

令和元年6月21日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04279

研究課題名(和文)光蓄発電ナノ粒子の機構解明と設計指針の探求

研究課題名(英文) Mechanism of energy storable photovoltaic nanoparticle

研究代表者

井上 修平 (Inoue, Shuhei)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60379899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：スズマグネシウムの酸化物からなるナノ粒子薄膜が光による黒化現象に誘起され蓄電機能を発現するという報告があった。これまでその原理は全く不明であったがこれまでの研究から材料のイオン化ポテンシャルが重要な点であることが予想されたため、本研究では環境下で仕事関数やイオン化ポテンシャルの測定が可能な光電子収量分光装置を開発し、これまでの研究結果から導かれたモデルの検証を行った。光電子収量分光装置の開発は成功し金、アルミ、ITOに関して既往の文献値と比較したところ妥当な結果が得られた。対象とする材料に関しては黒化現象を発現することができる条件を完全に明らかにし、またなぜ黒化するのかを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で対象としている材料は、蓄電の原理はもちろん重要な関連があるフォトクロミズムの発現に関して全く不明であった。これまでのモデルは薄膜単体での現象であると考えられていたが、これが全くの間違いで実は電極として準備されている透明電極(ITO)との界面で起こる現象であることを明らかにした。さらにこれら2層の薄膜でフォトクロミズムを発現できる組み合わせをモデルをもとに試したところフォトクロミズム発現の有無がモデル通りであった。このことからモデルの解明はできたと言ってよい。このような現象は全く新規の現象で学術的にも非常に興味深い。モデルが解明され、実用化に向けた研究も今後進むと予想される。

研究成果の概要(英文)：It has been almost ten years since photochromic nanoparticle, which can store energy, is reported. To date its principle is completely unclear; therefore, no one can solve its involved serious problem that it shows extraordinary self discharge; hence, it cannot be proceeded for application state. Our previous study speculated that ionization potential of the material is key issue for this phenomenon, so that we tried to develop photo yield spectrometer (PYS), which can measure work function and ionization potential under the atmosphere unlike XPS and UPS. Then, we verified our model by comparing the experimental results. Regarding to the development of PYS, we examined using reference samples of gold, aluminum, and ITO in order to confirm whether PYS can appropriately measure the sample or not. Compared with literatures, our results were appropriate. As for our target materials, we could succeed in constant synthesis and made clear how the material showed photochromic phenomenon.

研究分野：マイクロナノ熱工学

キーワード：フォトクロミズム 界面 拡散

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境にある未利用な微小エネルギーは数多くありこれらを電気に変換して利用する研究が盛んに行われている。その中でもマイクロワットからミリワット程度の出力ができる電気エネルギーへの変換技術が欧米諸国では注目を集めている。これらの実現により社会の中で数億、数兆と利用されるセンサーや、電源系統からの給電が難しいような環境下で用いることのできる自立電源としての利用が期待できるが日本は欧米に比べこれらの研究が遅れている。近年スズとマグネシウムの酸化物からなる半導体ナノ粒子が特異な蓄電性を示すことが報告された。この粒子は紫外線照射に誘起されるフォトクロミズム(PC: 光による色の変化)により蓄電性を発現し、金属の密度で電子を蓄電することが確認された。これはリチウムイオン電池の10倍以上のエネルギー密度であり、車載バッテリーのサイズにまで拡大すると一般家庭が一週間に必要とする電力に相当する。この新しい電池は太陽光による発電が可能であり、優れた蓄電密度を持つという発電・蓄電能力を併せ持つため全ての微小エネルギー発電技術の受け皿になれば、電子そのものがキャリアであるためコンデンサーに相当する出力密度も期待できる。つまりリチウムイオンを凌駕するエネルギー密度とコンデンサーに匹敵する出力密度を同時に実現することのため達成によるメリットは今後の社会に大きく貢献するものである。しかし蓄電メカニズムが不明であり熱緩和による蓄電性の可逆的消失の原因も分かっていない。それ故、安定的な機能発現が難しいのが現状である。申請者はこれまで科学研究費(若手研究A)、東電記念財団からの助成により合成・構造解析・DFT計算を行い、酸素欠陥によるエネルギー変化で量子井戸が形成されるといふ量子井戸モデルを世界で初めて科学的な根拠をもって提案するに至り、これらの結果はSCIジャーナルとして公表済みである。このモデルでは太陽電池と異なり何故電子が安定的に存在できるか、なぜ熱的可逆性・高温処理による不可逆性を持つかが説明できているもののナノ粒子の酸化度とPCの相関が不明。量子井戸の実験的証明が未達成。熱的なリーク問題が未解決という問題が残されておりこれらの解決が今後の工学的な応用につながるものと考え本研究を提案するに至った。

2. 研究の目的

先ほど述べたようにAIP Advancesにて発表している。しかしこのモデルでは太陽電池と異なり何故電子が安定的に存在できるか、なぜ熱的可逆性・高温処理による不可逆性を持つかが説明できているもののナノ粒子の酸化度とPCの相関が不明。量子井戸の実験的証明が未達成。熱的なリーク問題が未解決という問題が残されている。本研究ではこの新規な蓄電池の安定した機能発現と蓄電メカニズムを解明し、高性能化に向けた手法を探求し新たな基盤技術の創成を目指す。以下に具体的な2課題を挙げる。

膜厚・酸化度の調整とフォトクロミズムの再現性の相関・・・膜厚と酸化温度を厳密に制御し、XPSを中心とした計測で酸化度とフォトクロミズムの発現の相関を明らかにする。

量子井戸の計測及び計算科学の利用・・・現時点ではDFTのシミュレーション結果が元になっている。酸素欠陥によるイオン化ポテンシャル(IP)及びバンドギャップ(Eg)の変化を計測することで提案モデルを実験的に証明する。また逆に計算により予測されたIP、Egをもつ材料が本現象を示すかを確かめることで双方向的な証明が可能となる。

3. 研究の方法

フォトクロミックナノ粒子が発電・蓄電する原理を明らかにするために、1. 膜厚と酸化度が厳密に制御された薄膜を合成し 2. イオン化ポテンシャル(IP)とバンドギャップ(Eg)を測定することでDFT計算とこれまでの結果を元にした量子ポテンシャルモデルを検証する。

膜厚と酸化温度を制御しPCの再現性との相関を明らかにすると同時に断面XPSにより酸化度の進行具合を膜厚方向に対して計測する。これまでプラズマCVD法やレーザーアブレーションにより膜を合成していたが面内での組成と膜厚が均一性に難がある。ここではマグネトロンスパッタ法を用い、均一化を目指す。材料は亜鉛・シリコン及びスズ・マグネシウムを用い、組成比に関してはこれまで最も再現性が高いZn:Si=4:1, Sn:Mg=2:1を採用する。膜厚は10, 20, 50, 100, 200 nm, 酸化温度はこれまでの200度を中心に150-350度, 酸化時間は通常30分であったため、10, 30, 60, 120分程度を予定している。マグネトロンスパッタ装置は開発が完了しておりすぐに成膜を開始できる。さらに光電子収量分光(PYS, 設備費計上)の開発によりPC発現箇所、非発現箇所のIPを計測することである。これと並行してまず任意の組成比を持つ薄膜を作製する。更に成果から酸素の欠陥が重要な要因(IP, Egの変化)を及ぼすことが分かっているため、酸素欠陥の割合を変化させる。組成比でSn/Mg=10-0.1(10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1), 酸素欠陥(金属の価数を元に)を0-20%(0, 2, 5, 10, 20%)の条件で行う(誤差10%以内)。組成分析に関してはTOF-SIMSを用いる。同様に亜鉛・シリコン系ではPC発現組成比が4:1であったため組成比を、Zn/Si=20-0.05(20, 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.05)にて行う。

4. 研究成果

PYSに関しては金、アルミ、ITOにて計測を行い文献値と比較したところ定性的に高めの値が得られた。金に関しては文献値の上限と同程度、アルミ、ITOでは少し高い値が得られた。フォトンエネルギーと信号強度から得られる図は既往の研究に従い信号強度の1/2~1/3乗に対して非常に良い直線性を示すことから正しくデータが得られていると考えられる。本研究は大

気下での測定であるため不純物の吸着による影響であることが予測される．このように考えると金の場合だけ文献値と良い一致を示すのは妥当である．

スパッタによる成膜では最後まで安定したフォトクロミズムが得られず，スピンコート法による合成に変更したところ 95%以上の再現性を示す条件が見つかり，こちらの手法を採用しその後の実験を行った．本現象は界面の現象であり，界面での原子拡散が重要なポイントであることが XPS や XRD の結果から分かった．スパッタによる合成では基板との結合エネルギーが大きいためフォトクロミズムの発現が難しい．これまで ITO 上に成膜された薄膜単体での現象であると考えられてきたが本研究により界面の現象であることが明らかとなった．したがって ITO と MTO 薄膜界面の現象でありこのことはインジウムが希少な元素であることから望ましくない結果のように思える．しかし実験と理論計算より構築したモデルによると両薄膜のバンドギャップ、イオン化ポテンシャルの相対的な関係が条件を満たしていればよいはずであるとの結論も得られた．そこで本研究では種々の金属酸化物薄膜の組み合わせを行ったところ ITO を用いない組み合わせにおいてもフォトクロミズムを得ることができた．MTO 成膜時にスズとマグネシウムの組成を変えることでこれら電子構造特性に関する値を操作することができるため，本研究ではこれまでの結果に加えて MTO 膜の組成を変えることのフォトクロミズムへの影響も確認した．図に示すように最適値から外れるに従いフォトクロミズムは不安定になり発現箇所が局所的になることが実験的に確認された．今後はこれらのバンドギャップ、イオン化ポテンシャルがどのようになっているかを計測しモデルの正当性を証明していく．

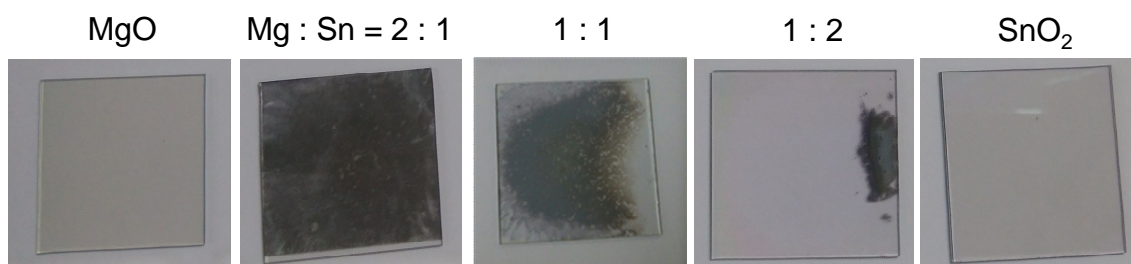


図 1 MTO 膜の組成とフォトクロミズムの発現

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. Tobinaga, K., Inoue, S., Matsumura, Y.: Synthesis of broad yellow phosphors by co-doping and realization of high quality of white light. Chemical Physics Letters 717: 11-15,2019. (査読あり)
2. Kajiyama, H., Kuboyama, S., Otomo, A., Uyama, H., Matsuura, T., Inoue, S., Matsumura, Y., Takata, K., Tomita, K., Uchino, K.: VHF Plasma CVD Synthesis of Photochromic ZnO Nanoparticle. MRS Advances , in press, 2019. (査読あり)
3. Takaki, H., Inoue, S., Matsumura, Y.: Photochromic behavior at the interface of two transparent thin films and the possibility for its use in a high-performance battery. Chemical Physics Letters 712: 25-29, 2018. (査読あり)

〔学会発表〕(計 9 件)

1. Takaki, H., Inoue, S., Matsumura, Y.: Mechanism of photochromism phenomenon at the interfaces of metal oxide. 7th Joint Conference in Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN2018), Ube, 2018.
2. Inoue, S., Takaki, H., Matsumura, Y.: Synthesis of photochromic film and its principle for energy storage. Advanced Nano and Energy Materials, Perth, 2018.
3. Inoue, S., Takaki, H., Matsumura, Y.: Synthesis and characterization of photochromic thin film. EMN2018 Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG 2018), Taiwan, 2018.
4. Takaki, H., Inoue, S., Matsumura, Y.: Investigation of photochromism phenomenon at the interface of metal oxide and transparent conductive film. International Symposium on Fuel and Energy 2018, Higashi-Hiroshima, 2018.
5. Inoue, S., Matsui, T., Yamamoto, Y., Takaki, H., Matsumura, Y.: Charge-discharge and photovoltaic power generation characteristics of photochromic thin film. Extended Abstracts of the Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, TFEC9-1470, Okinawa, 2017.
6. Inoue, S., Matsui, T., Matsumura, Y.: Synthesis of energy storable nano particle and its characteristics. EMN 3CG & Metallic Glasses Meeting, Berlin, 2017.
7. Takaki, H., Matsui, T., Inoue, S., Matsumura, Y.: Synthesis of energy storable metal oxide and their charge-discharge characteristics. The 1st International Symposium on Fuel and Energy

- (ISFE2017), Hiroshima, 2017.
8. Inoue, S., Matsui, T., Matsumura, Y.: Synthesis of energy storable nano particles and elucidation of mechanism. The 6th International Symposium on Micro and Nano Technology, Fukuoka, 2017.
 9. Inoue, S., Matsui, T., Matsumura, Y.: SYNTHESIS OF PHOTOCHROMIC NANO PARTICLES AND ITS STRUCTURE. International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016, Tokyo, 2016.
 10. 高木秀隆, 井上修平, 松村幸彦: フォトクロミック金属酸化物薄膜の合成と構造評価, 第 55 回日本伝熱シンポジウム, 2018, 札幌.
 11. 山本優菜, 井上修平, 松村幸彦: 環境制御型光電子収量分光装置の開発, 第 55 回日本伝熱シンポジウム, 2018, 札幌.
 12. 高木秀隆, 井上修平, 松村幸彦: 金属酸化物界面で起こるフォトクロミズム現象の分析, 熱工学コンファレンス 2018, 2018, 富山.
 13. 山本優菜, 松井聡紀, 井上修平, 松村幸彦: 亜鉛シリコン酸化物ナノ粒子のフォトクロミズム現象解明とそれにむけた光電子収量分光装置の開発, 第 54 回日本伝熱シンポジウム, 2017, 大宮.