

キャパシタ電極および窒素固定化材料への
紙状多孔質技術の応用

2023年2月

村松 大輔

(千葉大学審査学位論文)

キャパシタ電極および窒素固定化材料への
紙状多孔質技術の応用

2023年2月

村松 大輔

目次

第 1 部

金属繊維シートのキャパシタへの応用

第 1 章 序論

はじめに	1
本研究の社会的位置づけ	1
蓄電デバイスの種類	4
電気二重層キャパシタ	5
レドックスキャパシタ	7
ハイブリッドキャパシタ	8
リチウムイオン電池	9
水系リチウムイオン電池	10
ナノ材料の蓄電デバイスへの応用	11
ナノ材料の製造方法	12
第 1 章のまとめと本研究の狙い	15
第 1 章の参考文献	16

第 2 章 試薬、装置、測定方法および原理

はじめに	18
2-1. 試薬など	18
2-2. 金属繊維シートの作製方法	20
2-3. 活性炭担持金属繊維シート電極の作製方法	23
2-4. 金属ナノワイヤー担持金属繊維シート電極の作製方法	24
2-4-1. コバルトナノワイヤー担持銅繊維シート電極の作製	24
2-4-2. 銅ナノワイヤー担持銅繊維シート電極の作製	25
2-4-3. 銀ナノワイヤー担持銅繊維シート電極の作製	26

2-5.	測定方法	28
2-5-1.	走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察	28
2-5-2.	エネルギー分散型蛍光 X 線分光法 (EDS) による組成 分析	29
2-5-3.	2 電極式測定と 3 電極式測定	29
2-5-4.	サイクリックボルタンメトリー	31
2-5-5.	定電流充放電試験	32
2-5-6.	電気化学インピーダンス分光法	33
	第 2 章の参考文献	38

第 3 章 活性炭担持金属繊維シート電極の物性

	はじめに	39
3-1.	電極の観察	41
3-1-1.	ステンレス繊維シートの観察	41
3-1-2.	活性炭担持ステンレス繊維シート電極の観察	42
3-2.	活性炭担持ステンレス繊維シート電極の電気化学特性	44
3-2-1.	サイクリックボルタンメトリー	44
3-2-2.	定電流充放電試験	49
3-2-3.	電気化学インピーダンスの測定	54
	第 3 章のまとめ	59
	第 3 章の参考文献	60

第 4 章 金属ナノワイヤー担持金属繊維シート電極の物性

	はじめに	64
4-1.	銅ナノワイヤー担持ステンレス繊維シート電極 (SUS- FS (CuNW))	66
4-1-1.	電解電位と通電電気量の検討	66
4-1-2.	電解液組成の検討	67
4-1-3.	サイクリックボルタンメトリー	69
4-1-4.	定電流充放電試験	70
4-2.	銅ナノワイヤー担持銅繊維シート電極 (Cu-FS (CuNW))	71
4-2-1.	通電電気量の検討	71
4-2-2.	電解液組成の検討	72

4-2-3.	サイクリックボルタンメトリー	74
4-2-4.	定電流充放電試験	75
4-2-5.	定電流充放電試験後の電極観察	77
4-3.	コバルトナノワイヤー担持銅繊維シート電極 (Cu-FS (CCNW))	80
4-3-1.	電解電位と通電電気量の検討	80
4-3-2.	サイクリックボルタンメトリー	81
4-3-3.	電解液の支持塩およびその濃度の検討	83
4-3-4.	定電流充放電試験後の電極観察	84
4-4.	コバルトナノワイヤー担持ステンレス繊維シート電極 (SUS-FS (CCNW))	86
4-4-1.	電解電位と通電電気量の検討	86
4-4-2.	サイクリックボルタンメトリー	86
4-4-3.	電解液の支持塩およびその濃度の検討	87
4-4-4.	定電流充放電試験後の電極観察	88
4-4-5.	SUS-FS 上の CCNW 単独の特性調査	90
4-4-6.	SUS-FS (CCNW) 電極および ITO (CCNW) 電極の作製	90
4-4-7.	SUS-FS (CCNW) 電極の CCNW 単独のサイクリックボルタンメトリー	91
4-4-8.	定電流充放電試験	93
4-5.	SUS-FS が CCNW の容量に与える影響の検討およびニッケルメッキ付きステンレス繊維シート電極の検討 (Ni-SUS-FS(CCNW))	97
4-5-1.	CCNW のレドックスキャパシタとしての可能性について	97
4-5-2.	CCNW 電極の作製とその電極の観察	97
4-5-3.	CCNW 電極のサイクリックボルタンメトリー	101
4-5-4.	CCNW 電極の定電流充放電試験	101
4-5-5.	ニッケルメッキされたステンレス繊維シートを用いた CCNW 電極の検討	105
	第 4 章のまとめ	110
	第 4 章の参考文献	112

第 5 章 第 1 部 総括

本研究のまとめ	115
今後の課題	117

第2部

酸化チタン担持紙の窒素固定技術への応用

第1章 序論

はじめに	118
1-1. 微生物による窒素固定方法	118
1-2. 人工的な窒素固定方法	119
1-3. 光化学的窒素固定	120
1-4. 酸化チタンと導電性ポリマーを用いた窒素固定方法と その反応機構	120
1-5. 本研究で用いる材料	124
1-5-1. 酸化チタン	124
1-5-2. 導電性ポリマー	126
1-6. 本研究の目的	128
第1章の参考文献	129

第2章 試薬、装置、測定方法および原理

はじめに	131
2-1. 試薬など	131
2-2. 酸化チタン担持紙の作製方法	132
2-3. 導電性ポリマーの作製方法	133
2-4. 窒素固定用導電性ポリマー含侵酸化チタン担持紙の作 製方法	134
2-5. 露光	135
2-6. 分析方法	137
2-6-1. 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察	137
2-6-2. エネルギー分散型蛍光 X 線分光法 (EDS) による組成	138

	分析	
2-6-3.	ガス吸着測定	138
2-6-4.	インドナフトール法による定量分析	139
2-6-5.	電気化学測定	140
	第2章の参考文献	142
第3章 導電性ポリマー含侵酸化チタン担持紙を用いた窒素固定用材料の作製とその物性		
	はじめに	143
3-1.	酸化チタン担持紙/O ₃ MeOT 接合材料の作製条件の検討	143
3-2.	酸化チタン担持紙/O ₃ MeOT 接合材料の形態観察	143
3-3.	酸化チタン担持紙/O ₃ MeOT 接合材料の表面積測定	149
3-4.	酸化チタン担持量及び主体繊維が窒素固定収量に及ぼす影響の検討	151
3-5.	露光時間検討	152
3-6.	露光波長の窒素固定収量への依存性検討	155
3-7.	露光時の周囲雰囲気検討	156
3-8.	再ドーピングされた接合材料を用いた検討	162
3-9.	窒素固定反応機構の検討	166
	第3章のまとめ	173
	第3章の参考文献	174
第4章 第2部 総括		
	本研究のまとめ	175
	今後の課題	176
	謝辞	177

第 1 部 金属繊維シートのキャパシタへの応用

第 1 章

序論

はじめに

近年、スマートウォッチやモバイル機器に代表される小型デバイスから、自動車や新幹線などのモビリティに至るまで、蓄電デバイスが搭載される機会が多くなってきている。そのため、蓄電素子の研究開発は以前にもまして活発に行われており、2022 年現在、世界中の政府を含めた機関が研究活動に投資を行っている。本章は序論として、まず本研究の社会的位置づけを説明する。次に、電気化学キャパシタの種類と代表的な蓄電デバイスについて触れ、最後に、本論文の構成を説明する。

本研究の社会的位置づけ

蓄電池（バッテリー）および蓄電器（キャパシタ）に代表される電気化学キャパシタは、自動車・オートバイの始動用電源、非常用電源、電動車両電源、ポータブル機器用電源など、蓄電デバイスとして私たちの生活を支えている。「良い」蓄電デバイスの要件は、①エネルギー密度が高い②出力密度が高い③寿命が長い④安全⑤経済性に優れる⑥メンテナンス頻度が低い⑦使用温度域が広いなどという基準で比較評価され、蓄電デバイスが置かれる環境や耐久性、必要なエネルギーにより最適な蓄電デバイスが選択される。蓄電デバイスにはさまざまに種類があり、前述のすべての要件が最も優れているという蓄電デバイスは筆者の知る限りでは存在しない。それぞれの用途に応じて特徴に合った蓄電デバイスが選択され利用されている。特に、セル中にどの程度エネルギーを蓄えられるかを示す①エネルギー密度と、一度にどの程度のエネルギーを取り出すことができるかを示す②出力密度とを組み合わせたラゴーンプロットを用いた比較が良くなされる¹⁻³⁾。Kanno などの報告では、リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタ、空気電池など様々な蓄電デバイスをラゴーンプロット上で現しており⁴⁾、電気二重層キャパシタなどの電気化学キャパシタは出力密度が高い代わりにエネルギー密度が低く、リチウムイオン電池や空気電

池はその逆の特徴を持つことが示唆されている。これらを両立した蓄電デバイスを求め、様々な研究開発活動が行われている (Fig. 1-1)。

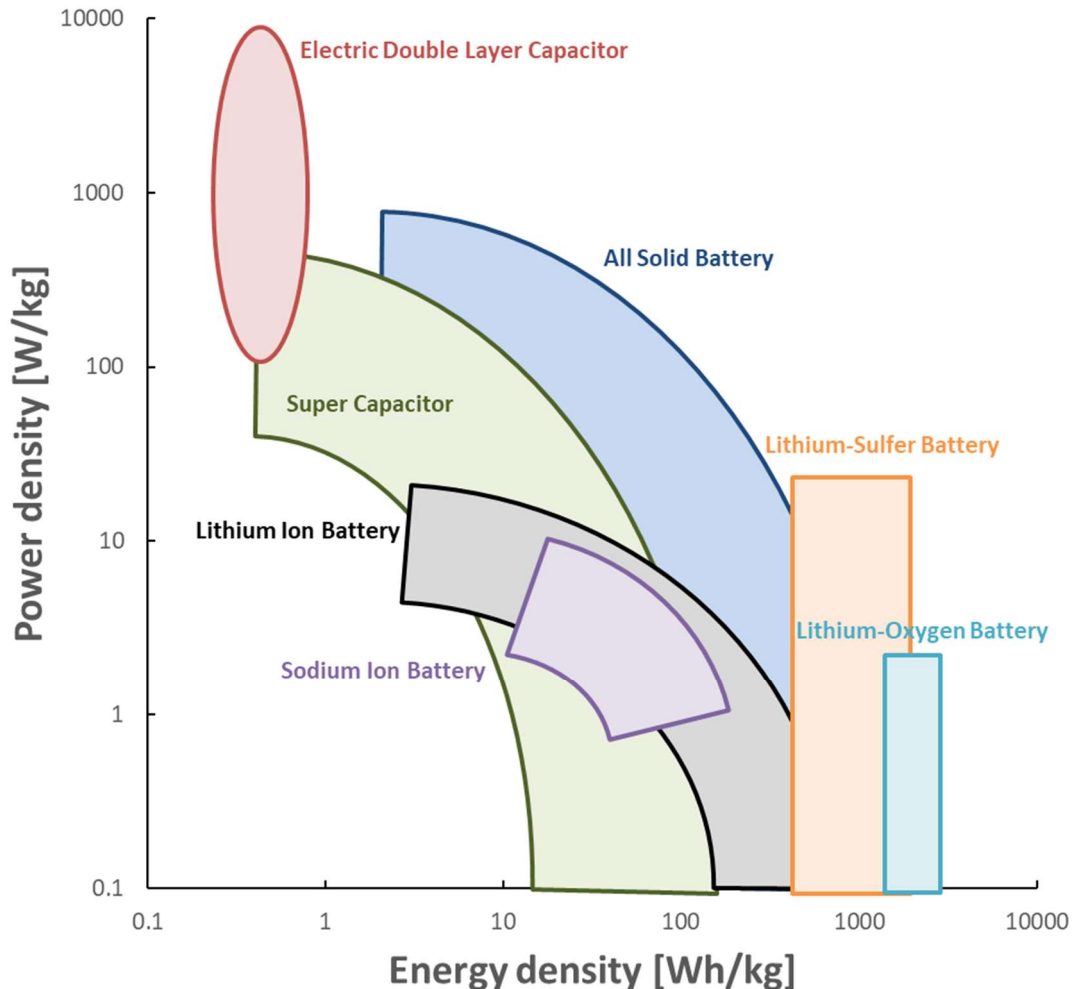


Fig. 1-1 Ragone-plot of various energy storage⁴⁾.

我々の生活の利便性を向上させるために蓄電デバイスの研究開発が活発に行われているが、本分野の課題として、「使用時の安全性」と「蓄電デバイスを構成する材料の資源枯渇」がある。

前者は、リチウムイオン電池に代表される有機電解液系を用いた蓄電デバイスで課題である。主な危険因子として、バッテリーパックの膨張、破裂、爆発が挙げられ、その発生原理は以下の通りである。まず、金属リチウムが電極表面にデンドライト構造となり析出し⁵⁾、セパレータを突き破って電極同士が電氣的につながることによりエネルギーが一気に出力され、セル内が高温になる。その熱により電解液が気化・膨張、発火することにより発生するとされる。このような現象が発生しないよう、電極を構成する活物質をチタン系の材料を

導入し、加熱されると絶縁性の物質に変換され、電極間の導通を防ぐことによりセル内の安全性を確保する方法が提案されている⁶⁾。また、BMS（バッテリーマネジメントシステム）により、そもそもリチウムイオン電池が過負荷で運用されないような回路を設けることもなされている⁷⁾。さらには、車載用の蓄電デバイスにおいては熱制御用に冷却機構を設けながら安全性を確保しつつ使用されている例もある。

後者は、リチウムやコバルトは地球に埋蔵されている量が少ないレアメタルに該当する。特に、リチウムは埋蔵量が少ないことに加え、現時点でリサイクル技術が研究段階で実用に至っていない。将来、持続可能な開発が難しくなる可能性がある。

蓄電デバイスの種類

蓄電デバイスには様々な種類がある。筆者が調査した蓄電デバイスの種類を Fig. 1-2 に示す。蓄電デバイスは「電池」と「電気化学キャパシタ」に大別される。蓄電デバイスの中でも放電しても再充電可能な二次電池は研究が盛んに行われている。

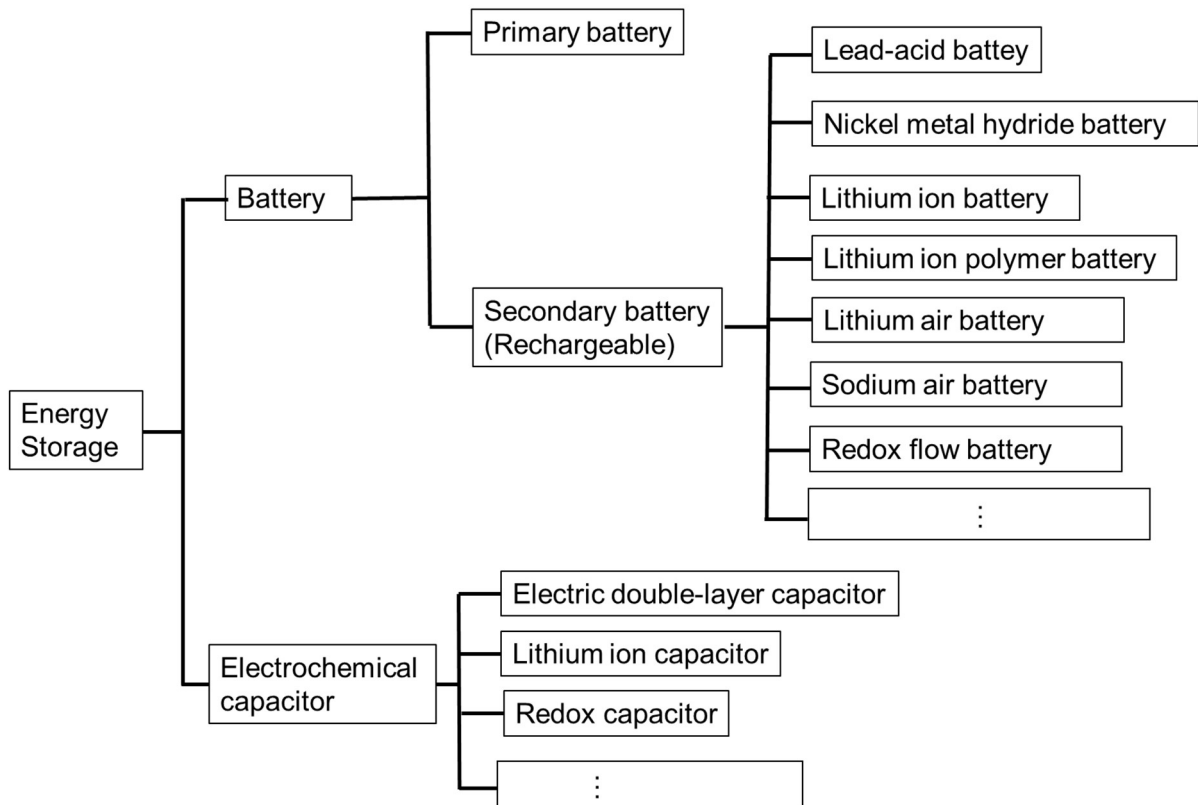


Fig. 1-2 Variety of Energy storages.

電気二重層キャパシタ

電気化学キャパシタの1つとして電気二重層キャパシタ（EDLC）がある。EDLCを構成する要素として、電極、電解液、およびセパレータという3つの部材に大別することができる。まず、電極は主に電気二重層を形成するための活物質、導電網を構築するための導電助剤、そしてそれらを繋ぎとめるバインダーで構成される。その電極層は、電極層とタブリード間に電流を流すための通り道である集電体に担持される。基本構造と動作原理の概略図を Fig. 1-3 に示す。

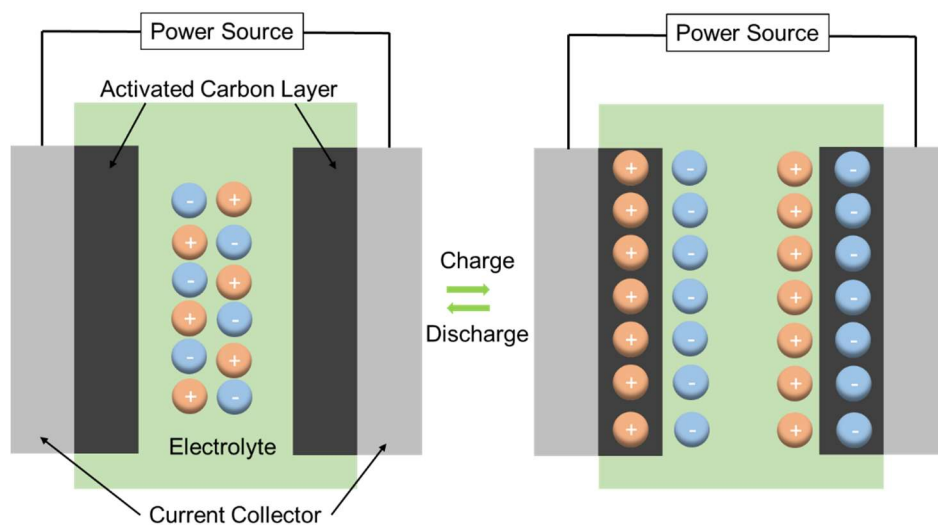


Fig. 1-3 Structure of Electric double layer capacitor.

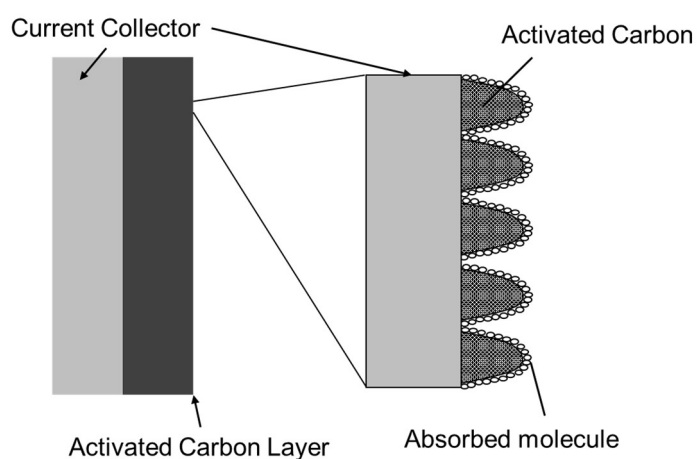


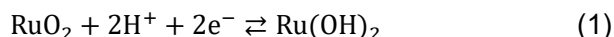
Fig. 1-4 Structure of EDLC electrode using activated carbon.

電気二重層キャパシタを充電すると、正極側ではマイナスイオンと空孔が、負極側ではプラスイオンと電子が界面を挟んで整列する。これを電気二重層と呼ぶ。これは、電池と異なり電気化学的反応に伴う物質の変化がないことから、繰り返し耐久性に優れるといった特徴がある。また、イオンの移動によるものなのでエネルギーが一度に取り出しやすく出力特性に優れるといった特徴を持つ。一方、エネルギー密度の観点からは、大容量のエネルギーを蓄えることは不得意であり、課題となる。一般的な電気二重層キャパシタ電極の活物質として活性炭がよく利用されるのは、活性炭が持つミクロ孔やメソ孔によって粒子単位重量当たりの表面積が大きくなることで電気二重層を形成する面積を増加させるという狙いがある。

集電体は大抵の場合は、アルミニウムやステンレスの箔が集電体として常用されている。しかし、充放電特性を向上させるために、多孔質金属フォーム（発泡金属）が利用されることもある。たとえば、ニッケルフォームは携帯機器用のニッケル水素電池の集電体として製造されている。三次元（3D）ニッケルフォーム構造においては、平板状基板と比較して、基板の有効表面積が増加するので、電解質のイオン拡散と基板の相互作用が改善される。また、ニッケルフォームは、効率的な電子の収集のためのネットワークと、イオン拡散のための優れたチャンネルを提供する。さらに、ニッケルフォームは、多くの液体電解質に対して化学的に安定であるため、優れた集電体と考えられている⁸⁾。報告されている SEM 写真からは、100 μm 程度の幅のニッケルが網目状に張り巡らされた構造が観察されている。また、Yaoらは、EDLC の高速放電能を高める目的で、ニッケルクロム合金フォーム集電体を検討した⁹⁾。さらに、アルミニウムが高い電気伝導度、低い質量密度、高電圧下での高い安定性を持ち、資源埋蔵量が豊富であることから、近年、多孔質アルミニウム⁹⁾あるいはアルミニウムフォーム集電体¹⁰⁻¹²⁾が開発され、良好なレート特性と高い充放電サイクル特性を示すことが報告されている。アルミニウムフォームも前述のニッケルフォームとよく似た形態をしている。

レドックスキャパシタ

レドックスキャパシタは、EDLCに二次電池の特徴である酸化還元反応を取り入れた蓄電デバイスである。レドックスキャパシタの材料として金属酸化物が用いられる。酸化物内の金属（代表的な金属としてはRuやIr）自身の酸化還元により価数が増加する。例えばRuO₂では中心金属であるRuの価数が2価から4価（Ru²⁺, Ru³⁺, Ru⁴⁺）まで連続的に増加する。価数増加にともなう電荷を補償するために、酸素部位がプロトンの移動により、OH⁻からO²⁻に変化する。この反応を式で示すと式(1)のように書ける。



この機構はPt金属上へのHの吸着過程とは異なり、Ru自身の酸化還元を伴いHが結合、脱離する。中心金属の価数の増加が連続的であるため、得られるサイクリックボルタンモグラムは複数のピークが重なり合い、電位に対する微分容量の変化が小さいためキャパシタ的充放電挙動が期待できる。またこのレドックスは相変化を伴う反応にもかかわらず電気化学的な可逆性が高いため約数万回と非常に高いサイクル特性を示す^{13,14)}。

電気化学キャパシタ材料として提案されている金属酸化物としてはRu, Irの他にニッケル(Ni)やコバルト(Co)の酸化物、あるいは水和したRuOやRuO₂とチタン(Ti)、スズ(Sn)、ジルコニウム(Zr)、あるいはバナジウム(V)酸化物との複合体などが挙げられる。RuO₂を用いた電気化学キャパシタは硫酸水溶液を用いた場合、最も高い容量が得られ約1.4 Vの作動電圧を示す。この電圧で得られるエネルギー密度は約10¹~10² Wh/kgと炭素材料を用いた場合に比べ高い。さらにパワー密度も約500 W/kgと非常に高く、高性能キャパシタとして一部実用化の段階に入っている。しかしRuやIrは産出量が少ないため、非常に高価であるといった欠点がある。

このような貴金属であるRuやIrに代わり、CoやNiなどの遷移金属を用いたキャパシタが提案されている。しかし、Ruを用いた系と比較するとCoを用いた場合では作動電圧が約0.7 Vと低く、Niを用いた場合では反応電子数が少ない（Ruが2電子に対してNiは1電子）等の欠点を持つ。そのため、Andersonらはゾルーゲル法を用いてナノサイズの細孔を持つNiO/Ni複合電極を作製し、表面積を増加させることにより出力密度の向上を試みている¹⁵⁾。またRuO₂を単独で用いるのではなくTiO₂、SnO₂、あるいはZrO₂などの非金属酸化物やV₂O₅などと混合した系が検討されている。Table 1-1に最近研究がなされているレドックスキャパシタ用金属酸化物材料とその容量密度を示す^{16,17)}。

Table 1-1 Reported characteristics of redox capacitor.

Material	Electrolyte	Specific Capacitance / Fg ⁻¹	Reference
RuO ₂ ·nH ₂ O	H ₂ SO ₄ aq.	720	J. P. Zhang <i>et al.</i>
RuO ₂ nanosheet	H ₂ SO ₄ aq.	658	Sugimoto <i>et al.</i>
Ru _{0.36} V _{0.64} O ₂	H ₂ SO ₄ aq.	1220	Takasu <i>et al.</i>
RuO ₂ /活性炭	H ₂ SO ₄ aq.	600	J. P. Zhang <i>et al.</i>
RuO ₂ /CNT	H ₂ SO ₄ aq.	295	J. H. Park <i>et al.</i>
RuO ₂ /導電性ポリマー	H ₂ SO ₄ aq.	1210	K. Naoi <i>et al.</i>
MnO ₂ ·nH ₂ O	Na ₂ SO ₄ aq.	483	K.R. Prasad <i>et al.</i>
Ir _{0.3} MnO _{1.7} ·nH ₂ O	H ₂ SO ₄ aq.	550	A.A.F. Grupioni <i>et al.</i>
NiO	KOH aq.	300	F. Zhang <i>et al.</i>
Ti/RhO _x /Co ₃ O ₄	H ₂ SO ₄ aq.	800	A. R. Zouza <i>et al.</i>

ハイブリッドキャパシタ

ハイブリッドキャパシタは、電池とキャパシタの両方の特性を併せ持ったキャパシタであり、一方の電極に二次電池用の電極を用い、他方の電極に EDLC の電極を用いた蓄電デバイスである。より詳しくは、一方の電極は非ファラデー反応を起こす電極を、もう一方の電極にはファラデー反応を示す電極を用いる。正極と負極に異なる材料を組み合わせることにより、同じ電極を用いたキャパシタに比べて電位窓を拡大することができ、高い動作電位を達成することができる。Table 1-2 に報告されているハイブリッドキャパシタのセル構成と特性を示す¹⁷⁻²¹⁾。

Table 1-2 Cell Structure and characteristics of hybrid capacitor.

	Positive Electrode	Negative Electrode	Electrolyte	Working Voltage / V	Energy density
Asahi Glass	Activated carbon	Graphite	Li salt	2.7 ~ 4.2	20.0 WhL ⁻¹
Asahikasei/KRI	Activated carbon	Amorphous carbon composite	1 M LiPF ₆ /EC+DEC(3:7)	2.0 ~ 4.0	20.0 WhL ⁻¹
Telcordia Tech.	Activated carbon	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1 M LiPF ₆ /EC+DMC(2:1)	1.5 ~ 3.0	25 Whkg ⁻¹
CNAM/CEAC.	Polythiophene	Activated carbon	1 M Et ₄ NBF ₄ /PC	1.0 ~ 3.0	31 Whkg ⁻¹
FDK	Borylated graphite	Graphite	2 M LiClO ₄ /PC+DEC(1:2)	2.0 ~ 4.6	14.8 WhL ⁻¹

もっとも代表的とされるハイブリッドキャパシタの例として、リチウムイオンキャパシタがある。リチウムイオンキャパシタは EDLC で用いられている活性炭を用いた電極を正極都市、負極にリチウム箔を用いる。

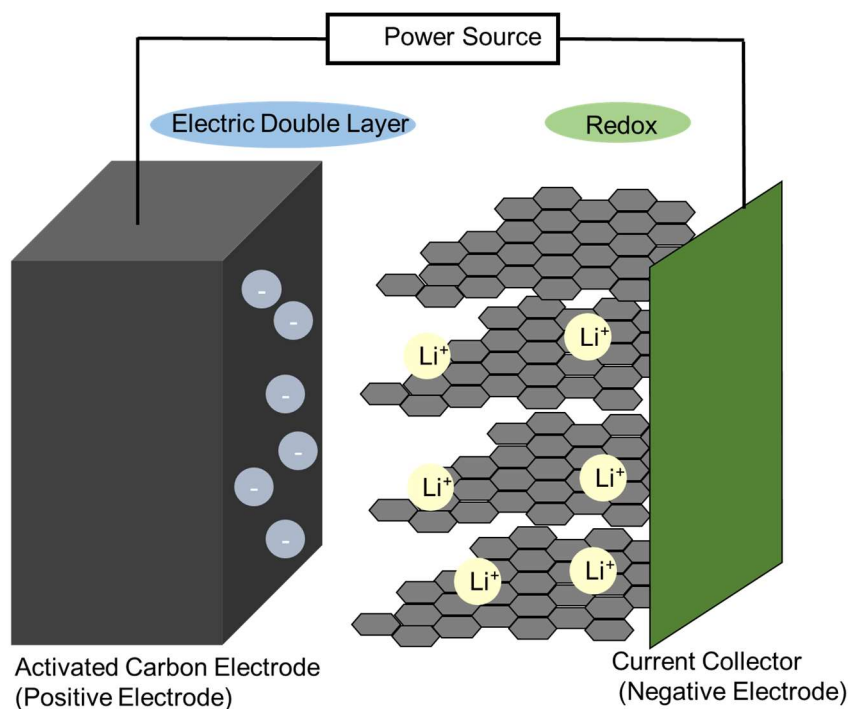


Fig. 1-5 Schematic diagram of lithium ion capacitor.

リチウムイオン電池

リチウムイオン電池は、高いエネルギー密度と広い動作温度を特徴とした高性能蓄電デバイスで、スマートフォンに代表される小型電子機器や情報通信機器のモバイル用電源として活用されている。最近ではハイブリッド自動車（HV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）、電気自動車（EV）などのモビリティ用の電源まで、幅広く活用されている蓄電デバイスである。一般的に正極にはリチウム金属酸化物系の材料を用いており、充放電に伴い負極の層状炭素系材料の間隙へリチウムイオンの挿入・脱離することにより充放電される。正極は金属のリチウム酸化物が用いられ、3元系正極材と呼ばれるニッケル、マンガン、コバルトのリチウム酸化物で構成される NMC がよく知られている。負極はグラファイトに代表される層状炭素化合物を用いることが一般的である。一部、炭素加工物に金属シリコンを混ぜることで容量向上を目指す取り組みも行われている。

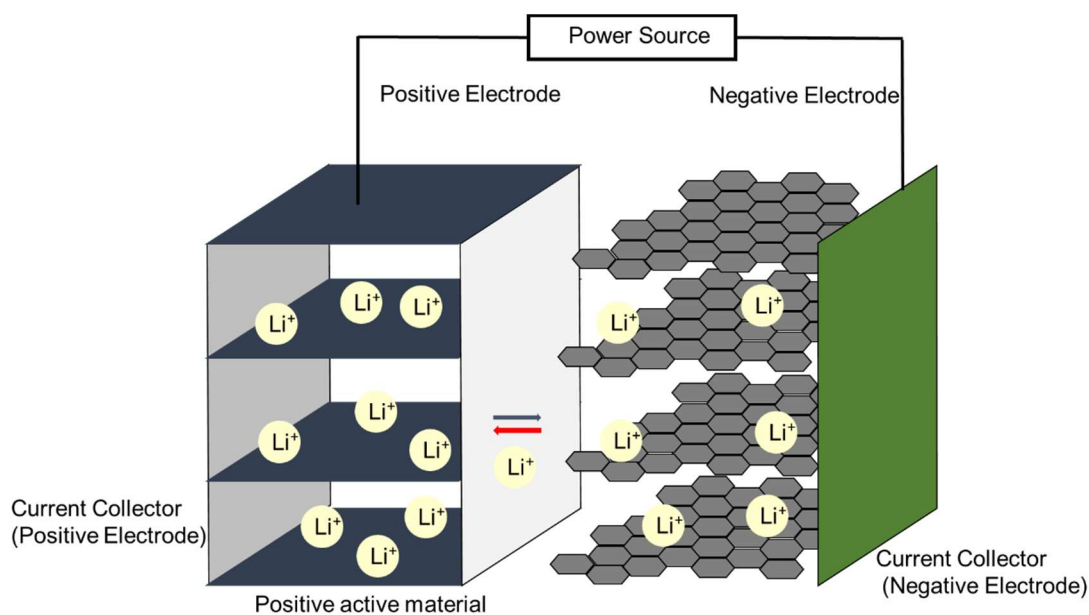
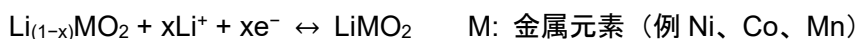
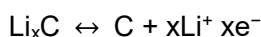


Fig. 1-6 Schematic diagram of lithium ion battery.

充放電時の詳細な反応は次の通りである。充電反応は、



放電反応は、



全体反応は、



となる。

充電時の反応は、外部の充電電源により、電流の移動にともなって正極の結晶構造からリチウムイオンが電解液中に抜け出し、負極の炭素結晶層間に挿入される。放電時の反応は、負極の炭素結晶層間からリチウムイオンが電解液中に抜け出し、正極の結晶構造に挿入されることで、外部回路に電流が流れる仕組みとなっている。

水系リチウムイオン電池

水系リチウムイオン電池とは、高い安全性の蓄電デバイスにするために従来の非水系電解液に変えて水系電解液に変更したリチウムイオン電池である。しかしながら、水系電解液では従来のリチウムイオン電池がもつ高い電圧でのリチウムイオンの挿入・脱離反応が行われる 2~3V の電圧をかけることは難しい。その理由として水が電気分解を起こしガス化する電圧が 1.23 V であるためである。この課題を解決するために、WiSE (Water In Salt Electrolyte) と呼ばれる電解液に変更した研究が進んでいる。WiSE では支持電解質としてリチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドが用いられる。当該塩の溶解度が室温の水に対して 20 M と高いことから、加水分解に対する安定性が高く溶質として選択されている。濃度が 5 M を超えると、支持電解質の重量と体積の両方が、水よりも上回るため WiSE とみなすことができる。WiSE ではイオンを溶媒和する水分子の数が極端に少なくなる代わりに、支持電解質とイオンの相互作用が顕著に働くことで支持電解質が優先的に還元されるようになることで電位窓が 3 V まで広がるとされ、安全かつエネルギー密度の高い新奇蓄電デバイスへの期待が高まっている^{22,23)}。

ナノマテリアルの蓄電デバイスへの応用

蓄電デバイスの研究においてよく用いられるのがナノ構造体である。ナノ構造体で代表的な物質として 1985 年にフラーレン、1991 年にカーボンナノチューブが発見されたように、炭素系材料もさることながら、銀や二酸化チタンなどの金属系のナノ材料も検討されている。これらのナノ材料は、そのその後も様々なナノ材料が蓄電デバイスへの応用研究がされている。

ナノワイヤーの中でも、特に注目されているのが金属のナノワイヤーである。その理由は電気伝導度の高い金属を用いることに加えて、ナノスケールの構造物が持つ大きな比表面積により、電気容量への寄与が極めて高いことが特徴である。しかしながらデメリットもあり、ナノ粒子単独では単分散状態を維持することが難しく二次凝集状態で存在するということと、ナノ構造体を製造する手法が高価なプロセスになりやすいという点である。実際に金属ナノワイヤーを形成する手法としてテンプレート法という手法があるが、金属ナノワイヤーを回収する際に、高価なナノスケールの鋳型を破壊して取り出す必要があることや取り出した金属ナノワイヤーが二次凝集を起こすなどの課題がある。そのような課題がある中、当研究室では電気化学的手法により金属ナノワイヤーを作製する独自の手法を見出した。この形成方法は常温、常圧といった温和な環境で作製することができ、コバルト、銀、銅のナノワイヤーを形成することができる。これらの金属は、金属の中でも導電性が高く、蓄電素子を構成する活物質として期待されるものである。さらに、これらの金属ナノワイヤーは、電気化学的に析出された際に自己組織化され、複雑な 3 次元構造を有するナノ構造体となる。実際にコバルトナノワイヤーについては、当研究室で蓄電性能を評価しており、有力な蓄電素子となりうることが示唆されている²⁴⁻²⁶⁾。

ナノマテリアルの製造方法

ナノ構造物を作る手法は大きく分けて2つある。1つはトップダウン法といい、材料表面を nm サイズに切断・加工していく方式である (Fig. 1-7)。具体例は、感光性の物質を塗布した物質の表面をパターン状に露光し、露光された部分と露光されていない部分からなる微細なパターンを生成するフォトリソグラフィ技術が挙げられる。また、フォトリソグラフィ技術よりもさらに細かい加工を目指し、電子ビームを使用し表面にパターンを組み込む電子ビームリソグラフィ技術がある。走査型プローブ顕微鏡を用い深針先端と試料表面の間に電圧を加えることで超微細パターンを形成する走査型プローブ顕微鏡を用いたナノ加工技術も存在する。もう1つはボトムアップ法といい、原子や分子をナノサイズで積み上げたり、集合させたりする手法である (Fig. 1-7)。分子や原子を走査型のプローブを用いて、表面上に配置する技術が開発されており、その一例として挙げられる。しかしながら、人工的に1つ1つの原子・分子を組み立ててナノマテリアルを構築していくのは効率が悪いので、近年では自己組織化法が注目されている。この手法は主に有機物に利用される方法で、分子間に働く力を設計し制御することで分子が組み上がるといったものである。自分の力で組織を作り上げることから自己組織化と言われている。

自己組織化 (self-organization) とは、外的要因からの制御を受けずに、分子自身で自然に組織や構造を構築することである。例えば、幾何学的な構造を持つ雪や食塩の結晶、孔雀の羽に浮かび上がるフォトニック結晶構造に由来する模様が該当する。また、細胞を取り囲む脂質二分子膜の自己組織化のように、多くの生体システムでは自己組織化を用いてさまざまな分子や構造が構造物として成立している。こうした現象を模倣し、自己組織化によって超分子集合体を構築する新奇な化合物の合成は、ナノテクノロジーにおける重要な技術である。しかしながら自己組織化にも限界は存在し、今後は発展を続けている人工的な微細加工技術と競合していくことが予想される。自己組織化と人工プロセスにはそれぞれ得意な点、不得意な点がある。例えば、自己組織化には大量加工を低コスト、省エネルギープロセスで実現できるが、形状・規則性の精度や再現性が低いといったデメリットがある。それに対し、人工的な微細加工技術は、形状・規則性の精度や再現性が高いが、コストの高さに問題がある。

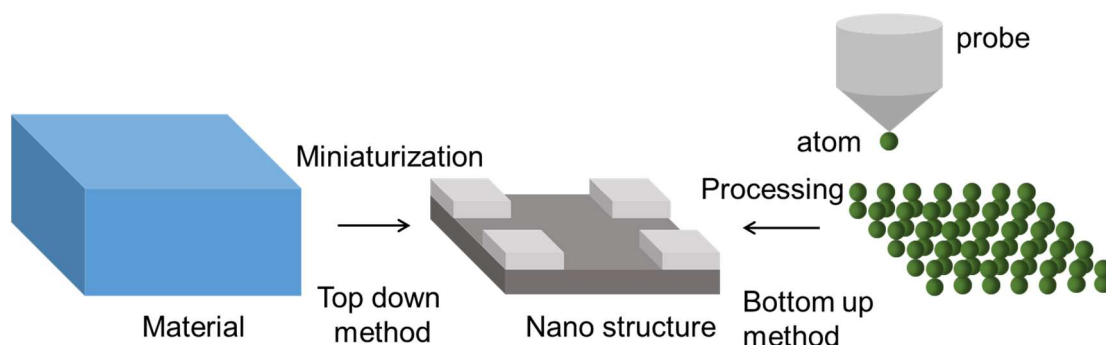


Fig. 1-7 Schematic diagram of nano structure making method; top down method and bottom up method.

ナノ材料の製造方法として主に用いられているのがテンプレート法（template synthesis）である。テンプレートは Fig. 1-8 に示すようなナノシリンダー状の細孔を持つ鋳型である。その細孔中に、電気メッキ、化学重合法といった液相法と CVD（Chemical Vapor Deposition）法のような化学的気相法によりナノワイヤーを形成できる。

テンプレートに利用される材料は主に陽極酸化ポーラスアルミナ（Anodic Aluminium Oxide）とトラックエッチドポリマーメンブレン（track-etched polymer membrane）がある。陽極酸化ポーラスアルミナは、アルミニウムを酸性電解液中で陽極酸化することで、表面に多孔性の酸化被膜を生成し、この酸化被膜が広い範囲に渡って微細で規則的なナノポーラス構造を有していることから、それをテンプレートとして利用したものである。また、現在有効とされているのが陽極酸化の前にあらかじめアルミニウム表面に凹凸をつける「テクスチャリング処理」を行うことである。具体的には、電子線リソグラフィーなどで作成した規則的な突起配列を持つ型をアルミニウム表面に押し付けて凹凸を転写し、そこを起点として陽極酸化を行うと、高度に規則的に配列した細孔を有するテンプレートを形成することができるというものである。細孔の直径は、酸性溶媒の種類や印加電圧によってコントロールでき、数 nm レベルのものも形成できる。

テンプレート法の特徴は、高密度にアライメントを持って規則的に配列したナノワイヤーやナノチューブを、直径数十 μm から数 nm の大きさに制御して形成できることである。しかしながら、テンプレートの作製費用が高価であることや、テンプレートの準備や成膜後の剥離など煩雑な作業が伴うため、産業的に応用することが難しい。また、直径の小さいものや極端に長いナノ構造を発現させようとする場合、テンプレートの剥離の際にワイヤーやチューブ同士の凝集が起こり、アライメントが崩れてしまうといった問題もある。

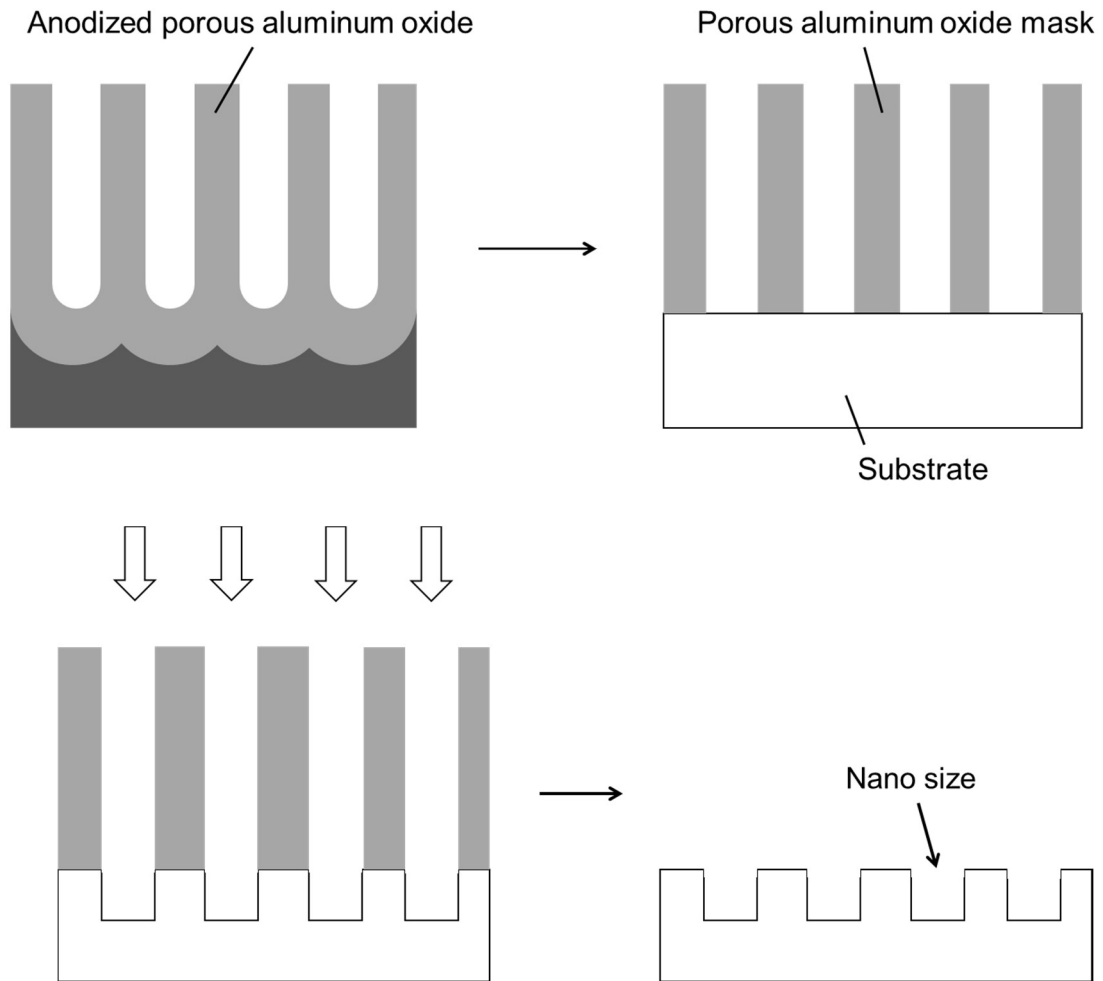


Fig. 1-8 Schematic diagram of template method.

第 1 章のまとめと本研究の狙い

このような背景の中、より安全でより資源入手容易な材料を用いた新奇な蓄電デバイスの研究を行うため、これまであまり注目されてこなかった「集電体」に着目したのが本研究である。本研究では、金属をメッキする工程がなく、簡便に金属多孔質集電体を作製する手法を開発した。具体的には、アスペクト比の高いステンレス繊維を用いた多孔質シート（紙の質感をもった不織布）を作製し、繊維間を接合することにより、ステンレス繊維シートを得ることができた。そして、EDLC の集電体として利用した場合、ステンレス板を集電体にもつ EDLC と比較して優れたキャパシタ特性を示したため、その詳細を 3 章で報告する。

また、銅繊維についても同様に不織布を作製し集電体として活用することを検討した。加えて、前述のステンレス繊維シートも含め、表面にナノワイヤー構造体を付与することにより、より複雑な多孔質構造を持つ電極を作製することができた。その電気化学的特徴を調査した結果を 4 章で報告する。

本研究の狙いは、前述した紙状多孔質構造を持つ電極の電気化学的特性を検討することを通じ、これまでになく新奇な電極を提案し、次世代蓄電素子技術の一端を担うことである。

第 1 章の参考文献

- 1) E. Catenaro, D. M. Rizzo, S. Onori, "Experimental analysis and analytical modeling of Enhanced-Ragone plot" *Applied Energy*, **291**, 116473 (2021).
- 2) B. D. McCloskey "Expanding the Ragone Plot: Pushing the Limits of Energy Storage" *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**, 18, p.3592–3593 (2015).
- 3) A. Rufer, "Energy Storage : Systems and Components", *CRC Press*, (2018).
- 4) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, "High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors" *Nat Energy*, **1**, 16030 (2016).
- 5) L. A. Selis, J. M. Seminario, "Dendrite formation in silicon anodes of lithium-ion batteries" *RSC Adv.* **8**, p.5255–5267, (2018).
- 6) N. Takami, H. Inagaki, Y. Tatebayashi, H. Saruwatari, K. Honda, S. Egusa, "High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications" *Journal of Power Sources*, **244**, p.469–475, (2013).
- 7) R.D.McKerracher, J.Guzman-Guemez, R.G.A.Wills, S.M.Sharkh, D.Kramer, "Advances in Prebention of Thermal Runaway in Lithium-Ion Batteries" *Advanced Energy&Sutainability Research*, **2**, 5, (2021).
- 8) R. M. Obodo, N. M. Shinde, U.K. Chime, S. Ezugwu, A. C. Nwanya, I. Ahmad, M. Maaza, P. M. Ejikeme, F. I. Ezema, "Recent advances in metal oxide/hydroxide on three-dimensional nickel foam substrate for high performance pseudocapacitive electrodes" *Current Opinion in Electrochemistry*, **21**, p.242–249, (2020).
- 9) M. Yao, K. Okuno, T. Iwaki, M. Kato, S. Tanase, K. Emura, T. Sakai, "High-capacity electric double layer capacitor using three-dimensional porous current collector" *Electrochem. Solid State Lett.* **10** A245–A249, (2007).
- 10) H. Abe, M. Kubota, M. Nemoto, Y. Masuda, Y. Tanaka, H. Munakata, K. Kanamura, "High-capacity thick cathode with a porous aluminum current collector for lithium secondary batteries" *J. Power Sources*, **334**, p.78–85, (2016).
- 11) N. Hirota, K. Okuno, M. Majima, A. Hosoe, S. Uchida, M. Ishikawa, "High-performance lithium-ion capacitor composed of electrodes with porous three-dimensional current collector and bis(fluorosulfonyl)imide-based ionic liquid electrolyte" *Electrochim. Acta*, **276**, p.125–133, (2018).
- 12) H. Sakaida, K. Goto, K. Kimura, K. Okuno, J. Nishimura, A. Hosoe, "Aluminum-celmet-Aluminum porous metal with three-dimensional consecutive pores" *SEI Tech. Rev.* **84**, p.87–92, (2017).
- 13) 西野敦, 直井勝彦, 「大容量キャパシタ技術と材料 II」シーエムシー出版, (2003).

- 14) 高須芳雄, 「注目を浴びる電気化学キャパシタ 2.金属酸化物を用いた電気化学キャパシタ」電気化学および工業物理化学, **66**, 9, p.891–895, (1998).
- 15) S. Peng, L. Li, H. Tan, R. Cai, W. Shi, C. Li, S. G. Mhaisalkar, M. Srinivasan, S. Ramakrishna, Q. Yan, “MS₂ (M = Co and Ni) Hollow Spheres with Tunable Interiors for High - Performance Supercapacitors and Photovoltaics” *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 15, (2014).
- 16) 直井勝彦, 『キャパシタの現状と展望』, 「有機・分子エレクトロニクス」検討会, 平成 18 年 9 月 11 日, 素子協会議室 (発明会館 5 階) .
- 17) 西野敦, 直井勝彦, 「次世代キャパシタの開発最前線」技術教育出版社, (2009).
- 18) A. Yoshio, T. Tsubata, M. Shimoyamada, H. Satake, Y. Okano, S. Mori, S. Yata, “Development of a Lithium-Type Advanced Energy Storage Device” *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A2180, (2004).
- 19) G. G. Amatucci, F. Badway, A. D. Pasquier, T. Zheng, “An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A930, (2001).
- 20) A. Laforgue, P. Simon, J. F. Fauvage, J. F. Sarrau, P. Lailier, “Hybrid Supercapacitors Based on Activated Carbons and Conducting Polymers” *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1130, (2001).
- 21) FDK 株式会社ホームページ, <http://www.fdk.co.jp/> 確認日 : 2022 年 5 月 5 日.
- 22) D. H. Doughty, E. P. Roth, “A general discussion of Li ion battery safety”, *Electrochem. Soc.*, **21**, p.37–44, (2012).
- 23) L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries”, *Science*, **350**, 6263, p938–943, (2015).
- 24) K. Hoshino, Y. Hitsuoka, “One-step template-free electrosynthesis of cobalt nanowires from aqueous [Co(NH₃)₆]Cl₃ solution” *Electrochem. Commun.* **7**, 8, p821–828, (2005).
- 25) Y. Asano, T. Komatsu, K. Murashiro, K. Hoshino, “Capacitance studies of cobalt compound nanowires prepared via electrodeposition” *J. Power Sources* **196**, 11, p.5215–5222 (2011).
- 26) K. Hoshino, Y. Asano, A. Magori, “Electrochemical capacitor performance of cobalt compound nanowires electrosynthesized in magnetic fields” *Materials Chemistry and Physics*, **204**, 15, p.132–140, (2018).

第2章

試薬、装置、測定方法および原理

はじめに

本章では、本研究で用いた試薬類、装置類、測定方法およびその原理について述べる。

2-1. 試薬など

電極の作製

《金属繊維シート》

- ステンレス繊維シート SS8-300 (Stainless-Steel Fiber Sheet, TOMOEGAWA Co., Ltd.)
- 銅繊維シート CHC-030AH (Copper Fiber Sheet, TOMOEGAWA Co., Ltd.)

《金属板》

- SUS316L 板 (Stainless-steel plate SUS316L, Engineering Test Service Co.)

《活物質》

- ヤシ殻由来活性炭 YP-50F (Activated Carbon, Kuraray Co., Ltd.)

《導電助剤》

- ケッチェンブラック EC600JD (Ketjenblack Lion Specialty Chemicals Co., Ltd.)

《バインダー》

- ポリフッ化ビニリデン (Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, average Mw ~400,000 (bimodal distribution) average M_n ~130,000, SIGMA-ALDRICH Co.,)

《溶媒》

- ONMP (N-Methyl-2-pyrrolidinone, >99.0+% F_w :99.13, KANTO CHEMICAL Co., INC.)

《コバルト錯体》

- ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物 (Hexaamminecobalt(Ⅲ) chloride, >99.0%,

F_W :267.48, SIGMA-ALDRICH Co.,)

《銅錯体》

○硫酸テトラアンミン銅(Ⅱ)一水和物 (Tetraamminecopper(Ⅱ) sulfate monohydrate, >98%, M_W :245.75, SIGMA-ALDRICH Co.,)

《銀錯体》

○硝酸銀 (Silver Nitrate, >99.8%, F_W :169.87, KANTO CHEMICAL Co., INC.)

《その他支持塩など》

○硫酸リチウム一水和物 (Lithium Sulfate Monohydrate, >99.0%, M_W :127.96, FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation)

○アンモニア水 (Ammonia Solution, 28.0%~30.0%, F_W :17.03, KANTO CHEMICAL Co., INC.)

○塩化カリウム (Potassium Chloride, >99.5%, F_W :74.55, KANTO CHEMICAL Co., INC.)

電気化学特性の測定

《溶媒》

○炭酸プロピレン (Propylene Carbonate, >99.5%+ packed under Ar, F_W :102.09, KANTO CHEMICAL Co., INC.) Ta

○蒸留水

《電解質》

○テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム (Tetraethylammonium Tetrafluoroborate, >98.0%, M_W :217.06, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

○水酸化リチウム一水和物 (Lithium Hydroxide Monohydrate, >98.0% M_W : 41.96, FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation)

○水酸化カリウム (Potassium Hydroxide, >86.0%, M_W :56.11, KANTO CHEMICAL Co., INC.)

2-2. 金属繊維シートの作製方法

金属繊維シートとは、金属繊維で構成された不織布形状のシートのことである。一般に、不織布の作製方式は、乾式法（Dry Process）と湿式抄紙法（Wet Process）の2つの方式に大別される。一般的な不織布の作製方法を Fig. 2-1 に示す。

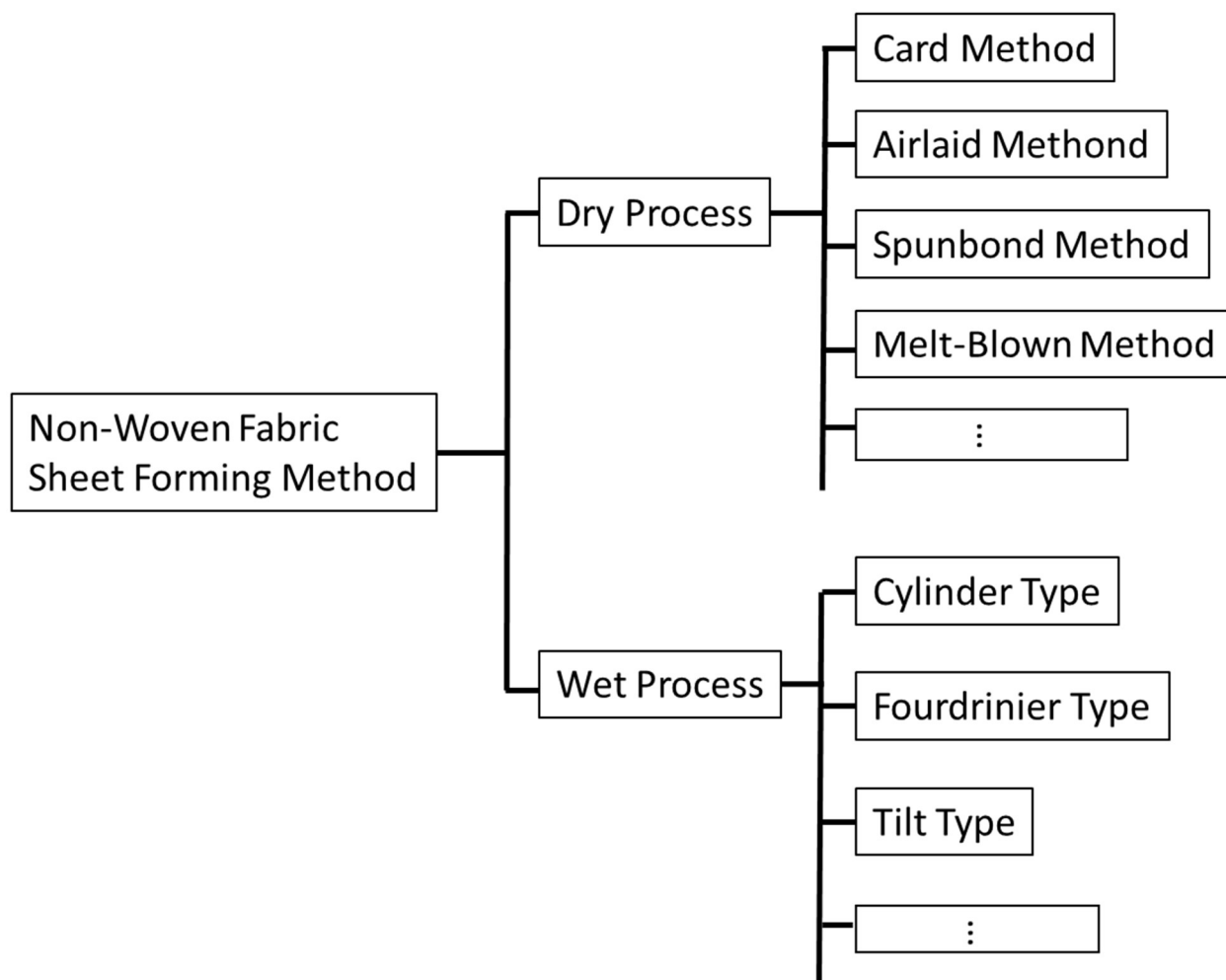


Fig. 2-1 Non-Woven Fabric Sheet Forming Method.

本研究における金属繊維シートは、湿式抄紙法により行われる。湿式抄紙法の特徴は、乾式法と比較してシート中に存在する繊維の分布が均一になることや、薄膜シートの形成が素早く容易にできる点であり、繊維状材料を用いて多孔質構造体を形成する場合、品質面で優位に働くことが考えられる。湿式抄紙法の中にもいくつかの抄紙法があり、それぞれにシート面内の繊維配向方向が異なる。丸網式抄紙法（Cylinder Type）は、抄紙方向に対し平行方向に繊維が強く配向することを特徴とする。例えば、海底ケーブルに代表されるインフラ用電線ケーブルに用いられる電気絶縁紙は、抄きあげた紙をケーブルに巻回して用いる。こ

のとき、電気絶縁紙は抄紙方向に強い引張強度が求められ、丸網抄紙法のような強く繊維が配向する抄紙方法が適切に用いられている。長網式抄紙法（Fourdrinier Type）はその名の通り、スラリーが長い網の上に抄きあげられる抄紙方法である。前述の電気絶縁紙ほどの繊維の配向は求められない、一般的な印刷用紙や新聞紙などの工業用紙はこの方式で作製されており、主にセルロース繊維を用いて大量に安く作製できることに特徴がある。一方、前述の2つの方式は使用できる繊維に限りがあり、金属やセラミクスに代表される酸化物のように特徴的な特性をもつ材料の抄紙には向かない。そこで、セルロース以外の不織布を抄く方法として傾斜短網方式（Tilt Type）が挙げられるのである。傾斜短網方式は、水中に均一に分散させたスラリーを、カンバスと呼ばれる抄き網により角度を付けて濾水する方式で、比重が重たい材料も均一な分布を持たせつつ不織布を形成できることを特徴としている。このように、目的とする不織布構造を形成するためには適切な抄紙方法があり、適切に活用することが肝要である。

次に、一般的な湿式抄紙方法の工程について、Fig. 2-2 に示す。

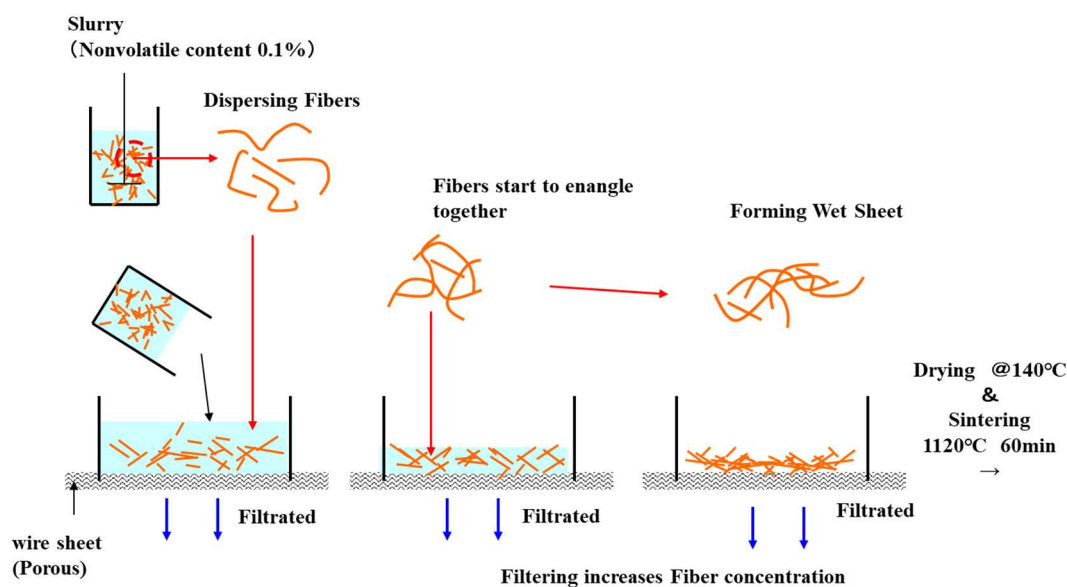


Fig. 2-2 Example of Paper Making Process.

スラリー作製工程は、水中に繊維や粉体などの主要な成分となる材料を均一に分散させることを目的に行う。このとき、繊維や粉体にさらに特性を付与、または、湿式抄紙工程上でより抄紙しやすくすることを目的に、紙力剤と呼ばれる紙の強度を強くする材料を混ぜることもある。スラリーの固形分濃度は一般に0.1 wt%未満であることが多い。

前述で作製したスラリーを抄きあげる工程では、カンバスと呼ばれるメッシュ状の網によってスラリーの水分を除去してゆきシート形状を形成していく。このときのシート状物の固形分濃度は材料が持つ水分保持率と相関があり、例えばセルロースなどは非常に水分

を保持しやすく乾燥させるために必要な熱量は多いが、金属繊維など水分を保持しにくい材料を主としたシートは乾燥に時間がかからない傾向がある。

濾水されたスラリーにより形成されたシートは、次の工程で脱水される。脱水方法は吸引による方式、水分を別の媒体への移す方式、ロール間を通過させて水分を搾り取る方式などが挙げられ、シートが保有する水分をさらに少なくしていき、乾燥を容易にさせる工程として重要である。

十分に脱水されたシートは、乾燥工程で絶乾される。乾燥方式は、ヤンキードライヤーと呼ばれる加熱円筒式の乾燥方法や、オープン炉による熱風乾燥方法により、シート中の水分を十分に揮発させることにより、不織布状のシートが形成される。

しかしながら、金属繊維はセルロースのように水酸基を表面に持たないことから、シートの強度が非常に低く、金属繊維単独ではシートとして自立した形状が維持できない。そこで、シート形状を維持するために、混抄技術を用いる。混抄技術の概念図を Fig. 2-3 に示す。混抄とは、種類の異なった繊維を混ぜて抄くことを言う。例えば、加熱することによりバインダー成分となるような繊維を金属繊維と一緒に混ぜておくことで、シート化する過程で金属繊維同士を一時的につなぎ合わせる働きを持たせることができ、シートの取り回し、加工容易性を格段に向上させる働きがある。

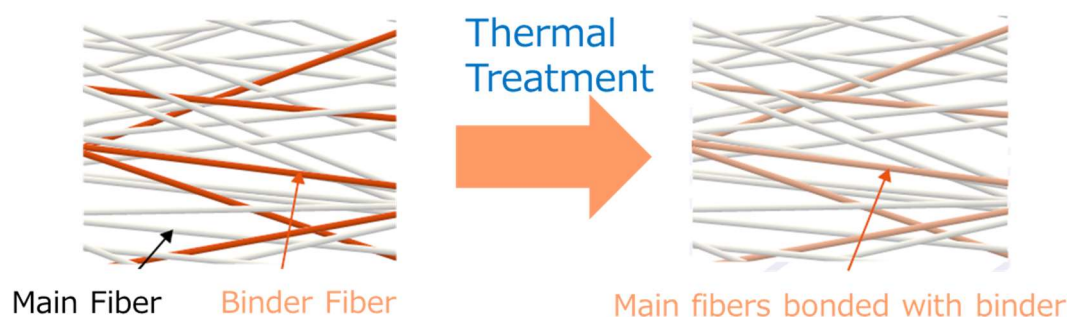


Fig. 2-3 Mixed fiber paper making technology.



形成されたシートは金属繊維で形成されているため、電気伝導性がある。この電気伝導性は、金属繊維同士が接触してつながっているために発現しており、例えば帯電防止の用途においては十分な能力を発揮すると言われている。しかしながら、電気化学キャパシタの集電体のように非常に高い導電性を求められる場合、金属繊維同士の接触による導通方式では電気抵抗が高いことから電極の性能を著しく抑制してしまう。そこで、本研究で用いるシートは、焼結工程を行うことにより金属繊維同士が融着され、金属繊維シート同士が金属結合をすることにより電気伝導性を大きく向上させた金属繊維シートとした。金属繊維同士を融着させるには、その金属が持つ融点よりも少し低い温度をかけることにより、金属繊維同

士が融着し、かつ、シート形状を保つことが可能となる。

ステンレス繊維を用いる場合は1120℃、銅繊維の場合は1020℃の温度で焼結することにより、金属繊維100%の金属繊維シートが作製できる。作製したシートは冷間ロールプレス等により適宜厚みを調整することができる。

本研究で用いた金属繊維シートの物性の一覧を Table 2-1 に記載する。

Table 2-1 Physical properties of metal fiber sheets.

Characteristics	Unit	Copper Fiber Sheet	Stainless-metal Fiber Sheet
Material	—	C1020	SUS316L
Diameter of Fiber	μm	18	8
Length of Fiber	mm	3	3
Thickness	μm	100	100
Basis weight	g/m ²	300	300
Porosity	%	66	66
Photo	—		

2-3. 活性炭担持金属繊維シート電極の作製方法

NMP を溶媒とし、マグネティックスターラーを用いて 24 時間攪拌しポリフッ化ビニリデンを 10 wt%になるよう溶解させ、バインダー溶液とした。次に、活性炭 YP-50F : ケッチェンブラック EC600JD : ポリフッ化ビニリデン=80 : 10 : 5 の重量固形分比率になるよう、活性炭とケッチェンブラックをバインダー溶液に添加し、さらに3時間攪拌し塗布用ペーストを得た。この塗布用ペーストを用い、集電体であるステンレス板（10 mm×20 mm×0.8 mmt）、および、ステンレス繊維シート（10 mm×20 mm×0.1 mmt）の両面に 1 cm² 塗布、乾燥した。乾燥は温風乾燥機にて 200℃で 3 時間行い、活性炭担持金属繊維シート電極を得た。

2-4. 金属ナノワイヤー担持金属繊維シート電極の作製方法

2-4-1. コバルトナノワイヤー担持銅繊維シート電極の作製

本方法は前任者により確立されたコバルトナノワイヤー堆積の最適条件となる。Fig. 2-5 に作製時に用いた装置の模式図を示す。主室には動作電極として銅繊維シート、対極として白金板を配置させた。電解液は、コバルトナノワイヤーの原料となるヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物を、室温での飽和濃度となる 19 mM となるように、支持電解質として硫酸リチウム水和物を 0.1 M となるように蒸留水にそれぞれ加え、スターラーで十分攪拌し溶解させた水溶液を用いた。ガラスフィルター (G4) を挟んで配置される副室には、電解液として主室に用いたものからコバルト錯体のみを除いた水溶液を用いた。参照電極は銀塩化銀電極 (Ag/AgCl) を飽和塩化カリウム水溶液に配置し、塩橋を通じて副室と接続させた。ポテンシオスタッドを用いて、 -1.07 V (vs Ag/AgCl) の電位を印加し、通電電気量は 3.0 C/cm^2 とした。電位が印加された動作電極ではコバルト錯体が還元され、銅繊維上にコバルトナノワイヤーが堆積した。特定の電気量を通電させたシートは、堆積した銅ナノワイヤーが剥離しないように取り出し自然乾燥させた。乾燥後に蒸留水で水洗し、付着した銅錯体および支持電解質を洗浄除去した。

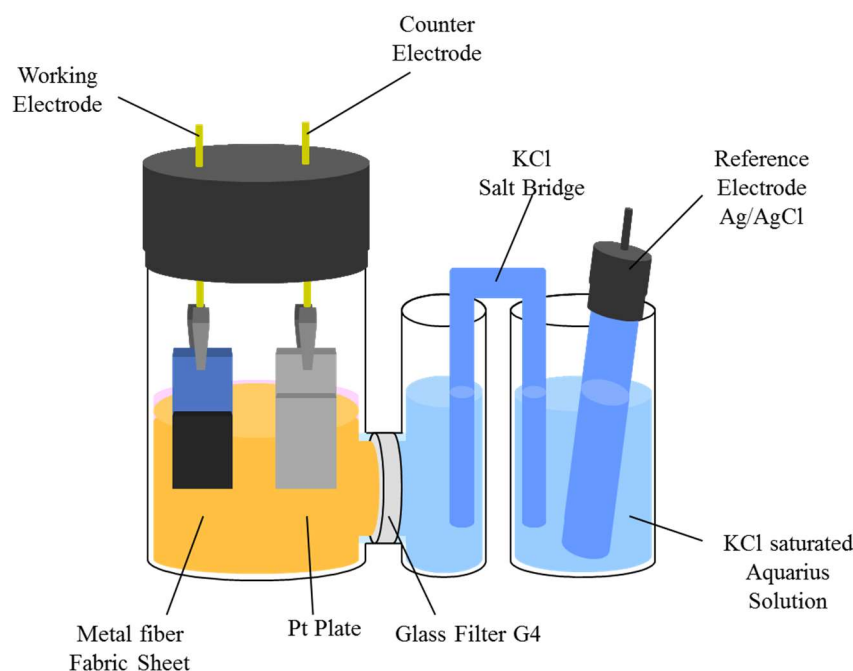


Fig. 2-4 Schematic diagram of electrolysis cell for preparation of cobalt nano-wire electrode.

2-4-2. 銅ナノワイヤー担持銅繊維シート電極の作製

銅繊維シートへの銅ナノワイヤーの形成手法は、本研究室にて発見され確立されたものである。Fig. 2-5 に作製時の実験装置の模式図を示す。

主室には、動作電極として銅繊維シート、対極として白金板を配置させた。電解液は、銅ナノワイヤーの原料となる硫酸テトラアンミン銅(Ⅱ)一水和物を 25 mM となるように、支持電解質として硫酸リチウム一水和物を 0.1 M となるように、アンモニアが 3 M となるように蒸留水にそれぞれ加え、スターラーで十分攪拌し溶解させた水溶液を用いた。ガラスフィルター(G4)を挟んで配置される副室には、電解液として主室に用いたものから銅錯体のみを除いた水溶液を用い、アルカリ水溶液用の参照電極(Hg/HgO)を配置した。ポテンショスタッドを用いて、-1.45 V (vs Hg/HgO) の電位を印加し、通電電気量は 2.0 C/cm²とした。電位が印加された動作電極には銅錯体が還元され、銅繊維上に銅ナノワイヤーが堆積した。特定の電気量を通電させたシートは、堆積した銅ナノワイヤーが剥離しないように取り出し、自然乾燥させた。乾燥後に蒸留水で水洗し、付着した銅錯体および支持電解質を洗浄除去した。

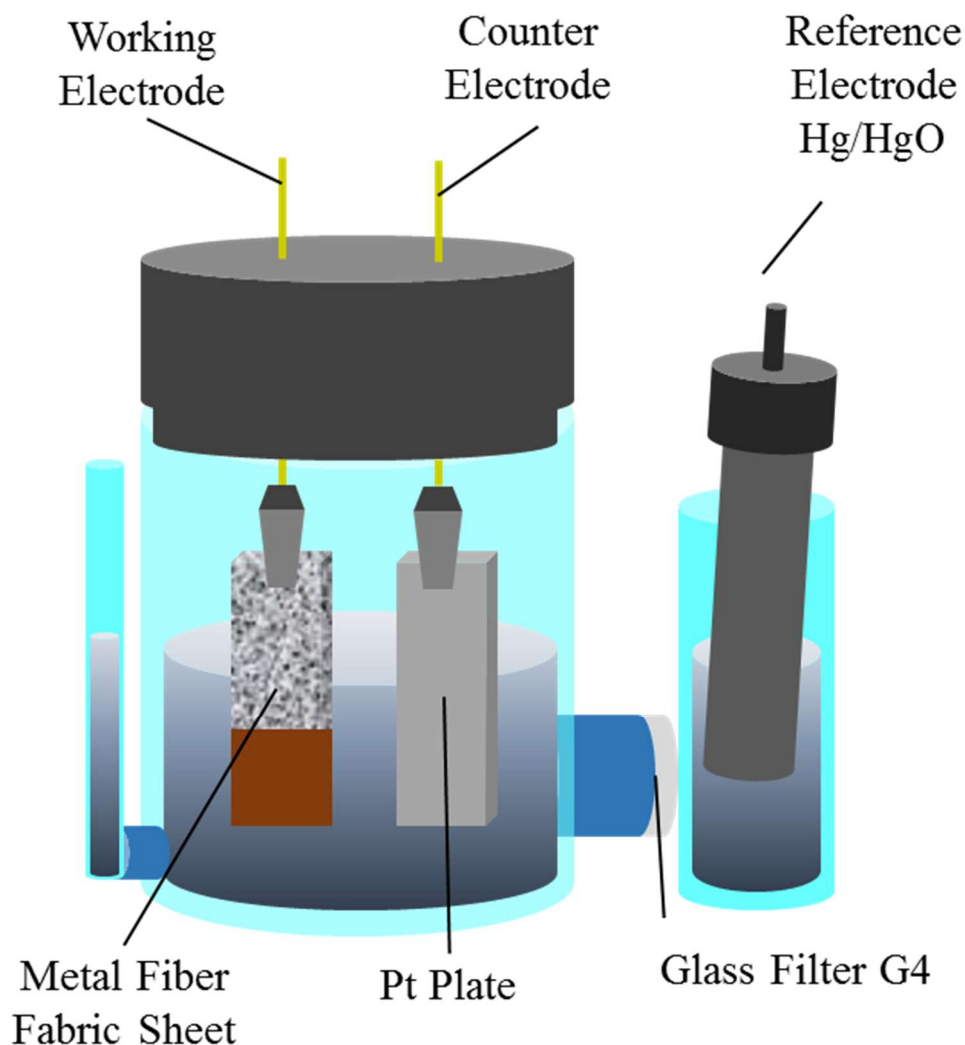


Fig. 2-5 Schematic diagram of electrolysis cell for preparation of copper and silver nanowire electrodes.

2-4-3. 銀ナノワイヤー担持銅繊維シート電極の作製

銅繊維シートへの銀ナノワイヤーの形成手法は、本研究室にて発見され確立されたものである。銅ナノワイヤー堆積時と同様の実験装置にて実験を行った (Fig. 2-5)。

主室には、動作電極として銅繊維シート、対極として白金板を配置させた。電解液は銀ナノワイヤーの原料となる硝酸銀を 5 mM となるように、支持電解質として硫酸リチウム水和物を 0.1 M となるように、アンモニアが 0.5 M となるように蒸留水にそれぞれ加え、スターラーで十分攪拌し溶解させた水溶液を用いた。ガラスフィルター (G4) を挟んで配置される副室には、電解液として主室に用いたものから硝酸銀のみを除いた水溶液を用い、アルカリ水溶液用参照電極 (Hg/HgO) を配置した。ポテンショスタッドを用いて、 -1.04 V (vs Hg/HgO) の電位を印加し、通電電気量は 2.0 C/cm^2 とした。電位が印加された動作電

極には銀が還元され、銅繊維上に銀ナノワイヤーが堆積した。特定の電気量を通電させたシートは、堆積した銅ナノワイヤーが剥離しないように取り出し、自然乾燥させた。乾燥後に蒸留水で水洗し、付着した硝酸銀および支持電解質を洗浄除去した。

2-5. 測定方法

2-5-1. 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察¹⁾

走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) は、電子源から発生した電子線を試料上に二次元走査し、そこから発生した信号を結像して画像を取得する装置である。試料からは二次電子 (SE)、後方散乱電子 (BSE)、X線などの信号が発生する (Fig. 2-6)。

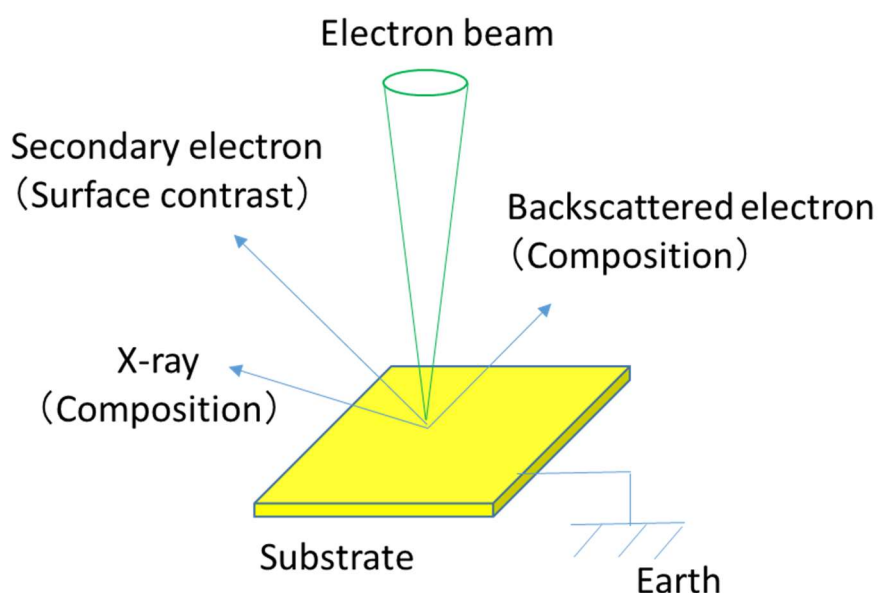


Fig. 2-6 Schematic diagram of signals from substrate caused by shooting electron beam.

SEM では主に表面情報にコントラストが付きやすい二次電子像と、組成によりコントラストが付きやすい反射電子像とがあり、目的に応じた結像方法が選択される。SE は入射電子により試料内部の電子が励起されたもので、その保有エネルギーは入射電子のエネルギーに関係なく数十 eV と低い。また、SE の放出効率は角度に依存するため、表面の凹凸情報がコントラストに影響しやすい。BSE は入射電子が試料内部で相互作用を起こした後に後方散乱して真空中に放出された電子であり、主に組成情報を有する。BSE は反射電子とも呼ばれ、試料を構成する物質の原子番号の大きさに応じて電子を多く放出する。したがって、重たい原子ほど、コントラストが明るく表示されることから、例えば異なる組成の積層体の断面や、分散された物質を観察する際の材料の配置を観察する用途に用いられる。

観察試料については、試料が持つ導電性により適切な前処理が必要となる。例えば、絶縁性をもつ試料を SEM で観察すると、試料表面への帯電による異常コントラストや画像の乱れを生じる帯電現象が発生する。その低減法として、試料台に導電性のある粘着テープを用

いたり、絶縁材料の表面を金属コーティングしたりすることがある。または、低真空状態での観察、低加速電圧状態での観察も有効な手段となりうる。

本研究で用いた走査型電子顕微鏡は、TOPCON, Model ABT-32、日本電子, JSM-6510、日本電子, JSM-7001 を用いて、観察を行った。観察に用いた試料を試料台に固定する際には、導電性を持つカーボンテープを用いて試料台に固定した。本研究で用いた試料は導電性を持っているため、特に前処理等は行わず観察した。

2-5-2. エネルギー分散型蛍光 X 線分光法 (EDS) による組成分析²⁾

EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) は、電子線の照射等により発生した蛍光 X 線を検出し分光することで試料に含まれる元素を分析することができる。この蛍光 X 線は、元素ごとに固有のエネルギーを持っているため、このエネルギーを測定することで試料を構成する元素の定性分析、また、蛍光 X 線の強度を測定することで定量分析 (判定量分析) を行うことができる。得られるデータは、横軸に蛍光 X 線のエネルギーを、縦軸に蛍光 X 線の強度を示したグラフにて示され、蛍光 X 線のエネルギーにより元素の種類が、その強度により存在量が分析できる。

2-5-3. 2電極式測定と3電極式測定

電気化学キャパシタは、正極と負極がセパレーターを介して配置されており、電解液を通じて電氣的に接合しており、正極と負極の間を流れる電流を測定することにより、その特性を評価することができる。これらは、2電極式の測定とされ、電気化学キャパシタとしての評価になるが、正極、負極のそれぞれがどのような電気化学的特性を有しているかが評価できない。そこで、3電極式測定が用いられる。それぞれの測定システムの模式図を Fig. 2-7 に示す。

(a) Two-Electrode System

(b) Three-Electrode System

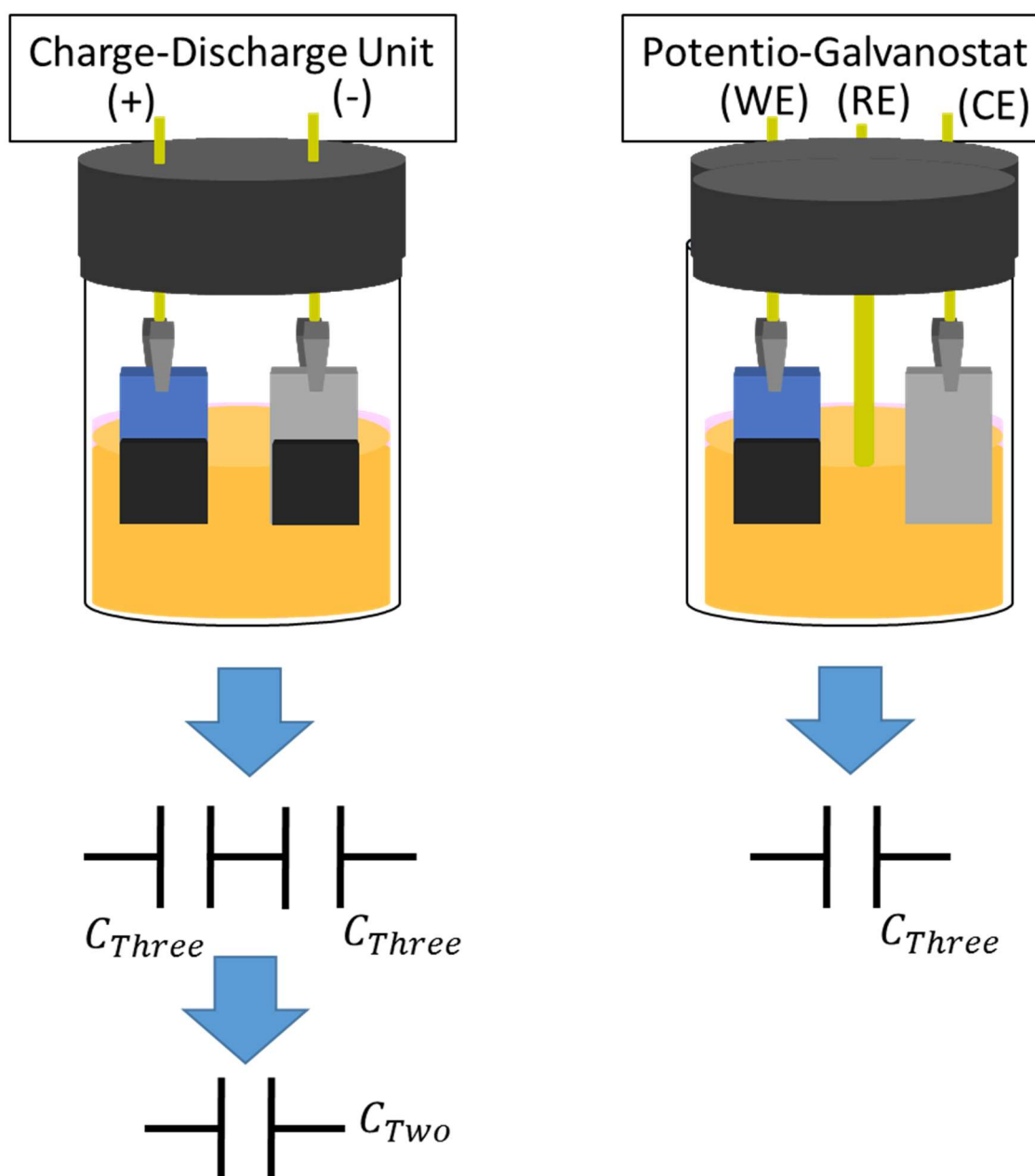


Fig. 2-7 Schematic diagram of electrochemical characteristics measurement system (a) two-electrode system (b) three-electrode system³⁾.

3電極式システムは、測定したい電極を動作電極に配置し、対向電極は白金板などのなるべく電気化学的に安定で電流密度を小さくできるような材料を配置する。参照電極は用いる電解液によって適切に選択される。この測定システムでは、参照電極の電位を基準とし、動作電極と対向電極との間に流れる電流を測定することにより、動作電極について評価す

ることができる⁴⁾。

また、3電極式システムと2電極式システムで得られる比容量値については、以下のような関係がある。3電極式システムでは、動作電極を1つのコンデンサとみなす回路となる一方、2電極式システムでは誘電体層が2つあるとみなせる。したがって、コンデンサを直列に接続した形になり、容量Cのコンデンサを直列に接続させたときの合成容量C'は以下のようになることが知られている。

$$\frac{1}{C'} = \frac{1}{C} + \frac{1}{C} \quad (1)$$

3電極式システムの測定で得られる容量を C_{three} 、同じ電極二枚を用いた2電極式システムの測定で得られる容量を C_{two} とすると式(1)より、

$$\frac{1}{C_{two}} = \frac{1}{C_{three}} + \frac{1}{C_{three}} \quad (2)$$

$$C_{two} = \frac{1}{2} C_{three} \quad (3)$$

となる。さらに、電極一枚の電極活物質の質量を $m(g)$ としたとき、それぞれの比容量 $C_{g-three}$ 、 C_{g-two} は、

$$C_{g-two} = \frac{C_{two}}{2m} \quad (4)$$

$$C_{g-three} = \frac{C_{three}}{m} \quad (5)$$

となるので、これらを式(3)に代入し、

$$C_{g-two} = \frac{1}{4} C_{g-three} \quad (6)$$

となる。よって、同じ条件で同じ電極を用いた場合の2電極式システムで得られる比容量は、3電極システムで得られる比容量の1/4が理想の値となる³⁾。

本研究の第3章の測定は3電極式システムで行っており、第4章の測定では2電極式システムを導入している。

2-5-4. サイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリーとは、電位を時間とともに一定の速さで変化させ、流れる電流量を記録する手法を、ある一定の範囲で繰り返し掃引させる方法である。横軸に電位、縦軸に電流として得られたグラフはサイクリックボルタモグラムと呼ばれ、電極材料の可逆性の有無の判断や、電位に対する電流量の大きさの情報から電気化学的な反応を推定するなど、様々な電気化学的反応の解析に有用な手法である。

サイクリックボルタンメトリーは電気化学アナライザー（ALS Japan Inc., Model 750A）を用いて行い、得られたサイクリックボルタモグラムは材料の酸化還元電位の特定、使用電位範囲の決定、反応原理の簡単な類推に用いた。

2-5-5. 定電流充放電試験

定電流充放電試験は、電極を流れる電流を制御し、電気化学反応速度を任意に制御しその挙動を記録する測定手法である。電極に一定の電流を流して、電位の変化から電気容量などの特性値を算出する。電位の経時変化を示した定電流充放電曲線の例を Fig. 2-8 に示す。

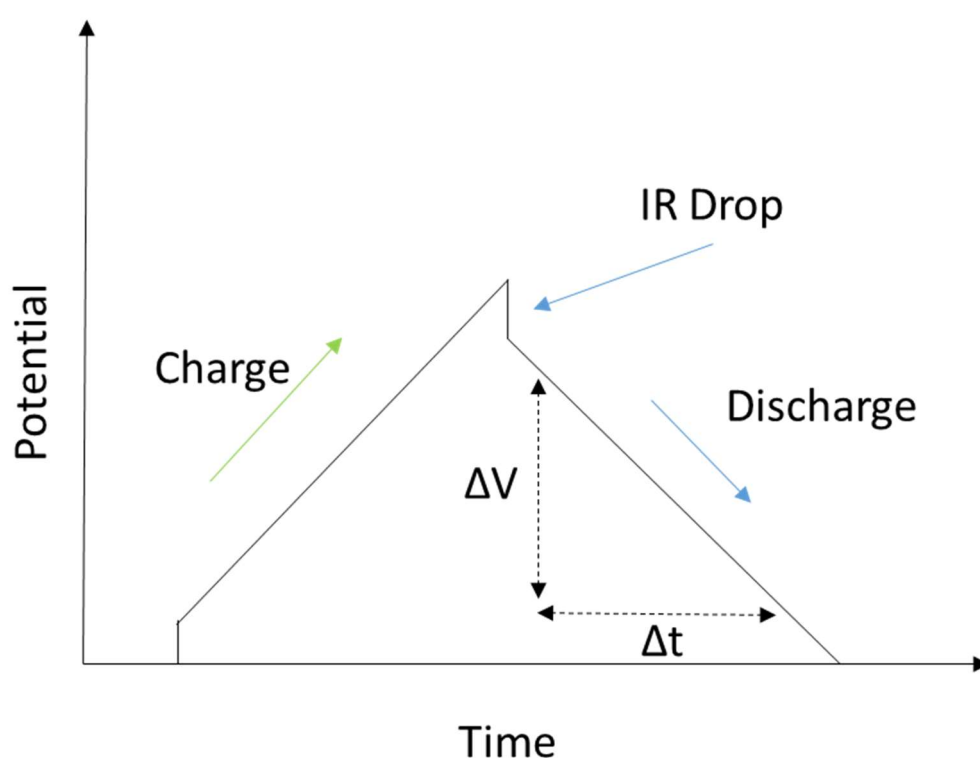


Fig. 2-8 Example of constant current charge/discharge chart of electric double layer capacitor electrode.

Fig. 2-8 中の放電時の電位変化 ΔV と放電時間 Δt 、充放電時の電流 j 、電極の活物質 m (g)を使って、以下のように容量 C (F/g)を求めることができる。

$$C = j \times \frac{\Delta t}{\Delta V} \times \frac{1}{m} \quad (7)$$

IR drop と表されているのは電極や電解液の抵抗に引き起こされる急激な電圧降下である。IR drop で降下する分の電圧を $\Delta V'$ とすると、内部抵抗 R (Ω)は以下のように示される。

$$R = \frac{\Delta V'}{j} \quad (8)$$

また、電極活物質の質量 m (g)を用いて以下のようにパワー密度 P (W/kg)、エネルギー密度 E (Wh/kg)を求めることができる。

$$P = \frac{1}{2} \times \Delta V \times I \times \frac{1000}{m} \quad (9)$$

$$E = P \times \frac{t}{3600} \quad (10)$$

本研究では、サイクリックボルタンメトリーの結果を元に充放電電位範囲を決定し、ガルバノスタット(HOKUTO DENKO Co., HJ1010mSM8A)を用いて定電流充放電試験を行った。その結果を元に上記の式を用いて各種特性値を求めた。

2-5-6. 電気化学インピーダンス分光法^{5~7)}

電気化学インピーダンス分光法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) とは、電極に交流電流を印加することにより、電極の抵抗成分や電荷移動抵抗、電気二重層容量の詳細な挙動を解析することができる手法である。以下は、その原理について述べる。

直流回路においては、オームの法則が成り立ち、以下の式により電気抵抗を表すことができる。 V (V)は電圧、 I (A)は電流、 R (Ω)は抵抗をそれぞれ示す。

$$V = I \times R \quad (11)$$

一方で、交流回路における電気抵抗は、ある周波数において時間とともに変化する。ゆえに、交流抵抗 R_{AC} は交流電圧変調 ΔV 、交流電流変調 ΔI を用いて、以下の通り示すことができる。また、 ΔI と ΔV の比が交流抵抗であり、一般にインピーダンス Z と呼ばれる。

$$R_{AC} = Z = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (12)$$

電気化学インピーダンスの測定では、電極の反応を抵抗 R 、キャパシタンス C 、インダクタンス L の3つの素子に分解し、等価回路を設定し解析する。以下、抵抗 R とコンデンサ C の2種の素子に関するインピーダンスの導出に関して説明する。

抵抗 R のインピーダンス Z_R は、オームの法則に従う単純な抵抗として扱われるため、以下の式で示すことができる。

$$Z_R = R \quad (13)$$

キャパシタのインピーダンス Z_c は以下の通りに導出される。キャパシタに蓄えられる電荷 Q と電圧 V の関係は以下の式で示される。

$$Q = CV \quad (14)$$

ここで、比例定数 C はキャパシタンス、または静電容量と呼ばれる。上記の式を電圧 V と電位 $E(t)$ で置き換えて時間で微分すると以下の関係となる。

$$I(t) = C \frac{dE(t)}{dt} \quad (15)$$

交流電流の正弦波信号の複素数表示として交流電位と交流電流の時間の関数で示すと、

$$E(t) = |E| \exp(j\omega t + \varphi) \quad (16)$$

$$I(t) = |I| \exp(j\omega t) \quad (17)$$

となり、上記の式を代入すると、コンデンサのインピーダンス Z_c は以下の通りとなる。

$$Z_c = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{1}{j\omega C} \quad (18)$$

このように、交流電流を流した際に得られるインピーダンスの信号は、複素数平面上で示すことができる。縦軸にインピーダンスの実部 Z_{re} 、横軸にインピーダンスの虚部 Z_{im} を示したグラフを複素平面インピーダンス図、またはナイキスト線図という。電気化学の分野では、虚数成分はほとんどが負の値しかとらないことから、縦軸は負を上方向にとることが一般的な慣習である。一般的なナイキスト線図を Fig. 2-9 に示す。

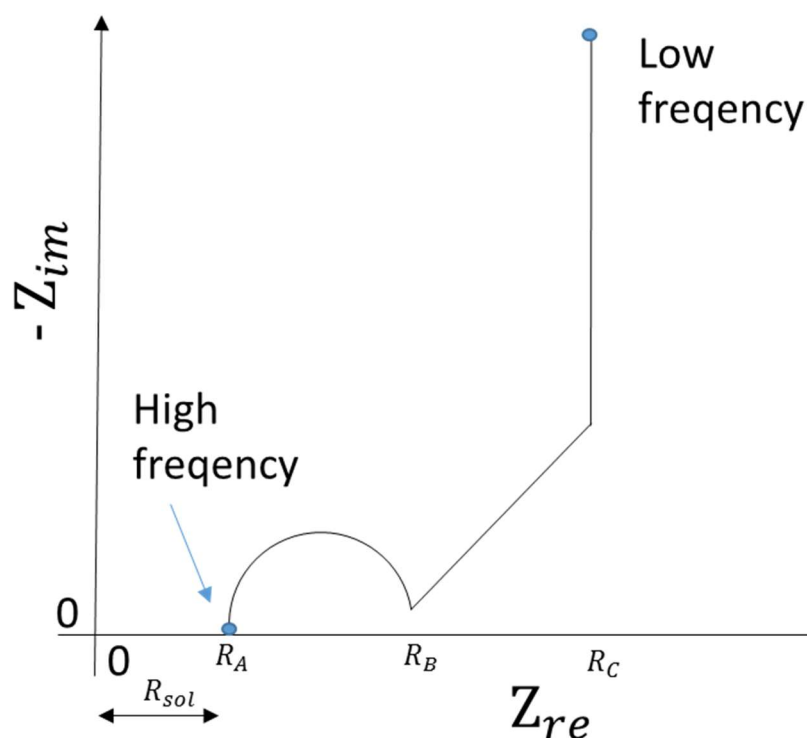


Fig. 2-9 Example of Nyquist plot of Electric Double Layer Capacitor Electrode ⁷⁾.

ここで、標準的な電気化学系として酸化還元種を溶存させた電解液中に平板電極の作用極を含む 3 極式セルを構築した場合のインピーダンス測定で得られた結果の解釈について考える。この場合、溶液抵抗 R_s 、電荷移動抵抗 R_{ct} 、拡散のインピーダンス Z_w 、電気二重層容量 C_{dl} の組み合わせからなる回路である Randles 型等価回路を想定するのが基本となる。

$$R_s + \{(R_{ct} + Z_w) // C_{dl}\} \quad (19)$$

3 電極式セルとポテンシオスタッドを用いた測定系全体の状況を模した図を Fig. 2-10 に示す。電気化学セルの電極の表面は、電子伝導体である電極とイオン伝導体である電解液の界面である。この界面を電流が通過すると電子電流とイオン電流の相互転換が起こる。その際に、電気化学反応が伴う。3 電極式システムでは、「作用極 (Working Electrode, WE)」と「対極 (Counter Electrode, CE)」と「参照極 (Reference Electrode, RE)」の 3 つの電極が電解液に浸漬している。作用極は着目している電極の電気化学反応を進行させる。対極は作用極でセル内に流れ込んだイオン電流を再び電子電流に変換してセル外に取り出し、参照極は作用極の電位を測定する役割を持つ。ポテンシオスタッドは、WE と RE 間の電圧を所望の電圧に調整する役割があり、上記のような測定を実現させるための調整役として存在する。

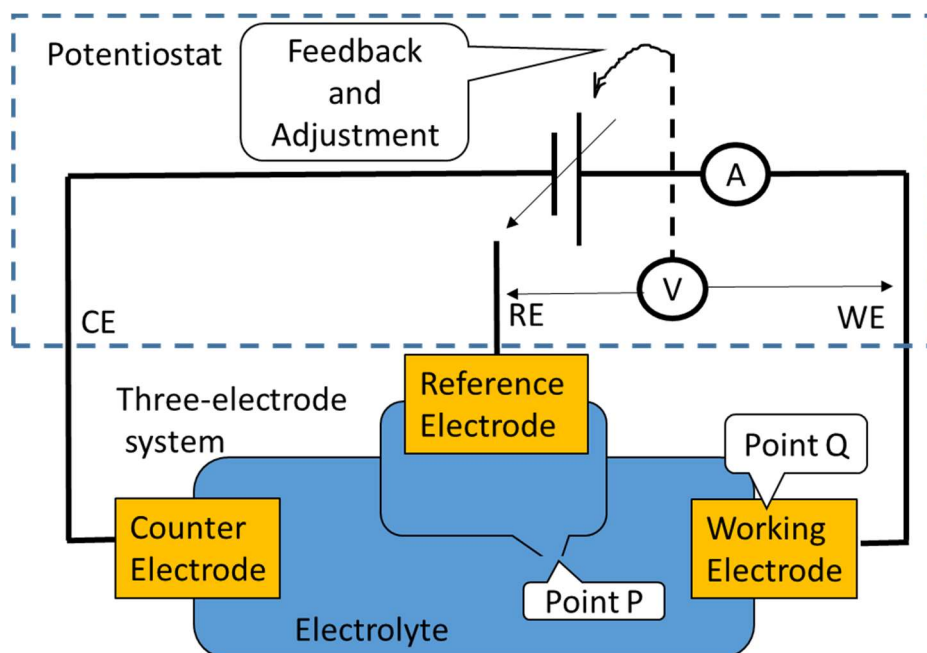


Fig. 2-10 Schematic diagram of three-electrode system and equivalent circuit in cell⁵⁾.

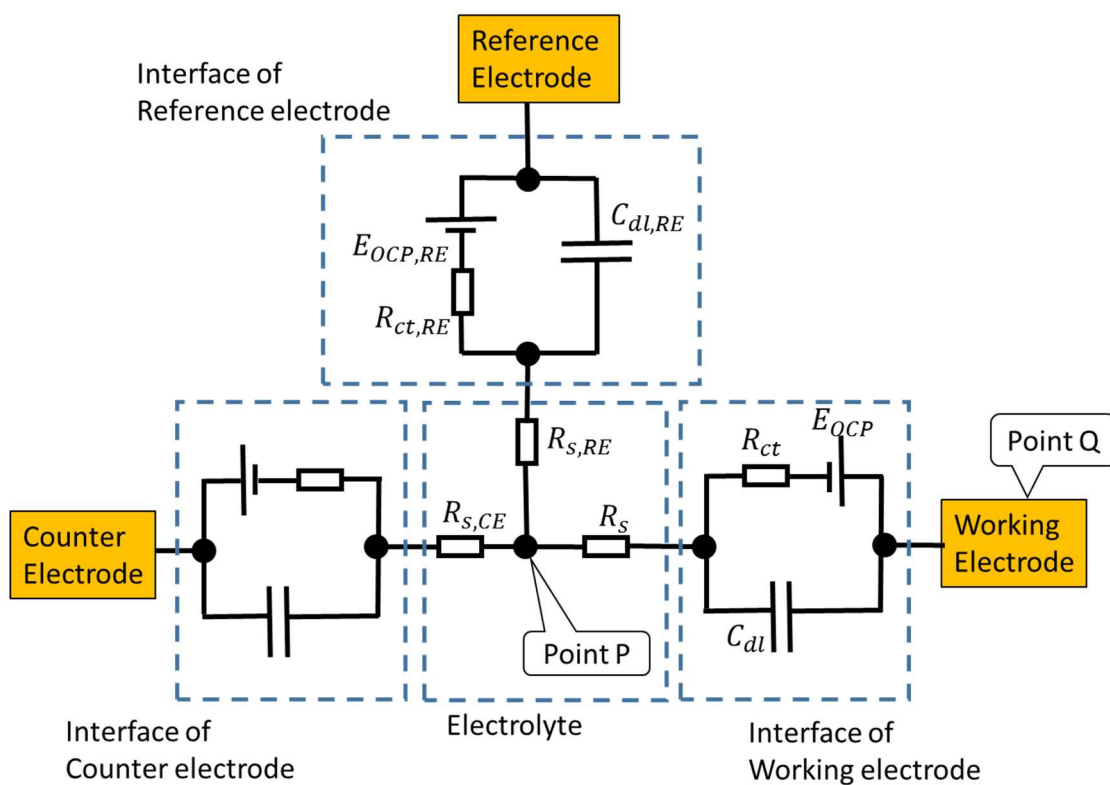


Fig. 2-11 Schematic diagram of equivalent circuit in cell of three-electrode system⁵⁾.

Fig. 2-11 は電流を流していない状態でのセル内の各部分の電位や、電流を流したときにそれらがどう変化するかを記述する等価回路である。等価回路とは測定対象の物理現象や実態に対し、抵抗やコンデンサなどの素子からなる電気回路を想定した回路モデルのことを言う。この等価回路は、測定対象の物理現象を正しくとらえたものかという妥当性に関して議論するものであり、その可能性は無限にあるということをあらかじめ述べておく。特に、材質が多孔質であったり配列がランダムであったりする不均一な要素があるほど、その解釈は難しいものとなる。

「電子伝導体（電極）とイオン伝導体（電解液）の界面」である電極表面は3電極式システムでは3か所ある。一般に相界面では電流が流れていない状態においてもなんらかの電位差が生じる。等価回路中では、3か所の相界面の位置にはそれぞれこの電位差を開回路電位 E_{OCP} として電圧源（電池の記号）を置いている。この界面を電流が横切るときには電気化学反応が進行する必要がある、その駆動力として電位差が必要となる。その結果、相界面の電位差は電流値に応じて E_{OCP} からずれるが、 E_{OCP} からの変化分は電流値が微小であれば電流に比例すると考えることができ、その比例定数を電荷移動抵抗 R_{ct} とする。これは、電気化学反応の起こりにくさを抵抗値として表現しており E_{OCP} と R_{ct} にかかる電圧の合計が電極内部と電解液内部の電位の差（電極電位）を表す。

このように、電流が流れていない場合も含めて、界面にはなんらかの電位差があるが、その電位差を維持している実体として、界面の両側（電極側と電解液側）にはそれぞれ反対の電荷の薄い層（正電荷と負電荷が対向するように）が存在しており、それを電気二重層と呼ぶ。電気二重層にたまっている電荷が増減する際には外部に電流が流れ、その挙動はコンデンサと同等であれうため、等価回路上では電気二重層容量 C_{dl} と表現する。

電解液中の電流はイオン電流であるが、その駆動力としても電位差が必要である。すなわち、電解液は抵抗体の一種とみなされ、それを表現したものが溶液抵抗 R_s である。この値は電解液のイオン電導度とセルの形状によって決まる。また、P点から対局、または参照極までの溶液抵抗はインピーダンス測定結果に含まれない。溶液抵抗の影響を極力小さくしたい場合は、P点をより作用極に近づける等の工夫がされることが好ましい。本研究では、電極間距離を一定に保つことなるべく溶液抵抗の影響を小さく工夫した。

本研究で使用した電気化学インピーダンス測定装置は、Biologic社 SP-150を用いて、電気化学インピーダンスの測定、およびそのナイキスト線図の解析を行った。

第2章の参考文献

- 1) 渡邊俊哉, 「走査電子顕微鏡の原理と応用(観察、分析)」 精密工学会誌, **77**, 11, p.1021–1026, (2011).
- 2) A. Bando, “Principle and Application of Energy Dispersive Micro X-ray Fluorescence Analyzer” *Journal of Surface Analysis*, **26**, 1, p.34–40, (2019).
- 3) 白石壮志, 「電気化学—そこを知りたい、議論したい. キャパシタ容量の比較に関する問題」 *Electrochemistry*, **72**, 8, p.598–600(2004).
- 4) 杉本渉, 白石壮志, 「電気化学キャパシタの測定」 *Electrochemistry*, **76**, 1, p.74–79, (2008).
- 5) 城間純, 桑畑進, 松本一, 「電気化学インピーダンス」 化学同人, (2019).
- 6) 板垣昌幸, 「電気化学インピーダンス法」 丸善株式会社, (2008).
- 7) B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, “Physical interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices” *J. Phys. Chem. C*, **122**, 1, p.194–206, (2018).

第3章

活性炭担持金属繊維シート電極の物性

はじめに

電気二重層キャパシタ（以下、EDLC）に代表される電気化学キャパシタは、非常用電源や補助電源、高出力小型電源など、様々な工業製品に応用されている。EDLCは、充放電時に電気化学反応を伴わず電極と電解質との間に形成される電気二重層での静電的な電荷分離を利用するため、原理的に急速かつ大電流での充放電を行うことができ、長寿命であるという特徴を持つ。EDLCは、電極、電解液、セパレーターの3つの部品に大別することができ、課題であるエネルギー密度を高めるために電極と電解液の研究が盛んに行われている。EDLCの電気容量は、主に電極活物質の実表面積により決定される。電極層は、主に電気二重層を形成する活物質、導電網を構築するための導電助剤、そしてそれらをつなぎとめるバインダーで構築される。その電極層は、電極層とタブリード間に電流を流すための通り道である集電体に担持される。電極層材料の観点では、活物質に対して、活性炭の細孔径に関する研究¹⁻²⁾が行われ、導電助剤に対しては、グラフェン³⁻⁷⁾、カーボンナノチューブ⁸⁻¹³⁾に関する研究結果が報告されている。導電助剤も活物質として使用し、従来のEDLCよりも性能がよいスーパーキャパシタとして報告されている例もある¹⁴⁻¹⁶⁾。活物質同様、電解液の研究も盛んに行われている。電解液はEDLCの動作電圧や溶液中の抵抗制御に大きな役割を果たす。例えば、動作電圧範囲を広げるために有機溶媒¹⁷⁾あるいは、ゲル電解質¹⁸⁻²³⁾の利用がなされている。

一方、活物質や電解質と比較して、集電体については研究例が少ない。大抵の場合は、アルミニウムやステンレスの箔が集電体として用いられている²⁴⁾。しかし、充放電特性を向上させるために金属フォーム（発泡金属）が利用されることもある。例えば、ニッケルフォームは携帯機器用のニッケル水素電池の集電体として製造されている²⁵⁻²⁷⁾。三次元(3D)ニッケルフォーム構造においては、平板状基板と比較して、基板の有効表面積が増加するので、電解質のイオン拡散と基板の相互作用が改善される。また、ニッケルフォームは、効率的な電子の収集のためのネットワークと、イオン拡散のための優れたチャネルを提供する。さらに、ニッケルフォームは、多くの液体電解質に対して化学的に安定であるため、優れた集電体と考えられている²⁷⁻²⁸⁾。また、EDLCの高速放電能を高める目的で、ニッケルクロム合金フォーム集電体が検討された²⁸⁾。さらに、アルミニウムが高い電気伝導度、低い質量密度、高電圧下での高い安定性を持ち、資源埋蔵量が豊富であることから、近年、多孔質

アルミニウム²⁹⁾あるいはアルミニウムフォーム集電体³⁰⁻³¹⁾が開発され、良好なレート特性と高い充放電サイクル特性を示すことが報告されている。

本研究では、金属をメッキする工程がなく、簡便に金属多孔質集電体を作製する手法を開発した。具体的には、ステンレス繊維の不織布を作製し、繊維間を接合することにより、ステンレス繊維シートを得ることができた。そして、EDLCの集電体として利用した場合、ステンレス板を集電体にもつEDLCと比較して優れたキャパシタ特性を示したので報告する。

電気二重層キャパシタ電極の構造

電気二重層キャパシタ電極の一般的な電極構造を Fig. 3-1 に示す。

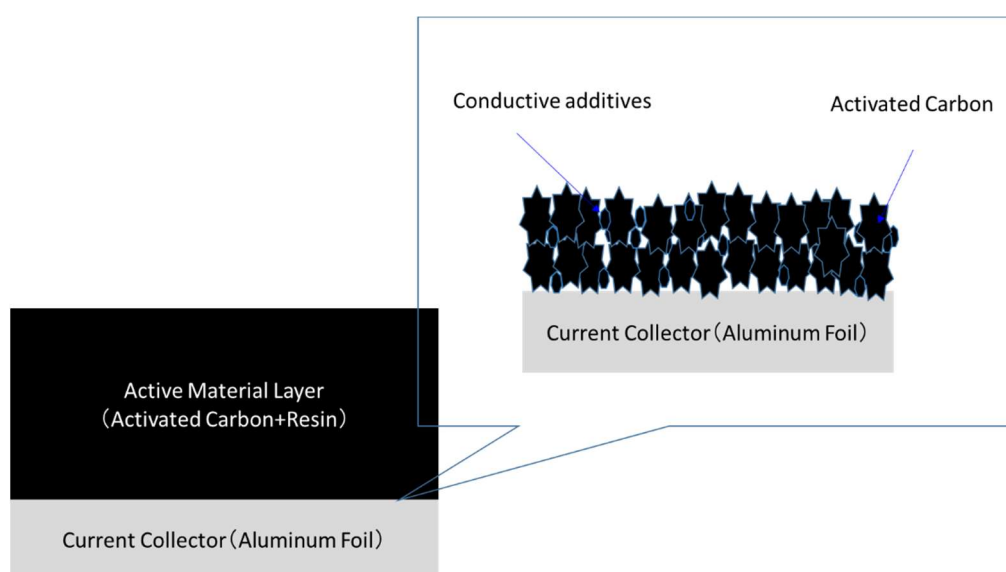


Fig. 3-1 Schematic diagram of cross section of conventional electric double layer capacitors electrode.

電気二重層キャパシタ電極はバルクのアルミニウムの上に活性炭が積層された構造をしている。バルクのアルミニウムは集電体としての働きがあり、箔状のものがよく用いられる。その理由として、活物質表面に作られる電気二重層の電子が大量に移動するために必要な電気抵抗の低さ、製品重量を軽くするための軽量性、有機電解液に対する変質を防止するための化学的安定性が挙げられる。

前述のように集電体に求められる特性に対し、ステンレス繊維シートは3次元的な構造を持っているため、集電体として機能させた場合に従来よりも性能が向上できる可能性がある。そこで、本章では、ステンレス繊維シートを集電体として用いた電気二重層キャパシタ電極を作製し、その電気化学的特性を評価すると同時に、電気化学インピーダンスによる抵抗成分の解析を行った。

3-1. 電極の観察

3-1-1. ステンレス繊維シートの観察

Fig. 3-2 に、ステンレス繊維シートの低倍率(a)及び高倍率 SEM 像(b)を示す。SEM 像が示すように、集電体は繊維の絡みに基づいた 3 次元構造をもつ。ステンレス繊維の平均径 ($8.0\ \mu\text{m}$)、平均長 ($3.0\ \text{mm}$)、密度 ($7.98\ \text{g/cm}^3$)³²⁾ および坪量 ($3.0 \times 10^{-2}\ \text{g/cm}^2$) を用いて、見かけの面積 $1\ \text{cm}^2$ に対する SUS 繊維シートの実表面積を計算すると、 $19\ \text{cm}^2$ となった。また、ステンレス繊維シートのシート抵抗は $1.5 \times 10^{-1}\ \Omega/\text{sq}$ であり、低い値が得られたが、これは Fig. 3-2d からわかるように、繊維同士は焼結により接合されていることに起因する。

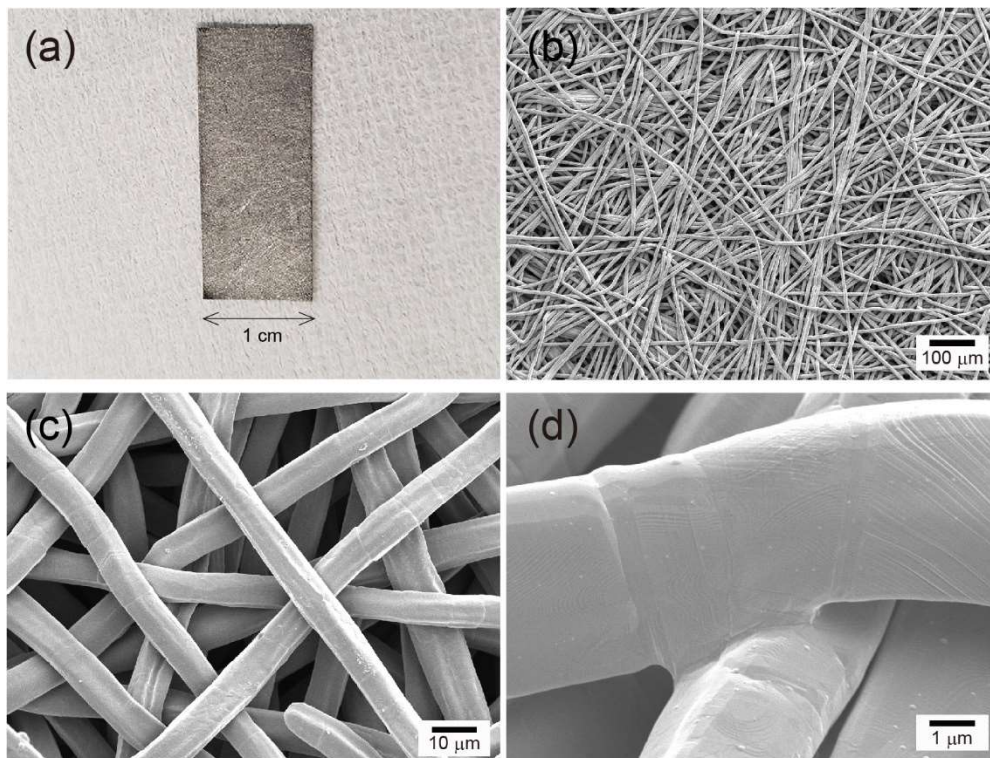


Fig. 3-2 (a) Photograph, (b) low-magnification SEM image, (c) high-magnification SEM image, and (d) enlarged view of the fiber junction of a SUS fiber sheet.

3-1-2. 活性炭担持ステンレス繊維シート電極の観察

活性炭担持ステンレス繊維シート電極の作製は、2章の2-3のとおりに行い、電極を得た。作製した活性炭担持ステンレス繊維シート電極のSEM観察結果をFig. 3-3に示す。Fig. 3-3aの表面SEM画像から、集電体表面形状が平面でなく凹凸があり、従来の構造よりも複雑な3次元構造になっていることがわかった。また、ステンレス繊維の表面に活性炭が担持されていることが確認され、活性炭はシート表面にあるステンレス繊維上のみならず、シート内部にも存在するステンレス繊維の表面にも活性炭が担持されていることがわかった。前述の一般的な電気二重層キャパシタ電極と異なり、活性炭と集電体とが近接して配置されている様子が観察された。活性炭担持ステンレス繊維シート電極の断面観察は、電極をエポキシ樹脂で包埋、硬化させ、断面化した。Arガスによるイオンミリングにより表面を研磨し、SEM観察を行った。Fig. 3-3bの画像中に白い略円形状をしているものがステンレス繊維の断面である。ステンレスは周囲の樹脂、活性炭よりも原子量が大きく、他の材料よりも白くコントラストがつきやすい。その周囲に付着している不定形の粒子が活性炭である。ステンレス繊維の下部には、繊維の両外側を起点に下部に向かって収束していく線がみられているが、これは断面観察時に用いたArビームが、電極に含浸されたエポキシ樹脂の表面を削った加工痕である。エポキシ樹脂と比較的原子量が近い活性炭が、同じコントラストで見えている。断面のSEM画像からも、表面のSEM画像と同様、内部のステンレス繊維表面にも活性炭粒子が付着していることが観察された。

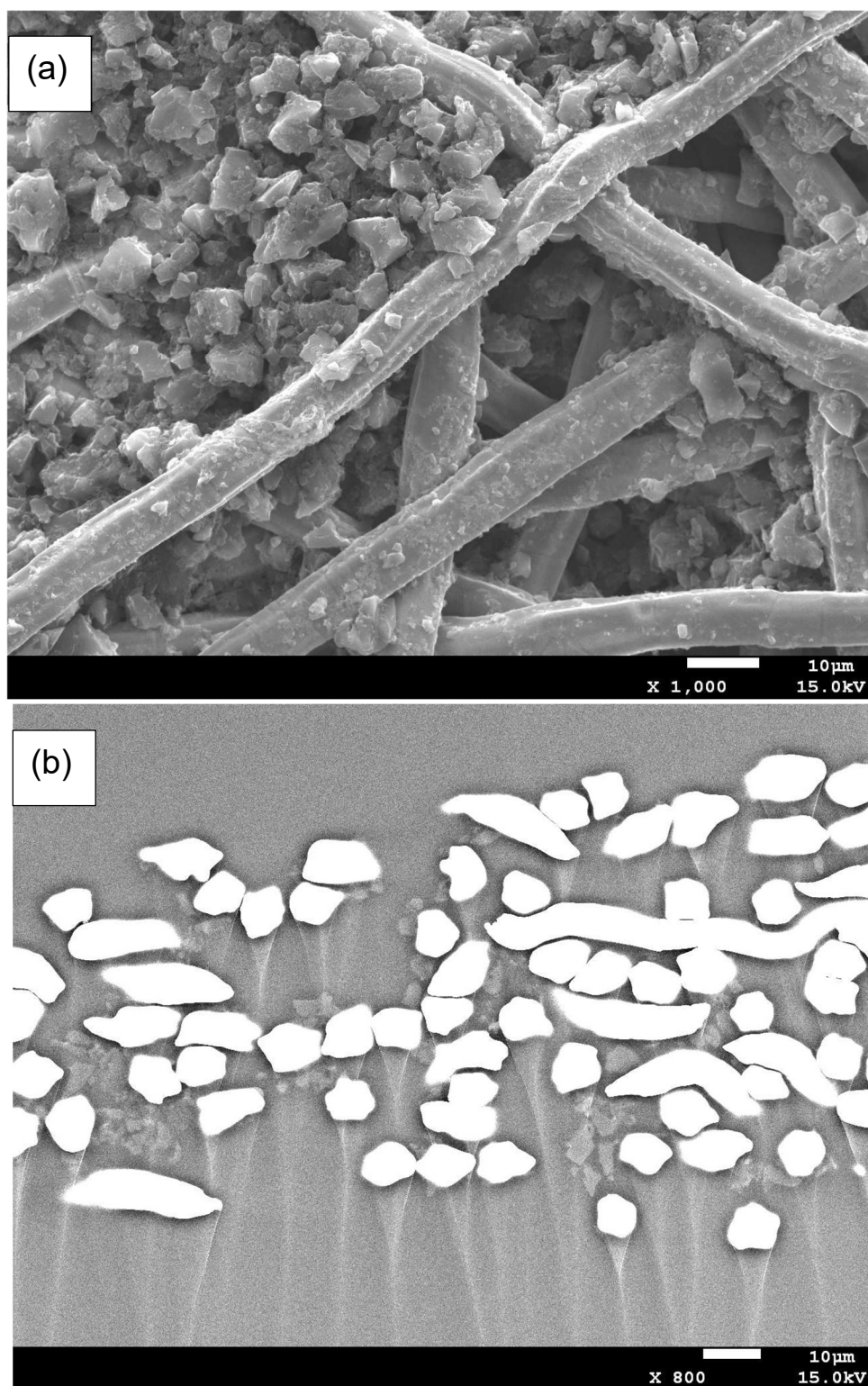


Fig. 3-3 SEM images of EDLC electrode comprising stainless-steel fiber sheet and activated carbon. (a) Surface (b) Cross section.

3-2. 活性炭担持ステンレス繊維シート電極の電気化学特性

3-2-1. サイクリックボルタンメトリー

測定時に用いた電解セルの概略図を Fig. 3-4 に示す。

Reference Electrode

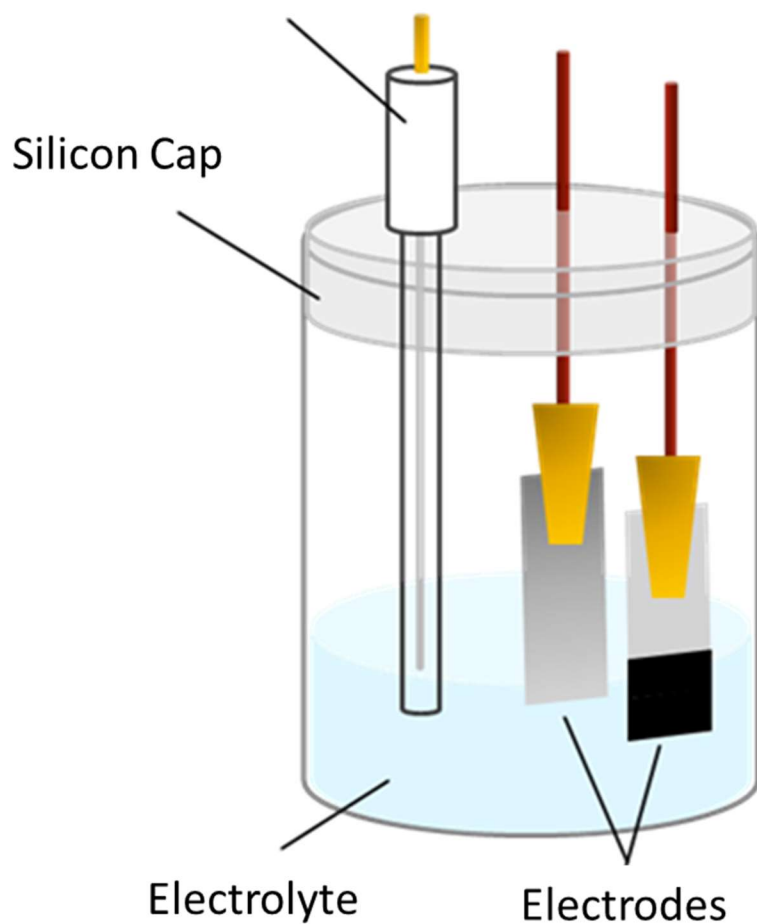


Fig. 3-4 Schematic diagram of three electrode measurement system.

3電極式セルの動作電極に、活性炭担持ステンレス繊維シート電極 (capacitor electrode F) を、対極に白金板を、参照電極に Ag/AgCl 電極を用いた。電解液は、電解質であるテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート を炭酸プロピレンに溶解し、電解質濃度 0.1 M の非水系電解液を用意した。掃引範囲は -0.3 V ~ 1.0 V、掃引速度は 20 mV/s とした。得られたサイクリックボルタモグラムを Fig. 3-5 に示す。

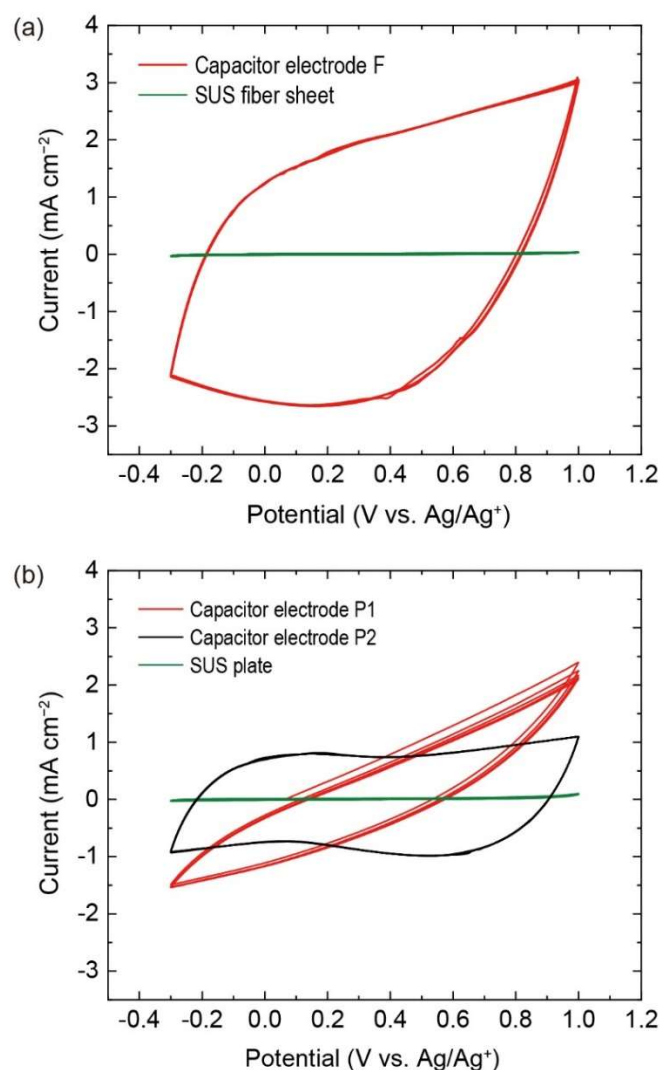


Fig. 3-5. (a) Repeated cyclic voltammograms of capacitor electrode F and SUS fiber sheet. (b) Repeated cyclic voltammograms of capacitor electrode P1, capacitor electrode P2, and SUS plate. Electrolyte: PC containing 0.1 M TEABF₄. Sweep rate: 20 mV s⁻¹. Number of potential sweeps: 5.

Fig. 3-5a に capacitor electrode F (赤実線) およびステンレス繊維シート (SUS fiber sheet, 緑実線) の繰り返しサイクリックボルタンモグラムの示す。支持電解質の濃度は 0.1 M であり、capacitor electrode F の活性炭担持量は、 1.3×10^{-3} g である。活性炭を担持していない SUS fiber sheet のサイクリックボルタンモグラムにおいては、測定電位範囲内においては、ほとんど電流が流れず、集電体として利用できることがわかる。これに対して、capacitor electrode F のボルタンモグラムでは、二重層容量に基づく大きな電流が流れた。しかし、その波形は理想的な矩形波ではなく、ひずみが生じている。これは、支持電解質の濃度が低く、用いた掃引速度の条件下では、イオンの拡散が律速しているために、充放電に対してイオンが電極に容易にアクセスできなかったためと考えられる。

図 3-5b には、活性炭担持ステンレス板電極 (capacitor electrode P, 赤実線) およびステンレス板 (SUS plate, 緑実線) の繰り返しサイクリックボルタンモグラムの示す。支持電解質の濃度は、上記と同じである。また、活性炭の担持量を変え、活性炭の担持量 m を 1.3×10^{-3} g および 7.4×10^{-4} g とした電極をそれぞれ capacitor electrode P1 および P2 とする。capacitor electrode P1 のボルタンモグラムは、活性炭の担持量が同じ capacitor electrode F のそれと比較して、応答電流が小さく、斜めの紡錘型になってしまっている。これは、充放電電流がイオン拡散によって著しく律速されていることを示す。また、掃引を繰り返すごとに、電流値が少しずつ減少した。これは、充放電の間に起こる活性炭層の体積変化によって、剥落や剥がれが生じたことを示す。すなわち、SUS plate に比較的厚い活性炭層を塗布した場合、集電体と活性炭層の間の強固な接触を形成するのが困難であることと、イオン拡散を含む良好な伝導パスが形成されていないことを示す。これに対して、活性炭混合ペーストを SUS 繊維シートの細孔に充填すると、活性炭混合ペーストが三次元 (3D) 集電体にしっかりと保持され、単位面積当たりの活性炭混合量が増加することになる。また、3次元構造が良好な導電路を形成している³¹⁾。これらは、SUS 繊維シート集電体の長所であり、図 3-5a の良好な電流応答をもたらしたものと考えられる。この解釈を支持するように、capacitor electrode P2 は、波形が矩形波に近づき、応答電流がやや増加した。このことは、活性炭層の担持量を減少させることによって、活性炭層の保持を強固にし、イオン拡散を容易にすればキャパシタ特性が改善されることを示している。しかし、活性炭層の担持量が少ないために、その特性は capacitor electrode F よりも劣る。capacitor electrodes の単電極比容量 C_m は、電位 E に対するカソード電流 $I(E)$ をアノード電位限界 E_a からカソード電位限界 E_c まで積分し、式(1)に従って掃引速度(v)、活性炭の担持量(m)、および掃引電位範囲 (E_a-E_c)で除算することにより、ボルタモグラムから推定した³³⁾。

$$C_m = \frac{1}{mv(E_a-E_c)} \int_{E_c}^{E_a} I(E)dE \quad (1)$$

Fig. 3-5a および Fig. 3-5b から見積もられた capacitor electrodes F, P1, and P2 の静電容量

値はそれぞれ 74, 22 および 50 F g^{-1} であった。この見積では、 E_c と E_a をそれぞれ -0.3 V と 1.0 V とした。

そこで次に、支持電解質の濃度を上げ、capacitor electrode F のサイクリックボルタンメトリーを行った。

Fig. 3-6 に、支持電解質の濃度が 0.5 および 1.0 M の条件下で測定された capacitor electrode F の繰り返しサイクリックボルタンモグラムを示す。比較のために、Fig. 3-5 の capacitor electrode F のボルタンモグラムを再掲した。

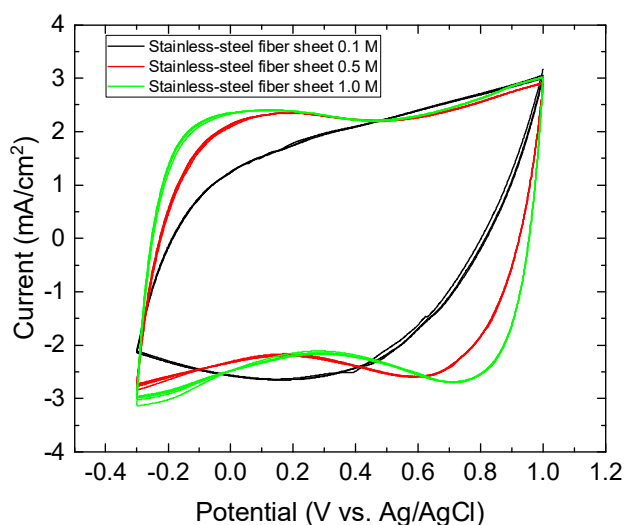


Fig. 3-6 Repeated cyclic voltammograms of capacitor electrode F measured in PC containing 0.1, 0.5, and 1.0 M TEABF₄. Sweep rate: 20 mV s^{-1} . Number of potential sweeps: 5.

ボルタンモグラムは、より矩形の形に近づいたが、これは支持電解質濃度を増加させることによってイオンが電極に容易にアクセスできることになったことを示す。そのことに加えて、ボルタンモグラムは、バタフライの形となった。電流は、電流が最小となる電位（おおよそ $0.3 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ ）から正負の両方の側で増加した。EDLC のボルタンモグラムがバタフライ型となる理由については 2 つの考え方が提唱されている。1 つの説明では、電流のくぼみに相当する電位は point of zero charge (pzc) であり、pzc よりも正の電位ではアニオンの吸着による充放電、pzc よりも負の電位ではカチオンの吸着による充放電が進行する。そして、充放電に関与するイオン種が異なると、ヘルムホルツ層の構造が変わるので静電容量が変わり、pzc を境にボルタンモグラムの形が変わるといえるものである。

もう一つの説明では、電極側の空間電荷層が電位に依存して変化するというものである。しかしそのような半導体的な挙動は、本研究で用いている活性炭においては、電荷キャリア密度が電解液側のイオンキャリア密度に比べて十分大きいためには当てはまらない。

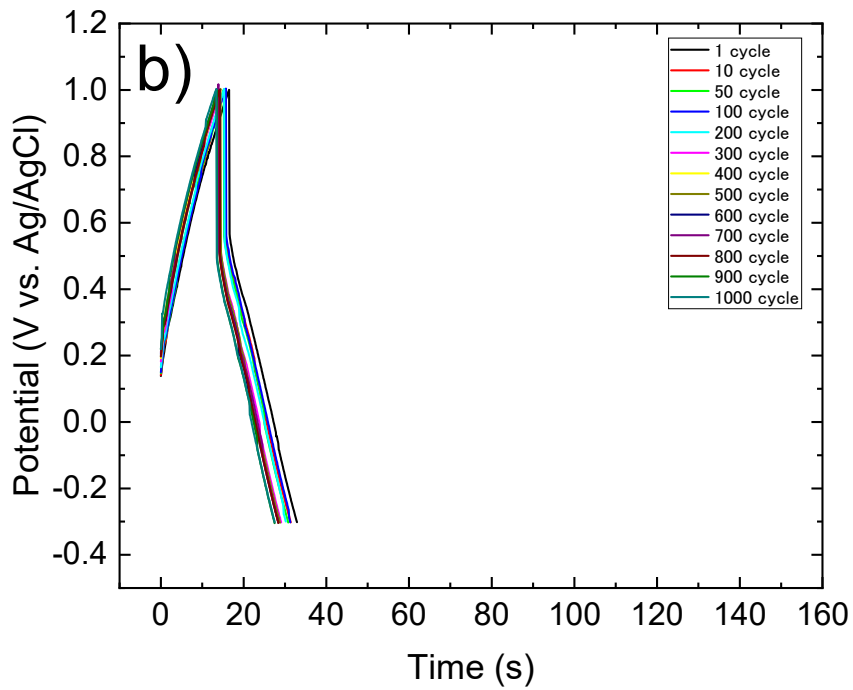
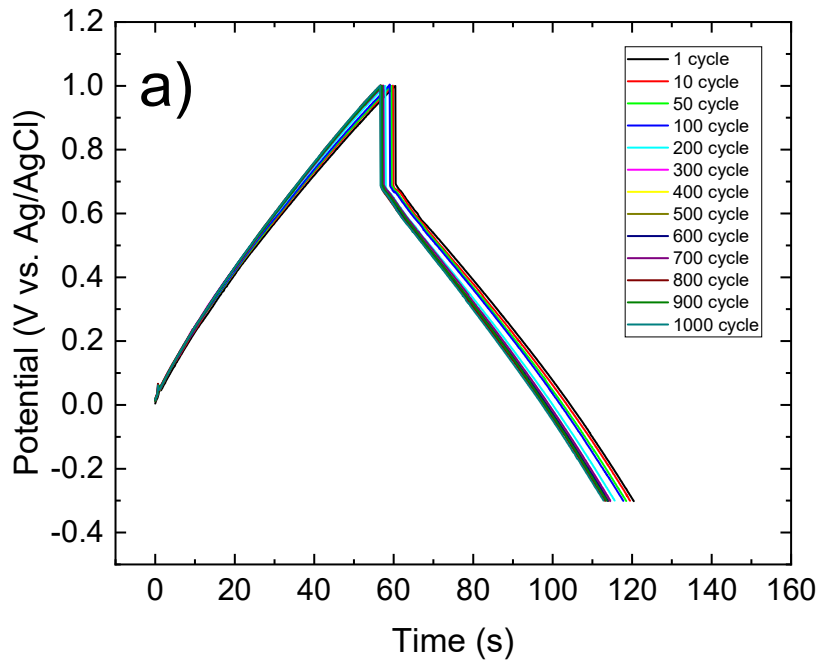
よって、Fig. 3-6 のバタフライ型のボルタンモグラム形状は、前者のモデルで説明できると考えられる。このことはまた、capacitor electrode F は、アニオンもカチオンも輸送できる細孔構造をもつことを示している³⁴⁾。上述と同様にして、支持電解質濃度 0.5 および 1.0 M 下での capacitor electrode F の C_m の値を算出した。その結果、前者および後者の場合で 83 および 90 F/g となり、支持電解質濃度が高いほどイオン拡散の問題が改善されることが示された。

3-2-2. 定電流充放電試験

Capacitor electrodes の容量特性を明確化するために、定電流充放電試験を行った。定電流充放電試験は Fig. 3-4 と同様のセル、電極、電解液を用いた。支持電解質濃度 0.1 M および電流密度 2.0 mA/cm² の条件で測定された capacitor electrodes F および P2 の充放電曲線、すなわち、電位(*E*)-時間(*t*)応答を示すグラフを Fig. 3-7 に示す。充放電回数は 1000 回とした。3-2-1 で説明した理由により、項の実験では、capacitor electrode P1 ではなく、より特性の良い capacitor electrode P2 を用いた。いずれの充放電曲線も三角波の形態をもつ典型的なキャパシタ挙動を示し、可逆的な充放電が生じていることがわかる。充放電の切り替わりの時間において、いずれの capacitor electrodes においても *IR* drop が発生しており、特に capacitor electrode P2 において著しい。後に詳細に述べるように、capacitor electrode P2 においては、電気二重層のチャージングプロセスが容量成分によって支配されるのではなく、イオン拡散によって制限される。このことがより大きな *IR* drop につながったものと考えられる。*C_m* の値は Fig. 3-7 の電圧-時間応答図から式(2)に従って計算された³⁵⁻³⁷⁾。

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (2)$$

ここで、*I* は放電電流、 Δt は放電時間そして ΔV は放電過程における電位降下量である。その結果、Capacitor electrodes F および P2 の初期の *C_m* の値として、95 および 51 F/g の値が得られた。Capacitor electrode F の場合、そのサイクリックボルタンモグラムにはひずみがやや観察されたために (Fig.3-5a)、Fig.3-7 から算出された容量の値は Fig.3-5a から算出された容量とはやや異なった。Fig.3-7c および Fig.3-7d に、それぞれ支持電解質濃度 ([TEABF₄]) 0.5 および 1.0 M での *E-t* 応答を示す。支持電解質濃度を増加させるにしたがって、*IR* ドロップが減少し、電解液のバルク抵抗が減少することがわかる。[TEABF₄] = 0.5 および 1.0 M に対応する capacitor electrodes F の初期の *C_m* の値は、それぞれ 97 および 99 F/g であった。



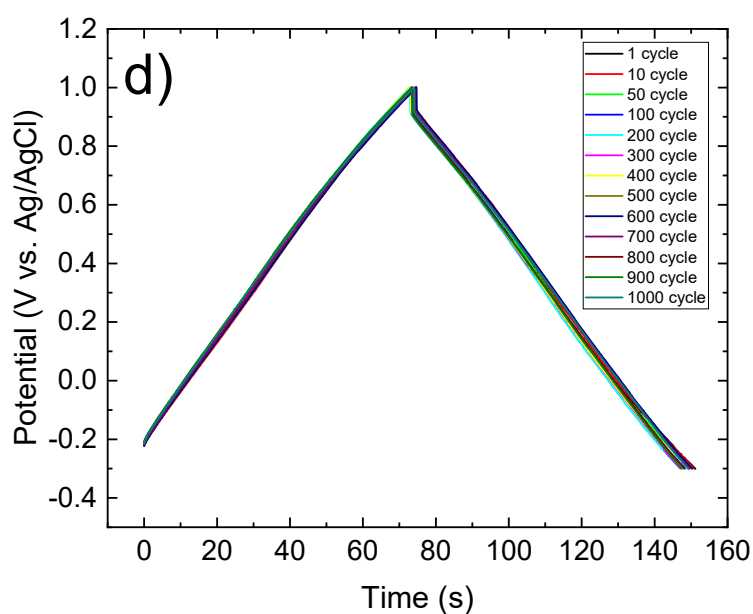
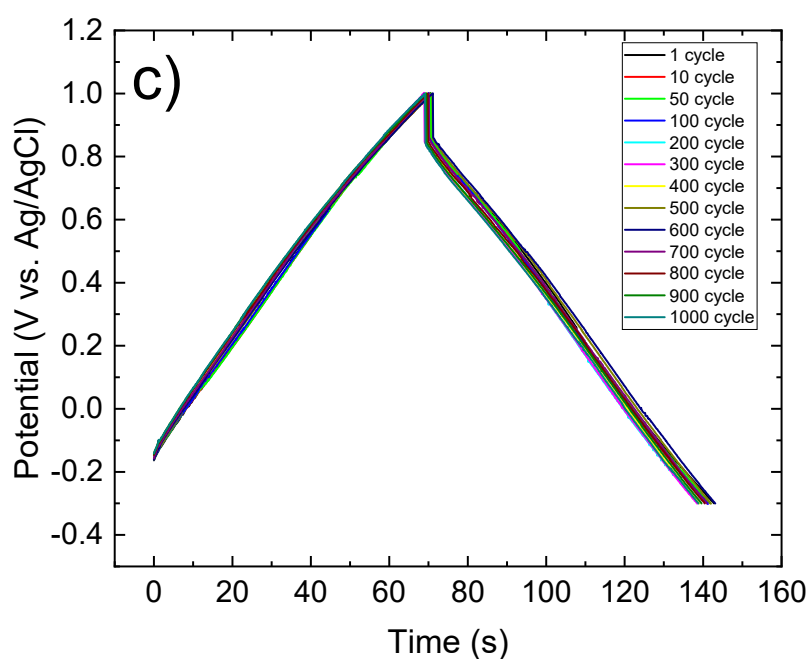


Fig. 3-7 Constant current density charge/discharge test (potential E -time t curves) for capacitor electrode F measured in PC containing 0.1 (a), 0.5 (c), and 1.0 M (d) TEABF₄. For comparison, the E - t curves of capacitor electrode P2 measured in PC containing 0.1 M TEABF₄ is also included (b). Charge and discharge current density: 2.0 mA cm⁻².

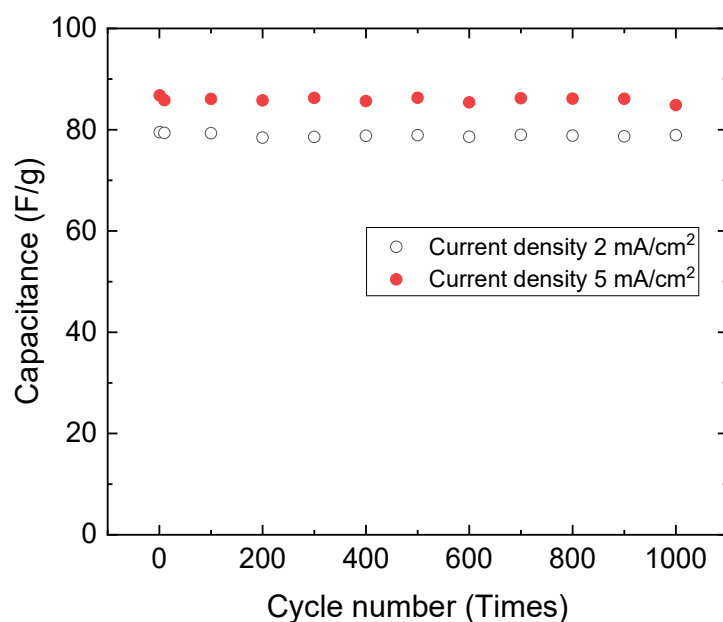
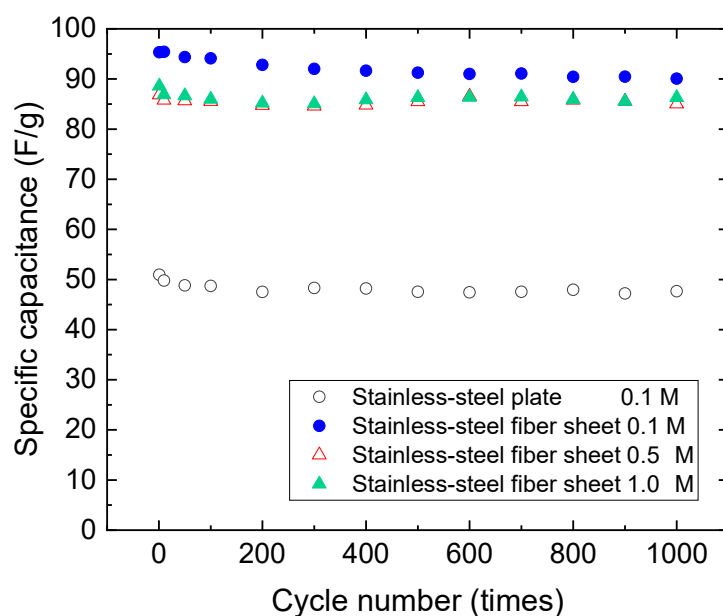


Fig. 3-8 (a) Dependence of C_m on charge/discharge cycle number for capacitor electrode F measured in PC containing 0.1, 0.5, and 1.0 M TEABF₄. The current density was 2.0 mA cm⁻². For comparison, the C_m values of capacitor electrode P2 measured in PC containing 0.1 M TEABF₄ is also included. (b) Dependence of C_m on cycle number for capacitor electrode F measured in PC containing 0.5 M TEABF₄. The current densities were 2.0 and 5.0 mA cm⁻².

Fig. 3-8b に、capacitor electrodes の cycle-life performance の結果を示す。いずれの electrodes も良好な capacity retention 特性を示した。Capacitor electrode P2 に対する 1000 サイクル後の容量減衰率は 6.4%であった。一方、capacitor electrode F では、 $[\text{TEABF}_4] = 0.1, 0.5$ および 1.0 M において、容量減衰率は 5.5, 1.8 および 2.3%となり、繊維シートタイプの集電体は極めて高い耐久能をもつことが示された。

Fig. 3-8b に capacitor electrode F に対して、 0.5 M 支持電解質条件下で得られた C_m の放電電流レート依存性を示す。電流密度 5 mA/cm^2 においては、capacitor electrode は 2 mA/cm^2 での容量の 90%を利用する効率を示した。この結果は、繊維シートタイプの集電体が、優れた電流収集能をもつことを示すものである。また、放電電流 5 mA/cm^2 のときの容量減衰率は 2.2%であり、比較的高い高レートの電流においても、高い耐久性をもつことが示された。これらの結果は繊維シートタイプの集電体の優れた集電能力を示すものである。

3-2-3. 電気化学インピーダンスの測定

前述のサイクリックボルタメトリーや定電流充放電試験では、ステンレス繊維シートを用いた場合に比容量が大きく向上することが確認された。電気化学インピーダンスは前章で述べたとおり、電極の抵抗成分や電荷移動抵抗などの成分に分解して解析することができる。電気化学インピーダンスの測定系は、Fig. 3-4 を踏襲した。各材料を配置後、窒素ガスを40分間パージさせ、液内の酸素影響を除去した。測定時は窒素の気泡が電極を動かさないように、電解液表面に窒素ガス配管を設置しながら測定を行うことで、セル内に大気成分が流入しないようにしながら測定を行った。電圧の振幅は5 mV、印加した周波数は10 mHz~10 kHz、測定開始時の電位は開放回路に対し0 Vとした。

Capacitor electrodes の特性を詳細に検討する目的で、電極の抵抗と容量を区別できる電気化学インピーダンス測定を行った。電解質濃度 0.1 M の電解液を用い、Capacitor electrodes F と P2 の複素インピーダンスの実部 Z_{re} の関数として表した虚部 $-Z_{im}$ のナイキスト線図を Fig. 3-9 に示す。Fig. 3-9b は Fig. 3-9a の拡大図である。Capacitor electrode F のプロットは、点 A と B の間の高周波における半円、点 B と C の間の中間周波数における非垂直線、そして点 C 以降の低周波数におけるほぼ垂直な線から成る。一方、capacitor electrode P2 のプロットにおいて、低周波における垂直線が見られなかった。この垂直線部分は、電極/電解液界面での電気二重層のチャージングプロセスにおいて、容量成分が支配的となることを示す。従って、点 B と C の間の領域がだらだらと続き垂直部分が観察されないのは、チャージングプロセスがイオン拡散によって制限されることを示している²⁶⁾。Mei らによれば、この領域が示す抵抗 R_{BC} は拡散層の抵抗に相当すると考えられている³⁸⁻⁴⁰⁾。半円の直径が示す抵抗 (Fig. 3-9b の抵抗 R_{AB}) に対しては、いくつかのモデルがあるが、その中には、電極のポーラス構造中の電解液の抵抗を表すという報告がある。この報告に従えば、capacitor electrode F の R_{AB} の値が、capacitor electrode P2 のそれよりも小さくなった要因については以下のことが考えられる。Capacitor electrode F の場合には、電極内部に金属繊維と活物質が作り出す微細分岐空間があり、短拡散経路を与えるような高速イオン輸送チャンネル形が成されると考えられる。そしてその結果、その空間のイオンの拡散抵抗が減少するものと推測される。そこでそのことを確認する目的で、Fig. 3-2b に示した capacitor electrode F の断面 SEM 観察画像について考察する。最も明るいコントラストの構造がステンレス繊維、その付近に位置しているやや暗いコントラストの粒子構造が電極活物質である。ステンレス繊維の周囲から下方に伸びている逆三角の構造が観察されるが、これは観察用試料の加工時に形成される凹凸が観測されているものと考えている。本試料は樹脂包埋後、アルゴンガスにより表面をエッチングして観察用試料を形成している。ステンレスと樹脂のエッチングレートが異なることにより、加工する際に凹凸形状が形成される。電極活物質は、繊維シートの内部にも侵入しており、繊維にまわりつくように担持されていた。従って、集電体である繊維との接触点が多いこと、および繊維と活物質の接点近傍において、高速イオン輸送を可能とするような微細分岐空間が形成されていることが確認された。

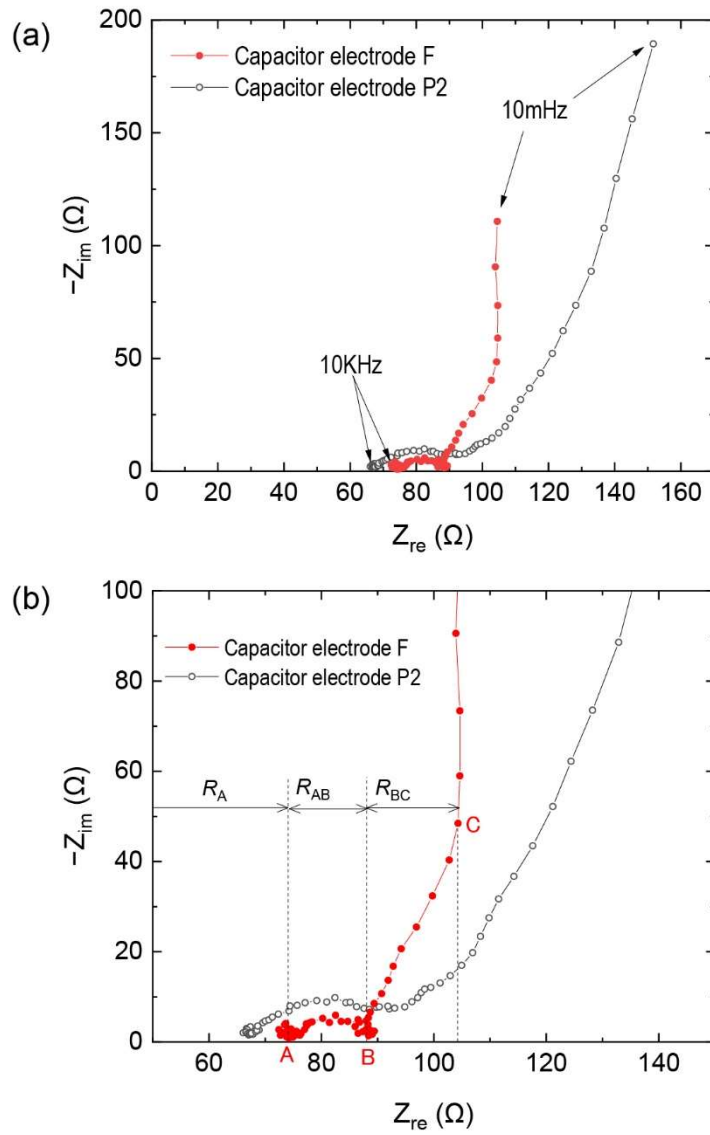


Fig. 3-9 Nyquist plots of capacitor electrodes F and P2 (a) and their magnified part (b). The measurements were performed in PC containing 0.1 M TEABF₄.

Fig. 3-10a に、支持電解質濃度を変えた時の capacitor electrode F の Nyquist plots を示す。支持電解質濃度を増加させると上記の高速イオン輸送の効果が顕著となり、イオンの拡散抵抗 R_{AB} が非常に減少するので、半円の直径が著しく小さくなったものと考えている。Fig. 3-10b において、原点から A 点までの距離によって示された capacitor electrode F の抵抗 R_A は、それに対応する capacitor electrode P2 よりもやや大きい。Fig. 3-10b からわかるように、capacitor electrode F において、支持電解質濃度を増加させると、 R_A が著しく低下したことを考慮すると、 R_A には電解液バルクの抵抗が含まれる。また、capacitor electrode F の R_A の値が capacitor electrode P2 のそれに比べて大きくなっているのは、(双方の電解システムにおいて電解液のバルク抵抗は等しいので) R_A の構成要素が電解液のバルク抵抗だけではないことを示している。おそらくは電極活物質の抵抗と電極活物質と集電体の間の接触抵抗が R_A に含まれていると考えられる(すなわち、 R_A は電解液のバルク抵抗、電極、そして電極と集電体の間の接触抵抗の和である³⁹⁻⁴³)。Fig. 3-2b に示されたように、capacitor electrode F の活性炭がより多くのポイントで集電体とコンタクトしているが、capacitor electrode P2 では、集電体が平板形態であるためコンタクトが少ない。従って前者の接触抵抗は相対的に小さいと思われる。一方、電極の抵抗は、電極活物質の担持量が多い capacitor electrode F のほうがより高いと考えられる。これらの要因を基にすると、後者の効果が前者のそれを上回ったために、capacitor electrode F の R_A の値は capacitor electrode P2 のそれと比較して幾分大きくなったものと解釈される。

次に、電解質イオンの拡散過程に注目するために、Fig. 3-10a のプロットから、 $-Z_{im}$ versus $Z_{re} - R_A$ のプロットを作成した (Fig. 3-10b)。支持電解質の濃度を増加させると、 R_A および R_{AB} の値が減少することはすでに述べた。支持電解質の濃度が 0.5 M と 1.0 M の場合には、それに加えて、点 B と C が重なり、ほとんど拡散抵抗 R_{BC} を示す領域が見られなくなった。これは、支持電解質の濃度が高いことに起因して、拡散層の厚さが薄くなったためである。Fig. 3-10c に半円部分を拡大した $-Z_{im}$ versus $Z_{re} - R_A$ のプロットを示す。支持電解質の濃度が増加するにつれて、半円の直径、すなわち R_{AB} の値が低下した。このことは、電極内部に形成された微細分岐空間内では、支持電解質濃度とともにイオンの拡散経路が短くなることを示している²⁶⁾。

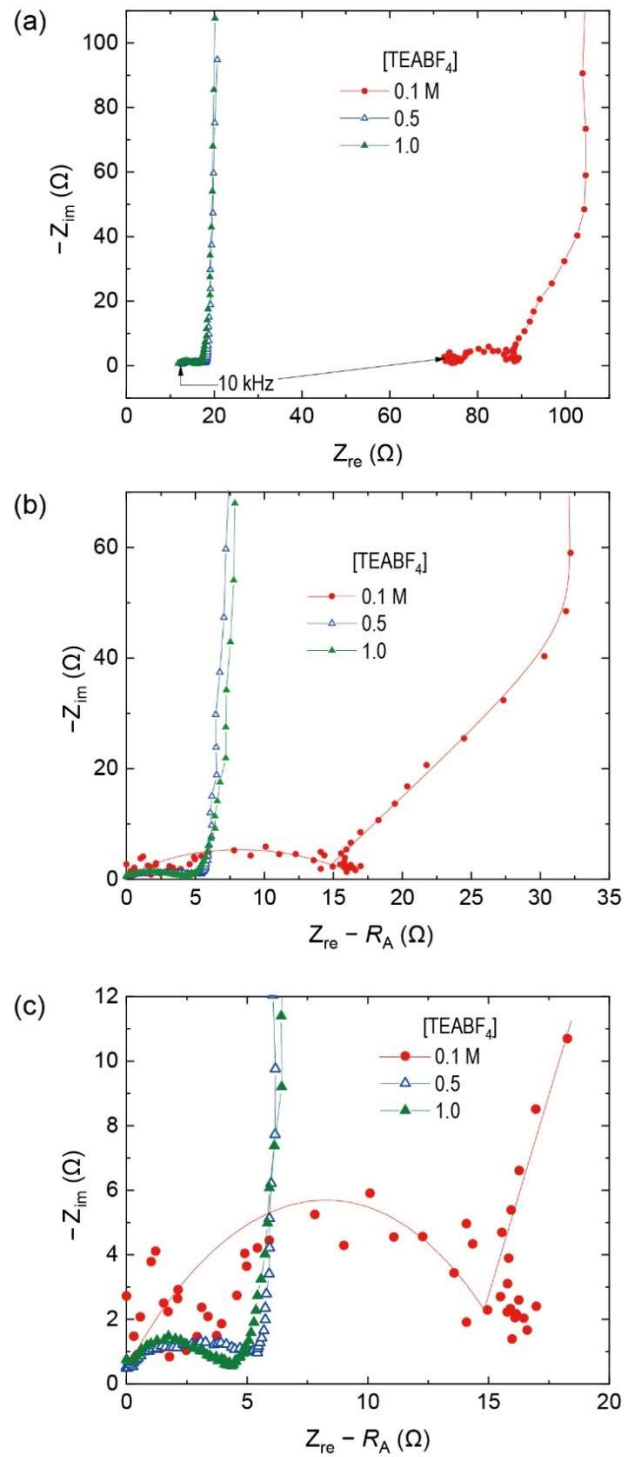


Fig. 3-10 (a) Nyquist plots for capacitor electrode F featuring electrolyte concentration of 0.1, 0.5, and 1.0 M. (b) Modified Nyquist plots $-Z_{im}$ versus $Z_{re} - R_A$ for the three cases. (c) Magnified figure of part b.

Table 3-1 に、capacitor electrodes F および P2 の、ac インピーダンス応答 (Fig. 3-9 および Fig. 3-10) から算出された R_A , R_{AB} および R_{BC} の値をまとめた。また、Fig. 3-7 から算出された内部抵抗 R と比容量 C_m の値も同時に示す。

Table 3-1 Capacitor performances of capacitor electrodes F and P2.

Electrode	[TEABF ₄] (M)	R_A (Ω)	R_{AB} (Ω)	R_{BC} (Ω)	R (Ω)	C_m (F g ⁻¹)
Capacitor electrode F	0.1	73.6	15.2	14.4	156	95
Capacitor electrode F	0.5	12.6	5.3	~0	70	97
Capacitor electrode F	1.0	11.8	4.3	~0	38	99
Capacitor electrode P2	0.1	66.7	26.4	>150	215	51

Capacitor electrode F は、[TEABF₄] = 0.5 および 1.0 M の条件下において、 R_A , R_{AB} , R_{BC} および R が著しく小さくなり、 C_m が比較的大きくなったが、その解釈は上述の通りである。なお、 R の値が R_A , R_{AB} および R_{BC} の和になっていない。以前の報告によれば、この差は活性炭のミクロポア内のイオンの拡散抵抗によるものとされており、それは IR drop の中でより大きな寄与をするとされている^{22,46,47}。以上の結果から、capacitor electrode F が capacitor electrode P2 より優れたパフォーマンスを示したのは、繊維状の集電体と電極活物質が形成する微細分岐空間の存在のためにイオン拡散距離が短くなったことと、集電体と活物質が多くのポイントでコンタクトし、接触抵抗が減少したためであることが示唆された。

第3章のまとめ

本章では、比較的簡便な手法により 3D 多孔質構造をもったステンレス繊維シートを開発し、この繊維シートを電気二重層キャパシタの集電体に適用した (3-1 項)。また、集電体の形状が電気化学的特性に与える影響に関し、得られた電極のサイクリックボルタンメトリー (3-2-1 項)、定電流充放電試験 (3-2-2 項) および交流インピーダンス測定 (3-2-3 講) を行った。その結果、同じ電極活物質を用いた場合、繊維シートを用いた電極は、平面状のステンレス板を用いた電極と比較して、性能劣化を起こすことなくより多くの電極活物質を担持することができ、また 2 倍の比容量を発現することが判明した。また、電気化学分析の結果、そのような良好なパフォーマンスは、繊維と活物質がより多くのポイントでコンタクトすることと、繊維と活物質がつくる空間において、イオンの短拡散距離が実現されることに起因することが示唆された。3D 構造を有する集電体はほかにも開発例があるが、ステンレス繊維シートはその作成の簡便性やローコストに特長がある。今後は、ステンレス繊維だけではなく、他の金属から成る繊維シートの開発を進める予定である。また、活物質自身が酸化還元応答を示すレドックスキャパシタに対しても繊維シートの集電体を適用することを検討中である。

この成果は、より効率的なエネルギーの蓄積方法に関する考え方に一石を投ずるものと考えており、体積エネルギー密度を向上させるためには集電体と活物質の距離を近くし、エネルギーを取り出すことが重要であることを示すものと考えている。集電体の構造はこれまであまり研究がなされてこなかった分野であるが、電気容量を飛躍的に向上させることができることを示唆するものであり、今後様々な研究が進むことを期待したい。

第3章の参考文献

- 1) M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, "High power electric layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons" *Carbon letters*, **1**, 3–4, p.117–128, (2001).
- 2) G. Pognon, T. Brousse, and D. Bélanger, "Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors" *Carbon*, **49**, 4, p.1340–1348, (2011).
- 3) J. R. Miller, R. A. Outlaw, B. C. Holloway, "Graphene electric double layer capacitor with ultra-high-power performance" *Electrochimica Acta*, **56**, 28, p.10443–10449, (2011).
- 4) M. Takeuchi, K. Koike, T. Murayama, A. Mogami, M. Okamura, "Electrochemical intercalation of tetraethylammonium tetrafluoroborate into KOH-treated carbon consisting of multi-graphene sheets for an electric double layer capacitor" *電気化学および工業物理化学*, **66**, 12, p.1311–1317, (1998).
- 5) X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen, "Graphene nanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors" *Electrochimica Acta*, **55**, 16, p.4812–4819, (2010).
- 6) Z. Bo, Z. Wen, H. Kim, G. Lu, K. Yu, J. Chen, "One-step fabrication and capacitive behavior of electrochemical double layer capacitor electrodes using vertically-oriented graphene directly grown on metal" *Carbon*, **50**, 12, p.4379–4387 (2012).
- 7) Y.-F. Huang, P.-F. Wu, M.-Q. Zhang, W.-H. Ruan, E. P. Giannelis, "Boron cross-linked graphene oxide/polyvinyl alcohol nanocomposite gel electrolyte for flexible solid-state electric double layer capacitor with high performance" *Electrochimica Acta*, **132**, p.103–111, (2014).
- 8) M.-J. Jung, E. Jeong, Y.-S. Lee, "The surface chemical properties of multi-walled carbon nanotubes modified by thermal fluorination for electric double-layer capacitor," *Appl. Surf. Sci.*, **347**, p.250–257 (2015).
- 9) C. Li, D. Wang, T. Liang, X. Wang, J. Wu, X. Hu, J. Liang, "Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by air: benefits for electric double layer capacitor" *Powder Technology* **142**, 1–2, p.175–179, (2004).
- 10) S. Shiraishi, H. Kurihara, K. Okabe, D. Hulicova, A. Oya, "Electric double layer capacitance of highly pure single-walled carbon nanotubes (HiPco™ buckytubes™) in propylene carbonate electrolytes" *Electrochemistry Communications*, **4**, p.593–598, (2002).
- 11) C. Li, D. Wang, T. Liang, X. Wang, L. Ji, "A study of activated carbon nanotubes as double-layer capacitors electrode materials" *Materials Letters*, **58**, 29, p.3774–3777, (2004).

- 12) S. Shiraishi, M. Kibe, T. Yokoyama, H. Kurihara, N. Patel, A. Oya, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, "Electric double layer capacitance of multi-walled carbon nanotubes and B-doping effect" *Phys. A*, **82**, p.585–591 (2006).
- 13) C.-W. Huang, C.-T. Hsieh, P.-L. Kuo, H. Teng, "Electric double layer capacitors based on a composite electrode of activated mesophase pitch and carbon nanotubes" *J. Mater. Chem.*, **22**, p.7314–7322, (2012).
- 14) O. Kimizuka, O. Tanaike, J. Yamashita, T. Hiraoka, D. N. Futaba, K. Hata, K. Machida, S. Suematsu, K. Tamamitsu, S. Saeki, Y. Yamada, H. Hatori, "Electrochemical doping of pure single-walled carbon nanotubes used as supercapacitor electrodes" *Carbon*, **46**, 14, p.1999–2001, (2008).
- 15) A. Izadi-Najafabadi, T. Yamada, D. N. Futaba, M. Yudasaka, H. Takagi, H. Hatori, S. Iijima, K. Hata, "High-power supercapacitor electrodes from single-walled carbon nanohorn/nanotube composite" *ACS Nano*, **5**, 2, p.811–819, (2011).
- 16) Y. Li, C. Chen, "Polyaniline/carbon nanotubes-decorated activated carbon fiber felt as high-performance, free-standing and flexible supercapacitor electrodes" *J. Mater. Sci.*, **52**, p.12348–12357, (2017).
- 17) T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada and K. Kurihira, "Electric double-layer capacitor using organic electrolyte" *Journal of Power Sources*, **60**, 2, p.239–247, (1996).
- 18) M. Ishikawa, M. Morita, M. Ihara, Y. Matsuda, "Electric double-layer capacitor composed of activated carbon fiber cloth electrodes and solid polymer electrolytes containing alkylammonium salts" *J. Electrochem. Soc.*, **141**, p.1730, (1994).
- 19) H. Wada, K. Yoshikawa, S. Nohara, N. Furukawa, H. Inoue, N. Sugoh, H. Iwasaki, C. Iwakura, "Electrochemical characteristics of new electric double layer capacitor with acidic polymer hydrogel electrolyte" *Journal of Power Sources*, **159**, 2, p.1464–1467, (2006).
- 20) S. Yamazaki, A. Takekawa, Y. Kaneko, J. Kadokawa, M. Yamagata, M. Ishikawa, "An acidic cellulose-chitin hybrid gel as novel electrolyte for an electric double layer capacitor" *Electrochemistry Communications*, **11**, 1, p.68–70, (2009).
- 21) S. T. Senthilkumar, R. Kalai Selvan, J. S. Melo, and C. Sanjeeviraja, "High performance solid-state electric double layer capacitor from redox mediated gel polymer electrolyte and renewable tamarind fruit shell derived porous carbon" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 21, p.10541–10550, (2013).
- 22) X. Liu, T. Osaka "Properties of electric double layer capacitors with various polymer gel electrolytes" *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 9, p.3066 (1997).
- 23) L.-Q. Fan, J. Zhong, J.-H. Wu, J.-M. Lin, Y.-F. Huang, "Improving the energy density of quasi-solid-state electric double-layer capacitors by introducing redox additives into gel

- polymer electrolytes" *J. Mater. Chem. A*, **2**, p.9011–9014, (2014).
- 24) J.-N. Nian, H. Teng, "Influence of the semiconducting properties of a current collector on the electric double layer formation on porous carbon" *J. Phys. Chem. B*, **109**, 20, p.10279–10284, (2005).
- 25) Q.Wang, J.-E. Moser, M. Gratzel, "Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells" *J. Phys. Chem. B*, **109**, 31, p.14945–14953, (2005).
- 26) B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, "Physical interpretations of Nyquist plots for EDLC electrodes and devices" *J. Phys. Chem. C*, **122**, 1, p.194–206, (2018).
- 27) F. García-Moreno, "Commercial applications of metal foams: Their properties and production" *Materials*, **9**, 22, p.85, (2016).
- 28) M. Yao, K. Okuno, T. Iwaki, M. Kato, S. Tanase, K. Emura, T. Sakai, "High-capacity electric double layer capacitor using three-dimensional porous current collector" *Electrochem. Solid State Lett.*, **10**, A245–A249, (2007).
- 29) H. Abe, M. Kubota, M. Nemoto, Y. Masuda, Y. Tanaka, H. Munakata, K. Kanamura, "High-capacity thick cathode with a porous aluminum current collector for lithium secondary batteries" *J. Power Sources*, **334**, 1, p.78–85, (2016).
- 30) N. Hirota, K. Okuno, M. Majima, A. Hosoe, S. Uchida, M. Ishikawa, "High-performance lithium-ion capacitor composed of electrodes with porous three-dimensional current collector and bis(fluorosulfonyl)imide-based ionic liquid electrolyte" *Electrochimica Acta* **276**, p.125–133, (2018).
- 31) H. Sakaida, K. Goto, K. Kimura, K. Okuno, J. Nishimura, A. Hosoe, "Aluminum-cermet–Aluminum porous metal with three-dimensional consecutive pores" *SEI Tech. Rev.* **84**, p.87–92, (2017).
- 32) K. Park, J. Park, H. Kwon, "Fabrication and characterization of Al-SUS316L composite materials manufactured by the spark plasma sintering process" *Mater. Sci. Eng. A*, **691**, p.8–15, (2017).
- 33) V. Srinivasan, J.W. Weidner, "Capacitance studies of cobalt oxide films formed via electrochemical precipitation" *J. Power Sources*, **108**, 1–2, p.15–20, (2002).
- 34) R. Kötz, M. Hahn, O. Barbieri, J.-C. Sauter, R. Gallay, "The electronic side of the double-layer: Impact on diagnostics and improvement of carbon double layer electrodes, Proceedings of The 13th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Dec 8-10, 2003, Deerfield Beach, USA.
- 35) C. Yuan, X. Zhang, B. Gao, J. Li, "Synthesis and electrochemical capacitance of mesoporous $\text{Co}(\text{OH})_2$ " *Mater. Chem. Phys.*, **101**, 1, p. 148–152, (2007).
- 36) W.-J. Zhou, D.-D. Zhao, M.-W. Xu, C.-L. Xu, H.-L. Li, "Effects of the electrodeposition

- potential and temperature on the electrochemical capacitance behavior of ordered mesoporous cobalt hydroxide films” *Electrochim. Acta*, **53**, 24, p. 7210–7219, (2008).
- 37) Z. Hu, L. Mo, X. Feng, J. Shi, Y. Wang, Y. Xie, “Synthesis and electrochemical capacitance of sheet-like cobalt hydroxide” *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 1, p.53–57, (2009).
- 38) B. Fang, L. Binder, “A modified activated carbon aerogel for high-energy storage in electric double layer capacitors” *J. Power Sources*, **163**, 1, p.616–622, (2006).
- 39) C.-L. Liu, W.-S. Dong, G.-P. Cao, J.-R. Song, L. Liu, Y.-S. Yang, “Influence of KOH followed by oxidation pretreatment on the electrochemical performance of phenolic based activated carbon fibers” *J. Electroanal. Chem.*, **611**, 1–2, p.225–231, (2007).
- 40) J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, M. Chesneau, “Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors” *J. Power Sources*, **101**, 1, p.109–116, (2001).
- 41) R. Kötz, M. Carlen, “Principles and applications of electrochemical capacitors” *Electrochim. Acta*, **45**, 15–16, p.2483–2498, (2000).
- 42) C. Portet, G. Yushin, Y. Gogotsi, “Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors” *Carbon*, **45**, 13, p.2511–2518, (2007).
- 43) F. Lufrano, P. Staiti, M. Minutoli, “Evaluation of nafion based double layer capacitors by electrochemical impedance spectroscopy” *J. Power Sources*, **124**, 1, p.314–320, (2003).
- 44) H. Teng, Y.-J. Chang, C.-T. Hsieh, “Performance of electric double-layer capacitors using carbons prepared from phenol–formaldehyde resins by KOH etching” *Carbon*, 39, 13, p.1981–1987 (2001).
- 45) W. Qiao, S.-H. Yoon, I. Mochida, “KOH activation of needle coke to develop activated carbons for high-performance EDLC” *Energy Fuels*, 20, 4, p.1680–1684, (2006).

第4章

金属ナノワイヤー担持金属繊維シート電極の物性

はじめに

前章では金属繊維シートを電気二重層キャパシタ電極の集電体として用いることにより、平板の集電体と比較して比容量が約2倍になることがわかり、金属繊維シートの優位性を示すことができた。同時に、特性の優れた電気二重層キャパシタ電極を得ることに成功した。第3章で検討した電極を負極とし、非常に特性の優れた正極材料と組み合わせることによって他の蓄電素子にない極めて珍しいキャパシタができるのではないかと考えた。

電極の正極材料の研究が進められている事例として、金属ナノワイヤーがある。ナノ構造体の活物質は蓄電素子の分野で広く取り扱われ研究されており、蓄電性能を向上させるために有望な材料の1つである。星野らは、電気化学反応による電解自己組織化法を用いることにより、極めて特異なナノ構造をテンプレートレスで電極に堆積できる技術¹⁾を開発しており、導電性物質の表面にコバルトのナノ構造体を構築することに成功している。その他の金属種として、銅も、コバルト同様にテンプレートレスでナノ構造体を付与することができることが確認されている²⁾。これらの手法は、錯体金属が還元される際にはずれるアンモニア配位子が金属の周囲を取り囲むことにより金属が成長する方向が制限され、反応が活発な先端部分が伸長することでナノワイヤーが形成される。コバルトナノワイヤーは、アルカリ性の水系電解液中で大きな容量を発現することがこれまでの研究から明らかになっており³⁾、銅も同様にその能力があるものと考えられ、蓄電素子の電極への応用が期待されている²⁾。しかしながら、これまでの研究では平面形状の集電体上でしか検討されておらず、ナノ構造体を持つ特徴をさらに活かす方法として、金属繊維シートが使えないかと着目した。近年もナノ構造化したコバルト化合物のキャパシタ特性の研究報告がされており、蓄電素子への応用の期待は高く⁴⁻⁶⁾、3次元構造体としてニッケルフォームを用いたコバルト酸化物のキャパシタ特性についても報告されている⁷⁾。

本研究では電解自己組織化法を用いて金属繊維シート上に金属ナノワイヤーを堆積させた電極の最適な作製条件の検討と、3電極式セルを用いた電気化学的特性の評価を行った結果を報告する。加えて、金属繊維シートが金属ナノワイヤーの酸化還元反応に与える影響、及び金属繊維シート表面に金属ニッケル膜をメッキした場合の影響を検討した結果についても報告する。

作製する電極の組み合わせ一覧

本研究で作製した金属ナノワイヤー担持金属繊維シート電極の組み合わせを Table 4-1 に示す。

Table 4-1 Combinations of metal-fiber sheet and metal nano-wire structure.

Metal fiber sheet Nanowire	Stainless steel	Copper	Ni-Stainless-steel
Copper	SUS-FS(CuNW) ^{a)}	Cu-FS(CuNW) ^{b)}	-
Cobalt	SUS-FS(CCNW) ^{d)}	Cu-FS(CCNW) ^{c)}	Ni-SUS-FS(CCNW) ^{e)}

a) See section 4-1. b) Section 4-2. c) Section 4-3. d) Section 4-4. e) Section 4-5.

4-1. 銅ナノワイヤー担持ステンレス繊維シート電極 (SUS-

FS(CuNW))

4-1-1. 電解電位と通電電気量の検討

基材に用いる材質や性状によってナノ構造体の最適な構築条件が異なる可能性があるため、まずは電解電位および通電電気量の検討を行った。参照電極 Hg/HgO 電極に対する電位と、通電電気量を変更し作製した SUS-FS(CuNW)電極の表面 SEM 写真を Fig. 4-1 に示す。

作製方法は電解電位と通電電気量以外は 2-4-2 を参照した。

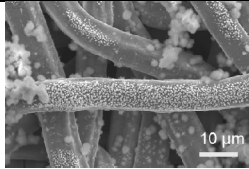
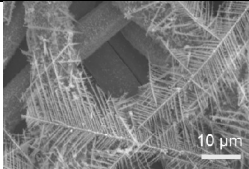
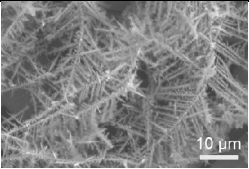
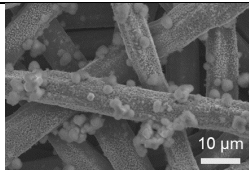
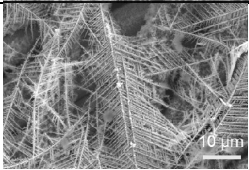
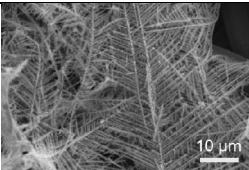
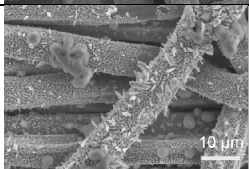
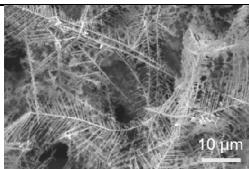
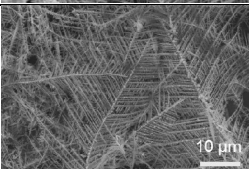
Potential vs Hg/HgO Amount of electricity	-1.1 V	-1.45 V	-1.6 V
1.4 C/cm ²			
2.0 C/cm ²			
2.9 C/cm ²			

Fig. 4-1 SEM images of SUS-FS(CuNW) electrode surfaces.

既報の通り、ITO ガラス上に形成された銅ナノワイヤーは樹状構造を形成する。参照電極に対して-1.1 V の電位で堆積させた条件はどれも樹状構造とはならず、粒状もしくは針状となった。一方、電位を-1.45 V としたものと、-1.6 V としたものは樹状構造となることが確認できた。SUS 繊維シートを基材とする場合、ITO ガラスを基材にする場合と近い条件で目的のナノ構造体が構築できることが示唆された。以降の検討では、参照電極に対し-1.45 V、通電電気量は 2.0 C/cm² とし電解液の組成の最適化を図る。

4-1-2. 電解液組成の検討

電解液中にはナノワイヤーの原料となる銅アンミン錯体と、形態制御剤として用いるアンモニアが含まれる。これらの濃度を変更した電解液を用いて電解自己組織化法にて電極を形成し、その表面形状を観察した結果を以下に示す。まずは銅アンミン錯体濃度を変更した結果を Fig. 4-2 に示す。

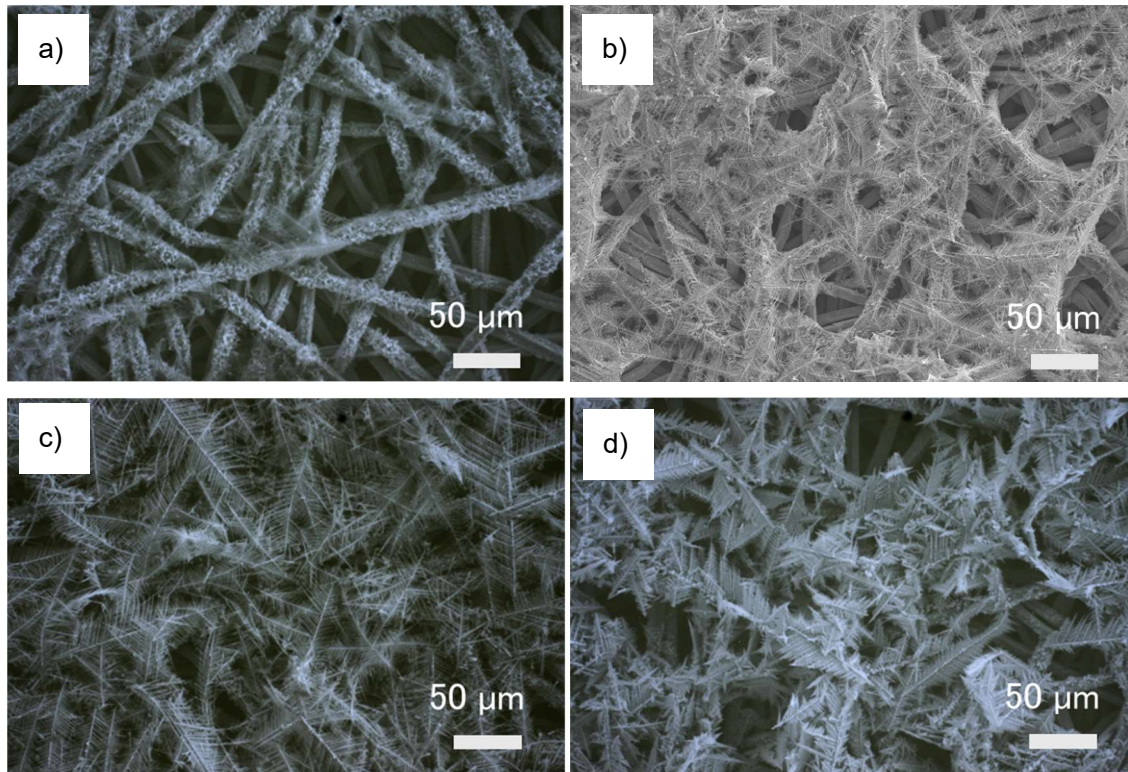


Fig. 4-2 SEM images of the SUS-FS(CuNW) electrode surfaces; Concentration of tetraamminecopper(II) sulfate monohydrate: a) 10 mM, b) 25 mM, c) 40 mM, d) 100 mM. Scale bars: 50 μm .

ITO ガラス状に堆積させた銅ナノワイヤー形状と比較すると、銅錯体濃度は 25 mM が最適だと考えられる。銅錯体濃度が薄い場合、ナノワイヤー形状が短く樹状にならないことが確認された。逆に銅錯体濃度が濃い場合、ナノワイヤーのワイヤー径が太くなっていく傾向にあった。

続いて、アンモニア濃度を変更した電解液を用いて作製した電極の表面形状を観察した結果を Fig. 4-3 に示す。

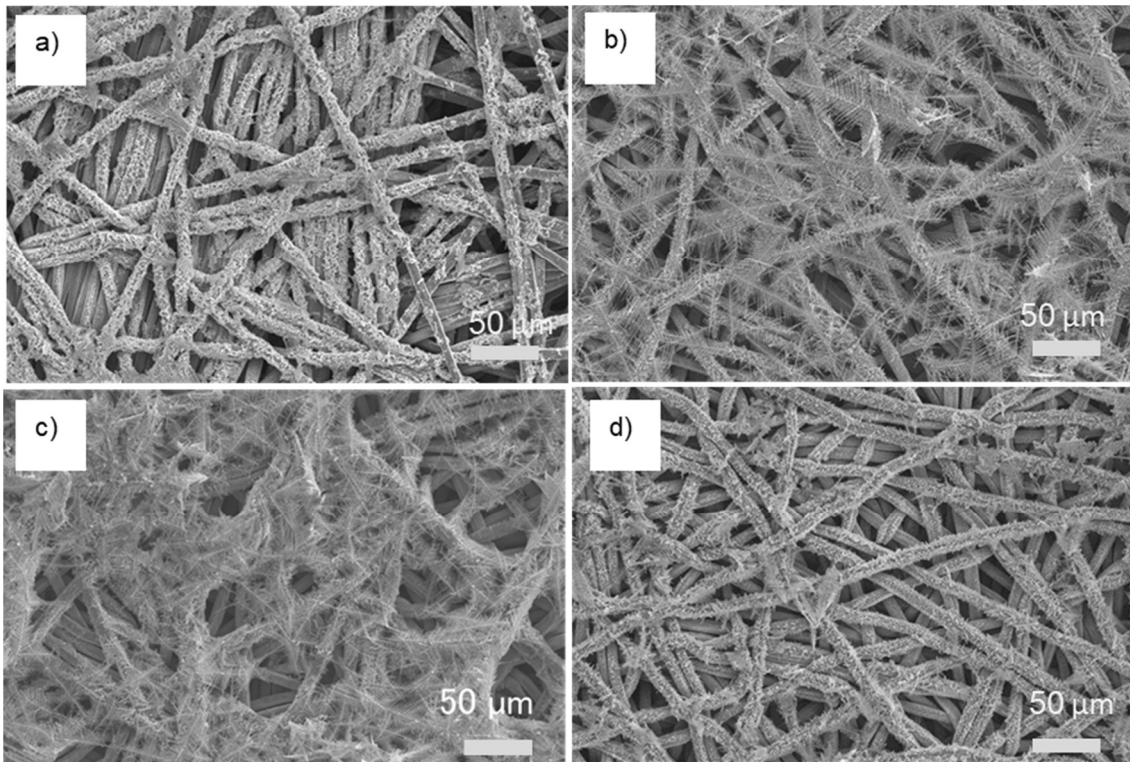


Fig. 4-3 SEM images of the SUS-FS(CuNW) electrode surfaces: Concentration of ammonia solution a) 0.3 M, b) 1 M, c) 3 M, d) 5 M. Scale bars: 50 μm .

電解液中のアンモニア濃度が薄い場合、濃い場合ともに、ナノワイヤー形状が形成されづらいことがわかった。アンモニア濃度 1 M であれば、3 M のときと似たような形状や量が観察された。

以上の実験から、銅錯体濃度 25 mM、アンモニア濃度 3 M、還元電位 -1.45 V (vs Hg/HgO)、通電電気量 2.0 C/cm^2 の条件で作製した電極の評価を行った。

4-1-3. サイクリックボルタンメトリー

作製した SUS-FS(CuNW)電極をサイクリックボルタンメトリーにて評価した。サイクリックボルタンメトリーは 3 電極式セルにて行い、動作電極に評価したい電極を、対向電極に白金板を、参照電極に Hg/HgO 電極を設置し、電解液は 0.1 M の KOH 水溶液を用いた。動作電極と対向電極は浸漬面積が 1 cm^2 になるよう設置した。電位範囲は参照電極に対し $-1.25 \text{ V} \sim 0.6 \text{ V}$ 、掃引速度は 20 mV/s とした。動作電極として、ITO ガラス上に堆積させた銅ナノワイヤー電極 (ITO (CuNW)) と、ステンレス繊維シート単体 (SUS-FS)、及び SUS-FS(CuNW)とし、掃引開始 5 回目のサイクリックボルタンモグラムを Fig. 4-4 に示す。なお、前例に倣い、ITO (CuNW) 電極については電解液 0.2 M の LiOH、電位範囲は参照電極に対し $-1.20 \text{ V} \sim 0.55 \text{ V}$ 、掃引速度は 50 mV/s とした。

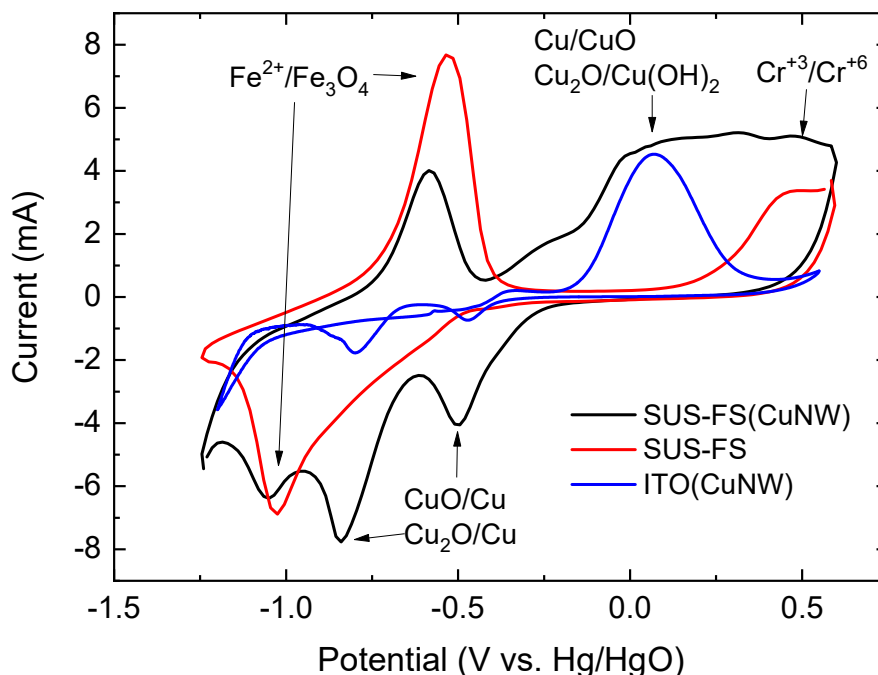


Fig. 4-4 Cyclic voltammograms of SUS-FS(CuNW), SUS-FS, and ITO(CuNW) electrodes in an aqueous 0.1 M KOH (or 0.2 M LiOH) solution at a sweep rate of 50 mV/s.

SUS-FS(CuNW)電極のボルタモグラムは、ITO (CuNW) 電極に見られる銅の酸化還元ピークと SUS-FS 電極にみられる鉄とクロムの酸化還元ピークの両方が確認できた。SUS-FS(CuNW)電極は銅、鉄、クロムの酸化還元反応が充放電メカニズムに寄与している可能性が高いことが示唆された。

4-1-4. 定電流充放電試験

3 電極式セルを用い、SUS-FS(CuNW)電極のサイクル特性を評価した。定電流充放電試験は、4-1-3.で用いたセル、電極を用いた。電位範囲はサイクリックボルタンメトリーの結果から $-1.2\text{ V}\sim 0.5\text{ V}$ とし、通電電流密度は 3 mA/cm^2 とした。また、Fig. 4-2の結果を考慮し、CuNW作成時の $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ の濃度は、25及び40 mMとした。充放電回数に対する電気容量の推移をFig. 4-5に示す。

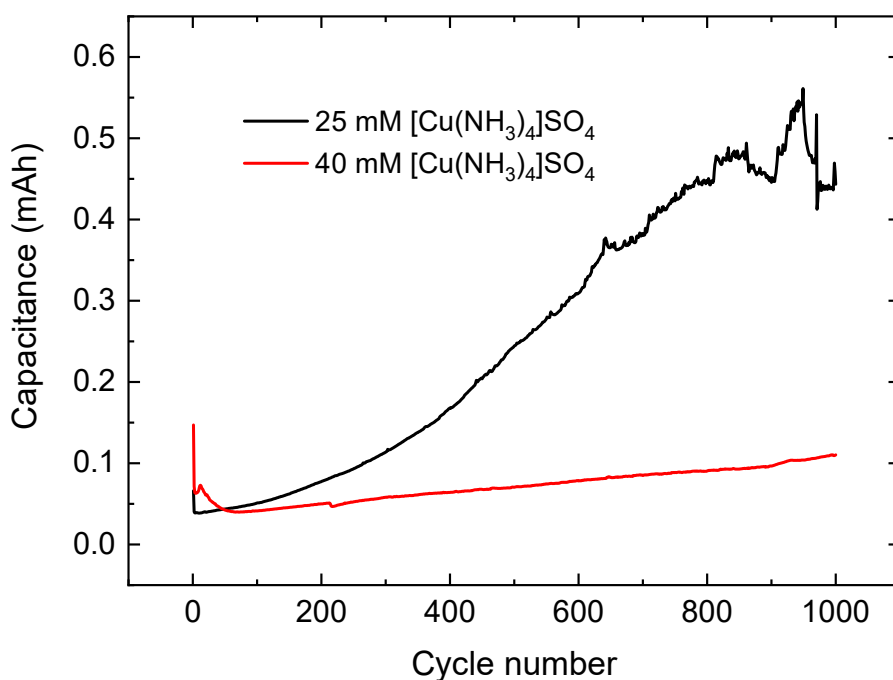


Fig. 4-5 The dependence of capacitance for SUS-FS(CuNW) electrodes calculated from charge/discharge test result on the number of charge/discharge cycle.

充放電開始直後の容量は大きいですが急激に容量が低下し、その後徐々に電気容量が増加していった。この挙動は、開始直後はITO (CuNW) 電極の充放電挙動とSUS-FS電極の充放電挙動と非常によく似ていることがわかった。従って、この組み合わせで作製した電極は、SUS繊維シートとCuNWの挙動を足し合わせた挙動を示す電極であることが示唆された。

4-2. 銅ナノワイヤー担持銅繊維シート電極 (Cu-FS(CuNW))

4-2-1. 通電電気量の検討

4-1.で検討した条件を参考に、銅繊維シート上に銅ナノワイヤーを形成する際の通電電気量の検討を行った。作製時の条件は、通電電気量を2~4 C/cm²とする以外は4-1.で検討したステンレス繊維シートを用いた際の条件を踏襲した。作製した電極の表面観察を行った結果を Fig. 4-6 に示す。銅繊維シート上に堆積させた場合、ステンレス繊維シートよりも形状が崩れやすい傾向にあることがわかった。また、通電電気量が増加すると樹状構造が崩れるため、本検討では3.0 C/cm²を最適条件とした。

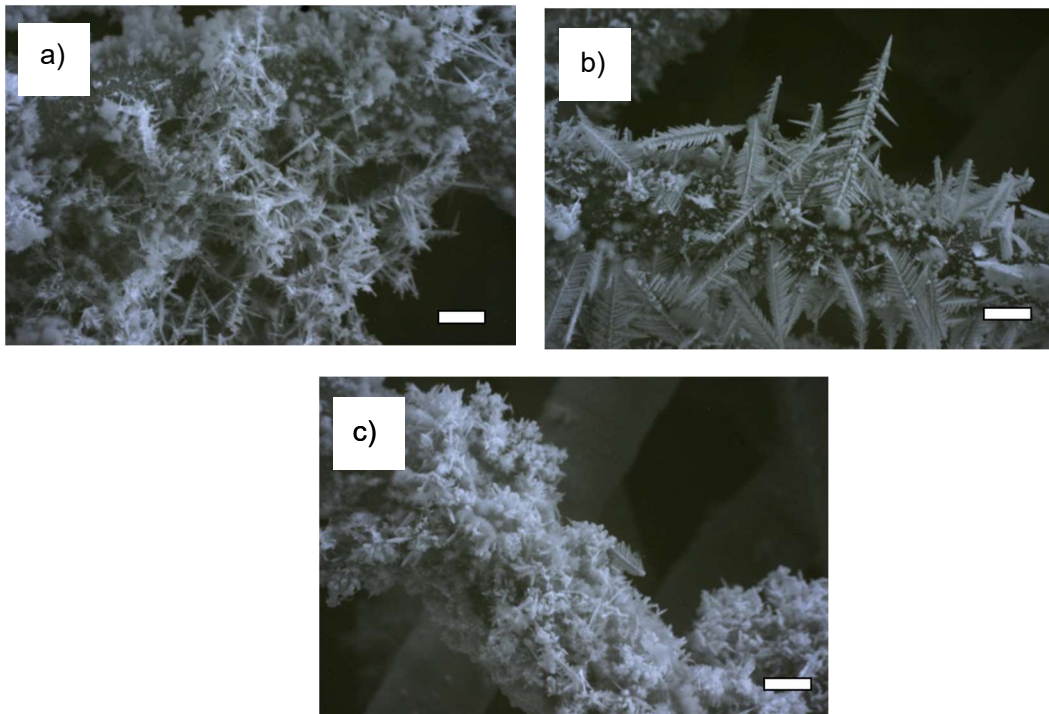


Fig. 4-6 SEM images of Cu-FS(CuNW) electrodes prepared at 2.0 (a), 3.0 (b), and 4.0 C/cm² (c). Scale bars: 10 μm.

4-2-2. 電解液組成の検討

4-1-2.同様、電解液中の銅アンミン錯体と、アンモニアの濃度をそれぞれ変更した電解液を用いて電解自己組織化法にて電極を形成し、その表面形状を観察した。その結果を Fig. 4-7 に示す。

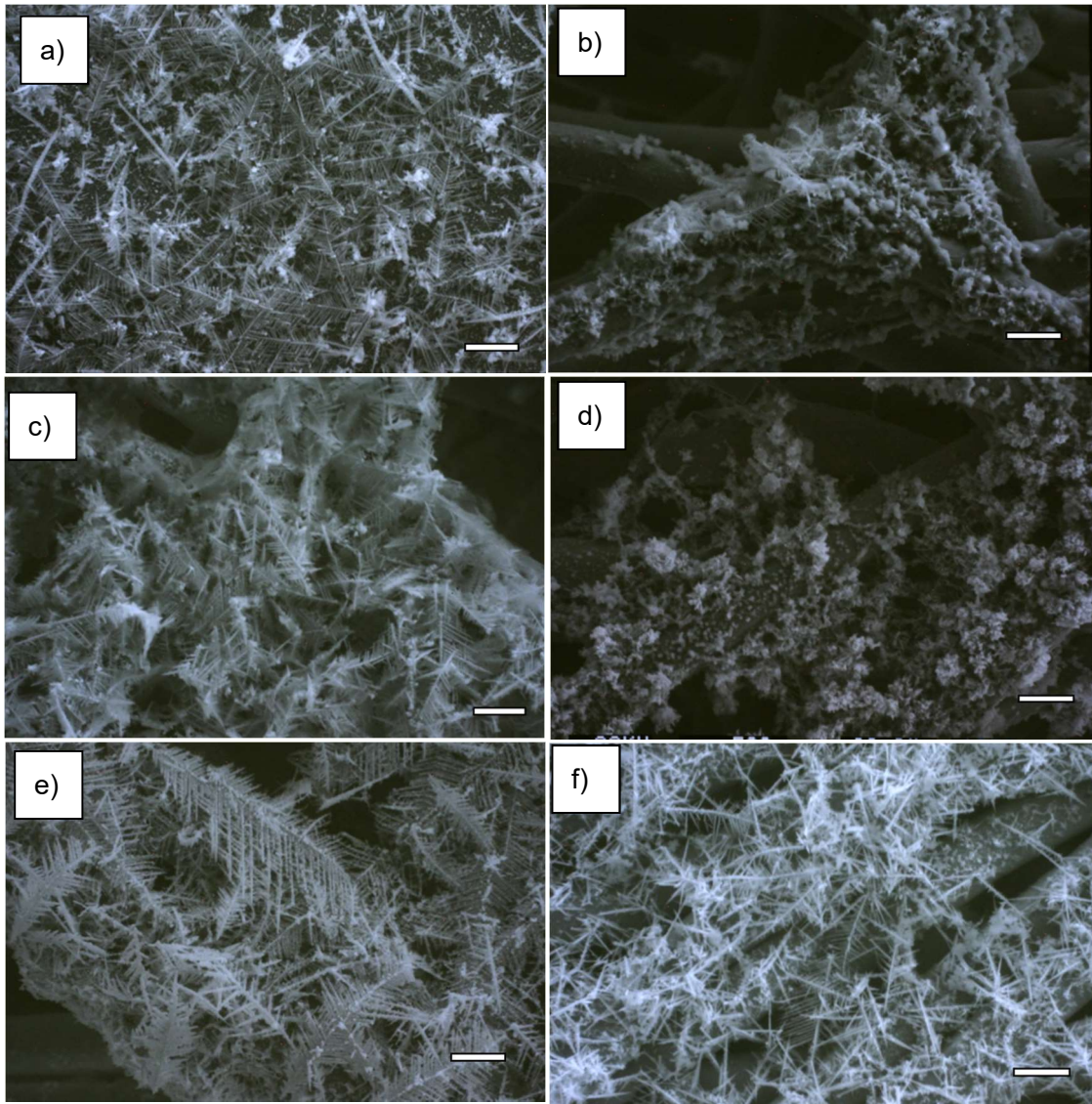


Fig. 4-7 SEM images of Cu-FS(CuNW) electrode prepared at 10 (b), 25 (c), and 40 mM (d) of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ($[\text{NH}_3] = 3 \text{ M}$), and at 1 (e) and 5 M (f) of NH_3 ($[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4] = 25 \text{ mM}$).

Scale bars: 20 μm . For comparison, the image of ITO(CuNW) electrode prepared at $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4] = 25 \text{ mM}$ and $[\text{NH}_3] = 1 \text{ M}$ is also included.

銅錯体濃度は 25 mM の時が最も樹状構造に近い形状を形成できた。10 mM および 40 mM のときは、ナノワイヤーの長さが短く、凝集したような形状になっていた。これは、ステンレス繊維シートでは見られず、銅繊維シートを用いた場合に特有な現象であった。

アンモニア濃度は 1 M の時、3 M のときよりも樹状形状の枝が長くなっていた。一方、アンモニア濃度が高濃度の時、枝部分の長さが短くなり、針状に近い形状になっていることがわかった。以上の結果から、CuNW は SUS-FS よりもプロセスウィンドウが狭く、より緻密な条件調整が必要であるといえる。

4-2-3. サイクリックボルタンメトリー

作製した Cu-FS(CuNW)電極をサイクリックボルタンメトリーにて評価した。サイクリックボルタンメトリーは、電位範囲を参照電極に対し-1.2 V~0.55 V、掃引速度は 50 mV/s とした以外は 4-1-3 にて表記した方法を踏襲した。動作電極は銅繊維シート単体と、Cu-FS(CuNW)とをそれぞれ測定した。Cu-FS(CuNW)電極のサイクリックボルタンモグラムを Fig. 4-8 に示す。

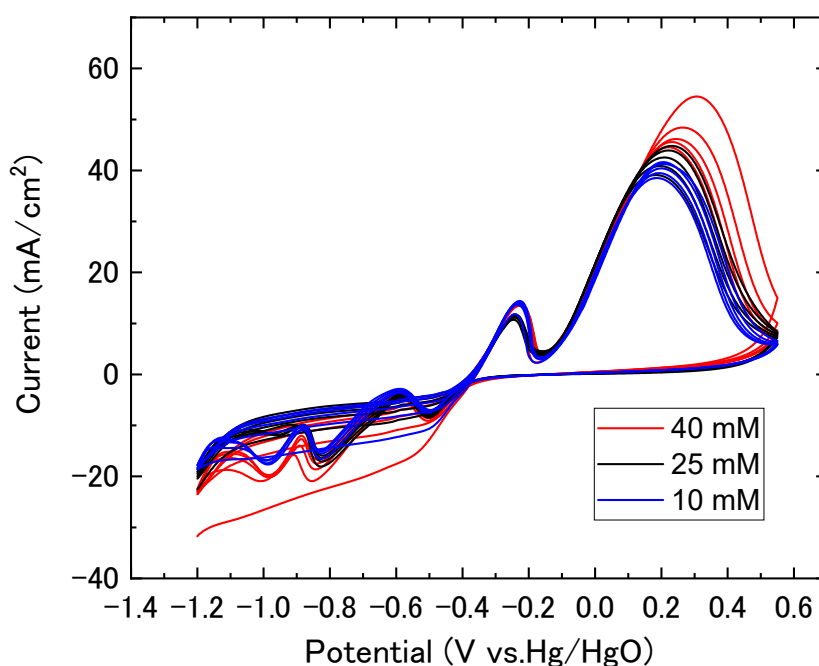


Fig. 4-8 Cyclic voltammograms of Cu-FS(CuNW) electrodes in an aqueous 0.1 M KOH solution at a sweep rate of 50 mV/s. Concentrations of tetraamminecopper(II) sulfate: 10, 25, and 40 mM.

Cu-FS(CuNW)のサイクリックボルタモグラムは、銅繊維シート単体のもつピーク電位と非常によく似ていた。これは、基材とナノワイヤーが同一素材であるためと考えられる。Cu-FS(CuNW)電極は各酸化還元波のピークで大きな電流が流れていることが確認できた。CuNW が堆積されたことにより、反応に寄与できる表面積が増加したためと考えられる。テトラアンミン銅錯体の濃度が高いほど、ピーク電流の大きさが大きくなる傾向にあることが確認された。ボルタモグラムの面積が大きくなるほど、大きな容量が期待できるとされているが、Fig. 4-7 に示される実験から形状が変化することも示唆されており、ワイヤー構造（樹状構造）が発現される 25 mM のテトラアンミン銅錯体濃度が最適であると考えている。

4-2-4. 定電流充放電試験

3 電極式セルを用い、Cu-FS(CuNW)電極のサイクル特性を評価した。定電流充放電試験は、4-2-3 で用いたセル、電極を用いた。電位範囲はサイクリックボルタモグラムから $-1.2\text{ V}\sim 0.55\text{ V}$ とし、通電電流密度は 10 mA/cm^2 とした。充放電回数に対する電気容量の推移を Fig. 4-9 (ナノワイヤー形成時のアンモニア濃度依存性) および Fig. 4-10 (ナノワイヤー形成時の原料濃度 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 依存性) に示す。

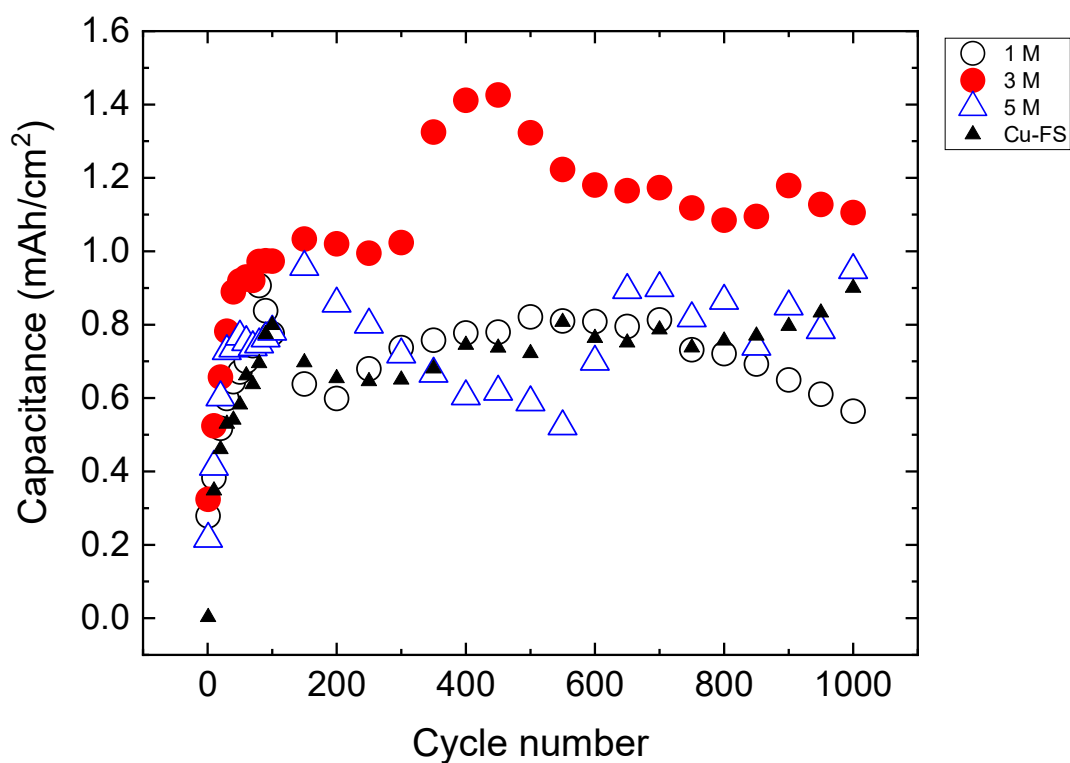


Fig. 4-9 The dependence of capacitance for the Cu-FS(CuNW) electrodes on the ammonia concentration during the preparation of CuNW: Open circle, $[\text{NH}_3] = 1\text{ M}$; solid circle, 3 M ; open triangle, 5 M . The concentration of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ is 25 mM . For comparison, the dependence for Cu-FS electrode (solid triangle) is also included.

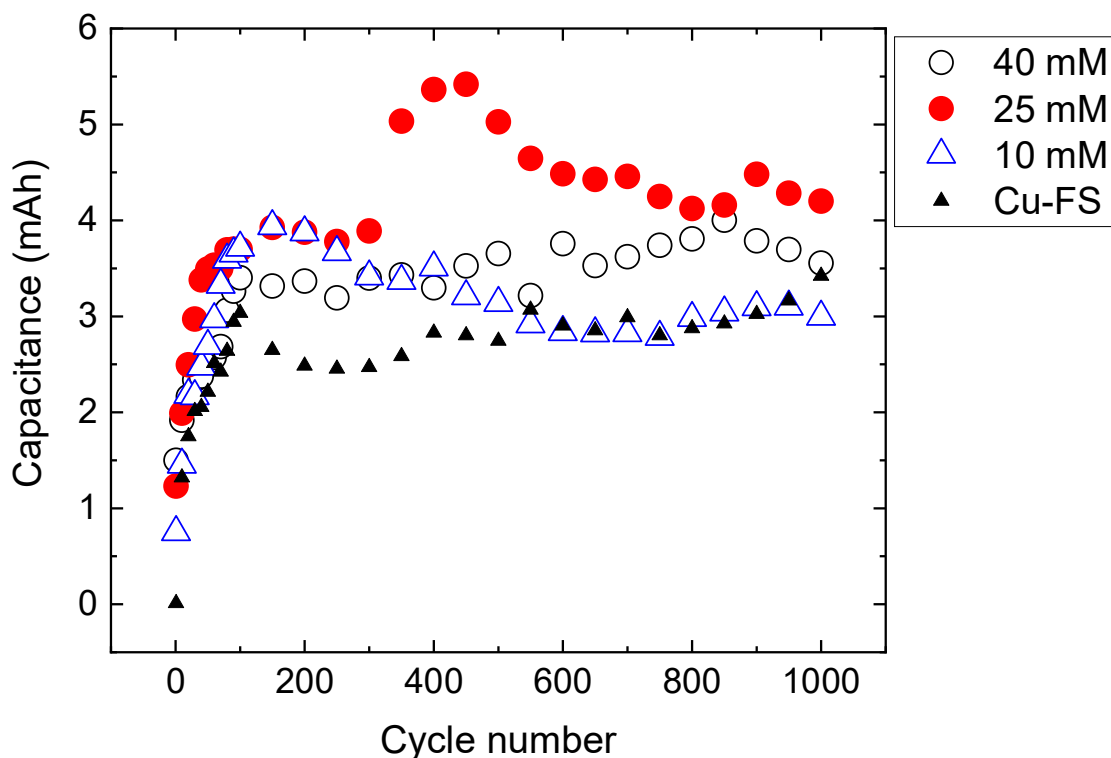


Fig. 4-10 The dependence of capacitance for the Cu-FS(CuNW) electrodes on the ammonia concentration during the preparation of CuNW: Open circle, $[\text{NH}_3] = 1 \text{ M}$; solid circle, 3 M ; open triangle, 5 M . For comparison, the dependence for Cu-FS electrode (solid triangle) is also included.

Cu-FS(CuNW)電極は SUS-FS(CuNW)電極と比較して、大きな容量が継続して得られることがわかった。また、SUS-FS(CuNW)電極で特徴的だった充放電初期からの容量劣化が見られず、充放電 100 回まで急激に容量が増加した後、1000 回まで安定的に容量が推移した。作製した電極の中で、最も容量が大きかった電極の作製条件は、銅錯体 25 mM 、アンモニア濃度 3 M であった。

4-2-5. 定電流充放電試験後の電極観察

定電流充放電試験を 1000 回繰り返した後の Cu-FS(CuNW)電極表面を観察し、EDS 分析にて表面の元素分析を行った結果を Fig. 4-11 に示す。なお、電極は $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 = 25 \text{ mM}$ および $[\text{NH}_3] = 1 \text{ M}$ の条件下で作製した。

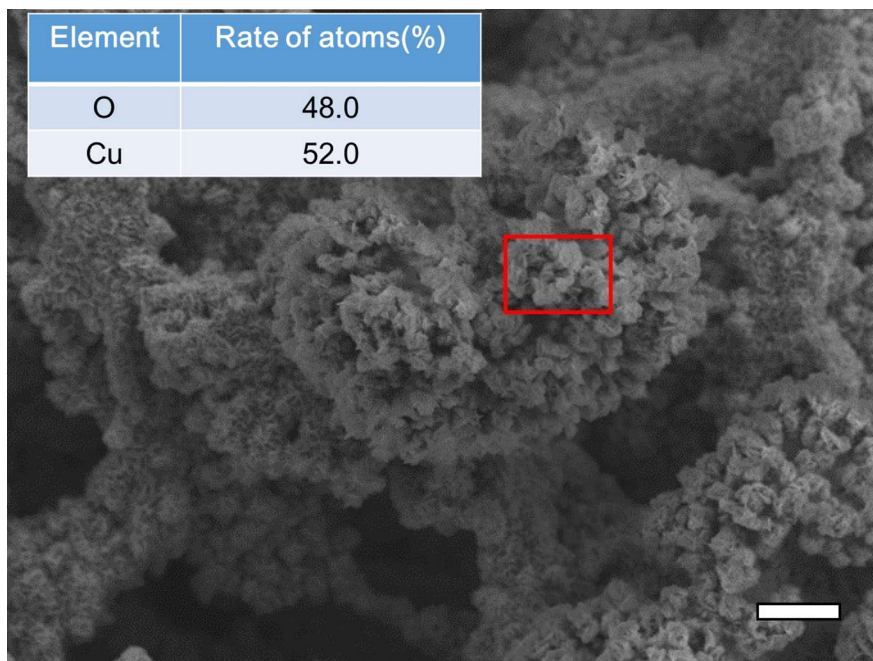


Fig. 4-11 SEM image of Cu-FS(CuNW) electrode after constant current charge/discharge test. EDS analysis area is indicated by a red square. Scale bar: 10 μm .

1000 回繰り返し充放電後の表面には樹状の銅ナノワイヤーの姿はなく、数 μm の塊上の物質が無数に付着していることがわかった。この表面を組成分析したところ、銅と酸素が 48:52 の割合で検出されたことから、酸化銅(I)と酸化銅(II)の混合物ではないかと考えられる。

4-2-4.より、充放電開始から 200 回までに容量が立ち上がり、その後安定している。そこで Cu-FS(CuNW)電極が充放電された際の形状変化を追うために規定の充放電回数における電極状態の観察を SEM にて行った結果を Fig. 4-12 に示す。

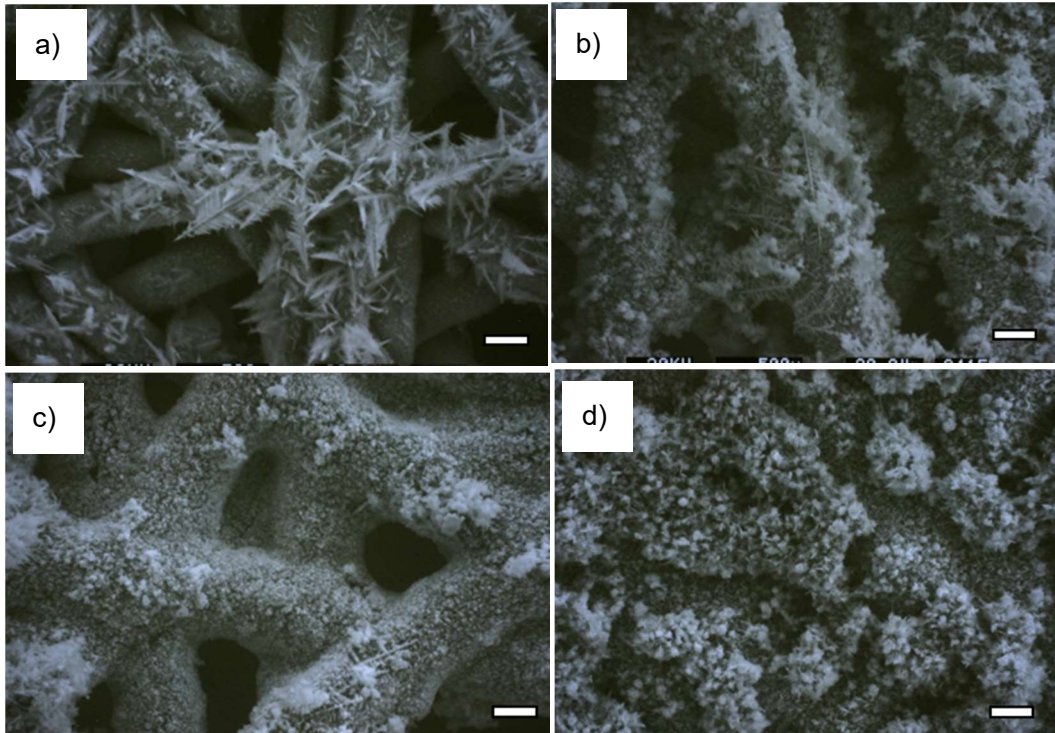


Fig. 4-12 SEM image of the Cu-FS(CuNW) before (a) and after (b-d) constant current charge/discharge test: b) after 20 charge/discharge cycles, c) after 100 charge/discharge cycles, d) after 200 charge/discharge cycles. Scale bars: 20 μm .

充放電開始前は銅繊維表面に樹状の CuNW が堆積されていることが確認できる。充放電が開始されてから 20 回後には樹状形状が崩れ始め、100 回終了時までにはほぼ樹状の CuNW の形状はなくなっていた、その代わりに銅繊維表面に微細形状の粒子が形成され銅繊維が太くなっていた。また、銅繊維間の結合領域が広域化しているように見える。200 回時には繊維がほぼ見えなくなり、確認できる間隙は少なくなっていた。100 回充放電時よりも微細形状の粒子が成長しているように見える。このように、Cu-FS(CuNW)電極は粒状形状の酸化銅が堆積された電極形状が、大きな容量を生み出しているものと考えられる。

以上の結果から、SUS-FS (a)と Cu-FS (b)を用いた時の、CuNW 堆積時の銅錯体とアンモニア濃度の最適なプロセス条件を示した図を Fig. 4-13 に示す。

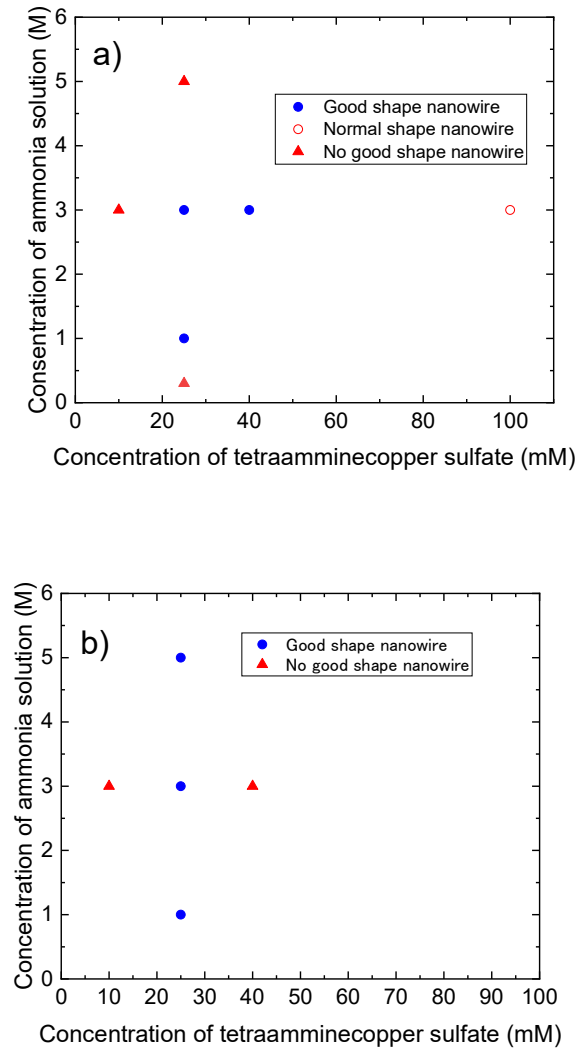


Fig. 4-13 Appropriate conditions of tetraamminecopper sulfate and ammonia concentrations during the deposition of CuNW: a) SUS-FS, b) Cu-FS.

4-3. コバルトナノワイヤー担持銅繊維シート電極 (Cu-FS(CCNW))

4-3-1. 電解電位と通電電気量の検討

本章前述の銅ナノワイヤー検討時と同様、コバルトナノワイヤー(CCNW)を Cu-FS に堆積する際の電解電位と通電電気量の検討を行った。作製方法は、参照電極 Ag/AgCl 電極に対する電解電位および通電電気量以外は 2-4-1.を参照した。まずは電位を変更し電解還元にて作製した、Cu-FS(CCNW)の表面観察を行った結果を Fig. 4-14 に示す。

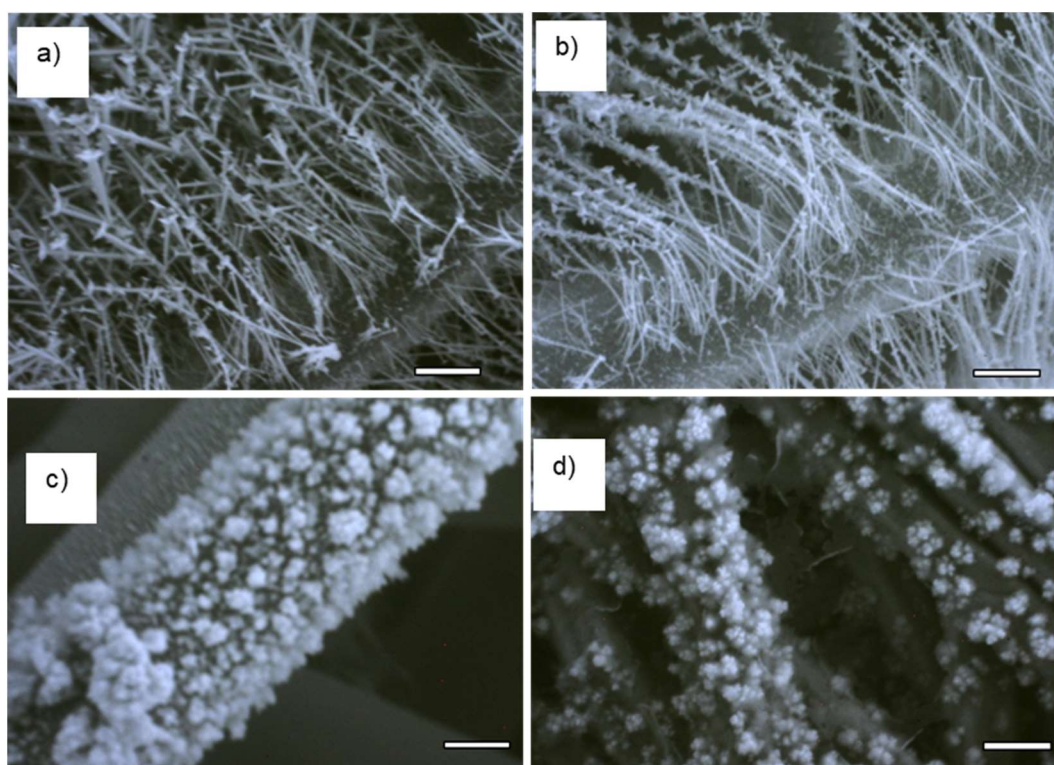


Fig. 4-14 SEM images of Cu-FS(CCNW) electrodes prepared at a) -1.1 , b) -1.07 , c) -1.0 , and d) -0.95 V. Scale bars: $10 \mu\text{m}$. The amount of electricity is 3 C/cm^2 .

銅繊維上のコバルトナノワイヤーは電位 -1.07 V のとき、最もワイヤー形状がよくできていた。この条件は、ITO ガラス上で形成したときの電位と同じ条件だった。電位 -1.1 V にするとワイヤー形状が崩れ始めている様子が確認でき、 -1.0 V の時はワイヤーではなく粒状の凝集物のような形状が観察された。このことから、最適な電位は参照電極 Ag/AgCl 電極に対し -1.07 V とした。続いて、通電電気量を変更し形成した Cu-FS(CCNW)電極の表面観察を行った結果を Fig. 4-15 に示す。

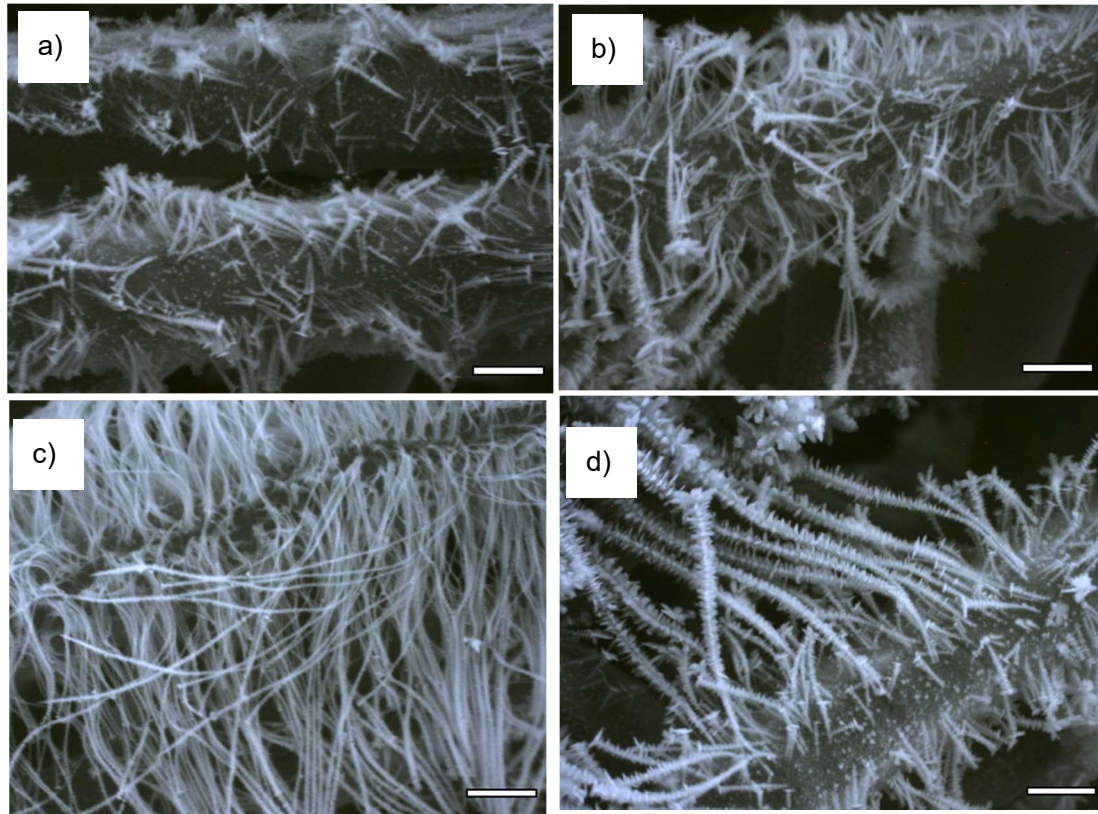


Fig. 4-15 SEM images of Cu-FS(CCNW) electrodes prepared at a) 1, b) 2, c) 3, and d) 4 C/cm². Scale bars: 10 μm. The applied potential is -1.07 V vs. Ag/AgCl.

通電電気量が増えるにつれて、ナノワイヤー量が増加しているように見える。4 C/cm²の Cu-FS(CCNW)電極はナノワイヤーの幹部分が太くなっていた。観察の結果では、3 C/cm²の条件が最も良好な作製条件であると考えられる。

4-3-2. サイクリックボルタンメトリー

上述の最適印加電位 = -1.07 V vs. Ag/AgCl で作製した Cu-FS(CCNW)電極をサイクリックボルタンメトリーにて評価した。サイクリックボルタンメトリーは、電位範囲を参照電極に対し-1.2 V~0.55 V、掃引速度は 50 mV/s とした以外は 4-1-3 にて表記した方法を踏襲した。動作電極は銅繊維シート単体 (Cu-FS) と、Cu-FS(CuNW)とをそれぞれ測定した。サイクリックボルタモグラムを Fig. 4-16 に示す。

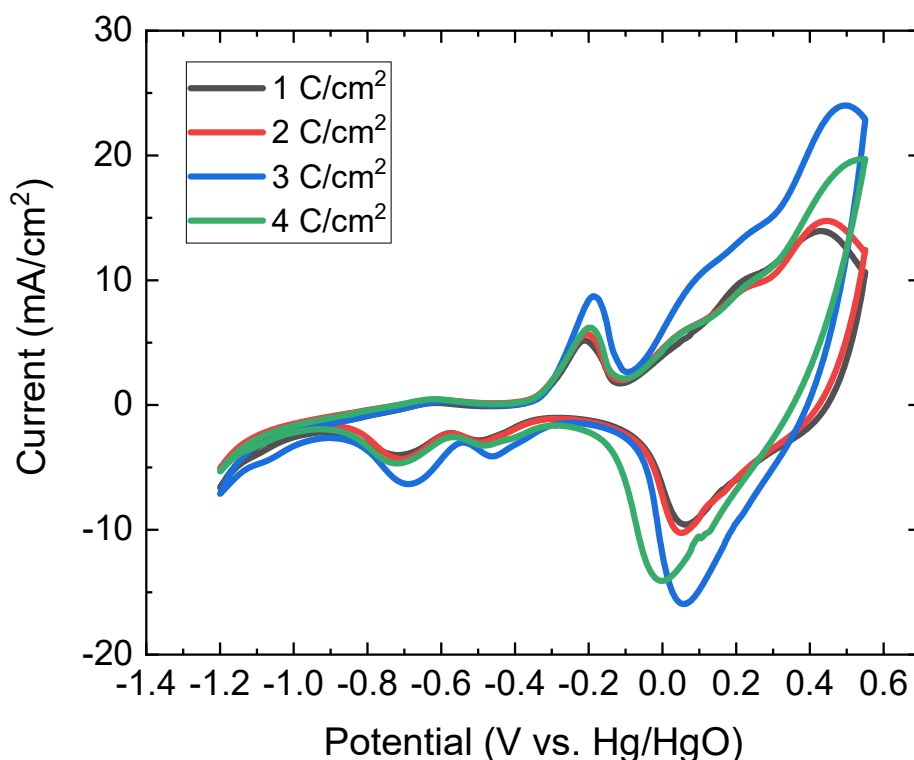


Fig. 4-16 Cyclic voltammograms for the Cu-FS(CCNW) electrodes. Amount of electricity during the preparation of CCNW: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4 C/cm².

Cu-FS(CCNW)電極のボルタモグラムは、SUS-FS(CuNW)の時と同様複数の金属が組み合わさった場合、それぞれの金属による酸化波と還元波が重なり合った形のボルタモグラムとなった。Cu-FS(CCNW)電極の場合、銅の酸化還元反応とコバルトナノワイヤーの水酸化コバルトの酸化還元反応を組み合わせたとような形になっていることが確認された。

通電電気量を変更した場合、通電電気量が1 C/cm²と2 C/cm²よりも、3 C/cm²と4 C/cm²の条件で作製した Cu-FS (CCNW) 電極の方が流れる電流も大きくなることが確認された。SEM 観察結果では、1 C/cm²と2 C/cm²とで CCNW 量に差があるように見えたが、ボルタモグラムはほぼ似た形を示していた。3 C/cm²と4 C/cm²は0 V以上の領域のコバルトナノワイヤーが関係する酸化波、還元波ともに大きくなっていった。注目すべきは、3 C/cm²と4 C/cm²とでは、電流値の大小関係が逆になっており、これは Fig. 4-15 の形態観察からわかるように、3 C/cm²において最も表面平滑性に優れた CCNW が生成し、それにより最も実表面積が大きくなったことに由来すると考えている。

4-3-3. 電解液の支持塩およびその濃度の検討

ITO ガラス上に形成した CCNW 電極では、充放電時に用いる支持塩として、LiOH が最も大きな容量が確認され、次いで NaOH、KOH の順となる報告がされている。本検討では基材として銅繊維シートを用いており支持塩の種類により充放電特性が変化する可能性があることから、改めて支持塩に関する検討を定電流充放電試験によって評価した。3 電極式セルを用い、動作電極は 4-3-2. で評価した中で最も良好であった通電電気量 3 C/cm^2 の電極を、対向電極として白金板、参照電極は Hg/HgO 電極を用いた。支持塩濃度は 0.1 M とし、電位範囲は $-1.1 \text{ V} \sim 0.55 \text{ V}$ 、通電電流密度は 10 mA/cm^2 とした。Cu-FS(CCNW)電極の充放電回数に対する電気容量の推移を Fig. 4-17 に示す。

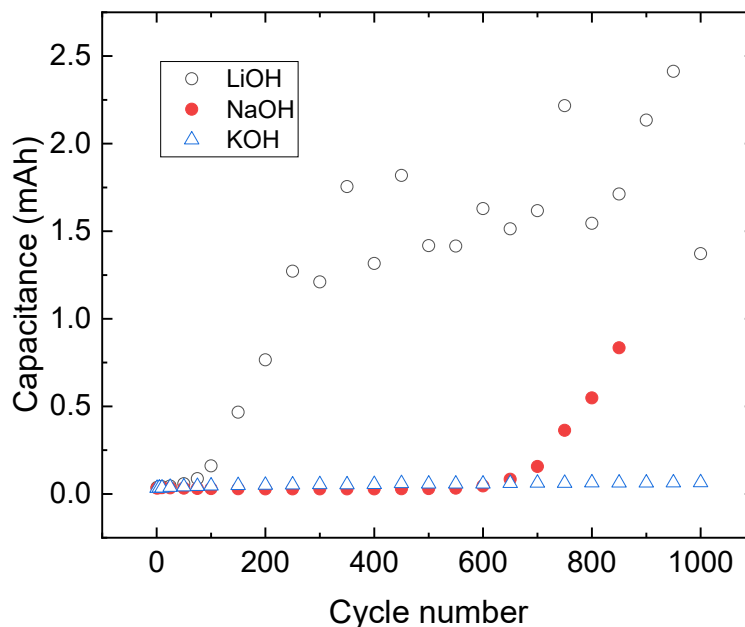


Fig. 4-17 The dependence of capacitance for the Cu-FS(CCNW) electrodes measured in 0.1 M LiOH (open circle), 0.1 M NaOH (closed circle), and 0.1 M KOH (open triangle).

KOH では充放電 1000 回までに容量が大きくなり、NaOH は 700 回充放電後から容量が大きくなり始めた。LiOH が最も早く容量が立ち上がり約 $1.5 \sim 2.0 \text{ mAh}$ 付近の容量を維持しながら推移した。3 種類の支持塩の中では LiOH が最も良好な充放電特性を示したため、次に LiOH の支持塩濃度の検討を行った。支持塩濃度 $0.1 \text{ M} \sim 0.5 \text{ M}$ としたときの充放電回数に対する容量の推移を Fig. 4-18 に示す。

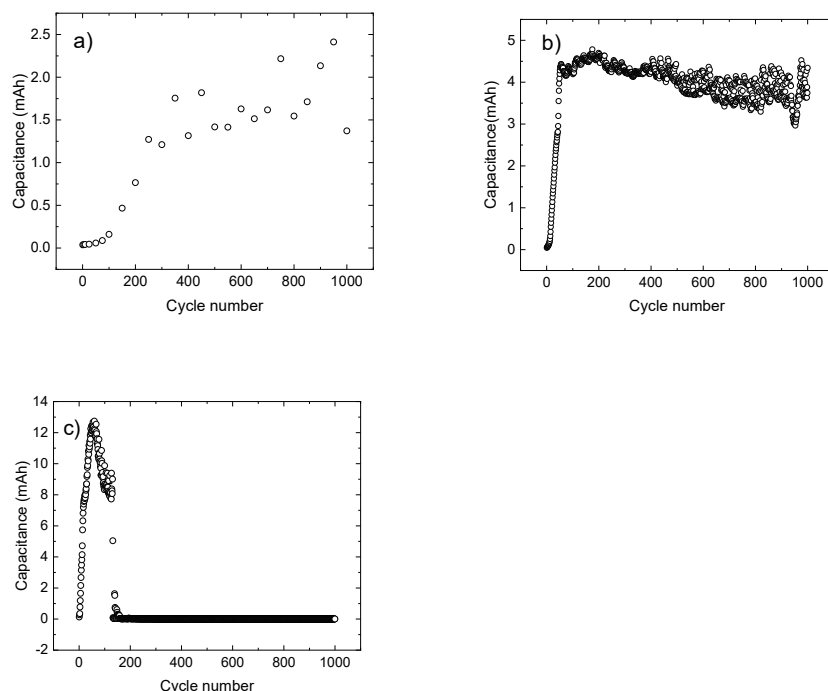


Fig. 4-18 The dependence of capacitance for the Cu-FS(CCNW) electrodes: a) 0.1 M LiOH, b) 0.2 M LiOH, c) 0.5 M LiOH aqueous solution. Current density: 10 mA/cm².

支持塩濃度が濃くなるにつれて電気容量が増加していく傾向が確認された。また、容量の立ち上がり方も支持塩濃度が濃くなると早くなっていた。0.1~0.2 M の場合、1000 回充放電後も比較的高い容量を維持していたが、濃度 0.5 M の場合は充放電 100 回をピークに低下していき、200 回到達前にほぼ 0 の容量となっていた。電解液濃度が濃い場合、その寿命を縮める効果もあると考えられる。この検討結果から、支持塩は 0.2 M の LiOH が好ましいことがわかった。

4-3-4. 定電流充放電試験後の電極観察

定電流充放電試験を 1000 回繰り返した後の Cu-FS(CCNW)電極表面を観察し、EDS 分析にて表面の元素分析を行った結果を Fig. 4-19 に示す。なお、分析試料は Fig. 4-18(b)で使用した電極である。充放電後の電極は主に銅、酸素が検出され、コバルトの検出量が少なかった。Cu-FS(CuNW)電極と同様に、Cu-FS(CCNW)電極は主に銅の電気化学反応により容量が発現しているものと考えられる。

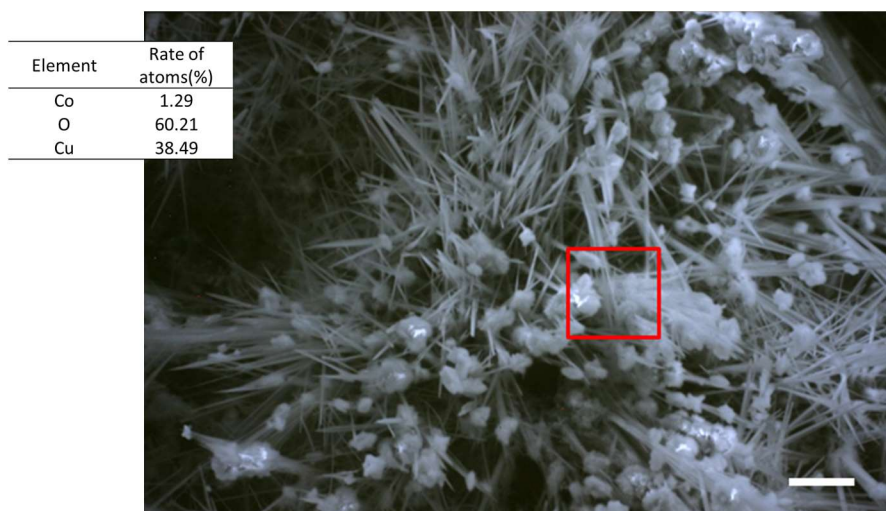


Fig. 4-19 SEM image of Cu-FS(CCNW) electrode after constant current charge/discharge test. EDS analysis area is indicated by a red square. Scale bar: 10 μm .

4-4. コバルトナノワイヤー担持ステンレス繊維シート電極

(SUS-FS(CCNW))

4-4-1. 電解電位と通電電気量の検討

4-3.で検討した際、CCNW 堆積時は ITO ガラス上に形成した条件で行うことで金属繊維シート上に CCNW を堆積できたことから、SUS 繊維シートでも同様の条件で作製を試みた。4-3-1.で検討し最終的に導き出した条件を SUS 繊維シートにも適用し、SUS-FS(CCNW)電極の作製を行った。Fig. 4-20 に、そうして得られた SUS-FS(CCNW)電極の観察結果を示す。

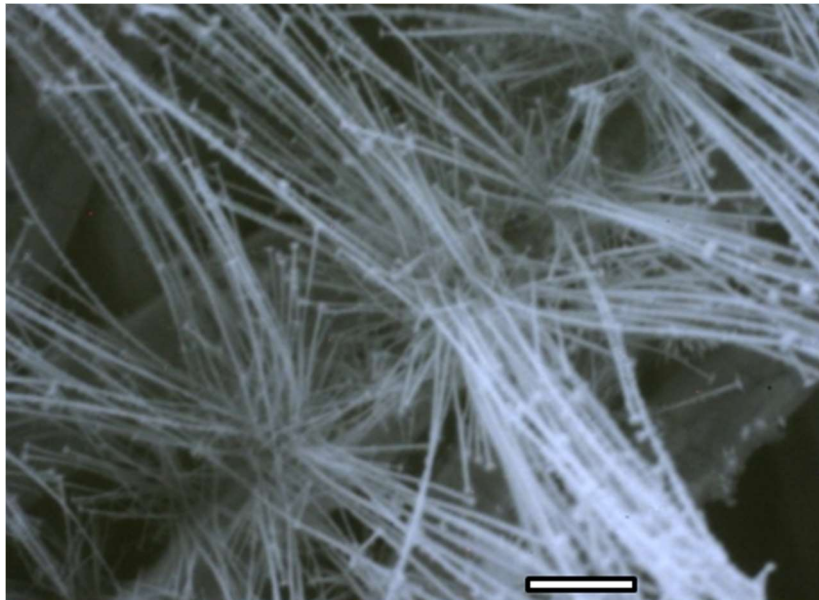


Fig. 4-20 SEM image of SUS-FS(CCNW) electrode surface. Scale bar: 10 μm .

予想通り、ステンレス繊維シート上に CCNW が堆積していることが確認できた。この形状は ITO ガラス上や Cu-FS 上に堆積させた形状と遜色ないことが確認された。

4-4-2. サイクリックボルタンメトリー

作製した SUS-FS(CCNW)電極をサイクリックボルタンメトリーにて評価した。サイクリックボルタンメトリーは、電位範囲を参照電極 Ag/AgCl 電極に対し $-1.2\text{ V}\sim 0.55\text{ V}$ 、掃引速度は 20 mV/s とした以外は 4-1-3.にて表記した方法を踏襲した。動作電極は 4-4-1.で作製した SUS-FS(CCNW)電極を用いて測定したサイクリックボルタモグラムを Fig. 4-21 に示す。

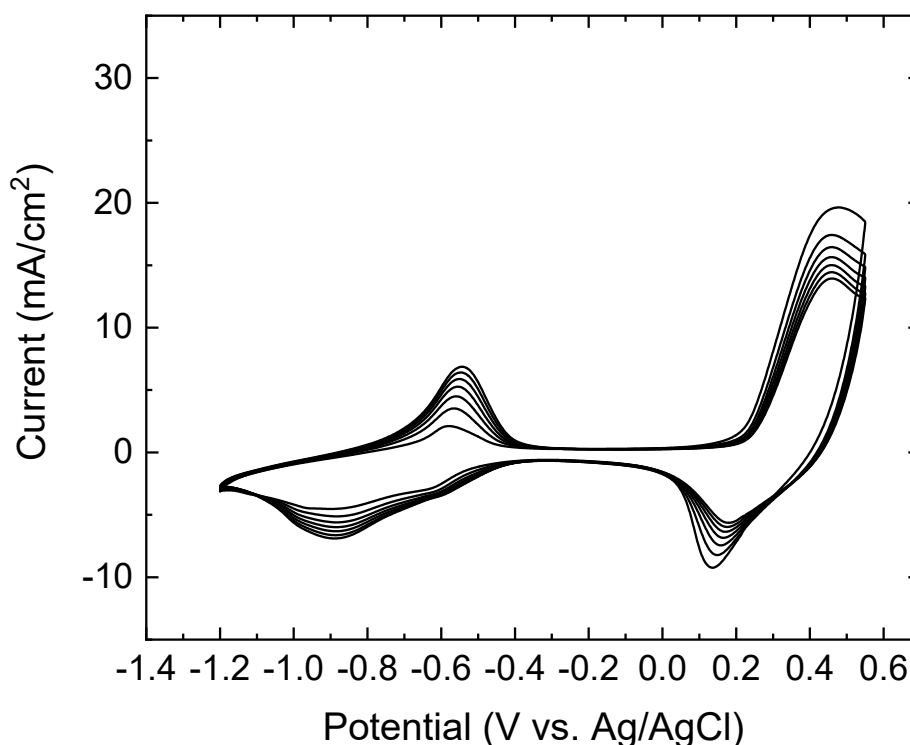


Fig. 4-21 Cyclic voltammogram for a SUS-FS(CCNW) electrode in 0.1 M LiOH aqueous solution at 20 mV/s.

サイクリックボルタモグラムはこれまでと同様、ステンレス繊維由来の酸化還元波と、CCNW 由来の酸化還元波が組み合わさった形状となっていることが確認された。

4-4-3. 電解液の支持塩およびその濃度の検討

4-3-4.で検討された際、ITO ガラス上に形成した CCNW 電極では示されなかった傾向が見られたことから、SUS-FS(CCNW)を用いた場合の最適な支持塩の検討を行うこととした。3 電極式セルを用い、動作電極は 4-4-1.で得られた SUS-FS(CCNW)電極を、対向電極として白金板、そして参照電極は Hg/HgO 電極を用いた。支持塩濃度は 0.1 M とし、電位範囲は $-1.2\text{ V} \sim 0.55\text{ V}$ 、通電電流密度は 3 mA/cm^2 とした。SUS-FS(CCNW)電極の充放電回数に対する電気容量の推移を Fig. 4-22 に示す。

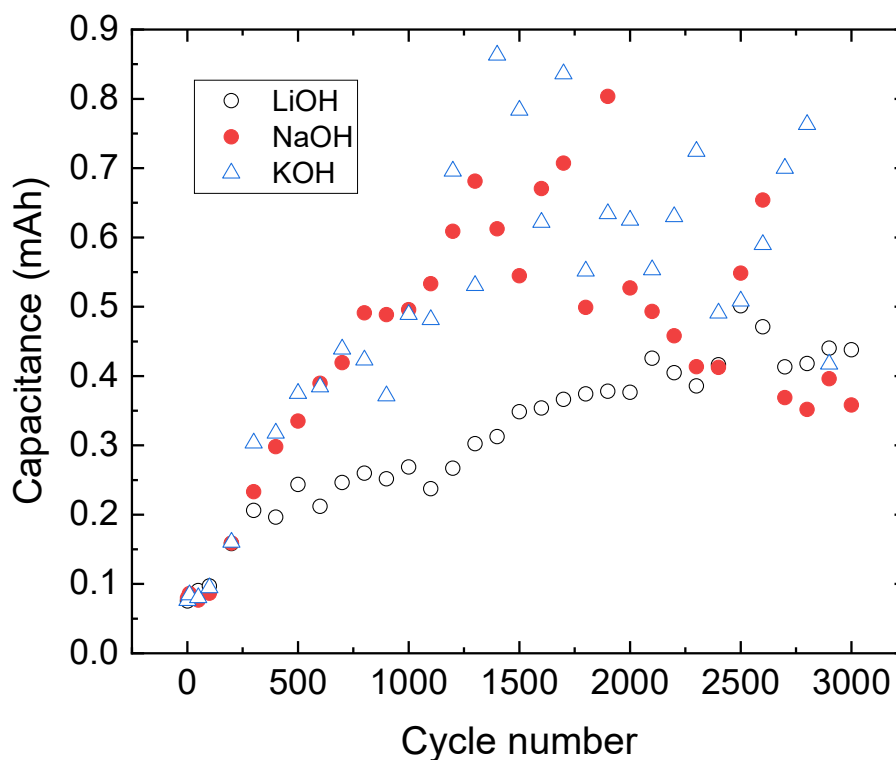
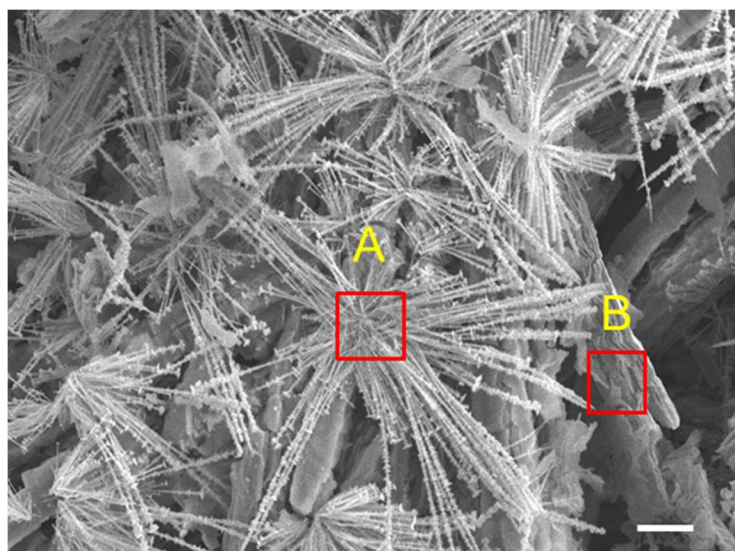


Fig. 4-22 The dependence of capacitance for the SUS-FS(CCNW) electrodes: 0.1 M LiOH (open circle), 0.1 M NaOH (closed circle), and 0.1 M KOH (open triangle) aqueous solution.

NaOH および KOH を用いた際の充放電サイクル特性は非常によく似ており、LiOH を用いるよりも最大容量で約 1.6 倍の差があった。一方で、LiOH の方が各サイクル回数に対する容量のばらつきが小さいという特徴があることがわかった。

4-4-4. 定電流充放電試験後の電極観察

0.1 M KOH 中で定電流充放電試験を 1000 回繰り返した後の SUS-FS(CCNW)電極表面を観察し、EDS 分析にて表面の元素分析を行った結果を Fig. 4-23 に示す。



Element	A)CCNW		Element	B)SUS-F	
	Rate of atoms(%)			Rate of atoms(%)	
	Before	After		Before	After
Ni	0.05	1.37	Ni	6.09	4.62
Cr	1.35	3.44	Cr	25.07	4.50
Fe	5.18	6.84	Fe	61.20	33.57
O	66.69	60.52	O	4.15	57.52
Co	26.73	27.84	Co	3.50	0

Fig. 4-23 SEM image of SUS-FS(CCNW) electrode after constant current charge/discharge test. EDS analysis area is indicated by red squares: A) area with CCNW, B) area with stainless-steel fiber. Scale bar: 10 μm .

1000回充放電後もCCNWの形状が維持されていた。EDSにてCCNWが存在する部分の元素分析を行ったところ、充放電前の組成比と変化が見られなかったことから、CCNWの反応部位はごく表面にとどまる程度である可能性が示唆された。一方、ステンレス繊維部は、充放電前は鉄とクロムが主に含まれていたが、充放電後は鉄とクロムの比率が大きく低下し、酸素の比率が高くなっていた。また、形状は層状の堆積物が観察された。EDS分析の結果から、ステンレス繊維は充放電を繰り返すと鉄を主成分とした層状酸化物が重なった繊維構造を形成することで、反応する表面が増加していき容量が増加するのではないかと考えらえる。

4-4-5. SUS-FS 上の CCNW 単独の特性調査

前述までのデータでは、CCNW とステンレス繊維シートとを組み合わせ、両方の電気化学特性を調査した結果を報告してきた。CCNW は SUS-FS と組み合わせた電極の CV の波形から CCNW を単独で動作させることができる電位に限定することが可能であることが示唆されたため、SUS-FS 上での CCNW 単体の特性を、ITO ガラス上での特性と比較することとした。

4-4-6. SUS-FS (CCNW) 電極および ITO (CCNW) 電極の作製

ITO (CCNW) 電極は、既報の通り¹⁾ ヘキサアンミンコバルト錯体を電気化学的に還元することにより作製される。電解液は、ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物(アルドリッチ、>99%)が 19 mM、硫酸リチウム(富士フィルム和光純薬、>98%)が 0.1 M になるよう純水に溶解し調整した。動作電極には、ITO コートガラス(ジオマテック、10 Ω/sq)を、対極には白金板電極(10 mm×20 mm×0.3 mm)を主室に向かい合わせに配置した。両電極の距離は 10 mm とした。主室内には前述の電解液を両電極が 1 cm² 浸漬するように注いだ。副室側には 0.1 M の硫酸リチウム水溶液を注ぎ、参照電極と塩橋で電氣的につなげた。動作電極に ITO ガラスを用いた場合は飽和カロメル電極を接続し、-1.03 V の電位にて、1500 mC/cm² の電荷を印加し、CCNW 電極を作製した。この方法は ITO ガラス上で最も容量に優れている条件であることが示唆されている¹⁾。一方、ステンレス繊維シートを用いた場合には Ag/AgCl を参照電極として用い、-1.07 V の電位にて 1000、1500、2000、2500 mC/cm² の電荷をそれぞれ印加した電極を作製した。

作製した SUS-FS (CCNW) の表面観察を行った結果を Fig. 4-24 に示す。

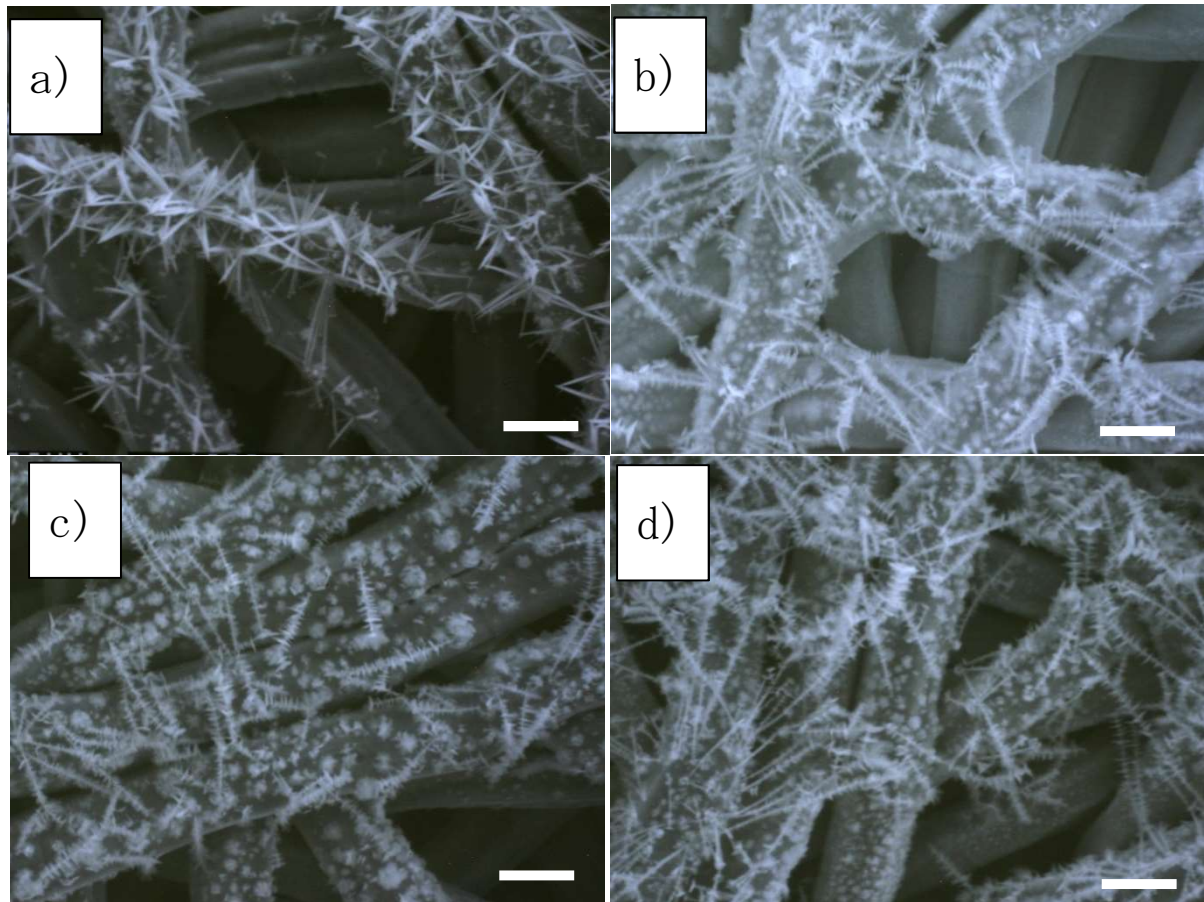


Fig. 4-24 SEM image of SUS-FS(CCNW) electrode surfaces prepared at a) 1000 mC/cm², b) 1500 mC/cm², c) 2000 mC/cm², and d) 2500 mC/cm². Scale bars: 10 μ m.

ITO (CCNW) 電極の CCNW 形状と比較すると、通電電気量 1500 mC/cm² 以上の条件で作製した場合、CCNW の形状がよく似ていることが確認できた。この電解システムで作製された CCNW は幹の部分から枝が生えたような形状になっていることが特徴的である。CCNW は SUS-FS の最表面に位置するステンレス繊維に多く堆積する傾向にあり、内部に位置するステンレス繊維には CCNW は少ないように見える。この現象は、最表面に位置する繊維に電流が流れた際に発生する磁界が、周囲のイオン輸送に変化を与え、最表面の繊維にイオンが供給されやすい環境を作っているのではないかと推測している。

4-4-7. SUS-FS (CCNW) 電極の CCNW 単独のサイクリックボルタンメトリー

通電電気量 1500 mC/cm² で作製した SUS-FS (CCNW) をサイクリックボルタンメトリーにて評価した。サイクリックボルタンメトリーは、掃引速度は 50 mV/s とする以外は既報の論文に倣い測定した。得られたサイクリックボルタモグラムを Fig. 4-25 に示す。

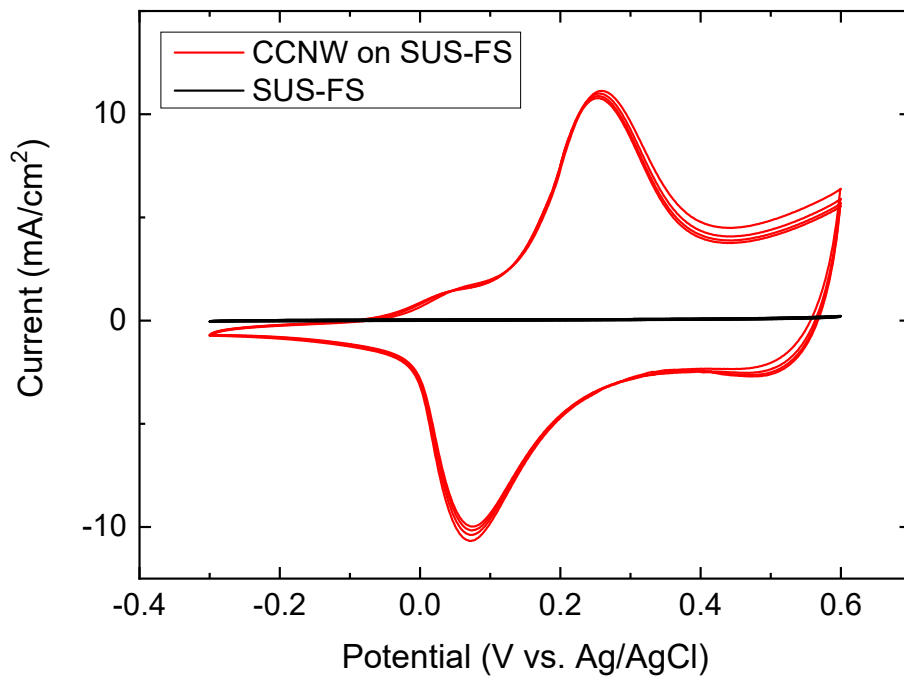


Fig. 4-25 Cyclic voltammograms for the SUS-FS and SUS-FS(CCNW) electrodes in 0.1 M LiOH aqueous solution at 50 mV/s.

掃引電位範囲が $-0.3\text{V} \sim 0.55\text{V}$ の間においては、SUS-FS 単独の電極はほぼ電流を流さないこと、サイクリックボルタモグラムの形状が ITO (CCNW) 電極が示すものと非常によく似ていることから、SUS-FS (CCNW) 電極の CCNW 部分のみが酸化還元反応を示していると考えられる。

4-4-8. 定電流充放電試験

定電流充放電試験もサイクリックボルタンメトリー同様に、既報の論文に倣い測定を行った。CCNW 堆積時の通電電気量を変えて作製した SUS-FS (CCNW) 電極の充放電曲線を Fig. 4-26 に示す。

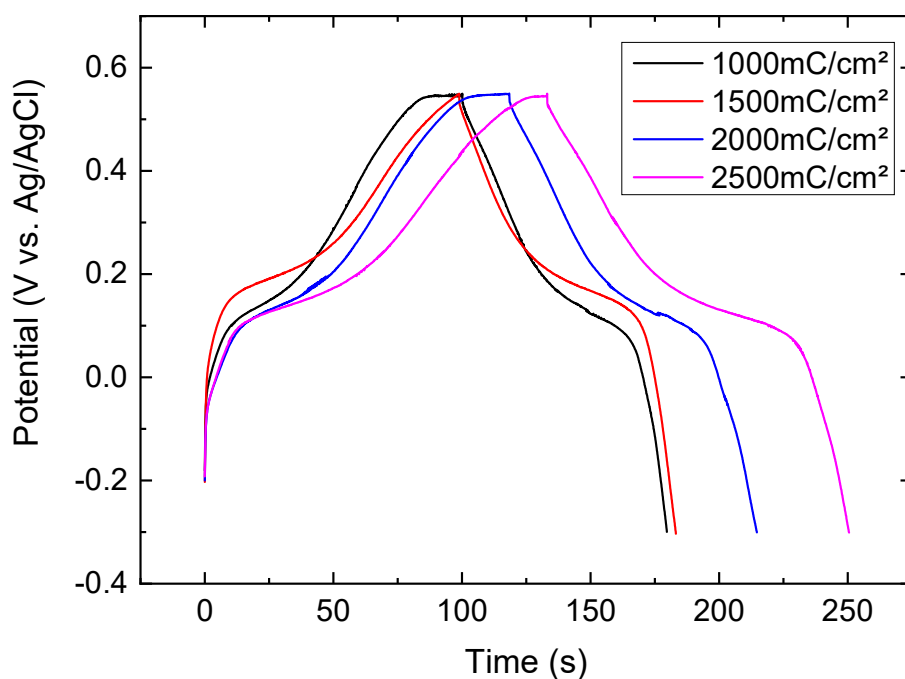


Fig. 4-26 Constant current charge/discharge test for the SUS-FS (CCNW) electrode in 0.1 M LiOH aqueous solution.

上記の結果より、通電電気量 1500 mC/cm² の条件で作製した SUS-FS (CCNW) 電極が最も CCNW の容量特性が良いことが示唆され、この結果は既報の ITO (CCNW) 電極の傾向とよく似ていた。以降の検討は、通電電気量 1500 mC/cm² の条件で作製した SUS-FS (CCNW) 電極を用いて検討を行った。次に、電流密度を変更した場合の充放電曲線のグラフを Fig. 4-27 に示す。

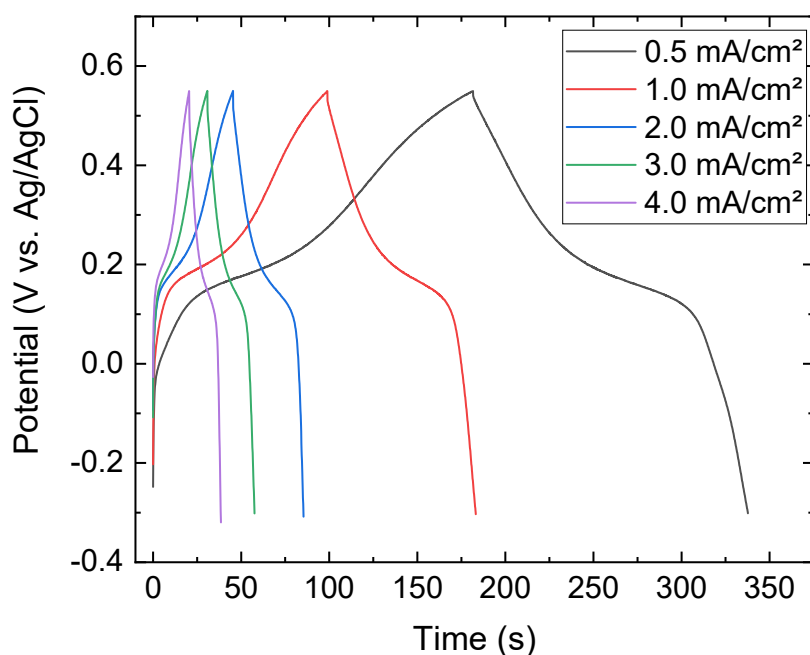


Fig. 4-27 Charge/discharge test for the SUS-FS(CCNW) electrode while varying the current density.

Table 4-2 Specific capacitance of the SUS-FS(CCNW) electrode measured at various current densities.

Current Density	Specific capacitance
mA/cm ²	F/g
0.5	464
1	505
2	484
3	493
4	440

充放電時の電流密度を上げた場合、SUS-FS (CCNW) の比容量が低下していく現象が見られる場合があるが、SUS-FS (CCNW) 電極は電流密度を上げてても比容量が安定しており、レート特性に優れることがわかった。ITO(CCNW)電極で測定されたデータと比較して、約 1.5 倍の大きな比容量を得られることもわかり、集電体の効果によるものと考えられる。

次に、定電流充放電試験の繰り返し試験を行った結果を、Fig. 4-28 に示す。

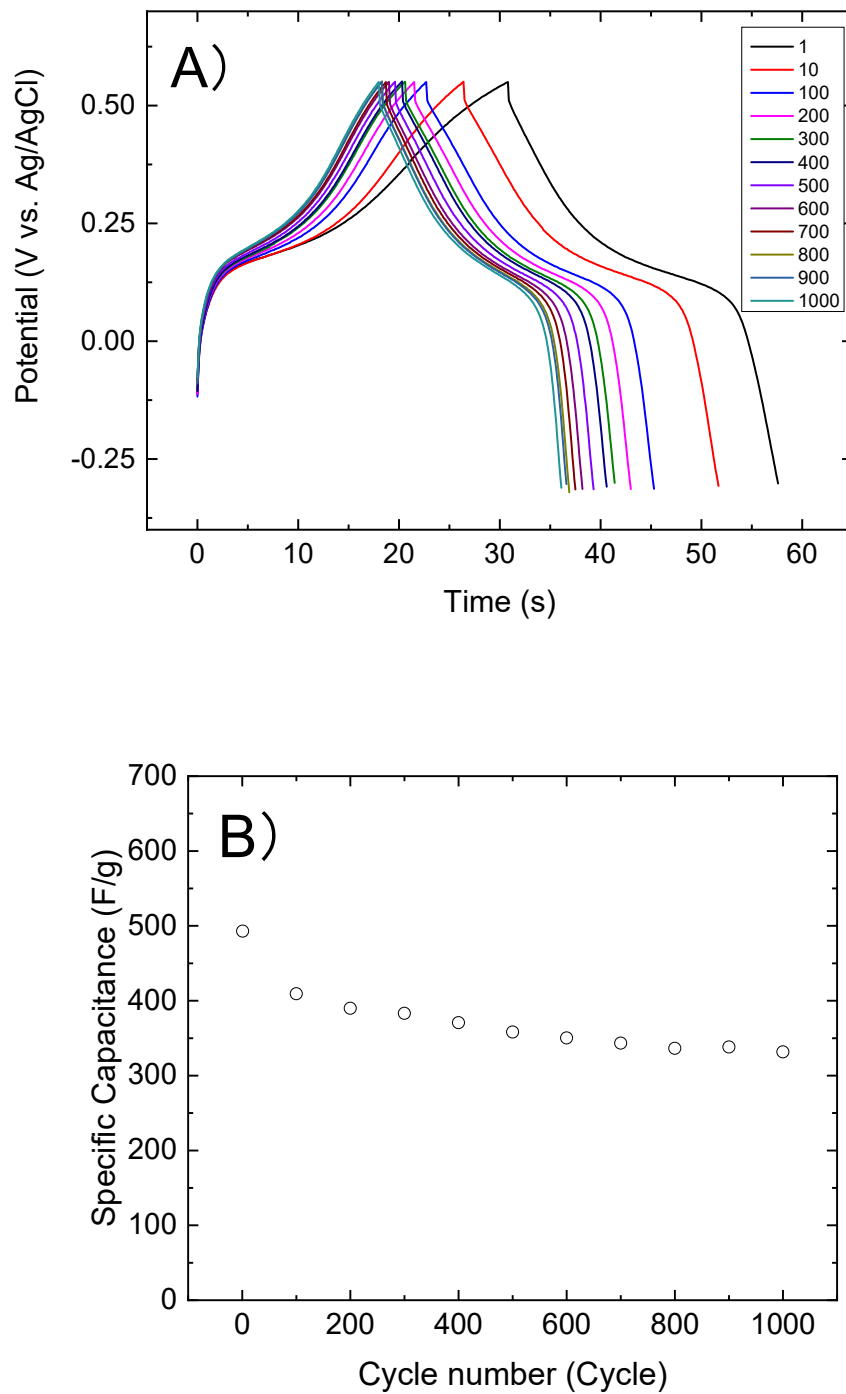


Fig. 4-28 Constant current charge/discharge test for the SUS-FS(CCNW) electrode. Current density 3 mA/cm². A) Constant current charge/discharge curves, B) specific capacitance plotted against the charge/discharge cycle number.

定電流充放電試験では、1000回充放電後も充放電曲線の形が変わらず、化学的な可逆性の高い典型的な充放電曲線になっていた。1回目を100%としたとき、1000回充放電後の比容量の維持率は67%となり、充放電100回までの区間に低下し、その後低下速度が緩やかになっていった。

ITO (CCNW) 電極の挙動と比較して容量の維持率が高く、集電体が SUS-FS になったことにより、充放電サイクル特性が向上したと考えられる。この結果は、CCNW が3次元構造を有する集電体の上に形成されたことにより、高速イオン輸送が可能となったからではないかと推測している。加えて、ITO ガラスと比較して SUS-FS は電気抵抗が低く、エネルギーが損失しない可能性もある。また、SUS-FS と CCNW の間では金属間結合を形成していると考えられることから、酸化物-金属間の接合よりも電気抵抗として優位である可能性が推測される。上記の要因が重なり合い、結果として CCNW の容量増加に寄与したものと考えている。

4-5. SUS-FS が CCNW の容量に与える影響の検討およびニッケルメッキ付きステンレス繊維シート電極の検討 (Ni-SUS-FS(CCNW))

4-5-1. CCNW のレドックスキャパシタとしての可能性について

パワー密度が大きく、ライフサイクルが長く、そして急速充放電ができる電気化学キャパシタに注目が集まっている⁸⁾という背景は、第1章で述べた通りだ。電気化学キャパシタはその材料と蓄電メカニズムの違いによって EDLC とレドックス (あるいは疑似容量) キャパシタにわけられる⁹⁾。レドックスキャパシタは遷移金属酸化物ポリマーを用い、材料表面の酸化還元反応 (ファラデー反応) によるメカニズム蓄電を行う。レドックスキャパシタで用いられる遷移金属酸化物/水酸化物中では、水和 RuO₂ が最も高いパフォーマンスを示す。しかし、その有毒性と高いコストにより、応用に制限がある。一方、水酸化コバルトは良好な環境調和性、低コスト、高い理論容量などのために有望な材料の1つと考えられており、いくつかの研究例ではその比容量が水和 RuO₂ のそれを超えるものもある¹⁰⁻¹⁴⁾。また、近年では水酸化ニッケルとの複合化により、大きな比容量を達成する例も報告されている¹⁵⁻¹⁷⁾。星野らは以前、磁場中で CCNW の堆積を行い、最大 690 F/g もの比容量を達成したことを報告した¹⁸⁾。

4-1.~4-4.までにおいて、金属繊維シート上に金属ナノワイヤーを担持した新奇な電極の作製およびその特性の検討を行ってきた。これらは、金属繊維シートまで酸化還元反応に関わっており電極全体としての評価を行ったものである。本項においてはステンレス繊維シート上の CCNW の酸化還元反応に焦点をあて、金属繊維多孔体が CCNW の容量に与える影響を調査した。そして、ステンレス繊維シートにニッケルメッキを施した場合の容量特性についても調査した。これらにより、CCNW のレドックスキャパシタとしての可能性を検討した。

4-5-2. CCNW 電極の作製とその電極の観察

平面状集電体として、ITO ガラスと SUS 板 (SUS316L)、多孔質集電体として SUS-FS を用意し、それらに CCNW を堆積させた。Fig. 4-29 に各集電体上での [Co(NH₃)₆]Cl₃ のサイクリックボルタモグラム (第1掃引および第2掃引)、及びバックグラウンドのボルタモグラムを示す。星野らが報告したように、ITO 電極では水酸化コバルトの下引き層が第1掃引で形成され、第2掃引以降で CCNW の堆積と成長が生じた。そして、第2掃引の還元ピークの -1.07 V vs Ag/AgCl で CCNW の堆積を行うと、とげの少ない高品質の CCNW が形成されることがわかっている¹⁾。一方、SUS-FS 及び SUS 板では、上記のような水酸化コバルトの堆積に起因する波形は第1掃引で観察されなかった。しかしながら、第1掃引

の波形は第2掃引以降の波形と比べてカソードシフトした。これはSUS上におけるCCNW核の形成が、その成長に比べて大きなエネルギーを必要とすることに起因するためと考えられる。第2掃引以降のピーク電位の位置はITOガラスを用いた場合とほぼ同じであったため、第2章で記載した手法でCCNW付き電極の作製を行ったところ、CCNW電極が得られた。得られた電極のSEM画像をFig. 4-30に示す。

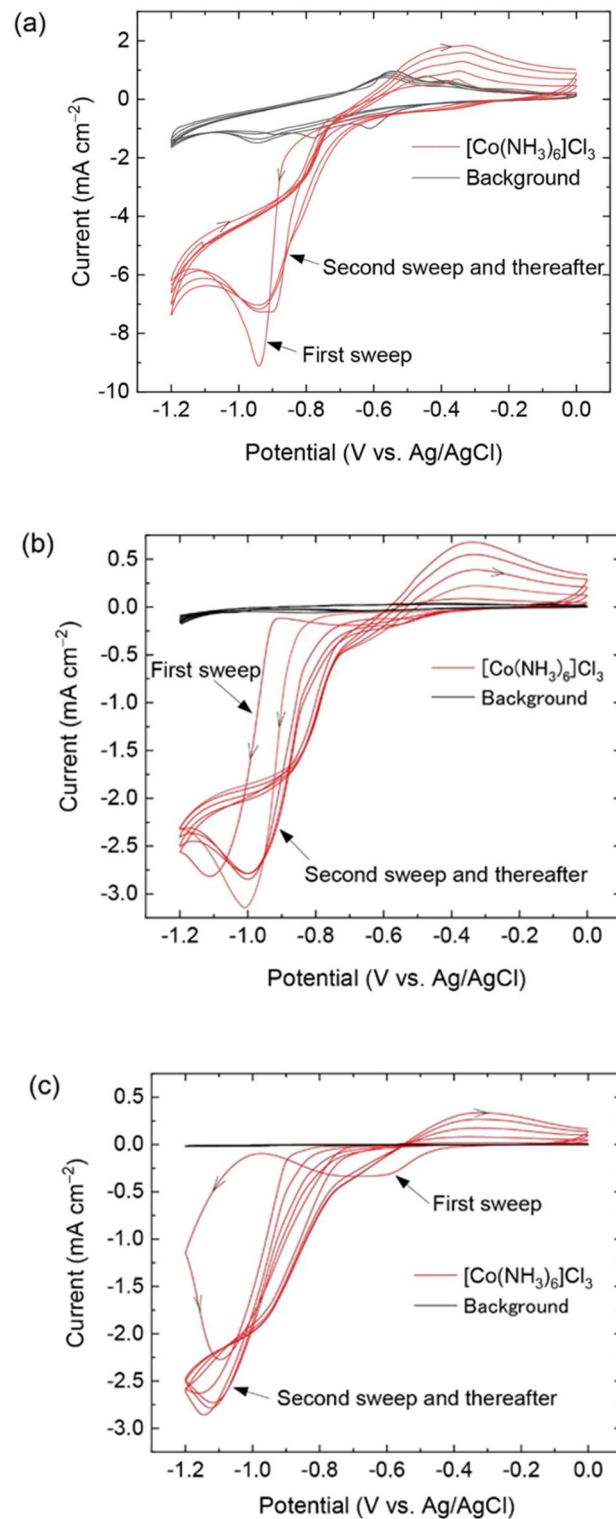


Fig. 4-29 Cyclic voltammograms of electrodes in an aqueous 19 mM [Co(NH₃)₆]Cl₃ and 0.1 M Li₂SO₄ solution at a sweep rate of 50 mV/s: a) SUS-FS. b) SUSP. c) ITO glass.

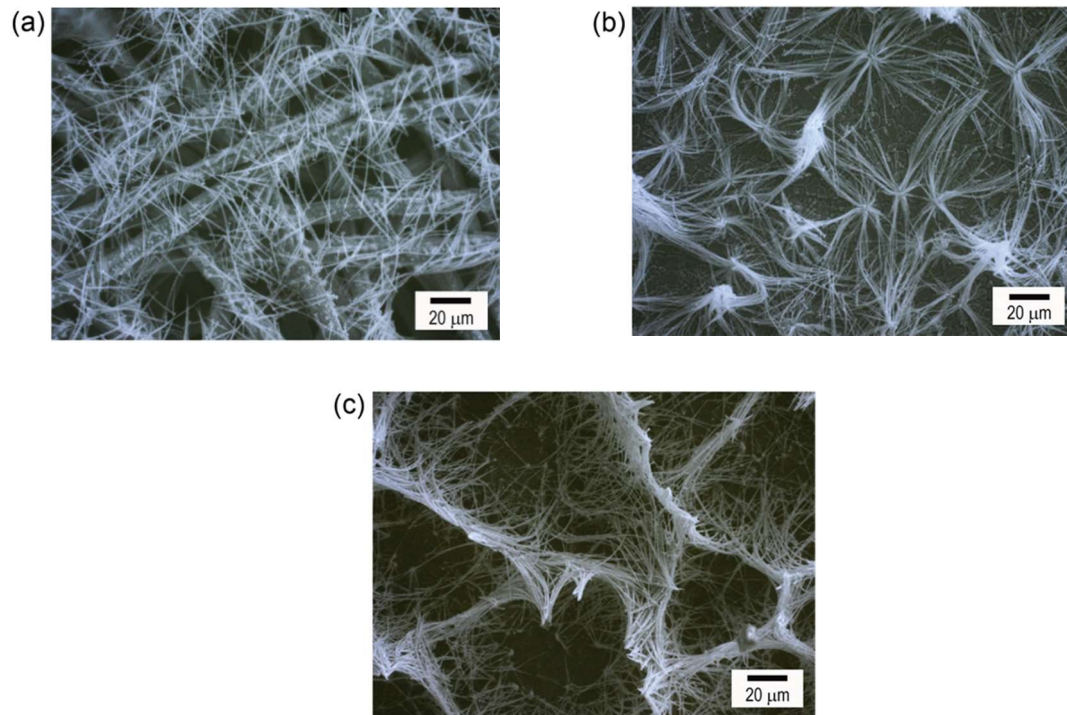


Fig. 4-30 SEM image of CCNW electrode surfaces using a) SUS-FS, b) SUSP, c) ITO glass. Scale bars: 20 μm.

得られた電極の CCNW1 本の径や長さはいずれの集電体を用いた場合もほぼ同等であったが、ナノワイヤー集合体としての形態には大きな差が見られた。SUS 板及び ITO ガラスを用いた場合、ナノワイヤー先端同士が融合してしまい実表面積のロスが生じた。特に ITO を用いた場合には融合の程度がより大きくなった。これに対して SUS-FS の場合では、ナノワイヤー同士の重なりがほとんど見られなかった。これは SUS-FS がもつ実表面積が非常に大きいことと、CCNW が放射状に成長できるために重なりが抑制されたことに起因する。

4-5-3. CCNW 電極のサイクリックボルタンメトリー

Fig. 4-31 に SUS-FS(CCNW)電極、SUSP(CCNW)電極、ITO(CCNW)電極の定常状態サイクリックボルタモグラムを示す。

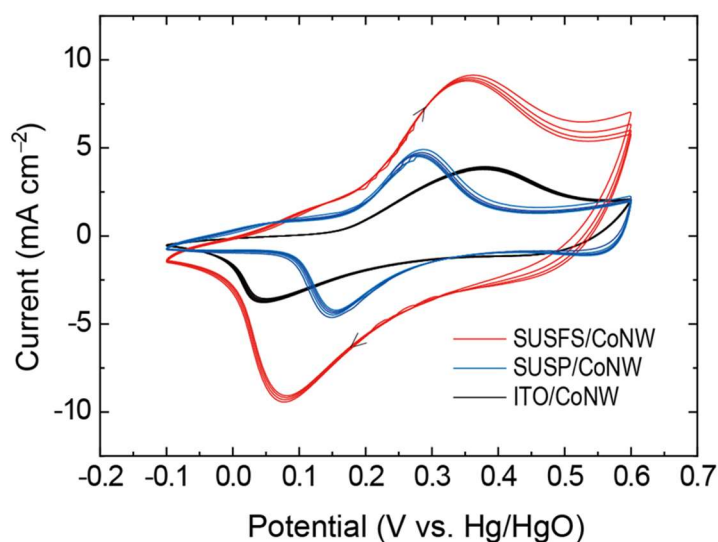
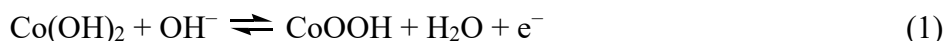


Fig. 4-31 Cyclic voltammograms of SUS-FS(CCNW), SUSP(CCNW), and ITO(CCNW) electrodes in an aqueous 0.1 M LiOH solution at a sweep rate of 50 mV/s.

すべてのボルタモグラムは、式(1)で示される 1 対の対称性の良い酸化還元波^{3,19)}を示した。



SUS-FS(CCNW)電極のボルタモグラムでは、SUSP(CCNW)およびITO(CCNW)電極のボルタモグラムと比べてより大きな電流が流れており、その比容量が相対的に高いことが示唆された。これは、上述のように CoNW の重なりによる面積ロスが抑制され、電極活性なサイトが相対的に大きくなることが要因の一つになると考えられる。

4-5-4. CCNW 電極の定電流充放電試験

Fig. 4-32 に SUS-FS(CCNW)電極、SUSP(CCNW)電極、ITO(CCNW)電極の電流密度 1.8 A g⁻¹での充放電曲線、すなわち電位(E)–時間(t)応答を示す。

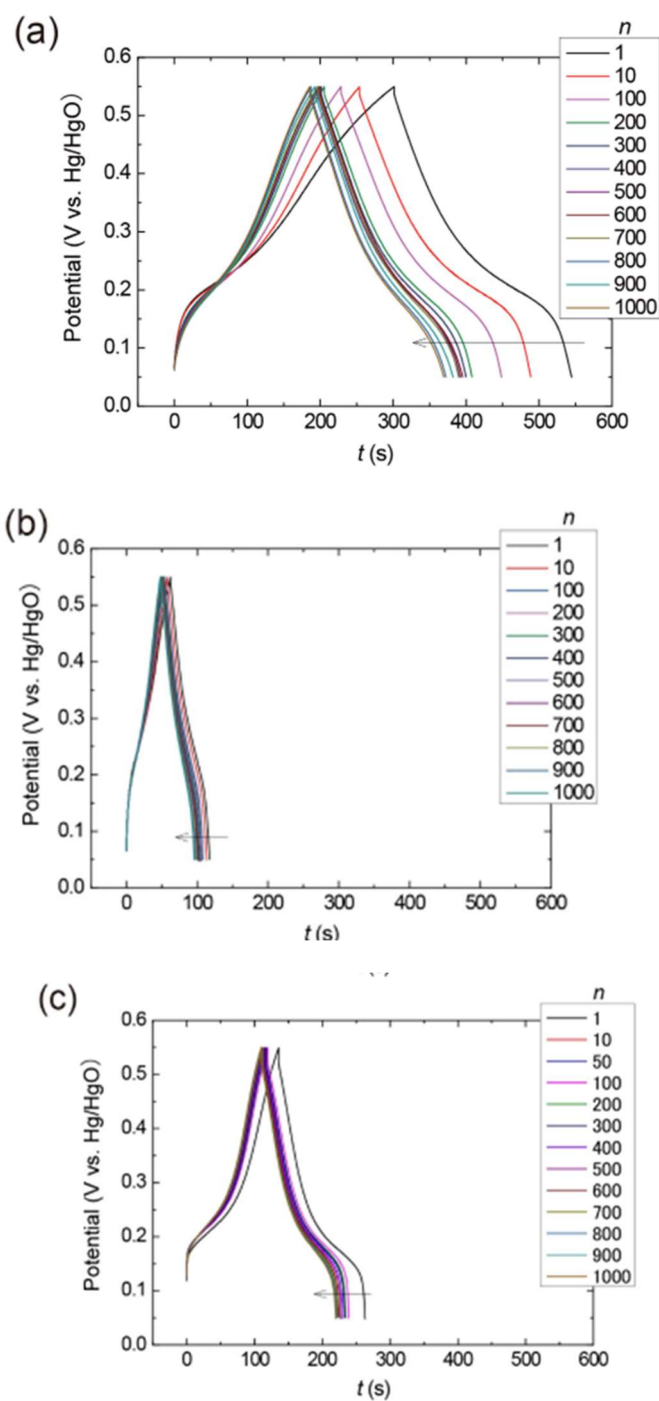


Fig. 4-32 Constant current density charge/discharge test (potential E-time t curves) for a) SUS-FS(CCNW), b) SUSP(CCNW), c) ITO(CCNW) electrodes measured in aqueous 0.1 M LiOH solution.

すべての応答曲線は、EDLC とは異なり、プラトーあるいはショルダーをもつために、式(1)に示すファラデー反応が進行していることがわかる。また、充電部分と放電部分是对照的であり、電気化学的な可逆性が高いことがわかる。さらに、充電から放電へのスイッチングしたときに観察される IR ドロップを比較すると、SUS-FS(CCNW)電極 ($R = 23 \Omega$) < SUSP(CCNW)電極 ($R = 28 \Omega$) << ITO(CCNW)電極 ($R = 60 \Omega$)であった。これは、ITO 集電体と CCNW の間には電気伝導度の低い $\text{Co}(\text{OH})_2$ 層²⁰⁾ が介在するが、SUS-FS および SUSP は CCNW と直接コンタクトするために、接触抵抗が少ないことによるものと思われる。次に、各電極の比容量 C_m を Fig. 4-32 の放電曲線から、式(2)を用いて算出した^{3,21)}。

$$C_m = I \times \Delta t / (\Delta V \times m) \quad (2)$$

ここで、 I は放電電流、 Δt は放電時間、 ΔV は放電プロセスにおける電位降下、そして m は CCNW の質量である。 m は $Q = 1 \text{ C cm}^{-2}$ に対して $1.86 \times 10^{-4} \text{ g}$ であるので^{1,3)}、今回の通電量 ($Q = 1.5 \text{ C cm}^{-2}$) では、 $2.79 \times 10^{-4} \text{ g}$ となる。Fig. 4-33 に、各電極の C_m と充放電回数 n の関係を示す。

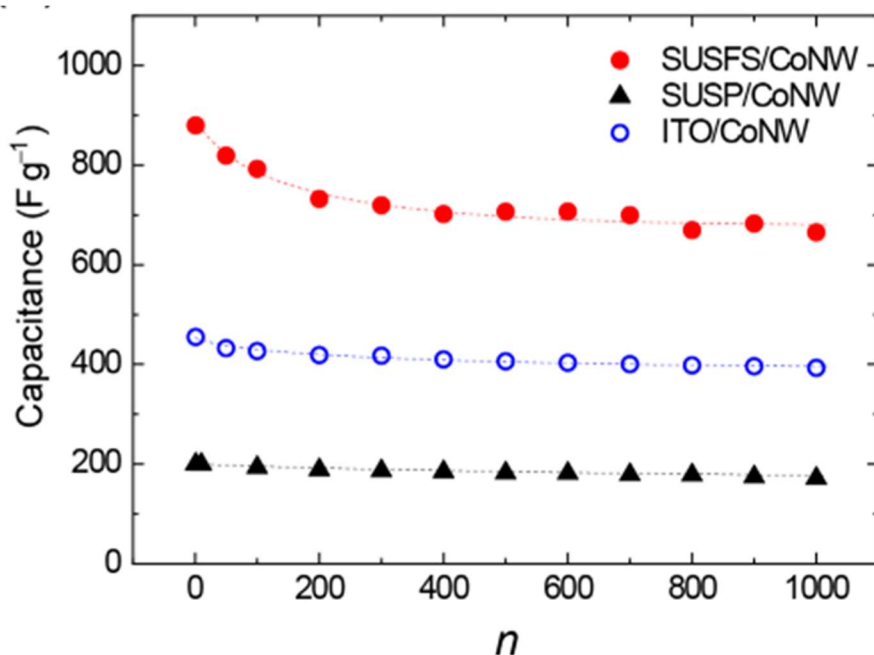


Fig. 4-33 The dependence of capacitance for the SUS-FS(CCNW), SUSP(CCNW) and ITO(CCNW) electrodes in aqueous 0.1 M LiOH solution.

SUS-FS(CCNW), SUSP(CCNW), および ITO(CCNW)電極の初期容量 ($n = 1$ に対応) はそれぞれ、880, 200 および 455 F g⁻¹ であり、SUS-FS(CCNW)電極の非常に大きな容量を確認した。 C_m の値には、電気二重層容量 C_{dl} が含まれ、その値は平滑な電極表面に対する固有容量 20 μF cm⁻² ^{22,23)} と電極の実表面積を用いて計算することができる。ITO 基板上に形成された CCNW のラフネスファクター r (幾何学的面積に対する実表面積の比) が、 $Q = 1.5 \text{ C cm}^{-2}$ のときに 63 であるので ³⁾、CCNW の比表面積は、 m の値を用いて $2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ である。従って、CCNW の値 C_{dl} は、4.5 F g⁻¹ となる。よって、ファラデープロセス (式(1)) に基づく擬似容量は C_m と C_{dl} の差として見積もられ、451 F g⁻¹ となる。ここでもし、CoNW が Co(OH)₂ のみから成ると仮定すると、充放電に寄与する Co(OH)₂ の比率 f は、式(3)を用いて計算される ²⁴⁾。

$$f = C_m^F \times M \times \Delta V / F \quad (3)$$

ここで M は Co(OH)₂ の分子量 (92.9 g mol⁻¹)、 ΔV は電位窓 (0.50 V)、そして F はファラデー定数である。ITO(CCNW)電極の f の値は 0.22 となった。この結果は、22%の Co(OH)₂ が充放電に寄与することを示しており、電気化学事象が Co(OH)₂ 表面に制限されていないことを暗に示している。SUS-FS および SUSP 上に形成された CCNW は、Fig. 4-30 に示されたように ITO 上の CCNW とはワイヤーの重なり程度が異なるため、その r の値は異なるかもしれない。しかしここで、第一次近似として r の値はすべて等しいとして、上記の方法で f の値を算出すると、SUS-FS(CCNW) および SUSP(CCNW)電極に対してそれぞれ、0.42 および 0.09 となった。SUS-FS(CCNW)電極の f の値が非常に大きい、つまり高い電気化学活性を示すのは、SUS-FS と CCNW から構成される 3D 階層構造によるものと思われる ¹⁰⁾。第一に、SUS-FS はマイクロスケールの空間と曲がりくねった水路を持ち、比較的大きな実表面積と、イオン拡散と電子輸送に対する多くの経路を与える。第二に、CCNW は SUS-FS と直接結合しているため、活物質とバインダーと導電補助剤から成るペーストを集電体に塗布して作成される一般的なキャパシタ電極と比べて接触抵抗が小さくなる。そして第三に、CCNW の集合体は網目状構造を作ることによってナノスケールの空間を作り出し、電極/電解液界面の面積を増加させるとともに、急速イオン拡散を可能とするため、電気化学的なキネティクスを増加させる。一方で SUSP(CCNW) および ITO(CCNW)電極では、上記の第一の要因が欠けており、相対的に小さな C_m の値を示したものである。なお ITO(CCNW)電極は、上述のように第二の要因に関して、他の2つの電極より不利であり、また SUSP(CCNW)電極と同様に第一の要因が欠けている。しかしながら、Fig. 4-30c の CCNW の形態が特徴的であることに注目すべきである。CCNW の先端が再合着し、 r の低下をもたらしていると考えられるが、合着箇所近傍ではナノワイヤーがバンドルを形成し、バンドル間にナノ空間を作り出すことによって急速イオン拡散が促進されていると考えられる ¹⁸⁾。そしてその促進が第三の要因をいっそう強調させたために、

C_m の値が SUSP(CCNW)電極のそれを上回ったものと推定している。

4-5-5. ニッケルメッキされたステンレス繊維シートを用いた CCNW 電極の検討

ニッケルメッキは酸性塩化ニッケル水溶液を用いた通常のニッケルストライクを SUS-FS に適用した²⁵⁾。このニッケルストライク処理は、ステンレス表面の酸化膜を除去しつつ、表面に金属ニッケルの極薄膜をコーティングすることができる。この処理を行うことで、金属ニッケル膜を成長させていく際に、ステンレス繊維と金属ニッケル膜との密着性を向上させる²⁶⁾。次に、パラジウム触媒を用いた無電解メッキ法にて、Ni-SUS-FS を得た²⁷⁾。Fig. 4-34 に、ニッケルメッキされた SUS 繊維の断面 SEM 像を示す。平均メッキ厚は、1.0 μm であった。Ni-SUS-FS 集電体上での $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ の酸化還元挙動を Fig. 4-35 に示す。SUS-FS 集電体上での挙動とほぼ同じであったので 4-5-2 同様の条件で CCNW 電極を作製したところ、高品質な CCNW を得ることができた。得られた電極の表面 SEM 画像を Fig. 4-36 に示す。Fig. 4-30 で示した 3 つの電極上の CoNW 集合体の形態とは異なり、繊維の長軸方向に対してほぼ垂直にナノワイヤーが形成され、特徴的な 3D 階層構造が形成された。

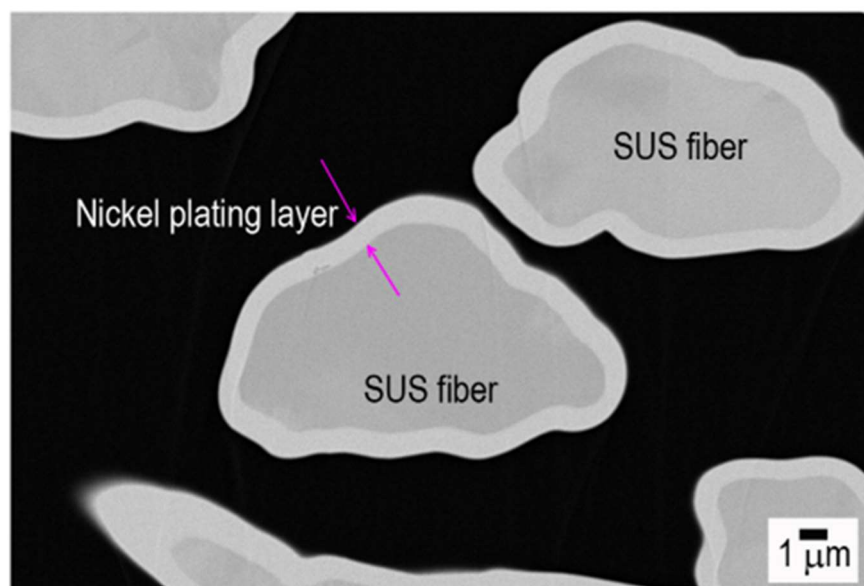


Fig. 4-34 SEM image of Ni-SUS-FS electrode cross section. Scale bar: 1 μm .

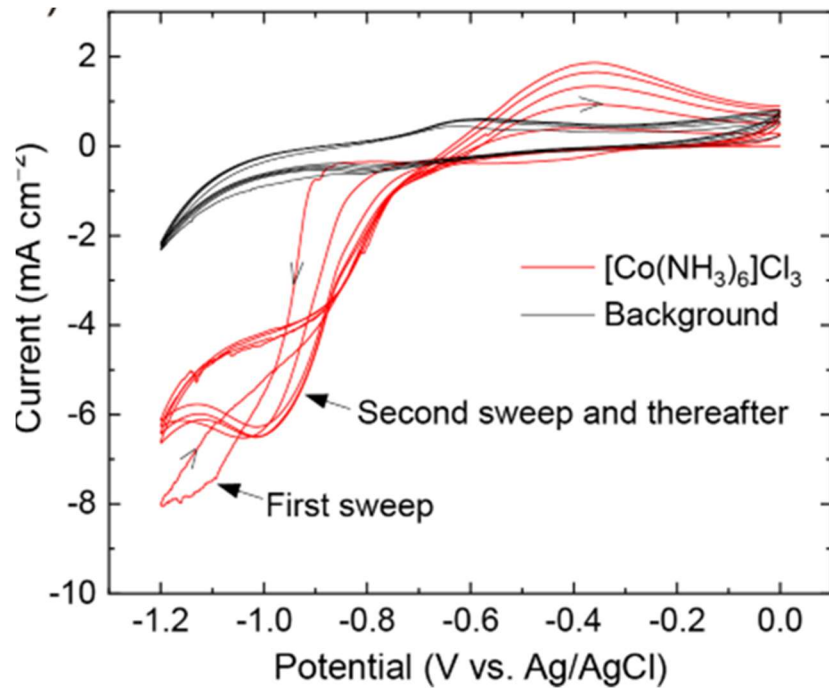


Fig. 4-35 Cyclic voltammograms of Ni-SUS-FS electrode in an aqueous 19 mM [Co(NH₃)₆]Cl₃ and 0.1 M Li₂SO₄ solution at a sweep rate of 50 mV/s.

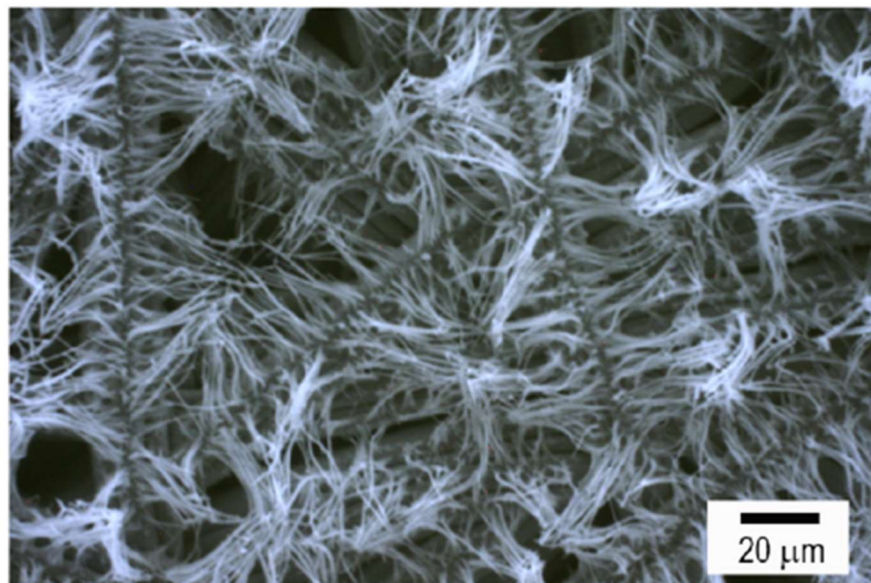
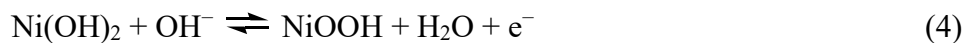


Fig. 4-36 SEM image of Ni-SUS-FS(CCNW) electrode surface. Scale bar: 20 μm.

Fig. 4-37 に Ni-SUS-FS(CCNW) および Ni-SUS-FS 電極のサイクリックボルタモグラムを示す。Ni-SUS-FS 電極のボルタンモグラムには、式(4)の電気化学反応に対応する酸化還元波が観察されており^{17,28)}、これが Ni-SUS-FS(CCNW)のボルタンモグラムにおいて、CCNW の酸化還元波に重畳されていると考えられる。



また、Ni-SUS-FS(CCNW)電極の酸化還元電流は、掃引回数が増加する毎に増加しており、SUS-FS 表面のニッケルが水酸化ニッケルとなって容量に影響したものと考えられる。

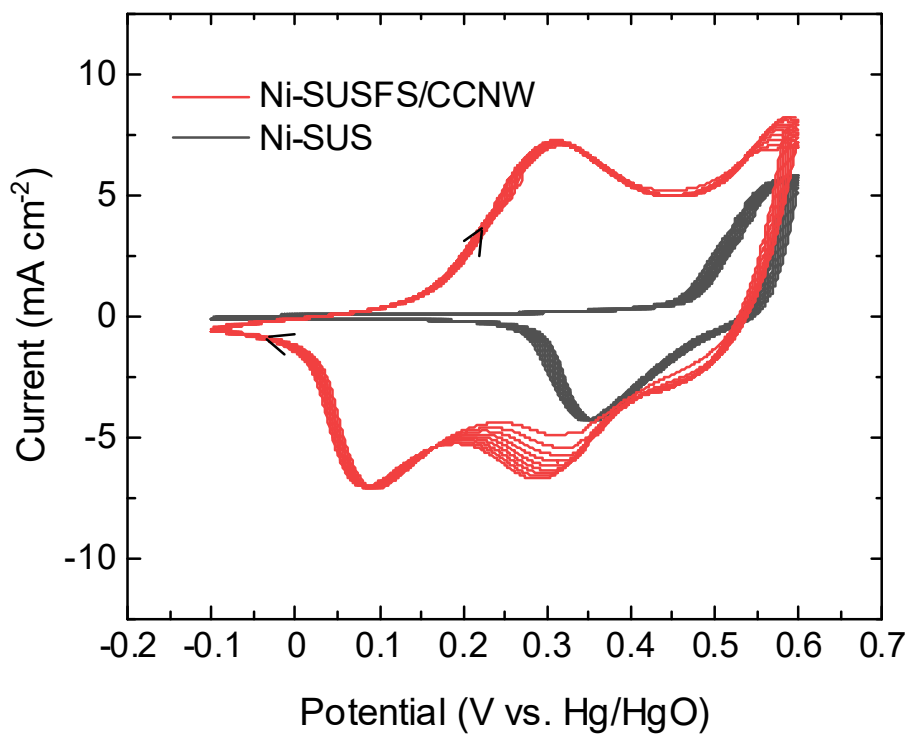


Fig. 4-37 Cyclic voltammograms of Ni-SUS-FS(CCNW) and Ni-SUS-FS electrodes in an aqueous 0.1 M LiOH solution at a sweep rate of 50 mV/s.

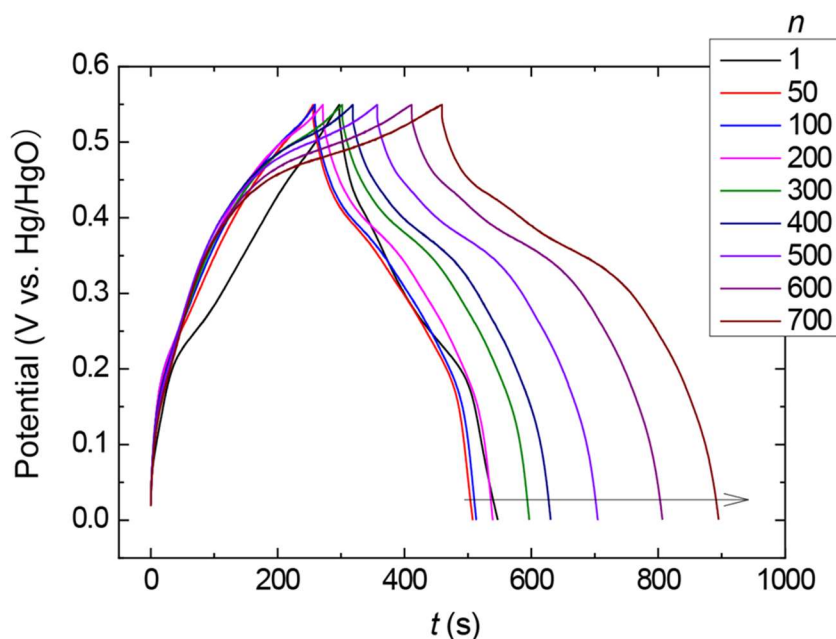


Fig. 4-38 Constant current density charge/discharge test (potential E -time t curves) for Ni-SUS-FS(CCNW) electrode measured in aqueous 0.1 M LiOH solution.

Fig. 4-38 に Ni-SUS-FS(CCNW)電極の電流密度 0.5 mA cm^{-2} での E - t 応答を示す。SUS-FS(CCNW)電極と比べて IR ドロップがさらに小さく、また充放電時間が著しく延びた。これは、ニッケル金属が介在することによって繊維と CCNW のコンタクトがさらに強固となって電子輸送特性が向上し、また Fig. 4-37 に示された特異な階層構造がさらにイオンの拡散を速くすることにより、充放電パフォーマンスが向上したことに由来すると考えられる。さらに、 n とともに充放電時間が延びた。これは、 n とともに $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が形成・成長し、容量が増加することに起因する可能性が高い。次に SUS-FS(CCNW)電極との容量の比較を行った。ここで、Ni-SUS-FS 集電体において、メッキされた Ni は過剰量であるので ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ の SUS-FS に対して $1.69 \times 10^{-2} \text{ g}$)、充放電に寄与する Ni の割合は極めて少ない。実際、 $n=1$ における容量から f を見積もると 0.0070 もの小さな値であった。そこで、比較では、電極 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ の幾何学的面積当たりの容量の絶対値 C_T を用いた。Fig. 4-39 に、Ni-SUS-FS(CCNW)電極と、Fig. 4-33 から算出される SUS-FS(CCNW)電極の C_T の値を n に対してプロットしたものを示す。充放電初期($n=1$)では、両者の C_T の値はほぼ同じであったが、 n の増加とともに前者の C_T は増加し、 $n=700\sim 800$ では、後者の電極の約 2 倍の大きな容量を発現した。これは上述のように、 n とともに $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の量が増加したためと考えている。

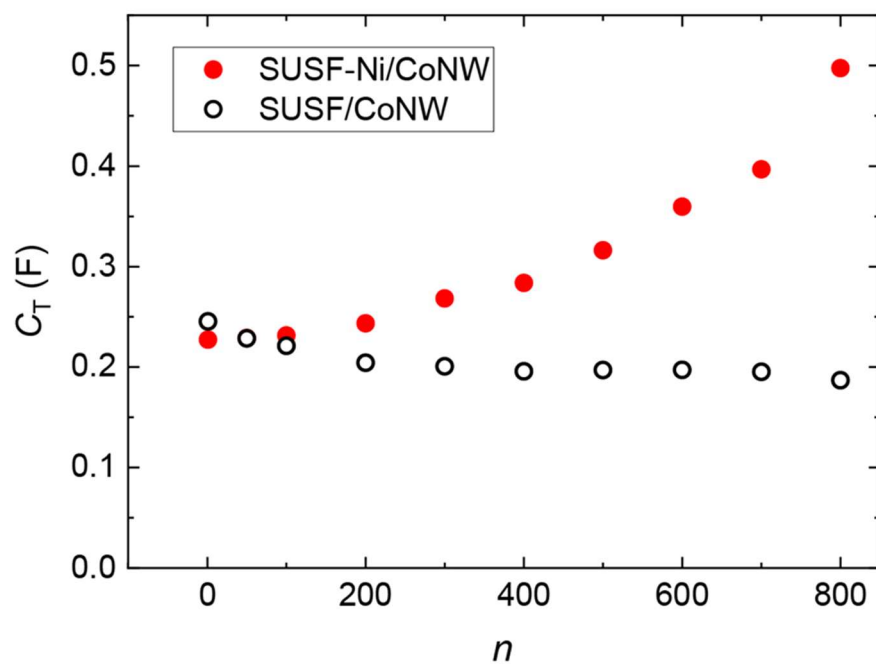


Fig. 4-39 The dependence of capacitance (C_T) for the Ni-SUS-FS(CCNW) and SUSP(CCNW) electrodes in aqueous 0.1 M LiOH solution.

第4章のまとめ

本章では、金属ナノワイヤーを金属繊維シート上に堆積させた電極を5種類作製し、3電極式セルを用いて電気化学的特性と表面状態を評価した。金属繊維シート上に形成する場合の条件は、ITO ガラス上に形成した際の堆積条件が概ね適用でき、ITO ガラス基材を用いた際に形成されるナノワイヤーに近い形状で繊維表面に担持した新奇な蓄電素子用の電極を作製することができた。

得られた新奇電極は、どの電極においても金属繊維シートと金属ナノワイヤーがもつ組成の酸化還元反応が組み合わさったボルタモグラムが確認された。これは、電極を構成する金属繊維シートと金属ナノワイヤーの両方が電気化学的反応に寄与しており、電気容量を発現させるために重要な役割を果たしていることが示唆された。

定電流充放電試験による評価では、銅繊維シートを基材として用いた Cu-FS(CuNW)電極および Cu-FS(CCNW)電極で大きな容量が継続的に得られることが確認され、正極材料として活用できる素材であることが示唆にされた。その反応機構は、銅繊維シートの銅による酸化還元反応が寄与しており、銅繊維の形が徐々に変化しながら容量が向上する様子が観察された。Cu-FS(CuNW)電極で検討された充放電支持塩濃度については、最適な支持塩および濃度を調整することにより、より多くの容量を継続的に得られる可能性が示唆されていた。

一方で、ステンレス繊維シートを基材として用いた場合には、銅繊維シートを用いた場合よりも容量が小さいことが確認された。銅繊維シートと比較して特徴的だったのは、繰り返し充放電を行うことにより容量が次第に大きくなっていく点である。これは、酸化還元を繰り返すうちに、ステンレス繊維が層状の酸化物を形成していくことによるものであることが確認され、比表面積が増大することにより容量が増えていくと考えられる。大きな容量が確認される銅やコバルトナノワイヤーを担持すると初期的な容量は大きく向上するものの、継続性に乏しいことも確認された。以上のように、金属ナノワイヤーは組み合わせる金属繊維シートによりその性能は大きく変化する。その中でも、銅繊維シートを基材として用いることにより非常に優れた正極を作製できることがわかった。

最後に、金属繊維シートが金属ナノワイヤーに与える電気化学的な影響を検討するために CCNW を用いた電極を作製し、CCNW のみが酸化還元する電位範囲において評価を行った。得られた SUS-FS/CCNW 電極は、0.1 M LiOH 水溶液中で通電電流密度 1.8 A g^{-1} の条件下で 880 F g^{-1} の比容量を発現した。この値は、ITO (酸化インジウムスズコートガラス) /CCNW 電極(299 F g^{-1})および SUSP (ステンレス板) /CCNW 電極(200 F g^{-1})の比容量

よりも著しく大きかった。これは、SUS-FS によるマイクロスケールの経路の提供、SUS-FS と CCNW の直接コンタクト、そして CCNW によるナノスケール空間の形成によって階層構造が形成されるためと考察した。さらに、SUS-FS にニッケルメッキ処理が施された Ni-SUS-FS(CCNW)電極では、充放電を繰り返すと徐々に生成する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が充放電に寄与し、容量が SUS-FS(CCNW)電極の約 2 倍に増加することがわかった。今後、2 電極式セルを用いて評価することにより、より実用に近い形式で評価を行うこととする。

第4章の参考文献

- 1) K. Hoshino, Y. Hitsuoka, "One-step template-free electrosynthesis of cobalt nanowires from aqueous $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ solution" *Electrochemistry Communications*, **7**, p.821–828 (2005).
- 2) Y. Asano, K. Nakaoka, K. Murashiro, T. Komatsu, K. Hoshino, "Template-free electrochemical preparation of dendritic copper nanowire and its capacitor properties" *Materials Letters*, **81**, p.162–164 (2012).
- 3) Y. Asano, T. Komatsu, K. Murashiro, K. Hoshino, "Capacitance studies of cobalt compound nanowires prepared via electrodeposition" *Journal of Power Sources*, **196**, p.5215–5222 (2011).
- 4) L. Kunhikrishnan, R. Shanmugham, "High electrochemical performance of morphologically controlled cobalt oxide for supercapacitor application" *Materials Characterization*, **177**, 111160 (2021).
- 5) S. Jadhav, R. S. Kalubarme, N. Suzuki, C. Terashima, B. Kale, S. W. Gosavi, M. Ashokkumar, A. Fujishima, "Probing electrochemical charge storage of 3D porous hierarchical cobalt oxide decorated rGO in ultra-high-performance supercapacitor" *Surface and Coating Technology*, **419**, 127287 (2021).
- 6) H.-J. Kim, B. Naresh, I.-H. Cho, J.-S. Bak, S. A. Hira, P. R. S. Reddy, T. N. V. Krishna, K. D. Kumar, B. A. Mola, Y. A. Kumar, "An advanced nano-sticks & flake-type architecture of manganese-cobalt oxide as an effective electrode material for supercapacitor applications" *Journal of Energy Storage*, **40**, 102702 (2021).
- 7) I. Hussain, J. M. Lee, S. Iqbal, H. S. Kim, S. W. Jang, J. Y. Jung, H. J. An, C. Lamiel, S. G. Mohamed, Y. R. Lee, J.-J. Shim, "Preserved crystal phase and morphology: Electrochemical influence of copper and iron co-doped cobalt oxide and its supercapacitor applications" *Electrochimica Acta*, **340**, 135953 (2020).
- 8) J. Zhao, A. F. Burke, "Electrochemical capacitors: Materials, technologies and performance" *Energy Storage Materials*, **36**, p.31–55 (2021).
- 9) G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors" *Chem. Soc. Rev.*, **41**, p.797–828 (2012).
- 10) M.-J. Deng, C.-Z. Song, C.-C. Wang, Y.-C. Tseng, J.-M. Chen, K.-T. Lu, "Low cost facile synthesis of large-area cobalt hydroxide nanorods with remarkable pseudocapacitance" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 17, p.9147–9156 (2015).
- 11) M. Jana, P. Sivakumar, M. Kota, M. G. Jung, H. S. Park, "Phase- and interlayer spacing-controlled cobalt hydroxides for high performance asymmetric supercapacitor applications" *J. Power Sources*, **422**, p.9–17 (2019).

- 12) T. Xue, X. Wang, J.-M. Lee, "Dual-template synthesis of $\text{Co}(\text{OH})_2$ with mesoporous nanowire structure and its application in supercapacitor" *J. Power Sources*, **201**, p.382–386 (2012).
- 13) T. Xue, J.-M. Lee, "Capacitive behavior of mesoporous $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires" *J. Power Sources*, **245**, p.194–202 (2014).
- 14) X. Hu, Y. Wang, Q. Wu, J. Li, *Ionics* 28, p. 989–1015 (2022)
- 15) R. C. Rohit, A. D. Jagadale, S. K. Shinde, D.-Y. Kim, "A review on electrodeposited layered double hydroxides for energy and environmental applications" *Mater. Today Commun.*, **27**, 102275 (2021).
- 16) Y. Wu, H. Chen, Y. Lu, J. Yang, X. Zhu, Y. Zheng, G. Lou, Y. Wu, Q. Wu, Z. Shen, Z. Pan, "Rational design of cobalt-nickel double hydroxides for flexible asymmetric supercapacitor with improved electrochemical performance" *J. Colloid Interface Sci.*, **281**, B, p.455–464 (2021).
- 17) T. Wang, S. Zhang, X. Yan, M. Lyu, L. Wang, J. Bell, H. Wang, "2-methylimidazole-derived Ni-Co layered double hydroxide nanosheets as high rate capability and high energy density storage material in hybrid supercapacitors" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 18, p.15510–15524 (2017).
- 18) K. Hoshino, Y. Asano, A. Magori, "Electrochemical capacitor performance of cobalt compound nanowires electrosynthesized in magnetic fields" *Mater. Chem. Phys.*, **204**, p.132–140 (2018).
- 19) L. Cao, F. Xu, Y.-Y. Liang, H.-L. Li, "Preparation of the novel nanocomposite $\text{Co}(\text{OH})_2$ /ultra-stable Y zeolite and its application as a supercapacitor with high energy density" *Adv. Mater.*, **16**, 20, p.1853–1857 (2004).
- 20) G. X. Pan, X. Xia, F. Cao, P. S. Tang, H. F. Chen, "Porous $\text{Co}(\text{OH})_2$ /Ni composite nanoflake array for high performance supercapacitors" *Electrochimica Acta*, **63**, p.335–340 (2012).
- 21) Z. Hu, L. Mo, X. Feng, J. Shi, Y. Wang, Y. Xie, "Synthesis and electrochemical capacitance of sheet-like cobalt hydroxide" *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 1, p.53–57 (2009).
- 22) R. K. Shervedani, A. Lasia, "Evaluation of the surface roughness of microporous Ni-Zn-P electrodes by in situ method" *J. Appl. Electrochem.*, **29**, p.979–986 (1999).
- 23) M. Popczyk, A. Budniok, A. Lasia, " Electrochemical properties of Ni-P electrode materials modified with nickel oxide and metallic cobalt powders" *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 3, p.265–271 (2005).
- 24) V. Srinivasan, J.W. Weidner, "Capacitance studies of cobalt oxide films formed via electrochemical precipitation" *J. Power Sources*, **108**, 1–2, p.15–20 (2002).
- 25) J. A. Barish, J. M. Goddard, "Anti-fouling surface modified stainless steel for food

processing” *Food Bioprod. Process.*, **91**, 4, p.352–361 (2013).

26) 株式会社ワカヤマ HP: <https://www.wakayamapp.jp/faq/faq10/entry-134.html> 確認日 :
2022年5月22日

27) J. Sudagar, J. Lian, W. Sha, “Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review” *J. Alloy. Compd.*, **571**, p.183–204 (2013).

28) W. Wang, Y. Fang, S. Wang, Z. Zhang, R. Zhao, W. Xue, “Template-directed growth of ordered metal-organic frameworks array and derived nickel-cobalt double hydroxide electrode for hybrid supercapacitor and aqueous NiCo-Zn battery” *J. Alloy. Compd.*, **900**, 163532 (2022).

第5章

第1部 総括

本研究のまとめ

これまで蓄電素子電極の集電体は平面状の材料が一般的であった。蓄電素子の蓄電メカニズムに寄与しやすいとされる活物質や電解液ではなく、電気を集める集電体に着目することにより、蓄電素子の能力向上の余地が大きいのではないかと考え、本研究では金属で形成された繊維を焼結した集電体を適用し、従来にない新奇なキャパシタ電極ができないかを検討した。

本章では研究により得られた成果を総括し、章ごとのまとめを行い、そこから考えられる今後の課題を明らかにし本論文の結びとする。

第1章

主に本研究の社会的な位置づけや目的について述べた。本研究と関わりのある蓄電素子の種類やその詳細なメカニズムについて紹介した。また、ナノマテリアルの製造方法にも言及し、本研究の金属ナノワイヤー製造方法との対比が行えるよう記載した。

第2章

本章では実験に使用した試薬や実験装置、分析装置、その分析手法について述べた。また、金属繊維シートの作製方法にも触れた。様々な抄紙方法がある中で、湿式抄紙法の概要とその優位点について述べた。作製された金属繊維シートを用いた新奇な電極の作製方法もここで紹介した。

第3章

本章は金属繊維シートに活性炭ペーストを塗布し、活性炭担持ステンレス繊維シート電極の特性について調査、考察した。その結果、以下のことが判明することとなった。

- 作製したステンレス繊維シートの観察を行い、ステンレス繊維同士が融着して存在する多孔質材料であることがわかった。そして活性炭ペーストを塗布後のステンレス繊維シート電極は、多孔質の内部に活性炭が担持されていることがわかった。
- 有機電解液中ではステンレス繊維シート自体は電気容量をほぼ持たず、電極を測定して

得られた電気容量のほとんどは活性炭由来であることがわかった。

●ステンレス繊維シートを集電体とした場合、ステンレス板と比較して約 2 倍の比容量を得ることができることが分かった。これは電解液濃度を変更しても比容量の大きさが変化しないことから、電解液中の電気抵抗の変化ではなく、活性炭と集電体との間の関係性が比容量の増大に寄与したことを示唆するものと解釈された。

●電気化学インピーダンス測定および解析では、比容量の増大の要因として、繊維形状の集電体と電極活物質が形成する微細分岐空間の存在のためにイオン拡散距離が短くなったことと、集電体と活物質が多くのポイントでコンタクトし、接触抵抗が減少したためであることと解釈された。

第4章

本章は金属繊維シートに金属ナノワイヤーを担持させた電極を作製し、その電極特性について調査、考察した。金属繊維シートとして銅、及びステンレスを、金属ナノワイヤーは銅、およびコバルトとし、それらを組み合わせた4種の電極に加え、ステンレス繊維シートにニッケルメッキしたシートを作製した。それぞれの電極について最適な作製条件の検討と電極の観察、電気化学測定を行ったところ、以下のことが判明することとなった。

●金属繊維シートに金属ナノワイヤーを堆積し、新奇な電極材料を作製することができた。ナノワイヤーは金属繊維表面に多く存在し、金属繊維シート内部の金属繊維表面には少なく堆積するという分布を持った構造体であった。ナノワイヤー形状は ITO ガラス電極で作製した形状とよく似ており、集電体に変化してもナノワイヤー構造への寄与は少ないことがわかった。

●充放電試験では、金属繊維シートの組成が容量特性に大きく寄与することがわかった。充放電時に集電体の構造も変化していることから、電池の活物質としても作用しているためと解釈した。

●ステンレス繊維シートおよびステンレス板、ITO ガラス上に構築したコバルトナノワイヤー電極を用いて、コバルトナノワイヤーのみが作用する電位範囲において検討したところ、ステンレス繊維シートを集電体とした場合に 0.1 M LiOH 水溶液中で通電電流密度 1.8 A g^{-1} の条件下で 880 F g^{-1} の比容量を発現した。これは、SUS-FS によるマイクロスケールの経路の提供、SUS-FS と CCNW の直接コンタクト、そして CCNW によるナノスケール空間の形成によって階層構造が形成されるためと考察した。

●ステンレス繊維シートにニッケルメッキ処理が施された Ni-SUS-FS(CCNW)電極では、充放電を繰り返すと徐々に生成する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が充放電に寄与することにより、容量が SUS-FS(CCNW)電極の約 2 倍に増加することがわかった。

今後の課題

本研究の大きなテーマである蓄電素子への多孔質材料の適用は、集電体の形状が蓄電素子のもつ容量特性をさらに引き出すための一助となること示唆するものとして示すことができたと考えている。また、一般的にウルトラキャパシタと呼ばれ、大電力の電源用途にも使える高性能キャパシタとして利用できる水準である 1000 F/g に近い水準の電極を得ることも成功した。今後、検討すべき課題として検討が必要と思われる点について述べる。

●実用的なセル形状での特性

本研究はビーカーセルの中で電解液が十分ある状態での特性を調査したものである。実用化されている蓄電素子は、コインセルやラミネートセルを用い、積層（スタック）構造をとっている。本研究で検討してきた新奇な電極を用いた際、コインセルとして、また、ラミネートセルとして他の蓄電素子と比較することが必要となると考えられる。

●金属繊維ナノワイヤー担持金属繊維シートの対極となる負極材料の探索

第4章の定電流充放電試験の電位は負の電位となっており、自然には反応しない。そのため、蓄電素子の起電力を確保するための負極となる材料の探索が必要になると考えられる。

第 2 部 酸化チタン担持紙の窒素固定技術への 応用

第 1 章

序論

はじめに

窒素は、地球上に存在する主要な元素の 1 つである。化学的に安定な構造となっていて、無色、無臭の気体として空気中の主成分として含まれ、反応性や溶解性に乏しいという特徴を持つ。窒素ガスは、工業的に広く利用されていて、例えば半導体の製造、化学薬品の酸化防止および災害発生防止、などに用いられている。窒素は -196°C にすると液化し、実験や装置の冷却材料として用いられる。また、窒素は生体内において DNA (デオキシリボ核酸) や、重要なタンパクを構成するアミノ酸の材料とするなど、生命維持活動に重要な役割を果たしている。このように、我々が生活していく上で窒素という元素は欠かせない物質である。

植物や動物は、様々な窒素化合物を利用することができる。一方、空気中の窒素ガスを直接取り込むことはできないため、大気中の窒素を利用する場合にはなんらかの化学反応を利用し窒素化合物を作り出さなければならない。このように、窒素を窒素化合物へと変化させる工程のことを窒素固定と呼ぶ。自然界では窒素ガスが窒素化合物になり脱窒され窒素に戻るという循環が起こっており、窒素循環または窒素サイクルと呼ばれている^{1,2)}。例えば土壌中の細菌などの微生物は、空気中の窒素を窒素化合物に変換することができる。生成された窒素化合物は土壌内に供給され、植物は窒素化合物を摂取する。動物は、その植物を摂取することで窒素源を確保し、アミノ酸やタンパクを生み出し、生命活動を維持する。体内で生成され使用された後のタンパクやアミノ酸は、不要になると分解され、尿素となり外に放出される。窒素循環の中には、前述の窒素固定の技術が用いられている。窒素固定の方法にはいくつか種類があり、具体的に説明していく。

1-1. 微生物による窒素固定方法^{3,4)}

空気中の窒素を固定化することができる微生物の例として、シアノバクテリアなどがある。細菌が保有しているニトロゲナーゼは、窒素をアンモニアに変化させる反応を行う酵素で、空気中の窒素を窒素化合物へと変化させることができる。有名な例として、根粒を形

成するマメ科植物では、窒素固定菌との共生系がよく知られている。窒素固定菌は空気中の窒素をアンモニアに変え宿主に窒素源として供給する。宿主は、光合成で得た炭化水素などの栄養を根粒菌に提供することで共生関係となる。また、細菌中のニトロゲナーゼは酸素の存在化では窒素固定ができないため、光合成を同時に行うシアノバクテリアの内部では、光合成とニトロゲナーゼの反応を両立する例もある。

1-2. 人工的な窒素固定方法

世界的な人口急増に対応するため合成肥料の需要が高まったことを背景に、人工的な窒素固定方法に注目が集まった。1913年に Haber-Bosch 法によるアンモニア合成法が発見され、食糧不足の問題や、化学工業技術の発展につながった。

Haber-Bosch 法の反応式は



と表すことができる。分子が反応前後で減少、かつ発熱反応であるために、平行論的には低温かつ高圧であることが望ましい。しかし窒素分子は二原子分子中で最も大きな結合エネルギー(941 kJ/mol)をもつため、反応が成り立つためには触媒が必要不可欠であり、さらに触媒が十分な活性を示すために高温・高圧下である必要がある。この高温・高圧下の条件を作り出すために用いるエネルギーは化石燃料由来のエネルギーが多くを占めているとされ、より温和な条件で窒素固定ができる方法が研究されている。

例えば、電気化学的なアンモニア合成を行うために鉄系および銅を含む触媒が検討されている^{5,6)}。また、大気圧プラズマ中でアンモニアを効率的に合成するための触媒の例も報告されている⁷⁾。

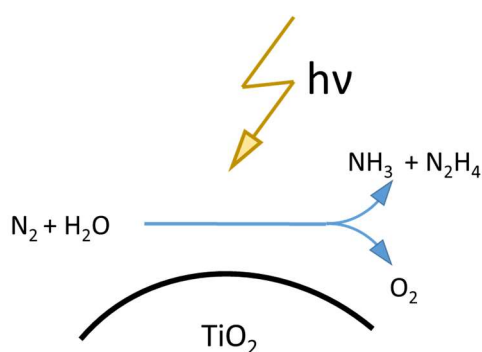
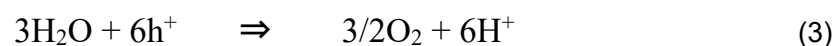


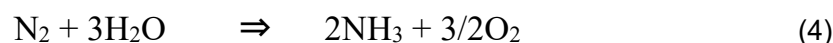
Fig. 1-1 Schematic of Schurauzer process.

1-3. 光化学的窒素固定

1977 年、Schrauzer と Guth らにより酸化チタンの光触媒反応を用いた窒素固定プロセスが報告された⁸⁾。この光化学的窒素固定手法は注目を集め、窒素雰囲気下で酸化チタン粉末に紫外光を照射すると、空気中の窒素と水が反応しアンモニア及び微量のヒドラジンが生成することを見出した(Fig. 1-1)。アンモニアが生成される量は湿度に依存することから、窒素の還元および水の酸化が以下のような反応で起こると考えられている。しかし、固定化速度が小さく、太陽光スペクトルの大部分を占める可視光が利用できない、さらには反応が数時間で停止してしまうという課題がある⁹⁾。



(2) 式と (3) 式より



1-4. 酸化チタンと導電性ポリマーを用いた窒素固定方法 とその反応機構

酸化されたチタン板の表面に導電性ポリマーを接合させ白色光を照射すると、空気中の窒素がアンモニアと過塩素酸アンモニウムの針状結晶として固定化されることが発見された(Fig. 1-2)¹⁰⁻¹²⁾。この反応は常温常圧下で進行し、化石燃料を必要としないことから、環境中の CO₂ 排出量削減への課題解決に寄与することが期待される。この窒素固定法では、陽極酸化法で酸化チタン膜が形成され、その後、電解重合法で導電性ポリマーが積層された試料が用いられる。その後、Haber-Bosch 法に代わる新たな人工窒素固定法としての利用を目指し、導電性ポリマーとして PEDOT を用いた研究を進めた。PEDOT 膜表面に固定化された窒素化合物の SEM 像を Fig. 1-3 に示す。窒素固定化後の PEDOT 膜表面から、NH₄ClO₄ の針状結晶が確認された。

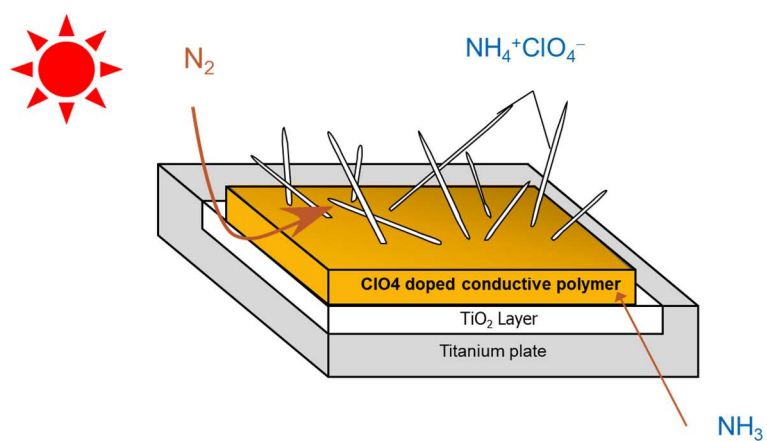


Fig. 1-2 Nitrogen fixation method using conductive polymer and Titanium oxide plate.

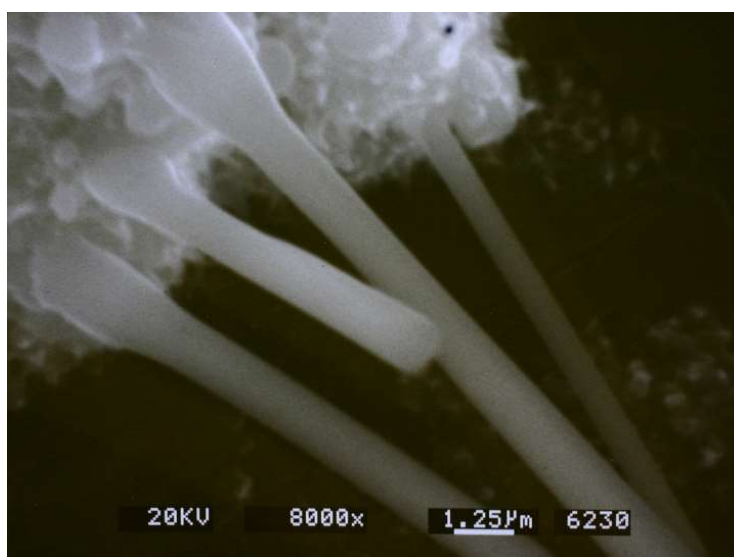


Fig. 1-3 SEM image of NH₄ClO₄ needle shaped crystals on PEDOT film.¹³⁾

本研究の窒素固定法の反応機構は未だ全容が明らかにはなっていないが、例としてポリ(3-メチルチオフェン)(以下 P3MeT)/TiO_x 接合素子における予想反応機構を以下に記す^{14,15)}。

本窒素固定法の反応ルートは、P3MeT/TiO_x 接合界面の NH₃ の還元生成反応と、P3MeT 表面の P3MeT の脱ドーブ反応に分けられる。まず、P3MeT/TiO_x 接合界面では接合界面(SCJ)で光吸収が発生し、励起電子 e⁻ とホール h⁺ が生成する((5) 式)。Fig. 1-4 に示すように e⁻ は酸化チタンへと注入される ((6) 式)。その後 e⁻ は酸化チタン表面の酸素欠陥 V_o にトラップされる((7) 式)。V_o にトラップされた e⁻ は H₂O を還元し、原子状水素 H と水酸化物イオン OH⁻ を生成する ((8) 式)。N₂ は酸化チタン中の酸素欠陥 V_o に吸着し、そこで活性化され、還元される。V_o に吸着した N₂ は原子状水素 H と反応して N₂H₄ および NH₃ が生成される((9) 式)。一方、ホールはポリマーの酸化を起し、チオフェン環に酸素が付加してスルホニル (SO₂) 基が生成される ((10) 式)。

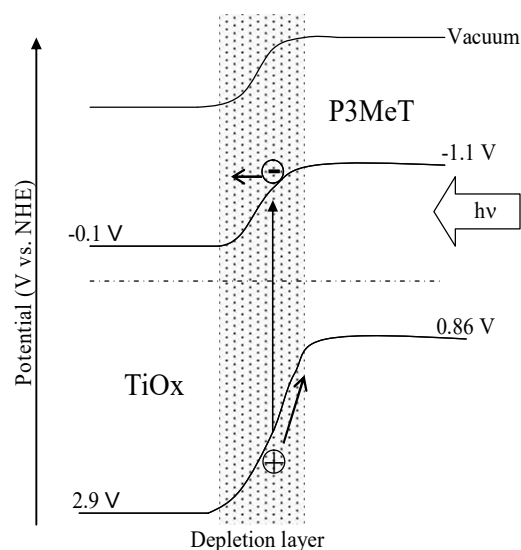
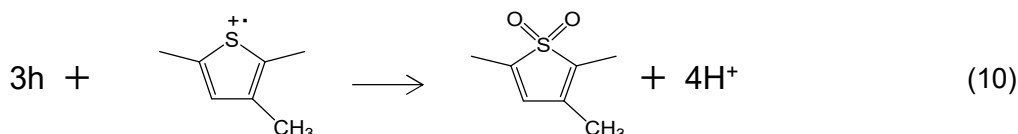
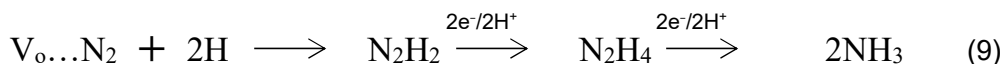
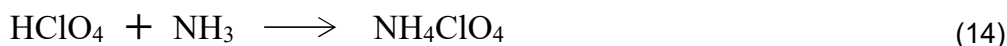
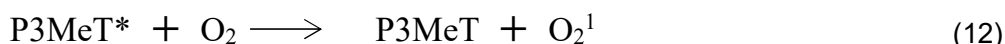


Fig. 1-4 Energy diagram of P3MeT/TiO_x junction.



次に、ポリマー表面では P3MeT 表面の光吸収によって P3MeT が励起する((11) 式)。励

起した P3MeT* から O_2 へのエネルギー移動が起こり、 O_2^1 (一重項酸素) が発生する ((12) 式)。この O_2^1 が P3MeT 骨格を攻撃し、P3MeT の ClO_4^- が脱ドーブされる ((13) 式)。この脱ドーブにより $HClO_4$ が生成され、P3MeT/ TiO_x 接合界面で発生した NH_3 と反応し NH_4ClO_4 が生成すると考えられている ((14) 式)。



以上の予想反応の概略図を Fig. 1-5 に示す。導電性ポリマーとしてポリフランやポリカルバゾールなどを電解重合した接合試料においても露光を行うことで同様に窒素固定反応が起こることから、P3MeT/ TiO_x 以外の接合試料に対しても予想反応スキームのようにして過塩素酸アンモニウムおよびアンモニアが生成されている可能性が示唆される。

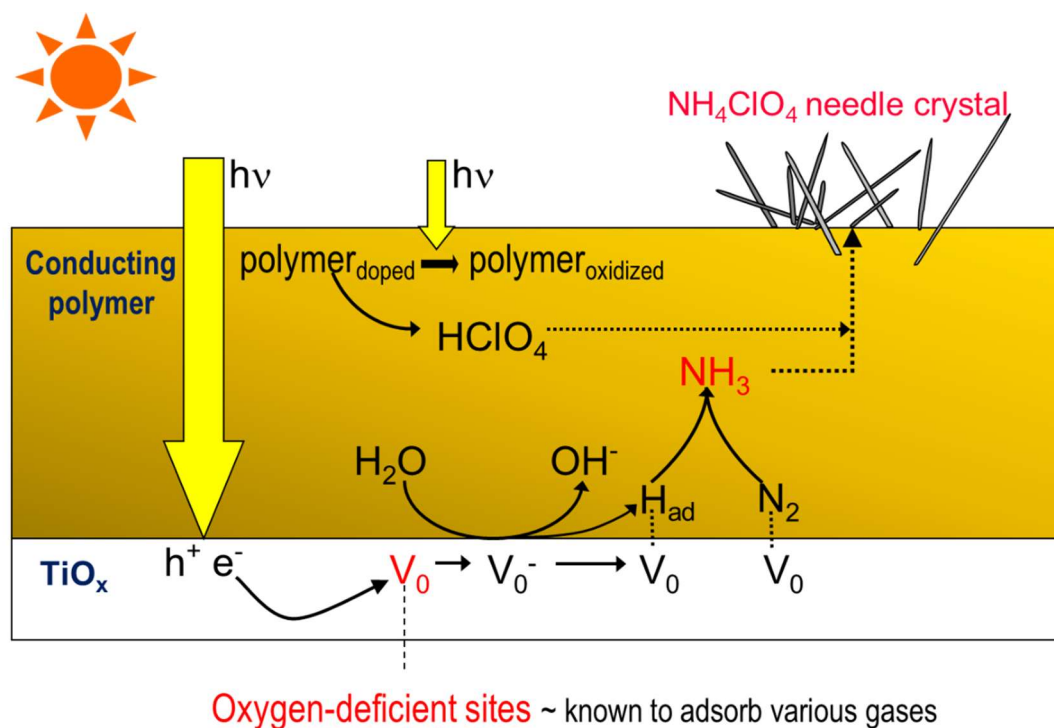


Fig. 1-5 Expected scheme of nitrogen fixation reaction using conducting polymer and titanium oxide.

1-5. 本研究で用いる材料

1-5-1. 酸化チタン

酸化チタンは光触媒作用をもつ代表的な材料のひとつである。高い屈折率を持ち、被覆顔料として塗料、インキ用顔料等に用いられている¹⁶⁾。酸化チタンは励起状態から電荷分離を起こし、電子とホールを生成する。電子は空気中の酸素と反応してスーパーオキシドアニオン $O_2^{\cdot-}$ を生成する。ホールは水酸化物イオンと反応してヒドロキシルラジカル $OH\cdot$ を生成する。 $O_2^{\cdot-}$ や $OH\cdot$ は非常に強い酸化力を持つため、これらの反応活性種が臭いの原因となる有機化合物や表面に吸着した物質を分解する¹⁷⁾。さらに酸化チタンの持つ超親水性により防汚効果もある。

酸化チタンの光反応として、藤島らによる酸化チタンを用いた水分解機構が有名である (Fig. 1-6)。藤島氏は酸化チタンに光照射すると通常では 1.23 V の電位で起こる水の電気分解が -0.5 V から起こることを発見した。この反応はエネルギー問題からの視点で理想的だったが、紫外光が必要なことや生成される水素の生産効率の問題から、実用化には至らなかった。その後の酸化チタンに関する研究は光触媒としての利用へと注目が集まった。

酸化チタンのバンドギャップは約 3.0 eV であり、波長に換算すると約 400 nm である。つまり、酸化チタンは短波長の紫外光を吸収して反応が起こる。太陽光には紫外線は僅か 3~4% しか含まれておらず、光エネルギーの大部分は 400~800 nm の可視光領域にある。紫外線だけでなく、可視光領域の光を有効に利用することが酸化チタン光触媒の課題である¹⁸⁾。バンドギャップが酸化チタンよりも小さな半導体を利用することが望ましいが、酸化チタンに勝る半導体は見出されていない。その理由は、バンドギャップが酸化チタンよりも小さな半導体を用いると、水の中での光吸収により発生した電子は水を還元するが、正孔は自身を酸化して溶解してしまうからである。この現象は自己溶出現象と言われている。

酸化チタン光触媒の吸収波長を改良するための手法として、イオン注入法やゾルーゲル法などがある。イオン注入法は酸化チタンに非常に少量の遷移金属イオン (V, Cr, Fe, Mn など) を注入する手法で、半導体電子材料の電子状態を改質し、p 型、n 型半導体のコントロール用としてよく用いられる技術である。ゾルーゲル法は金属アルコキシド等の反応性が高い化合物を出発原料とする低温合成法であり、遷移金属イオンを酸化チタンに化学的にドーピングする手法である。これらの手法により、光吸収波長領域を長波長側へシフトさせ、太陽光の吸収率を最大で約 30% まで向上することができる¹⁸⁻¹⁹⁾。

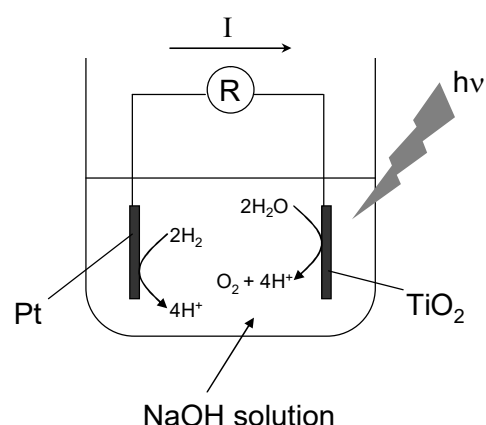


Fig. 1-6 Honda-Fujishima Effect.

酸化チタンは、結晶性、サイズ、表面の状況などによって反応性が異なる。酸化チタンのサイズを小さくすると光触媒活性が向上することは量子サイズ効果としてよく知られている (Fig. 1-7)。一方、酸化チタンのサイズを小さくするとバンドギャップエネルギー幅が大きくなることで、吸収する光の波長が短波長側にシフトする。つまり、サイズが小さいほど、反応性は向上するが、太陽光を利用することが困難になる¹⁹⁾。

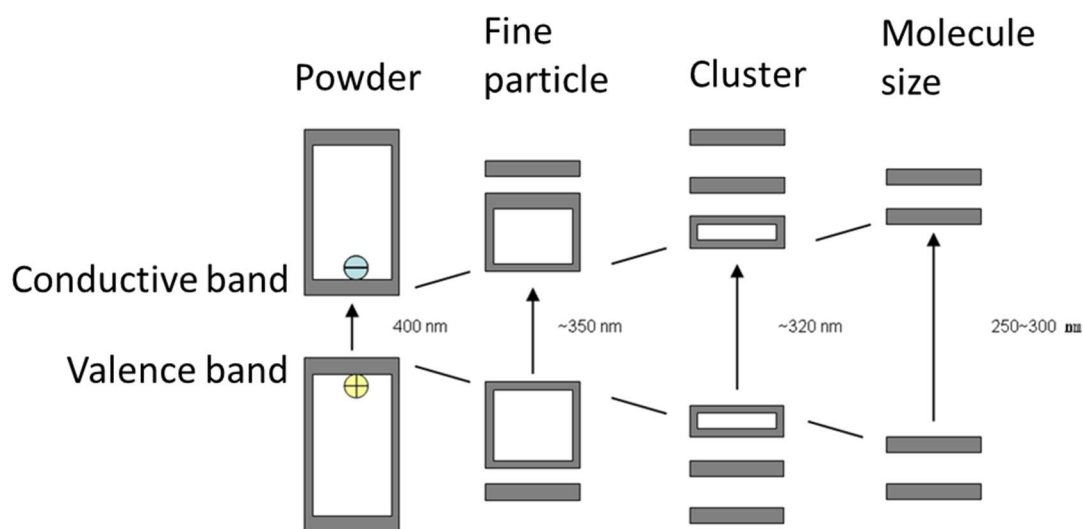


Fig. 1-7 Downsizing effect for band gap energy range.

酸化チタンには3種類の代表的な結晶型が存在する。それぞれアナターゼ、ルチル、ブルッカイトと呼ばれる (Fig. 1-8)。光触媒に用いられるのはアナターゼ型の酸化チタンである。これは一般的にルチル型に比べアナターゼ型の光活性が高いことに起因している。ルチル型は最も安定な結晶型であり、塗料や顔料として利用される。アナターゼ型、ブルッカイト型は1000℃以上の高温に熱するとすべてルチル型に構造転移してしまうが、室温で起こる光触媒反応ではアナターゼ型はそのまま安定する。

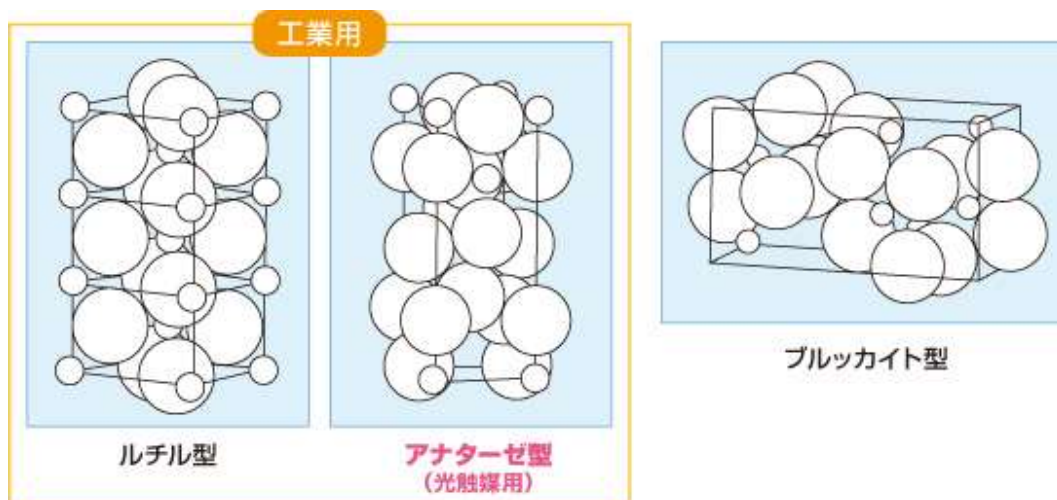


Fig. 1-8 Crystal structure of Titanium oxide ²⁰⁾.

1-5-2. 導電性ポリマー

これまでポリマーは絶縁体であると考えられてきた。しかし、白川秀樹教授がポリアセチレンフィルムの合成と、そのドーピングによる絶縁体-金属転移を発見し報告された。その後、導電性をもつポリマーに注目が集まり、研究が進むにつれて、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンなどのポリマーも導電性をもつことがわかった ²¹⁻²²⁾。

導電性ポリマーは低いエネルギーで励起される。それは、遍歴性に富む π 電子が結合に関与している。単結合と二重結合が交互に存在し、共役構造になっており π 電子が動くことができるため、電荷の移動が可能となりポリマーが導電性を示すとされる。

導電性ポリマーの多くはバンドギャップが大きいいためキャリア数が少ないので、金属に比べて電気が流れにくい。しかしながら、 π 電子系が共役している高分子は完全に共役したものでなくてもイオン化ポテンシャルが低く、電子親和力大きい。したがって、電子受容体（アクセプター）や電子供与体（ドナー）をドーピングすることにより、価電子帯から電子を取り去るか価電子帯に電子を送り込むかして、より導電性が高い高分子に変化させることができる ²³⁾。電子受容体をドーピングした導電性ポリマーは p 型半導体となり、電子供与体をド

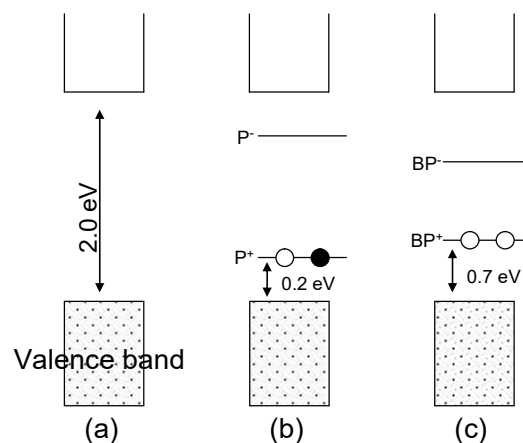


Fig. 1-9 Pattern diagram of band gap energy for doped polythiophene. A) dedoped, b) polaron state by doping, c) bipolaron state by doping.

ーピングした導電性ポリマーはn型半導体となる。

絶縁体-金属転移のメカニズムはポーラロン、バイポーラロンなどの概念で説明できる。ポリチオフェンを例として以下の通り説明する。ポリチオフェンは電気的中性の状態では2.0 eVのバンドギャップをもつ導電性ポリマーである (Fig. 1-9a および Fig. 1-10a,b)。アロマトニック型の方がエネルギー的に有利である。ここに、電子受容体をドーピングした場合、 π 電子が一つ奪われて二重結合が組み替えられキノイド型に変化する。キノイド型はエネルギー的に不安定なため、モノマーユニットが3~4個で止まり、そこに結合に関与していない π 電子が一つ余る。二重結合の組み替えが起こったため、炭素間距離が変化したことになる。これがポーラロンである。ポーラロンはスピンを持つので、正の電荷を有するポーラロンとなる (Fig. 1-10c)。これに対し、負のポーラロンも存在する。さらにドーピングを行うと π 電子も電子受容体に捕獲され、2価の正電荷を有するスピンを持たないものができる。これをバイポーラロンという (Fig. 1-10d)。ドーピングが高濃度になるとバイポーラロン状態が重なりポーラロンバンドが形成され、導電性が金属に匹敵するまでになる。またドーピングによりポリマー中の電子状態が変化するため、光学的性質や磁氣的性質なども変化する。

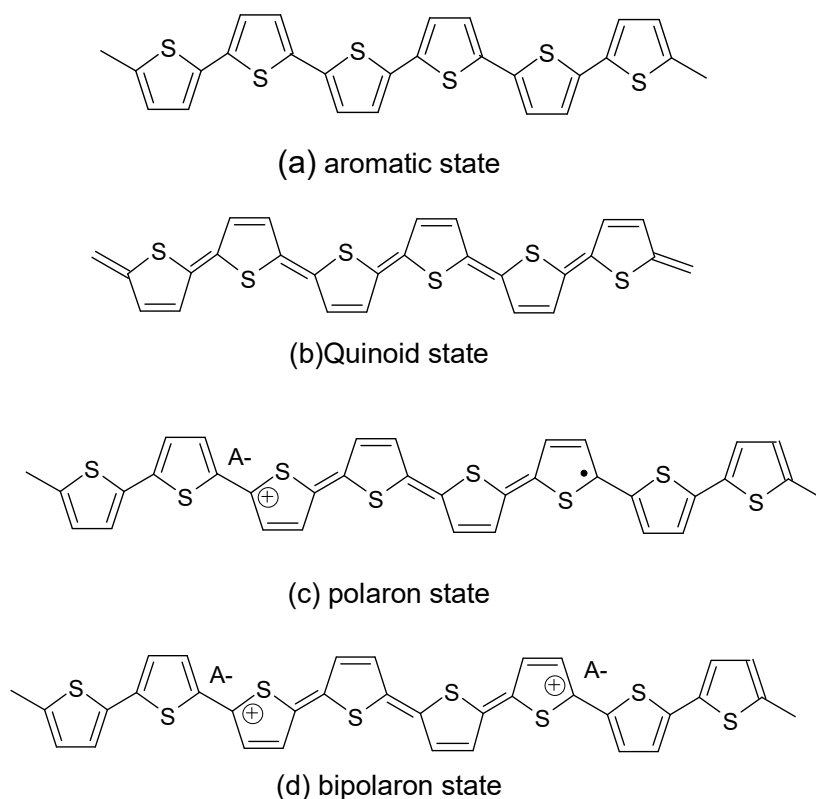


Fig. 1-10 Structure change of doped polythiophene.

導電性ポリマーの作製法は大きく分けて 2 つの方法がある。1 つ目は化学的な重合法で、 FeCl_3 などの触媒を用いる方法で、ポリピロールなどでは溶媒に溶けず、加熱を行っても溶融しない粉末が得られる。基板上に触媒を溶かした溶液を薄く塗布してフィルム状にするか、重合しても溶媒に可溶性な 3-アルキルチオフェンを用いる場合に有効な手段である。2 つ目は電気化学的な重合法で一般に電解重合法と呼ばれる。電解重合法とは、溶媒中に電解質とモノマーを溶かし、挿入した電極間に電圧を印加する手法である。多くの場合、陽極板上で重合反応が進行したポリマーが膜として成長する。正極では p 型に、負極では n 型にドーピングされ、重合して得られた膜にはドーパントがドーピングされた状態の導電性ポリマー膜が得られる。

1-6. 本研究の目的

空気中の窒素を固定する方法として、導電性ポリマーと酸化チタンを用いた窒素固定反応があることを述べた¹⁰⁻¹²⁾。その反応は酸化チタン表面と導電性ポリマーとの界面において光触媒反応が起き、導電性ポリマー中に含まれるドーパされたイオンと窒素との反応物が固形物として堆積し固定化されるというものである。これまで、酸化チタン粒子の検討や、ドーパするイオンの種類を変更した場合について検討を行ってきた。

この光触媒反応による窒素固定化技術を実用化するにあたっては、窒素固定反応効率が 1 つの課題となっている。これまで検討されてきた方法として、光が反応する面積を増やすために 1 次粒子径が小さいナノ粒子を用い、窒素バブリングした水中で反応させ、アンモニア水溶液を作るという方法がある。この方法は確かに反応効率がよくなるものの、バブリングにより窒素を意図的に水中に溶け込ませる必要がある。当研究室では、なるべく動力を用いず自然のエネルギーを利用することを目的に、前述の方式が検討されてきた。

電気化学キャパシタの分野では集電体などの基材を多孔質化することにより、電極の容量を向上させることができることがわかっており、本章では窒素固定材料を多孔質化させる手法として、「紙」の技術を用い、窒素固定反応への影響を検討することとした。

第 1 章の参考文献

- 1) D. Fowler, M. Coyle, U. Skiba, M. A. Sutton, J. N. Cape, S. Reis, L. J. Sheppard, A. Jenkins, B. Grizzetti, J. N. Galloway, P. Vitousek, A. Leach, A. F. Bouwman, K. Butterbach-Bahl, F. Dentener, D. Dtevenson, M. Amann, M. Voss, "The global nitrogen cycle in the twenty-first century" *Phil Trans R Soc B*, **368**, 1621 (2013).
- 2) X. Zhang, B. B. Ward, D. M. Sigman, "Global nitrogen cycle : critical enzymes, organisms, and processes for nitrogen budgets and dynamics" *Chem.Rev.* **120**, 12, p.5308–5351 (2020).
- 3) A. Soler-Jofra, J. Pérez and M. C.M. van Loosdrecht, "Hydroxylamine and the nitrogen cycle : A review" *Water Research*, **190**, 116723 (2021).
- 4) J. P. Bellenger, R. Darnajoux, X. Zhang, A. M. L. Kraepiel, "Biological nitrogen fixation by alternative nitrogenases in terrestrial ecosystems: a review" *Biogeochemistry* **149**, p.53–73 (2020).
- 5) Z.-Y. Wu, M. Karamad, X. Yong, Q. Huang, D. A. Cullen, P. Zhu, C. Xia, Q. Xiao, M. Shakouri, F.-Y. Chen, J. Y. (Timothy) Kim, Y. Xia, K. Heck, Y. Hu, M. S. Wong, Q. Li, I. Gates, S. Siahrostami, H. Wang, "Electrochemical ammonia synthesis via nitrate reduction on Fe single atom catalyst" *Nat Commun*, **12**, 2870 (2021).
- 6) G.-F. Chen, Y. Yuan, H. Jiang, L. Ma, T. Wu, J. Lu, H. Wang, "Electrochemical reduction of nitrate to ammonia via direct eight-electron transfer using a copper–molecular solid catalyst" *Nat Energy*, **5**, p.605–613 (2020).
- 7) Y. Wang, M. Craven, X. Yu, J. Ding, P. Bryant, J. Huang, X. Tu, "Plasma-enhanced catalytic synthesis of ammonia over a Ni/AlO₃ catalyst at near-room temperature: Insight into the importance of the catalyst surface on the reaction mechanism" *ACS Catalysis* **9**, 12, p.10780–10793 (2019).
- 8) G. N. Schrauzer, T. D. Guth, "Photocatalytic reactions. 1 Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide" *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 22, p.7189–7193 (1977).
- 9) 星野勝義, 小川智央, 「次世代エネルギー変換プロセスとしての窒素固定」, *ケミカルエンジニアリング*, **49**, p.1–5 (2004).
- 10) K. Hoshino, M. Inui, T. Kitamura, H. Kokado, "Fixation of dinitrogen to a mesoscale solid salt using a titanium oxide/conducting polymer system" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2509 (2000).
- 11) K. Hoshino, "New avenues in dinitrogen fixation research" *Chem-Eur. J.*, **7**, 2727 (2001).
- 12) K. Hoshino, R. Kuchii, T. Ogawa. "Dinitrogen photofixation properties of different titanium

- oxides in conducting polymer/titanium oxide hybrid systems” *Appl. Catal. B: Env.*, **79**, 81 (2008).
- 13) 鮎田喜介, 千葉大学大学院融合理工学府先進理化学専攻, 修士論文 (2019)
 - 14) 小川智央, 千葉大学自然科学研究科 画像科学専攻 博士論文 (2004).
 - 15) 柴智志, 千葉大学自然科学研究科, 画像科学専攻, 修士論文 (2007).
 - 16) 橋本和仁, 藤嶋昭, 「酸化チタン光触媒のすべて —抗菌・防汚・空気浄化のために—」シーエムシー (1998).
 - 17) 高原茂, 「先端技術に広がる有機光化学 つながる光化学と光機能分子材料」, 開成出版株式会社 (2013).
 - 18) 吉田隆, 「最新光触媒技術」株式会社エヌ・ティー・エス (2000).
 - 19) 吉田隆, 「可視光応答型光触媒開発の最前線」株式会社エヌ・ティー・エス(2002).
 - 20) ユーヴィックス株式会社 光触媒についての基礎知識, <https://www.uvix.com/product/wp-content/uploads/2020/12/photoca01.pdf>, アクセス日 : 2022.4.22
 - 21) 吉野勝美, 「分子とエレクトロニクス」産業図書 (1991).
 - 22) 吉野勝美, 「導電性高分子のはなし」日刊工業新聞社 (2001).
 - 23) 西久保忠臣, 「ベーシックマスター 高分子化学」株式会社オーム社 (2015).

第2章

試薬、装置、測定方法および原理

はじめに

本章では、本研究で用いた試薬類、装置類、測定方法およびその原理について述べる。

2-1. 試薬など

酸化チタン担持紙の作製

《酸化チタン担持紙》

- 酸化チタン TA-100 (アナターゼ型 TiO_2 98.6% Fuji Titanium Industry Co., Ltd.)
- 叩解パルプ繊維 (カナダ産 N材セルロース繊維 TOMOEGAWA Co., Ltd.)
- ポリエステル繊維 (Tepyrus Teijin Co., Ltd.)
- ロックウール繊維 (Lapinus Fiber ラピナス社)
- 炭素繊維 (Granok 日本グラファイトファイバー)

《導電性ポリマー》

- 3-メトキシチオフェン (3-MeOT, Wako Pure Chemical Industries. Ltd, >98%, $M_W = 114.17$)
- ニトロメタン (CH_3NO_2): 東京化成工業(株)、(> 98.0%)
- 過塩素酸鉄(III) n 水和物 ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. >70%, $F_W: 354.20$)
- 過塩素酸リチウム (LiClO_4 , 富士フィルム和光純薬株式会社, >98% 分子量: 106.39)
- テトラフルオロホウ酸銅(II) n 水和物 ($\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich Co. LLC. >98% $F_W: 237.16$)
- アセトニトリル (CH_3CN): 関東化学(株)、分光分析用 (>99.7%)、分子量 41.05
- メタノール (CH_3OH): 関東化学(株)、>99.8%、分子量: 32.04

《定量分析用試薬》

- 次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl): 関東化学(株)、分子量 74.44 Cica 1級(有効塩素 5.0%以上)
- 0.2 M 水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH): 関東化学(株)、分子量 40.00

- 1-ナフトール (C₁₀H₇OH): 関東化学(株)、特級(>99.0%)、分子量 144.17
- アセトン (CH₃COCH₃): 関東化学(株)、特級(>99.5%)、分子量 58.08
- 蒸留水 (H₂O)-Plus- : 関東化学(株)、分子量 18.02

《調湿溶液用試薬》

- 硝酸マグネシウム (Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, 富士フィルム和光純薬株式会社、>99% 分子量 : 256.41)
- 塩化ナトリウム (NaCl、関東化学(株)、>99.5%、分子量 : 58.44)
- 塩化リチウム (LiCl、関東化学(株)、>99.0%、分子量 : 42.42)

2-2. 酸化チタン担持紙の作製方法

本研究の担持紙は、湿式抄紙法の中の傾斜方式により作製される。第一部第2章 2-2 で抄紙方法について述べたとおり、湿式抄紙法の特徴は、乾式法と比較してシート中に存在する繊維の分布が均一になることや、薄膜シートの形成が素早く容易にできる点であり、繊維状材料を用いて多孔質構造体を形成する場合、品質面で優位に働くことが考えられる。

担持紙とは、粉末が紙の中に多く担持された紙のことである。一般的な印刷用紙においても、白色剤として酸化チタンが含有されていることがある。印刷用紙は長網式の抄紙方法により抄造される。印刷用紙の酸化チタンの充填量は全重量の 10~20 wt%程度と言われであり、この程度の重量であれば特に工程上問題なく作製できる。しかしながら、粒子の充填量が多くなるにつれて、繊維の比率が低下し、紙の強度が低下することにより粉体重量比率を向上させた紙を作製するのは容易ではない。そこで、高い粉末比率を有する紙を抄く方法として傾斜短網方式 (Tilt Type) が挙げられる。傾斜短網方式は、水中に均一に分散させたスラリーを、カンバスと呼ばれる抄き網により角度を付けて濾水する方式で、比重が重い材料も均一な分布を持たせつつ不織布を形成できることを特徴としている。このように、目的とする不織布構造を形成するためには適切な抄紙方法があり、適切に活用することが肝要である。

○繊維の叩解

粉末を多く担持させた紙を作るには、繊維と粉を混ぜて抄くだけでは難しい。そこで、繊維を叩解させ、フィブリルと呼ばれる毛羽立ちを起こす。叩解とは、繊維を叩いて解す作業のことを言い、1本の繊維を解していくことができる。この毛羽立ちを極限まで小さくして分離させたものが CNF (セルロースナノファイバー) と呼ばれる。一方、幹となる繊維を残しつつ、フィブリル化させた繊維を有効に利用することで、多くの粉末担持させることができる。



Fig. 2-1 Image of beaten cellulose pulp¹⁾.

○担持紙（P0、P20、P70、P80、rock70、carbon70）の作製方法

工業用水の中に、Table 2-1 の材料を混ぜ、ヘッドボックスの中に投入し、濾水する。濾水されたスラリーにより形成されたシートは、吸引による方式、水分を別の媒体への移す方式、ロール間を通過させて水分を搾り取る方式により、後の乾燥を容易にさせる。

十分に脱水されたシートは、ヤンキードライヤーと呼ばれる加熱円筒式の乾燥方法で乾燥した。

Table 2-1 List of prescription for Titanium oxide powder holding paper.

Sample Name	Unit : wt%				
	Cellose pulp	Polyester fiber	Rockwool fiber	Carbon fiber	Titanium oxide powder
P0	80	20	-	-	0
P20	64	16	-	-	20
P70	24	6	-	-	70
P80	16	4	-	-	80
rock70	-	6	24	-	70
carbon70	-	6	-	24	70

2-3.導電性ポリマーの作製方法

導電性ポリマーに過塩素酸イオンをドーブさせた生成物を作製するため、Fig. 2-2 のような実験器具を用いて重合を行った²⁾。まず、原料モノマーである 3-メトキシチオフェン(3-MeOT)を 0.228 g、酸化剤である過塩素酸鉄 (III)n 水和物またはテトラフルオロホウ酸銅 (II)n 水和物を 2.02 g、それぞれアセトニトリル 20 ml に溶解させ、モノマー溶液および酸

化剤溶液を作製した。それぞれの溶液を攪拌するとともに N_2 バブリングを約 30 分間施した。その後、攪拌・バブリングを継続したままモノマー溶液中に酸化剤溶液を滴下し重合を開始した。この状態で 1 時間反応させた。その後、桐山ロートとメンブレンフィルター（径：0.1 μm ）を用いてメタノールで洗浄しながら吸引濾過を行った。残渣を 50 $^{\circ}C$ 、90 分間真空乾燥させ、生成物（O3MeOT）を得た。得られた生成物をニトロメタンに溶解させ、90 分間攪拌を行い、導電性ポリマーインクを作製した。このとき、溶液全体の質量は 3 g とし、導電性ポリマーの濃度を 0.5、1.0、1.3、1.5、2.0 wt% と変化させることで作製条件の検討を行った。

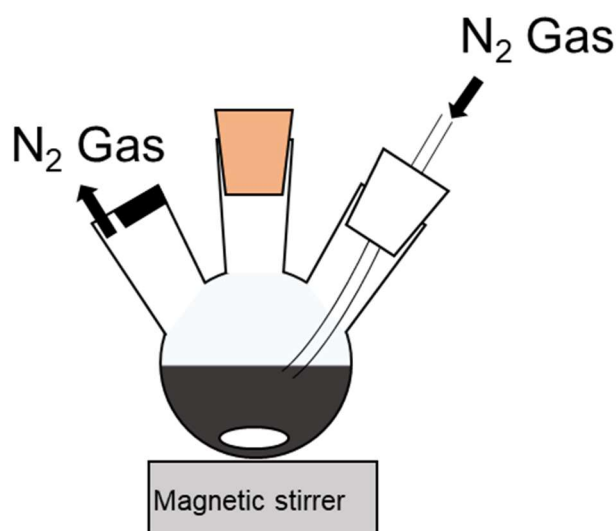


Fig. 2-2 Schematic diagram of polymerization equipment.

2-4. 窒素固定用導電性ポリマー含侵酸化チタン担持紙の作製方法

酸化チタン担持紙を 1 cm × 1.5 cm の短冊状の切り出し、ディップコーターにセットした。導電性ポリマーインクに酸化チタン担持紙をディップさせ、溶液中での停止時間は 3 s とした。2 mm/s の速度で引き揚げ、45 $^{\circ}C$ で 60 分間、真空乾燥を行った。作製時の概略図を Fig. 2-3 に示す。

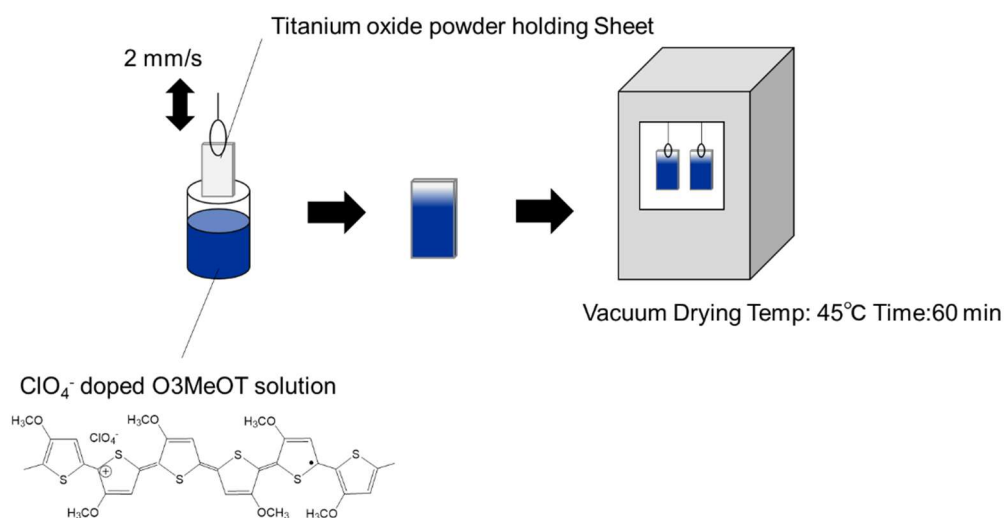


Fig. 2-3 Coating process of ClO₄⁻ doped O3MeOT on/in TiO₂ particle-supported papers.

2-5. 露光

試料への光照射は擬似太陽光灯(セリック社製、XC-100 BF1RC、100 W)を用いた。露光装置系の模式図を Fig. 2-4 に示す。上部にある円形の石英窓(直径 22 cm、厚さ 2 mm)を備えたアクリルボックス(500×500×750 mm³)内に作製した接合試料を置き、擬似太陽光灯(Fig. 2-5)から光照射を行った。特段の断りがない限り、露光環境は常温(22°C)・大気圧下、人工空気下とし、様々な飽和水溶液(塩化ナトリウム、硝酸マグネシウム、塩化リチウム)またはシリカゲルを設置することにより容器内の湿度が一定に保たれる。光強度は英弘精機社製の日射計 MS-601 と KEITHLEY 社製 2000 MULTI METER を用いて 260 W/m² に調整した。LED ライトを用いた波長依存性の検討では、光子数を揃えるために各ライトで露光強度を Table 2-2 のように調整した。また、周囲雰囲気の影響の検討では人口空気のほか、窒素、アルゴン、窒素/水素混合ガス(体積比 N₂ : H₂ = 95 : 5)、酸素を用いた。

Table 2.2 Intensity of monochromatic light for wavelength dependence study.

Wave length (nm)	Exposure Intensity (W/m ²)
365	138
450	112
505	100
530	95
590	86
660	77
800	63

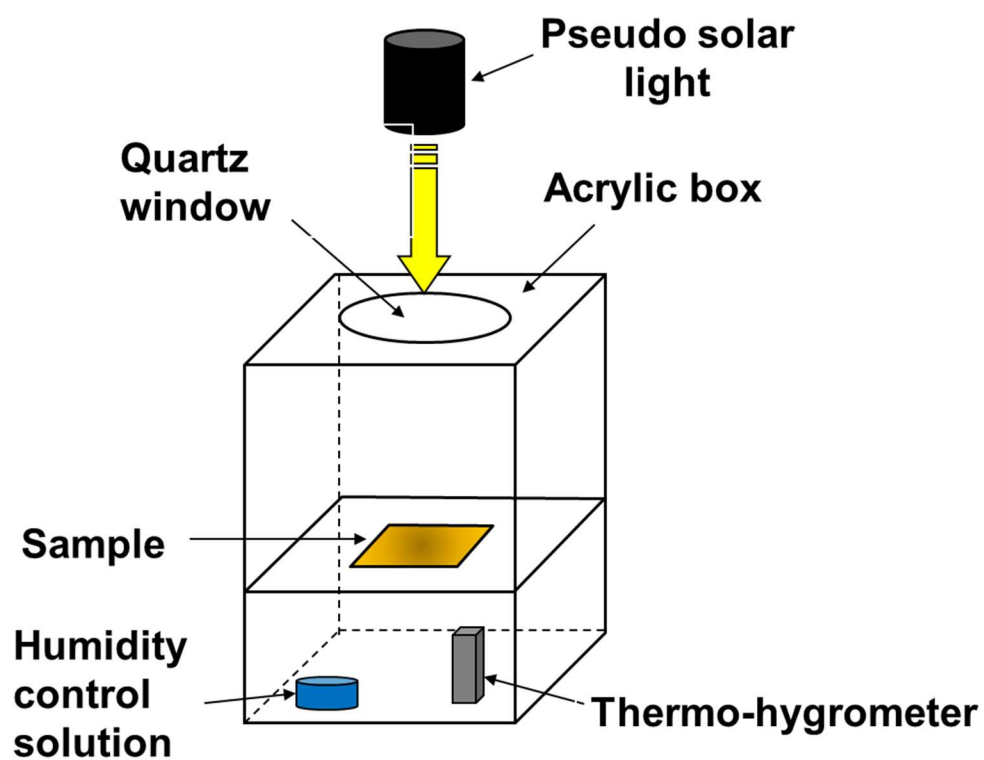


Fig. 2-4 Light exposure system.

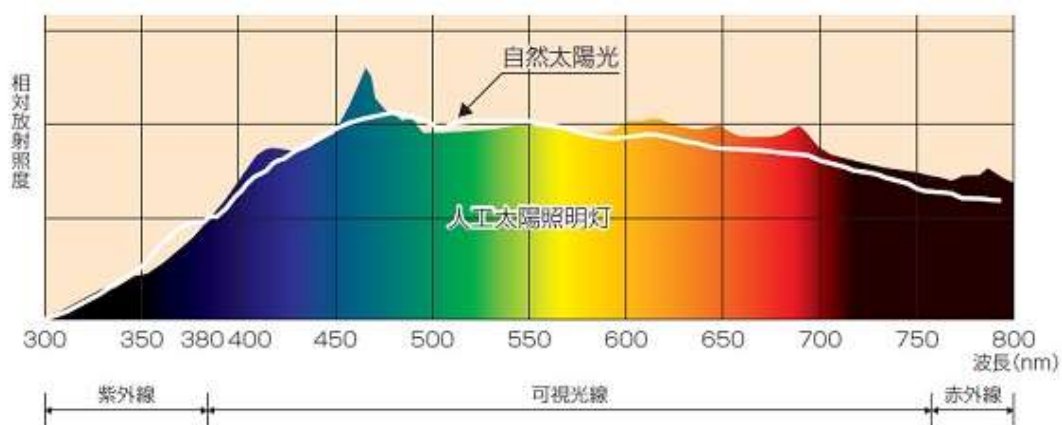


Fig. 2-5 Spectrum of pseudo solar light ³⁾.

2-6. 分析方法

2-6-1. 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察 ⁴⁾

走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) は、電子源から発生した電子線を試料上に二次元走査し、そこから発生した信号を結像して画像を取得する装置である。試料からは二次電子 (SE)、後方散乱電子 (BSE)、X線などの信号が発生する (Fig. 2-6)。

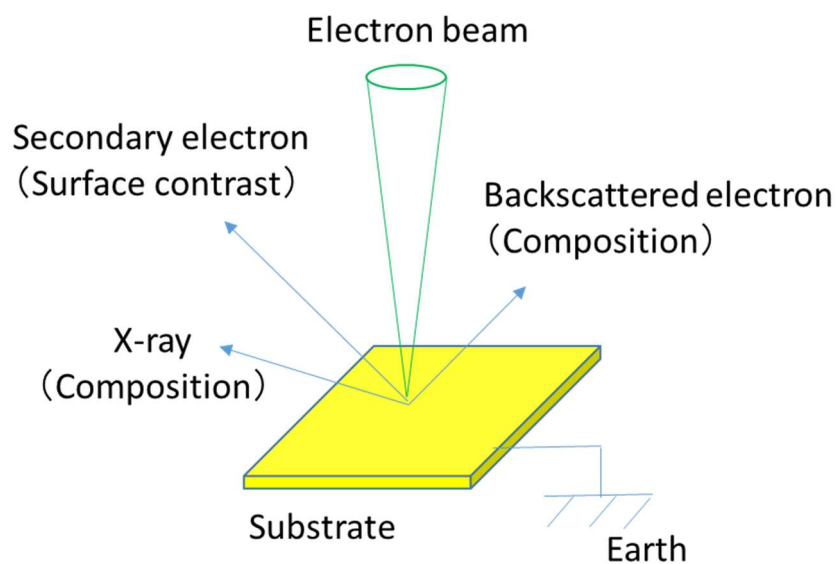


Fig. 2-6 Schematic diagram of signals from substrate caused by shooting electron beam.

SEMでは主に表面情報にコントラストが付きやすい二次電子像と、組成によりコントラストが付きやすい反射電子像とがあり、目的に応じた結像方法が選択される。SEは入射電子により試料内部の電子が励起されたもので、その保有エネルギーは入射電子のエネルギーに関係なく数十 eV と低い。また、SEの放出効率は角度に依存するため、表面の凹凸情報がコントラストに影響しやすい。BSEは入射電子が試料内部で相互作用を起こした後に後方散乱して真空中に放出された電子であり、主に組成情報を有する。BSEは反射電子とも呼ばれ、試料を構成する物質の原子番号の大きさに応じて電子を多く放出する。したがって、重たい原子ほど、コントラストが明るく表示されることから、例えば異なる組成の積層体の断面や、分散された物質を観察する際の材料の配置を観察する用途に用いられる。

観察試料については、試料が持つ導電性により適切な前処理が必要となる。例えば、絶縁性をもつ試料をSEMで観察すると、試料表面への帯電による異常コントラストや画像の乱れを生じる帯電現象が発生する。その低減法として、試料台に導電性のある粘着テープを用いたり、絶縁材料の表面を金属コーティングしたりすることがある。または、低真空状態での観察、低加速電圧状態での観察も有効な手段となりうる。

本研究で用いた走査型電子顕微鏡は、TOPCON, Model ABT-32、日本電子, JSM-6510、日本電子, JSM-7001Fを用いて、観察を行った。観察に用いた試料を試料台に固定する際には、導電性を持つカーボンテープを用いて試料台に固定し観察した。前処理は6 nmの炭素コーティングを行った。Cコーティング：6 nm Model681（Gatan社製）。

2-6-2. エネルギー分散型蛍光X線分光法（EDS）による組成分析⁵⁾

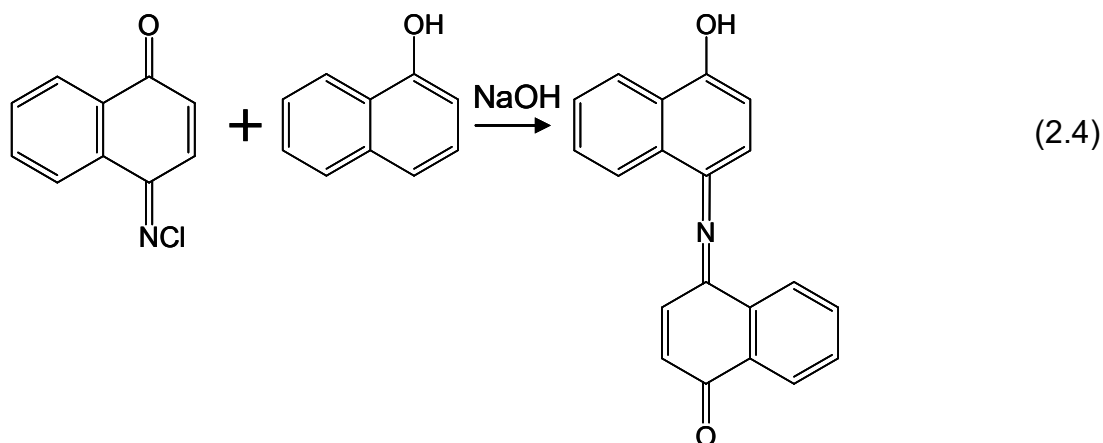
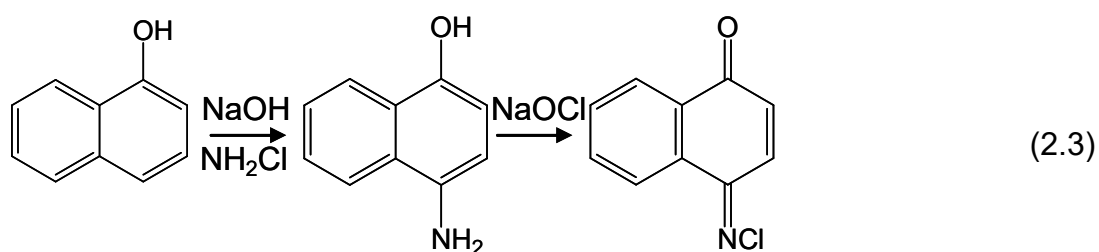
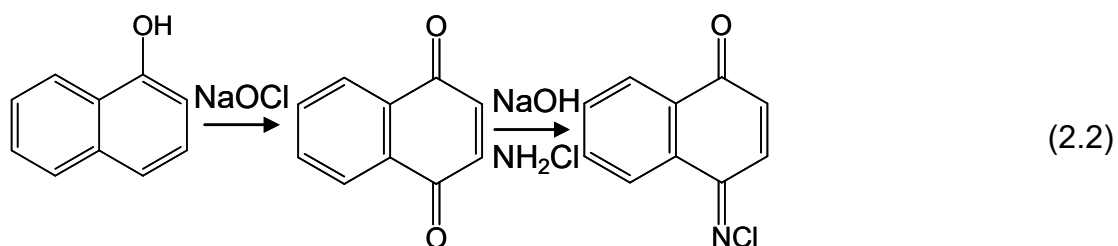
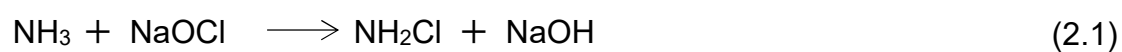
EDS（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）は、電子線の照射等により発生した蛍光X線を検出し分光することで試料に含まれる元素を分析することができる。この蛍光X線は、元素ごとに固有のエネルギーを持っているため、このエネルギーを測定することで試料を構成する元素の定性分析、また、蛍光X線の強度を測定することで定量分析（判定量分析）を行うことができる。得られるデータは、横軸に蛍光X線のエネルギーを、縦軸に蛍光X線の強度を示したグラフにて示され、蛍光X線のエネルギーにより元素の種類が、その強度により存在量が分析できる。

2-6-3. ガス吸着測定

窒素ガスの吸着により、微細粒子の表面積を測定することができる。得られた吸着等温線をBET法により解析することによって、酸化チタン担持紙がもつ表面積を数値化した。本研究で用いたガス吸着分析装置はBELSORP-max II（マイクロトラック・ベル(株)製）を用いて測定を行った。

2-6-4. インドナフトール法による定量分析⁶⁾

第1章で説明した通り、露光後の試料には窒素固定化物として過塩素酸アンモニウムの結晶とアンモニアが固定されていると報告されている。試料の固定収量を求めるため、アンモニアが次亜塩素酸によりモノクロロアミンとなり、これが α -ナフトールと反応しナフトキノクロルイミン、または4-アミノ-1-ナフトールからナフトキノクロルイミンになり、最終的にはインドフェノール型の色素を生成して呈色する。インドナフトール法はこの呈色を利用した吸光度定量法で、呈色溶液中の窒素濃度が約1 $\mu\text{g/mL}$ 以下の範囲において有効である。



露光後の試料を 6 ml の蒸留水に 2 分間浸漬させ、窒素固定化物を蒸留水に溶解させた。この溶液から 5 ml 分取し、25 ml のメスフラスコに加えた。次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素濃度 0.10%以上)を 1 ml 加えて振り混ぜ 1 分間静置した。次に水酸化ナトリウム水溶液(0.20 M)を 3 ml 加えた。最後に 1-ナフトールアセトン溶液(5.0wt%)を 1.5 ml 加えた後、蒸留水を加え 25 ml に希釈し、5 分間静置した。その溶液を光路長 1 cm のガラスセルに入れ分光光度計(島津製作所(株) : UV-2100)を用いて吸光度測定を行った。窒素固定化物中にアンモニアおよびアンモニウムイオンが存在する場合、720 nm 付近にピークを持つ吸収スペクトルが検出される。その吸光度の結果より、以下の計算式(式 2.5, 2.6)を用いて窒素固定収量を算出した。

$$C = (A_p - A_b - 0.004) / (1.00 \times 10^4 \times 1) \quad (2.5)$$

A_p は得られたスペクトルの 720 nm 付近の吸光度、 A_b は、生成する色素の吸収ピークではない、ベースとして存在するバックグラウンド吸収の値 (900 nm 付近の値) である。分母の 1.00×10^4 は、種々の濃度の過塩素酸アンモニウム水溶液を用いた実験で得られた検量線から算出された吸光係数である。分子に含まれる 0.004 という値は、過塩素酸アンモニウム水溶液の代わりに蒸留水を用いて上記定量を行った際の $A_p - A_b$ の値である (すなわち、蒸留水中に溶解したアンモニウム及びアンモニアの量に相当する)。初めの原液 6 ml 中に含まれる窒素固定化物の物質量は、 $C \times 25 \times 10^{-3} \times 6/5 = 3.0 \times 10^{-2} C$ (mol) となる。この物質量の窒素固定化物が、酸化チタン担持紙/O3MeOT 接合材料の見かけの面積 1 cm^2 に生成していたことになるので、単位面積あたりの窒素固定化物収量 η (mmol/m^2) を以下の式 (2.6) で計算した。

$$\eta = (3.0 \times 10^{-2} C / 1 \times 10^{-4}) \times 1000 = 3 \times 10^5 C \quad (2.6)$$

2-6-5. 電気化学測定

電気化学アナライザー (ALS Japan Inc., Model 605DH 及び Model 750A) を用いて、酸化チタンと O3MeOT の酸化還元特性の検討を行った。それぞれの検討では、電解液と動作電極を以下の手順で作製した。

- ・酸化チタン

動作電極として carbon70 ($1 \times 2 \text{ cm}$) を用いた。電解液には、0.1 M の過塩素酸リチウム/アセトニトリル溶液を用いた。

- ・O3MeOT

2.3 節と同様の手法で調製した O3MeOT ニトロメタン溶液 (1 wt%) を $50 \mu\text{L}$ とって ITO ガラス ($1 \times 2 \text{ cm}$) の導電面に滴下し、スピンコート (4000 rpm、60 s) によって製膜を行った。その後クリップで挟む部分として、O3MeOT 膜の上部 5 mm を、DMSO を

染み込ませたキムワイプで拭き取り、動作電極を作製した。電解液には、0.1 M 過塩素酸リチウム水溶液を用いた。また、ITO ガラスを 2×3 cm、溶液滴下量を 150 μ L として同様に作製した動作電極を用いて UV-Vis 測定を行った。ベースライン測定には ITO ガラスを用いた。

どちらの検討でも対向電極を白金板、参照電極を銀-塩化銀電極とし、サイクリックボルタンメトリー測定及び定電圧の印加を行った。

第2章の参考文献

- 1) 株式会社巴川製紙所 HP, <https://www.tomoegawa.co.jp/tech/papermaking/holding.html>,
アクセス日 : 2022/4/22.
- 2) R. Tagawa, H. Masu, T. Itoh, K. Hoshino, "Solution-cast self-assembled films of perchlorate-doped oligo(3-methoxythiophene) showing a gold-like luster" *RSC Advances.*, **4**, p.24053–24058 (2014).
- 3) セリック株式会社 HP, <https://www.seric.co.jp> アクセス日 : 2022/4/22.
- 4) 渡邊俊哉, 「走査電子顕微鏡の原理と応用(観察、分析)」精密工学会誌, **77**, p.1021–1026 (2011).
- 5) A.i Bando, "Principle and application of energy dispersive micro x-ray fluorescence analyzer" *J. Surface Analysis*, **26**, 1, p.34–40 (2019).
- 6) 森田弥左衛門, 小暮幸全, 「次亜塩素酸ナトリウムと α -ナフトールによる窒素の吸光度定量」日本化学雑誌, **84**, 10, p. 816–823 (1963).

第3章

導電性ポリマー含侵酸化チタン担持紙を用いた 窒素固定用材料の作製とその物性

はじめに

前章までに、酸化チタンと導電性ポリマーを組み合わせた窒素固定技術、および、新たな素材として酸化チタンを70 wt%以上担持させた紙状のシートの作成方法などについて述べた。本章では、紙の技術と窒素固定技術とを組み合わせた新たな素材として、酸化チタン担持紙に導電性ポリマーを含侵させたシートを作製し、窒素固定実験と形態観察、物性を測定した結果を報告する。

3-1. 酸化チタン担持紙/O3MeOT 接合材料の作製条件の検討

本実験で扱う導電性ポリマーO3MeOT は厚みにより光の透過率が変化する。その厚みを調整するため、酸化チタン担持紙を浸漬する O3MeOT 溶液の濃度を検討した。酸化チタン担持紙は、後述する繊維の材質が異なる酸化チタン担持紙と酸化チタンの担持量が共通している p70 を用いた。作製時の O3MeOT 溶液濃度と接合材料の窒素固定収量の関係を Fig. 3-1 に示す。なお、溶液濃度 0 wt% の場合は、O3MeOT を担持していない p70 をそのまま露光した場合の窒素固定収量を示したものである。露光条件は、擬似太陽光灯を光源とし、露光時間は7日間、湿度は70%RH とした。

接合材料作製時の O3MeOT 溶液濃度が 1.3 wt% の時に、窒素固定収量が 6.3 mmol/m² となり、実施した中で最大となった。この結果は既報のチタン板を用いた接合材料と比較すると 2.5 倍程度の窒素固定収量であった¹⁾。以降の検討では、特に断りのない限り O3MeOT 溶液濃度は 1.3 wt% として接合材料を作製した。

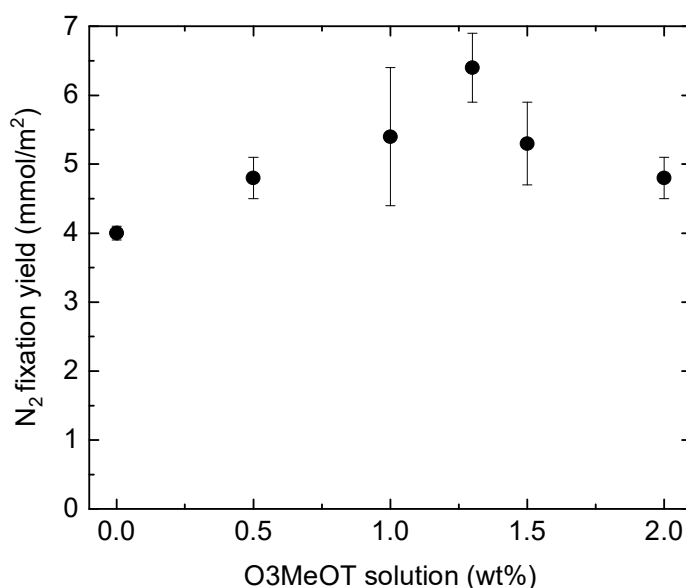


Fig. 3-1 The dependence of nitrogen fixation yield on the concentration of O3MeOT solution.

3-2. 酸化チタン担持紙/O3MeOT 接合材料の形態観察

酸化チタン担持紙及び作製した酸化チタン担持紙/O3MeOT 接合材料の形態を把握するため表面観察を行った。レーザー顕微鏡により得られた画像を Fig. 3-2 に示す。酸化チタン担持紙上の酸化チタン粒子は、繊維上、または繊維間に凝集した状態で担持されていた。担持量が増加するにつれて表面に存在する酸化チタンの量が増えているように見えた。O3MeOT が担持された状態を観察すると、酸化チタン微粒子が剥離している様子は見られなかった。前述の 3.1 で最適条件とした O3MeOT 溶液濃度(1.3 wt%)の場合、オリゴマー溶液濃度の色である青色となっていたが (Fig. 3-2g)、濃度の高い溶液(2.0 wt%)を用いた場合は金色となり (Fig. 3-2h)、微粒子はオリゴマー層に埋没していることがわかった。金色の膜になるほど厚く覆われた場合、酸化チタン表面に光が届きにくくなり、高濃度の溶液を用いた際の収量低下に繋がったと考えられる。次に、O3MeOT 含侵前後の表面および断面の SEM 像を Fig. 3-3 に示す。酸化チタン微粒子を覆う O3MeOT 膜の厚さを観察するために SEM で観察を行ったが、O3MeOT 前後で形態の差を確認することはできなかった。含侵により形成されている O3MeOT 膜は、確認できないほどの非常に薄い膜であると考えられる。

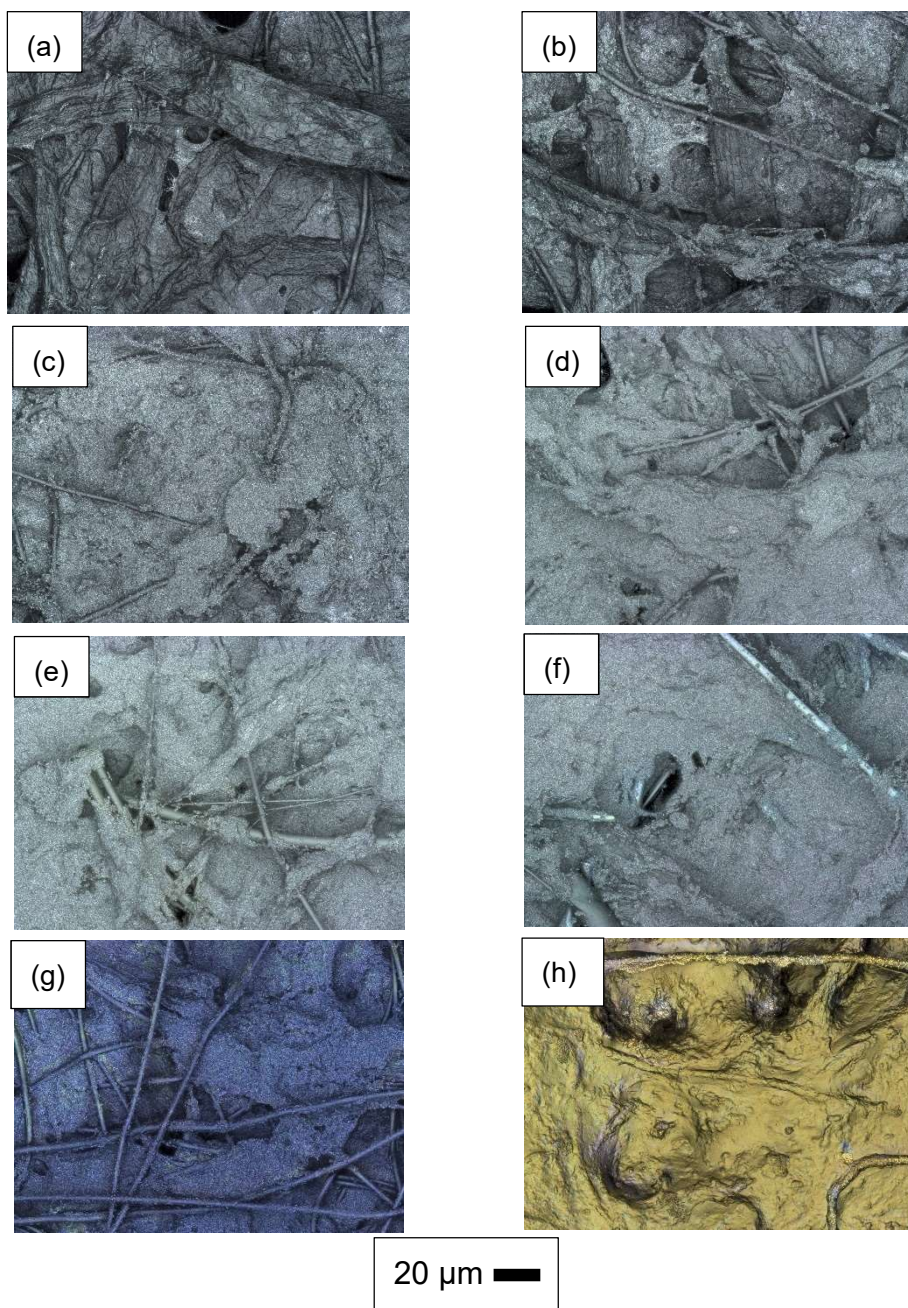


Fig. 3-2 Laser microscope images of TiO₂ particle-supported papers and O₃MeOT/ TiO₂ particle-supported papers: (a) p0, (b) p20, (c) p70, (d) p80, (e) rock70, (f) carbon70, (g) p70/O₃MeOT (1.3 wt%), (h) p70/O₃MeOT (2.0 wt%).

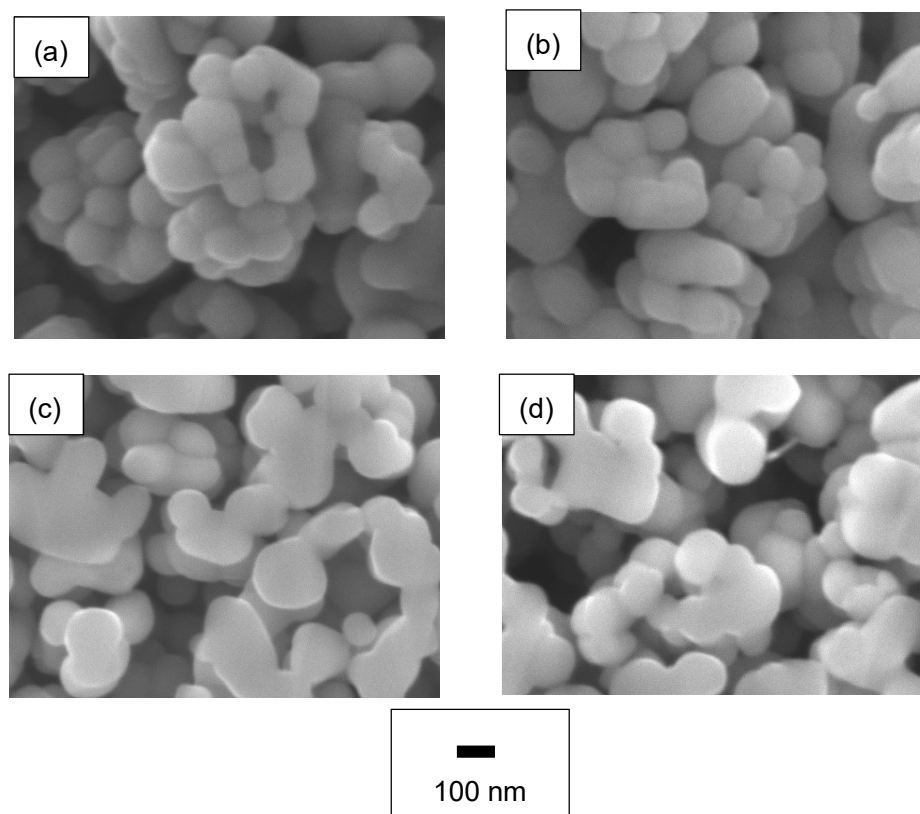


Fig. 3-3 Surface and cross sectional SEM images of O3MeOT(1.3 wt%)/TiO₂ particle-supported paper: (a) Surface of p70/O3MeOT, (b) Surface of p70, (c) Cross section of p70/O3MeOT, (d) Cross section of p70.

つづいて、酸化チタン担持紙上で O3MeOT がどのような状態で含侵されているかを調べるため、p70/O3MeOT の表面及び断面の SEM-EDS 分析を行った。得られた SEM 像と元素マッピング結果を Fig. 3-4 及び Fig. 3-5 に示す。示した p70/O3MeOT シート表面および断面の観察画像から、炭素原子が示す部分は繊維の成分によるものと考えられ、硫黄および塩素が示す部分は、O3MeOT に含まれる硫黄、塩素原子によるもの、チタンは酸化チタン微粒子によるものと考えられる。70/O3MeOT シート表面の観察画像は、O3MeOT に含まれる硫黄、塩素原子が全体に分布していることを確認した。このことから、表面に均一に O3MeOT が分布していることが確認できた。また、Fig. 3-5 に示した断面観察においても、硫黄、塩素原子が厚み方向全体に分布していることから、O3MeOT 溶液が酸化チタン担持紙の内部まで浸透していることが確認できた。p70/O3MeOT シートは、酸化チタン微粒子の中に、円形および異形の繊維が分布しているのが確認できる。これらの繊維がシートの骨格となり、シートとしての強度を保っているものと考えられる。

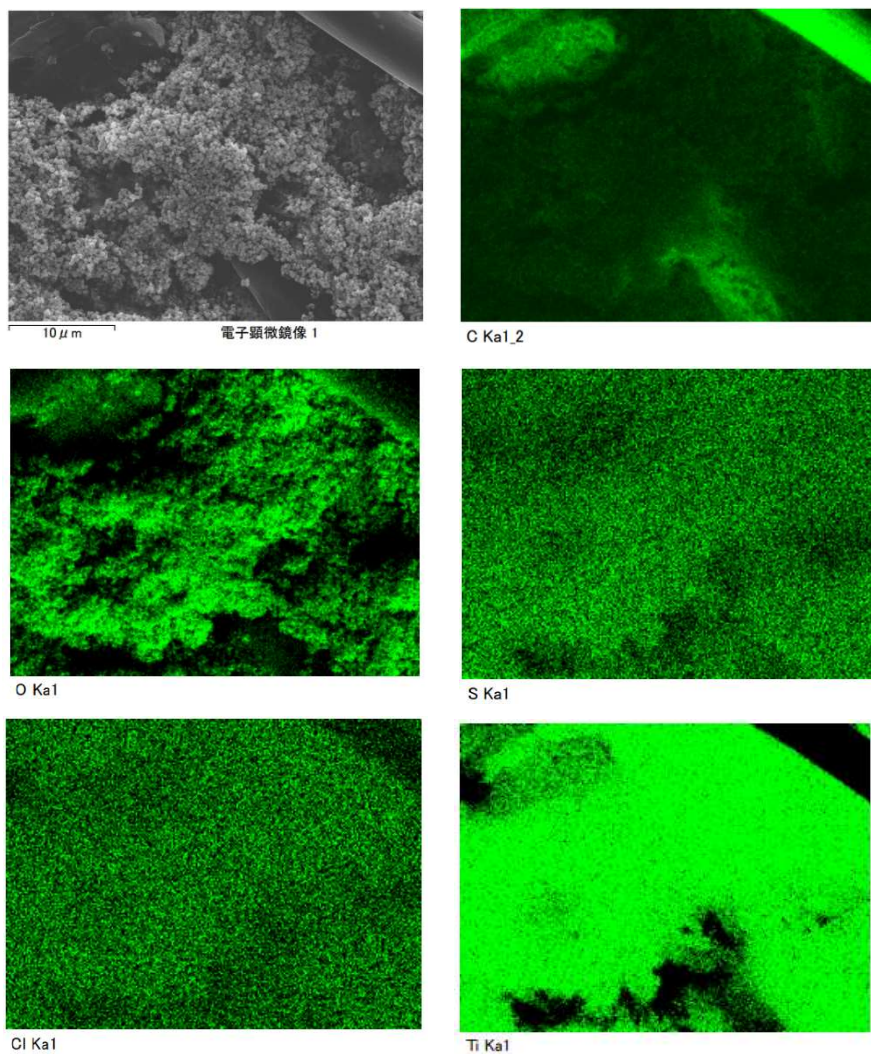


Fig. 3-4 SEM and element mapping images of surface of p70/O3MeOT sheet.

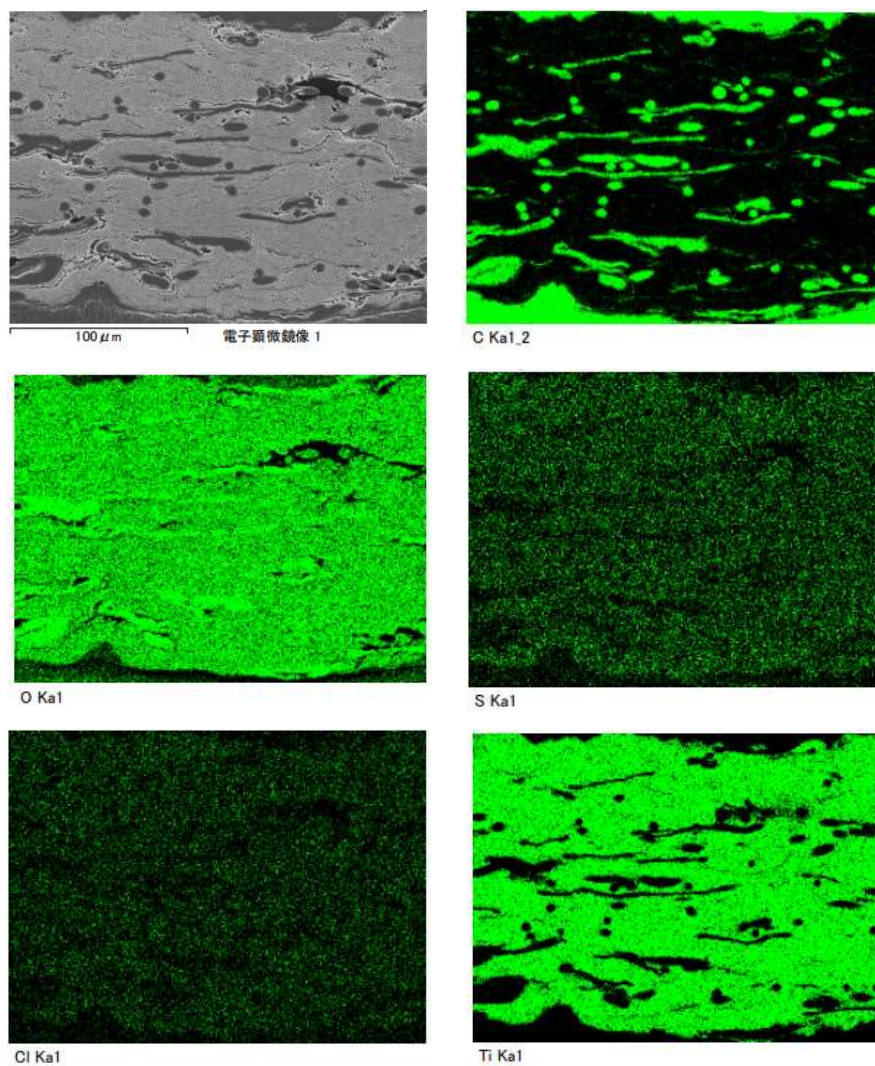


Fig. 3-5 SEM and element mapping images of cross section of p70/O3MeOT sheet.

3-3. 酸化チタン担持紙/O3MeOT 接合材料の表面積測定

酸化チタン担持紙への O3MeOT 含浸前後での比表面積の変化を確認するため、ガス吸着法による比表面積測定を行った。得られた吸着等温線および BET plot を Fig. 3-6 に示す。

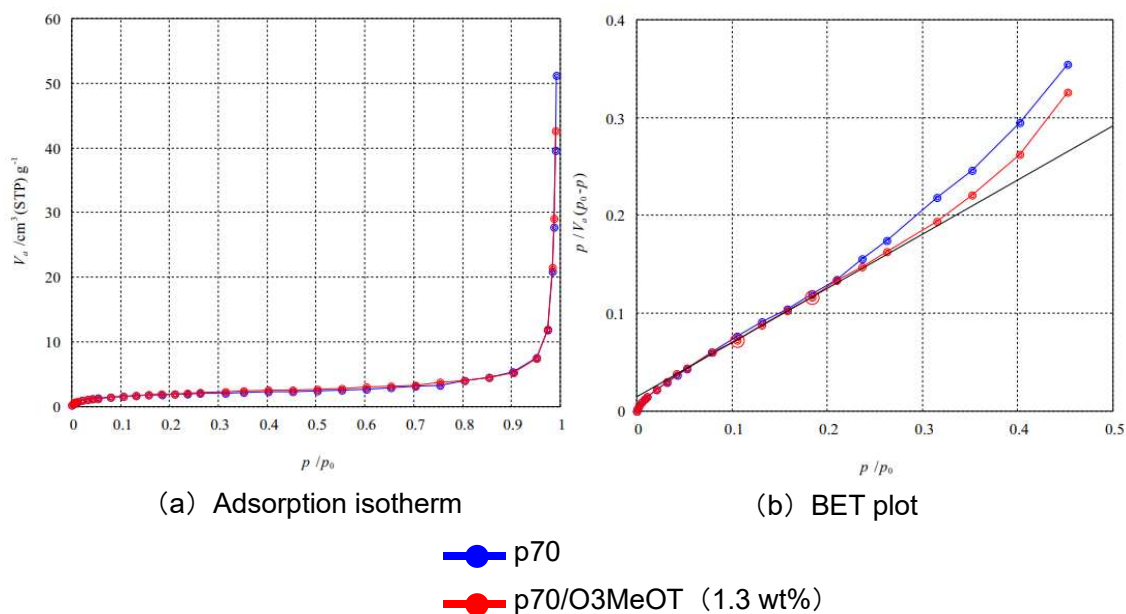


Fig. 3-6 The result of surface area property of p70 and p70/O3MeOT sheet.

吸着等温線 (Fig. 3-6a) は、IUPAC の等温線分類における II 型にあたると思われる²⁾。これは、測定対象とする物質が無孔質であるかマクロポーラス (50 nm 以上の細孔) が存在することを示唆している。また、BET プロット (Fig. 3-6b) の傾きから求められる比表面積は、含浸前後でそれぞれ 7.75、7.65 (m²/g) となり、大きな違いは見られなかった。これは、導電性ポリマー被覆が表面積に及ぼす影響はほとんどなく、酸化チタン粒子がもつ比表面積を維持していることを示している。この結果は、形態観察の結果とも一致していると考えられる。また、p70 シートの坪量は 199 g/m² であることから、p70 は 2 次元平面上の面積に対しておよそ 1500 倍の実表面積を持っていることがわかった。

次に、光源からの光が直接当たる面積を求めるために、レーザー顕微鏡を用いて p70 表面の比表面積を算出した。P70 表面の任意の 4 点の画像を撮影し、その表面積を見かけの面積で割った比を Fig. 3-7 及び Table 3-1 に示す。

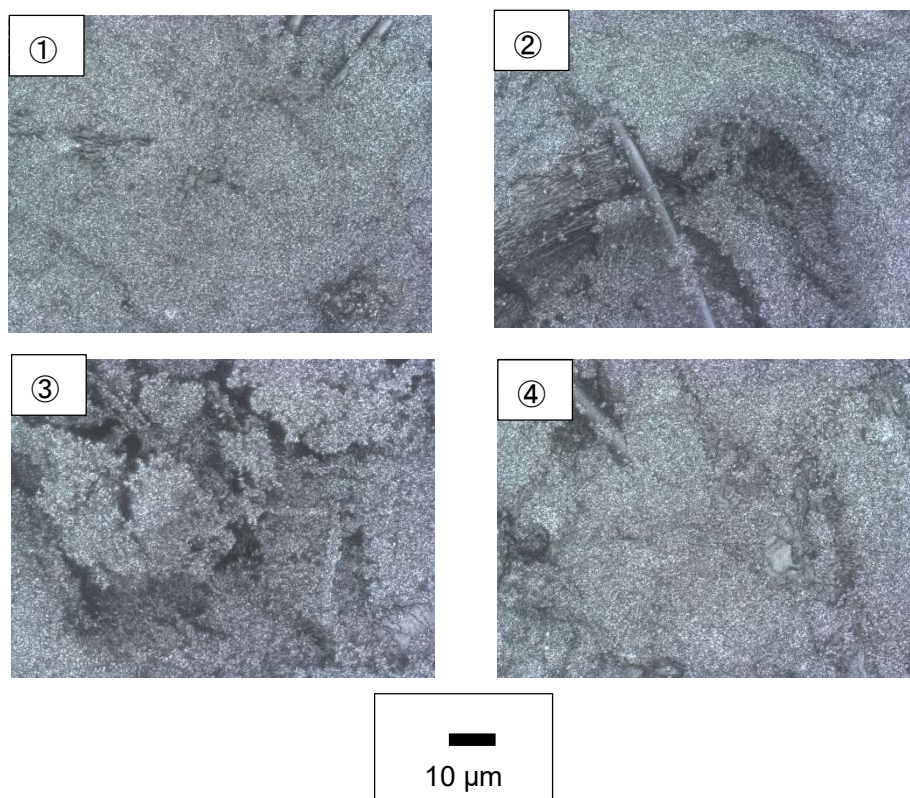


Fig. 3-7 Laser microscope images for the calculation of surface areas.

Table 3-1 Real to geometric surface ratio calculated using the images in Fig. 3-7.

Number	Real surface area / geometric surface area
①	11.0
②	16.7
③	24.7
④	11.0

これらの値を用いて計算すると、接合材料の実表面積に対して光が直接当たる面積の割合は0.7~1.5%程度ということになる。反応効率を考察する上では、接合材料の深さ方向の反応がどの程度起きているかが重要ではあるが、今後酸化チタン担持紙をより反応に適した形態にする上でこの検討は参考になるとと思われる。

3-4. 酸化チタン担持量及び主体繊維が窒素固定収量に及ぼす影響の検討

主体繊維の種類が同じで酸化チタン担持量の異なる、p0、p20、p70、p80 を用いて作製した酸化チタン担持紙/O3MeOT 接合材料の窒素固定収量について検討した。O3MeOT 溶液濃度は 1.3 wt%とし、光源は擬似太陽光灯、露光時間は 7 日間、湿度は 70%RH とした。露光試験後の窒素固定収量を示した結果を Fig. 3-8 に示す。

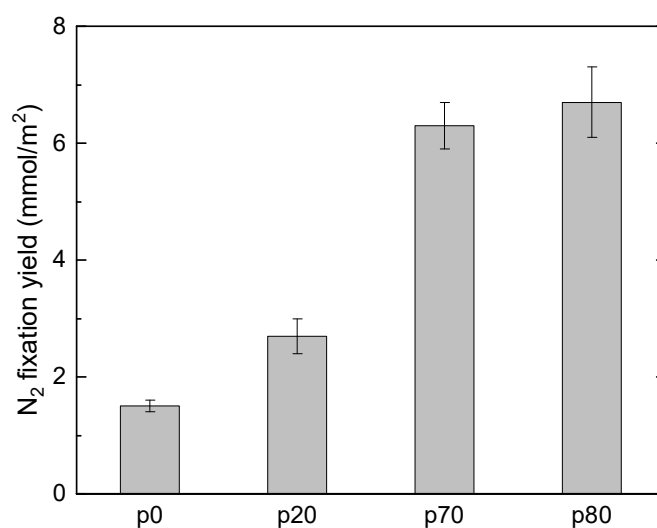


Fig. 3-8 Effect of TiO₂ loading amount on the nitrogen fixation yield.

シートがもつ酸化チタン担持量が増加するにつれて、窒素固定収量が増加することがわかった。酸化チタン担持紙のレーザー顕微鏡像 (Fig. 3-2 (a) ~ (d)) から、酸化チタン担持量が多いほど、光が直接当たる酸化チタンの面積が大きく、接合材料を作製した際の反応場の面積が大きくなったためであると考えられる。

次に酸化チタン担持紙の繊維の特性が窒素固定収量に及ぼす影響を検討するため、p70 の他に rock70、carbon70 を用いて酸化チタン担持紙/O3MeOT 接合材料を作製し、窒素固定実験を行った。得られた窒素固定収量を Fig. 3-9 に示す。光源は擬似太陽光灯、露光時間は 7 日間、湿度は 70%RH とした。

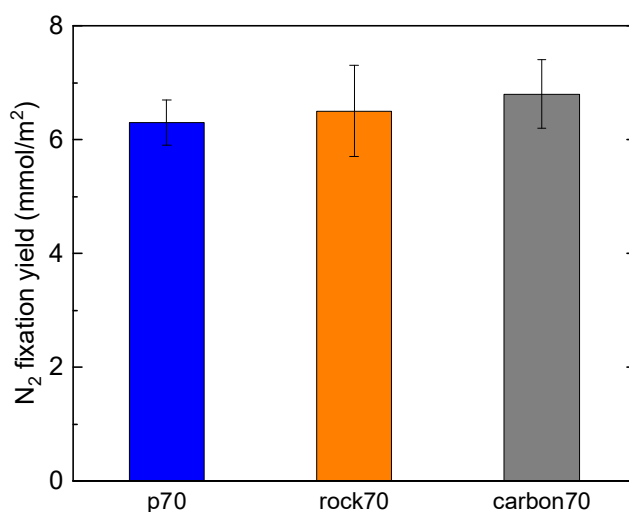


Fig. 3-9 Nitrogen fixation yields for p70/O3MeOT, rock70/O3MeOT, and carbon70/O3MeOT.

p70 に用いられているパルプ繊維の主成分であるセルロースやポリエステル繊維（ポリエチレンテレフタレート）は光を透過、散乱するのに対し、rock70 に用いられているロックウールは光を透過せず、carbon70 に用いられているカーボン繊維は光を吸収する特性を持つと考えられる。従って、酸化チタン担持紙に光が入射した場合、繊維が持つ光特性に応じて光が内部まで到達する割合が異なり、結果として窒素固定収量への影響があるのではないかと期待して窒素固定実験を行った。しかし、これらを用いた酸化チタン担持紙/O3MeOT 接合材料の間で窒素固定収量の差は見られなかった。これは、繊維を覆う酸化チタン微粒子の層が厚く、光が繊維まで届かなかったためと考えられる（Fig. 3-5）。

3-5. 露光時間検討

露光時間による収量の変化を確認するため、露光日数を 0、1、4、7、14 日と変化させて窒素固定実験を行った。接合材料には p70/O3MeOT を用い、光源は擬似太陽光灯、湿度は 70%RH とした。得られた窒素固定収量を Fig. 3-10 に、露光時のシートの外観の変化を Fig. 3-11 に示す。

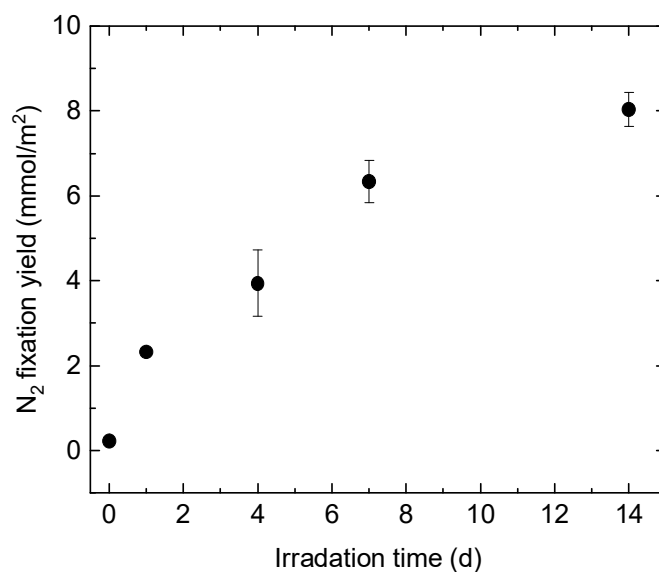


Fig. 3-10 The dependance of irradiation time on nitrogen fixation yield.

露光 7 日目までは日数と共に窒素固定収量が増加するとともに、接合材料の色は青色から白色への変化していった。露光 7 日目と 14 日目とでは見た目はあまり変化していないことと、窒素固定収量がなだらかになっていることから、光による窒素固定反応が飽和しているものと考えられる。一方、7 日後の接合材料の非露光面側（裏側）は色に変化しなかった。これは、露光面側から入射した光が内部を通じて反応していないことを示唆するものと考えている。したがって、既報の窒素固定収量よりも約 2.5 倍の窒素固定収量を得られた要因としては、紙形状による表面形状の差、または光照射側の深さ方向の窒素固定反応が進んだことが考えられる。

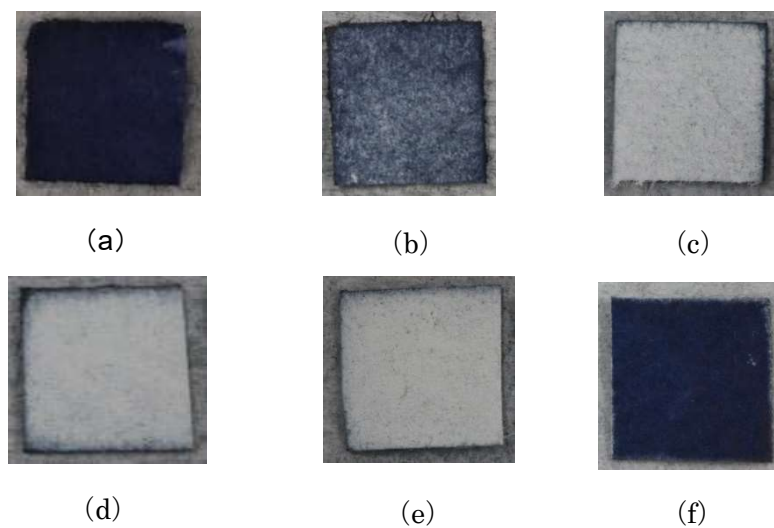


Fig. 3-11 Image of color change caused by irradiation experiment before (a) and after light irradiation (b – e): (b) 1 d, (c) 4 d, (d) 7 d, (e) 14 d. Image f shows the back side of image d.

3-6. 露光波長の窒素固定収量への依存性検討

酸化チタン担持紙/O3MeOT 接合材料が活性を持つ露光波長域を特定するため、LED ライトを用いた波長依存性の検討を行った。使用した接合材料は p70/O3MeOT、露光時間は 7 日間、湿度は 70%RH とした。LED ライトの露光強度は 2.5 節の Table 2.2 に従って調整した。各露光波長における窒素固定収量の作用スペクトルを Fig. 3-12 に示す。

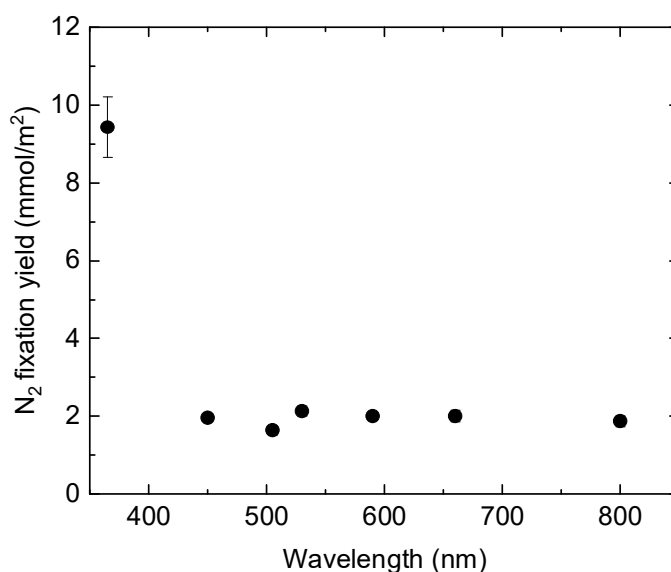


Fig. 3-12 Action spectrum for nitrogen fixation.

紫外光である 365 nm 光源を用いた場合は窒素固定収量が多く、可視光を照射した場合は窒素固定収量が少ない結果となった。可視光領域中で波長を変更した際は、窒素固定収量への影響は見られなかった。作用スペクトルの形状は、後に示す p70 の紫外可視吸収スペクトルと一致することから、窒素固定反応は主に酸化チタンの光吸収反応によって進行していることが示唆された。本実験は O3MeOT による光増感効果を期待したが、Fig. 3-3 に示したように、O3MeOT 層の膜厚は極めて小さく、こうした膜厚では光増感の効果が見られないことが示唆された。可視光域における窒素固定収量はほぼ一定となったが、この収量は 3.5 節の検討で p0 を用いて接合材料を作製した際の窒素固定収量に近く、O3MeOT の光化学反応によってわずかに窒素固定反応が起きた可能性が考えられる。

3-7. 露光時の周囲雰囲気検討

露光時の湿度雰囲気が窒素固定収量に及ぼす影響を調査するため、湿度を変化させて窒素固定実験を行った。接合材料は p70/O3MeOT を使用し、光源は擬似太陽光灯とした。窒素固定収量を Fig. 3-13 に、また、窒素固定で湿度調整のために利用した各種飽和水溶液の種類とその湿度を Table 3-2 に示す。

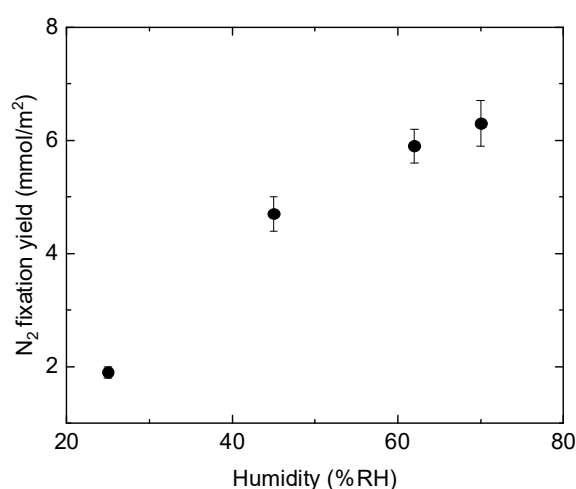


Fig. 3-13 The dependance of nitrogen fixation yield on anel ambient humidity in acrylic box.

Table 3-2 Humidity control solutions and the humidity achieved by them.

	Silica gel desiccant	LiCl aq	Mg (NO ₃) ₂	NaCl aq
Humidity (%RH)	25	45	62	70

湿度が高いほど窒素固定収量は増加し、低湿度下では窒素固定化物がほとんど得られなかったことから、本窒素固定システムにおいては雰囲気中に水が必要であることが示唆された。

次にガス雰囲気が窒素固定収量に与える影響を調査するため、アクリルボックス内の雰囲気を人工空気の外に窒素、アルゴン、窒素・水素混合（体積比 95:5）、酸素、としたときの窒素固定実験を行った。光源は擬似太陽光灯、露光時間は7日間、湿度は70%RHとした。接合材料を指定の位置に配置したのち、指定されたガスでアクリルボックス内の雰

雰囲気を置換、密閉し、接合材料への露光を行った。各雰囲気下での窒素固定収量を Fig. 3-14 に示す。また、露光前の p70/O3MeOT と、各雰囲気下で露光した後の p70/O3MeOT の外観を Fig. 3-15 に示す。人工空気と酸素雰囲気下では接合材料が白色へと変化した。これは、光触媒反応により O3MeOT のオリゴマー骨格が破壊され、可視光が吸収されなくなったためと考えられる。これに対し、酸素を含まない他の雰囲気下では白色ではなく灰色に変化した。また、酸素のある雰囲気との条件と比較して窒素固定収量が低下した。アルゴン、酸素雰囲気でも窒素固定収量が一定程度得られたのは、試料作製時点で既に吸着していた窒素が反応したためか、または7日間の露光期間中にアクリルボックス壁面などから空気がごく微量浸透し、侵入空気由来の窒素が反応したためではないかと考えられる。

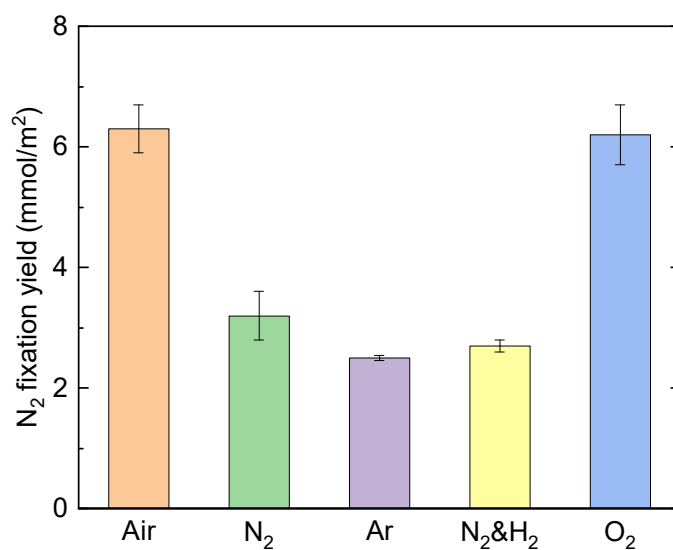


Fig. 3-14 The dependance of nitrogen fixation yield on ambient gas atmosphere.

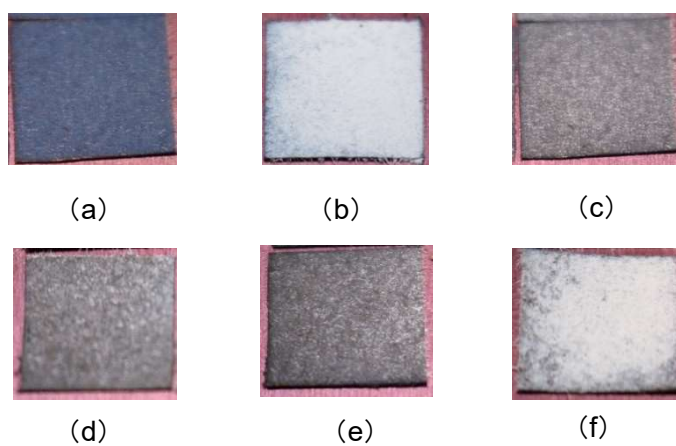


Fig. 3-15 Images p70/O₃MeOT sheets before (a) and after light irradiation in (b) artificial air, (c) nitrogen, (d) argon, (e) nitrogen:hydrogen = 95:5, and (f) oxygen atmospheres.

試料の色が灰色に変化した要因を探るため、未露光の p70/O3MeOT と、窒素雰囲気下で 7 日間露光後、窒素固定化物であるアンモニア及び過塩素酸アンモニウムを水で洗い流した後の p70/O3MeOT の XPS 測定を行った。各元素に対する XPS スペクトルを Fig. 3-16 に示す。露光前後でのスペクトルの大きさのばらつきはあるものの、過塩素酸イオンに由来するシグナルは明らかに露光後に減衰していた。得られた元素組成から、S に対する Cl の原子濃度の比を算出し過塩素酸イオンのドーピング率を求めたところ、露光によりドーピング率は 25% から 6% に低下していることがわかった (Table 3-3)。

Table 3-3 Elemental analysis results of p70/O3MeOT sheet before and after nitrogen fixation experiment in N₂ atmosphere.

Element (atomic percentage)	C	O	S	Cl	Ti	Cl/S
Before irradiation	49.15	37.34	5.22	1.31	6.99	0.25
After irradiation in N ₂	51.09	35.75	7.16	0.42	5.57	0.06

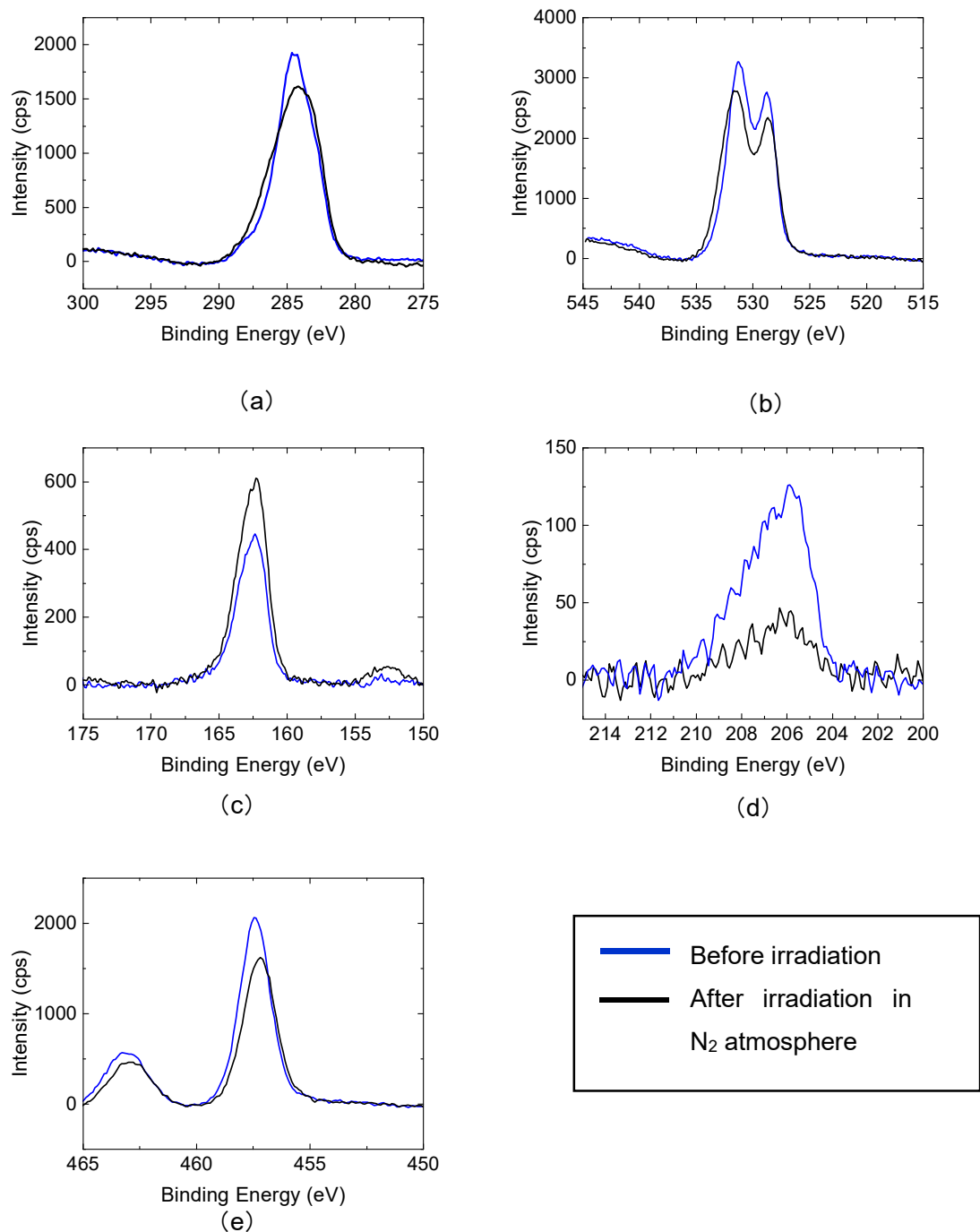


Fig. 3-16 XPS spectrum of p70/O3MeOT sheet before and after nitrogen fixation experiment in N₂ atmosphere: (a) C 1s, (b) O 1s, (c) S 2p 3/2, (d) Cl 2p3/2, (e) Ti 2p 3/2.

これらの結果から、露光実験後の灰色への変化の原因は、人工空気や酸素雰囲気下において観察された O3MeOT 骨格の分解ではなく、O3MeOT が単に脱ドーブされたためではないかと考えた。そこで、窒素雰囲気下で露光・定量した後の接合材料に過塩素酸水溶液（70%）を5滴ほど滴下したところ、試験前と同じ青色に変化することが確認できた（Fig. 3-17）。これは、露光後の接合材料に過塩素酸イオンが再ドーピングされていることを示唆するものと考えられる。この結果は、酸素を含まない雰囲気下では O3MeOT 骨格の分解が抑えられ、過塩素酸イオンの脱ドーブ反応が主に進行したとの上記予想を支持するものである。



Fig. 3-17 Photograph of a p70/O3MeOT sheet re-doped with 70wt% perchloric acid after nitrogen fixation experiment in N₂ atmosphere.

3-8. 再ドーピングされた接合材料を用いた検討

3.7 節では窒素雰囲気にて窒素固定実験を行い、灰色に変化した接合材料の再ドーピングを行った。70 wt%の過塩素酸を直接滴下する方法では酸化チタン微粒子の剥離や酸化チタン担持紙を構成する繊維への損傷が大きく、材料がピンセットでつまめないほど脆くなってしまった。そこで、過塩素酸（70%）と蒸留水を体積比 1:3 で混合して希釈し、試料への損傷を抑制できないかを検討した。窒素雰囲気下で露光後定量した p70/O3MeOT シートを 20 分間、過塩素酸水溶液に浸漬して蒸留水で洗浄し、45°C、60 分間の真空乾燥を行ったところ、紙の損傷を抑えつつ再ドーピングを行うことができた (Fig. 3-18)。



Fig. 3-18 Photograph of a re-doped p70/O3MeOT sheet by diluted perchloric acid solution after the nitrogen fixation experiment in an N₂ atmosphere.

再ドーピングされた接合材料の XPS 測定を行い、初めに作製した状態の接合材料と比較した。各元素の XPS スペクトルを Fig. 3-19 に示す。

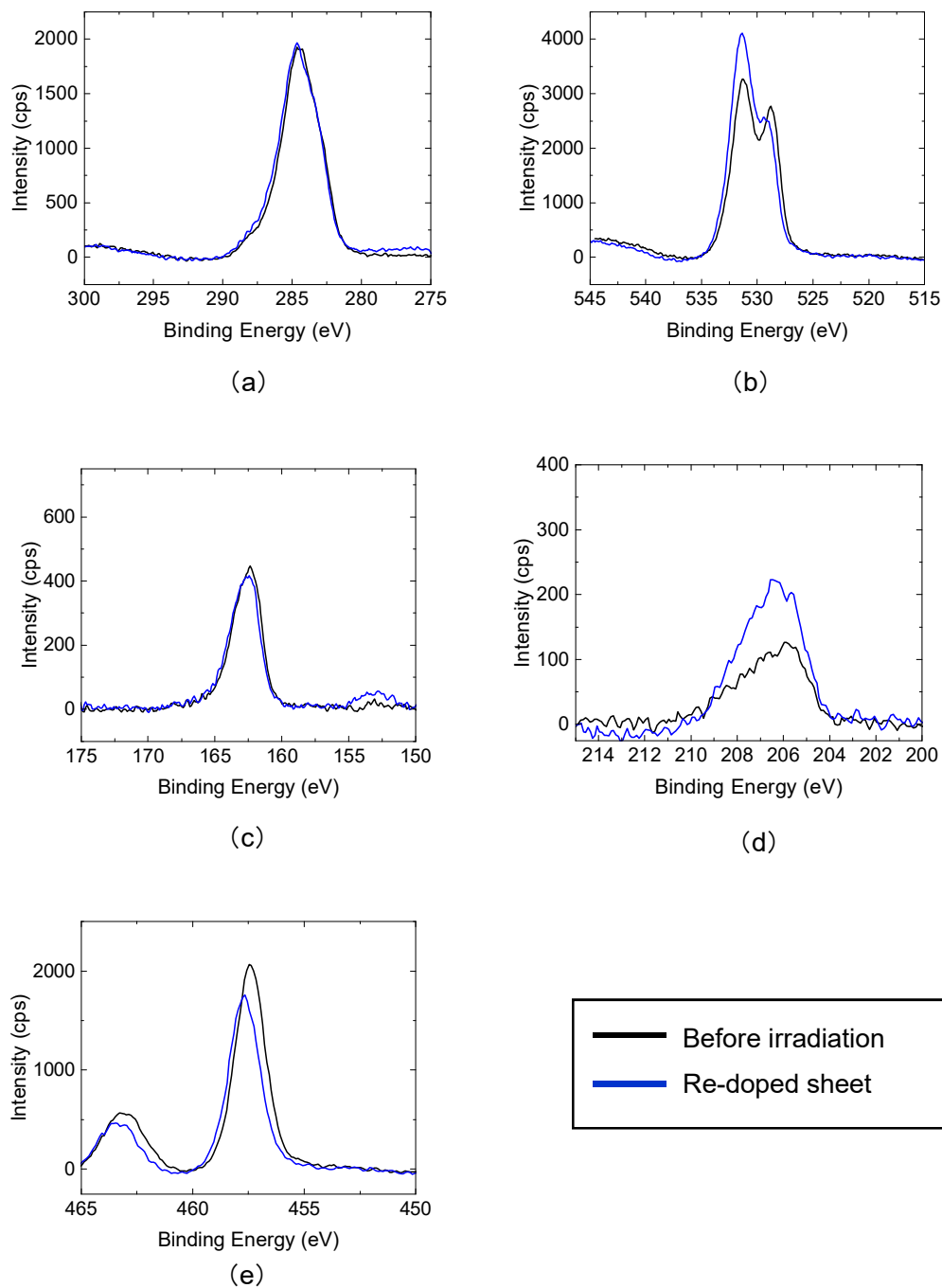


Fig. 3-19 XPS spectrum of p70/O3MeOT sheet before irradiation and after irradiation followed by re-doping with dilute perchloric acid: (a) C 1s、(b) O 1s、(c) S 2p 3/2、(d) Cl 2p 3/2、(e) Ti 2p 3/2.

Table 3-4 Elemental analysis result of p70/O3MeOT sheet before irradiation and after irradiation followed by re-doping.

Element (atom percentage)	C	O	S	Cl	Ti	Cl/S
Before experiment	49.15	37.34	5.22	1.31	6.99	0.25
Re-doped	48.61	39.16	4.81	2.01	5.41	0.42

再ドーピングされた接合材料は、計算上、露光試験前の接合材料よりも O3MeOT のドーピング率がより高い状態となっていた (Table 3-4)。あらかじめ過塩素酸イオンがドーピングされた導電性ポリマーを含侵する製法と、過塩素酸イオンだけを後からドーピングする製法とで差があり、この差が窒素固定収量にどのように寄与するのかが今後の課題となると考えている。

また、主体繊維の耐薬品性を向上させる目的から、carbon70 を用いて接合材料を作製し窒素雰囲気下で露光を行ったところ、p70 を用いた場合とほぼ同様の窒素固定収量が得られ、露光後の試験片は灰色への変色が起きることがわかった。この carbon70 を使用した接合材料を用いて、N₂ 下での露光と再ドーピングを交互に行った。光源は擬似太陽光灯、露光時間は7日間、湿度は70%RHとした。得られた窒素固定収量を Fig. 3-20 に、露光前後の試料外観を Fig. 3-21 に示す。初回の再ドーピングされた状態である2回目の露光では、O3MeOT を含侵しそのまま露光した1回目比べて多い窒素固定収量が得られた。再ドーピング後の O3MeOT はドーピング率が高く、より多くの過塩素酸イオンが含まれていることが要因として考えられる。2回目の露光後、接合材料を過塩素酸水溶液に浸漬しても外観の変化はほとんど見られず、3回目の露光では2回目の露光に比べて窒素固定収量が低下した。これは、酸化チタンで生成されるホールによって O3MeOT 骨格の分解が徐々に進行したためと予想される。これらの結果は、酸素を含まない雰囲気下においても O3MeOT 骨格の分解反応が完全に抑制されているわけではないことが示唆されたものと考えている。なお、既述のように、アクリルボックスでは長期の露光に対して外気の侵入を完全に抑制することは難しいことから、露光中に侵入した酸素によって少ないながらも O3MeOT の分解反応が生じた可能性も否定できない。しかし、今回の結果は、周囲雰囲気から酸素を除けば触媒的に窒素固定反応が生じることを示した点で意義深いと思われる。

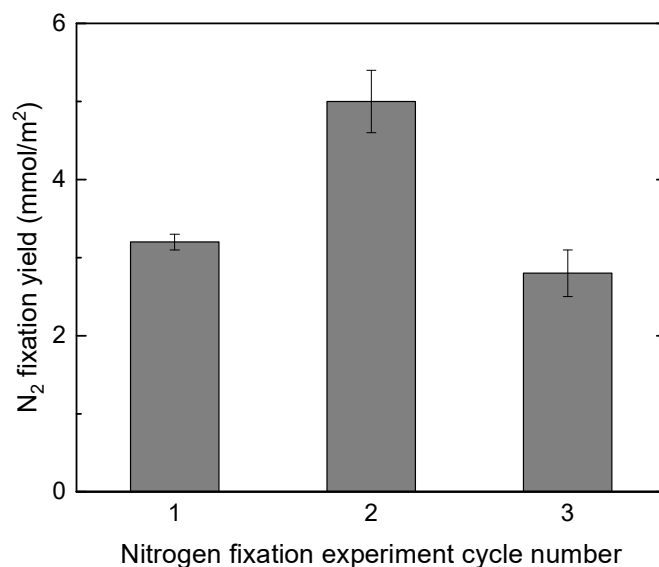


Fig. 3-20 Relationship between nitrogen fixation yield and number of repetitions when nitrogen fixation is performed repeatedly using the carbon70/O3MeOT sheet.

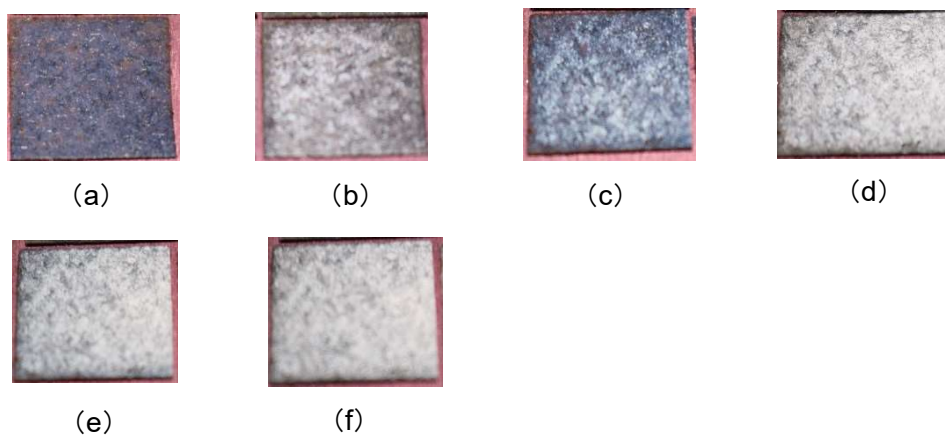


Fig. 3-21 Sample images of carbon70/O3MeOT sheet before (a) and after nitrogen fixation experiment: (b) after first irradiation, (c) after re-doping, (d) after second irradiation, (e) after second re-doping, (f) after third irradiation.

3-9. 窒素固定反応機構の検討

3.8 節の結果から、本窒素固定反応の窒素固定収量及び材料劣化には酸素が寄与していることが示唆された。そこで、酸化チタンの結晶形、O3MeOT と酸化チタンのバンド構造、接合材料の UV-vis スペクトルを測定し、酸素が接合材料に及ぼす影響について考察した。酸化チタンの結晶形は XRD により測定したスペクトルから解析を行った。また、O3MeOT と酸化チタンのバンド構造は、サイクリックボルタンメトリーと UV-vis 測定を用いて解析した。

担持されている酸化チタン微粒子の結晶形を特定するため、p70 の XRD 測定を行った。得られた XRD のスペクトル波形から、担持されている酸化チタンの結晶形はアナターゼ型であることが確認できた (Fig. 3-22)。

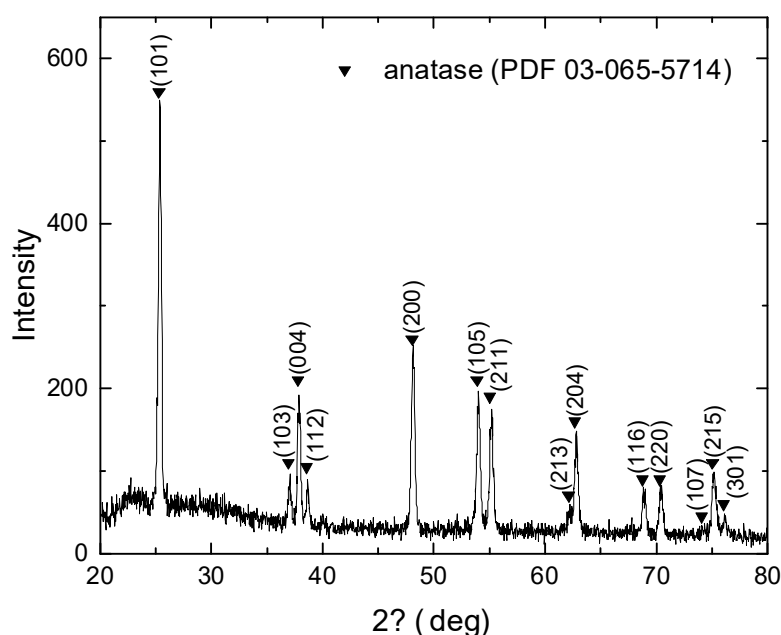


Fig. 3-22 XRD spectrum of p70

次に、酸化チタン微粒子及び O3MeOT の UV-vis 測定とサイクリックボルタンメトリー測定を行い、バンド構造を決定した。p70 の UV-vis スペクトル、および T_{auc} プロットを Fig. 3-23 に示す。なお、UV-vis 測定では拡散反射率を測定し、クベルカム関数 (式 3.1) を用いて吸収スペクトルに変換している。 T_{auc} プロットの結果から、バンドギャップは 3.24 eV と決定した。

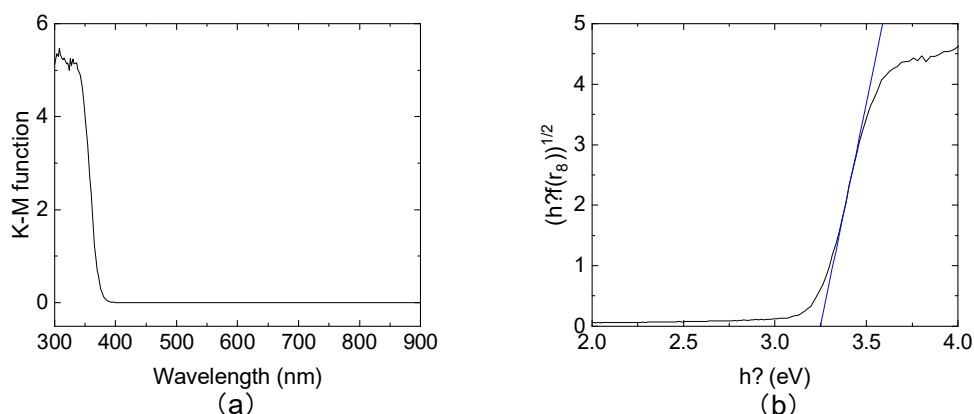


Fig. 3-23 UV-vis absorption spectrum (a) and Tauc plot of p70.

$$f(r_{\infty}) = \frac{(1 - r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (3.1)$$

r_{∞} : 相対拡散反射率 K : 吸収係数 S : 散乱係数

続いて、carbon70 を用いてサイクリックボルタンメトリーを行った結果を Fig. 3-24 に示す。参照電極は Ag/AgCl 電極を用い、掃引範囲は参照電極に対して -1.6 V ~ -0.4 V、掃引速度は 20 mV/s とした。電位を負に掃引すると酸化チタン微粒子の還元反応により青色に変化した。この還元反応が始まった電位を算出すると -0.63 V となり、この電位を酸化チタン微粒子の伝導帯の電位とした。これを SHE 基準に換算すると -0.43 V となり、バンドギャップから価電子帯を +2.81 V と計算した。

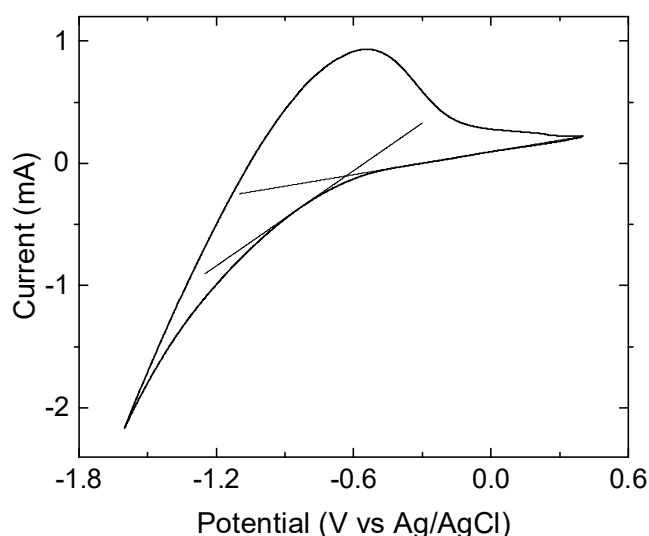


Fig. 3-24 Cyclic voltammogram of carbon70 sheet in acetonitrile solution containing 0.1 M lithium perchlorate.

次に、ITO 上に製膜した O3MeOT 膜のドーブ状態及び脱ドーブ状態の UV-vis スペクトルと、脱ドーブ状態のスペクトルを用いた T_{auc} プロットの結果を Fig. 3-25 に示す。脱ドーブ状態の O3MeOT 膜は、ドーブ状態の O3MeOT 膜に -0.5 V の電位を 10 秒間印加することで作製した。ドーブ状態では 630 nm 付近にポーラロン・バイポーラロンによる吸収が、脱ドーブ状態では 490 nm 付近に O3MeOT のバンドギャップに由来するピークが見られた。脱ドーブ状態のスペクトルを用いた T_{auc} プロットの結果から、バンドギャップを 2.21 eV に決定した。

続いて、ITO 上に製膜した O3MeOT 膜のサイクリックボルタンモグラムを Fig. 3-26 に示す。サイクリックボルタンメトリーの測定条件は、参照電極に Ag/AgCl 電極を用い、掃引範囲は参照電極に対して -0.5 V \sim 0.7 V、掃引速度は 20 mV/s とした。電位を負に掃引すると O3MeOT 膜が還元・脱ドーブされて膜の色が青から赤へと変化し、そこから電位を正に掃引すると酸化・ドーピングが起こり、再び赤から青へと変化した。この酸化が始まる電位は 0.03 V と算出され、これを価電子帯の電位とした。この電位は SHE 基準では 0.23 V となり、バンドギャップから伝導帯は -1.98 V と計算した。

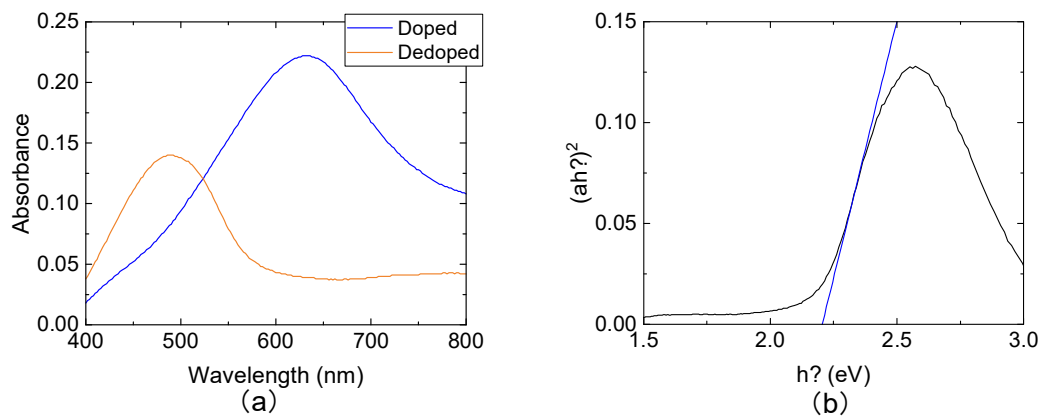


Fig. 3-25 UV-vis absorption spectra of doped/dedoped O3MeOT on an ITO glass (a) and Tauc plot of dedoped O3MeOT.

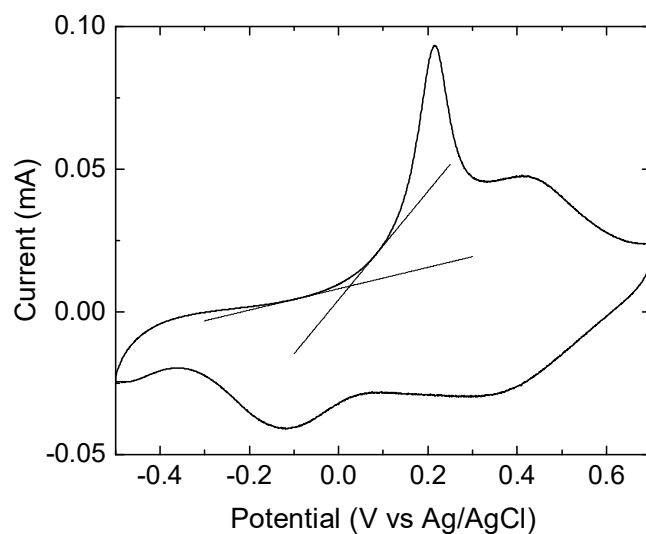


Fig. 3-26 Cyclic voltammogram of O3MeOT on ITO glass in an acetonitrile solution containing 0.1 M lithium perchlorate.

Fig. 3-27a に、O3MeOT を担持した p70 (Doped)、O3MeOT を担持した p70 を人工空気中 (Air) および窒素雰囲気 (N₂) 下で 7 日間露光した後の接合試料、および窒素雰囲気下での露光の後、過塩素酸水溶液を用いて再ドーピングした接合試料 (Redoped) の UV-vis スペクトルを示す。Fig. 3-27b には Fig. 3-27a の拡大図を示す (ただし、O3MeOT を担持した p70 (未露光) のスペクトルは省いた)。露光前の接合材料は、630 nm 付近にピークを持つドーブ状態の O3MeOT による吸収が見られた一方、人工空気下で露光した後は可視光領域での吸収がほとんど無くなっていた。これに対して窒素雰囲気下で露光した接合材料は 490 nm 付近にピークが見られ、このピークは脱ドーブ状態の吸収ピークと合致している。窒素雰囲気下では、脱ドーブによる 630 nm 付近のピークが減少し、490 nm 付近の吸収が増加したことで、接合材料の外観が灰色になったと考えられる。再ドーブ後の接合材料のスペクトルは、露光前のスペクトルに概形に近いが、吸収の大きさは露光前の接合材料に比べると小さくなっている。酸素を除くことで O3MeOT の分解は抑制されたものの、少しずつ分解が進行していることが示唆された。

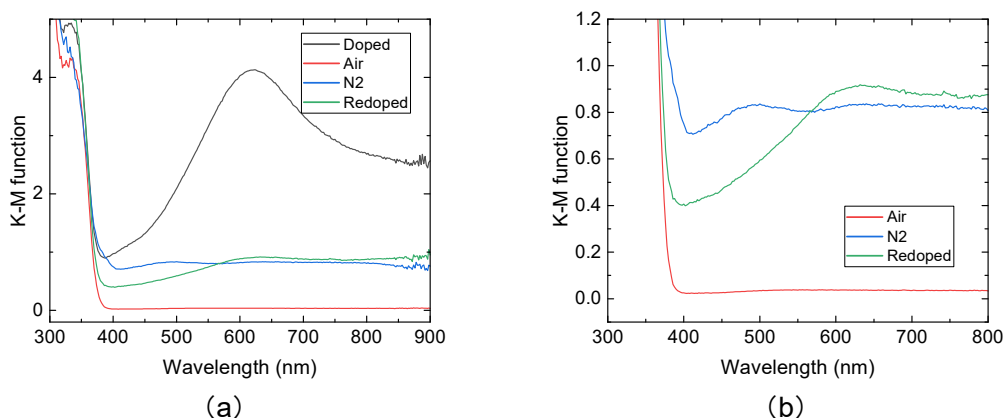


Fig. 3-27 UV-vis absorption spectra of p70/O3MeOT sheets subjected to no light irradiation, light irradiation in artificial air and nitrogen, and re-doping with perchloric acid. Part (b) is an enlargement of part (a).

ここまでの結果から、酸化チタン微粒子/O3MeOT 接合材料で生じている反応について以下で考察した。その概要を Fig. 3-28 に示す。

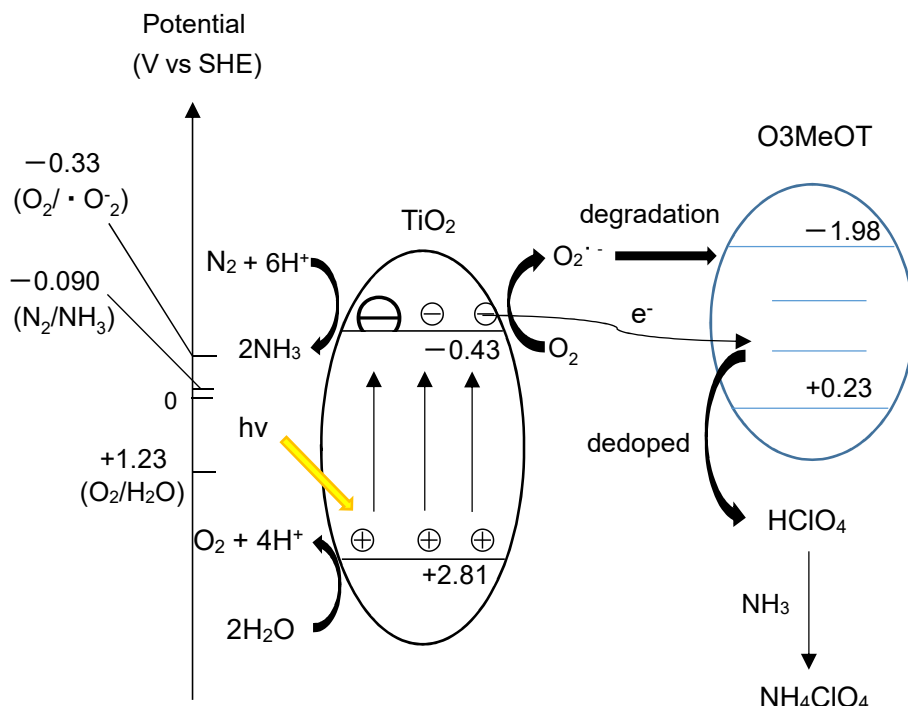
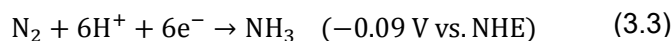
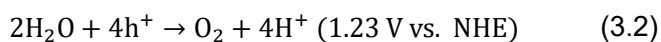
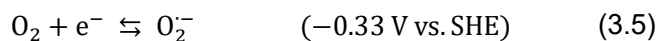


Fig. 3-28 Schematic diagram of nitrogen fixation reaction using the titanium oxide/O3MeOT junction.

Schrauzer らは、窒素雰囲気下で酸化チタン粉末に紫外光を照射し、アンモニアとヒドラジン、酸素が生成することを報告している³⁾。平川らは種々の酸化チタン微粒子を用いた窒素固定反応の検討を行い、酸化チタン表面の酸素欠陥が窒素固定反応の反応サイトであることを示唆している⁴⁾。本研究の波長依存性検討においては、紫外光である 365 nm の光を照射した場合が最も多くの収量を得られていた。よって、本研究で用いた接合材料で起きるアンモニアの生成反応は、酸化チタン表面の酸素欠陥が反応場となり、光励起された電子とホールによって進行すると考えられる (式 3.2、3.3)。窒素と水からアンモニアが生成され、O3MeOT が脱ドーブされて過塩素酸イオンを放出し、過塩素酸アンモニウム塩の生成に至ると予想した (式 3.4)。



窒素固定時の雰囲気検討では、酸素を除くことによって露光後でも O3MeOT の分子骨格が一定程度維持されたことが示唆されている。酸素存在下では、酸化チタンが酸素を還元して活性酸素の一種であるスーパーオキシドアニオン (O_2^-) を生成することが知られている (式 3.5) ⁵⁾。



また、酸素の有無によって窒素固定収量に影響があるということは、脱ドーピングの過程が異なることが原因として考えられる。したがって、酸素存在下では、O3MeOT の骨格が分解され、過塩素酸イオンが不可逆的に放出されたことでアンモニウム塩を形成しやすくなり、収量が多くなったと考えた (式 3.6)。



一方、酸素が存在しない場合の脱ドーピングの要因としては、酸化チタンで励起された電子による O3MeOT の還元が考えられる。これによる過塩素酸の放出が、酸素存在下におけるオリゴマー分解によるものより少量であったためアンモニウム塩の生成量が比較的少量となり、収量が低くなったと考察した (式 3.7)。



第3章のまとめ

本章では、これまで行ってきた平面上の酸化チタン/導電性ポリマーによる窒素固定反応系に、酸化チタン微粒子を担持させた紙状の新しい材料を適用することにより新規な窒素固定材料の作製を行うとともに窒素固定収量への影響を考察した。酸化チタン担持紙/O3MeOT 接合材料を作製する条件検討においては、作製した接合材料の作製条件検討およびその試料表面および断面を SEM 観察することにより、シート中に酸化チタン微粒子が凝集して存在し、その間に繊維が分布している様子が確認できた。試料断面の SEM 画像からは酸化チタン粒子表面の導電性ポリマー膜を直接観察することは叶わなかったが、SEM-EDS 分析の元素マッピング解析では、ドーパントである過塩素酸イオン由来の塩素と導電性ポリマー由来の硫黄が酸化チタン担持紙全体に均一に分布していることが確認され、酸化チタン粒子表面にごく薄い導電性ポリマー膜が付着している構造であることを考察した。この新奇な材料を用いた窒素固定材料を用いた試験では、これまで報告してきた平面状の接合材料と比較して約 2.5 倍の窒素固定収量を得られ、より効率的な反応を行うことが可能な窒素固定材料を作製することができたと考えている。酸化チタン担持紙を構成する主体繊維を変更した条件においても窒素固定収量への影響が少ないことから、窒素固定収量が向上した要因として紙形状がもつ 3 次元的な構造が寄与した可能性が高いと考察した。窒素固定時の雰囲気条件の検討においては、雰囲気中の水が多いほど窒素固定収量が大きいくと、雰囲気中に酸素があると 1 度に回収できる窒素固定収量が増加していたことがわかった。そして、非酸素雰囲気での窒素固定を行った後に再ドーピングを行うことにより、再度窒素固定を行えることがわかり、その仕組みについて考察した。炭素繊維を用いた酸化チタン紙/導電性ポリマーの繰り返し窒素固定実験においては、初回窒素固定収量よりも 2 回目の窒素固定収量が大きいくことについては、ドーパントのドーピング方法が異なり、XPS 分析の硫黄/塩素の元素比率によるドーピング率が再ドーピング後の方が高いことによることが原因ではないかと考察した。3 回目の窒素固定収量が低下したことについては、再ドーピング後の試料が青色に呈色しなかったことから、導電性ポリマーの分子骨格の分解が進んだ結果であると考察した。反応機構の検討では、各反応系におけるバンドギャップ構造を UV-vis スペクトルおよびサイクリックボルタモグラムから調査し、予想される窒素固定反応系を考察・提案した。窒素雰囲気での窒素固定した試料から得られた UV-vis スペクトルでは、脱ドーピング状態の導電性ポリマーが持つ 490 nm の吸収ピークを持つことが確認され、酸素が導電性ポリマーのドーピング構造に影響を与えることの証左であると考察した。

第3章の参考文献

- 1) K. Hoshino, R. Kuchii, T. Ogawa, "Dinitrogen photofixation properties of different titanium oxides in conducting polymer/titanium oxide hybrid systems" *Applied Catalysis B: Environmental*, **79**, 1, p.81–88 (2008).
- 2) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity" *Pure Appl. Chem.*, **57**, 4, p.603–619 (1985).
- 3) G. N. Schrauzer and T. D. Guth, "Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide" *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, p.7189–7193 (1977).
- 4) H. Hirakawa, M. Hashimoto, Y. Shiraishi, T. Hirai, "Photocatalytic conversion of nitrogen to ammonia with water on surface oxygen vacancies of titanium dioxide" *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 31, p.10929–10936 (2017).
- 5) G. R. Buettner "The pecking order of free radicals and antioxidants: lipid peroxidation, α -tocopherol, and ascorbate" *Arch. Biochem. Biophys.*, **300**, 2, p.535–543 (1993).

第4章

第2部 総括

本研究のまとめ

これまでに報告された窒素固定材料は平面状の基材の上に微粒子が堆積している系であった。光反応による温和な条件で空気中の窒素が固定できる方法として注目され、化石燃料による多量のエネルギー消費をせずとも、窒素化合物を得ることができる技術として期待されている一方、窒素固定収量に課題があった。

そこで本研究の大きなテーマである紙状多孔質形状を適用することにより、従来にない新奇的な窒素固定化用材料ができないかを検討した。

本章では研究により得られた成果を総括し、章ごとのまとめを行い、そこから考えられる今後の課題を明らかにし本論文の結びとする。

第1章

主に窒素固定技術の紹介や本研究の目的について述べた。当研究室で発見された酸化チタンと導電性ポリマーを用いた窒素固定反応に関する説明や使用する材料について記載した。

第2章

本章では実験に使用した試薬や実験装置、分析装置、その分析手法について述べた。酸化チタンを担持するために必要な叩解技術、担持紙の作製方法、導電性ポリマーの作製方法についても触れた。また、作製した窒素固定用材料の露光条件や分析手法に関して紹介した。

第3章

本章は作製した酸化チタン担持紙に導電性ポリマーを含浸し、新奇的な窒素固定用材料の作製方法、およびその窒素固定性能に関して調査した。また、窒素固定反応に影響を及ぼす因子について実験および考察した。結果、以下のことが判明することとなった。

●酸化チタン担持紙の担持量を変更し窒素固定実験を行ったところ、酸化チタン担持量が多い紙ほど窒素固定収量は増加し、紙の持つ主体繊維を変えた検討では収量の大きな差は見られなかった。また、表面及び断面の SEM-EDS 分析の結果から、導電性ポリマーが全体

に均一に分布していることも分かった。以上のことから、担持されている酸化チタンが十分に多い状態では、繊維の特性は窒素固定収量に与える影響は軽微であり、紙の持つ3次元形状的因子が窒素固定収量に影響したのではないかと考察した。

●酸素を含む雰囲気では、窒素固定化後の試料は白色に退色したのに対して、酸素を含まない雰囲気下では灰色に変化し、窒素固定収量が低下した。窒素固定化後のUV-visスペクトル解析の結果、灰色に変色した試料からは非ドーブ構造を持つ導電性ポリマーに特徴的な490 nmの吸収が見られた。したがって灰色への変色は、酸素を含まない雰囲気下で露光を行った場合はO3MeOT骨格の分解が抑えられたためであると考えられ、露光後に再ドーピングが可能であることがわかった。再ドーピングされたO3MeOTはドーブ率が高い状態にあり、再ドーピングされた接合材料は通常の手順で作製した接合材料よりも高い収量が得られた。この結果は、本窒素固定反応が触媒的に進行する可能性を示唆するものであると考えている。

●酸化チタン担持紙に担持されている酸化チタン微粒子とO3MeOTのバンド構造を求め、反応機構について検討した。その結果を踏まえ、酸素の有無による窒素固定収量の差を、脱ドーブの過程の違いによるものと結論付けた。

今後の課題

本研究の大きなテーマである窒素固定用材料への多孔質材料の適用により、従来手法と比較してより効率的な窒素固定反応を行うことができる新奇な窒素固定用材料を示すことができたと考えている。本研究に関し、今後、検討すべき課題として検討が必要と思われる点について述べる。

●さらなる窒素固定収量の向上

本研究では酸化チタンとO3MeOTの接合による光触媒反応を用いて窒素固定を行った。より効率的な接合材料を用い、本研究成果を応用することにより更なる窒素固定収量の向上が見込めるものと考えられる。また、酸化チタンは紫外領域に活性を持つことがわかっているが、可視光領域のエネルギーを利用できるような材料を用いることにより、太陽光下での窒素固定収率が向上できる可能性がある。

●再ドーブ後の窒素固定収率低下抑制と連続的な窒素固定システムの構築

本研究で発見された非酸素雰囲気での窒素固定反応は再ドーブが可能となり、窒素固定材料の再利用が可能となることを見出した。一方、実験で用いた非酸素雰囲気は改善の余地があり、導電性ポリマーの骨格の分解を抑制することにより産業上の利便性が高くなると考えられ、その先には連続的な窒素固定システムが構築されると考えている。

謝辞

本論文は、筆者が所属する株式会社巴川製紙所と千葉大学大学院工学研究院の星野勝義教授とが平成 29 年 4 月に始めた共同研究および技術交流の研究成果のうち、令和 4 年 4 月までの成果をまとめたものです。筆者は平成 30 年 10 月から令和 4 年 9 月までの 4 年間に社会人学生として、千葉大学大学院融合理工学府先進理化学専攻物質科学コース星野・塚田研究室に所属する先生方、および担当する学生たちと研究に取り組みました。

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり、指導教員である星野勝義教授には、大変ご多忙の中、研究指導、論文作成など多岐にわたるご指導とご助言を賜り、ここに心より深く御礼申し上げます。また、本研究の遂行に尽力いただいた塚田学准教授と、星野・塚田研究室の金属ナノワイヤー班で共に研究を推進して下さった菅原陽輔氏、山田理央氏、増永圭佑氏、馬郡あおい氏、長谷川雅人氏、清村雄也氏、中村圭太氏、大原和樹氏、そして窒素固定班の影山諒人氏には大変お世話になりましたこと、深く感謝申し上げます。

各章における形態観察および化学分析において、ご協力・ご助言頂きました株式会社巴川製紙所の分析センターの皆様にも深く感謝申し上げます。そして、このような貴重な機会を与えてくださった株式会社巴川製紙所の皆様にも深く感謝申し上げます。

最後に、私を温かく見守り支えてくれた家族に心から感謝致します。

令和 5 年 1 月 村松 大輔