様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　(共通)

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２７ 年　 ６ 月　 ５ 日現在

機関番号：１７７０１
研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2012～2014
課題番号：２４５６０３７９

研究課題名（和文）ロッキングチェア型のイオン移動に基づく充電機能を有する太陽電池（光蓄電池）の開発

研究課題名（英文）Study of rocking-chair-type photorechargeable battery

研究代表者
野見山　輝明（Nomiyama, Teruaki）

鹿児島大学・理工学研究科・助教

研究者番号：６０２７４８５９

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　4,200,000円

研究成果の概要（和文）：Rocking-chair型の光蓄電池を研究した。従来の光照射でアニオンを放出し蓄電するn型TiO2-Polyaniline多孔膜(TP)電極に加え，逆に吸蔵して光蓄電するp型の酸化銅にpolypyrroleを電着したp型CP電極を研究した。その結果，TP電極の性能向上に成功し，polypyrroleとの電子の授受に好適なCuO多孔膜の作製に成功した。この多孔膜にpolypyrroleを電着してp型光蓄電を確認できたが，その光蓄電量は，多孔膜へのポリピロールの不均一な電着が原因で目標の20 mC/cm2には到達しなかった。これらの成果から，実用に繋がる光蓄電池の電極構成が明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Rocking-chair-type photorechargeable battery was studied. Prior to this research, a n-type photorechargeable electrode, which can store electrochemical energy by anion dedoping under UV irradiation, was developed using porous TiO2-Polyaniline (TP) composite. In this research, a p-type photorechargeable electrode that can store energy by anion doping was investigated using a composite of a porous copper oxide and a polypyrrole (PPy). As a result, we successfully obtained homogeneous nano-porous CuO films. Composite films of the porous CuO and a PPy polymerized by electrochemical deposition showed p-type photorechargeablity, however, the photochareged quantity was lower than the target value of 20 mC/cm2. This is caused by inhomogeneous deposition of PPy on the surface of porous CuO. Through this research, the cell configuration for photorechargeable battery with high performance was suggested.

研究分野：材料工学，電子デバイス

キーワード：光蓄電池　太陽電池　蓄電池　多孔体　導電性高分子　酸化物半導体　光電気化学

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，一枚のパネルもしくはシート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。光で蓄電する機能は,太陽電池と蓄電池の組み合わせで実現できるが，本研究の光蓄電池は，1 電極上の光電気化学反応で光電変換と蓄電を行う電極材料の開発を狙ったものである。2 つの機能を材料レベルで統合することで従来の組み合わせよりも本質的な小型化・高効率が期待できる。

２．研究の目的

これまでに，n 型半導体（チタニア: TiO_2）多孔膜と導電性高分子ポリアニリン（PANi）の複合膜を用いて光で充電できる蓄電池となることを示した。そこで，本課題では，n 型光蓄電極と対になり光照射時に陰イオンを吸蔵して蓄電する p 型光蓄電極の材料開発を行い，両極を組み合わせた pn 相補ロッキングチェア型光蓄電池を開発することを目的とした。

これに対して実施期間（H24-H26）の年次研究目標と到達目標を以下のように設定した。

○ **年次研究目標**

H24-1: Cu_2O 多孔膜の形成技術の確立
H24-2:Cu_2O により陰イオン吸蔵する高分子材料の探索
H24-3: n 型 TiO_2-PANi 電極の性能向上
H25: Cu_2O 高分子複合電極の高効率化（H21-23 基盤 C の成果のフィードバック）
H26: n 型 TiO_2-PANi と組み合わせた pn 相補ロッキングチェア型光蓄電池の試作

○ **最終到達目標**

p 型光蓄電極にて模擬太陽光 10 分照射により蓄電電荷量 20 mC/cm^2 を得る。

３．研究の方法

平成 24 年度は，主に Cu_2O 電極の作製に取り組む。Cu_2O 粉末をナノ粒として増粘材と共にペースト化し，TiO_2 膜に倣った塗布・焼成による多孔膜の成膜を行う。H24 下半期から，多孔膜成膜と平行して，蓄電材となる導電性高分子材料の探索を開始し，Cu_2O が生成した光励起キャリアでイオン吸蔵による蓄電ができる材料を見いだす。

平成 25 年度は，前年度に作製した Cu_2O 多孔膜–高分子による光蓄電極の評価と光蓄電効率を上げることを目的とする。評価方法や効率を上げる手法は，TiO_2-PANi 光蓄電極の研究（H21-23 科研基盤 C）のノウハウを適用して行う。

平成 26 年度は，前年度の効率向上を引き続き行い，年度の早い時期に到達目標 20 mC/cm^2 を達成する予定である。その後，n 型 TiO_2-PANi 光蓄電極と組み合わせて pn 相補ロッキングチェア型光蓄電池の試作を開始する。

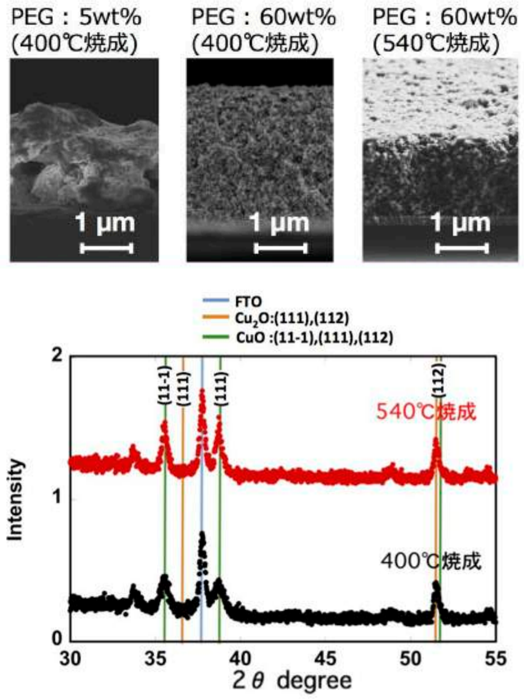

図1. Cuナノ粒子から得られたCuO多孔体のSEM写真とXRDパターン

４．研究成果

H24-1: Cu_2O 多孔膜の形成技術の確立

Cu ナノ粒子ペーストに多孔化剤としてポリエチレングリコール(PEG)を添加したペーストを調合し，焼成することで多孔化を試みた。その結果，非水溶媒と PEG 水溶液をエタノールで混合希釈することで多孔化に成功した。また Cu_2O ではなく CuO を形成した場合により，図 1 のように均一なナノ多孔体が形成できた。

H24-2:Cu_2O により陰イオン吸蔵する高分子材料の探索

銅酸化物は，酸性溶液中では容易に溶解もしくは変質するため，導電性高分子を電着する際に酸性溶液は使えない。このため中性溶液中でも良好な膜質を得られるポリピロール(PPy)を候補として研究を進めた。PPy と Cu_2O と CuO のバンド位置の検討から，ポリピロールと CuO との組み合わせが電子移動に適していることが明らかになった。このため，CuO と PPy の組み合わせで研究を進めることとした。

H24-3: n 型 TiO_2-PANi 電極の性能向上

従来より取り組んで来た TiO_2-PANi（TP）光蓄電極は，TiO_2 を発電層として UV 領域で光蓄電させると量子効率 20% 程度と比較的高い値を示すことがわかっている。しかしながら，実用的な光蓄電極とするには，更に蓄電量を上げて，TiO_2 に増感を施して可視光光充電をさせる必要がある。そこで TiO_2-PANi 間の電荷移動および PANi 部の光充電速度等

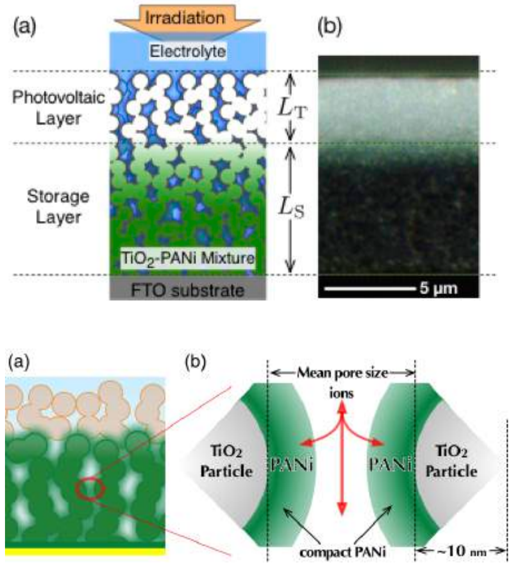

図2. TP電極の模式図と光学顕微鏡写真および構造の模式図

の基礎的データを測定した。蓄電量を増すために必要な PANi 厚膜の形成には定電位電着が適していることを明らかにし, 30 μm 程度までの厚膜化に成功した。また，TP 電極の充放電速度は 800C と非常に速く，これは，図 2 に示すように，TiO_2 多孔膜の内壁に数 nm 厚で PANi が形成されたためであることを明らかにした。

H25: Cu_2O 高分子複合電極の高効率化

すでに述べたように，Cu_2O ではなく CuO と PPy の組み合わせで研究を進めた。まず CuO 膜に種々の条件で PPy 電着を行い，光応答および蓄電量を測定した。その結果，図 3 (a), (c)に示すように PPy 電着に伴い膜厚が増加し，CuO 粒界に PPy が電着されてしまうことが明らかになった。更に電着量を増やすと膜上部に PPy が体積していくことが

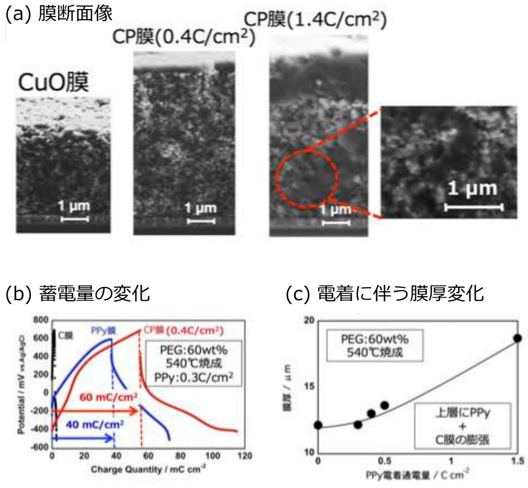

図3. (a) CP電極の断面SEM像, (b) CP膜の蓄電量, (c) PPy電着に伴う膜厚変化

わかった。このため, CuO 粒間の電気的接触が悪くなることに加え, 上部の PPy によって CuO に光が遮断され，光応答も弱くなった。しかしながら図 3(b)に示すように PPy 単膜よりも CP 電極の蓄電量が大きいことから，多孔膜上への電着が蓄電量を増す上で有効であることがわかった。

H26: n 型 TiO_2-PANi と組み合わせた pn 相補ロッキングチェア型光蓄電池の試作

CP 電極については, Cu_2O 多孔膜への PPy 電着がうまく行かず, 継続して PPy 電着法の研究を行った。TP 電極についてはロッキングチェア型の光蓄電池応用の有用性を確かめるために両極とも TP を用いた対称型のロッキングチェア型蓄電地を試作し性能評価を行った。

まず，CP 電極への PPy 電着は，銅酸化物が不安定で PPy 電着時の変質が避けられないことがわかった。よって，銅酸化物は光発電体として非常に有望であるが，その後に電気化学手処理を施し蓄電等の機能性を付加することは難しいとの結論に至った。

次に TP を用いたロッキングチェア型蓄電池とシリコン系太陽電池を組み合わせた疑似太陽電池にて，光充放電効率が 90% 程度となり，多孔膜上の導電性高分子による蓄電反応が光蓄電池実現において，非常に有望であることが示唆された。

本課題の成果を受けて，図４のような銅酸化物からなる固相発電層と多孔膜ベースの TP-TP 蓄電地による光蓄電池が有望であると考えられる。

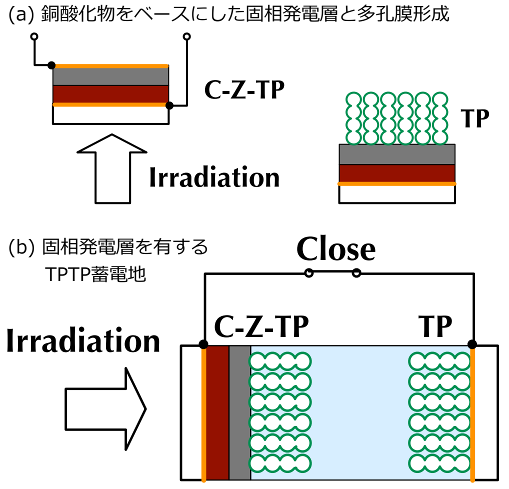

図4. 本課題の成果によって示唆されたロッキングチェア型光蓄電池の構成: (a) 銅酸化物をベースにした固相発電層とTP多孔膜の形成, (b) 固相発電層とTPTP蓄電地からなるロッキングチェア型光蓄電池

５．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計　6　件）
1) Teruaki Nomiyama, Akinori Kagiyama, Yuji Horie, Photoelectrochemical Properties of Graphene-oxide Coated Films, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014) proceedings (DVD), (2014). , 査読あり, DOI なし
2) Teruaki Nomiyama, Kenta Sakamoto, Tomohito Yoshida, Kagiyama Akinori, Yuji Horie, High Rate Charge/Discharge Characteristics in Composite Film of Mesoporous TiO_2 and Polyaniline for Photorechargeable Battery, MRS Proceedings, Vol. 1606, No.jsapmrs13, p.1606 (2014)., 査読あり，DOI なし
3) Teruaki Nomiyama, Tomohito Yoshida, Yuji Horie, Preparation of mesoporous CuxO film and its application to photorechargeable battery , 23st MRS-Japan Academic Symposium (DVD), (2013)., 査読あり，DOI なし
4) Teruaki Nomiyama, Kenta Sakamoto, Tomohito Yoshida, Akinori Kagiyama, Yuji Horie, High Rate Charge/Discharge Characteristics in Composite Film of Mesoporous TiO_2 and Polyaniline for Photorechargeable Battery, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia proceedings (DVD), (2013)., 査読あり，DOI なし
5) 野見山 輝明, 蓄電機能を持つ太陽電池「ロッキングチェア型光蓄電池」の開発, OHM・オーム社，Vol.99, No.8, pp.4-5 (2012)., 査読なし，ISSN 0386-5576
6) 野見山 輝明，有馬大葵，長友祐太，鍵山明典，吉田智仁，堀江雄二, 光で充電できる蓄電池(光蓄電池)の開発, 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 会誌, Vol.23, No.2, pp.123-127 (2012)., 査読なし，DOI なし

〔学会発表〕（計　14　件）
1) 前田 大輝, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 銅酸化物多孔膜とポリピロールの複合膜の構造制御と光蓄電池への応用, 2015 年 第 62 回 応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 13 日 (東海大学　湘南キャンパス，神奈川，平塚市).
2) 松山 智彦, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 酸化グラフェンの電気化学的特性と光蓄電極の蓄電材への応用, 平成 26 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2014 年 12 月 6 日 (大分大学，大分，大分市).
3) 前田 大輝, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 銅酸化物多孔膜の多孔度による光電気化学的特性の変化と光蓄電池への応用, 2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 18 日 (北海道大学　札幌キャンパス，北海道，札幌市).
4) 野見山 輝明, 前田 大輝, 安永 達也, 志垣 直也, 堀江 雄二, 酸化物半導体と導電性高分子の複合膜を用いた 光で充電できる蓄電地デバイスの開発, 2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 18 日(北海道大学　札幌キャンパス, 北海道, 札幌市).
5) Teruaki Nomiyama, Akinori Kagiyama, Yuji Horie, Photoelectrochemical Properties of Graphene-oxide Coated Films, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014 年 7 月 11 日 (福岡大学，福岡，福岡市).
6) 野見山 輝明, 鍵山 明典, 堀江 雄二, 酸化グラフェン塗布膜の光電気化学的特性, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 17 日 (青山学院大学　湘南キャンパス，神奈川，相模市).
7) 鍵山 明典, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 酸化グラフェンを用いた低温焼成による酸化チタン多孔膜の作製, 平成 25 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2013 年 12 月 1 日(長崎大学，長崎，長崎市).
8) 吉田 智仁, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 銅酸化物の多孔膜電極の作製と光蓄電池への応用, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 19 日 (同志社大学　京田辺キャンパス，京都，京田辺市).
9) Teruaki Nomiyama, Kenta Sakamoto, Tomohito Yoshida, Akinori Kagiyama, Yuji Horie, High Rate Charge/Discharge Characteristics in Composite Film of Mesoporous TiO_2 and Polyaniline for Photorechargeable Battery, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013 年 9 月 16 日 (同志社大学　京田辺キャンパス,京都，京田辺市).
10) 吉田 智仁, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 銅酸化物と導電性高分子の複合電極の光電気化学的特性と光蓄電池への応用, 2013 年春季 第 60 回応用物理学関係連合講演会, 2013 年 3 月 29 日 (神奈川工科大学，神奈川，厚木市).
11) 吉田 智仁, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 銅酸化物電極の光電気化学的特性と光蓄電池への応用, 平成 24 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2012 年 12 月 2 日 (佐賀大学，佐賀，佐賀市).
12) 有馬 大葵, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 金ナノ粒子のプラズモン共鳴を利用した可視光で充電できる光蓄電池の開発, 平成 24 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2012 年 12 月 2 日 (佐賀大学，佐賀，佐賀市).
13) 野見山 輝明，有馬大葵，長友祐太，堀江雄二，TiO_2–ポリアニリン複合膜の光蓄電反応における量子効率と反応機構，第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 11 日(愛媛大学　城北地区，愛媛，松山市).
14) 野見山 輝明，有馬大葵，長友祐太，鍵

山明典，吉田智仁，堀江雄二，光で充電できる蓄電池(光蓄電池)の開発，応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会，2012 年 6 月 23 日 (三重大学, 三重, 津市).

〔図書〕（計　1　件）

1) 野見山 輝明，堀江 雄二（各章分担執筆），リチウムに依存しない革新型二次電池，NTS 出版，pp.223-236 (2013)，ISBN 978-4-86469-038-6

６．研究組織

(1)研究代表者

野見山　輝明（Nomiyama Teruaki）

鹿児島大学・理工学研究科・助教

研究者番号：60274859