

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04240

研究課題名(和文) 電着で光発電層と蓄電層を積層した光蓄電フィルムの開発

研究課題名(英文) Photorechargeable film made by lamination of photovoltaic and rechargeable layers by electrodeposition

研究代表者

野見山 輝明 (NOMIYAMA, Teruaki)

鹿児島大学・理工学域工学系・准教授

研究者番号：60274859

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光エネルギーの利用促進のために研究テーマを「電着で光発電層と蓄電層を積層した光蓄電フィルムの開発」として、光で蓄電できる太陽電池(光蓄電池)の開発に取り組んだ。本テーマでは、太陽電池層と蓄電層を積層したシート上の光蓄電池を目指しており、それぞれの層を電気化学的重合(メッキ=電着)で形成することを目的とした。その結果、蓄電層の形成は、酸化チタン多孔体に導電性高分子ポリアニリンを電着したTP蓄電層にて、光蓄電池に要求される高速充放電と蓄電容量を実現する目処が立った。発電層については、酸化銅と酸化亜鉛のヘテロ接合膜による発電を狙っており、それぞれの膜の結晶成長制御と電気抵抗率の低減に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光発電の最大の欠点は、太陽電池が単に太陽光から電力への変換装置であり、電力を蓄えることができない点である。このため、今後、太陽電池を今以上に普及させるには、蓄電設備を安価に効率的に配置するかが鍵となる。この1つの解として、太陽電池パネルやシート自体に安価に蓄電機能を付加したものを、特に材料レベルで一体化したものを光蓄電池として研究を進めてきた。その結果、酸化チタン多孔体に導電性高分子ポリアニリンを電着したTP複合体が蓄電層として有望であることを明らかにした、さらに、その上に発電層の形成する手法として同じく電着法を用いることで安価な光蓄電池形成の目処が立った。

研究成果の概要(英文)：In order to promote the use of solar energy, we set our research subject as "Development of photorechargeable film. Our photorechargeable film was made by lamination of photovoltaic and rechargeable layers. This research aimed to form each layer for the photovoltaic and electrochemical-storage by an electrochemical polymerization (electro-plating = electrodeposition). As a result, it was found that TP-storage layer, which consists of mesoporous titanium dioxide and electrodeposited conductive-polymer polyaniline on its inner surface, can achieve the high-rate charging/discharging and storage capacity required for a practical photorechargeable battery. For the photovoltaic layer, we tested the heterojunction of copper oxide and zinc oxide and have succeeded in controlling the crystal growth and reducing the electrical resistivity of each film.

研究分野：電気電子材料工学

キーワード：光蓄電池 太陽電池 蓄電池 酸化物半導体 導電性高分子 高速充放電 多孔体 電着

1. 研究開始当初の背景

本研究の最終目標は「蓄電機能を持つ太陽電池：光蓄電池」の開発である。これは、図1のように一枚のフィルムで光電変換と同時に蓄電し、太陽光エネルギーの濃縮と平準化を行うものである。ここで提案する光蓄電池は「1電極上の電荷移動で光電変換と蓄電を行う電極(光蓄電極)材料の開発」を狙ったものである。そこで2つの機能を材料レベル(Micro-Nano スケール)で統合する技術を開発し、従来の組み合わせよりも本質的な小型化・高効率化を狙っている。



図1. 光蓄電池フィルムの実用イメージと積層型光蓄電池の模式図

2. 研究の目的

光発電と蓄電を一体化するに当たり、一番の課題は、物理過程である光電変換に対してイオン移動を伴う蓄電過程は非常に遅く、蓄電反応を高速化しなければならない点である。さらに光電変換の起電力は1V程度であり、この起電力にて高速充放電できる蓄電層の開発が必須となる。このため、研究目的を以下の4課題に細分化して、研究に着手した。

- 課題(1) 蓄電反応の高速化
- 課題(2) 低電圧で高効率に蓄電できる蓄電層の開発
- 課題(3) 高効率に電子輸送・蓄電できる電極構造の構築
- 課題(4) 発電・蓄電プロセスを阻害しない反応系の構築

3. 研究の方法

課題(1)に対しては、これまで(H27-H29 科研費 15K05992)の研究結果から酸化チタン多孔体にポリアニリンを電着したTP複合体が有望であることがわかっており、そのナノ構造とポリアニリン電着のメカニズムを明らかにすることで、高性能化に取り組んだ。

課題(2)に対して、TP複合体を用いて3次元構造化による高速充放電と大容量化のために、レーザ加工による3次元電極作製により、1枚のチタニア多孔体内にTP複合体を1対形成したモノリシックTPTP蓄電層の開発に取り組んだ。

課題(3)に対して、TP複合体の上層として発電層を電着形成することで、高効率電子輸送と蓄電効率を目指した。このための発電層として酸化銅と酸化亜鉛のヘテロ接合を用い、それぞれの電着膜の形成の基礎研究と、これらを電気化学的エピタキシャルに積層する連続電着技術に取り組んだ。

課題(4)に対して、蓄電層内の電解液による発電層の劣化の性能低下を避けるために、蓄電層の電解液の擬固体化に取り組んだ。

4. 研究成果

課題(1) 蓄電反応の高速化

TP複合体は、チタニア多孔体のメソポア空孔の内壁にポリアニリンが数～数十ナノ厚で電着膜を形成した特異なナノ構造を有している。この形成メカニズムを電着時間や電着液のpHに対する蓄電容量の変化から、明らかにした。定電位電着時の電着電流の変化と、それに対応したメソポア空孔内の電着メカニズムを図2に示す。定電位の印加により、電着電流は2つのプラトーを示し、それぞれが電着の進行に対応している。一つ目のプラトーは、プラトー形成部にて内壁へのアニリンモノマーの吸着と初期電着層の形成に対応しており、2つ目のプラトーで内壁への電着膜の形成と内壁上部への成長に対応していることを明らかにした。さらに電着液のpH変化から、電着液の最適組成を見いだし、TP形成の基礎的な知見を得た。

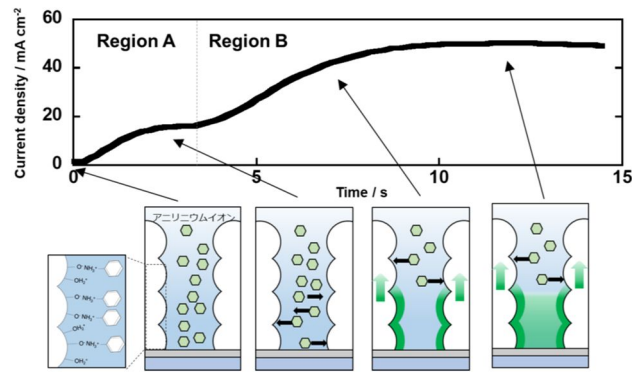


図2. 定電位電着時の電流変化と、それに対応したメソポア空孔の内壁への電着の模式図

課題(2) 低電圧で高効率に蓄電できる蓄電層の開発

電極の構造化のために、半導体連続レーザー光を用いた加工装置を作製し、チタニア多孔体内部に構造化された集電極を形成した。その集電極を電着電極としてポリアニリンを電着することで、アノード、カソードとも TP 複合体とした種々の構造の TPTP 蓄電池を作製し、充放電容量のレート特性を評価した。図3に TP 複合体の構造ごとのラゴンプロットおよび充放電容量のレート特性を示す。

その結果、集電極を Au 膜としアノードおよびカソードのくし形電極を入れ子にした ID 構造セルにて光蓄電池の蓄電層として十分な高速充放電ができる蓄電層の形成に成功した。

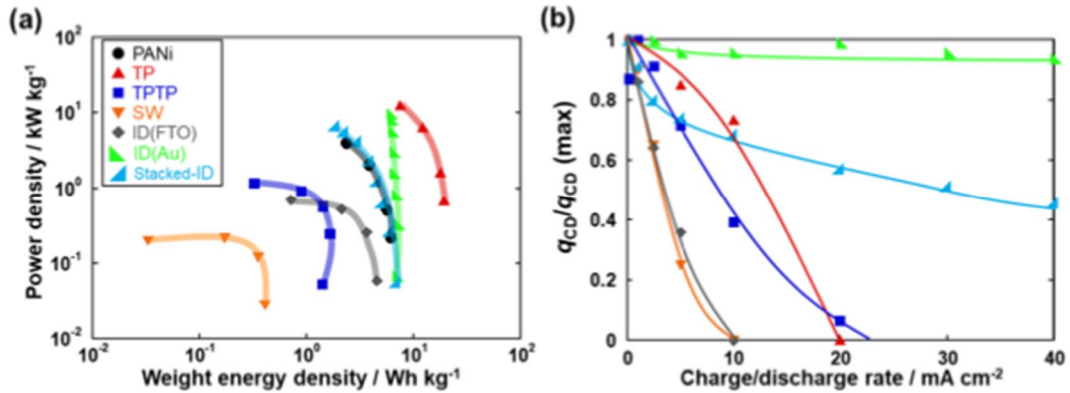


図3. 電極構造の違いによる (a) ラゴンプロット, (b) 充放電レート特性

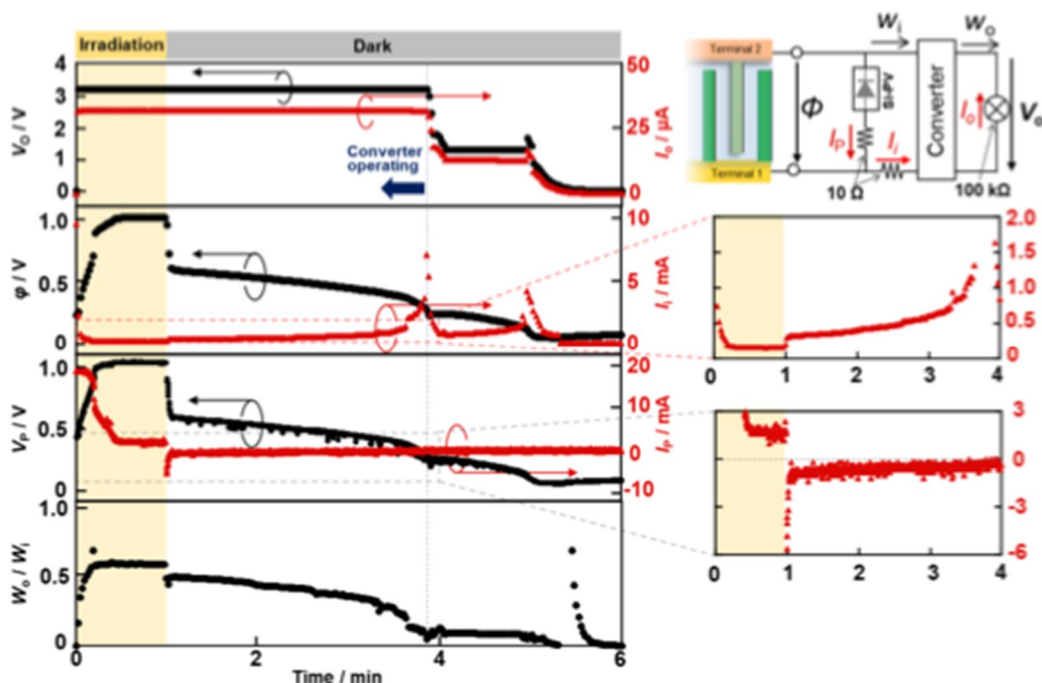


図4. Si 太陽電池と TPTP 蓄電層(Au-ID)の組み合わせによる疑似光蓄電池の性能試験結果

ここで得られた Au 集電極で ID 構造としたモノリシック TPTP 蓄電層と 1 セル Si 系太陽電池を組み合わせた疑似光蓄電池を 3.3V 昇圧回路 (DC-DC converter) と接続して、性能評価した。1 分間のみ疑似太陽光を照射し、その後、暗下に置いたときの各所の電圧・電流の変化を図 4 に示す。最初の 1 分間の光照射の間、太陽電池からの出力で負荷に 3.3 V, 33 μ A の出力が得られており、さらにその後の暗下 3 分間でも光照射時に太陽電池から TPTP 蓄電層に蓄えられた電力で、同様の出力が得られていることがわかる。これより、本研究課題で得られた TPTP 蓄電層は、実用的な光蓄電池として利用できる性能であることがわかった。

課題 (3) 高効率に電子輸送・蓄電できる電極構造の構築

発電層と蓄電層間の電子輸送を円滑にするために、蓄電層を形成するチタニア多孔体上に、直接、酸化銅と酸化亜鉛のヘテロ接合を電着形成することに取り組んだ。その結果、図 5 に示すように積層に成功したが、酸化亜鉛層が稠密でなく、発電効率が非常に低かった。このため、まず酸化亜鉛層の稠密化をパルス電流電着にて取り組んだ。その結果、パルス電流のパルス幅とデュティ比を変えることで稠密かつ配向した酸化亜鉛膜の形成に成功した。

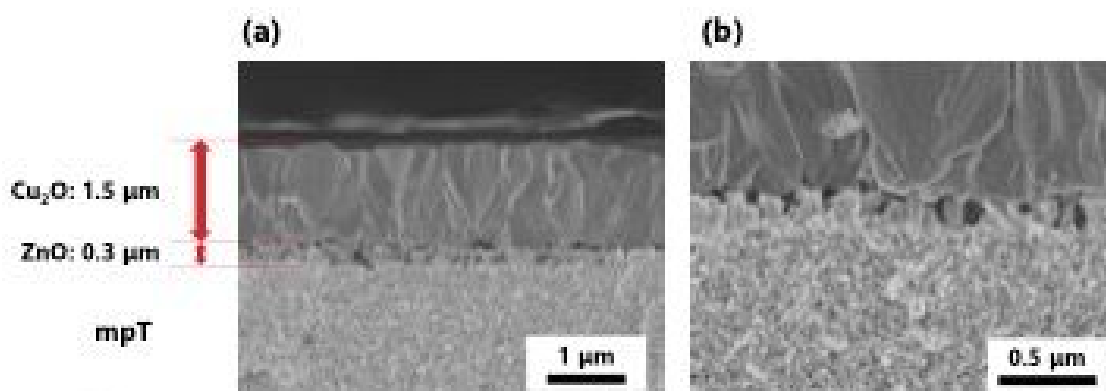


図 5. チタニア多孔体上に形成した酸化亜鉛/酸化銅ヘテロ接合膜

課題 (4) 発電・蓄電プロセスを阻害しない反応系の構築

蓄電層の電解質が発電層に影響を及ぼさないように、蓄電層の電解液の固体化に取り組んだ。疑似固体電解質として電解液を取り込んだ PVA ゲルを用い、このゲルを多孔体内に含浸させた蓄電層の形成に成功した。このセルの形成手順とセルの写真を図 6 に示す。このセルの充放電特性は、液体電解質に匹敵するものであり、今後、長期の性能評価が必要であるが、研究レベルでは、十分な性能のものが得られた。

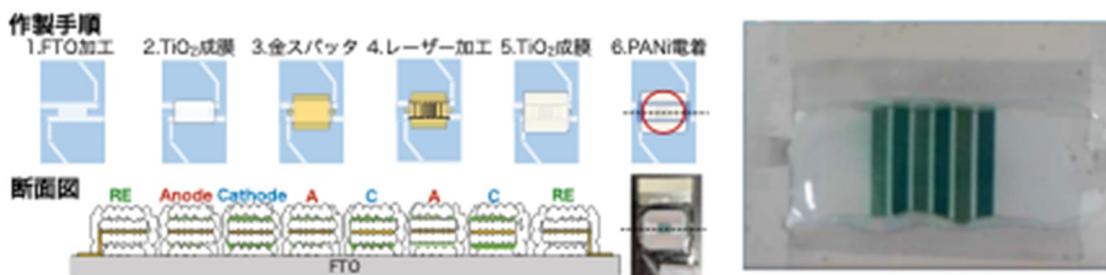


図 6. 疑似固体電解質を含浸させた TPTP モノリシック蓄電層の形成手順とセル写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計23件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 幸森雄三, 畑島信吾, 秋好恭兵, 野見山輝明, 堀江雄二, 小ヶ口晃
2. 発表標題 積層型光蓄電池の開発 : 酸化チタン-ポリアニリン蓄電層のレーザ加工条件と蓄電特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kumamoto, M. Shozaki, K. Taguchi, T. Nomiya, Y. Horie
2. 発表標題 Photorechargeable Properties of $\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{FTO}$ Triple-layer Coaxial Nanofibers
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Ueno, K. Matoba, T. Nomiya, Y. Horie
2. 発表標題 Application of Ce-doped BiFeO_3 Thin Film to Photoelectric Conversion in Photorechargeable Battery
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田口 和樹, 松田 拓也, 隈元 大登, 小牧 平知, 野見山 輝明, 堀江 雄二
2. 発表標題 Rh ドープ $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で増感した WO_3 ナノファイバの光充放電特性
3. 学会等名 2019年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小牧 平知, 隈元 大登, 西田 士師, 野見山 輝明, 堀江 雄二
2. 発表標題 W03 ナノファイバ-固体電解質 Li3P04 界面におけるイオン伝導特性
3. 学会等名 2019年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉永 賢, 一木 晃雅, 野見山 輝明, 堀江 雄二
2. 発表標題 フレキシブルデバイスのための FT0 ナノファイバの低抵抗化
3. 学会等名 2019年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 幸森 雄三, 畑鳥 信吾, 秋好 恭兵, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 小ヶ口 晃
2. 発表標題 積層型光蓄電池の開発 : 酸化チタン-ポリアニリン蓄電層の電極配置の最適化
3. 学会等名 2019年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 幸森 雄三, 秋好 恭兵, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 小ヶ口 晃
2. 発表標題 積層インターディジット構造を有する 酸化チタン-ポリアニリン 3D 蓄電池の充放電特性
3. 学会等名 2019年 第80回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田口 和樹, 松田 拓也, 隈元 大登, 野見山 輝明, 堀江 雄二
2. 発表標題 Fe2O3 で増感した WO3 ナノファイバの光充放電特性
3. 学会等名 2019年 第80回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上野 清雅, 的場 浩樹, 野見山 輝明, 堀江 雄二
2. 発表標題 CeドープBiFeO3薄膜の光蓄電池の光電変換層への応用
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 隈元 大登, 松田 拓也, 小牧 平知, 庄崎 まこと, 野見山 輝明, 堀江 雄二
2. 発表標題 WO3/FTO コアシース型ナノファイバの光充放電特性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋好 恭兵, 有馬 稜一, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 小ヶ口 晃
2. 発表標題 TiO2メソ多孔体とポリアニリンのナノ複合膜を用いたモノリシック光蓄電池
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松田 拓也, 隈元 大登, 小牧 平知, 野見山 輝明, 堀江 雄二
2. 発表標題 色素増感したWO ₃ ナノファイバの光蓄電池への応用
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 隈元 大登, 松田 拓也, 小牧 平知, 庄崎 まこと, 野見山 輝明, 堀江 雄二
2. 発表標題 WO ₃ /透明導電体 コアシース型ナノファイバの光充放電特性
3. 学会等名 2018 年(平成 30 年度) 応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Matoba, S. Kajiya, S. Guo, T. Nomiya, Y. Horie
2. 発表標題 Titania-coated Nb-doped TiO ₂ Coaxial Nanofiber Network for Carrier Collector in Dye Sensitized Solar Cells
3. 学会等名 第28回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Akiyoshi, R. Arima, T. Nomiya, Y. Horie, A. Kokeguchi
2. 発表標題 Photocharge/discharge properties of nanostructured-PANi/TiO ₂ monolithic-cell charged by Si-photovoltaic cell
3. 学会等名 第28回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------