

## 研究課題別評価

1 研究課題名: セラミックス薄膜構造のナノオーダー秩序制御と光電気化学物性

2 研究者氏名: 森口 勇

3 研究のねらい:

光電変換、電池、キャパシタなどの光・電気化学デバイスの開発のためには、電解質イオン移動や電子移動、界面や固相内での Faradic 反応、光誘起電荷分離等の各電極反応プロセスに対して効率的で、かつプロセス間で調和した合理的な電極(界面)構造を設計・構築する必要がある。既往の研究では、組成制御による活物質そのものの開発に主眼が置かれてきたが、電極化する際には活物質と導電助剤の単なる機械的混合物あるいは粒子焼結膜として利用しているケースがほとんどであり、必ずしも物質本来の電極性能が引き出せているわけではない。電極構造制御のための設計指針は未だ不明瞭である。このような観点より、本研究では、化学的手法の多様性を活かして超薄膜や多孔構造、複合構造の構築を行い、構造と物性の相関を解明することにより、高効率な光・電気化学デバイス創製につなげることを目的とした。具体的には、光電変換電極、電気化学充放電電極の2つにターゲットを絞り、下記アプローチから研究を行った。

### (1)光電変換電極の創製

気水界面でのゾルーゲル反応(二次元ゾルーゲル法)を利用して  $\text{TiO}_2$  plane 超薄膜を作製し、膜厚と光電変換物性との関連性を基礎的に調べた。この知見を  $\text{TiO}_2$  多孔膜の細孔壁厚制御に活かして、光電変換特性の向上を目指した。

### (2)電気化学充放電電極の創製

電極多孔構造の最適化を検討する目的で、メゾ～マクロ領域に細孔を有する  $\text{TiO}_2$  多孔電極を作製し、構造と Li インターカレーション特性との関連を調べた。また、カーボン多孔体も合成し、電気二重層容量の評価より細孔構造と細孔内イオン移動特性との相関を調べた。これらの知見を基に、高出力・大容量な電気化学キャパシタ創製のための設計指針を得ることを目指した。

4 研究成果:

### (1)光電変換電極の創製

ゾルーゲル法を気水界面に適用し、有機超薄膜作製技術の一つである Langmuir-Blodgett 法を組み合わせた“二次元ゾルーゲル法”を既に開発している。そこで、同手法を用いて 4~140 nm の範囲で膜厚制御した  $\text{TiO}_2$ (アナターゼ)薄膜を作製し、アナターゼ  $\text{TiO}_2$  単結晶を基準として約 90% の体積充填率を有する高密度の薄膜が生成していることを確認した。同薄膜の光電流の膜厚依存性を調べたところ、入射光子当たりの電流への変換効率(IPCE)は膜厚 60 nm 程度までは膜厚とともに増加し、60 nm 以上でほぼ飽和した。IPCE の飽和値は 60%と、これまでに報告されている  $\text{TiO}_2$  薄膜や従来のディップコーティングで得たもの(飽和値で約 40%)より高い値であった。吸収された光子当たりの電流変換効率、すなわち量子収率  $\eta$  においては、検討した膜厚範囲では

80%~55%の範囲で変化した。40 nm 以下の膜厚では、膜厚の減少とともに $\eta$ が増加し、40 nm 以上では膜厚の増加とともに $\eta$ が増加、100 nm 以上でほぼ一定(60%)となる特異な挙動が見出された。交流インピーダンス測定ならびに Mott-Schottky プロット解析より、TiO<sub>2</sub>超薄膜のフラットバンド電位およびドナー密度、空間電荷層の厚みを見積もり、Gartner モデル： $\eta=1-\{\exp(-\alpha W)/(1+\alpha L_p)\}$ 、 $\alpha$ は吸収係数、 $W$ は空間電荷層厚み、 $L_p$ はホール拡散長、により $\eta$ の理論値を求めたところ、40 nm 以上の膜厚では実測値とよく一致するが、40 nm 以下では挙動が大きく異なった。40 nm 以下の TiO<sub>2</sub>超薄膜では入射光の一部は吸収されずに透過してしまうため、Gartner 式中の吸収係数の逆数(≈光浸透深さ)を膜厚で置き換えた式： $\eta'=1-\{\exp(-W/\delta)/(1+L_p/\delta)\}$ 、 $\delta$ は膜厚、で整理すると、40 nm 以下の膜厚依存性を説明できることがわかった。すなわち、超薄膜においては空間電荷層やホール拡散長領域での光誘起電荷分離が相対的に大きく反映され、膜厚減少とともに量子収率が大きく向上すると考えられる。

しかしながら、薄膜化して量子収率が向上しても光吸収量は膜厚の減少とともに大きく減少することから、実質的な光電流は小さくなる。このジレンマを解消するためには、薄い壁厚からなる多孔膜を形成させることが有効であると考えられる。その場合、細孔内への電解液の浸透や電気伝導性等も考慮すると、Graetzel セルのような微粒子からなる多孔膜ではなく、連続的な薄壁からなるバイコンティニューアス構造がより望ましい。そこで、単分散のポリスチレン(PS)粒子からなるオパール膜を鋳型にして、PS 粒子間隙で Ti(OiPr)<sub>4</sub> のゾルーゲル反応あるいは TiF<sub>4</sub> を原料とする液相析出反応(TiF<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O → TiO<sub>2</sub> + 4HF)を行わせ、焼成により PS 除去すること(コロイド結晶テンプレート法)により、アナターゼ TiO<sub>2</sub> の規則多孔膜を作製した。平均細孔径 0.1~0.2 μm、壁厚 15~30 nm の幾つかの多孔膜を得た。いずれの多孔膜も IPCE 値は plane 膜より向上した。特に壁厚 15 nm(細孔径 0.1 μm)の多孔膜において、IPCE、量子収率ともに 70%程度の非常に高い値を得ることに成功した。薄壁からなる多孔構造とすることで、空間電荷層が膜全体に広がることによる高い電荷分離効率を有し、かつ多孔膜としての膜厚を増加させることで光吸収量を稼ぐことが可能であるため、実電流も大きな電極を達成できたと考えられる。しかも、細孔サイズは物質移動や表面修飾に対して十分な大きさを有しており、色素や他半導性物質との複合化や TiO<sub>2</sub> へのドーピング等による可視光対応、すなわち太陽電池への展開も今後十分期待される。

## (2)電気化学充放電電極の創製

電極多孔構造のさらなる最適化のために、メゾ~マクロ領域に細孔を有する TiO<sub>2</sub> 多孔体の Li インターカレーション特性を調べ、多孔構造と電気化学特性との関連性を検討した。TiO<sub>2</sub> メゾ多孔体は、水/界面活性剤/油の三成分系で親水性-親油性のバランスが釣り合う条件で形成される両連続マイクロエマルションを反応場として Ti(OBu)<sub>4</sub> からのゾルーゲル反応をさせる独自の手法を開発し、細孔サイズ 2~5 nm、比表面積 160~260 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> のアナターゼ TiO<sub>2</sub> メゾ多孔体を得ることに成功した。さらに、アセチルアセトンにより Ti(OBu)<sub>4</sub> の加水分解・重縮合反応を抑制することにより、細孔サイズ 10~25 nm、比表面積 218 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> のメゾ多孔体も得た。TiO<sub>2</sub> マクロ多孔体は上述したコロイド結晶テンプレート法により細孔サイズ 0.1~0.5 μm の規則多孔膜のみならず、0.45 μm/0.05 μm の二元系細孔からなる多孔膜も作製した。アナターゼ TiO<sub>2</sub> 結晶相への Li イオンの挿入・脱離を伴う充放電容量は電流密度が高くなるにつれ大きく減少したが、その挙動および容量

は  $\text{TiO}_2$  電極の細孔構造特性に大きく依存した。同程度の細孔サイズ(2-5 nm)を有するメゾ多孔体では比表面積が大きいほど Li 挿入・脱離容量が大きく、また細孔サイズが大きいもの(10-25 nm)では高充放電レート側での容量低下がより小さいことがわかった。マクロ多孔体では  $\text{TiO}_2$  結晶子径が小さいほど(細孔壁厚が薄いほど) Li 挿入・脱離容量が大きくなる傾向が見られた。以上の結果は、高比表面積で面積当たりの電流密度を小さくして分極を抑え、細孔サイズを大きくして電解液抵抗を小さくし、さらに細孔壁厚を薄くして Li の  $\text{TiO}_2$  固相内拡散長を短くすることが、高性能電極作製に必要であることを示している。マクロ多孔電極では、細孔内電解液抵抗の影響はほとんど無視できるが、低表面積で細孔壁が厚いため、bimodal 多孔構造のような階層構造形成が有効であることもわかった。しかしながら、シュミレーション結果との比較より、高速充放電時の容量低下には、 $\text{TiO}_2$  の低電子伝導性も少なからず影響していると考えられた。そこで、両連続マイクロエマルジョン合成において水相に超音波切断カーボンナノチューブ(CNT)分散水溶液を用いることにより、10-15 nm のメゾ細孔を保持しつつ、 $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  の比較的高表面積な  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  ナノ複合メゾ多孔体を得ることに成功した。 $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  電極では、高充放電レートでの Li 充放電容量が劇的に増加し、容量の充放電レート依存性が大幅に改善される結果となった。CNT を機械的に混合した電極では以上のような効果は見られず、両連続マイクロエマルジョン法により  $\text{TiO}_2$  細孔壁内にナノレベルで CNT を複合化させ、効率的な電子伝導パスを確保できたことが性能の向上をもたらした要因であると思われる。本系のように CNT を含む活物質複合多孔構造の作製や電極応用はこれまでに例がなく、電極材料開発の新しいアプローチとして期待される。

一般的に活物質は電子伝導性が低いため、電極設計において適当なサイズのイオン輸送チャンネルと電子伝導チャンネルを擬三次元的電極内にナノオーダーで配置させる必要があることを示している。そこで、三次元的に連続した電子伝導フレームワークを準備し、その表面に活物質ホスト層を形成させることを着想した。そのための電子伝導フレームワークとして、既往の多孔カーボンの利用を検討したところ、高表面積カーボンのほとんどはマイクロ細孔が発達している、あるいはメゾ細孔が形成されていても細孔サイズが物質移動に対して十分なサイズになっていないため、電解液やイオンが十分細孔内に浸透できず、電気化学反応に関与できる細孔表面が少ないことがわかった。そこで、シリカオパール結晶をテンプレートとして、メゾ・マクロ細孔とカーボンの共連続構造からなる多孔カーボンを合成し、例えば 16 nm のシリカ粒子から合成しメゾ細孔比表面積が  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  近くに及ぶものを得た。合成した多孔カーボンの電気二重層容量は比表面積に比例して増大し、メゾ・マクロ細孔表面の単位表面積当たりの容量は  $20 \mu\text{F cm}^{-2}$  の理想的値を示すという、これまでに例のない理想的な多孔カーボンであることがわかった。16nm 細孔からなる多孔カーボンは  $190 \text{ F g}^{-1}$  (at  $1 \text{ mV s}^{-1}$ ) の非常に高い値を示し、賦活処理なしの多孔カーボンでは最高値である。さらに、既往の多孔カーボンにおいては高速充放電では細孔内の電解液抵抗が大きくなり急激な容量低下が見られるのに対し、本系では  $100 \text{ mV s}^{-1}$  の走引速度においてもその高い容量をほぼ維持するという高速イオン移動にも適した多孔構造であることも明らかにした。高速でのイオン移動が可能な電子伝導性フレームワークとしてのみならず、大容量 EDLC 材料としても応用が期待できる多孔カーボンであることがわかった。今後、多孔カーボンならびにカーボン/活物質複合電極として、高出力・大容量電気化学キャパシタの開発が大いに期待される。

## 5 自己評価:

当初の研究計画では、二次元ゾルーゲル法による  $\text{TiO}_2$  超薄膜作製をベースとして、さらにナノ粒子膜、ナノ積層膜などの作製により異種材料との複合構造制御を行い、光電変換物性の高効率化を目指すものであった。薄膜化は光電変換の量子収率が向上をもたらすことはわかったものの実質的な電流値が小さくなることから、次のステップとして多孔質化を図り、多孔構造制御により  $\text{TiO}_2$  電極そのものの基本的特性の向上が図れることを明らかにした。しかし、電極反応に関与する幾つかのプロセスに対して多孔構造がどのように関わっているのか不明瞭であったため、電解液やイオン移動過程も含んだ電極反応プロセスが追跡しやすい Li インターカレーション電極としての構造-物性相関の評価も併用するつもりで研究を進めた。結果的には光電変換デバイスの開発に関する研究は、 $\text{TiO}_2$  多孔電極開発までにとどまり、所期の目標に至らなかったのは残念である。しかしながら、電解液を利用する電極デバイス系では界面でのイオン移動過程を伴うため、これに関わる電極構造設計指針を得たことは大変意義があった。多孔構造における比表面積、細孔サイズ、細孔壁厚の構造因子と Li インターカレーション電極性能の関わりや活物質と導電パスとしてのカーボンのナノ複合化は、二次電池やキャパシタのみならず他電極デバイス設計のための新しいアプローチを提供するものと期待している。さらに、より効率的な導電パスを用意するために合成したカーボン多孔体は、非常に高い電気二重層容量を示し、EDLC 用カーボン材料としても注目される成果を得たことは予定外の収穫であった。

以上の研究成果をもとに、高効率な光電変換デバイスや高出力・大容量電気化学キャパシタの開発へ向けて、今後さらに前進するつもりである。これまでは化学的手法による無機物ナノ構造制御を中心に研究を行っていたが、本プロジェクトにおいて物性制御ならびに材料開発を意識した研究に展開できたことは、今後の研究の方向づけの上でも大変有意義であったと考えている。

## 6 研究総括の見解:

化学的手法の多様性を活かして、超薄膜や多孔構造、複合構造を構築し、物性との関連を調べることで高効率な光・電気化学デバイス創製につなげようという研究である。光デバイス系では、二次元ゾルーゲル法を用いてアナターゼ  $\text{TiO}_2$  単結晶を基準とするナノレベル薄膜の作成に成功し、超薄膜では空間電荷層やホール拡散長領域での光誘起電荷分離により量子収率が向上することを明らかにし、多孔構造制御等によって薄膜化による光電流の減少に対応できることを示したことは高効率光電変換デバイスの開発に有用と思われる。電極デバイス系では界面におけるイオン移動過程の検討、多孔構造因子と Li インターカレーション電極性能の関連、活物質と導電パスとしてのカーボンのナノ複合化を調べ、電極デバイス設計指針を提供したことは評価できる。特に、カーボン多孔体が非常に高い電気二重層容量を示すことを見出したことは、今後の高出力大容量電気科学キャパシタの開発につながることを期待している。

## 7 主な論文等:

### 論文

- 1) I. Moriguchi, F. Nakahara, H. Yamada, T. Kudo: Colloidal crystal-templated porous carbon as a high performance electrode double-layer capacitor material, *Electrochemistry and Solid State Letters*, **7**, pp.A221-A223 (2004)
- 2) I. Moriguchi, M. Honda, T. Ohkubo, Y. Mawatari, Y. Teraoka: Adsorption and Photocatalytic decomposition of methylene blue on mesoporous metallosilicates, *Catalysis Today*, **90**(3-4), pp.297-303 (2004)
- 3) I. Moriguchi, Y. Katsuki, H. Yamada, T. Kudo, T. Nishimi, Bicontinuous microemulsion-aided synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>, *Chemistry Letters*, **33**(9), pp.1102-1103 (2004)
- 4) H. Yamada, T. Yamato, I. Moriguchi, T. Kudo: Interconnected macroporous TiO<sub>2</sub> (anatase) as a lithium insertion electrode material, *Solid State Ionics*, **175**, pp.195-198 (2004)
- 5) H. Yamada, T. Yamato, I. Moriguchi, T. Kudo: Porous TiO<sub>2</sub> (anatase) Electrodes for High Power Batteries, *Chemistry Letters*, **33**(12), pp.1548-1549 (2004)
- 6) H. Yamada, T. Yamato, R. Hidaka, I. Moriguchi, T. Kudo: Porous TiO<sub>2</sub> (anatase) Electrode for High-rate Lithium Insertion, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> Asian Conference on Solid State Ionics*, pp.533-540 (2004)
- 7) I. Moriguchi, Y. Shono, H. Tachikawa, H. Yamada, T. Kudo, Y. Teraoka, T. Nishimi, Structural control of mesoporous silica by a Bicontinuous Microemulsion-Aided process mesoporous, *Chemistry Letters*, in press.
- 8) I. Moriguchi, F. Nakahara, H. Yamada, T. Kudo: Electrical double-layer capacitive properties of colloidal crystal-templated nanoporous carbons, *Studies and Surface Science and Catalysis*, in press
- 9) I. Moriguchi, R. Hidaka, H. Yamada, T. Kudo: Li-intercalation property of mesoporous TiO<sub>2</sub> synthesized by bicontinuous microemulsion-aided process, *Solid State Letters*, in press.

## 総説

- 1) 森口 勇、工藤徹一: コロイド化学的手法を用いた無機物の構造・形態制御-薄膜・多孔体のソフト化学合成-, *表面*, **40**(7), pp.237-246 (2002)
- 2) 森口 勇、山田博俊、工藤徹一: ナノ構造制御による高速物質移動電極材料の創製~高出力・大容量な電気化学キャパシタの開発を目指して~, *MATERIAL STAGE*, 第4巻(5号), pp.11-15 (2004)

## 著書

- 1) 森口 勇: 無機ナノアSEMBリーによる有機-無機ナノ複合膜および無機ナノ構造体の創製、「ナノ微粒子の調製および分散・凝集コントロールとその評価」、技術情報協会、第2章7節[3]、pp.178-187 (2003)
- 2) 森口 勇: ミセルを用いるナノ材料、「超分子科学~ナノ材料創製に向けて~」、化学同人、第13章、pp.133-139 (2004)

- 3) 森口 勇、寺岡靖剛: ナノスペースの化学的制御～自己集合系テンプレートを利用する多様な多孔構造の創製～、*ナノマテリアルハンドブック、エヌ・ティー・エス*、第 6 章、第 2 節 4 項、pp.439-444 (2005)
- 4) 森口 勇: 二次元界面での酸化物ナノシートのソフト化学合成と機能、「無機ナノシートの科学と応用」、*シーエムシー*、第 2 章 5 節、印刷中
- 5) 森口 勇、山田博俊、工藤徹一: 高出力・大容量化に向けた電極材料ナノ構造制御、「自動車用電気二重層キャパシタ、リチウムイオン二次電池」、*技術情報協会*、第 4 章第 5 節、印刷中

#### 解説・紹介記事

- 1) 森口 勇: コロイド結晶テンプレート法によるセラミックスの階層的多孔構造制御と応用、*化学と工業*、55 巻(6 号)、p.670(2002)
- 2) 森口 勇: ソフト化学プロセスによる無機ナノ構造制御と機能創製、*Japan NanoNet Bulletin*、1(3)、p.10 (2003)
- 3) 森口 勇: 奨励賞を受賞してー自己集合構造を利用した多孔体合成と応用に関する研究ー、*Adsorption News*、第 18 巻、第 4 号、pp.4-5 (2004)
- 4) 森口 勇: 無機ナノ多孔構造の階層化、*化学*、第 60 巻、第 3 号、pp.74-75(2005)

#### 特 許

- 1) 森口 勇: ポリマー/界面活性剤複合ナノワイヤーとその製造方法、特開 2004-99787
- 2) 森口 勇、工藤徹一、山田博俊: 多孔体炭素の作成方法、多孔体炭素、および電気二重層キャパシタ、特願 2004-048061

#### 受 賞

- 1) 森口 勇: 日本吸着学会奨励賞(三菱化学カルゴン賞)、自己集合構造を利用した多孔体合成と応用に関する研究、日本吸着学会 (2004.9)

#### 招待講演等

- 1) 森口 勇: “中間相マイクロエマルジョンをテンプレートとした無機多孔体合成”、第 55 回コロイドおよび界面化学討論会、仙台 (2002)
- 2) 森口 勇: “機能材料開発を目指した化学的ナノプロセッシング”、ソフト化学研究会、つくば (2002)
- 3) 森口 勇: “有機-無機ナノ複合を利用した薄膜・多孔体材料の創製”、H15 年度高分子学会九州支部有機材料研究会セミナー、熊本 (2003)
- 4) I. Moriguchi, H. Yamada, T. Kudo: Colloid Chemical Synthesis of Porous Metal Oxides, Third International Symposium on Biomimetic Material Processing, Nagoya (2003)
- 5) I. Moriguchi, H. Yamada, T. Kudo: Chemical Fabrication of High Rate Mass Transportable Electrode Nanomaterials, Forth International Symposium on Biomimetic Material Processing,

Nagoya (2004)

- 6) 森口 勇: ナノポーラス構造制御による高速物質移動電極材料の創製、第2回ナノテクノロジー総合シンポジウム、東京(2004)
- 7) 森口 勇: 薄膜・多孔材料の化学的創製と応用、長崎大学大学院生産科学研究科研究交流会、長崎(2004)
- 8) 森口 勇: ナノ構造制御によるエネルギー変換・貯蔵電極材料の開発、ナノスペース電気化学拠点形成研究会、熊本(2004)
- 9) 森口 勇: 自己集合構造を利用した多孔体合成と応用、日本吸着学会討論会、川崎(2004)
- 10) 森口 勇: エネルギー変換・貯蔵電極材料のナノ構造制御、九州大学 P&P 研究発表会、福岡(2005)
- 11) 森口 勇: 自己集合構造を利用したナノ構造電極材料の創成、高分子学会九州支部フォーラム、佐賀(2005)
- 12) I. Moriguchi: Nanostructured Electrode Materials for Energy Conversion&Storage Devices, Japan-France Workshop on Nanoscience and Nanotechnologies, Tokyo (2005)