

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360042

研究課題名(和文)電界紡糸ナノファイバ不織布の光発電・蓄電デバイスへの応用

研究課題名(英文)Application of nonwoven fabric of electrospun nanofibers to photovoltaic and photorechargeable devices

研究代表者

堀江 雄二 (Horie, Yuji)

鹿児島大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50201760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,400,000円

研究成果の概要(和文)：安価で環境負荷が小さく、次世代太陽電池として期待されている色素増感太陽電池や、それに蓄電機能を付加した光蓄電池のエネルギー変換効率の向上のために、電界紡糸法で作製した直径数十nmのナノファイバからなる不織布状薄膜を用いることで光励起キャリアの移動と蓄電の効率を高めることを目指した。酸化チタンベースの透明導電ナノファイバ膜を用い、さらにその表面をコーティングすることで、キャリアの移動速度を飛躍的に向上させることが出来た。また、蓄電材のナノファイバ膜によってカチオンの取込み効率を向上でき、将来的なナノファイバ不織布を用いたフレキシブル太陽電池・光蓄電池の実現に向けて基礎的な知見を得ることが出来た。

研究成果の概要(英文)：Dye sensitized solar cell and photorechargeable battery, in which the function of battery is added to solar cell, are expected as the next-generation solar devices with their low cost and small environmental load. In order to enhance the mobility of photoexcited carriers and the efficiency of photocharge, we adopted nonwoven fabrics which are consisted with nanofibers of several tens of nm in diameter prepared with electro spinning method. By using the transparent conductive nanofibers of niobium-doped titanium dioxide, the carrier velocity was enhanced seriously with coating the surface of nanofibers. Furthermore, the insertion efficiency of cations was increased by the nanofibers of storage material. The fundamental information was also obtained for the realization of flexible solar devices using nonwoven fabrics made of nanofibers.

研究分野：電子材料，応用物理学，薄膜・表面界面物性

キーワード：電界紡糸法 ナノファイバ 不織布 色素増感太陽電池 光蓄電池 フレキシブルデバイス 変換効率

1. 研究開始当初の背景

近年の地球温暖化をはじめとするエネルギー・環境問題の解決には、太陽光などの自然エネルギーの有効活用が不可欠であり、太陽光発電デバイスの高性能化・低価格化は喫緊の課題である。

我々はこれまで、製造過程が簡潔・安価で環境負荷が小さく、次世代の太陽電池として期待されている色素増感太陽電池(DSC)や、それに蓄電層を挿入し蓄電機能を付加した2電極型光蓄電池(PRB)のエネルギー変換効率の向上をめざして研究を行ってきた。これらの系は太陽光を吸収し電気エネルギーに変換して取り出すまでに様々な電荷移動過程を含んでいるため、それに伴い多様なエネルギー損失の要因を有していて、それぞれの要因を低減することで全体のエネルギー変換効率を向上させる研究が国内外で盛んに行われている。

通常、DSCでは光吸収層として表面積が大きな酸化チタン(TiO₂)ナノ粒子からなる多孔膜に、可視光吸収のため増感色素を担持させたものを用い、これがこの系が7%前後の比較的大きなエネルギー変換効率を有する要因となっている。しかし、以下のような問題点がある。

- (1) TiO₂ナノ粒子間の結合が弱いと光励起キャリア(電子)の拡散移動度が低下し、エネルギー損失の原因となる。
- (2) 多孔膜や透明電極表面を移動している電子は電解液と再結合(逆電子反応)を生じ、光励起キャリアの収率の著しい低下の要因となっている。
- (3) TiO₂多孔膜層と透明導電電極との界面でのバンド接続が良くないため、電荷移動のバリアとなってエネルギー損失を生ずる。

2. 研究の目的

電界紡糸法(エレクトロスピニング法; 細いノズルから原料溶液を吐出する際に強電界を加えることによってファイバ状にする方法)を用いることにより不織布ナノファイバ薄膜やそれらの積層材など、多種多様なナノファイバ材料が比較的容易に得られることから、様々な分野での応用が期待されている。

そこで本研究では、電界紡糸法によってTiO₂ナノファイバや透明導電(TCO)ナノファイバ、蓄電材料、導電性高分子のナノファイバなどの不織布状の薄膜を作製し、DSCとPRBの光作用極を構成することによって、以下の効果を得ることを目的とした。

- (1) TiO₂多孔膜中にTiO₂ナノファイバや透明導電(TCO)ナノファイバによる電荷移動パスを形成し、光励起キャリアの拡散速度を向上させることで、エネルギー損失の低減を目指す。
- (2) 上記ナノファイバの表面を別物質でコーティングしたコア・シース型ナノファイバにより、ナノファイバ表面から電解液への逆電

子反応を抑制し、光励起キャリアの収率の向上を図る。

(3) コア・シース型ナノファイバにおいて、コアに蓄電材、シースに光電変換材を用いた光蓄電極を形成し、電解液中のカチオンの挿入速度を向上させることで、2電極型光蓄電池(PRB)の光蓄電効率の向上を図る。

(4) ナノファイバ不織布の可塑性を活かしたフレキシブル太陽電池、光蓄電池の実現に向けて、基礎的な知見を得る。

3. 研究の方法

(1) 図1にDSCの基本構造を示す。光作用極(WE)中のTiO₂多孔膜に電界紡糸法で作製したTCOナノファイバを混合し、光励起源である色素から透明導電体電極への移動距離を縮めることにより、電荷移動過程でのエネルギー損失を低減させる。

(2) DSCにおいては、NbドープTiO₂透明導電体(TNO)とTiO₂とのコア・シース構造を持ったファイバにすることにより、電界引き込み効果と同時に逆電子反応と表面分極の抑制効果により、電荷拡散移動速度と電子寿命を向上させる。

(3) PRBにおいては、リチウムイオンなどのカチオンを挿入することによってエレクトロクロミック現象を起こすことが知られている酸化タングステン(WO₃)を光蓄電池の無機蓄電材として採用し、WO₃をナノファイバ化することにより、

電解液との接触面積を増大させることによりカチオンの挿入速度を上げる。

光充電時の光励起キャリアと放電時の集電極までの蓄電電荷の移動距離を縮めることにより、充放電効率を向上させる。

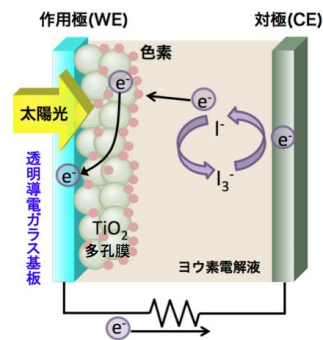


図1 色素増感太陽電池(DSC)の基本構造

4. 研究成果

(1) NbドープTiO₂透明導電体(TNO)ナノファイバ膜によるDSCの発電効率の向上

電界紡糸法を用いてTiO₂およびそれにニオブをドープしたナノファイバを作製し、直径数十~数百ナノメートルのファイバからなる薄膜の作製条件を確立した。図2に得られたナノファイバ膜の電子顕微鏡像を示す。

このナノファイバ膜をDSCの光電極のTiO₂多孔膜と透明導電膜の間に挿入した電

極では、逆に多孔膜と透明導電膜の結合が弱くなりほとんど効果がなかった。しかし、ナノファイバを TiO_2 ナノ粒子と混合し色素担持層とした薄膜においては、短絡電流密度の上昇によるエネルギー変換効率の向上が見られた。パルス光応答測定からナノファイバの挿入によって電荷の拡散移動速度が向上し、さらにニオブドープによってキャリアを導入することでナノファイバ内の結晶粒界抵抗の影響が低減し、その効果が顕著なることを見いだした。特に、Nb ドープ TiO_2 (TNO)と TiO_2 多孔膜との界面でバンドの曲がりによる電界引き込み効果が見られ、TNOが界面抵抗の軽減に大きく寄与することを示した。

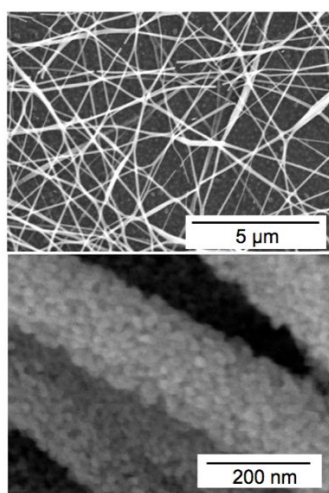


図2 酸化チタンナノファイバ膜の電子顕微鏡像 (下は拡大図)

(2) ナノファイバの表面コーティングによる電荷移動特性の向上

上記のように電界紡糸法で得られたナノファイバは微結晶の集合体で粒界抵抗が大きいことから、それによって電荷移動特性が制限を受けていることが予想された。そこで、TNOナノファイバ表面をTNOでレーザー蒸着法を用いてコーティングし、TNO ナノ微粒子間の空間を埋めることで、電荷移動特性を向上させることを試みた。図3に10分間蒸着することで酸化チタンコーティングを施したナノファイバ膜の電子顕微鏡像を示す。

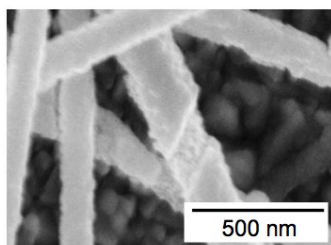


図3 レーザー蒸着法で表面に酸化チタンの層を蒸着した酸化チタンナノファイバの電子顕微鏡像

その結果、約5分の短時間の蒸着で TNO ナノ微粒子間の空間を埋めることができ、最

大で10倍以上の拡散移動速度の向上が認められ、非常に有効な方法であることを示した。しかし、その副作用として TNO ナノファイバ表面からの漏れ電流が増加することが分かったが、図4のように TNO ナノファイバ全体を TNO よりバンド位置の高い TiO_2 で覆うように蒸着したコア・シース型ナノファイバによって、ナノファイバ表面からの漏れ電流を減少させることができ、今後の材料設計の方向性を示すことができた。

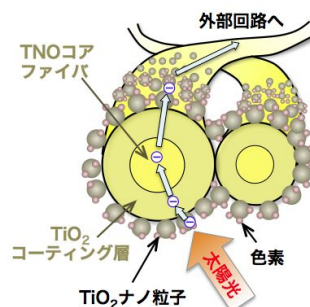


図4 ニオブドープ酸化チタン(TNO)ナノファイバを用いたコア・シース型色素増感太陽電池の動作原理

(3) 酸化タングステン(WO_3)ナノファイバ膜を蓄電材に用いた光蓄電池(PRB)電極の作製

WO_3 を光蓄電池の無機蓄電材として機能させるため、 WO_3 ナノファイバ膜の作製条件の探索を行い、安定して作製できる条件を確立した。サイクリックボルタンメトリより、 WO_3 のナノファイバ膜の方が多孔膜より充放電ピークが大きく鋭いことから、ナノファイバにすることにより比表面積が増大し、より電解液中のカチオンを取り込みやすくなったことを示した。また、光電変換材との複合構造を持つ PRB 電極を試作し、内部インピーダンスの低下により多孔膜を用いた複合膜より光蓄電量を向上させることができることがわかった。

(4) 電界紡糸法に電界スプレー法を併用した複合電極の作製

以上の WO_3 ナノファイバ膜を用いた光蓄電池電極においては、 WO_3 ナノファイバの隙間に TiO_2 ナノ粒子を挿入させる必要がある。しかし、ナノファイバの間のナノ空間に TiO_2 ナノ粒子を均一に挿入するのは非常に難しいことが分かった。そこで、 TiO_2 ナノ粒子を電界スプレー法で作製し、電界紡糸法と電界スプレー法を交互に行うことで、 WO_3 ナノファイバ不織布中に TiO_2 ナノ粒子を均一に担持させる方法で図5(a)に示した TiO_2 ナノ粒子/ WO_3 ナノファイバ複合型の PRB 電極を作製した。この方法では印加電圧を同じにしなければならない等の制約があるものの、図6のように複合膜を得ることが出来た。また、 WO_3 ナノファイバの体積比を増加させることで飛躍的に光蓄電量を増加させることが出来ることを示した。このように、複合膜の実体積がまだ小さいにもかかわらず、従来の

多孔膜光蓄電極と同等以上の光蓄電量が得られたことから、まだ薄膜構造を最適化する余地があることを示した。

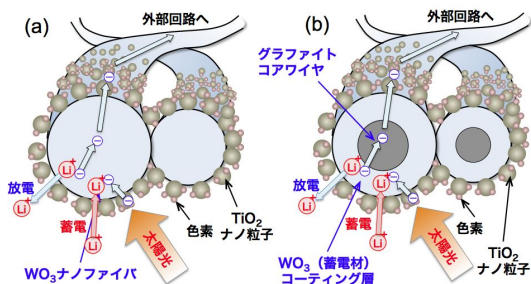


図5 コアシース型光蓄電ナノファイバ電極の構造と光蓄電の原理
(a) 色素/TiO₂/WO₃型 (b) 色素/TiO₂/WO₃/グラファイトナノワイヤ型

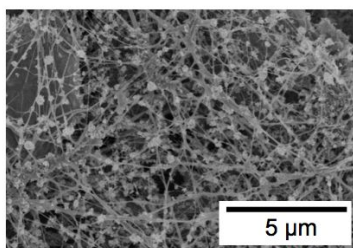


図6 電界紡糸法に電界スプレー法を併用して作製したTiO₂ナノ粒子/WO₃ナノファイバ複合型の光蓄電池電極

(5) グラファイトナノワイヤシートを用いた光蓄電池

上記の WO₃ ナノファイバ不織布においては、ナノファイバ自体が微結晶によって構成されていることから、粒界抵抗が大きいこととその機械強度が十分でないことが克服すべき課題としてあげられる。そこで、電気伝導性が良く可塑性があるグラファイトナノワイヤの電界紡糸不織布を作製し、それを基材とした。図5 (b)に示すようにその表面をTiO₂やWO₃の薄い層でコートしたコア・シース型ナノファイバ不織布を用いて、DSC及びPRBの作用電極を作製しその特性を調べた。PRBにおいては光蓄電量の向上が見られたが、DSCではグラファイト表面からの漏れ電流が大きかった。しかしながら最大の問題点はグラファイトによって入射光が遮られてしまうことにある。

(6) フレキシブル色素増感太陽電池と光蓄電池の実現のための試み

電界紡糸ナノファイバ不織布はそれ自体がフレキシブルであるため、この不織布を基材とすればフレキシブルなDSC及びPRBの電極を実現でき、ウェアラブルデバイスなど応用範囲が格段に拡大できることが期待される。しかし、機械強度や電気伝導性の向上など、残された課題は大きい。これらの克服のためにいくつかのアプローチを行った。

回転カソードを用いて TNO-ナノファイバ不織布中のナノファイバの配向度を向上

させることでナノファイバの密度を格段に上げることが出来、そのことでDSCの短絡電流密度がさらに向上することを見いだした。

不織布中のナノファイバの機械的強度と電気伝導度を向上させるために、s電子が伝導に寄与している透明導電体であるITOとZnOのナノファイバからなる不織布を作製した。それらにTiO₂ナノ粒子を挿入したDSCにおいて、不織布が直列抵抗の小さな集電極として機能し、フレキシブルDSCの基材として有望であることを示した。しかし、逆にナノファイバ表面からの漏れ電流が大きく表面改質の必要があることが分かった。

WO₃ ナノファイバ自体の機械強度と電気伝導性が低いことを克服するため、それ自体で蓄電機能を有する導電性高分子ポリピロールのナノファイバ不織布を電界紡糸法で作製し、光蓄電性が発現することを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

Teruaki Nomiya, Kenichi Sasabe, Kenta Sakamoto, Yuji Horie, Charge Transfer in Photorechargeable Composite Films of TiO₂ and Polyaniline, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 2015, 印刷中

Yuji Horie, Makoto Deguchi, Shirong Guo, Keisuke Aoki, Teruaki Nomiya, Coating Effect of Electrospun Nanofibers of Nb-doped TiO₂ Mixed in Photoelectrode of Dye Sensitized Solar Cells, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.53, No.3, 2014, pp.05FB01-1-6 doi:10.7567/JJAP.53.05FB01

Yuji Horie, Tomomitsu Watanabe, Makoto Deguchi, Teruaki Nomiya, Application of Electrospun Nb:TiO₂ Nanofibers to Dye Sensitized Solar Cells, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有, Vol.39, No.1, 2014, pp.19-22 doi:10.14723/tmrj.39.19

Teruaki Nomiya, Kenta Sakamoto, Tomohito Yoshida, Akinori Kagiya, Yuji Horie, High Rate Charge/Discharge Characteristics in Composite Film of Mesoporous TiO₂ and Polyaniline for Photorechargeable Battery, MRS Proceedings, 査読有, Vol.1606, 2014, pp.1-6 doi:10.1557/opl.2014.335

Yuji Horie, Tomomitsu Watanabe, Makoto Deguchi, Daisuke Asakura, Teruaki Nomiya, Enhancement of carrier mobility by electrospun nanofibers of Nb-doped TiO₂ in dye sensitized solar cells,

Electrochimica Acta, 査読有, Vol.105, 2013, pp.394-402

doi:10.1016/j.electacta.2013.05.037

堀江 雄二, 出口 誠, 郭 世栄, 青木 佳祐, 野見山 輝明, PLD 法による電界紡糸ナノワイヤ表面コーティングの色素増感太陽電池におけるキャリア移動特性への効果, レーザー学会第 449 回研究会報告, 査読無, 2013, pp.11-16

<http://www.lsj.or.jp/laser/>

堀江 雄二, 渡部 朝光, 出口 誠, 郭 世栄, 野見山 輝明, 色素増感太陽電池における光励起キャリア移動特性のパルスレーザーを用いた時間分解解析, レーザー学会第 431 回研究会報告, 査読無, 2012, pp.7-12

<http://www.lsj.or.jp/laser/>

仁田 慎一郎, 大坂 和博, 若松 拓真, 野見山 輝明, 堀江 雄二, PLD 法で作製した Nb ドープ TiO₂ 透明導電膜の色素増感太陽電池への応用, レーザー学会第 418 回研究会報告, 査読無, 2011, pp.39-43

<http://www.lsj.or.jp/laser/>

[学会発表](計 3 8 件)

郭世栄, 今田慎二, 堀江雄二, 野見山輝明, Nb:TiO₂ ナノファイバを含む原料液を用いた電界紡糸法の開発と色素増感太陽電池への応用, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 2015.3.13, 東海大学(神奈川県平塚市)

田畑寿樹, 荒川大樹, 野見山輝明, 堀江雄二, TiO₂ ナノ粒子/WO₃ ナノファイバ交互積層法による光蓄電電極の作製, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015.3.13, 東海大学(神奈川県平塚市)

和間基起, 郭世栄, 野見山輝明, 堀江雄二, PLD コーティングされた Nb:TiO₂ ナノファイバの色素増感太陽電池への混入効果, 応用物理学会九州支部学術講演会, 2014.12.6, 大分大学(大分市)

今田慎二, 堀江雄二, 野見山輝明, 郭世栄, TiO₂ ナノ粒子を挿入した Nb:TiO₂ ナノファイバ不織布の色素増感太陽電池への応用, 第 75 回応用物理学会学術講演会(秋季), 2014.9.18, 北海道大学(札幌市北区)

堀江 雄二, 郭 世栄, 野見山 輝明, 電界紡糸法で作製したセラミックスナノワイヤの光発電・蓄電デバイスへの応用(招待講演), 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム, 2014.9.11, 鹿児島大学(鹿児島市)

Yuji Horie, Kazuhiro Daizaka, Hiroki Mukae, Shirong Guo, Teruaki Nomiya, Effect of Structure of Nb:TiO₂ Dense Layer in Dye Sensitized Solar Cells, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014.8.25, 福岡大学(福岡市城南区)

Shirong Guo, Shinji Imada, Yuji Horie, Teruaki Nomiya, Application of Nonwoven Fabrics of Electrospun Nb:TiO₂ Nanofibers to Dye Sensitized Solar Cells, The 15th

IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014.8.25, 福岡大学(福岡市城南区)

谷口 尚仁, 平川 直樹, 堀江 雄二, 野見山 輝明, エレクトロスピニング法で作製したグラファイトナノワイヤシートの光蓄電デバイスへの応用, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014.3.18, 青山学院大(神奈川県)

堀江 雄二, 出口 誠, 谷口 尚仁, 青木 佳祐, 和間 基起, 野見山 輝明, PLD コーティングした電界紡糸ナノワイヤ不織布の光発電・蓄電デバイスへの応用, レーザー学会学術講演会年次大会, 2014.1.20, 北九州国際会議場(福岡県北九州市)

堀江 雄二, 出口 誠, 郭 世栄, 青木 佳祐, 野見山 輝明, PLD 法による電界紡糸ナノワイヤ表面コーティングの色素増感太陽電池におけるキャリア移動特性への効果, レーザー学会第 449 回研究会, 2013.9.9, 武雄ハイツ(佐賀県武雄市)

Yuji Horie, Makoto Deguchi, Shirong Guo, Keisuke Aoki, Teruaki Nomiya, Coating Effect of Electrospun Nanofibers of Nb-doped TiO₂ Mixed in Photoelectrode of Dye Sensitized Solar Cells, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013.9.18, 同志社大学(京都府)

富永 大貴, 有馬 啓介, 荒川 大樹, 野見山 輝明, 堀江雄二, エレクトロスピニング法で作製した WO₃ ナノファイバの光蓄電デバイスへの応用, 第 60 回応用物理学関係連合講演会 春季講演会, 2013.3.29, 神奈川工科大学(神奈川県)

Y. Horie, T. Watanabe, M. Deguchi, T. Nomiya, Application of Electrospun Nb:TiO₂ Nanofibers to Dye Sensitized Solar Cells, IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 2012.9.26, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

堀江 雄二, 渡部 朝光, 出口 誠, 郭 世栄, 野見山 輝明, 色素増感太陽電池における光励起キャリア移動特性のパルスレーザーを用いた時間分解解析, レーザー学会第 431 回研究会, 2012.9.18, 全労済ソレイユ(大分市)

堀江 雄二, 出口 誠, 郭 世栄, 野見山 輝明, 電界紡糸 Nb:TiO₂ ナノファイバの色素増感太陽電池への応用, 第 73 回応用物理学会学術講演会(秋季), 2012.9.11, 愛媛大学(愛媛県)

出口 誠, 渡部 朝光, 黒木 大地, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 電界紡糸法で作製した Nb:TiO₂ ナノファイバの色素増感太陽電池への応用 第 59 回応用物理学関係連合講演会 春季講演会, 2012.3.15, 早稲田大学(東京都新宿区)

仁田 慎一郎, 渡部 朝光, 黒木 大地, 大坂 和博, 若松 拓真, 野見山 輝明, 堀江

雄二，色素増感太陽電池における Nb:TiO₂ バ
ッファ層挿入による電荷移動特性の改善，第
72 回応用物理学会学術講演会（秋季），
2011.9.1，山形大学(山形市)

〔その他〕

新聞記事：「光蓄電池 新構造広がる利用法」
南日本新聞 2012 年 9 月 20 日付朝刊

6．研究組織

(1)研究代表者

堀江 雄二 (HORIE, Yuji)

鹿児島大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50201760

(2)連携研究者

野見山 輝明 (NOMIYAMA, Teruaki)

鹿児島大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：60274859