷移動層として複合化した粉末光触媒シートへの疑似太陽光の照射で水を完全分解できることを報告した [12]。図 1-6 に光触媒シートによる水の分解の模式図を示す。

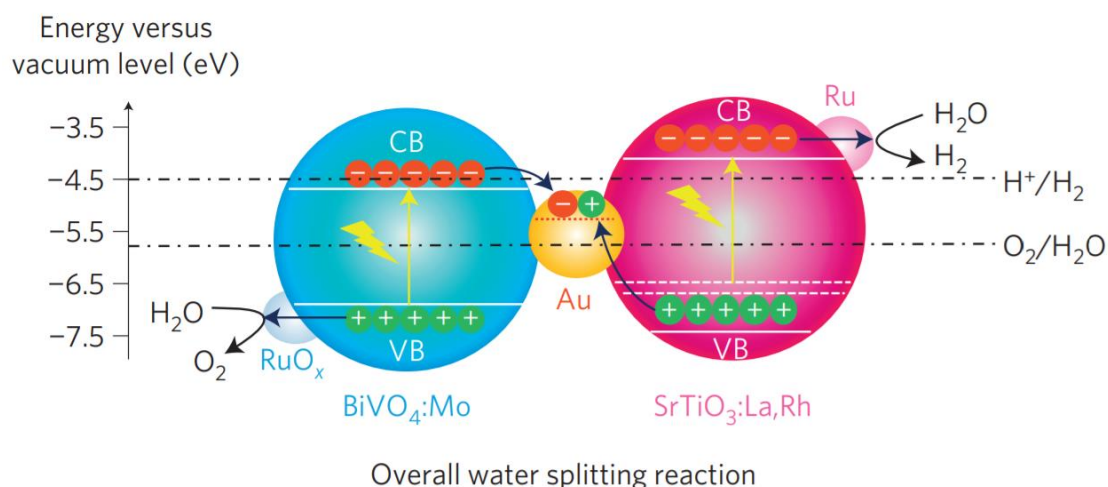


図 1-6 Ru 活性化 SrTiO<sub>3</sub>:La,Rh/Au/BiVO<sub>4</sub>:Mo による水分解の模式図[12]

STOLR と BVOM の各材料における光吸収により電子とホールが励起されて、STOLR と BVOM 上に光電着法で担持された Ru と RuO<sub>x</sub> 上からそれぞれ水素と酸素が発生する。使われなかった電子とホールは電荷移動層を通して再結合することによって全体が循環する。このように電荷を自発的に一方向へ輸送することができるため、光以外のエネルギーを必要とせず、外部バイアスなしに水を分解する方法として注目されている。しかし、Rh や Au 等の希少で高価な金属を使用するという課題がある。

### 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

前節で述べたようにこれまでに考案されている水素製造方法は、運用方法と希少な材料の両面で課



題を抱えている。本節では特に材料選択の考え方について述べる。太陽電池や光触媒による水素製造で用いられている希少な金属は、産業全体としても欠かすことのできない材料である。例えば Co の産出は地域的に大きく偏っており、コンゴ民主共和国の全世界の産出量に占める割合は 68%で[13]、安定供給が懸念されている。一方でこれらの資源の需要は、世界的に今後増え続けると予想されている。このような資源の需要と供給のバランスの問題解決のために、希少資源に大きく依存しない元素利用技術の開発が求められている。

2016 年の国立研究開発法人海洋研究開発機構による調査で、日本の排他的経済水域内で、海洋底の泥上に堆積した  $MnO_2$  と  $FeO(OH)$  を主成分とするマンガンノジュール（マンガン団塊）分布域（61200  $km^2$ ）の存在が明らかとなり[14、15]、将来的に利用可能な海洋鉱物資源として注目されている。日本では、最近の電気自動車の普及拡大に従って、リチウムイオン電池製造のために不可欠な Co の需要の増加が見込まれていることから、マンガン団塊と類似した組成で、Co を約 1wt% 含むマンガングラスト（コバルトリッチクラスト）が鉱物資源の候補として調査されてきた[16、17]。2020 年に、石油天然ガス・金属鉱物資源機構により実施された試験で、南鳥島沖海底に点在する海山からコバルトリッチクラストは採掘可能であることが実証され、今後日本で Mn とその副産物を海洋資源から直接利用できる可能性が示された。図 1-7 に、世界のマンガン団塊・クラストの分布を示す[18]。これらの

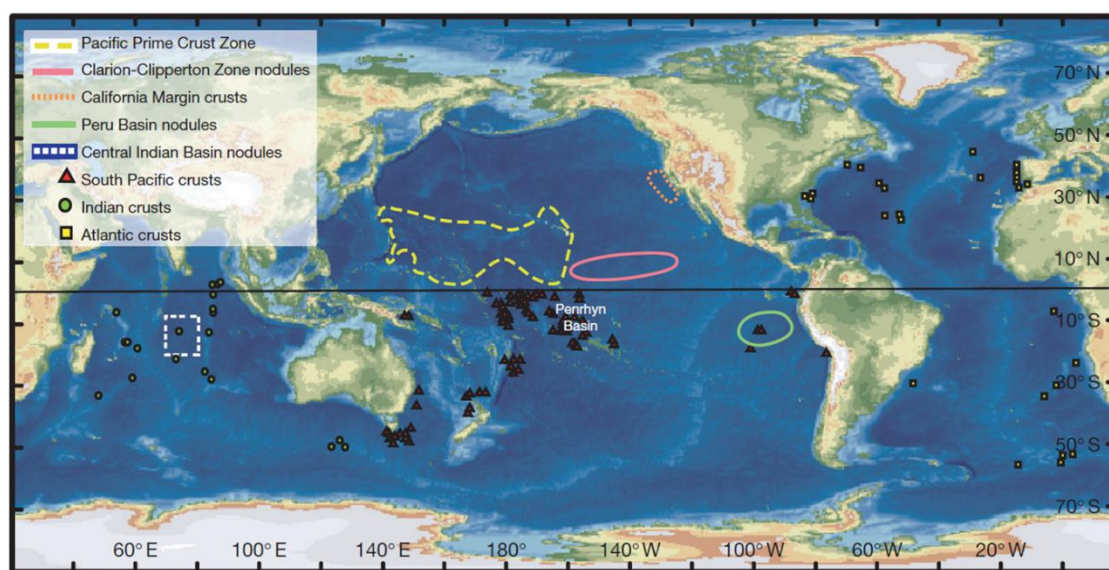


図 1-7 世界のマンガン団塊・クラストの分布[18]

鉍物資源は、特定の地域に偏在する Co とは異なり、世界の海に普遍的に存在しており、各国で採掘可能性が調査されている。元素戦略の観点から、希少な金属を Mn で代替することができる技術の研究は国内に限らず海外でも高いニーズが見込まれる。

#### 1-1.4 薄膜と形成方法

チタニアの代表的な結晶系には、正方晶のアナターゼ、ルチル、斜方晶のブルッカイトがある[19] (図 1-8)。図 1-9 にチタニアのバンドギャップと水の酸化還元電位の関係を示す[20]。現代において、光の役割はこれまで以上に重要なものとなっているが、これらは可視光を透過できる半導体である。ルチル型チタニア単結晶は、1972 年の本多-藤嶋効果による水の光分解で使用されており透明なバルク体である[21]。図 1-10 にチタニア電極の断面図を示す。単結晶は、その電気抵抗率が  $10^{11} \Omega \text{ cm}$  で

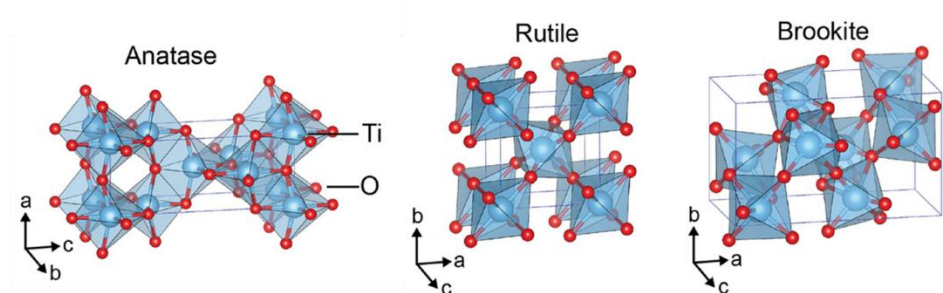


図 1-8 Anatase (正方晶)、Rutile (正方晶)、Brookite (斜方晶) 型チタニアの結晶構造[19]

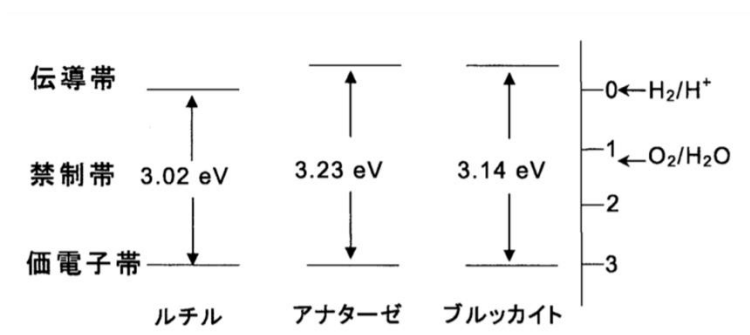


図 1-9 チタニアのバンドギャップと水の酸化還元電位[20]

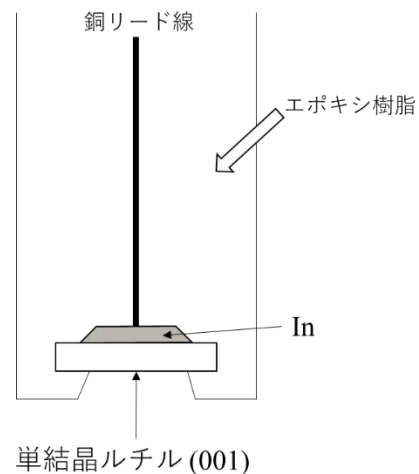


図 1-10 チタニア電極の断面図[21]

ほぼ絶縁体である。そこで、 $10^2\text{--}10^3\ \Omega\text{ cm}$  程度の電気伝導性を付与するために  $700^\circ\text{C}$  で真空還元処理し、さらに In と銅リード線を用いて半導体/金属一体型の電極として光電気化学セルで使用された。このように光に応答するデバイスの中で活用するためには、電流を取り出すための電極が必要であり、光を透過できる物質であってもバルク体のままではその特徴を引き出すことができず、活用にはさらなる工夫が必要である。一般に金属を集電極として用いる方法以外に、グレッツェルらの DSC のように、市販されている導電性ガラス基板を集電極兼支持基板として用いることで、基板に密着した薄膜として半導体を利用することができる。さらに電極全体として向こう側が透けて見える状態で薄膜を活用できれば、光を使うデバイスとしてデザインでき、運用の選択肢を増やすことができるようになる。最近ではチタニアから電流を効率的に取り出すために導電性の炭素化合物と複合して集電極と電氣的に接続することも試みられている[22]。したがって、少量の材料から  $1\ \mu\text{m}$  以下の膜厚で、望みの機能を引き出すことができるため、半導体電極を薄膜化することは、魅力的な方法である。

図 1-10 に薄膜形成方法の分類を示す[23]。

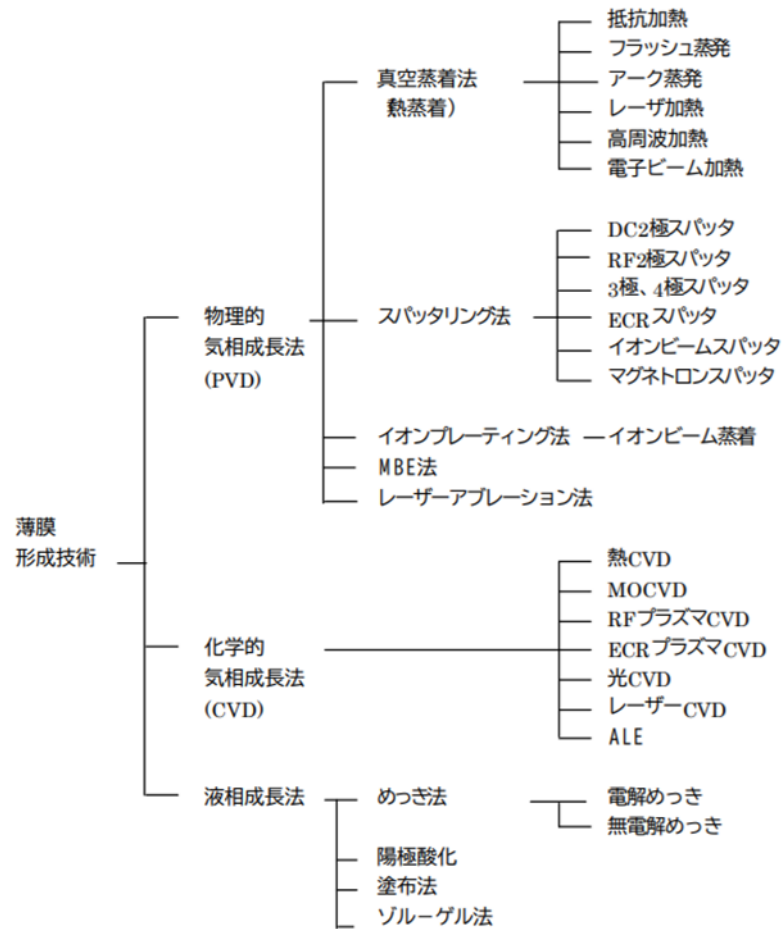


図 1-10 薄膜形成方法の分類[23]

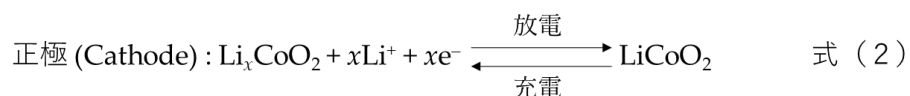
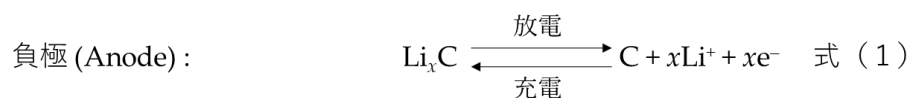
チタニア等の金属酸化物は、硬さ・融点の高さから成形が難しく、バルク体を薄膜化することは困難である。物理的乾式法（物理的気相成長法、PVD）は、電子材料のような nm- $\mu$ m オーダーの薄膜を多用する分野で主に用いられている。化学的湿式法（液相成長法）による酸化物薄膜の形成は、一般に高真空を必要とする乾式法と比較して設備の初期投資が抑えられ、大面積化が容易である。湿式法では、金属基板を陽極酸化する方法も有効である。しかし任意の基板上で金属塩を酸化的雰囲気中で熱処理しても基板に密着した金属酸化物薄膜は普通得られない。そこで、金属アルコキシド等を原料として、加水分解・縮合によりゾル溶液を調製し、コーティング・熱処理により金属酸化物薄膜を得るゾル-ゲル法を中心に、数多くの研究がなされている。しかしゾル-ゲル法は加水分解の制御が困難

であり、溶液の安定性に問題があるが、原料からの重合体の形成に成膜原理をおくことから、避けることはできない。特に複合酸化物を得るために、前駆体の分子設計により制御することが求められている。

分子プレカーサー法 (Molecular precursor method、MPM) は、佐藤らによって 1996 年に提案された金属単体、金属酸化物、リン酸塩化合物の薄膜形成法で[24–26]、目的とする金属酸化物に対応する金属錯体を用いる新しい湿式法である。典型的な MPM は、工業的に利用可能な多座配位子の安定なアニオン性金属錯体と、アルキルアンモニウムカチオンを含む溶液を簡便な方法で調製する。得られた前駆体 (プレカーサー) 溶液はスピンコート法を含む様々な塗布方法で、プレカーサー膜を形成することができる。様々な基板上への塗布・乾燥で得られるプレカーサー膜はアモルファスで、熱処理や紫外光照射[27]によりプレカーサー膜の有機物を分解して、プレカーサー溶液に仕込んだ金属を含む 100 nm 程度の欠陥の無い均一な薄膜を形成することができる。このようにプレカーサー溶液は低分子量の錯体を溶質としており分子レベルで混合できるため、加水分解速度の厳密な制御を必要とする従来のゾル-ゲル法と比較して、コーティング溶液の安定性、均質性、異種金属を含む溶液間の混和性などの実用的な利点がある。

### 1-1.5 光起電型リチウムイオン電池

リチウムイオン電池 (LIB) は、正極として層状岩塩型構造のコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ 、LCO)、負極としてグラファイトやチタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、LTO)、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を有機溶媒に溶解させた電解液が多用されている。LCO とグラファイトからなる LIB の充放電時の反応式を式 (1)、(2) に示す。



二次電池は充放電で酸化還元する電極が入れ替わるため、放電時にそれぞれ酸化・還元する電極をアノード・カソードと呼ぶ。LIB は、これらの正極と負極活物質間を  $\text{Li}^+$  イオンが電解質を介して移動し

て機能する。また、近年では LIB から漏出・発火の恐れがある電解液を、安全性の向上を目的として固体電解質に置き換えた全固体 LIB の開発が期待されている。当研究室は、まず MPM を用いて透明導電性のフッ素ドーパ酸化スズ (Fluorinated tin oxide, FTO) ガラス基板上に、燃えない正極と負極の各活物質薄膜として  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  と LTO を形成し、 $\text{LiPF}_6$  電解液と組み合わせて無色透明な薄膜 LIB を報告した[28]。この薄膜 LIB は、二次電池として動作すると共に、充放電で可逆的に無色・青灰色の変化を示すエレクトロクロミックデバイスとして機能し、充放電に伴う LTO 内への  $\text{Li}^+$  イオンの挿入と脱離を、初めて可視化した。さらに MPM による薄膜形成の成果をもとに、LIB の負極活物質として  $n$  型の光半導体であるアナターゼ型チタニアに注目して、アナターゼが光を吸収して励起され、電荷分離で生じた電子によってアナターゼに  $\text{Li}^+$  が挿入可能と推定した[29]。MPM でフッ素ドーパ酸化スズ (FTO) プレコートガラス基板上に形成したアナターゼ型チタニアと LCO の各薄膜を負極と正極の活物質とし、炭酸エチレン (EC)、炭酸ジメチル (DMC)、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) からなる有機電解液を組み合わせ、疑似太陽光照射と定電流印加で充電可能な光起電型リチウムイオン電池 (PV-LIB) の作製を報告した[30]。

## 1-2 研究目的

以上の背景をもとに、本論文は固体電解質を用いて光起電型全固体デバイスの作製を試みた。このために、正極、負極活物質と固体電解質のプレカーサー溶液を調製し、その溶液を塗布・熱処理して膜を形成した。また、光起電型全固体デバイスへの光照射で、外部バイアスなしに水の分解を試みた。

## 1-3 測定装置

### 1-3.1 X 線回折 (XRD)

X 線回折装置 SmartLab (Rigaku) で、形成した正極と負極活物質膜の回折パターンを測定した。X 線は Cu 回転陽極を用いて、 $200\text{ kV} \times 45\text{ mA}$  のエネルギーで発生させて、入射光側に設置した多層膜ミラーで  $\text{Cu-K}\alpha$  に単色光化すると同時に平行ビーム化した。受光側には開口角  $0.5^\circ$  の長尺平行スリットと半導体検出素子を多連装した 1 次元検出器を設置した。XRD パターンは、入射角は  $0.3^\circ$ 、 $2\theta$  範囲は  $10\text{--}80^\circ$ 、ステップ幅は  $0.05^\circ$ 、スキャン速度は  $5^\circ\text{ min}^{-1}$  で測定した。XRD パターンはソフトウ

ェア PXDL (Rigaku) により解析した。スプライン関数によってベースラインを決定したのち、Voigt 関数を用いてフィッティングした。フィッティングにより算出された各ピークの実測値を ICDD カードの 2 $\theta$  実測値と比較することにより、膜の結晶構造と面指数を決定した。

### 1-3.2 電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM)

電界放出形走査電子顕微鏡 JSM-6701F (JEOL) で、膜の粒径および膜厚を加速電圧 5 kV で測定した。表面 FE-SEM 像より 30 粒子の平均を粒径とした。断面 FE-SEM 像より、5 カ所の平均を膜厚とした。観察用サンプルは、アルミ製の台座にカーボンテープで固定し、膜と台座をカーボンペーストで接続し、70 ° C の乾燥機で 1 時間乾燥させた。

### 1-3.3 X 線光電子分光 (XPS)

X 線光電子分光装置 JPS9030 (JEOL) で、正極活物質膜の XPS スペクトルを測定した。X 線は Al の X 線源を用いて、10 kV、10 mA のエネルギーで発生させて、分析径 6 mm で測定した。スペクトルは、Constant Analyzer Energy 法で、アナライザーパスエネルギーを一定値に保ってエネルギー掃引して、ステップ幅 0.1 eV、1 ステップ当たりの保持時間 100 ms、検出器のパスエネルギー 10 eV、積算回数 3 回で測定した。測定中のサンプルの帯電による XPS スペクトルのシフトは、XPS チャンバー内の不純物に由来する C1s のピークを 285.0 eV として補正した。XPS スペクトルはソフトウェア Origin2018 (OriginLab) により解析した。y をスペクトルの強度、x をエネルギー値として XPS スペクトルをプロットして、Shirley 法によりベースラインを差し引いたのち、Voigt 関数を用いてフィッティングした。計算アルゴリズムは Levenberg-Marquardt 法で、フィッティングは、計算を一回反復した前後で、自由度あたりのカイの 2 乗 ( $\chi^2$ ) の差が、計算値に対して  $10^{-9}$  未満である時に終了とした。自由度はデータ点数から Voigt 関数のパラメータ数である 4 を引いた値である。 $\chi^2$  を式 (3) に示した。

$$\chi^2 = \frac{\sum(Y - C)^2}{N} \quad \text{式 (3)}$$

ここで Y はスペクトル強度の実測値、C はフィッティングにより得た y の計算値、N は自由度である。

#### 1-4 参考文献

- [1] 国際再生可能エネルギー機関 (IRENA) “Hydrogen: A renewable energy perspective” (2019).
- [2] 経済産業省資源エネルギー庁「日本のエネルギー2020」(2020).
- [3] 経済産業省資源エネルギー庁「令和元年度(2019年度)における エネルギー需給実績(確報)」(2021).
- [4] E. Wolf, in *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, Chapter 9 - Large-Scale Hydrogen Energy Storage (ed. P. T. Moseley & J. Garche) 129–142 (Elsevier, 2015).
- [5] NEDO 水素エネルギー白書 (2020).
- [6] NEDO 再生可能エネルギー技術白書 (2014).
- [7] M. K. Nazeeruddin, *Nature*, **538**, 463–464 (2016).
- [8] 経済産業省 水素・燃料電池戦略ロードマップの達成に向けた対応状況 (2020).
- [9] NEDO 太陽光発電開発戦略 2020 (2020).
- [10] Brian O'Regan & Michael Grätzel, *Nature* **353**, 737–740 (1991).
- [11] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238**, 37–38 (1972).
- [12] Wang, Qian, et al. "Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%." *Nature materials* **15**, 611–615 (2016).
- [13] U.S. Geological Survey “MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2021.” (2021)
- [14] Machida, Shiki, et al. "Geology and geochemistry of ferromanganese nodules in the Japanese Exclusive Economic Zone around Minamitorishima Island." *Geochemical Journal* **50**, 539–555 (2016).
- [15] Machida, Shiki, et al. "Visualisation method for the broad distribution of seafloor ferromanganese deposits." *Marine Georesources & Geotechnology* **39** 267–279 (2021).
- [16] 柴崎洋志, et al. "コバルトリッチクラストからの金属回収技術の現状と課題." *Journal of MMIJ* **131**, 643–647 (2015).
- [17] 国土交通省海洋開発工学概論海洋資源開発編改訂第2版(2021).
- [18] Hein, J. R. & Koschinsky, A. in *Treatise on Geochemistry Vol. 13, Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules* (ed. Scott, S. D.) 273–291 (Elsevier, 2014).



- [19] Haggerty, James ES, et al. "High-fraction brookite films from amorphous precursors." *Scientific reports* **7**, 1-11 (2017).
- [20] 上塚洋, and 藤嶋昭. "二酸化チタン光触媒の研究開発動向." *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan* **11**, 347-353 (2004).
- [21] 藤嶋昭, 本多健一, and 菊池真一. "TiO<sub>2</sub> 半導体電極における光増感電解酸化." *工業化学雑誌* **72**, 108-113 (1969).
- [22] Zhang, Miao, et al., "A novel synthesis of CNTs/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced performance as photoanode of solar cell." *Materials Letters* **109**, 240-242(2013).
- [23] 特許庁, 薄膜形成技術に関する技術動向調査 (2001).
- [24] Sato, Mitsunobu, et al., "A water-resistant precursor in a wet process for TiO<sub>2</sub> thin film formation." *Journal of Materials Chemistry* **6**, 1767-1770 (1996).
- [25] H. Nagai, and M. Sato, "The Science of Molecular Precursor Method." *Adv. Coat. Mater* (2018): 1-27.
- [26] 新版錯体化学－基礎と最新の展開－、基礎錯体工学研究会編、講談社サイエンティフィク (2002).
- [27] Wu, H. J., Tomiyama, N., Nagai, H., & Sato, M. Fabrication of a p-type Cu<sub>2</sub>O thin-film via UV-irradiation of a patternable molecular-precursor film containing Cu (II) complexes. *Journal of Crystal Growth* **509**, 112-117 (2019).
- [28] Nagai, H., Hara, H., Enomoto, M., Mochizuki, C., Honda, T., Takano, I., & Sato, M. Synchronous electrochromism of lithium ion battery with chemically fabricated transparent thin films. *Functional Materials Letters* **6**, 1341001 (2013).
- [29] 永井裕己, 光のチカラ. *電気学会誌* **138**, 203-205 (2018).
- [30] Nagai, H., Suzuki, T., Takahashi, Y., Sato, M.: Photovoltaic lithium ion battery fabricated by molecular precursor method, *Funct. Mater. Lett.* **9**, 1650046 (2016).

## 第二章

### $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 薄膜の形成と PV-LIB の作製

## 2-1 研究背景と目的

リチウムイオン電池 (LIB) は、1991 年に実用化された、日常生活の中で広く活用されているエネルギー貯蔵デバイスである。LIB 開発の功績により、2019 年のノーベル化学賞は、Stanley Whittingham、John Goodenough、吉野彰の三氏に授与された。Goodenough らは、1980 年にリチウムイオンを含有しつつ空气中で安定な化合物として知られていた層状岩塩型構造の  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) が、LIB の正極活物質として機能することを報告した[1]。LCO を用いた LIB は、それまでに広く普及していた Ni-Cd 二次電池に代わる高い動作電圧をもつデバイスとして、携帯電話、ノートパソコン、電気自動車にまで幅広く使われており、現代社会・産業の発展に貢献している。このように LCO は、LIB に高い価値を与えた化合物である一方、その骨格を作る Co は稀少元素であるため、Mn を用いた化合物による代替が検討されている。第一章で述べたように、日本は豊富なマンガン団塊を有することが分かっており、元素戦略の観点からも Mn の利用は重要である。LIB の観点から、LCO と同一の層状岩塩型構造をとり、かつ高い電位をもつ  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (LMO) が注目されている。図 2-1 に LMO の結晶構造を示した。格子定数はそれぞれ  $a=0.494\text{ nm}$ 、 $b=0.853\text{ nm}$ 、 $c=0.503\text{ nm}$ 、 $\beta=109.5^\circ$ である (ICDD card No. 01-084-1634)。

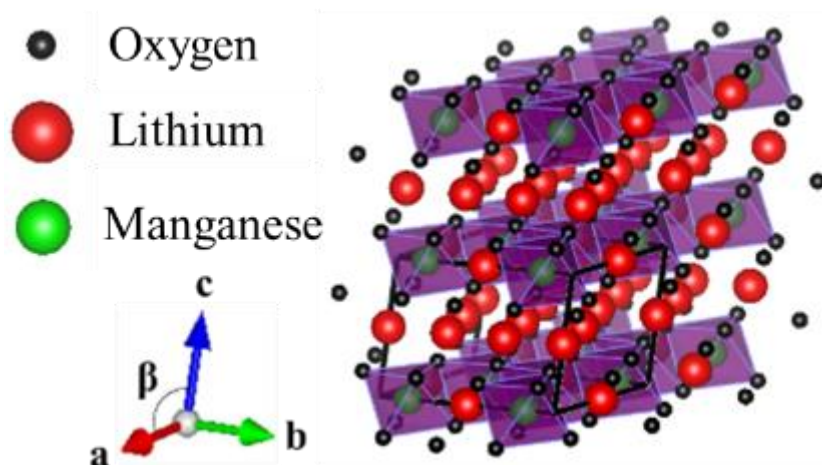


図 2-1 層状岩塩型構造の LMO

一方で、このような LMO を用いた研究は、その粉末原料を用いた数例に限られているのが現状で

ある[2-5]。

2016 年、化学的湿式法の分子プレカーサー法 (MPM) で、フッ素ドープ酸化スズ (FTO) プレコートガラス基板上に形成したアナターゼと LCO の各薄膜を負極と正極の活物質とし、炭酸エチレン (EC)、炭酸ジメチル (DMC)、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) からなる有機電解液を組み合わせ、世界初の光充電可能な LIB (PV-LIB) を当研究室が報告した[6]。

LMO 薄膜は、高周波スパッタと  $850^\circ\text{C}$  のポストアニーリング[7]、基板温度  $650^\circ\text{C}$  以上のパルスレーザー堆積法[8-11]で形成できることが報告されている。しかし、これらの先行研究は高真空を必要とする乾式法で、低コストで大面積への成膜が容易な化学的湿式法による形成の報告例は皆無だった。

本章において、簡便な溶液法により LMO 薄膜の形成を試みた。得られた薄膜電極を組合せてコバルトフリーの PV-LIB の作製を試み、LCO 薄膜を用いた従来の PV-LIB と比較した。

## 2-2 実験方法

### 2-2.1 試薬

本実験で使用した試料を表 1 にまとめた。

表 1 使用した試料の一覧

試料	示性式または略号	式量	製造会社
フッ素ドープ酸化スズ プレコートガラス基板	FTO ガラス基板		旭硝子
分子プレカーサー液 TFLEAD-Ti (チタン錯体溶 液)	$\text{STitania}$		富士フィルムワ コーケミカル
純水	$\text{H}_2\text{O}$	18.01	共栄製薬
酢酸リチウム	$\text{CH}_3\text{COOLi}$	65.99	富士フィルム和光

			純薬
酢酸マンガン	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$	173.03	Alfa Aesar
酢酸リチウム二水和物	$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	102.02	関東化学
酢酸コバルト四水和物	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	249.08	関東化学
エタノール	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46.07	上野化学工業
ブチルアミン	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	73.14	富士フィルム和光 純薬
炭酸エチレン	EC	88.06	関東化学
ヘキサフルオロリン酸リチウム電解液	$\text{LiPF}_6$ 有機電解液	151.91	キシダ化学
アクリル両面テープ			日東電工
テフロンシート			海老原ゴム商会
イソプロピルアルコール	IPA	60.10	大成化学
モレキュラーシーブス 4A			富士フィルム和光
MS			純薬
1/16			

エタノールは MS で脱水してから使用した。その他の試料はさらなる精製なしに実験で使用した。

FTO ガラス基板は、目的とするサイズ ( $20 \times 33 \text{ mm}^2$ ) に切断した後に、超音波洗浄機を用いて IPA 中で 30 分間超音波洗浄した。洗浄済みの FTO ガラス基板は IPA 中で保管した。保管した FTO ガラス基板は、実験の直前に  $70^\circ\text{C}$  の乾燥機中で 10 分間乾燥させて室温まで放冷してから使用した。

## 2-2.2 LMO プレカーサー溶液の調製

マンガン、およびリチウムを含む金属錯体溶液を調製した。10 g のエタノールに、0.27 g (4.0 mmol) の酢酸リチウム、0.35 g (2.0 mmol) の酢酸マンガン (II)、1.79 g (24 mmol) のブチルアミンを加え

て 25°C の室温下で 3 時間攪拌して、金属イオンの濃度比  $\text{Li}^+ : \text{Mn}^{2+} = 2 : 1$  で、金属イオン濃度  $0.5 \text{ mmol g}^{-1}$  の LMO プレカーサー溶液 ( $\text{S}_{\text{LMO}}$ ) を調製した。

図 2-1 に溶液調製のフローチャートと写真を示す。



図 2-2  $\text{S}_{\text{LMO}}$  の調製。

### 2-2.3 薄膜電極の形成

$20 \times 33 \text{ mm}^2$  の FTO ガラス基板を、FTO の露出面積が  $20 \times 20 \text{ mm}^2$  になるように、基板長手方向両端をそれぞれ 10 mm と 3 mm マスキングした。マイクロピペットで、FTO ガラス基板上に  $50 \mu\text{L}$  のプレカーサー溶液  $\text{S}_{\text{LMO}}$ 、市販の TFLEAD-Ti ( $\text{S}_{\text{Titania}}$ ) を滴下した。2 段階スピncコート法 (1<sup>st</sup> : 500 rpm-5 s、2<sup>nd</sup> : 2000 rpm-30 s) で塗布し、70°C の乾燥機中で 10 分間乾燥させてプレカーサー膜を得たのち、マスキングテープを取り除いた。 $\text{S}_{\text{LMO}}$ 、 $\text{S}_{\text{Titania}}$  で形成したプレカーサー膜を空气中 500°C、30 分間熱処理して得た膜を、それぞれ  $\text{F}_{\text{LMO}}$ 、 $\text{F}_{\text{Titania}}$  と表記する。 $\text{F}_{\text{LMO}}$  上に、 $\text{S}_{\text{LMO}}$  の塗布・熱処理を  $\text{F}_{\text{LMO}}$  形成と同様の手順で繰り返して得た 3 層積層膜を  $\text{F}'_{\text{LMO}}$  と表記する。図 2-3 に  $\text{F}'_{\text{LMO}}$  薄膜形成のプロ

ーチャートを示す。

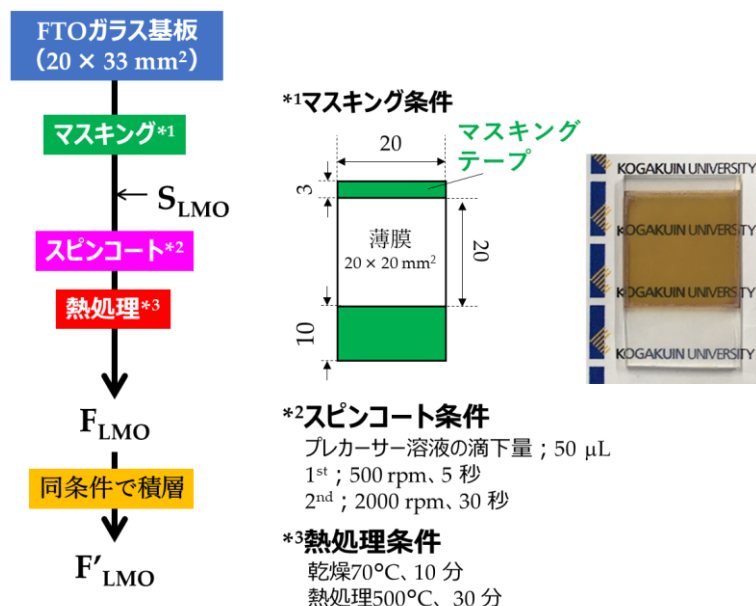


図 2-3 F<sub>LMO</sub>、F'<sub>LMO</sub> 薄膜の形成。

## 2-2.4 PV-LIB の作製

2-2.3 で形成した正極活物質薄膜 F<sub>LMO</sub>、F'<sub>LMO</sub> と負極活物質薄膜 F<sub>Titania</sub> を、両活物質電極間に 0.1 mm 厚のアクリル製両面テープを 2 枚重ねて 0.2 mm の隙間ができるように接着して、サンドイッチ型デバイス D<sub>LMO</sub>、D'<sub>LMO</sub> をそれぞれ作製した。電極間に市販の 1 mol L<sup>-1</sup> の LiPF<sub>6</sub> 有機電解液（溶媒；体積比 1 : 1 の炭酸エチレンと炭酸ジメチル）を注入して、テフロンシートで封止した。図 2-4 に D<sub>LMO</sub> の模式図を示す。

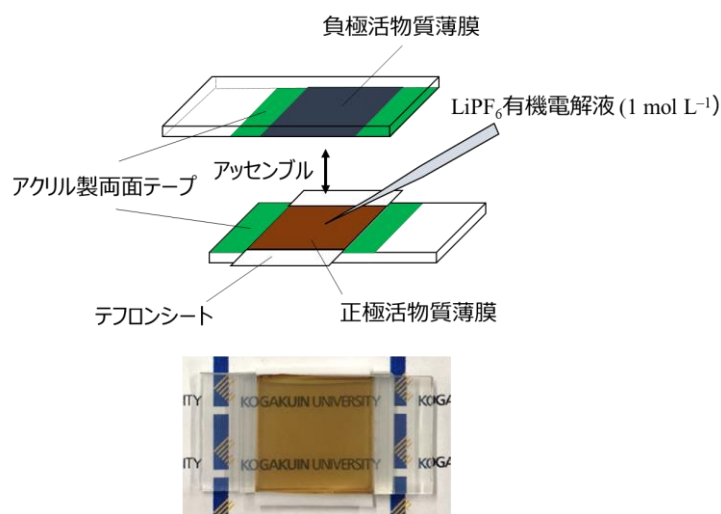


図 2-4 D<sub>LMO</sub> の作製。

### 2-2.5 PV-LIB の電圧変化試験

サンドイッチ型デバイス D<sub>LMO</sub>、D'<sub>LMO</sub>、D<sub>LCO</sub> の電流印加による電圧変化は、6241A DC Voltage Current Source/Monitor (ADC, Japan) で測定した。0.2 mA の定電流印加と自然放電を 1 分間隔で繰り返す充放電試験を 30 サイクル行った。また、各デバイスの光照射による電圧変化は、VOAC7523H デジタルマルチメーター (IWATSU ELECTRIC, Japan) で測定した。測定中のデバイスの最大電圧は 5 V に設定した。光照射には、LAX-Cute (Asahi spectra, Japan) を使用した。各デバイスの F<sub>Titania</sub> 側への 1-sun 強度の疑似太陽光全域 (100 mW cm<sup>-2</sup>) 照射と暗所放置を 1 分間隔で繰り返し、30 サイクル行った。疑似太陽光の照度は、CS-20 (Asahi spectra, Japan) で設定した。

## 2-3 結果

### 2-3.1 F<sub>LMO</sub>、F'<sub>LMO</sub>、F<sub>Titania</sub> の XRD パターン

F<sub>LMO</sub>、F'<sub>LMO</sub>、F<sub>Titania</sub> の XRD パターンを図 2 に示す。F<sub>LMO</sub> では、 $2\theta = 18.8, 21.4, 44.7^\circ$  にある 3 本のピークが、また F'<sub>LMO</sub> ではさらに  $2\theta = 37.1, 59.1, 65.4^\circ$  の合計 6 本のピークが観測された。これら



は、ICDD card No. 01-084-1634 の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  に一致し、それぞれ順に(001)、(110)、(-132)、(131)、(132)、(060)の各面に帰属できた。また、各膜の  $2\theta = 26.6, 34.0, 38.0, 39.1, 42.7, 51.8, 54.9, 61.9, 64.8, 66.0, 71.2, 78.7^\circ$  の計 12 本のピークは ICDD card No. 00-041-1445 の基板中の  $\text{SnO}_2$  に一致し、それぞれ、(110)、(101)、(200)、(111)、(210)、(211)、(220)、(310)、(112)、(301)、(202)、(321)の各面に帰属できた。したがって、 $\text{S}_{\text{LMO}}$  をスピスコート法で塗布して得られたプレカーサー膜は、空气中  $500^\circ\text{C}$  の熱処理で層状岩塩型構造の LMO に結晶化した。 $\text{F}_{\text{Titania}}$  では  $2\theta = 25.4, 48.1, 62.9, 70.2, 75.1^\circ$  の 5 本のピークは ICDD card No. 00-064-0863 のアナターゼに一致し、それぞれ(101)、(200)、(204)、(220)、(215)の各面に帰属できた。また  $2\theta = 34.0, 38.0, 51.8, 54.9, 61.9, 64.8, 66.0, 71.2, 78.7^\circ$  の 9 本のピークは ICDD card No. 00-041-1445 の  $\text{SnO}_2$  に一致し、それぞれ(101)、(200)、(211)、(220)、(310)、(112)、(301)、(202)、(321)の各面に帰属できた。したがって、市販の分子プレカーサー液 TFLEAD-Ti をスピスコート法で塗布して得られたプレカーサー膜は、空气中  $500^\circ\text{C}$  の熱処理でアナターゼに結晶化した。

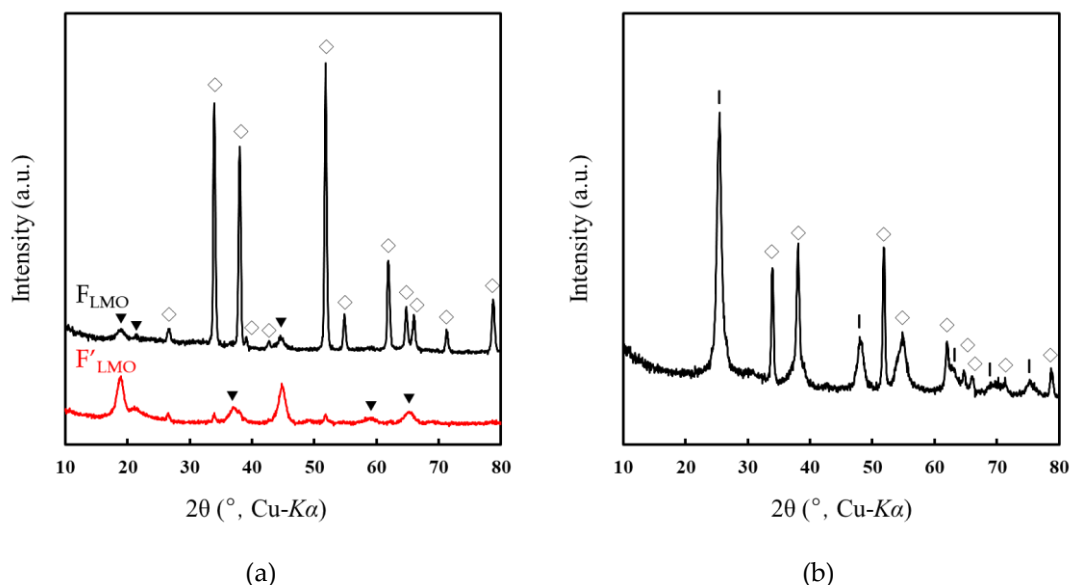


図 2-5 (a)  $\text{F}_{\text{LMO}}$ 、 $\text{F}'_{\text{LMO}}$ 、 (b)  $\text{F}_{\text{Titania}}$  の XRD パターン。▼ : LMO、◇ : FTO、| : Anatase

### 2-3.2 $F_{\text{LMO}}$ 、 $F'_{\text{LMO}}$ 、 $F_{\text{Titania}}$ の FE-SEM 像

$F_{\text{LMO}}$ 、 $F'_{\text{LMO}}$ 、 $F_{\text{Titania}}$  の表面、断面 FE-SEM 像を図 2-7 に示す。すべての薄膜の表面は、粒径 17(2) nm の粒子が連なった、クラックのないなめらかな表面であった。断面 FE-SEM 像から、 $F_{\text{LMO}}$ 、 $F'_{\text{LMO}}$ 、 $F_{\text{Titania}}$  の膜厚はそれぞれ 80(20)、190(20)、150(20) nm と求められた。

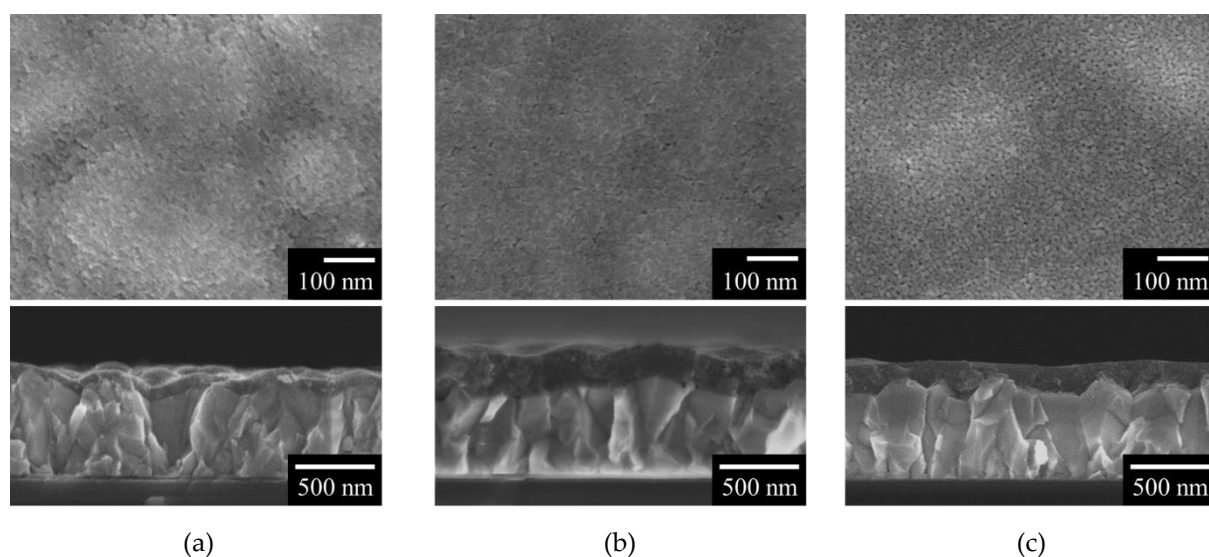


図 2-6 (a)  $F_{\text{LMO}}$ 、(b)  $F'_{\text{LMO}}$ 、(c)  $F_{\text{Titania}}$  の表面および断面 FE-SEM 像。

### 2-3.3 $F_{\text{LMO}}$ の XPS スペクトル

サンドイッチ型  $F_{\text{LMO}}$  の XPS スペクトルを図 2-6 に示す。53.6 eV の結合エネルギーは O に結合した Li 1s (Li-O) に対応する[12]。48.7、84.5、89.1、641.2 eV の 4 結合エネルギーは O に結合した Mn 3p、Mn 3s、Mn 2p<sub>3/2</sub> (Mn-O) にそれぞれ対応する[13-16]。

式 (i) より、 $F_{\text{LMO}}$  の XPS ピーク面積 (53.6 eV の Li-O と、641.2 eV の Mn-O) から算出された Li/Mn 比 = 2.0 であった。Li 1s と Mn 2p<sub>3/2</sub> の相対感度係数はソフトウェア SpecSurf (JEOL、Japan) より得た値を用いた。

$$\text{Li/Mn 比} = \frac{\frac{\text{Li 1sのピーク面積}}{\text{Li 1sの相対感度係数: 0.2504}}}{\frac{\text{Mn 2p}_{3/2}\text{のピーク面積}}{\text{Mn 2p}_{3/2}\text{の相対感度係数: 36.1170}}} \quad (\text{i})$$

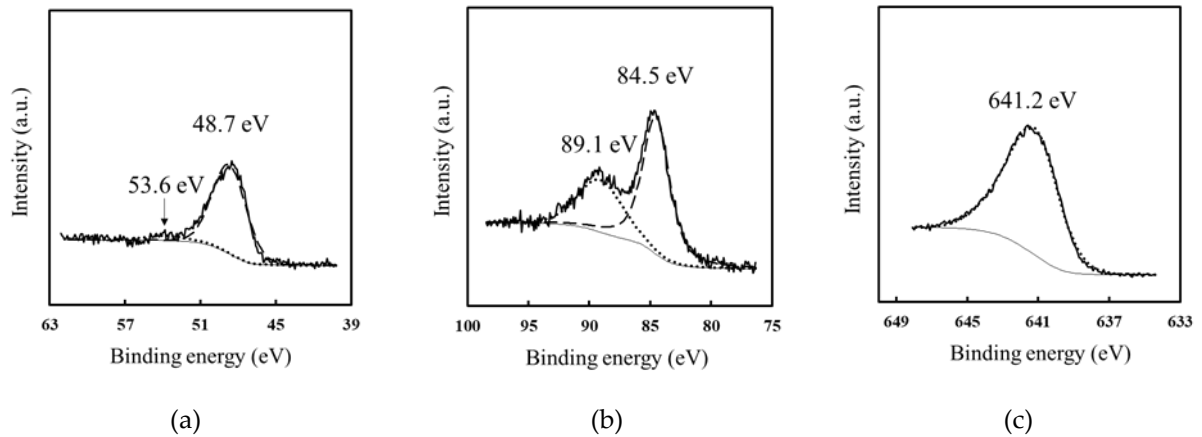


図 2-7 F<sub>LMO</sub> の (a) Li 1s/Mn 3p、(b) Mn 3s、(c) Mn 2p<sub>3/2</sub> の XPS スペクトル。太い実線は実測データ、細い実線はベースライン、破線と点線は波形分離の結果である。

#### 2-3.4 D<sub>LMO</sub>、D'<sub>LMO</sub> の電圧変化試験

図 2-8(a)に、D<sub>LMO</sub> の 0.2 mA 定電流印加（破線）と疑似太陽光照射（実線）による充放電の経過時間と電圧の関係を示す。D<sub>LMO</sub> の平均電圧は、定常化した 4-30 サイクル目の電圧値で計算した。D<sub>LMO</sub> は LIB として機能して、0.2 mA の定電流印加により 2.67 V の平均充電電圧を示し、2.21 V の平均放電電圧を示した。また、D<sub>LMO</sub> は PV-LIB として機能して、外部電源なしに、疑似太陽光により 1.45 V の平均充電電圧を示し、1.44 V の平均放電電圧を示した。

図 2-8(b)に、D'<sub>LMO</sub> の 0.2 mA 定電流印加（破線）と疑似太陽光照射（実線）による充放電の経過時間と電圧の関係を示す。LMO 積層膜を用いて作製した D'<sub>LMO</sub> は、0.2 mA 定電流印加の繰り返しにより、最大電圧の測定設定値である 5 V に達した。また、疑似太陽光による充電電圧は 1.44 V を、また放電電圧は 1.43 V を示した。

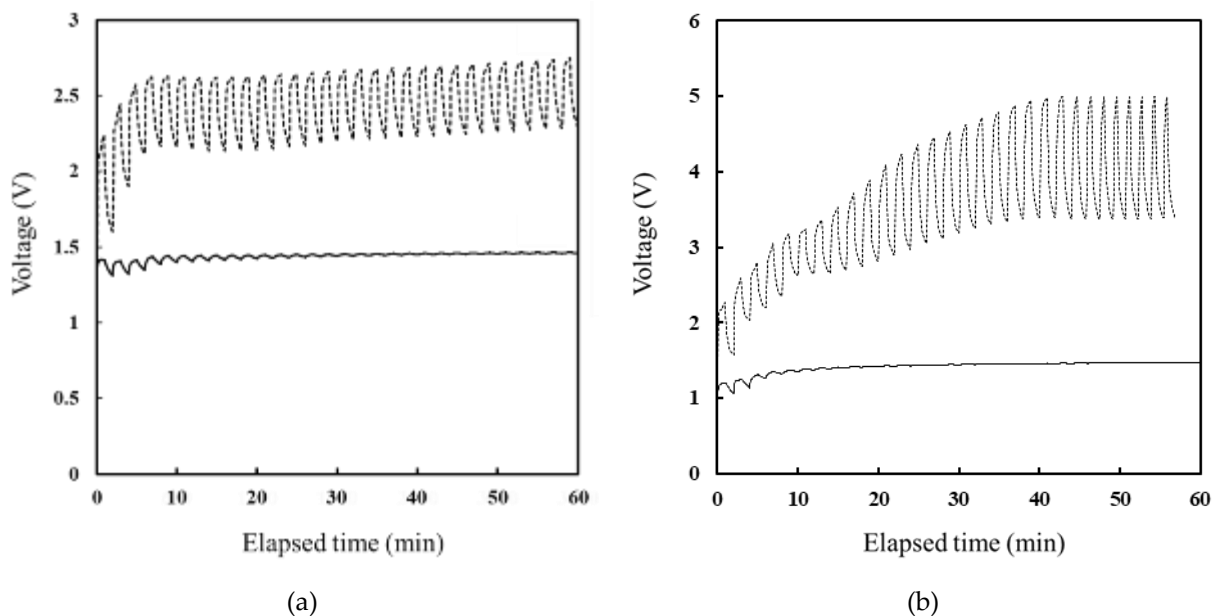


図 2-8 (a)  $D_{LMO}$ 、(b)  $D'_{LMO}$  の 0.2 mA 定電流印加充電または疑似太陽光照射と自然放電サイクルを 1 分間隔で 30 サイクル繰り返した電圧変化。破線は定電流印加充電と自然放電を、実線は疑似太陽光照射と暗所放置を示す。

## 2-4 考察

### 2-4.1 LMO プレカーサー溶液の調製

脱水したエタノール中で酢酸リチウム、酢酸マンガン、ブチルアミンを反応させて調製したプレカーサー溶液  $S_{LMO}$  は、室温 25°C で 3 ヶ月間沈殿を生じない安定な溶液だった。ブチルアミンは、Li と Mn の酢酸塩をエタノールに溶解させるために重要な役割を果たしており、その化学量論比は両金属イオンに対して配位数 4 を想定して決定した。また  $S_{LMO}$  は、スピコートを用いた FTO ガラス基板への塗布性に優れていることがわかった。このように、典型的な MPM で用いられている EDTA 等の多座配位子を用いることなく、安定な  $S_{LMO}$  を簡便にワンポット調製できた。

## 2-4.2 活物質薄膜の形成

空气中 500°C の熱処理で形成した  $F_{LMO}$  と  $F_{Titania}$  は、FTO ガラス基板上で層状岩塩型構造の LMO とアナターゼ型  $TiO_2$  にそれぞれ結晶化した (図 2-5)。当研究室は、透明なアナターゼ薄膜が、光照射によって励起される  $n$  型半導体として機能することから、PV-LIB の負極活物質として利用できることを先に報告している。 $F_{LMO}$  の XPS スペクトルは Li 1s と Mn 2p に対応するピークを示した (図 2-6)。波形分離で得たピーク面積より、Li/Mn 比 = 2.0 と算出され、XPS 測定の結果は上述の XRD の結果と一致した。 $F_{LMO}$  の膜厚 (80 nm) は、先行研究[6]の PV-LIB に用いた LCO 薄膜 (70 nm) と同等であった。このように、シンプルな化学的湿式法を用いて、目的とする LMO 薄膜を得ることに初めて成功した。

## 2-4.3 LMO 薄膜の Mn 平均酸化数

Galakhov らは、Mn の 3s ピークの分裂幅から Mn の平均酸化数 (AOS) を計算できることを報告した[15、17]。AOS は、式 (ii) より算出した。ここで  $\Delta E_s$  は Mn 3s のピーク分裂幅 (eV) である。

$$AOS = 8.956 - 1.126 \cdot \Delta E_s \quad (ii)$$

Mn の AOS は、Mn 3s の XPS スペクトル (図 2-8) より得た分裂幅 4.6 eV より 3.8 と求まった。この結果は、 $F_{LMO}$  の  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  の比が 1/4 であることを明確に示している。また、LMO の電荷バランスを考慮すると、 $F_{LMO}$  の組成式は  $Li_2MnO_{2.9}$  となる。これらの結果から、原料の  $Mn^{2+}$  イオンは、空气中の熱処理で、上記の比率で 3 価と 4 価に酸化されたことが分かった。これまでに  $Li_2MnO_3$  粉末に  $NaBH_4$ 、 $CaH_2$ 、 $LiH$  などの還元剤を添加して熱処理すると、酸素欠損 LMO 粉末を合成できることが報告されている[14, 18]。一方で、これまでに酸素欠損 LMO 薄膜の形成は報告されていない。当研究室の MPM を用いた先行研究において、エチレンジアミン-N、N、N'、N'-四酢酸 (EDTA) の Ti 錯

体を含むプレカーサー膜を 500 °C の Ar ガス気流中で熱処理した後に、空气中でポストアニールすることによって、酸素欠損チタニア薄膜が得られた[19]。本研究では、EDTA 錯体を含まないにもかかわらず、スピスコートしたプレカーサー膜を空气中で熱処理するだけで酸素欠損 LMO 薄膜を形成できた。Ti の EDTA 錯体から H、C、N が除去される時に酸素欠損チタニアが形成されたことから、本研究では LMO プレカーサー膜から酢酸とブチルアミンが熱処理で分解される過程で、酸素欠損 LMO が形成され、偶発的に 3 価の Mn が組み込まれたと考えられる。

#### 2-4.4 PV-LIB の充放電電圧

粉末のアナターゼと LMO の充電時のプラトー電位 (vs. Li/Li<sup>+</sup>) は文献値より、それぞれ 1.5–2.0 V [20, 21]、4.5–4.6 V [10, 22] である。したがってアナターゼを負極、LMO を正極として作製したデバイスの理論電位差は、2.5–3.1 V の範囲と予想される。D<sub>LMO</sub> は、0.2 mA の定電流印加により 2.67 V の平均充電電圧を示した。この平均充電電圧は、上述した LMO を用いた LIB の理論値の範囲内の値であった。

D<sub>LMO</sub> は同一膜厚の LCO を用いたデバイスに比べて定電流印加と光照射でそれぞれ 0.63 V と 0.13 V 高かった。これらの結果より、LMO は LCO を代替する PV-LIB の正極活物質として機能することが明らかとなった。

D'<sub>LMO</sub> は、D<sub>LMO</sub> と疑似太陽光照射による充放電電圧はほとんど変化しないことも分かった。D<sub>LMO</sub> と D'<sub>LMO</sub> は疑似太陽光照射試験で充放電電圧の差は共に 0.01 V で、自己放電の小さい PV-LIB として機能した。この優れた性質は、LCO 薄膜を用いた PV-LIB と比べて 0.02 V 小さいことから、LMO 薄膜を用いたデバイスは従来の PV-LIB と同等以上の発電・蓄電機能をもつと言える。

#### 2-5 まとめ

エタノール溶媒中で、ブチルアミンとリチウムとマンガンの酢酸塩を反応させることによって、

LMO プレカーサー溶液を新規に調製した。この溶液は、スピコート法を用いて FTO ガラス基板上に塗布できた。得られた LMO プレカーサー膜を 500 °C で熱処理して、層状岩塩型構造の LMO 薄膜を形成した。XPS スペクトルより、 $\text{Mn}^{3+}$ の組み込みが示され、LMO 薄膜の化学式は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_{2.9}$ と特定できた。このように、化学的湿式法によって FTO ガラス基板上に酸素欠損 LMO 薄膜を形成することに初めて成功した。さらに、正極と負極の活物質薄膜として、それぞれ LMO とチタニアを、 $\text{LiPF}_6$ を含む電解液を用いたデバイス  $\text{D}_{\text{LMO}}$ は、0.2 mA の定電流印加と疑似太陽光照射により、充電電圧がそれぞれ 2.67 V と 1.45 V のコバルトフリーの PV-LIB として機能した。LCO を正極として用いた PV-LIB と比較して、定電流印加時の発生電圧は 0.63 V、疑似太陽光照射時では 0.13 V 高くなった。

このように、本研究で形成した LMO 薄膜を用いた PV-LIB は、LCO 薄膜を用いた従来の PV-LIB よりも定電流印加と疑似太陽光照射の両方で高い電圧を与える優れた充放電デバイスとして機能した。

## 2-6 参考文献

- [1] Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J., Goodenough, J. B.:  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density. Mater. Res. Bull. 1980, 15, 783–789.
- [2] Kalyani, P., Chitra, S., Mohan, T., Gopukumar, S.: Lithium metal rechargeable cells using  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  as the positive electrode, J. Power Sources Vol. 80, (1999) pp. 103–106.
- [3] Robertson, A. D., Bruce, P. G.: Mechanism of electrochemical activity in  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , Chemistry of Materials, Vol. 15, (2003) pp. 1984–1992.
- [4] Park, S. H., Sato, Y., Kim, J. K., Lee, Y. S.: Powder property and electrochemical characterization of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  material. Materials chemistry and physics Vol. 102, (2007) pp. 225–230.
- [5] Rana, J., Stan, M., Kloepsch, R., Li, J., Schumacher, G., Welter, E., Zizak, I., Banhart, J., Winter, M.: Structural Changes in  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  Cathode Material for Li-ion Batteries, Adv. Energy Mater. Vol. 4, (2014)

1300998.

- [6] Nagai, H., Suzuki, T., Takahashi, Y., Sato, M.: Photovoltaic lithium ion battery fabricated by molecular precursor method, *Funct. Mater. Lett.*, Vol. 09, (2016) 1650046.
- [7] Ruther, R.E., Dixit, H., Pezeshki, A.M., Sacci, R.L., Cooper, V.R., Nanda, J., Veith, G.M.: Correlating Local Structure with Electrochemical Activity in  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , *J. Phys. Chem. C* Vol. 119, (2015) pp. 18022–18029.
- [8] Jacob, C., Jian, J., Zhu, Y., Su, Q., Wang, H.: A new approach to investigate  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  and  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  mixed phase cathode materials, *J. Mater. Chem. A* Vol. 2, (2014) pp. 2283–2289.
- [9] Jacob, C., Jian, J., Su, Q., Verkhoturov, S., Guillemette, R., Wang, H.: Electrochemical and Structural Effects of In Situ  $\text{Li}_2\text{O}$  Extraction from  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  for Li-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* Vol. 7, (2015) pp. 2433–2438.
- [10] Taminato, S., Hirayama, M., Suzuki, K., Yamada, N.L., Yonemura, M., Son, J.Y., Kanno, R.: Highly reversible capacity at the surface of a lithium-rich manganese oxide: A model study using an epitaxial film system, *Chem. Commun.* Vol. 51, (2015) pp. 1673–1676.
- [11] Sugawara, Y., Taminato, S., Hirayama, T., Hirayama, M., Kanno, R., Ukyo, Y., Ikuhara, Y.: Interfacial Atomic Structures of Single-Phase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  Thin Film with Superior Initial Charge-Discharge Behavior, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 165, (2018) pp. A55–A60.
- [12] Yang, G.; Wang, L.; Wang, J.; Yan, W. Fabrication and formation mechanism of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ultrathin porous nanobelts by electrospinning. *Ceram. Int.* 2017, 43, 71–76.
- [13] Polat, O.; Coskun, F.M.; Coskun, M.; Durmus, Z.; Caglar, Y.; Caglar, M.; Turut, A. Tailoring the band gap of ferroelectric  $\text{YMnO}_3$  through tuning the Os doping level. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019, 30, 3443–3451.
- [14] Tan, X.; Liu, R.; Xie, C.; Shen, Q. Modified structural characteristics and enhanced electrochemical



properties of oxygen-deficient  $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-\delta}$  obtained from pristine  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . *J. Power Sources* 2018, 374, 134–141.

[15] Galakhov, V.R.; Demeter, M.; Bartkowski, S.; Neumann, M.; Ovechkina, N.A.; Kurmaev, E.Z.; Lobachevskaya, N.I.; Mukovskii, Y.M.; Mitchell, J.; Ederer, D.L. Mn 3s exchange splitting in mixed-valence manganites. *Phys. Rev. B* 2002, 65, 113102.

[16] Anandan, S.; Chen, C.Y.; Wu, J.J. Sonochemical synthesis and characterization of turbostratic  $\text{MnNi}(\text{OH})_2$  layered double hydroxide nanoparticles for supercapacitor applications. *RSC Adv.* 2014, 4, 55519–55523.

[17] Santos, V.P.; Pereira, M.F.R.; Órfão, J.J.M.; Figueiredo, J.L. Catalytic oxidation of ethyl acetate over a cesium modified cryptomelane catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 2009, 88, 550–556.

[18] Kubota, K.; Kaneko, T.; Hirayama, M.; Yonemura, M.; Imanari, Y.; Nakane, K.; Kanno, R. Direct synthesis of oxygen-deficient  $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-x}$  for high capacity lithium battery electrodes. *J. Power Sources* 2012, 216, 249–255.

[19] Nagai, H.; Hasegawa, M.; Hara, H.; Mochizuki, C.; Takano, I.; Sato, M. An important factor for controlling the photoreactivity of titania: O-deficiency of anatase thin films. *J. Mater. Sci.* 2008, 43, 6902–6911.

[20] Ding, M.; Liu, H.; Zhao, X.; Pang, L.; Deng, L.; Li, M. Composite with  $\text{TiO}_2$  and extension of discharge voltage range for capacity enhancement of a  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  battery. *RSC Adv.* 2017, 7, 43894–43904.

[21] Lim, E.; Shim, H.; Fleischmann, S.; Presser, V. Fast and stable lithium-ion storage kinetics of anatase titanium dioxide/carbon onion hybrid electrodes. *J. Mater. Chem. A* 2018, 6, 9480–9488.

[22] Rana, J.; Stan, M.; Kloepsch, R.; Li, J.; Schumacher, G.; Welter, E.; Zizak, I.; Banhart, J.; Winter, M. Structural Changes in  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  Cathode Material for Li-ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2014, 4,

1300998.

## 第三章

# SWCNT 複合アナターゼ薄膜の形成と 光電流密度測定

### 3-1 研究背景と目的

大面積で高活性な光電極は、太陽電池、センサー、水の光分解などに不可欠なものとして注目されている[1-5]。2008 年、当研究室の永井らは、エチレンジアミン四酢酸配位子の Ti(IV)錯体を含むプレカーサー膜を Ar ガス気流中で熱処理して、酸素欠損アナターゼ薄膜の形成を報告した[6]。アナターゼは、バンド端が 3.2 eV、波長が約 388nm よりも短い紫外光の照射によって励起される n 型半導体酸化物で、その薄膜は可視光領域で透明である。一方で、その電子-正孔の再結合に関連する高い抵抗率 (25°Cで  $10^{12} \Omega \text{ cm}$ ) は重大な欠点であり、導電性基板を用いない光電極薄膜の形成は依然として困難である[7,8]。

1991 年、飯島により発見されたカーボンナノチューブ (CNT) は、その電子伝導性と酸化的雰囲気下での熱的安定性から、優れたナノ電子材料として注目を集めている[9]。これまでに粉末のチタニアと CNT の混合による CNT/チタニア光電極の形成は盛んに研究されており、チタニアマトリックス中の CNT が、電子と正孔の再結合を抑制することが報告されている。しかし、CNT/チタニアの薄膜化に関する報告はわずかである。従来のゾルゲル法ではチタニア前駆体が急激に加水分解されてしまうため、CNT をチタニアマトリックス内に均一に分散させることは困難である[10, 11]。Morales らは、CNT/チタニアゾルを調製し、ガラス基板上にディップコート法で塗布して、空気中で熱処理して CNT/チタニア薄膜を形成した[12]。CNT/チタニア薄膜は、紫外線照射下と暗所下の電気抵抗率が  $10^2$  と  $10^5 \Omega \text{ cm}$  のオーダーでそれぞれ記録されている。しかし、CNT を用いた CNT/チタニア複合薄膜の透明化・低抵抗化に関する報告はなかった。

2021 年、永井らは MPM で多層カーボンナノチューブ (MWCNT) / $\text{SiO}_2$  導電性薄膜の形成を報告した[13]。一般に、MWCNT はファンデルワールス力によって容易に凝集するため、コーティング溶液中に高濃度の MWCNT を一様に分散させることは困難である。シュウ酸配位子の Si(IV)錯体を含む  $\text{SiO}_2$  プレカーサー溶液は、市販の MWCNT が分散した複合薄膜のプレカーサー溶液を簡便に調製できた。したがって、MPM は、CNT 分子間の相互作用による凝集を克服し、CNT 複合薄膜のため

のプレカーサー溶液を得ることができる方法である。単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、MWCNT に比べて電子導電性が高いという点で、複合薄膜の材料として魅力的な一方で、SWCNT は薄膜形成過程でダメージを受けやすいため[14, 15]、SWCNT/チタニア複合薄膜の形成は困難で、これまでに報告は皆無だった。

本章では、高活性な透明チタニア薄膜形成[6]の成果を踏まえて、SWCNT/チタニア複合薄膜の光電流密度について検討した。石英ガラス基板上にスピスコート塗布した Ti(IV)錯体と SWCNT を含むプレカーサー膜を空气中で熱処理して SWCNT/チタニア複合膜の形成を試み、チタニア単独膜と比較した。

## 3-2 実験方法

### 3-2.1 試薬

本実験で使用した試料を表 1 にまとめた。

表 1 使用した試料の一覧

試料	示性式または略号	式量	製造会社
石英ガラス基板			昭島硝子
分子プレカーサー液			富士フィルムワコ
TFLEAD-Ti (チタン錯体溶液)	TFLEAD-Ti		ーケミカル
e-DIPS INK			名城ナノカーボン
エタノール	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46.07	上野化学工業
硫酸ナトリウム	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		富士フィルム和光 純薬
イソプロピルアルコール	IPA	60.10	大成化学

クリーンエース	アズワン
モレキュラーシーブス 4A	富士フィルム和光
MS	
1/16	純薬

エタノールは MS で脱水してから使用した。その他の試料はさらなる精製なしに実験で使用した。

石英ガラス基板は、目的とするサイズ ( $20 \times 33 \text{ mm}^2$ ) に切断した後に、超音波洗浄機を用いてクリーンエース 100 mL に対して純水を 200 mL 加えた洗浄水で 15 分間超音波洗浄後、スポンジで洗った。洗剤を水で洗い流し、100 mL の純水中で 15 分間の超音波洗浄を 2 回行った。洗浄済みの基板は IPA 中で保管した。保管した基板は、実験の直前に  $70^\circ\text{C}$  の乾燥機中で 10 分間乾燥させて室温まで放冷してから使用した。

### 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溶液の調製

1.0 g のエタノールに、9.0 g の TFLEAD-Ti を加えて  $25^\circ\text{C}$  の室温下で 1 時間攪拌して、チタニアプレカーサー溶液  $S_{\text{Titania}}$  ( $\text{Ti}^{4+}$ 濃度 ;  $0.45 \text{ mmol g}^{-1}$ ) を調製した。

3.0 g のエタノールに、1.0 g の eDIPS INK を加えて  $25^\circ\text{C}$  の室温下で 1 時間攪拌して、SWCNT エタノール分散液  $S_{\text{CNT}}$  を調製した。

10 g の TFLEAD-Ti に、6.0 g の eDIPS INK を加えて  $25^\circ\text{C}$  の室温下で 1 時間攪拌して、SWCNT/チタニアプレカーサー溶液  $S_{\text{COMP}}$  ( $\text{Ti}^{4+}$ 濃度 ;  $0.45 \text{ mmol g}^{-1}$ 、C 濃度 ;  $0.075 \text{ mass\%}$ ) を調製した。

図 3-1 に溶液調製のフローチャートを示す。

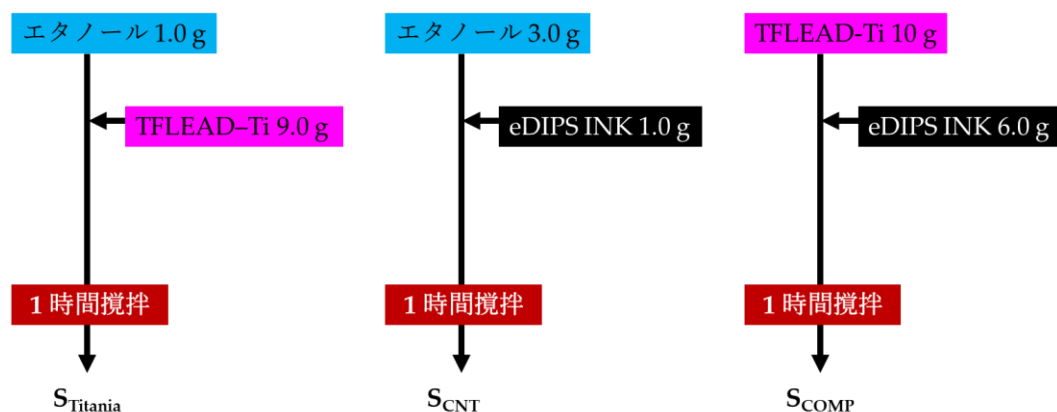


図 3-1  $S_{\text{Titania}}$ 、 $S_{\text{CNT}}$ 、 $S_{\text{COMP}}$  の調製。

### 3-2.3 薄膜電極の形成

石英ガラス基板（ $20 \times 33 \text{ mm}^2$ ）上に 2 種類の薄膜電極の形成と、3 種類の CNT 薄膜の形成を試みた。すべての薄膜形成で、調製したプレカーサー溶液をマイクロピペットで  $0.2 \text{ mL}$  滴下し、2 段階スピコート法（1<sup>st</sup>： $500 \text{ rpm}$ - $5 \text{ s}$ 、2<sup>nd</sup>： $2000 \text{ rpm}$ - $30 \text{ s}$ ）で塗布し、 $70^\circ\text{C}$  の乾燥機中で 10 分間乾燥させてプレカーサー膜を得た。

第 1 層目として、石英ガラス基板の全面に  $S_{\text{Titania}}$  を滴下、スピコート塗布、乾燥して形成したプレカーサー膜を空气中  $500^\circ\text{C}$ 、30 分間熱処理して薄膜を得た。第 2 層目として、薄膜の全面に  $S_{\text{CNT}}$  を滴下・スピコート塗布・乾燥させて得られたプレカーサー膜を、空气中  $300^\circ\text{C}$ 、10 分間熱処理して薄膜電極  $F_{\text{Titania}}$  を形成した。

石英ガラス基板の全面に  $S_{\text{COMP}}$  を滴下、スピコート塗布、乾燥して形成したプレカーサー膜を空气中  $500^\circ\text{C}$ 、30 分間熱処理して、薄膜電極  $F_{\text{COMP}}$  を形成した。

石英ガラス基板の全面に  $S_{\text{CNT}}$  を滴下、スピコート塗布、乾燥して  $F_{\text{CNT}}$  を得た。 $F_{\text{CNT}}$  を空气中  $300^\circ\text{C}$  で 10 分間、 $500^\circ\text{C}$  で 30 分間それぞれ熱処理して、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$  を得た。

図 3-2 に  $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  の模式図を示す。

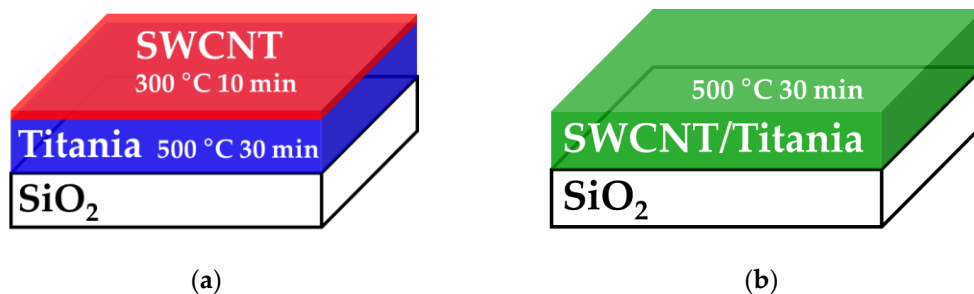


図 3-2 (a)  $F_{\text{Titania}}$ 、(b)  $F_{\text{COMP}}$  の模式図。

### 3-2.4 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ の透過率測定

$F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  は紫外可視分光光度計（UV-1900i spectrophotometer, Shimadzu）を用いて、空気をリファレンスとした波長範囲 200–1100 nm のダブルビーム方式で照射し、透過光を測定した。薄膜電極のバンドギャップは、Tauc プロットにより算出した。

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

ここで  $E$  は光のエネルギー、 $h$  はプランク定数、 $c$  は光速、 $\lambda$  は波長、 $T$  は透過率、 $d$  は薄膜電極の膜厚、 $\alpha$  は吸収係数である。Tauc プロットは、間接遷移を仮定して縦軸に  $(\alpha E)^{1/2}$ 、横軸に  $E$  を取って作図した。

### 3-2.5 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ の膜厚測定

$F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  は表面粗さ計（DEKTAK-3, Sloan）を用いて、触針段差法により膜厚を決定した。薄膜形成時にプレカーサー膜の一部をエタノールで拭い、基板を露出させた。膜から基板まで 3 mm を 30 秒で走査させ、段差を測定した。同一サンプルを 5 回測定し、最高最低値を除いた 3 点の平均を膜厚とした。



### 3-2.6 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ 、 $F_{\text{CNT}}$ 、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$ の電気的特性

$F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ 、 $F_{\text{CNT}}$ 、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$  の抵抗は、マルチメーター（VOAC7512、岩崎通信機）、直流安定化電源（PAB 32-1.2、菊水電子工業）を用いて測定した。1.0 mm 間隔の 4 本の金メッキタングステンプローブ（FELL type、K&S）に 0.2 kg の付加荷重をかけた。すべての薄膜のシート抵抗  $R_{\text{Sh}}$  と  $F_{\text{COMP}}$  の電気抵抗率  $\rho$  は式(3)、(4)より算出した。

$$R_{\text{Sh}} = cR \quad (3)$$

$$\rho = cRt \quad (4)$$

ここで  $c$ 、 $R$ 、 $t$  は、それぞれ補正係数（4.45）、電気抵抗、膜厚である。

### 3-2.7 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ の鉛筆試験

JIS no. K5400 にしたがって、 $F_{\text{COMP}}$  と  $F_{\text{Titania}}$  の硬度を鉛筆芯の硬さと比較して、膜の密着性を評価した。硬さ 6B から 9H までの鉛筆（UNI、三菱鉛筆）を用いて、鉛筆ひっかき硬度試験器（MJ-PHT、佐藤商事）で試料表面を 0.75 kg の負荷荷重で 5 回ひっかき、膜表面の鉛筆跡の有無を観察し、2 本以下の鉛筆跡を観察した場合に当該硬度とした。

### 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

$F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ 、 $F_{\text{CNT}}$ 、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$  は、ラマン分光装置（LaBRAM HR800、Horiba）を用いて、ラマンスペクトルを測定した。出力 13 mW、波長 532 nm のレーザー光を薄膜表面に照射した。1200–17200  $\text{cm}^{-1}$  のラマンシフトより、レーザースポットサイズ 1  $\mu\text{m}$ 、露光時間 60 秒間、積算回数 3 回で測定した。ラマンスペクトルは Origin2018（OriginLab）により解析した。ラマンスペクトルをプロットして、スペクトルの端点を結ぶ直線をベースラインとして差し引いた後、Voigt 関数を用いて最小二乗法によりフィッティングした。フィッティングは、計算を一回反復した前後で、自由度あたりのカイの 2 乗（ $\chi^2$ ）の差が、計算値に対して  $10^{-9}$  未満である時に終了とした。

### 3-2.9 F<sub>Titania</sub>、F<sub>COMP</sub> の光電流密度測定

F<sub>Titania</sub>、F<sub>COMP</sub> は、ポテンシヨ/ガルバナスタット VersaSTAT4（東陽テクニカ）を用いて、三電極法により光電流密度を測定した。薄膜電極に銅線をステンレスクリップで固定し、作用極を作製した。対極に白金板（15 × 15 mm<sup>2</sup>）、参照電極に Ag/AgCl、電解液に 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を使用した。電解液 200 mL に対して Ar ガス 0.05 L min<sup>-1</sup> を測定開始 10 分前から測定終了まで吹き込み、電解液を攪拌子で攪拌しながら測定した。発光ダイオード（LED モデル：CL-1503、ヘッド：CL-H1-365-9-1、朝日分光）を光源とする紫外光（365 nm で強度 16 mW cm<sup>-2</sup>）を作用電極対面の光学窓を通して作用電極の 1 cm<sup>2</sup> の領域に受光させた。10 秒間隔で発生した電流値を、暗所下 30 分間、光照射 30 分間、再び暗所下で 30 分間測定した。光電流密度は 1 種類のサンプルを独立に 3 回測定し、光照射開始から 30 分後の平均安定光電流（steady-state photocurrent densities、SSPD）を算出した。図 3-3 に光電流密度測定の模式図を示す。

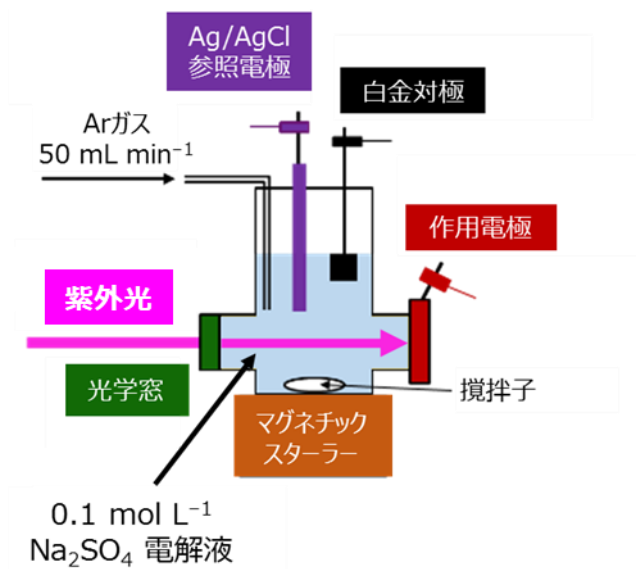


図 3-3 薄膜電極の光電流密度測定。

### 3-3 結果

#### 3-3.1 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ の膜厚、電気的特性、鉛筆試験、FE-SEM 像

触針段差法と四探針法により測定した  $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  の膜厚とシート抵抗は、それぞれ  $110 \pm 10 \text{ nm}$  と  $0.21 \pm 0.01 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ 、 $100 \pm 10 \text{ nm}$  と  $0.44 \pm 0.01 \text{ M}\Omega/\text{sq}$  であった。 $F_{\text{COMP}}$  の電気抵抗率は  $(6.6 \pm 0.7) \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  であった。 $F_{\text{Titania}}$  と  $F_{\text{COMP}}$  の鉛筆試験による膜の硬度は、どちらも 4H であった。図 3-4 に  $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  の表面 FE-SEM 像、AFM 像を示す。 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  の SWCNT バンドルの直径はそれぞれ  $14 \pm 3$ 、 $12 \pm 3 \text{ nm}$  であった。 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  の表面粗さはそれぞれ 1.6、1.9 nm であった。

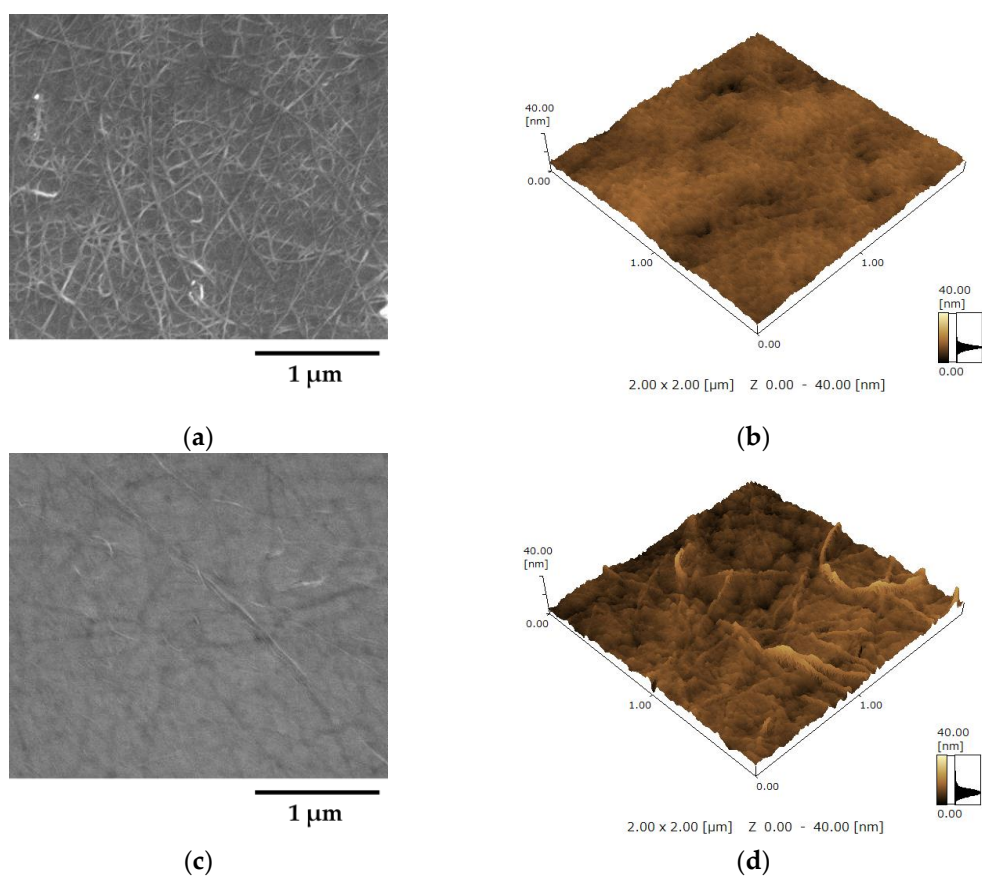


図 3-4 (a,b)  $F_{\text{Titania}}$ 、(c,d)  $F_{\text{COMP}}$  の表面 FE-SEM、AFM 像。

#### 3-3.2 $F_{\text{CNT}}$ 、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$ の電気的特性、FE-SEM 像

四探針法により測定した  $F_{\text{CNT}}$ 、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$  のシート抵抗は、それぞれ  $0.22 \pm 0.01$ 、 $0.44 \pm 0.01$ 、 $0.61$

$\pm 0.01 \text{ M}\Omega/\text{sq}$  であった。図 3-X に  $\text{F}_{\text{CNT}}$ 、 $\text{F}'_{\text{CNT}}$ 、 $\text{F}''_{\text{CNT}}$  の表面 FE-SEM 像を示す。 $\text{F}_{\text{CNT}}$ 、 $\text{F}'_{\text{CNT}}$ 、 $\text{F}''_{\text{CNT}}$  の SWCNT バンドルの直径はそれぞれ  $17 \pm 6$ 、 $15 \pm 3$ 、 $12 \pm 3 \text{ nm}$  であった。

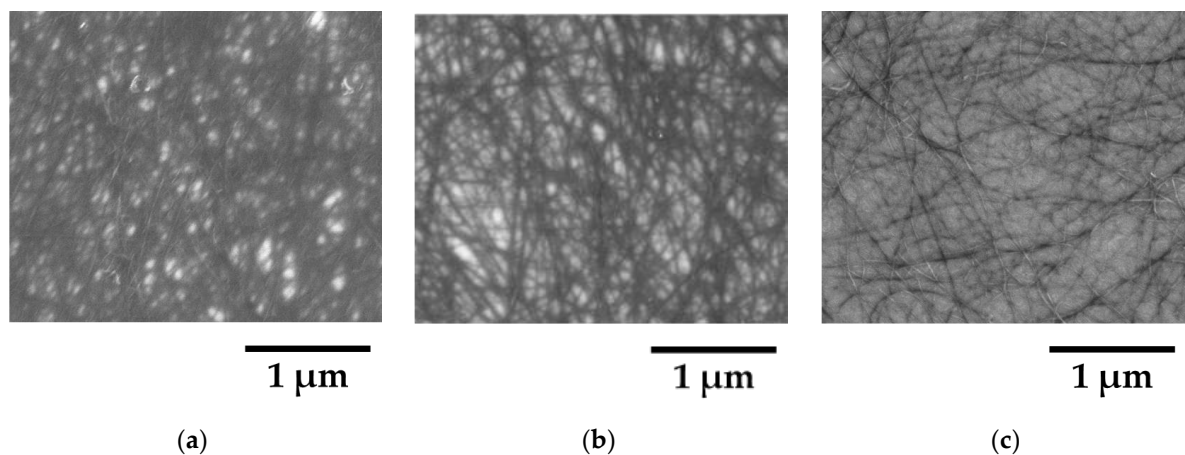


図 3-5 (a)  $\text{F}_{\text{CNT}}$ 、(b)  $\text{F}'_{\text{CNT}}$ 、(c)  $\text{F}''_{\text{CNT}}$  の表面 FE-SEM 像。

### 3-3.3 $\text{F}_{\text{Titania}}$ 、 $\text{F}_{\text{COMP}}$ の XRD パターン

$\text{F}_{\text{Titania}}$ 、 $\text{F}_{\text{COMP}}$  の XRD パターンを図 3-6 に示す。どちらの薄膜も  $2\theta = 25.5$ 、 $38.1$ 、 $48.3$ 、 $54.2$ 、 $55.4$ 、 $62.7$ 、 $69.3$ 、 $70.6$ 、 $75.6^\circ$  にある 9 本のピークが観測された。これらは、ICDD card No. 01-070-6826 の Anatase に一致し、それぞれ順に (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215) の各面に帰属できた。

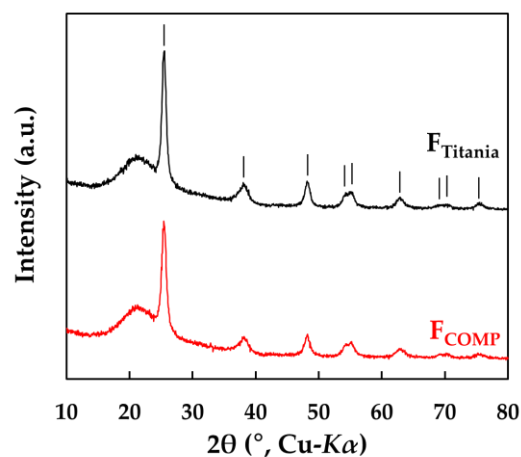
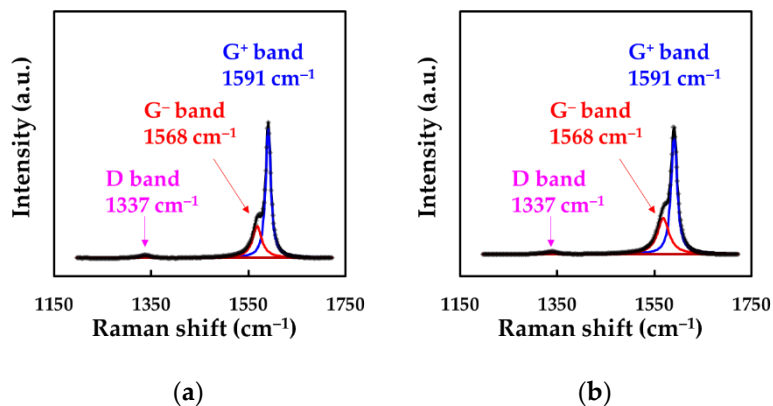


図 3-6  $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  の XRD パターン。

| : Anatase

### 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

$F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$ 、 $F_{\text{CNT}}$ 、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$  のラマンスペクトルと波形分離の結果を図 3-7 に示す。 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  は、 $1337$ 、 $1568$ 、 $1591 \text{ cm}^{-1}$  にそれぞれ SWCNT の D、 $G^-$ 、 $G^+$  バンドに帰属できる 3 本のピークが観測された[16, 17]。これらのピーク面積から計算した  $F_{\text{Titania}}$  と  $F_{\text{COMP}}$  の  $(G^- + G^+)/D$  比は、それぞれ 46、47 であった。 $F_{\text{CNT}}$ 、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$  は、D バンドが  $1336$ 、 $1344$ 、 $1343 \text{ cm}^{-1}$ 、 $G^-$  バンドが  $1565$ 、 $1575$ 、 $1572 \text{ cm}^{-1}$ 、 $G^+$  バンドが  $1587$ 、 $1596$ 、 $1594 \text{ cm}^{-1}$  にそれぞれ 3 本のピークが観測された。 $F_{\text{CNT}}$ 、 $F'_{\text{CNT}}$ 、 $F''_{\text{CNT}}$  の  $(G^- + G^+)/D$  比は、それぞれ 61、59、38 であった。



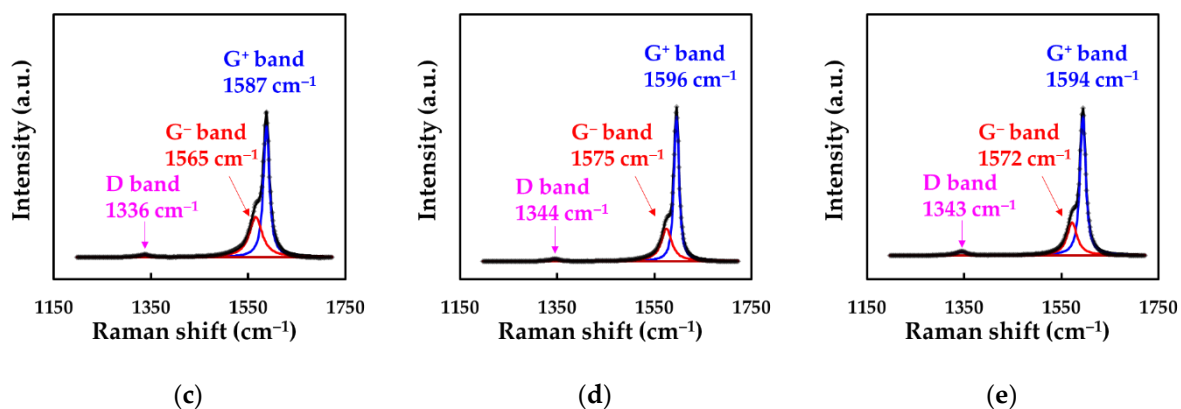


図 3-7 (a)  $F_{\text{Titania}}$ 、(b)  $F_{\text{COMP}}$ 、(c)  $F_{\text{CNT}}$ 、(d)  $F'_{\text{CNT}}$ 、(e)  $F''_{\text{CNT}}$  のラマンスペクトル。点線は実測データである。

### 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

$F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  の XPS デプスプロファイルを図 3-8 に示す。 $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  はいずれも O 1s、Ti 2p、C 1s、N 1s に帰属できるピークを示した。Ar<sup>+</sup>イオンスパッタ時間が 0~200 秒の範囲で、 $F_{\text{Titania}}$  は  $F_{\text{COMP}}$  と比較して高い濃度の炭素が観測された。また、 $F_{\text{Titania}}$  と  $F_{\text{COMP}}$  の C/Ti 比が一定と考えられる Ar<sup>+</sup>イオンスパッタ時間の範囲 ( $F_{\text{Titania}}$  ; 300~990 秒、 $F_{\text{COMP}}$  ; 300~480 秒) の C/Ti 比は、それぞれ 0.19 と 0.27 であった。

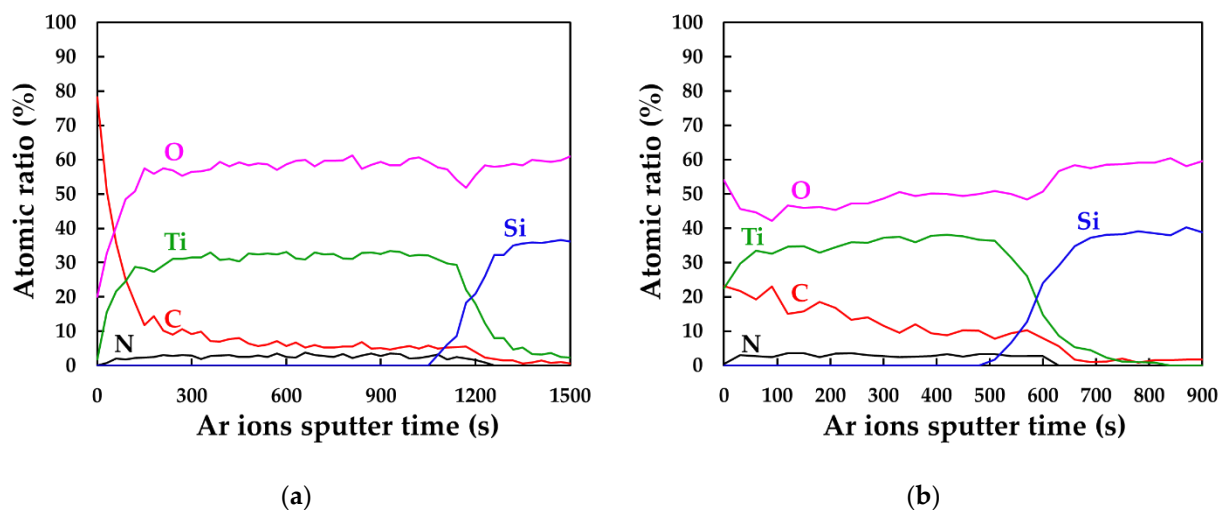


図 3-8 (a)  $F_{\text{Titania}}$ 、(b)  $F_{\text{COMP}}$  の XPS デプスプロファイル。

$F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  の Ar+イオンスパッタリング (150 V、15 秒間) 後の XPS スペクトルと波形分離の結果を図 3-9 に示す。両電極とも 459.1、464.7 eV に、それぞれ  $\text{Ti}^{4+}$  の  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  と  $\text{Ti } 2p_{1/2}$  に帰属できるピークを示した[18]。 $F_{\text{COMP}}$  のみは 456.9、462.5 eV に、それぞれ  $\text{Ti}^{3+}$  の  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  と  $\text{Ti } 2p_{1/2}$  に帰属できるピークを示した[19]。両電極とも 286.3、284.6 eV に、それぞれ C-O 結合と C-C 結合に対応する C 1s のピークが観測された[20]。両電極とも 530.5、530.7 eV に O-Ti 結合に帰属できるピーク、532.7 eV に O-C 結合に帰属できる O 1s のピークが観測された[21]。 $F_{\text{COMP}}$  のみは 532.1 eV に、O-H 結合に帰属できるピークが観測された[22]。O 1s と  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  の XPS ピーク面積による  $F_{\text{Titania}}$  と  $F_{\text{COMP}}$  の O/Ti 比は、それぞれ 2.0、1.8 であった。

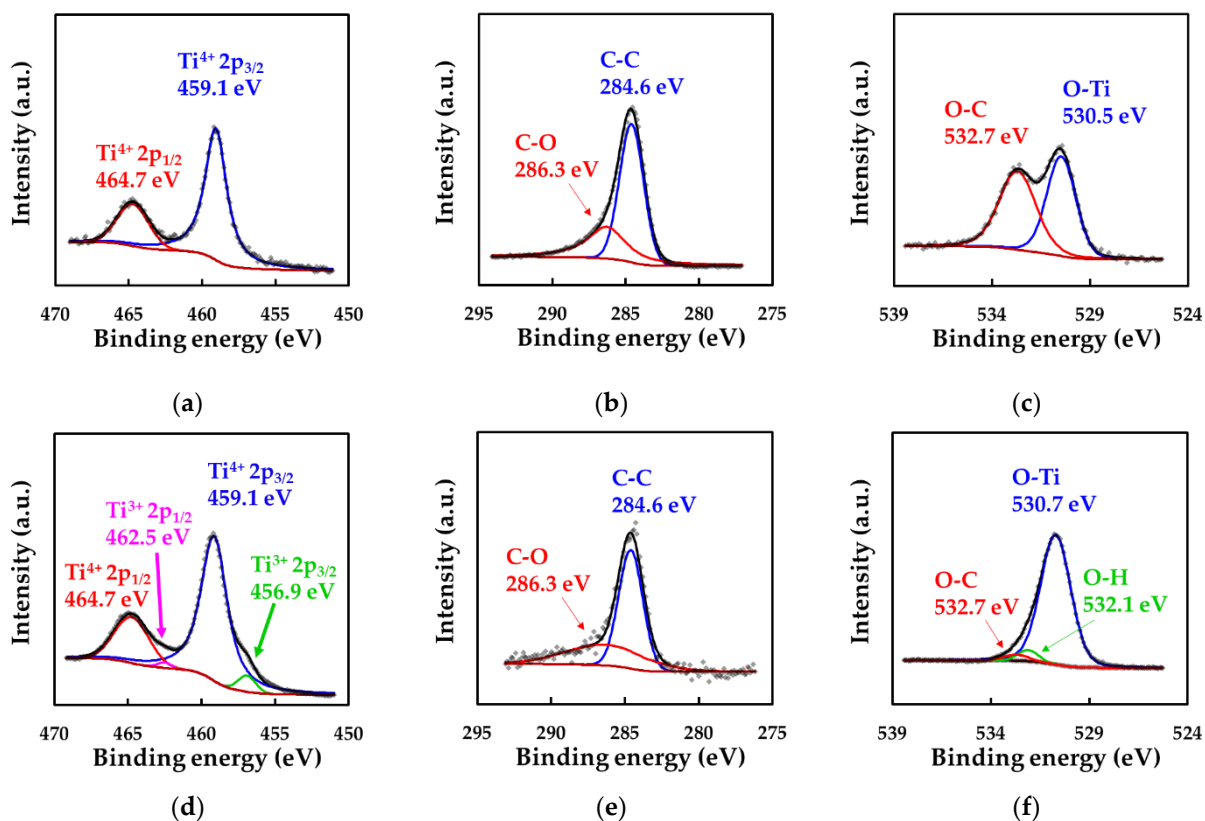


図 3-9 (a, b, c)  $F_{\text{Titania}}$ 、(d, e, f)  $F_{\text{COMP}}$  の Ti 2p、C 1s、O 1s XPS スペクトル。点線は実測データ、茶色い実線はシャリー型ベースライン、その他の実線は Voigt 関数によるフィッティング曲線。

### 3-3.6 $F_{\text{COMP}}$ 、 $F_{\text{Titania}}$ の光学的特性と光電流密度測定

$F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  の透過スペクトルと Tauc プロットを図 3-10 に示す。 $F_{\text{COMP}}$  の可視光領域での透過率は 70%以上で、 $F_{\text{Titania}}$  の透過率よりも 3~10%低かった。アナターゼを間接遷移型半導体と仮定した Tauc プロットによる  $F_{\text{Titania}}$  と  $F_{\text{COMP}}$  のバンドギャップは、3.4 eV であった。

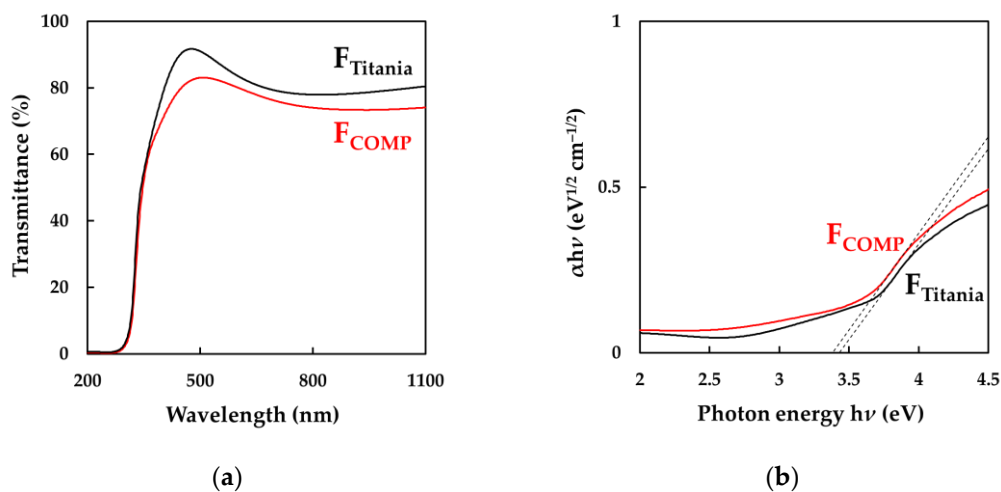


図 3-10  $F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  の(a)透過スペクトル、(b)Tauc プロット。

$F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  の光電流密度測定結果を図 3-11 に示す。両電極とも紫外光照射下、自然電位でアノード光電流を示した。 $F_{\text{Titania}}$  と  $F_{\text{COMP}}$  の光照射開始から 30 分後の安定光電流密度、SSPD はそれぞれ  $2.5 \pm 0.1$ 、 $4.2 \pm 0.1 \mu\text{A cm}^{-2}$  であった。

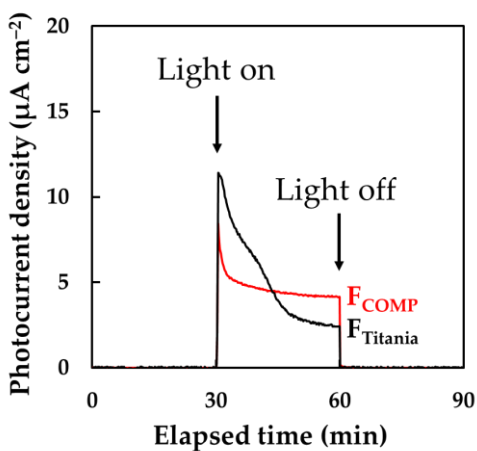




図 3-11 F<sub>Titania</sub>、F<sub>COMP</sub> の光電流密度測定結果。

### 3-4 考察

#### 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

SWCNT/チタニアプレカーサー溶液 S<sub>COMP</sub> は、室温環境下で数ヶ月以上にわたって安定した SWCNT 分散溶液であった。CNT 分子間の分子間引力、すなわちファンデルワールス相互作用のために CNT が凝集する傾向があるため、一般的にゾルゲル法では CNT を均一分散させることは困難である。したがって表面エネルギーとファンデルワールス力を低減させることで、CNT 分子の分散性を向上させることができる[23, 24]。また、ファンデルワールス相互作用エネルギーは、2つの単一分子間では非常に小さいが、多数の分子で構成される2つの粒子間では大きい[25]。安定した金属錯体を含むプレカーサー溶液は、ゾルゲル法のように容易には加水分解を起こさず、コロイド粒子を形成しない[26]。したがって、プレカーサー溶液に分散した CNT 分子間の相互作用エネルギーは、コロイド溶液中のものに比べて小さい。したがって SWCNT とチタニアプレカーサー溶液は混和性が高く、安定した SWCNT/チタニアプレカーサー溶液が得られた。

Morales らは、典型的なゾルゲル法により、膜厚 180 nm、電気抵抗率  $2.5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  の CNT/チタニア薄膜を形成した[12]。薄膜は、4mass% の CNT を用いて調製したゾルを、石英ガラス上にディップコート法で塗布して、空气中 600°C で 1 時間熱処理して形成された。本研究で形成した膜厚 100 nm の F<sub>COMP</sub> の電気抵抗率は、上記で報告された薄膜に比べて SWCNT の濃度は低い (2.9mass%) にもかかわらず、電気抵抗率は  $10^7$  倍低い値を示した。この電気抵抗率の差は、チタニアに埋め込まれた SWCNT の分散状態が、ゾルゲル法と本研究の方法で異なることを示唆している。F<sub>COMP</sub> に含まれる SWCNT の体積分率は、SWCNT とアナターゼの密度をそれぞれ 1.3、3.9 g cm<sup>-3</sup> と仮定すると、8.3% である[27, 28]。従来のゾルゲル溶液と比較して、安定性、スピンコート法への適用性に加えて、CNT が十分に分散した複合プレカーサー溶液を調製できる混和性は、チタニアプレカーサー溶液の大きな利点である。

### 3-4.2 薄膜電極のラマンスペクトルと XPS スペクトル

$F_{\text{Titania}}$  と  $F_{\text{COMP}}$  の  $1200\sim 1720\text{cm}^{-1}$  のラマンスペクトルは、SWCNT の振動モードに由来する 3 つのピークに分離できた (図 3-7)。いずれの電極においても、SWCNT がアナターゼ層の上にあるか内部にあるかによって、SWCNT がさらされる熱処理温度や SWCNT とアナターゼとの接触機会は大きく異なる (図 3-2)。しかし、両電極のラマンスペクトルでは、ピーク位置に大きな差はなく、SWCNT とアナターゼの間に同レベルの相互作用があることが明らかとなった。これは、SWCNT のグラファイトサイトの酸化が、アナターゼ層の上では  $300^{\circ}\text{C}$ 、アナターゼマトリックス内部では  $500^{\circ}\text{C}$  の熱処理中に同程度起きたことを示している。

$F_{\text{Titania}}$  と  $F_{\text{COMP}}$  の  $(G^{-}+G^{+})/D$  比は、 $F_{\text{CNT}}$  とほぼ同じで、 $F'_{\text{CNT}}$  と比べて約 20% 小さかった。しかし、 $F_{\text{COMP}}$  の  $(G^{-}+G^{+})/D$  比は、石英ガラス基板上に単独で存在し、 $F_{\text{COMP}}$  と同じ条件で熱処理した  $F'_{\text{CNT}}$  よりも約 20% 大きかった。これらの結果は、SWCNT のグラファイトサイトが  $500^{\circ}\text{C}$  で本来受けるダメージを、アナターゼマトリックスが効果的に防いでいることを示唆している。

$F_{\text{Titania}}$ 、 $F_{\text{COMP}}$  の XPS デプスプロファイルは、深さに関係なく薄膜全体に炭素原子の存在を示した (図 3-8)。炭素原子の濃度がほぼ一定の深さで、 $F_{\text{COMP}}$  の C/Ti 比は  $F_{\text{Titania}}$  の 1.4 倍であった。この結果より、 $F_{\text{COMP}}$  の余剰の炭素は薄膜の深さ方向に均等に埋入した SWCNT に起因すると考えられる。

$F_{\text{COMP}}$  の  $\text{Ti}2p$  XPS スペクトルは、 $F_{\text{Titania}}$  とは異なり、 $\text{Ti}^{3+}$  イオンと  $\text{Ti}^{4+}$  イオンが共存しており、 $F_{\text{COMP}}$  にのみ酸素欠損が導入されていることが明らかとなった (図 3-9)。当研究室の MPM を用いた先行研究では、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸 (EDTA) の Ti 錯体を含むプレカーサー膜を  $500^{\circ}\text{C}$  の Ar ガス気流中で熱処理した後に、空気中でポストアニールすることによって、 $\text{Ti}^{3+}$  イオンを含む酸素欠損アナターゼ薄膜を得ている [6]。ゾルゲル法の場合、CNT との複合膜中のチタニアを結晶化させるためには、空気中  $600^{\circ}\text{C}$  の熱処理が不可欠であった [12]。本研究では Ar ガスを使用せず、空気中であっても  $500^{\circ}\text{C}$  で  $\text{Ti}^{3+}$  イオンを含む SWCNT/酸素欠損アナターゼ薄膜を形成することができた。こ

のように、本研究で開発した溶液プロセスは、 $\text{Ti}^{3+}$ と導電性の SWCNT が共存する空气中でアナターゼを結晶化できるという利点がある。

### 3-4.3 薄膜電極のバンドギャップと光電流密度

$F_{\text{COMP}}$  のバンドギャップは  $F_{\text{Titania}}$  と同じで (図 3-10)、単結晶アナターゼの 3.2 eV よりも高かった [29]。一般に、大きなバンドギャップは、薄膜と基板の間の応力に起因するとされている [30]。紫外光照射下では、両電極ともに光電流が観測された。アナターゼがバンドギャップよりも高いエネルギーの光を吸収すると、光励起された電子が価電子帯から伝導帯に移動し、同時に正孔が価電子帯に生成されることが知られている。結晶内部で生成されたこれらのキャリアの多くは、光電流として外部回路に流れる前に再結合するが、アナターゼと SWCNT が化学的に結合すると、光励起された電子は SWCNT に捕捉されやすくなり、結晶単体に比べて再結合の機会が減り、寿命が延びる。

チタニアの光電流は、紫外光照射により急激に増加し、一定時間経過後には定常値まで減少することが示されている [31]。自然電位における  $F_{\text{Titania}}$  および  $F_{\text{COMP}}$  の光電流密度測定の結果より、紫外線照射下における n 型半導体に特徴的な時間依存性が示された (図 3-11)。また、 $F_{\text{COMP}}$  の安定光電流密度、SSPD は  $F_{\text{Titania}}$  よりも 70% 高い値を示した。従来の光電極形成で CNT は、半導体膜と FTO などの透明導電性ガラス基板 (TCO) との電氣的接続を補助するために用いられてきた [32]。 $F_{\text{Titania}}$  は TCO の代わりに集電極として SWCNT 膜を利用した。このように、 $F_{\text{Titania}}$  のアナターゼ層上の SWCNT 膜は、TCO と同様にアナターゼ薄膜から光電流を取り出すのに有効な役割を果たしたが、SWCNT/アナターゼ複合薄膜  $F_{\text{COMP}}$  の方が、光電極として優れていた。本研究で、集電極を必要とせず、TCO なしに光電流密度測定を可能にする十分な電子導電性を持ち、可視光領域で 70% 以上の透過率を有する SWCNT/アナターゼ複合薄膜電極が得られた。

### 3-5 まとめ

SWCNT 分散液とチタニアプレカーサー溶液を混合してエタノール溶媒の SWCNT/チタニアプレカーサー溶液を簡便に調製できた。この安定した溶液を一般的なスピコート法で石英ガラス基板上に塗布して複合プレカーサー膜を得た。その後、プレカーサー膜を空气中 500°C で 30 分間熱処理して、2.9 mass% の SWCNT を含む  $6.6 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  の低抵抗で透明な SWCNT/チタニア複合薄膜を形成した。この複合薄膜の XRD パターンより、同条件で熱処理したチタニアプレカーサー膜と同様に、アナターゼ型チタニアに結晶化したこと示された。また、複合薄膜に紫外光 (365 nm、 $16 \text{ mW cm}^{-2}$ ) を照射したところ、 $4.2 \mu \text{A cm}^{-2}$  のアノード光電流密度が観測され、同じ膜厚のアナターゼ薄膜よりも 70% 高い値を示した。これは、アナターゼと十分に分散した SWCNT との相互作用が、紫外光照射による光誘起電子-正孔対の再結合を効果的に減少させ、電荷分離を促進させたことを示している。XPS 分析の結果、複合薄膜中のアナターゼは、 $\text{TiO}_{1.8}$  として一定量の  $\text{Ti}^{3+}$  イオンと酸素欠損が導入されていることが明らかになったが、同じチタニアプレカーサー溶液のみから形成された薄膜は酸素の充足したアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  であった。ラマンスペクトルの解析から、複合薄膜中のアナターゼが、埋入された SWCNT のグラファイトサイトの酸化を防いでいることが、明らかとなった。FE-SEM 像より、クラックやピンホールのない均一な複合薄膜表面と、低温加熱や無処理のものよりも小さい直径 12 nm の SWCNT バンドルが確認された。AFM 像観察より複合薄膜の表面粗さ 1.9 nm で、鉛筆引っかき硬度は 4H であった。膜厚 100 nm の複合薄膜の可視光領域の透過率は 70% 以上で、光学的バンドギャップは 3.4 eV であった。

SWCNT/アナターゼプレカーサー溶液中の SWCNT 濃度はわずか 0.075 mass% であったにもかかわらず、MPM は電子伝導性の光電極を得るために有効であった。CNT の凝集を防ぐことができないコロイドと対照的に、SWCNT とチタニアプレカーサー溶液はよく混和し、容易に SWCNT を分散できた。SWCNT/アナターゼ複合薄膜は、透明で、TCO を必要としない自律型光電極として有望で、発電デバイスへの応用が期待される。

### 3-6 参考文献

- [1] Dembele, K.T.; Selopal, G.S.; Soldano, C.; Nechache, R.; Vomiero, A. Hybrid Carbon Nanotubes – TiO<sub>2</sub> Photoanodes for High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14510–14517. <https://doi.org/10.1021/jp403553t>.
- [2] Liu, Q.; Tian, J.; Cui, W.; Jiang, P.; Cheng, N.; Asiri, A.M.; Sun, X. Carbon Nanotubes Decorated with CoP Nanocrystals: A Highly Active Non-Noble-Metal Nanohybrid Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *Angew. Chemie* **2014**, *126*, 6828–6832.
- [3] Grau, S.; Berardi, S.; Moya, A.; Matheu, R.; Cristino, V.; Vilatela, J.J.; Bignozzi, C.A.; Caramori, S.; Gimbert-Suriñach, C.; Llobet, A. A hybrid molecular photoanode for efficient light-induced water oxidation. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2*, 1979–1985.
- [4] Xiong, G.; Wilkinson, J.; Mischuck, B.; Tüzemen, S.; Ucer, K.B.; Williams, R.T. Control of p- and n-type conductivity in sputter deposition of undoped ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1195–1197.
- [5] Gao, P.; Ma, H.; Yang, J.; Wu, D.; Zhang, Y.; Du, B.; Fan, D.; Wei, Q. Anatase TiO<sub>2</sub> based photoelectrochemical sensor for the sensitive determination of dopamine under visible light irradiation. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1483–1487.
- [6] Nagai, H.; Hasegawa, M.; Hara, H.; Mochizuki, C.; Takano, I.; Sato, M. An important factor for controlling the photoreactivity of titania: O-deficiency of anatase thin films. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 6902–6911.
- [7] Ahmed, L.M.; Ivanova, I.; Hussein, F.H.; Bahnemann, D.W. Role of platinum deposited on TiO<sub>2</sub> in photocatalytic methanol oxidation and dehydrogenation reactions. *Int. J. Photoenergy* **2014**, *2014*, 503516.
- [8] Daniel, L.S.; Nagai, H.; Sato, M. Absorption spectra and photocurrent densities of Ag

nanoparticle/TiO<sub>2</sub> composite thin films with various amounts of Ag. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 7162–7170.

[9] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.

[10] Chen, W.; Fan, Z.; Zhang, B.; Ma, G.; Takanabe, K.; Zhang, X.; Lai, Z. Enhanced visible-light activity of titania via confinement inside carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14896–14899.

[11] Nocuń, M.; Kwaśny, S.; Kwaśny, M.; Grelowska, I. Spectroscopy studies of TiO<sub>2</sub>/carbon nanotubes nanocomposite layers synthesized by the sol-gel method. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1167*, 194–199.

[12] Morales, E.R.; Mathews, N.R.; Reyes-Coronado, D.; Magaña, C.R.; Acosta, D.R.; Alonso-Nunez, G.; Martinez, O.S.; Mathew, X. Physical properties of the CNT:TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. *Sol. Energy* **2012**, *86*, 1037–1044.

[13] Nagai, H.; Ogawa, N.; Sato, M. Deep-Ultraviolet Transparent Conductive MWCNT/SiO<sub>2</sub> Composite Thin Film Fabricated by UV Irradiation at Ambient Temperature onto Spin-Coated Molecular Precursor Film. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1348.

[14] Ogawa, N.; Nagai, H.; Kudoh, Y.; Onuma, T.; Murayama, T.; Nojima, A.; Sato, M. Conductive Oxide Composite Thin-Film Transparent to Unprecedentedly Wide-range-wavelength Light as Novel Optoelectronic Window: Fabrication of SWCNT/SiO<sub>2</sub> Composite by Photo-irradiation at Room Temperature using Molecular Precursor Method. *Nanomaterials* **2021**, in press.

[15] de Andrade, M.J.; Weibel, A.; Laurent, C.; Roth, S.; Bergmann, C.P.; Estournès, C.; Peigney, A. Electrical conductive double-walled carbon nanotubes – Silica glass nanocomposites prepared by the sol-gel process and spark plasma sintering. *Scr. Mater.* **2009**, *61*, 988–991.

[16] Jorio, A.; Souza Filho, A.G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.; Swan, A.K.; Ünlü, M.S.; Goldberg, B.B.; Pimenta, M.A.; Hafner, J.H.; Lieber, C.M.; Saito, R. G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 1554121.

[17] Osswald, S.; Flahaut, E.; Gogotsi, Y. In situ Raman spectroscopy study of oxidation of double- and

single-wall carbon nanotubes. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1525–1533.

[18] Cheng, D.; He, Mantang,; Ran, J.; Cai, G.; Wu, J.; Wang, X. In situ reduction of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on cotton fabrics through polydopamine templates for photocatalysis and UV protection. *Cellulose* **2018**, *25*, 1413–1424.

[19] Chiam, S. L.; Soo, Q. Y.; Pung, S. Y.; Ahmadipour, M. Polycrystalline TiO<sub>2</sub> particles synthesized via one-step rapid heating method as electrons transfer intermediate for Rhodamine B removal. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *257*, 123784.

[20] Park, Kyung-Hee, and Marshal Dhayal. "High efficiency solar cell based on dye sensitized plasma treated nano-structured TiO<sub>2</sub> films." *Electrochemistry Communications* 11.1 (2009): 75-79.

[21] Li, Jing, and Hua Chun Zeng. "Preparation of monodisperse Au/TiO<sub>2</sub> nanocatalysts via self-assembly." *Chemistry of Materials* 18.18 (2006): 4270-4277.

[22] Umrao, Sima, et al. "A possible mechanism for the emergence of an additional band gap due to a Ti–O–C bond in the TiO<sub>2</sub>–graphene hybrid system for enhanced photodegradation of methylene blue under visible light." *RSC advances* 4.104 (2014): 59890-59901.

[23] Wang, J.; Chu, H.; Li, Y. Why Single-Walled Carbon Nanotubes Can Be Dispersed in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2540–2546.

[24] Xin, F.; Li, L. Decoration of carbon nanotubes with silver nanoparticles for advanced CNT/polymer nanocomposites. *Composites: Part A* **2011**, *42*, 961–967.

[25] Winterton, R. H. S. Van der Waals forces. *Contemporary Physics*, **1970**, *11*, 559-574.

[26] Sato, M.; Hara, H. A water-resistant precursor in a wet process for TiO<sub>2</sub> thin film formation. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1767–1770.

[27] Saifuddin, N.; Raziah, A.Z.; Junizah, A.R. Carbon nanotubes: A review on structure and their interaction with proteins. *J. Chem.* **2013**, *2013*, 676815.

- [28] Durante, O.; Di Giorgio, C.; Granata, V.; Neilson, J.; Fittipaldi, R.; Vecchione, A.; Carapella, G.; Chiadini, F.; DeSalvo, R.; Dinelli, F.; Fiumara, V.; Pierro, V.; Pinto, I.M.; Principe, M.; Bobba, F. Emergence and evolution of crystallization in TiO<sub>2</sub> thin films: A structural and morphological study. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1409.
- [29] Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* **2005**, *44*, 8269–8285.
- [30] Yu, J. G.; Yu, H. G.; Cheng, B.; Zhao, X. J.; Yu, J. C.; Ho, W. K. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by liquid phase deposition. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13871–13879.
- [31] Hagfeldt, A.; Lindström, H.; Södergren, S.; Lindquist, S. E. Photoelectrochemical studies of colloidal TiO<sub>2</sub> films: The effect of oxygen studied by photocurrent transients. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *381*, 39–46.
- [32] Zhang, S.; Niu, H.; Lan, Y.; Cheng, C.; Xu, J.; Wang, X. Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Plasma-Treated Carbon Nanotubes and Its Application in Photoanodes of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22025–22034.



## 第四章

### 有機無機ハイブリッド電解質膜の開発

#### 4-1 研究背景と目的

第二章では、流動性を持つ電解液の特徴を生かして、組み立てたサンドイッチ型セルの正極・負極間へ注入して、PV-LIB を作製できた。市販の LIB も同様の溶液が使用されており、電解液はカーボネート系の溶媒を用いているため燃えやすく、特にデバイスの大型化の際は使用する電解液の量が多くなり、イオン電導度と安全性の両立が課題である。有機電解液に代わる流動性のない固体電解質は、電解液の漏れ・蒸発・発火等の危険性を低下させることができると考えられているため、様々な全固体 LIB の研究が進められている。

高分子固体電解質の材料として結晶性ポリマーのポリエチレンオキシド (PEO) がよく知られている[1]。PEO はエーテル結合を持ち、水と類似した酸素の状態を提供し、リチウム塩を溶解させることが可能である。当初は PEO のらせん構造内のイオン伝導が考えられたが、結晶化度とイオン電導度の間には結晶化度が低いほど高いイオン電導度を与える関係が明らかになり、不規則な構造でリチウムイオンの移動できる空間を持つアモルファスが注目されている[2]。アモルファス化のために PEO とポリメチルシロキサンを架橋して、過塩素酸リチウムを溶解させた高分子固体電解質のイオン電導度は、室温 25°C の条件で  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  オーダーで、PEO のみを用いた場合よりも 1 桁高い値を示すことが報告されている[3]。リチウムイオンの解離の促進を期待して PEO へセラミックス微粒子を添加する方法も提案されている。PEO、過塩素酸リチウムからなる高分子固体電解質に酸化アルミニウム微粒子を添加することで、イオン電導度が室温 20°C の条件で  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  オーダーに向上することが示されている[4]。

本研究では固体電解質のイオン電導度だけでなく、PV-LIB へ応用できるかどうか、透明性と接着性の観点からも検討した。第二章では有機電解液が透明溶液であったため、薄膜の持つ透明性というメリットを生かすことのできる PV-LIB を作製できた。また、電解液 PV-LIB は薄膜電極間をアクリル両面テープで接着することで溶液を注入して作製できる形にデザインされているが、固体電解質が接着剤として機能できれば、PV-LIB は作製しやすくなる。

これらの背景から、接着力を持ち、透明な飴細工に着想を得て、甘味料として知られるパラチニットと過塩素酸リチウムの混合により透明な固体電解質膜を得て、FTO ガラス基板電極間を接着したセルの作製、固体電解質膜の膜厚測定、固体電解質膜の交流インピーダンス測定方法を先に検討した。パラチニットの検討をもとに、本研究が目指す PV-LIB に適用可能な固体電解質として、Al 錯体からなるアモルファスの有機無機ハイブリッド電解質膜の形成を試み、イオン伝導性を評価した。

## 4-2 実験方法

### 4-2.1 試薬

本実験で使用した試料を表 1 にまとめた。

表 1 使用した試料の一覧

試料	示性式または略号	式量	製造会社
フッ素ドーパ酸化スズ プレコートガラス基板	FTO ガラス基板		旭硝子
パラチニット			富士フィルム和光純薬
ギ酸	HCOOH	46.03	
過塩素酸リチウム	LiClO <sub>4</sub>	106.39	富士フィルム和光純薬
エタノール	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46.07	上野化学工業
ブチルアミン	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	73.14	富士フィルム和光純薬
アルミニウムトリ-sec-ブトキシド			
モレキュラーシーブス 4A	MS		富士フィルム和光純薬
1/16			

エタノールは MS で脱水してから使用した。その他の試料はさらなる精製なしに実験で使用した。

FTO ガラス基板は、目的とするサイズ ( $20 \times 33 \text{ mm}^2$ ) に切断した後に、超音波洗浄機を用いて IPA 中で 30 分間超音波洗浄した。洗浄済みの FTO ガラス基板は IPA 中で保管した。保管した FTO ガラス基板は、実験の直前に  $70^\circ\text{C}$  の乾燥機中で 10 分間乾燥させて室温まで放冷してから使用した。

#### 4-2.2 パラチニット電解質プレカーサー液の調製

パラチニットに過塩素酸リチウムを溶解させた溶液を調製した。 $150^\circ\text{C}$  で溶融させた 2.1 g (6.0 mmol) のパラチニットに、2.6 g (24 mmol) の過塩素酸リチウムを加えて  $150^\circ\text{C}$  で 10 分間攪拌して、 $\text{Li}^+$ /パラチニット比が 4 のパラチニット電解質プレカーサー溶液 ( $\text{SP}_{\text{Mix}}$ ) を調製した。

#### 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

アルミニウム、リチウムを含む金属錯体溶液を調製した。10 g のエタノールに、0.65 g (14 mmol) のギ酸、0.52 g (7.1 mmol) のブチルアミン、0.58 g (2.4 mmol) のアルミニウムトリ-sec-ブトキシドを加え、3 時間還流して、 $\text{Al}^{3+}$  イオン濃度  $0.2 \text{ mmol g}^{-1}$  の Al 錯体溶液 ( $\text{S}_{\text{Al}}$ ) を調製した。

9.7 g のエタノールに、0.33 g (3.1 mmol) の過塩素酸リチウムを加えて 10 分間攪拌し、 $\text{Li}^+$  イオン濃度  $0.3 \text{ mmol g}^{-1}$  の  $\text{LiClO}_4$  エタノール溶液 ( $\text{S}_{\text{Li}}$ ) を調製した。

10 g の  $\text{S}_{\text{Al}}$  に、5 g の  $\text{S}_{\text{Li}}$  を加えて 10 分間攪拌して  $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$  比 が 0.75 の固体電解質プレカーサー溶液  $\text{S}_{\text{AMix}}$  を調製した。

図 4-1 に溶液調製のフローチャートを示す。

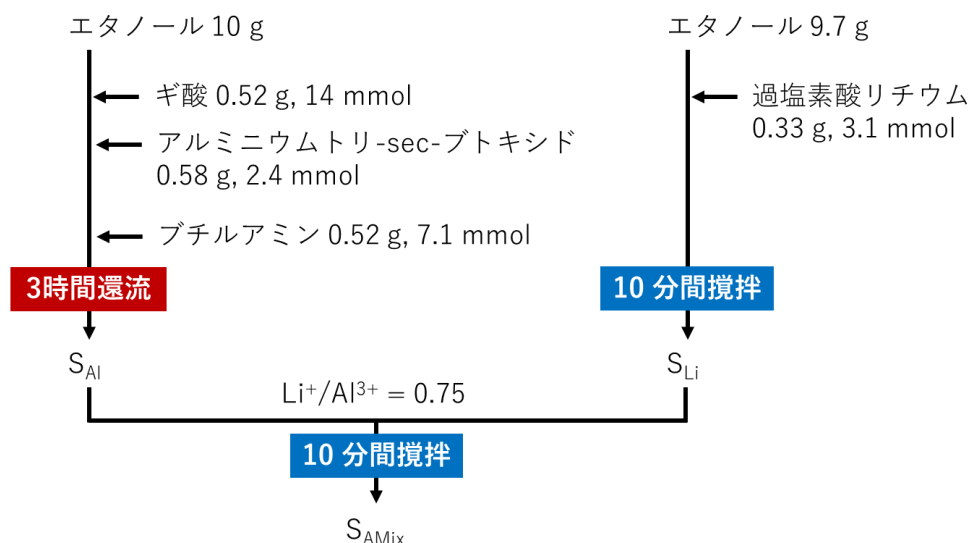


図 4-1  $S_{Al}$ 、 $S_{Li}$ 、 $S_{AMix}$  の調製。

#### 4-2.4 インピーダンス測定用セルの作製

パラチニット電解質膜 ( $F_{PMix}$ ) は次のように形成した。2 枚の FTO ガラス基板 ( $20 \times 33 \text{ mm}^2$ ) を電極として、1 枚のマスキングした FTO 電極面 (製膜面積  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ ) に調製した  $S_{PMix}$  を  $0.1 \text{ g}$  取り、もう 1 枚の FTO と電極面を向き合わせて接合し、 $150^\circ\text{C}$  で 10 分間加熱しながら  $0.1 \text{ kg}$  の荷重で圧着させた。室温に放冷して接着面が剥離しない透明な面積が  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  の膜を得た。接着した四辺を紫外線硬化樹脂で封止した。

有機無機ハイブリッド電解質膜 ( $F_{AMix}$ ) は次のように形成した。2 枚の FTO ガラス基板 ( $20 \times 33 \text{ mm}^2$ ) を電極として、1 枚のマスキングした FTO 電極面に  $S_{AMix}$  を  $400 \text{ }\mu\text{L}$  滴下して  $70^\circ\text{C}$  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 と電極面を向き合わせて接合し、さらに  $70^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱しながら  $0.1 \text{ kg}$  の荷重で圧着させた。室温に放冷して接着面が剥離しない透明な面積が  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  の膜を得た。接着した四辺を紫外線硬化樹脂で封止した。

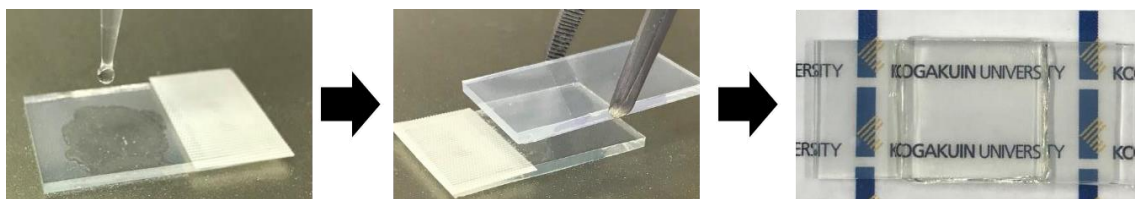


図 4-2 固体電解質膜の形成方法

#### 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

電解質膜の断面 FE-SEM 像は次のように観察した。電解質膜を挟む上下 2 枚の FTO ガラス基板を、ダイヤモンドカッターで  $10 \times 33 \text{ mm}^2$  となるように削り、長手方向からペンチで 2 枚の FTO をねじり切断した。切断した FTO ガラス基板と膜は、FE-SEM の加速電圧 0.5 kV、焦点距離 10 mm で観察した。

#### 4-2.6 電解質膜の XRD 測定

電解質膜は基板とよく密着しており、電極全体を一度に剥離させることはできなかったため、電解質を挟む FTO ガラス基板のうち一枚の表面にダイヤモンドカッターで傷を入れて小片に砕き、FTO ガラス基板を電解質膜と剥離させた。もう一枚の FTO ガラス基板上に電解質膜(膜面積  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )のみが残るようにガラス片を取り除き、室温で XRD パターンを侵入角  $0.3^\circ$  の並行ビーム光学系で測定した。

#### 4-2.7 電解質膜の交流インピーダンス測定

交流インピーダンスはインピーダンスゲイン相分析器 1260A (Solartron Analitical、Berkshire、UK)、物性評価システム 1296A Dielectric Interface (Solartron Analitical、Berkshire、UK) で測定した。FPMix の測定では 2Hz–40kHz、FAMix の測定では 10 Hz–1M Hz までの周波数範囲、室温 25°C、印加交流電圧は 2.0 V で測定した。

## 4-3 結果

### 4-3.1 電解質膜の断面 FE-SEM 像観察

$F_{PMix}$ 、 $F_{AMix}$  の断面 FE-SEM 像を図 4-3、4-4 に示す。 $F_{PMix}$ 、 $F_{AMix}$  の膜厚はそれぞれ 50、110  $\mu\text{m}$  であった。

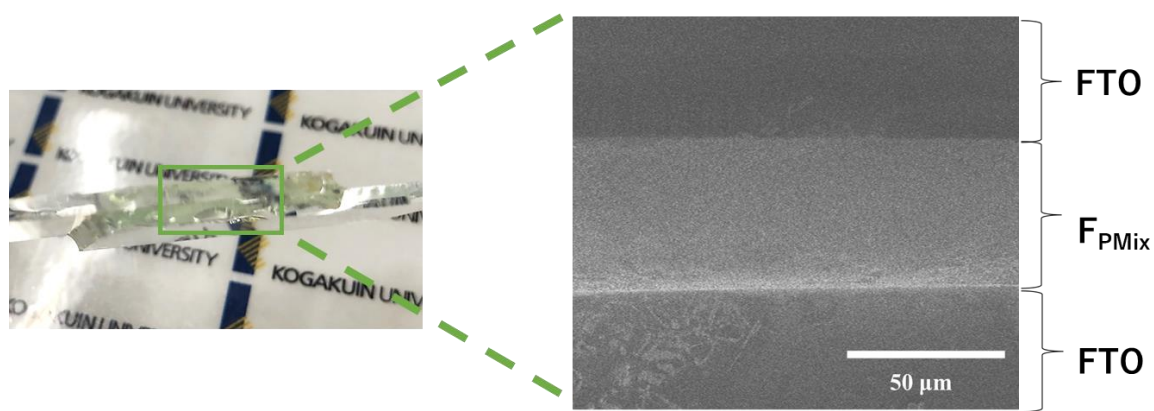


図 4-3 膜厚 50  $\mu\text{m}$  の  $F_{PMix}$  の断面 FE-SEM 像。

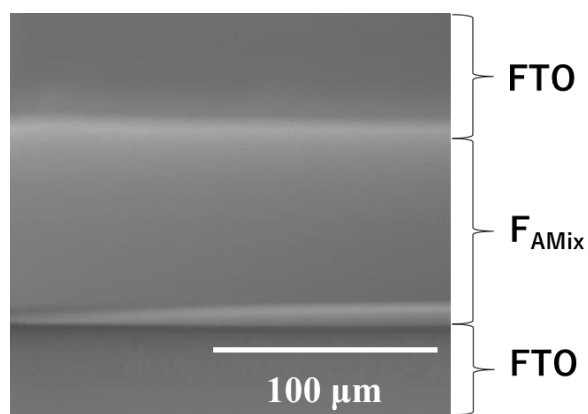


図 4-4 膜厚 110  $\mu\text{m}$  の  $F_{AMix}$  の断面 FE-SEM 像。

### 4-3.2 $F_{AMix}$ の XRD パターン

$F_{AMix}$  の XRD パターンを図 4-5 に示す。XRD パターンはアモルファス特有のハローパターンで、結晶

性のピークを示さなかった。

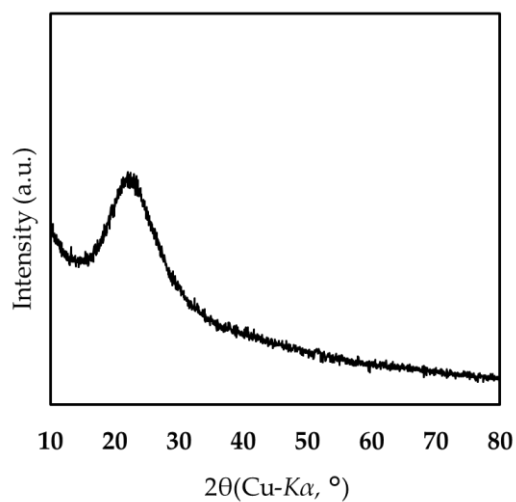


図 4-5  $F_{\text{Mix}}$  の断面 FE-SEM 像。

#### 4-3.3 電解質膜のインピーダンス測定

$F_{\text{PMix}}$ 、 $F_{\text{AMix}}$  の Cole-Cole プロットを図 4-6 に示す。下記の等価回路を用いてソフトウェア ZView で Cole-Cole プロットをフィッティングして、式(i)を用いてイオン電導度を算出した。 $F_{\text{PMix}}$ 、 $F_{\text{AMix}}$  のイオン電導度はそれぞれ  $5.9 \times 10^{-8}$ 、 $1.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  であった。

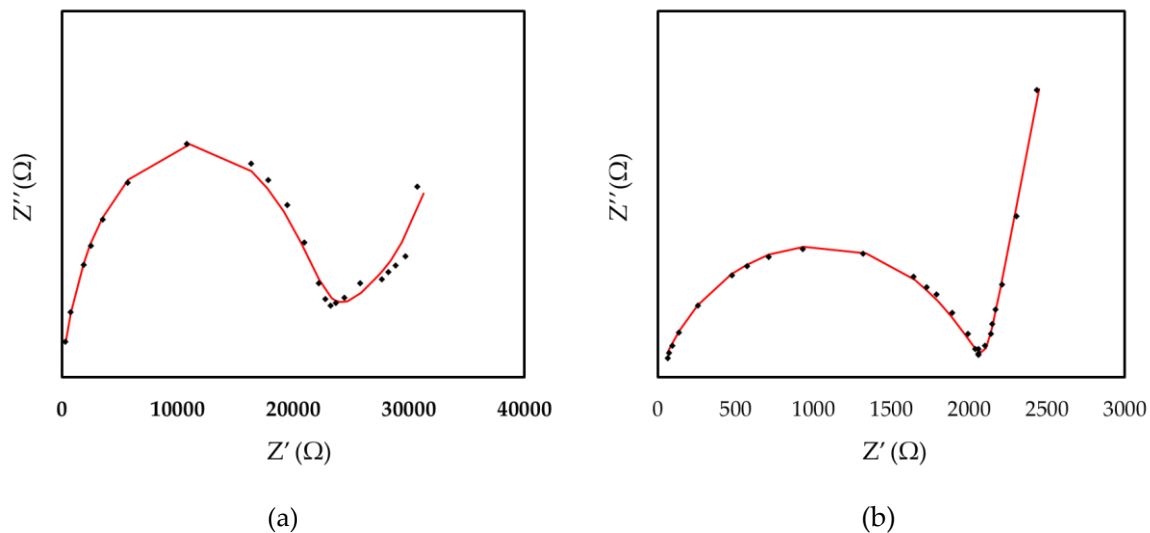
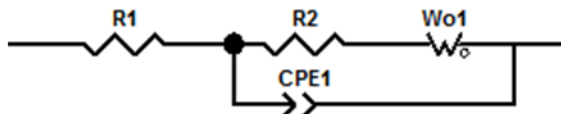




図 4-6 (a)  $F_{PMix}$ 、(b)  $F_{AMix}$  の Cole-Cole プロット。

### Equivalent circuit (Fitting processed by ZView)



R1, R2; resistance, CPE1; constant phase element,  
Wo1; warburg element (open)

$$\text{イオン電導度 } \sigma \text{ (S cm}^{-1}\text{)} = \frac{\text{電解質膜の膜厚 (cm)}}{\text{電解質膜の面積 (cm}^2\text{)} \times R2、\text{電解質のインピーダンス } (\Omega)} \quad \text{式 (i)}$$

## 4-4 考察

### 4-4.1 膜の表面状態と接着性、結晶性

PV-LIB は正極・負極間への固体電解質の挟み込みによりサンドイッチ型デバイスを作製するため、固体電解質-電極の近接が重要である。過塩素酸リチウムを溶解させたパラチニットは、150°C の熔融状態で薄膜に追従し、その後室温の放冷で固体となりアンカー効果により電極間を接着できたと考えられる。この結果を元に、Al 錯体を含む分子プレカーサー液の加熱と放冷による FTO ガラス基板間の接着を試みた。Al 錯体と過塩素酸リチウムを含むプレカーサー溶液の 70°C の熱処理で形成したプレカーサー膜は、FTO ガラス基板間で放冷されると固体となり、XRD 測定のために基板を砕かなければ剥離できないほど強固に密着していた。Al 系の固体電解質もまた、FTO ガラス基板間に隙間なく充填されており、パラチニットと同様に接着できた。典型的な分子プレカーサー法による薄膜の形成は、基板上に溶液を塗布・乾燥してエタノール溶媒を蒸発させて、金属錯体を含むアモルファス

のプレカーサー膜を形成する。XRD 測定より  $F_{AMix}$  はアモルファスであることが明らかとなり、Al 系プレカーサー溶液は FTO ガラス基板上 70°C の熱処理で、ギ酸を配位子とする Al 錯体を含む膜が形成されていると考えられる。さらに  $LiClO_4$  は結晶化しておらず、インピーダンス測定から室温 25°C で  $10^{-5} S cm^{-1}$  オーダーのイオン電導度を示し、Al 錯体の作る構造内部で移動可能な  $Li^+$  としてイオン化していると考えられる。

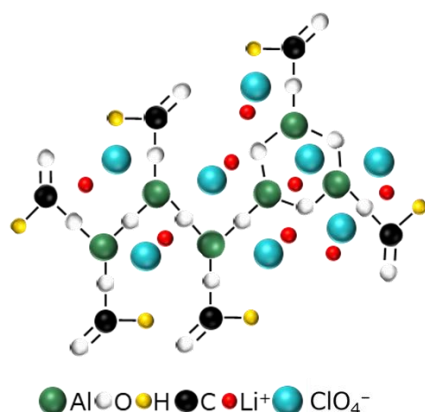


図 4-7 推測される電解質の構造。

#### 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

形成した各電解質膜の Cole-Cole プロットは、円弧とそれに続く跳ね上がり部分が観測された。FTO ガラス基板の抵抗、電解質の抵抗、電解質の容量、拡散抵抗をそれぞれ  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $CPE_1$ 、 $W_o$  で表現すると、実測値によく対応してフィッティングできた。 $F_{AMix}$  のイオン伝導度 (室温 25°C) は  $1.3 \times 10^{-5} S cm^{-1}$  であり、この値は PEO と  $LiClO_4$  からなるポリマー電解質 (室温 22°C) [5] より 1 桁高い値であった。RF マグネトロンスパッタリングにより 300°C の熱処理で形成された酸化物固体電解質の  $La_{0.41}Li_{0.31}TiO_3$  薄膜[6] (室温 25°C) とアモルファス Li-Al-Ti-P-O 薄膜[7] (室温 25°C) や、ゾルゲル法により 500°C の熱処理で形成されたアモルファス  $Li_{0.32}La_{0.51}TiO_{2.93}$  薄膜[8] (室温 30°C) と同等な値であった。これらの高温で形成される固体電解質膜に対して、有機無機ハイブリッド固体膜は溶液から低温で簡便に形成できたため、PV-LIB の電解質としての適用は可能であると考えられる。

#### 4-5 まとめ

アルミニウム錯体と過塩素酸リチウムを含む有機無機電解質プレカーサー溶液を調製し、70°C の熱処理でアモルファスの有機無機ハイブリット固体電解質膜を形成した。有機無機ハイブリット固体電解質膜は FTO ガラス基板間で膜厚が 110  $\mu\text{m}$  の接着剤として機能すること分かり、PV-LIB の作製に有望であることが示された。交流インピーダンス法で測定した Cole-Cole プロットから求めたイオン伝導度は  $1.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}$  で、ゾルゲル法で 500°C 以上の成膜温度で得られている無機固体電解質膜と同等であることから、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。

#### 4-6 参考文献

- [1] Wright, Peter V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide), *British polymer journal* **7**, 319-327 (1975).
- [2] こうじ谷信三、高分子における結晶と非晶、*繊維学会誌* **58**、68-73 (2002).
- [3] Kohjiya Shinzo, Hideki Tsubata, and Kenji Urayama, Preparation of copolymeric gels composed of polydimethylsiloxane and polyethylene oxide network chains and their specific characteristics. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **71**, 961-971 (1998).
- [4] Fullerton-Shirey, Susan K., and Janna K. Maranas. Structure and mobility of PEO/LiClO<sub>4</sub> solid polymer electrolytes filled with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 9196-9206 (2010).
- [5] Fullerton-Shirey, Susan K., and Janna K. Maranas, Effect of LiClO<sub>4</sub> on the structure and mobility of PEO-based solid polymer electrolytes, *Macromolecules* **42**, 2142-2156 (2009).
- [6] Xiong, Y., Tao, H., Zhao, J., Cheng, H., Zhao, X, Effects of annealing temperature on structure and

opt-electric properties of ion-conducting LLTO thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 1910-1914 (2011).

[7] Chen, H., Tao, H., Zhao, X., & Wu, Q., Fabrication and ionic conductivity of amorphous Li–Al–Ti–P–O thin film, *Journal of non-crystalline solids*, **357**, 3267-3271 (2011).

[8] Zheng Zhangfeng, Shidong Song, and Yan Wang, Sol-gel-processed amorphous lithium ion electrolyte thin films: Structural evolution, theoretical considerations, and ion transport processes, *Solid State Ionics* **287**, 60-70 (2016).

## 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

## 5-1 研究背景と目的

LIB は、高エネルギー密度・長寿命という優れた長所を持っており、小型化の進むスマートフォンやノートパソコンに搭載されて日常生活に大きく役立っている。近年はスマートカードや、回路の中に埋め込むマイクロバッテリー等への応用も期待されており、薄膜はその機能を最大限引き出すことができる形態の一つとして注目されている。このような背景の中で安全性と体積の観点から有機電解液の使用はデメリットとなるため、薄膜形成が可能で流動性を持たない固体電解質を用いた全固体型リチウムイオン電池の開発が進められている。これまでにパルスレーザー堆積法で形成した結晶性  $\text{LiCoO}_2$  薄膜を正極、アモルファス  $\text{SnO}_2$  薄膜を負極、アモルファス  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  薄膜を無機固体電解質とした積層型の全固体 LIB の作製が報告されているが[1]、デバイスの作製に真空を必要とするため大量生産のための課題は多い。また、積層した活物質薄膜は導電性を持たず Pt 集電極の形成が必要で、光がさえぎられてしまうため、薄膜の重要な特徴である透明性を活かすことができない。

第一章では LMO とアナターゼを活物質とする電解液 PV-LIB が光に応答するデバイスとして機能することを示した。従来の薄膜 LIB の容量は、その質量に制限されるため、エネルギー貯蔵デバイスとして機能させることのできる場面には限りがある。一方で PV-LIB は蓄電デバイスとしてだけでなく光発電能力を有しているため、PV-LIB で水を分解して、水素でエネルギー貯蔵が可能であれば、少量の活物質質量で機能を示すことができる薄膜のメリットを生かすことができると考えた。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ト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。

## 5-2 実験方法

### 5-2.1 全固体光起電充放電デバイスの作製

LMO、LCO、アナターゼ、SWCNT 複合アナターゼ薄膜を次のように形成した。

LMO プレカーサー溶液 ( $S_{LMO}$ ) は、第二章の 2-2.2 節と同様に調製した。3 g の  $S_{LMO}$  にエタノールを 2 g 加えて攪拌し、全金属イオン濃度が  $0.3 \text{ mmol g}^{-1}$  の LMO プレカーサー溶液 ( $S'_{LMO}$ ) を調製した。SWCNT 複合チタニアプレカーサー溶液 ( $S_{COMP}$ ) は、第三章の 3-2.2 節と同様に調製した。

LCO プレカーサー溶液は、当研究室の既報[2]に従って次のように調製した。10 g のエタノールに、0.64 g (6.2 mmol) の酢酸リチウム二水和物、1.83 g (25.0 mmol) のブチルアミンを加えた。室温下で 1 時間攪拌後、1.47 g の MS を加えて、 $\text{Li}^+$  イオン濃度が  $0.5 \text{ mmol g}^{-1}$  の酸化リチウムプレカーサー溶液 ( $S_{Li}$ ) を調製した。10 g のエタノールに 1.90 g (7.6 mmol) の酢酸コバルト (II)、3.35 g (45.7 mmol) のブチルアミンを加えた。室温下で 1 時間攪拌後、3.36 g の MS を加えて  $\text{Co}^{2+}$  イオン濃度が  $0.5 \text{ mmol g}^{-1}$  の酸化コバルトプレカーサー溶液 ( $S_{Co}$ ) を調製した。10 g の  $S_{Li}$  に 10 g の  $S_{Co}$  を加えて 20 分間攪拌後、1.6 g の MS を加えて LCO プレカーサー溶液 ( $S_{LCO}$ ) を調製した。

活物質薄膜のプレカーサー溶液は、いずれも 1st ; 500 rpm-5 s、2nd ; 2000 rpm-30 s の 2 段階スピニングコート法で塗布してプレカーサー膜を形成した。

$100 \times 100 \text{ mm}^2$  の FTO ガラス基板を、露出面積が  $100 \times 90 \text{ mm}^2$  になるように、基板の片端を 10 mm 幅でマスキングした。マスキングした FTO ガラス基板に、調製した  $S_{LMO}$  を 1.0 mL 滴下し、スピニングコートした。その後、FTO ガラス基板からマスキングテープを取り除き、空气中  $70^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥した。得られたプレカーサー膜を空气中  $500^\circ\text{C}$  で 30 分間熱処理して、成膜面積  $100 \times 90 \text{ mm}^2$  の LMO 薄膜 ( $F_{LMO}$ ) を形成した。市販のチタニアプレカーサー溶液と  $S_{LCO}$  を、 $S_{LMO}$  と同条件でスピニングコート塗布・乾燥して得たプレカーサー膜を、それぞれ空气中で熱処理 (アナターゼ ;  $500^\circ\text{C}$  で 30 分

間、LCO ; 550°C で 30 分間) して、成膜面積  $100 \times 90 \text{ mm}^2$  のアナターゼ薄膜 ( $F_{\text{Titania}}$ ) と LCO 薄膜 ( $F_{\text{LCO}}$ ) を形成した。

$50 \times 50$ 、 $20 \times 33 \text{ mm}^2$  の FTO ガラス基板を、FTO の露出面積がそれぞれ  $50 \times 40$ 、 $20 \times 20 \text{ mm}^2$  になるように、基板長辺の片端を 10、13 mm 幅でマスキングした。マスキングした各 FTO ガラス基板に、調製した  $S'_{\text{LMO}}$  を 0.5、0.05 mL 滴下し、スピncコートした。その後、FTO ガラス基板からマスキングテープを取り除き、空气中 70°C で 10 分間乾燥した。得られたプレカーサー膜を 525°C で 1 時間熱処理した。この工程を 2 回繰り返し、成膜面積が  $50 \times 40$ 、 $20 \times 20 \text{ mm}^2$  の LMO の 2 層膜 ( $F'_{\text{LMO}}$ 、 $F''_{\text{LMO}}$ ) を形成した。

市販のチタニアプレカーサー溶液を、 $S'_{\text{LMO}}$  と同条件でスピncコート塗布・乾燥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、成膜面積  $50 \times 40$ 、 $20 \times 20 \text{ mm}^2$  のアナターゼ薄膜 ( $F'_{\text{Titania}}$ 、 $F''_{\text{Titania}}$ ) を形成した。

また、 $50 \times 50 \text{ mm}^2$  の FTO ガラス基板を、FTO の露出面積が  $50 \times 40 \text{ mm}^2$  になるように、基板長辺の片端を 10 mm 幅でマスキングした。マスキングした FTO ガラス基板に、調製した  $S_{\text{LCO}}$  を 0.5 mL 滴下し、スピncコートした。その後、FTO ガラス基板からマスキングテープを取り除き、空气中 70°C で 10 分間乾燥した。得られたプレカーサー膜を 550°C で 30 分間熱処理して、製膜面積が  $50 \times 40 \text{ mm}^2$  の LCO 薄膜 ( $F'_{\text{LCO}}$ ) を形成した。

さらに、 $50 \times 50 \text{ mm}^2$  の石英ガラス基板の全面に 0.8 mL の  $S_{\text{COMP}}$  をスピncコート塗布・乾燥して得たプレカーサー膜を、空气中 70°C で 10 分間乾燥した。得られたプレカーサー膜を、空气中 500°C で 30 分間熱処理して、製膜面積が  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  の SWCNT/アナターゼ薄膜 ( $F'_{\text{COMP}}$ ) を形成した。

有機無機ハイブリッド電解質プレカーサー溶液 ( $S_{\text{AMix}}$ ) は第四章 4-2.3 節と同様に調製した。

$F_{\text{LMO}}$ 、 $F_{\text{Titania}}$  を次のように組み合わせてデバイス化した。先に各薄膜の成膜されていない部分をあらかじめマスキングした。 $F_{\text{Titania}}$  を 70°C のホットプレート上に膜面を上にして置き、10 g の  $S_{\text{AMix}}$  を



滴下して 30 分間乾燥させた。 $F_{\text{Titania}}$  と膜面が向かい合うように  $F_{\text{LMO}}$  を重ね、上から重りで 10 N の力をかけて 30 分間静置して接着させた。接着した  $F_{\text{LMO}}$  と  $F_{\text{Titania}}$  を放冷し、接着した 4 辺に紫外線硬化性樹脂 BONDIC を塗った後、紫外光 LED で照射して硬化させた。ここで作製したデバイスを D1 とする。 $F_{\text{LMO}}$  の代わりに  $F_{\text{LCO}}$  と  $F_{\text{Titania}}$  を D1 と同様に組み合わせて、D2 を作製した。

$F'_{\text{LMO}}$ 、 $F'_{\text{Titania}}$  を次のように組み合わせてデバイス化した。先に各薄膜の成膜されていない部分をあらかじめマスクングした。 $F'_{\text{Titania}}$  を 70°C のホットプレート上に膜面を上にして置き、3.0 g の  $S_{\text{AMix}}$  を滴下して 30 分間乾燥させた。 $F'_{\text{Titania}}$  と膜面が向かい合うように  $F'_{\text{LMO}}$  を重ね、上から重りで 3.0 N の力をかけて 30 分間静置して接着させた。接着した  $F'_{\text{LMO}}$  と  $F'_{\text{Titania}}$  を放冷し、接着した 4 辺に紫外線硬化性樹脂 BONDIC を塗った後、紫外光 LED で照射して硬化させた。ここで作製したデバイスを D3 とする。 $F'_{\text{LMO}}$  の代わりに  $F'_{\text{LCO}}$  を D3 と同様に  $F'_{\text{Titania}}$  と組み合わせて、D4 を作製した。 $F'_{\text{Titania}}$  の代わりに  $F'_{\text{COMP}}$  を  $F'_{\text{LMO}}$  と組み合わせて、同様の手順で D5 を作製した。

$F''_{\text{LMO}}$ 、 $F''_{\text{Titania}}$  を次のように組み合わせてデバイス化した。先に各薄膜の成膜されていない部分をあらかじめマスクングした。 $F''_{\text{Titania}}$  を 70°C のホットプレート上に膜面を上にして置き、0.3 g の  $S_{\text{AMix}}$  を滴下して 30 分間乾燥させた。 $F''_{\text{Titania}}$  と膜面が向かい合うように  $F''_{\text{LMO}}$  を重ね、上から重りで 1.0 N の力をかけて 30 分間静置して接着させた。接着した  $F''_{\text{LMO}}$  と  $F''_{\text{Titania}}$  を放冷し、接着した 4 辺に紫外線硬化性樹脂 BONDIC を塗った後、紫外光 LED で照射して硬化させた。ここで作製したデバイスを D6 とする。

本実験で作製したデバイスと使用した薄膜の対応を表 5-1 にまとめた。

表 5-1 デバイスと構成の対応表

デバイス	正極活物質膜	負極活物質膜	製膜面積 (cm <sup>2</sup> )
D1	$F_{\text{LMO}}$	$F_{\text{Titania}}$	10 × 9
D2	$F_{\text{LCO}}$	$F_{\text{Titania}}$	10 × 9

D3	$F'_{\text{LMO}}$	$F'_{\text{Titania}}$	$5 \times 4$
D4	$F'_{\text{LCO}}$	$F'_{\text{Titania}}$	$5 \times 4$
D5	$F'_{\text{LMO}}$	$F'_{\text{COMP}}$	$5 \times 4$
D6	$F''_{\text{LMO}}$	$F''_{\text{Titania}}$	$2 \times 2$

---

### 5-2.2 全固体光起電充放電デバイスの I-V 測定

デバイス D1 は電子計測器（ADC）に接続して回路を組み立て、I-V 特性を測定した。スタート電圧は 1500 mV、ストップ電圧を  $-200 \text{ mV}$  とし、擬似太陽光の照射有無による計 2 種類の条件下で測定した。擬似太陽光（1-sun、強度  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ）はソーラーシミュレータ（Asahi spectra）とロッドレンズを用いて照射し、ステップ電圧を 1 mV、制限電流を 500 mA、保持時間 0.1 s とした。

### 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

デバイス D3、D4、D5 への光照射実験は紫外光 LED（モデル；CL-1503、LED ヘッド；CL-H1-365-9-1、Asahi Spectra）を使用した。作製したデバイスの負極活物質膜側から  $5 \times 4 \text{ cm}^2$  の領域に 365 nm で強度  $16 \text{ mW cm}^{-2}$  の紫外光を受光させた。10 分間の紫外光照射下でデジタルマルチメーター（VOAC7523H、IWATSU）により 1 秒間隔で発生電圧を記録した。

### 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

デバイス D6 の電流印加実験は第二章 2-2.5 節と同様の方法で、ソースメーター（6241A、ADC）を使用した。D6 への  $0.04 \text{ mA}$  へ定電流印加した後にデジタルマルチメーターの内部抵抗によりデバイスを 1 分間自然放電させた。5 秒間隔で電圧を記録し、定電流印加と自然放電のサイクルを 30 回まで繰り返した。平均電圧は、定常化した 20–30 サイクル目の電圧値で計算した。

## 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

水の光分解では、作製したデバイスを以下のようにモジュール化し、0.1 L の 30%NaOH 水溶液を満たした H 型反応管内の Pt 担持 Ti (Pt/Ti) 電極に接続した。デバイスの負極活物質側に照射した紫外光 ( $16 \text{ mW cm}^{-2}$  at 365 nm) で発生させたエネルギーで水の光分解を試みた。

デバイスは以下の 4 つの方法でモジュール化した。

- (1) 3 つのデバイスを直列に接続して、モジュール (M1) とした。
- (2) 6 つのデバイスを直列に接続して、1 ユニットとした。さらにユニットを 2 つ並列に接続して、12 個のデバイスをモジュール (M2) とした。
- (3) 4 つのデバイスを直列に接続して、1 ユニットとした。さらにユニットを 4 つ並列に接続して、12 個のデバイスをモジュール (M3) とした。
- (4) 4 つのデバイスを並列に接続して、1 ユニットとした。さらにユニットを 3 つ直列に接続して、12 個のデバイスをモジュール (M4) とした。

デバイス D1 と D2 はモジュール M1 の方法で接続し、6 時間の紫外光照射で水の分解を試みた。

デバイス D3 はモジュール M2、M3、M4 の方法で接続し、デバイス D4 と D5 はモジュール M4 の方法で接続し、それぞれ 1.5 時間の紫外光照射で水の分解を試みた。

## 5-3 結果

### 5-3.1 形成した薄膜の XRD パターンと膜厚

空气中 525、550°C で熱処理して形成した  $\text{F}'_{\text{LMO}}$ 、 $\text{F}'_{\text{LCO}}$  の XRD パターンを図 5-1 に示した。 $\text{F}'_{\text{LMO}}$  は  $2\theta = 18.8, 21.4, 37.1, 44.9^\circ$  に  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (ICDD カード No.01-082-2663) の (001)、(110)、(130)、(131) 面に帰属できる 4 本のピークを示した。 $\text{F}'_{\text{LCO}}$  は  $2\theta = 19.0, 45.4, 49.5, 59.7^\circ$  に  $\text{LiCoO}_2$  (ICDD

カード No. 01-070-5467) の (003)、(104)、(015)、(107) 面に帰属できる 4 本のピークを示した。  
 $F'_{\text{LMO}}$  と  $F'_{\text{LCO}}$  はともに  $2\theta = 26.8, 34.0, 38.1, 39.1, 42.8, 51.9, 55.0, 62.0, 64.9, 66.1, 71.4, 78.8^\circ$   
 に  $\text{SnO}_2$  (ICDD カード No. 01-071-0652) の (110)、(101)、(200)、(111)、(210)、(211)、(220)、  
 (310)、(112)、(301)、(202)、(321) 面に帰属できる 12 本のピークを示した。触針段差法によって  
 測定した薄膜  $F'_{\text{LMO}}$ 、 $F'_{\text{LCO}}$  の膜厚はそれぞれ 100、70 nm だった。

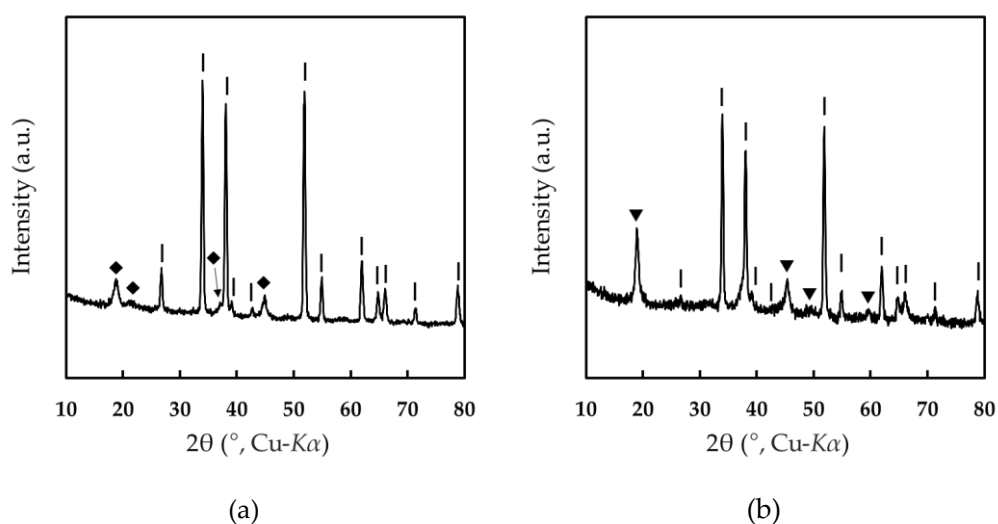


図 5-1 (a)  $F'_{\text{LMO}}$ 、(b)  $F'_{\text{LCO}}$  の XRD パターン。◆；LMO、▼；LCO、|； $\text{SnO}_2$

### 5-3.2 全固体光起電リチウムイオン電池の I-V 特性

D1 について得られた I-V 曲線を図 5-2 に示す。図 5-2(a) が示すように、暗所下でデバイスに電圧を印加しても電流は流れず、ダイオードの静特性を示した。

一方で、デバイスに擬似太陽光を照射すると、短絡電流が 0.26 mA、開放電圧が 1.46 V で、変換効率 0.11%を示した。

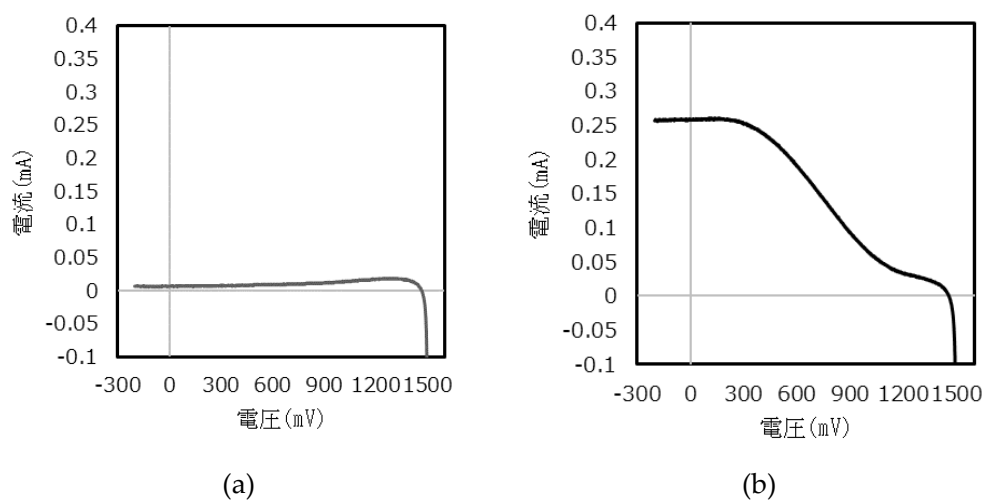


図 5-2 デバイス D の(a) 暗所下、(b) 1-sun の疑似太陽光照射下での I-V 特性。

### 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

図 5-3 に製膜面積が  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  の LMO とアナターゼ薄膜で形成したデバイス D6 の 0.04 mA 定電流印加による電圧挙動を示す。0.04 mA の定電流印加により 2.59 V の平均充電電圧を示し、2.24 V の平均放電電圧を示した。サンドイッチ型全固体デバイス D6 は定電流印加で充放電可能な LIB として機能した。図 5-4 に D6 の充放電試験前後の透過率を示す。D6 は試験後に着色し、709 nm で最大 26% の透過率変化を示した。

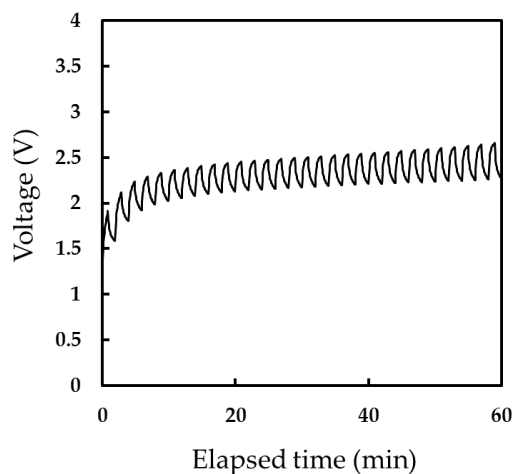


図 5-3 D6 の 0.04 mA 定電流印加充電と自然放電サイクルを 1 分間隔で 30 サイクル繰り返した電圧変化。

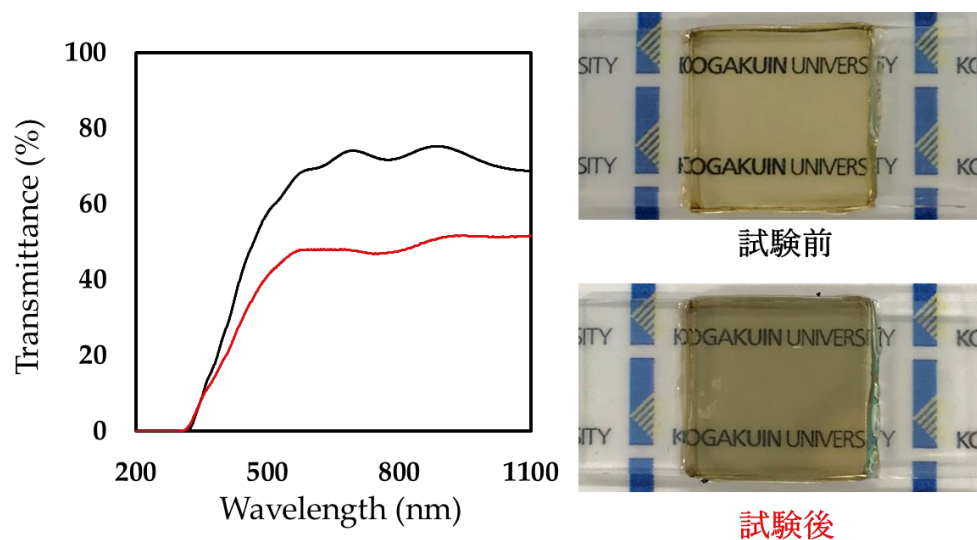
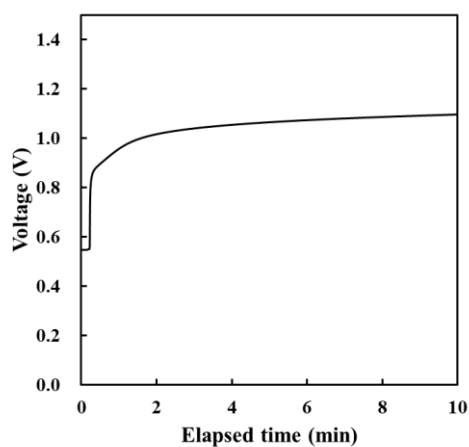


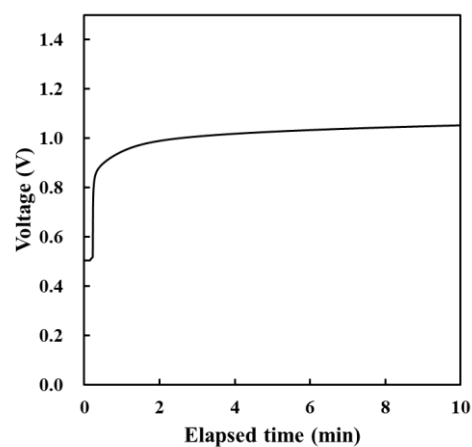
図 5-4 D6 の定電流印加充放電試験の前後の透過率。

#### 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

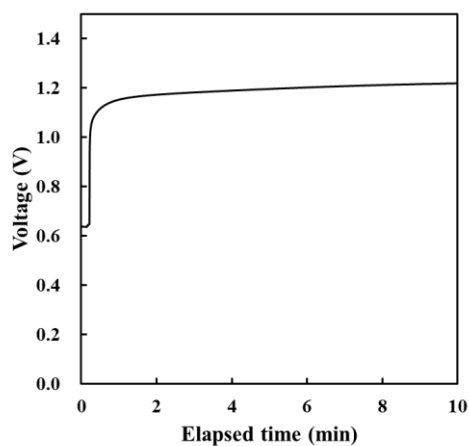
図 5-5 にデバイス D3、D4、D5 の紫外光照射による電圧挙動を示す。いずれのデバイスも紫外光照射に応答する発電デバイスとして機能した。10 分間の紫外光照射で D3、D4 の発生電圧は 1.1 V、D5 は 1.2 V に達した。



(a)



(b)



(c)

図 5-5 (a) D3、(b) D4、(c) D5 の紫外光照射下での電圧挙動。

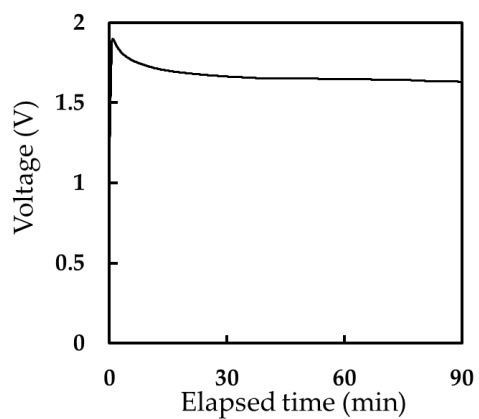
### 5-3.5 全固体光起電リチウムイオン電池による水の光分解

本実験で使用したデバイスと水光分解実験の結果を表 5-2 にまとめた。アナターゼ単一層膜を負極活性物質とする 12 個のデバイスを用いた実験（番号 3–6）の中で、LMO を用いたデバイス D3 とモジュール M4 の組み合わせが、1.5h の紫外光照射で最も多い 0.1 mL を超える水素を発生させ、水素/酸素体積比は 2.0 であった。デバイスとモジュールの組み合わせからなる実験番号 3、5、6、7 の全固体光起電リチウムイオン電池に接続した電気分解セルの Pt/Ti 電極間で計測された電圧値の時間変化を

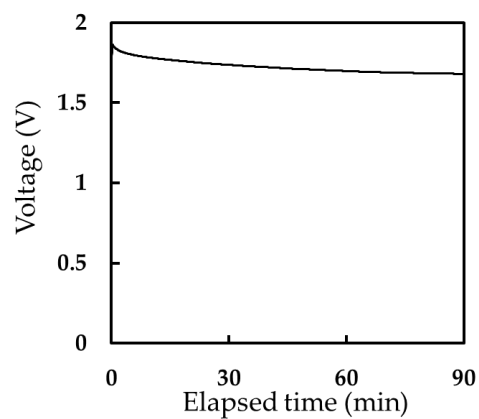
図 5-6 に示す。

表 5-2 デバイスと構成の対応表

実験番号	デバイス	モジュール	水素発生量 (μL)	酸素発生量 (μL)
1	D1	M1	90	40
2	D2	M1	80	10
3	D3	M2	58	22
4	D3	M3	36	18
5	D3	M4	110	55
6	D4	M4	40	10
7	D5	M4	80	30

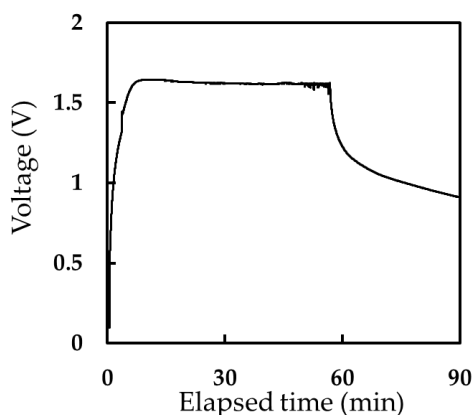


(a)

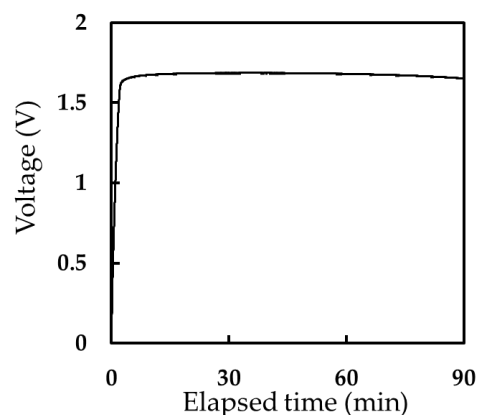


(b)





(c)



(d)

図 5-6 (a) 実験番号 3、(b) 実験番号 5、(c) 実験番号 6、(d) 実験番号 7 の Pt/Ti 電極間の電圧変化。

実験番号 1 と 2 について、モジュール化した D1 と D2 に接続した Pt/Ti 電極間の電圧は、光照射後 6 h までの間、それぞれ 1.7 と 1.6 V を維持した。実験番号 5 と 7 は、1.7 V の電圧を光照射 1.5 h の間維持した。実験番号 3 は、光照射で Pt/Ti 電極間電圧が実験番号 5 と同様に 1.9 V まで到達したが、光照射 1.5 h で 1.6 V まで低下した。実験番号 6 は、光照射で Pt/Ti 電極間電圧が 1.6 V に到達したが、その後電圧を維持できず 1.5 h 後に 0.9 V まで低下した。

## 5-4 考察

### 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

D6 は 0.04 mA 定電流印加による充放電試験より LIB として機能して、LMO とアナターゼの電位差に対応する充電電圧 (2.59V) を示した。さらに、デバイスは充放電試験で着色した。当研究室では、MPM を用いて FTO ガラス基板上に  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  を正極活物質、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を負極活物質薄膜として形成した電極と  $\text{LiPF}_6$  電解液を注入した無色透明な薄膜 LIB を報告した。この薄膜 LIB は、二次電池として動作すると共に、充電と放電で無色から青灰色のエレクトロクロミズムを示し、LIB の電極内部の化学反応を初めて可視化した[3]。D6 もアナターゼが LIB の活物質として機能したため、 $\text{Li}^+$ の

挿入により  $\text{Ti}^{4+}$  が  $\text{Ti}^{3+}$  に還元されて着色したと考えられる。

実験番号 1、2 の結果より、大面積の LMO と LCO 薄膜を使用した場合どちらも 6 h の紫外光照射で同等の水素を発生したが、LCO を使用した場合ほとんど酸素が発生しなかった。Pt/Ti 電極間電圧は水の電気分解に必要な理論値の 1.23 V を超えており、水素の発生量は同等であったことから、光電流を示すアナターゼの機能はどちらのデバイスも差はなかったと考えられる。水の分解のためには理論電圧よりも高い過電圧が要求されることが知られており、一般的に電気分解装置は 1.8–2.0 V で作動されている[4]。電気分解により気体が発生する前に、Pt/Ti 電極と NaOH 水溶液はキャパシタとして機能できるため、LMO に比べて 0.1 V 電圧が低い LCO の場合は、Pt/Ti 電極表面で電気二重層の充電に利用されて酸素の発生に利用されなかったと考えられる。

実験番号 3、5 の結果を比較すると、初期電圧は同等であったものの、実験番号 5 はより長い時間 1.7 V の電圧を Pt/Ti 電極に与えていたため、水素の発生量が最も多かったと考えられる。実験番号 5、6 の結果より、LMO と LCO を用いたデバイスを同じ方法でモジュール化した場合、1.5 h の紫外光照射で Pt/Ti 電極間の電圧は LMO 薄膜のデバイスでは 1.7 V で、LCO のデバイスは 1.6 V に達した後 0.9 V まで低下し、大面積のデバイスで行った実験番号 1、2 の場合と同様に、LMO は LCO よりも高い電圧を維持できることが明らかとなった。

#### 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

紫外光照射下の全固体光起電充放電デバイスの挙動より、D5 は SWCNT 複合アナターゼ電極を負極活物質として紫外光照射で電圧を発生させるデバイスであることが明らかとなった。CNT の複合膜として形成しているため、アナターゼの薄膜中含有量は同等の膜厚を持つアナターゼ単一相に比べて少なくなっているにもかかわらず、実験番号 7 の結果より、SWCNT 複合アナターゼ薄膜を負極活物質として用いたデバイス D5 は水の光分解中の電圧を 1.7 V 以上で維持して、D3 に匹敵する水素発

生量が得られた。

#### 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

D1 は疑似太陽光照射下で変換効率が 0.11% の太陽電池として機能し、I-V 曲線は 1500 mV から 1200 mV と 300 mV 以下の電圧で電流値が平衡となった。これは、低電圧の印加時は太陽電池と同様に動作する一方で、高電圧印加時はリチウムの移動に伴う充電反応が起きるためと考えられる。

水素の発生量が 0.1 mL を超えた実験条件 5 について、光照射によってデバイスに与えたエネルギーに対して発生した水素の体積から算出される化学エネルギーを比較しエネルギー変換効率を試算した。光エネルギー  $E_o$  (1) と化学エネルギー  $E_c$  (2) をそれぞれ以下のように定義する。

$$E_o [J] = S [W \text{ cm}^{-2}] \times A [\text{cm}^2] \times T [s] \quad (1)$$

ここで  $S$  は負極活物質膜の吸収した紫外線の強度、 $A$  は 12 デバイスの総受光面積 ( $12 \times 20 \text{ cm}^2$ )、 $T$  は光を照射した時間 (5400 s) である。紫外線の強度は、 $F'_{\text{Titania}}$  と  $500^\circ\text{C}$  で 30 分間熱処理した FTO ガラス基板に  $16 \text{ mW cm}^{-2}$  の紫外光を照射し、紫外線強度計 (UVR-400、As one) で透過光の強度を測定し、熱処理した FTO (透過後  $9.5 \text{ mW cm}^{-2}$ ) と  $F'_{\text{Titania}}$  (透過後  $9.2 \text{ mW cm}^{-2}$ ) の差分 ( $0.30 \text{ mW cm}^{-2}$ ) より求めた。

$$E_c [J] = G^\circ [J \text{ mol}^{-1}] \times V [L] / 22.4 [L \text{ mol}^{-1}] \quad (2)$$

$G^\circ$  は水の分解に必要なエネルギー (標準生成ギブスエネルギー、 $237 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [5] で、 $V$  は発生した水素の体積である。

式 (1) より、最も水素が発生した実験条件 5 での水の光分解実験における光エネルギーは、

$$E_o [J] = S [W \text{ cm}^{-2}] \times A [\text{cm}^2] \times T [s]$$

$$E_o = 0.30 \times 10^{-3} \times 240 \times 5400 = 3.88 \times 10^2 [J]$$

次に、式 (2) より、実験条件 5 での水の光分解実験において水素発生量 ( $110 \mu\text{L}$ ) から化学エネル

ギーを算出すると、

$$E_c [J] = G^\circ [J \text{ mol}^{-1}] \times V [L] / 22.4 [L \text{ mol}^{-1}]$$

$$E_c = (237 \times 10^3 \times 1.10 \times 10^{-4}) / 22.4 = 1.16$$

となり、 $E_o$  と  $E_c$  の比を求めると、

$$E_c / E_o [\%] = 100 \times 1.16 / (3.88 \times 10^2) = 0.3 [\%]$$

算出した  $E_c$  と  $E_o$  の結果から、12 個のデバイス D3 を電気分解セルに接続した場合のエネルギー変換効率は 0.3% だった。一方で、同じ 12 個のデバイス D3 を使用した実験条件 4 ではエネルギー変換効率は 0.1% で、水素の発生量はデバイスの接続方法に依存することが明らかとなった。

## 5-5 まとめ

LMO と LCO を正極、アナターゼ型チタニアを負極活物質薄膜、有機無機ハイブリッド固体電解質膜を電解質とする全固体光起電リチウムイオン電池を作製した。デバイスに接続した Pt 担持 Ti 電極間での発生電圧は、正極に LMO 薄膜を用いた場合 1.7 V で、LCO 薄膜の 1.6 V より高く、水を 2 : 1 の比で水素と酸素に分解するために必要な電圧を LMO 薄膜が供給できることを明らかにした。LMO を正極とするデバイスによる光から水素への変換効率は最大 0.3% で、並列のデバイス群を直列にした場合に  $16 \text{ mW cm}^{-2}$  の紫外光をデバイスの負極活物質薄膜側から 1.5 h 照射して 0.1 mL の水素を得た。負極にチタニア量の少ない SWCNT 複合アナターゼ薄膜を用いても、同等な結果が得られた。このように、LMO を用いたデバイスは、負極活物質への紫外光照射で電荷を自発的に輸送し、水の光分解を達成した。

## 5-6 参考文献

[1] Kuwata, N., Kawamura, J., Toribami, K., Hattori, T., & Sata, N. Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition. *Electrochemistry Communications* **6**,

417-421 (2004).

[2] Nagai, H., Suzuki, T., & Sato, M. Electrical properties of partially nitrided  $\text{LiCoO}_2$  thin films with an equivalent amount of Li and Co. *Materials Technology* **35**, 587-593 (2020).

[3] H. Nagai and M. Sato, Synchronous Electrochromism of Lithium Ion Battery With Chemically Fabricated Transparent Thin Films, *Funct. Mater. Lett.* **6**, 1341001 (2013).

[4] Chen, L., Dong, X., Wang, F., Wang, Y., & Xia, Y. Base–acid hybrid water electrolysis. *Chemical Communications* **52**, 3147-3150 (2016)..

[5] Cao, S., & Piao, L. Considerations for a more accurate evaluation method for photocatalytic water splitting. *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 18312-18320 (2020).

## 第六章

### 総括

## 6-1 本研究のまとめ

日本はエネルギー自給率が低く、日常生活や社会活動に欠かせないエネルギー資源を他国に大きく依存している。この問題解決のために、水から製造でき、大規模・長期間の貯蔵が可能な水素をエネルギー源として活用する水素社会の実現が掲げられている。本来貯めることのできない太陽光等の再生可能エネルギーと水素の融合により、例えば太陽電池により光で発電した電気をバッテリーにためるのではなく、水の分解に利用し、得られる水素を貯蔵し、燃料電池などにより電気を得ることや、そのまま燃料として利用することが魅力的な方法としてとらえられている。このような背景から水素製造方法として、光を利用した水の分解に注目が集まっているが、希少な金属を利用することや外部から電圧を印加する必要があるためコストが高い。また最近では太陽電池を設置するための専用の場所の確保も問題となっており、さらなる技術開発が社会的に要請されている。

当研究室はこれまでに化学的湿式法の分子プレカーサー法で形成した薄膜活物質を用いて、疑似太陽光照射で発電し、充電もできる光起電型リチウムイオン電池 (PV-LIB) を報告した。本研究では、この水の分解に応用可能なデバイスとして、全固体光起電リチウムイオン電池 (ASS-PV-LIB) 作製のため、正極、負極、電解質の各要素についてそれぞれ検討した。

市販のリチウムイオン電池や PV-LIB の正極活物質  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) に含まれる Co は希少な金属であることから、本研究では元素戦略の観点から Mn に注目して代替材料を検討した (第二章)。その結果、層状岩塩型結晶構造の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (LMO) 薄膜の、これまでに報告例のない溶液プロセスによる形成を達成した。さらに Co フリーの LMO を用いた PV-LIB が、LCO を用いた場合に比べて疑似太陽光照射で 0.13 V、0.2 mA の定電流印加で 0.63 V 高い電圧を示し、LMO が LCO の代替材料として、同等以上の電圧を示す PV-LIB の正極活物質として機能することを実証した。

PV-LIB の負極活物質として機能するアナターゼ型チタニアは、それ自身の持つ電気抵抗率が非常に高く、 $n$  型半導体として光で励起して分離した電荷が再結合しやすいという問題を抱えている。このため一般的に光電極としてアナターゼを利用する場合は、導電性のガラス基板上に形成する必要がある。

ある。PV-LIB はアナターゼを光励起可能であることと同時に透明性を持つデバイスとしてデザインしているため、可視光を透過できる薄膜が必要である。本研究では、分子プレカーサー法であればアナターゼ前駆体溶液と導電性炭素材料の単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の混合が可能と推定して、アナターゼを低抵抗化させるだけでなく、集電極としても機能できる低抵抗で透明な光電極の形成を目指して、SWCNT 複合アナターゼ薄膜の形成を試みた (第三章)。その結果、絶縁の石英ガラス基板上に形成した SWCNT 複合アナターゼ薄膜は、電気抵抗率が  $10^{-2} \Omega \text{ cm}$  オーダーでこれまでに報告されている CNT 複合膜よりも低く、可視光領域の透過率は 70%を超える、PV-LIB の電極として有望な複合膜を形成できた。このように光電極でありながら集電極としての機能を兼務できる優れた電極が SWCNT の複合により形成できることを実証した。

PV-LIB は薄膜を向き合わせて作製する透明なサンドイッチ型デバイスで、このデバイスの形に適した薄膜同士を強固に接着できる電解質膜の形成を試みた (第四章)。アルミニウム錯体を含む電解質前駆体溶液を調製し、サンドイッチ型デバイスの形でセルを作製し、透明でイオン電導度が  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  オーダーの有機無機ハイブリッド電解質膜の形成を達成した。

ASS-PV-LIB は本論文の第二章から第四章で検討した各要素を組み合わせて作製し、紫外光照射によって外部バイアスなしに水の分解を試みた (第五章)。30%の水酸化ナトリウム水溶液を満たした H 型反応管と白金担持チタン電極からなる水分解セルを組み立てて、 $16 \text{ mW cm}^{-2}$  の紫外光照射により ASS-PV-LIB のアナターゼ単一層薄膜と LMO 薄膜側に接続した電極からそれぞれ水素と酸素が発生した。ASS-PV-LIB を並列接続したデバイス群をさらに直列接続して光照射したときに、外部バイアスなしに水分解し、水素と酸素が 2 : 1 の割合で生成できることが実証された。紫外光のアナターゼに吸収されたエネルギーと水素発生量を用いて変換効率を見積もったところ、約 0.3%であり、SWCNT 複合アナターゼ薄膜を負極活物質に用いた場合も、同等の効率で水分解した。したがって SWCNT 複合アナターゼ薄膜は導電性薄膜を用いる必要がなく、自律型光電極として機能でき、この電極を負極活物質として利用する ASS-PV-LIB は究極の光起電デバイスである。



## 6-2 今後の展望

現在日本では天然ガスの水蒸気改質により製造された水素が市場に出回っており、海外からの輸入が必要な化石燃料由来の水素となっている。本研究は薄膜を利用した光起電デバイスを作製し、外部バイアスなしに水の光分解を実証した。分子プレカーサー法による溶液からの簡便な薄膜形成プロセスはコストパフォーマンスに優れ、元素戦略の観点から材料を選択することで省資源なデバイスの開発が可能である。薄膜の透明性を生かした各要素のデザインによって ASS-PV-LIB は透明な光起電デバイスとして機能した。透明な光起電デバイスは設置場所の自由度が高く、窓ガラスなどへの応用で、小さい敷地面積でも建物から広い設置面積を容易に確保できるため、平置き型の太陽光発電と比較し、利点は大きいと考えられる。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。ASS-PV-LIB はこれまでの中央集約型の発電と電力網による輸送という方法から、今後進められる水素と再生可能エネルギーのコンビネーションにより、地域に分散する形でエネルギー供給する分散型エネルギーシステムに貢献すると考えられる。

## 付録

2012年に報告されたp型酸化銅(I)薄膜<sup>[i]</sup>を形成した典型的な分子プレカーサー法は、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)配位子の金属錯体を含有した溶液をガラス基板上に塗布して乾燥した後に、熱処理して薄膜を形成した。EDTAを用いたこの錯体溶液は非常に安定で、長期間の保管が可能であることから、様々な金属への応用が期待される。そこで以下に示す方法で、配位子としてEDTAを用いたマンガン錯体の合成と、溶液化の基礎的な検討を行った。

### EDTAのマンガン錯体粉末の合成

550 gの純水に16.2 g (55.0 mmol)のEDTA(関東化学)、12.3 g (50 mmol)の酢酸マンガン四水和物(和光純薬)を加え、80°Cを保ちながら3時間加熱攪拌した後にすばやく熱時ろ過して透明溶液を得た。この溶液を室温まで攪拌しながら室温まで放冷した後に12時間静置して結晶を析出させた。この結晶をろ紙(ADVANTEC、No. 131)を用いて吸引ろ過し、純水200 g、アセトン200 gで洗浄した。ドラフト内で24時間風乾して、14.1 gの淡紅色の結晶粉末を得た。

### マンガン錯体粉末の元素分析

得られた結晶粉末はCHN元素分析(PerkinElmer、2400Series CHNS/O analyzer)によりCHNの相対質量率を調べた。結晶粉末は測定前に室温で1時間真空乾燥させた。2.0 mgの結晶粉末を錫箔中に量り取り、元素分析に用いた。結晶粉末は5回測定し、その平均値を算出した。測定値をTable Iに示す。

Table I Elemental analysis of C, H and N in Mn complex with EDTA				
	C	H	N	Yield
	%			
Found	27.40(6)	5.20(4)	6.37(2)	65
Calcd.	27.6	5.56	6.43	
Calcd. for $\text{MnH}_2(\text{edta}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (F.W. 435.24)				

元素分析より、結晶粉末は Mn と EDTA を 1 : 1 で含む化合物の 5 水和物とした計算値と誤差± 0.3%の範囲で良く一致した。

#### EDTA 配位マンガン錯体含有エタノール溶液の調製

12.9 g のエタノールに 1.31 g (3.00 mmol) の  $\text{MnH}_2(\text{edta}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.792 g (6.00 mmol) のジブチルアミン（和光純薬）を加え、1 時間還流して室温まで放冷して淡紅色溶液を得た。

#### 結論

EDTA との酢酸マンガンを原料とする結晶粉末を合成した。粉末結晶の組成は元素分析より  $\text{MnH}_2(\text{edta}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  とよく一致した。結晶粉末はカウンターアニオンとしてジブチルアミンをモル比 1 : 2 で反応させることによりエタノール溶液を調製できた。

#### 参考文献

[i] Nagai, H., Suzuki, T., Hara, H., Mochizuki, C., Takano, I., Honda, T., & Sato, M. Chemical fabrication of p-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  transparent thin film using molecular precursor method. *Materials Chemistry and Physics* **137**, 252-257 (2012).

## 研究業績

### 審査付論文

1. Y. Suwazono, T. Murayoshi, H. Nagai, M. Sato, Facile Fabrication of Single-walled Carbon Nanotube/Anatase Composite Thin Film on Quartz Glass Substrate for Translucent Conductive Photoelectrode, *Nanomaterials*, under review (minor revision). (IF = 5.076)
2. Y. Suwazono, H. Nagai, M. Sato, Photovoltaic Lithium-ion Battery with Layer-Structured  $\text{Li}_2\text{Mn}^{\text{III}}_{0.2}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.8}\text{O}_{2.9}$  Thin Film Chemically Fabricated for Cathodic Active Material, *Energies*, **13**, 1486 (2020). <https://dx.doi.org/10.3390/en13061486> (IF = 3.004)
3. N. H. Shafudah, H. Nagai, Y. Suwazono, R. Ozawa, Y. Kudoh, T. Takahashi, T. Onuma, M. Sato, Hydrophilic Titania Thin Films from a Molecular Precursor Film Formed via Electrospray Deposition on a Quartz Glass Substrate Precoated with Carbon Nanotubes, *Coatings*, **10**, 1050 (2020). <https://dx.doi.org/10.3390/coatings10111050> (IF = 2.881)

### 口頭研究発表

#### 国外

1. Y. Suwazono, K. Aochi, H. Nagai, M. Sato, Water photolysis by an all-solid-state photovoltaic lithium-ion battery using titania thin-film and dilithium manganese oxide thin-film as active materials, The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Online, December 16–21, 2021.

#### 国内

1. Y. Suwazono, G. Nakayama, K. Aochi, H. Nagai, M. Sato, Water photolysis by an all-solid-state photovoltaic lithium-ion battery using  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  thin-film as cathode active material, The 3<sup>rd</sup> Symposium for Collaborative Research on Energy Science and Technology, Online, March 5, 2021.
2. Y. Suwazono, H. Nagai, M. Sato, Fabrication of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  thin film for photovoltaic charge/discharge thin film device using molecular precursor method, The 2<sup>nd</sup> Symposium for Collaborative Research on Energy Science and Technology, Yamanashi, Japan, July 4–6, 2019.

### ポスター発表

1. Y. Suwazono, H. Nagai, M. Sato, Reduction of CuO thin films by light irradiation in an aqueous solution, The 16<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Technology, Tokyo, Japan, November 1–2, 2017.

学会（委員会関係も含む）および社会における活動状況等

1. 先端錯体工学研究会学生会員 2016–2021年.

その他の業績（特許・資格・賞罰も含む）

1. 2017年11月2日 Best Poster Award (The 16<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Technology)

## 謝辞

本研究は 2019 年 4 月から 2022 年 3 月までの研究成果をまとめた結果である。

本研究をまとめるにあたり、指導教員として多大かつ終始丁寧なご指導を賜りました工学院大学先進工学部応用物理学科 佐藤 光史 教授に深く感謝申し上げます。

副指導教員として貴重なご意見をいただき、本論文を審査していただいた大倉 利典 教授、阿相 英孝 教授、天尾 豊 教授（大阪市立大学）に感謝申し上げます。

研究室での生活において様々な場面でご助力いただきました永井 裕己 准教授ならびに研究室の先輩方、卒業生・修了生達に感謝申し上げます。

本研究は、以上の方々のご尽力を賜り作成したと言っても過言ではありません。皆様の今後の更なるご活躍をお祈り申し上げます。

最後に、本学で学ぶ機会を与えていただくとともに、これまで精神的・経済的に支えていただきました家族に感謝します。本当にありがとうございました。