

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340097

研究課題名(和文) 環境発電を活用するためのフレキシブル薄膜二次電池・太陽電池の複合デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of composite device of flexible thin film secondary battery/solar cell for energy harvesting

研究代表者

叶 榮彬 (YE, RONGBIN)

岩手大学・理工学部・准教授

研究者番号：60431459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、環境発電を活用するためのフレキシブル薄膜二次電池・太陽電池の複合エネルギーデバイスの開発をめざし、以下のような成果が得られた。1) 現有の技術で正極LiMn2O4薄膜と負極Nb2O5薄膜の膜厚さの最適化により、薄膜電池の容量は、約40uAh/cm2まで向上した。新規電解質の開発では、LiSiPOイオン伝導度は、LiPON薄膜と同程度であるが、成膜の時間が約3/4を節約した。2) ZnOナノロードを用いた太陽電池では、僅かに性能向上することが出来た。3) 積層技術を利用して複合エネルギーデバイスを製作でき、充放電テスト実験では、太陽電池による薄膜二次電池を充電することができた。

研究成果の概要(英文)：Throughout the present research for developing composite energy devices of flexible thin film secondary batteries and solar cells for utilizing energy harvesting, the following results were obtained. 1) Thin film thicknesses of positive electrode LiMn2O4 and negative electrode Nb2O5 was optimized, the capacity of thin film battery improved to about 40 uAh/cm2. In the development of novel electrolytes, ion conductivity of the LiSiPO is about the same as that of the LiPON thin film, but the sputtering time was saved about 3/4. 2) The performance of solar cells based on ZnO nanorods could only be slightly improved. 3) Composite energy devices could be fabricated using stacking technology, and in the charge/discharge experiments, it was possible to self-charge the thin film secondary battery with the solar cell.

研究分野：電子デバイス 再生可能エネルギー

キーワード：環境発電 複合デバイス 薄膜二次電池 太陽電池 再生可能エネルギー

1. 研究開始当初の背景

近年、低炭素と省エネルギーに対する要求が高まり、環境低負荷・省資源型の技術開発が活発となった。最も注目される環境発電は、身の回りにある光や熱、振動、電波のエネルギーを電気エネルギーに変換し、電池やケーブル等による電力供給を必要とせずに機器等を駆動させる技術である。しかし、現状では環境発電で得られる電力は、 $\mu\text{W} \sim \text{mW}$ オーダーであり、まだまだ不安定である。そのため、モニタリングを用いるセンサーでは、定期的にセンシングした情報を送信する必要があり、必要となしに十分な電力が得られない可能性がある。解決策として、より消費電力の低いセンサーの開発が必要であることはもちろんであるが、寿命・安全性が優れた全固体薄膜二次電池を組み合わせるという方法がある。センサーが電力を必要としない間、発電した電力を貯めておき、その時々回収するエネルギーだけでは足りない分を補うために用いる。

近年、光と熱、光と振動または太陽電池と Li イオン電池の複合デバイスが報告されたが、フレキシブル薄膜二次電池・太陽電池の複合エネルギーデバイスの開発に関する報告はほぼ皆無である。

2. 研究の目的

上記のような背景のもとに、環境発電を活用するためのフレキシブル薄膜二次電池・太陽電池の複合エネルギーデバイスを開発するのが本研究の目的である。今まで電源がなかった場所に微小電力を安定して供給することによって新しい機能を発現させる、という高付加価値の電源供給が目的であり、電力としては微弱ではあるが、「気づかぬうちに」発電できることが重要であり、長時間持続可能なメンテナンスフリーの電源として、さまざまな応用分野への適用が期待される。

3. 研究の方法

研究目的を達成するための具体的な研究計画は、以下の3つの項目である。

- (1) 薄膜二次電池の容量向上 ($>30 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)
- (2) 有機・無機ハイブリッド太陽電池の性能向上 ($>4 \text{mA}/\text{cm}^2$)
- (3) 薄膜二次電池と有機・無機ハイブリッド太陽電

池の複合化

これまで得られた知見を基に、環境発電を活用するためのフレキシブル薄膜二次電池・太陽電池の複合エネルギーデバイスを開発する。

4. 研究成果

(1) 薄膜二次電池の容量向上

既存の技術で正電極 LiMn_2O_4 薄膜と負電極 Nb_2O_5 薄膜の膜厚さの最適化により、薄膜電池の容量は、約 $40 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ まで向上した。基板の両面に薄膜二次電池の積層により、薄膜二次電池の容量は、最大 $70 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ が得られた。

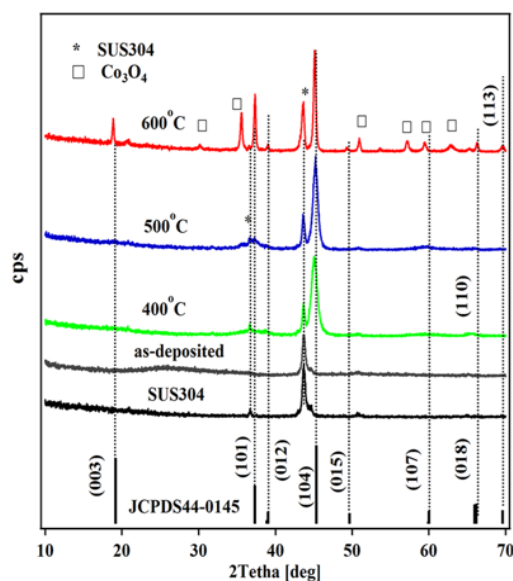


図1 異なる温度で熱処理した LiCoO₂ 薄膜の XRD

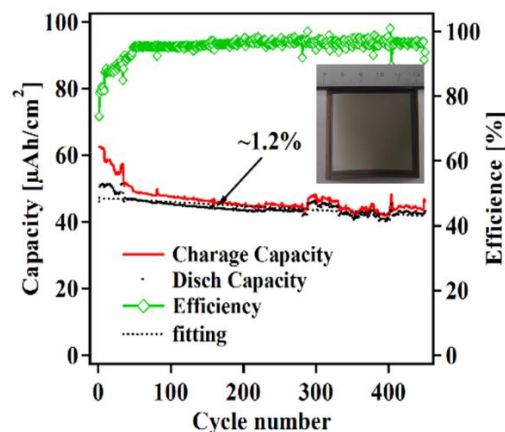


図2 500°Cで熱処理した LiCoO₂ 薄膜を用いた薄膜二次電池の長期サイクル特性及び 30 μm SUS304 基板を用いたフレキシブル薄膜二次電池 (5 cm x 5 cm)

正極 LiCoO_2 薄膜を用いた薄膜二次電池の開発では、異なる温度で熱処理した LiCoO_2 薄膜を XRD 評価により、図 1 を示すように熱処理温度 500°C では単一ピーク (104) の配向薄膜が得られた。電気化学特性の評価により、 500°C で熱処理した LiCoO_2 薄膜は、放電容量と安定性とも良い結果が得られた。製作された薄膜二次電池の放電容量は、約 $45 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ で、400 サイクルの後約 $36 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ であり、非常に安定サイクル特性を示している (図 2)。

最後に、新規電解質の開発では LiSiPO を各条件の下で成膜し、 LiSiPO 薄膜の表面形状・イオン伝導度の評価から、スパッタ電力 80W で一番良い薄膜が得られた。イオン伝導度は、 LiPON 電解質薄膜と同程度であるが、成膜の時間が約 $3/4$ を節約した。

(2) 有機・無機ハイブリッド太陽電池の性能向上

As-deposited TiOPc 薄膜を用いた太陽電池の電気特性 ($V_{\text{OC}}=0.38\text{ V}$, $J_{\text{SC}}=0.42\text{ mA}/\text{cm}^2$, $\text{FF}=31.6\%$, $\eta=0.05\%$) よりも、熱処理した TiOPc 薄膜を用いた太陽電池の電気特性は向上した。 150°C で熱処理した TiOPc 薄膜を用いた太陽電池 ($V_{\text{OC}}=0.53\text{ V}$, $J_{\text{SC}}=1.71\text{ mA}/\text{cm}^2$, $\text{FF}=31.9\%$, $\eta=0.29\%$) が最大値を示した。また、 120°C 、 150°C で熱処理をした TiOPc 薄膜を用いた太陽電池と比較して、熱処理温度 180°C の TiOPc 薄膜を用いた太陽電池は、電気特性が悪化していた。熱処理温度の最適温度は 150°C である。

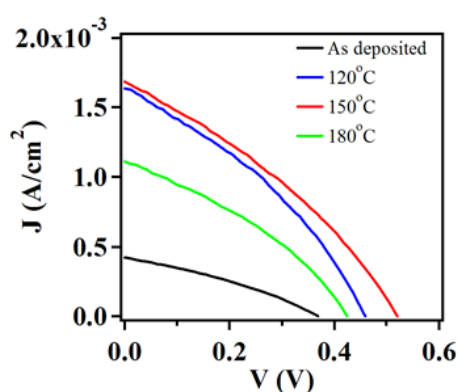


図 3 ZnO/ TiOPc 薄膜を用いた有機・無機ハイブリッド太陽電池の J-V 特性 (TiOPc 薄膜熱処理条件: As-deposited, 120°C , 150°C と 180°C 4h)

図 4(a) は、スパッタリングにより作製した ZnO 薄膜の上に低温・低コスト湿式処理により 3 時間成長させた

ZnO ナノロッドの表面の SEM 像を示している。 ZnO ナノロッドは六方晶形をしており、直径は $100\sim 125\text{ nm}$ である。図 4(b) は、 ZnO ナノロッドの断面の SEM 像を示している。 ZnO ナノロッドの長さは、約 500 nm とわかった。しかし、 ZnO ナノロードで製作された上記の太陽電池の性能は、僅かに向上することが出来た。

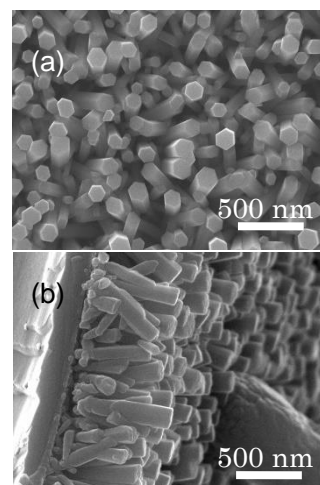


図 4 ZnO ナノロッドの (a) 表面と (b) 断面の SEM 像 (成長時間 3 時間)

(3) 薄膜二次電池と有機・無機ハイブリッド太陽電池の複合化

複合エネルギーデバイスの開発では、同一基板上に製作が非常に困難で、積層技術を利用して製作できた。複合エネルギーデバイスの中の充放電テスト実験では、TI の BQ25504 キットを利用し、太陽電池による薄膜二次電池を充電することができた。

以上のように本研究では、薄膜二次電池の性能向上の目標を上回って達成した。反面、有機・無機ハイブリッド太陽電池の性能向上の目標には至らなかった。また、複合エネルギーデバイスにおいても、1) 単一基板上に製作のとりかた、2) 電極 (導線) を外部に取り出す方法、3) 今回用いた BQ25504 キットでは太陽電池による二次電池の充電効率が低かったため、その解決方法の探索など、今後さらに詰めていく必要がある部分を残している。

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 2 件)

- ① Rongbin Ye, Koji Ohta and Mamoru Baba: Electrochemical Properties of Amorphous Nb₂O₅ Thin Films and Its Application to Rechargeable Thin film Lithium Ion Batteries, ECS Transactions, 査読有, Vol. 73, 2016, 49-55
DOI: 10.1149/07301.0049ecst
- ② Rongbin Ye, Manami Yanagida, Koji Ohta and Mamoru Baba: Photovoltaic performance and long-term stability of hybrid ZnO/TiOPc solar cells with DH-a6T as an electron blacking layer, Advanced Materials Research, 査読有, Vol. 1070-1072, 2014, 620-624
DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1070-1072.620
- [学会発表] (計 7 件)
- ① 趙路 叶榮彬 太田康治 西館数芽: ZnO ナノ構造の製作及び評価, 応用物理学会東北支部第 71 回学術講演会, 2016 年 12 月 1 日~2 日, 東北大学 (仙台)
- ② Rongbin Ye, Koji Ohta and Mamoru Baba: Electrochemical Properties of Amorphous Nb₂O₅ Thin Films and Its Application to rechargeable Thin film Lithium Ion Batteries, 18th International Meeting on Lithium Batteries (IMBL 2016), June 19-24, 2016, Chicago (UAS).
- ③ S. Z. Kure-Chu, H. Sakuyama, R. Ye, H. Segawa, K. Wada and S. Inoue: Nanoporous Anodic TiO₂-TiO-TiN Composite Films with Enhanced Capacity As Anode Materials for Lithium Ion Batteries, 18th International Meeting on Lithium Batteries (IMBL 2016), June 19-24, 2016, Chicago (UAS).
- ④ Rongbin Ye, Keidai Sasaki, Koji Ohta and Mamoru Baba: Fabrication and characterization of LiCoO₂ thin films for flexible thin film lithium ion batteries, 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE67), Aug. 21-26, 2016, The Hague (Netherland).
- ⑤ 佐々木 慶大 叶榮彬 太田康治 西館数芽 馬場 守: LiCoO₂ 正極膜を用いたフレキシブル薄膜リチウムイオン二次電池の製作及び評価, 応用物理学会東北支部第 70 回学術講演会, 2015 年 12 月 3 日~4 日, 南田温泉 (青森県平川市)
- ⑥ Rongbin Ye, Koji Ohta and Mamoru Baba: Fabrication and Characterization of Flexible Thin-Film Rechargeable Li-Ion Batteries with Sputtered Amorphous Thin Film Electrodes, The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), June 16-19, 2015, Niigata (Japan).
- ⑦ Rongbin Ye, Manami Yanagida, Koji Ohta and Mamoru Baba: Photovoltaic performance and long-term stability of hybrid ZnO/TiOPc solar cells with DH-a6T as an electron blacking layer, 2014 International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development, Oct. 25-26, 2014, Nanjing (China)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

叶榮彬 (YE RONGBIN)
岩手大学・理工学部・准教授
研究者番号 : 60431459

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 連携協力者

馬場守 (BABA MAMORU)
岩手大学・名誉教授