

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05992

研究課題名(和文)可視光で充電できる光蓄電シートの開発

研究課題名(英文)Film battery recharged by visible-photon energy

研究代表者

野見山 輝明 (NOMIYAMA, Teruaki)

鹿児島大学・理工学域工学系・助教

研究者番号：60274859

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化チタン/ポリアニリン複合(TP)蓄電極に可視光発電層を積層した「可視光で充電できる光蓄電シートの開発」に取り組んだ。このためにTP電極の酸化チタン多孔膜部に色素吸着した色素増感型および酸化銅ベースの固相発電層の電着を試みた。その結果、色素増感型では、ヨウ素レドックス対が蓄電反応を阻害し、かつ、自己放電が促進されるため、実現が難しいことがわかった。固相発電層型では、酸化銅および酸化亜鉛のパルス電着手法を確立し、TP電極の酸化チタン多孔膜への電着積層できる事を見出した。また、TP電極についても3次元化などの電極構造化に取り組み、短時間で充放電できる蓄電池電極としても有望であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Photorechargeable battery charged by VIS-photons was studied to laminate a rechargeable layer consisting a nano-composite of TiO₂ and polyaniline (TP) and a photovoltaic one absorbing VIS-light such as dye-sensitized TiO₂ or electrodeposited Cu₂O. For combination with the dye-sensitized TiO₂, iodine redox couple, which was an essential reagent for the dye sensitization, inhibited the charge reaction and accelerated the self-discharge of TP layer. Therefore, it was difficult to combine VIS-photovoltaic layer by dye sensitization to the TP rechargeable layer. For with Cu₂O layer, fine crystals of Cu₂O and ZnO were obtained by pulse electrodeposition for suitable for the VIS-photovoltaic layer. Furthermore, it was found that the TP nano-composite with 3D structure was promising for a fast-rechargeable and a versatile battery electrode.

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 薄膜 導電性高分子 多孔質材料 複合材料 酸化物半導体

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のように一枚のシート・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。

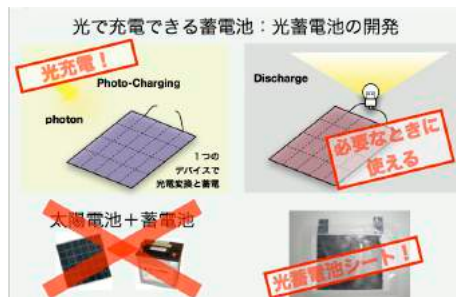


図1: 光蓄電池の実用イメージ

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、本研究で提案する光蓄電池は、「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(光蓄電極)材料の開発」を狙ったものである。発電と蓄電の2つの機能を材料レベル・ナノスケールで統合することで、従来の組み合わせよりも小型化・高効率の本質的に期待される。

これまでにn型半導体であるチタニア: TiO_2 多孔膜と導電性高分子 polyaniline (PANi) とのナノ複合膜電極 (TP 複合膜) にて TiO_2 が生成した光励起キャリアで PANi 中の陰イオンを脱離させ光蓄電できることを明らかにしていた。この結果を踏まえて、科研費 (H21-23: 21560335) にて TP 電極が非常に速い速度 20 mA/cm^2 で蓄電ができることを明らかにし、さらに科研費 (H24-26: 24560379) にて、Li-ion 2次電池と同じイオン移動機構を持つ pn 相補ロッキングチェア型光蓄電池の開発に取り組み、n 型の TP 電極と対となり可視光吸収による光蓄電を実現する p 型 Cu_xO 多孔膜-ポリピロール (PPy) 複合膜 (CP 電極) の開発に成功していた。

2 研究の目的

このように過去の科研費による研究で、光蓄電池に必要な基礎技術を開発してきた。これらを踏まえ、本研究課題の実施期間 H27-29 年度において、TP 電極については可視光増感技術を導入、CP 電極については性能を向上させ、共に組み合わせる電解質の開発を行うことでシート状のプロトタイプセルを作ることを目的とした。この目的に対して、詳細な研究目標および到達目標を以下のように設定した。

H27-1: TP 電極への色素増感機構の導入による可視光による光蓄電 (現状 $0.05 \rightarrow$ 目標値 0.5 C/cm^2) の実現

H27-2: CP 電極の構造最適化 (現状 $0.002 \rightarrow$ 目標値 0.1 C/cm^2)

H27-3: 上記目標値を実現するために厚膜が形成可能な TiO_2 ナノ粉末含有ペーストの調合

H28: レドックス対を含む電解質の開発、2電極の実装技術およびシート化の基礎研究

H29: pn 相補ロッキングチェア型光蓄電池の試作

3 研究の方法

上述の研究目標に対し、年次毎に以下の研究計画を立案して実施した。

◆ H27(2015) 年度 TP および CP の両極それぞれの性能向上: TP については、色素増感機構を現状の発電部位である TiO_2 部分に取り込む。特に蓄電部位となる PANi から電解質への逆電子移動の抑制に取り組む。CP については、現状で蓄電高分子の PPy の最適化が終わっておらず、これに取り組む。ここでは PPy のアニオンドープによる蓄電性の向上のために膜のナノ構造の改善と PPy 自体の改質に取り組む。これらと平行して厚膜化ペーストの組成を決定する。

◆ H28(2016) 年度 TP と CP の両者を 1 セルに収めた pn 相補ロッキングチェア型光蓄電池の試作: 主に電解質組成の決定に取り組み、増感作用と Cu_xO 膜の安定性を両立する電解質組成を見いだす。また、導電性シート上への多孔体形成の試験に取り組む。

◆ H29(2017) 年度 シート状 pn 相補型光蓄電池の試作: 導電性シート上に TP, CP を別々に形成して性能評価、改善を繰り返す。H27 年度の目標値をシート状蓄電池にて実現する。そして、最終的にこれらを 1 枚に実装した pn 相補型光蓄電池のプロトタイプの評価を行う。

これらが当該研究課題を着手時の年次毎の研究方法であり、各年度ごとの成果をフィードバックして、適宜、研究方法を修正して、最終的な研究目的「蓄電機能を持つ太陽電池:光蓄電池」の実現を目指した。

4 研究成果

年次毎の研究成果とこれらをフィードバックして修正追加した研究方法をまとめた。

◆ H27(2015) 年度の成果

「H27-1: TP 電極への色素増感機構の導入による可視光光蓄電の実現 (現状 $0.05 \rightarrow$ 目標値 0.5 C/cm^2)」については、色素増感発電に不可欠なヨウ素レドックス対が蓄電電子を奪うことが明らかになり、この抑制に手間取って、目標値の達成ができなかった。しかしながら、酸化チタン緻密膜を多孔膜表面に形成することで漏れ電流抑制できることが示唆された。

「H27-2: CP 電極の構造最適化 (現状 $0.002 \rightarrow$ 目標値 0.1 C/cm^2)」については、酸化銅多孔膜の形成はできたものの、十分に光活性と化学的安定性を両立できず、酸化銅多孔膜による p 型光蓄電池の開発は断念した。これに変わるものとして $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ の電着積層膜の形成に取り組む、図2のように Cu_2O の電着による結晶成長制御に成功した。この制御技術を ZnO に適用して、良質な固相発電膜を作ることで、目標値 0.1 C/cm^2 を達成する目処が立った。

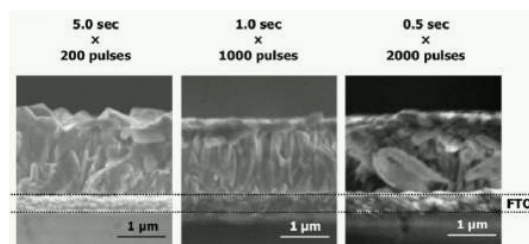


図2: Cu_2O 膜の結晶成長の制御例

「H27-3: 上記目標値を実現するために厚膜が形成可能なナノ粉末含有ペーストの調合」については、本件にて導入した熱分析装置を用いてナノ粉末量に対する多孔化剤等の配合比を同定する手法を確立し、最適な配合比を見出すことで100 μm程度の厚膜化に成功した。

これらの平成27年度の成果から、次年度の目標を「H28-1: 更なる色素増感TP膜の光蓄電向上」と「H28-2: Cu₂O/ZnOの電着積層による発電層の開発とTP蓄電層との接合形成」とした。H28-2は、平成27年度の成果を元に再構成した研究課題であり、平成27年度にて取り組んだCu₂OとZnOを連続電着して、高効率な発電層の形成を目指すこととした。

◆ H28(2016) 年度の成果

「H28-1: 更なる色素増感TP膜の光蓄電向上」については、蓄電層となるTP電極に色素増感による発電機構を付加するために、光入射面となる透明導電基板(FTO)側に色素増感層、その上にTP電極を配置した図3に示す反転構造の作製に成功した。この過程で、1) TiO₂多孔体内への中間電極形成と、2) UV照射によるPANi電着抑制の2つの技術が得られた。さらに、これらの技術を活かしてTiO₂多孔体内のPANiの電着領域を制御して、3次元的にPANi部分を成長させることで、更に充放電速度を上げることに成功した。この反転構造を有する色素増感TP電極を光蓄電極として、Co系レドックス対を含む電解質中で光充放電が観測された。

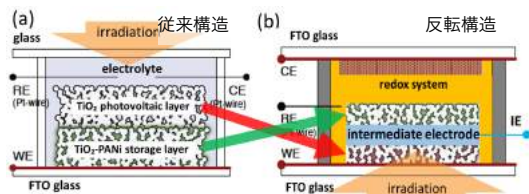


図3: 従来構造と反転構造の違い

「H28-2: Cu₂O/ZnOの電着積層による発電層の開発とTP蓄電層との接合形成」について、ZnO(Z)膜の電着プロセスについて詳細な知見が得られた。Z膜の形成プロセスは、図4前駆体となる水酸化亜鉛を定電流電着にて堆積させて、その後の脱水過程を定電流パルス電着にて制御して、Z膜の被覆率と結晶性の両立に成功した。さらに、Z膜とC膜を接合して固相接合による光発電の基礎技術が得られ、結晶性を保ったままC膜とZ膜を積層できる電着方法を考案できた。また、多孔体内への中間電極を形成技術を得て電極形成の自由度が大きくなり、さらに光発電および充放電の集電路を効率良く形成できるようになった。

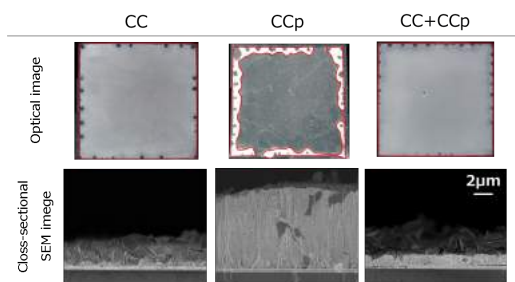


図4: ZnO膜の結晶成長の制御例

これらの平成28年度の成果から、次年度の目標を漏れ電流の抑制を主眼として「H29-1. 色素増感発電機構を取り込んだ酸化チタン多孔体と導電性高分子ポリアニリン(PANi)の複合膜(TP膜)による光蓄電フィルムの作製」、「H29-2. 酸化銅(C)膜と酸化亜鉛(Z)膜のヘテロ接合による固相発電層とTP膜の光蓄電フィルム」とした。

◆ H29(2017) 年度の成果

「H29-1: 色素増感発電機構を取り込んだ酸化チタン多孔体と導電性高分子ポリアニリン(PANi)の複合膜(TP膜)による光蓄電フィルムの作製」については、これまで問題としていたPANi部分からの漏れ電流に加えて、光発電効率もPANiによって低下することが明らかになった。これらの結果から、同じ電解質中で光発電と蓄電を行うには、光発電に必要なバンドギャップ端のエネルギー準位と蓄電に関わる酸化還元種のエネルギー準位を詳細に制御する必要があることがわかった。この制御法の一つとして、PANiにアミノフェノール類を添加することで酸化還元電位を制御する方法を見出した。

「H29-2: 酸化銅(C)膜と酸化亜鉛(Z)膜のヘテロ接合による固相発電層とTP膜の光蓄電フィルム」については、C膜電着のパラメータの見直しを行い、電着液のpHを詳細に測定・制御して、pHと膜質の間の知見を得た。さらに中間電極として酸化チタン多孔体上へのアルミドープ酸化亜鉛の電着に取り組み、多孔体上に電着膜を得ることができた。いずれの膜も実用レベルの発電性能とはならなかったが、今後の性能向上に繋がる知見を得た。

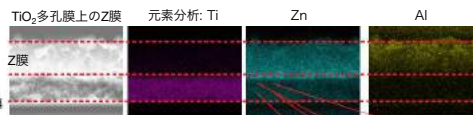


図5: TiO₂多孔膜上のZ膜

H29-1, 2のどちらにも共通するTP膜蓄電層については、以下の3点の成果や知見を得た。

1. 電極の3次元配置などの構造化(図6)による高性能化。
2. 電着条件に対するTP複合膜の形成の光学顕微鏡観察から多孔膜内のPANi成長のモデル化。
3. 実装に繋がる電極積層技術の確立。

このようにTP蓄電層の開発は概ね順調に進んでおり、光蓄電池だけではなく、蓄電池としても期待できるものとなりつつある。

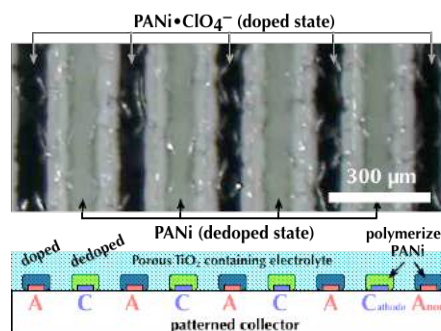


図6: Interdigit構造のTP-TPバッテリー

◆ 研究期間全体の総括

当初のプランであった酸化チタン/ポリアニリン複合 (TP) 蓄電極に色素増感による光発電層を付加した「可視光で充電できる光蓄電シートの開発」は、色素増感に不可欠なヨウ素レドックス対が蓄電反応を妨げるために実現が困難であることがわかった。この結果を受けて、光発電層を酸化銅をベースとしたものに切り替えて研究を進めた。その結果、TP 蓄電極は電極の微細構造形成技術を獲得し、さらなる高性能化が可能になり、蓄電池電極としても有望なものとなった。また、発電層のベースとなる酸化銅および酸化亜鉛薄膜を電着により形成する技術を獲得し、それらの光発電量及び TP 蓄電層との複合化の基礎技術を獲得した。このように研究期間全体において、十分な成果を上げたとは言えないが、光蓄電シートの開発に不可欠な知見を得ることができたと考えている。

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 4 件)

1. Shirong Guo, Yuji Horie, Shinji Imada, Muhammad Zobayer Bin Mukhlish, Teruaki Nomiyama: Enhancement of carrier - collection by electrospun Nb - doped TiO₂ nano fiber - network in photoelectrode of dye - sensitized solar cells, *J Mater Sci: Mater Electron*, 28, 13084-13093(2017), 査読あり, DOI 10.1007/s10854-017-7141-x
2. Muhammad Zobayer Bin Mukhlish, Yuji Horie, Kousei Higashi, Akimasa Ichigi, Shirong Guo, Teruaki Nomiyama: Self-standing conductive ITO-silica nanofiber mats for use in flexible electronics and their application in dye-sensitized solar cells, *Ceramics Int.*, 43, 8146-8152(2017), 査読あり, DOI 10.1016/j.ceramint.2017.03.140
3. Yuji Horie, Kazuhiro Daizaka, Hiroki Mukae, Shirong Guo, Teruaki Nomiyama: Enhancement of photocurrent by columnar Nb-doped TiO₂ compact layer in dye sensitized solar cells with low temperature process of dc sputtering, *Electrochimica Acta*, 187, 348-367(2016), 査読あり, DOI 10.1016/j.electacta.2015.11.054
4. Teruaki Nomiyama, Kenichi Sasabe, Kenta Sakamoto and Yuji Horie: Charge Transfer in Photorechargeable Composite Films of TiO₂ and Polyaniline, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54, 071101-1-071101-5(2015), 査読あり, DOI 10.7567/JJAP.54.071101

[学会発表] (計 26 件)

1. 秋好 恭兵, 有馬 稜一, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 小ヶ口 晃, TiO₂ 多孔体内壁に導電性高

分子ポリアニリンを電着したモノリシック 3次元電池, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018)

2. 一木 晃雅, Muhammad Zobayer Bin Mukhlish, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 自立型 FTO ナノファイバ膜の低抵抗化, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018)
3. 揚野 哲也, 税所 健, 前田 大輝, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 小ヶ口 晃, 電着液の pH による Cu₂O の抵抗率の変化, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018)
4. A. Ichigi, M. Z. Bin Mukhlish, Y. Horie, T. Nomiyama, Electrospun ITO-SiO₂ Nanofiber Mat for Flexible Conductive Substrate, The 15th international Conference of Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017 MEETING)(2017)
5. S. Kajiya, Y. Horie, S. Guo, K. Matoba, T. Nomiyama, Web of Titania-coated Nb-doped TiO₂ Electrospun Coaxial Nanofibers for Carrier Collector in Dye Sensitized Solar Cells, The 15th international Conference of Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017 MEETING)(2017)
6. T. Nomiyama, T. Arimitsu, R. Arima, T. Saisho, Y. Horie, A. Koikeguchi, Fabrication of Micro-/nanostructure of a Mesoporous TiO₂-Polyaniline Composite and its Rechargeable and Photorechargeable Properties, The 15th international Conference of Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017 MEETING)(2017)
7. 秋好 恭兵, 有馬 稜一, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 小ヶ口 晃, TiO₂ 多孔体内壁に導電性高分子を電着したモノリシック 3次元電池, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017)
8. 加治屋 颯太, 郭 世栄, 野見山 輝明, 堀江 雄二, TiO₂/Nb:TiO₂ コアシースナノファイバを用いた色素増感太陽電池における電荷移動特性の向上, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017)
9. 揚野 哲也, 税所 健, 前田 大輝, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 小ヶ口 晃, Cu₂O ホモ接合太陽電池の電着法による作製と光蓄電池への応用, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017)
10. 加治屋 颯太, 郭 世栄, 松田 拓也, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 電界紡糸法で作製した Nb:TiO₂ コアシース型ナノファイバの色素増感太陽電池への応用, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (2017)
11. 野見山 輝明, 有馬 稜一, 有満 智行, 税所 健, 堀江 雄二, 小ヶ口 晃, TiO₂ メソ多孔体へのポリアニリン電着による 3次元電池の作製, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (2017)

12. 税所 健, 前田 大輝, 揚野 哲也, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 小ヶ口 晃, Cu₂O/ZnO ヘテロ接合膜の電着と光蓄電池への応用, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (2017)
13. T. Nomiyama, R. Arima, T. Arimitsu, T. Saisho and Y. Horie, Fabrication of a three-dimensional battery using a mesoporous titanium dioxide film, 第 26 回日本 MRS 年次大会 (2016)
14. 有満 智行, 税所 健, 野見山 輝明, 堀江雄二, 中間電極を用いた色素増感型光蓄電池の作製, 平成 28 年度 応用物理学会九州支部学術講演会 (2016)
15. 一木 晃雅, M. Z. Bin Mukhlish, 東 宏誠, 野見山 輝明, 堀江 雄二, ITO-SiO₂ 複合ナノファイバ不織布の色素増感太陽電池への応用, 平成 28 年度 応用物理学会九州支部学術講演会 (2016)
16. 税所 健, 前田 大輝, 野見山 輝明, 堀江雄二, 電子輸送に適した ZnO 膜の電着法による作製と光蓄電池への応用, 平成 28 年度 応用物理学会九州支部学術講演会 (2016)
17. 有馬 綾一, 中村 啓太, 野見山 輝明, 堀江 雄二, TiO₂ 多孔膜への導電性高分子電着による 3 次元蓄電池の作製, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (2016)
18. 税所 健, 前田 大輝, 野見山 輝明, 堀江 雄二, Cu₂O/ZnO ヘテロ接合太陽電池の電着法による作製と光蓄電池への応用, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (2016)
19. 税所 健, 安永 達也, 松山 智彦, 前田 大輝, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 可視光で充電できる酸化チタン-ポリアニリン複合膜, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2016)
20. M. Z. Bin Mukhlish, K. Higashi, Y. Horie and T. Nomiyama, Application of Self-standing Conductive Silica-ITO Nanofiber Mat to Dye Sensitized Solar Cells, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2016)
21. 郭 世栄, 今田 慎二, 堀江 雄二, 野見山 輝明, 表面コーティングした電界紡糸 ITO ナノファイバの色素増感太陽電池への応用, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2016)
22. M. Z. Bin Mukhlish, K. Higashi, Y. Horie, T. Nomiyama, Electrospinning and Characterization of Flexible Self-standing Alumina-Silica Ceramic Nanofibers and Their Application, 25th annual meeting of MRS-J(2015)
23. T. Nomiyama, K. Sakamoto, R. Arima, T. Arimitsu and Y. Horie, Rechargeable properties of polyaniline on the inner surface of a mesoporous TiO₂ film, 25th annual meeting of MRS-J(2015)
24. 有馬 綾一, 野見山 輝明, 堀江 雄二, ロッキングチェア型蓄電機構を用いた光蓄電池の充放電特性, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (2015)
25. 前田 大輝, 野見山 輝明, 堀江 雄二, 電着法による p-Cu₂O/n-酸化物ヘテロ接合型太陽電池の作製と光蓄電池への応用, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (2015)
26. 郭 世栄, 矢野 弘基, 堀江 雄二, 野見山 輝明, 電界紡糸法で作製した ITO ナノファイバの色素増感太陽電池への応用, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (2015)

6 研究組織

(1) 研究代表者

野見山 輝明 (NOMIYAMA, Teruaki)

研究者番号: 60274859

鹿児島大学・理工学域工学系・助教