

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：17102  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23656062  
 研究課題名（和文） 半導体微粒子を高分散担持した鎖状化合物による新規光蓄電池の創製  
 研究課題名（英文） Development of new photo-rechargeable battery using one-dimensional compounds supported semiconductor particles  
 研究代表者  
 栗焼 久夫 (KURIYAKI HISAO)  
 九州大学・システム情報科学研究院・准教授  
 研究者番号：50178109

## 研究成果の概要（和文）：

擬一次元化合物  $\text{KFeS}_2$  を用いて光蓄電池の作製を行った。この光による充電量（光蓄電量）は照射時間にほぼ比例して増加した。断続的に光を照射し、その際のセルの起電力を測定すると、照射中は起電力が上昇し、照射停止中はその起電力を維持した。これらの結果から、作製したセルは照射によって充電がなされていると考えられる。また各種電解液の検討を行い、ヨウ化カリウム-メタノール液で大きな光蓄電量を得ることがわかった。

## 研究成果の概要（英文）：

We have developed a novel photo-rechargeable battery using quasi-one-dimensional compound  $\text{KFeS}_2$ . As results, i) the photo-charged quantity,  $Q_{\text{ph}}$ , was increased in proportion to irradiation time, ii) the electromotive force was increased with the photo-irradiation time, but maintained almost the constant value under irradiation stop. From the results, it was confirmed that the cell was charged by photo-induced copper intercalation into  $\text{KFeS}_2$ . To improve the  $Q_{\text{ph}}$  of photo-rechargeable battery, we evaluated four electrolytes. As a result, a pressed electrode using potassium-iodide methanol solution showed higher  $Q_{\text{ph}}$  than the others.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,300,000	690,000	2,990,000

## 研究分野：応用物理学一般

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：光蓄電池、蓄電池、インターカレーション、太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

層状物質（2次元物質）や鎖状物質（1次元物質）などの低次元物質の層間（ファンデルワールスギャップ）や鎖間に、異種原子・分子が可逆的にインターカレーション（挿入）、デインターカレーション（脱離）する現象が知られている。層状物質へのLiインターカレーションを電圧制御した好例としてリチウムイオン電池があげられる。我々はこれまで、従来全く試みられていない層状物

質  $\text{TiS}_2$  への酸素分子インターカレーションを利用した室温動作型酸素ガスセンサ ( $\text{O}_2/\text{TiS}_2$ ) や、有機分子/無機層状物質ナノ複合材料の光デインターカレーションによる可逆的光着色材料（ノニルアミン/ $\text{PbI}_2$ ）などを研究開発してきた。このような研究背景において、光によってインターカレーションを制御することで蓄電する光蓄電池が実現できるのではないかと予想した。ここで光蓄電池とは1つの電極上で光エネルギーを電

気エネルギーに変換し、かつ蓄電できる電池である。我々は光触媒性微粒子  $\text{TiO}_2$  を繊維状層状物質であるカーボンファイバーに高分散担持させた光蓄電池電極材料の開発を行ってきた。これまでの経験をもとにして我々は新たに擬1次元鎖状物質  $\text{KFeS}_2$  を候補とした新規光蓄電池の検討を試みた。

## 2. 研究の目的

本研究目的はこれまでの予備的な実験結果をもとに、(1) 光触媒性半導体超微粒子の硫化物を高分散に担持した鎖状物質  $\text{KFeS}_2$  複合材料の合成プロセスの確立。及び、それを用いた電極による新規光蓄電池のプロトタイプを作製し、電池としての基本的特性を測定する、(2) インターカレーションさせる金属イオンや電解液を色々試して光蓄電池としての最適条件を探り、この新規光蓄電のメカニズムの解明を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 鎖状物質  $\text{KFeS}_2$  複合材料合成プロセスの最適条件の確立

1次元物質  $\text{KFeS}_2$  の鎖間をスムーズに金属イオンが可逆的インターカレーションを生じさせるためには、S欠損などによるストイキオメトリーからのずれを極力低減することが望まれる。また、ハロゲン化ガス雰囲気中での熱処理は  $\text{KFeS}_2$  表面上での硫化物半導体微粒子成長に密接に影響するのでこれらの合成プロセスを確立する。

### (2) 物性測定

半導体微粒子がどのように  $\text{KFeS}_2$  に担持しているかを、現有のSEM、TEM、X線構造回折測定装置などで観察する。また、 $\text{KFeS}_2$  結晶は電気的には金属であるが低次元物質であるため、電気伝導が著しく結晶欠陥に依存する。その電気的物性評価として電気抵抗、ホール係数などを測定・評価する。

### (3) 電気化学測定

電池としての基本測定であるサイクリックボルタンメトリー、定電流充放電特性などの精密測定を行う。また、クセノン光源およびモノクロメータなどの分光装置により光電気化学測定を行う。

(4) 光蓄電量の半導体微粒サイズ依存性  
担持する半導体微結晶の結晶サイズと光/電気エネルギー変換効率とは密接に関係しているため、結晶粒サイズの異なる鎖状物質  $\text{KFeS}_2$  複合材料を合成して、光蓄電量の半導体結晶粒サイズ依存性を調べることで最適条件を探る。

### (5) 異なった金属イオンのインターカレ

ーションに基づく光充放電実験

$\text{Cu}$  以外の各種金属イオンのインターカレーションに基づく光蓄電の検証を行う。

(6) 他のホスト、ゲストによる光蓄電池開発のための材料探索

これまでの研究から光蓄電池の有望な材料として酸素を選択的にインターカレーションする層状化合物  $\text{CuFeTe}_2$  が有望である。電極表面にフォトリソグラフィを用いた微細加工を行い、スムーズなインターカレーション現象が行われぬか検討するとともに、微細加工プロセスを確立する。

## 4. 研究成果

(1) XRDによる銅インターカレーションの確認

$\text{KFeS}_2$  針状結晶を  $0.2\text{mol/L}$  の  $\text{CuSO}_4$  水溶液中に一定時間浸漬した。その後  $\text{KFeS}_2$  を乳鉢上で粉砕して、粉末X線回折測定を行った。この測定から鎖間に対応する(330)面間隔を求め、浸漬時間との関係を調べた。結果を図1に示す。浸漬時間を増やすごとに、(330)面間隔が増加していることが分かった。また、X線回折測定の結果から、結晶子サイズの縮小や、格子定数の増加がみられた。これにより  $\text{FeS}_2$  鎖間への  $\text{Cu}$  イオンのインターカレーションが確認できた。

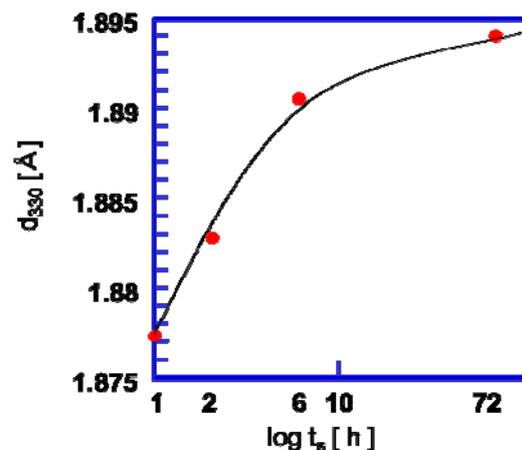


図1  $\text{KFeS}_2$  鎖間に対応する(330)面間隔の  $\text{CuSO}_4$  水溶液中における浸漬時間依存性

### (2) 光蓄電池の光応答

鎖状物質  $\text{KFeS}_2$  複合材料電極と対極( $\text{Cu}$ )を、 $\text{Cu}$  イオンを含む溶液中に浸漬した光蓄電池において光による応答特性を測定した。光照射と光未照射を10分間隔で繰り返し、複合材料電極と対極間の開放電圧を測定した。この結果を図2に示す。光照射中、起電力は増大していくが、光照射を停止すると自己放電せず起電力を保持しているのがわかる。

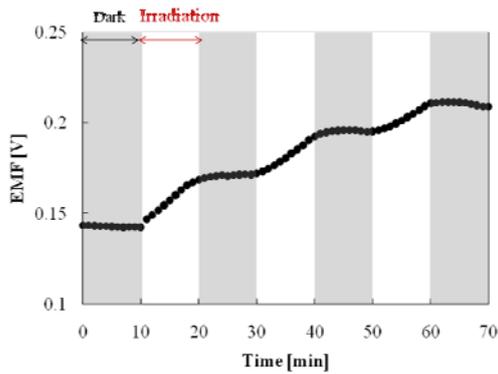


図2 光照射、未照射における起電力の時間依存性

(3) 光充電量の光照射時間依存  
光照射時間に比例して蓄電量が増大することから、光照射によって蓄電が生じているとこのことを確認した。(図3)。

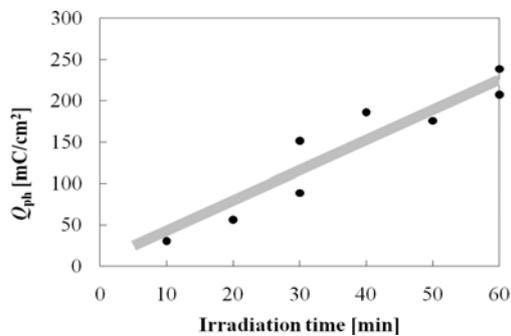


図3 光充電量の光照射時間依存性

(4) ハロゲンガス熱処理  
半導体微粒子を担持させる際に行うハロゲンガス熱処理の温度条件を様々に変え、光充電量を測定した。結果を図4に示す。これから、ハロゲンガス熱処理には最適条件が存在することがわかった。

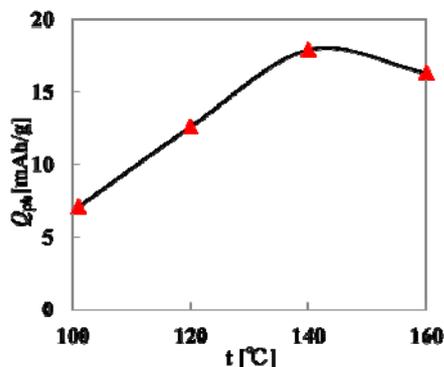


図4 光蓄電量(1時間照射)のハロゲンガス中熱処理温度依存性

(5) 異なった金属イオンのインターカレーションに基づく光充放電実験

Cu 以外の各種金属イオンのインターカレーションに基づく光蓄電の検証とともに、各溶媒に対する光充電量への影響を検証した。図5は各電解質溶液に対する光充電量を表したものである。この結果から、ヨウ化カリウムをメタノールに溶かした溶液で最大の充電量を示すことがわかった。

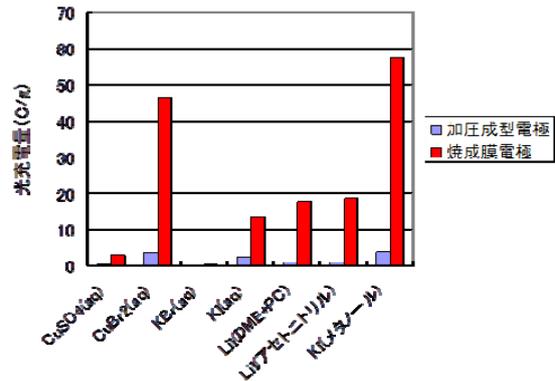


図5 各種電解液による光蓄電量(1時間照射)

(6) 別のホスト、ゲストによる本光蓄電池材料の探索

層状化合物  $\text{CuFeTe}_2$  表面への微細加工により、酸素ガスへの応答時間が約1/3の短縮が見られた。現在は雰囲気中の酸素分圧によりインターカレーション量を制御しているが光触媒性半導体超微粒子の担持による光蓄電池への開発の指針を見出した。

## 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3件)

(1) Shogo Takenoshita, Rui Yatabe, Masatoshi Kozaki, Hisao Kuriyaki and Kiyoshi Toko  
Photo-rechargeable Battery Based on Photo-induced Copper Intercalation into Quasi-One-Dimensional Compound  $\text{KFeS}_2$   
Extend Abstract of 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (査読有) pp 226-327

(2) 神崎雅俊, 竹之下翔吾, 栗焼久夫, 都甲潔  
層状半導体  $\text{CuFeTe}_2$  を用いた酸素センサの開発  
電気学会研究会資料 ケミカルセンサ研

究会, 電気学会, pp. 11-14(2011)  
(査読なし)

- (3) M. Kozaki, Y. Higuchi, A. Ikeda, H. Kuriyaki, K. Toko  
Development of New Oxygen Sensor by Microfabrication of Single-Crystal CuFeTe<sub>2</sub> Thin Films  
Sensors and Materials,  
(査読有)2013 (掲載決定)

[学会発表] (計 15 件)

- (1) 層状半導体 CuFeTe<sub>2</sub> を用いた酸素センサの開発, 神崎雅俊 竹之下翔吾 栗焼久夫 都甲潔, 電気学会センサ・マイクロマシン部門総合研究会, 2011. 06. 30, 東京工業大学(神奈川県)
- (2) 擬一次元化合物 KFeS<sub>2</sub> への Cu イオンインターカレーション, 竹之下翔吾 矢田部壘 神崎雅俊 栗焼久夫 都甲潔, 2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011. 09, 山形大学小白川キャンパス
- (3) Photo-rechargeable Battery Based on Photo-induced Copper Intercalation into Quasi-One-Dimensional Compound KFeS<sub>2</sub>, Shogo Takenoshita, Rui Yatabe, Masatoshi Kozaki, Hisao Kuriyaki, Kiyoshi Toko, 2011 International Conference on Solid Devices and Materials(Aichi Industry & Labor Center(WING AICHI)), 2011. 09. 29, Nagoya
- (4) 層状半導体 CuFeTe<sub>2</sub> 単結晶の作製条件と酸素ガス応答, 神崎雅俊 竹之下翔吾 栗焼久夫 都甲潔, 第 64 回電気関係学会九州支部連合大会, 2011. 09. 26, 佐賀大学
- (5) 電気化学測定による KFeS<sub>2</sub> 電極の特性評価, 竹之下翔吾 神崎雅俊 工藤靖明 矢田部壘 栗焼久夫 都甲潔, 平成 23 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2011. 11. 27, 鹿児島大学
- (6) 化合物半導体 CuFeTe<sub>2</sub> の単結晶成長と酸素ガス応答の関係, 神崎雅俊 竹之下翔吾 永島伸彦 栗焼久夫 都甲潔, 2011 年(平成 23 年度)応用物理学会九州支部学術講演会, 2011. 11. 27, 鹿児島大学
- (7) KFeS<sub>2</sub> 電極の多孔質化による充電量の改善, 工藤靖明 竹之下翔吾 矢田部壘 栗焼久夫 都甲潔, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012. 03. 17, 早稲田大学
- (8) Development of New Oxygen Sensor by Microfabrication of Single-Crystal CuFeTe<sub>2</sub> Thin Films, Masatoshi Kozaki, Yuichiro Higuchi, Akihiro Ikeda, Hisao Kuriyaki, Kiyoshi Toko, China-Japan Joint Symposium on Sensing Technology, 2012. 04. 24, Southeast University

(南京, 中国)

- (9) 層状半導体 CuFeTe<sub>2</sub> の酸素ガス応答, 永島伸彦 神崎雅俊 栗焼久夫 都甲潔, 平成 24 年度 電気関係学会九州支部連合大会 (第 65 回連合大会), 2012. 09. 24, 長崎大学
- (10) KFeS<sub>2</sub> 電極における光充放電特性, 工藤靖明 戴瀟朦 竹之下翔吾 矢田部壘 栗焼久夫 都甲潔, 平成 24 年度 電気関係学会九州支部連合大会 (第 65 回連合大会), 2012. 09. 24, 長崎大学
- (11) 微細加工を施した層状化合物 CuFeTe<sub>2</sub> の酸素ガス応答, 神崎雅俊 永島伸彦 汪呂蒙 池田晃裕 栗焼久夫 都甲潔, 2012 年(平成 24 年度)応用物理学会九州支部学術講演会, 2012. 12. 01, 佐賀大学
- (12) 電気化学測定による KFeS<sub>2</sub> 電極による電極の特性評価IV, 戴瀟朦 工藤靖明 藤崎雅 矢田部壘 栗焼久夫 都甲潔, 2012 年(平成 24 年度)応用物理学会九州支部学術講演会, 2012. 12. 01, 佐賀大学
- (13) 層状化合物 CuFeTe<sub>2</sub> における酸素ガス応答の温度特性, 永島伸彦 神崎雅俊 汪呂蒙 栗焼久夫 都甲潔, 平成 24 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2012. 12. 01, 佐賀大学
- (14) KFeS<sub>2</sub> 電極における光応答特性V, 工藤靖明 戴瀟朦 藤崎雅 矢田部壘 栗焼久夫 都甲潔, 平成 24 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2012. 12. 01, 佐賀大学
- (15) インターカレーションを利用した酸素ガスセンサの開発, 神崎雅俊 永島伸彦 汪呂蒙 栗焼久夫 都甲潔, 平成 25 年 電気学会全国大会, 2013. 03. 20, 名古屋大学

[その他]

ホームページ等

<http://ultrabio.ed.kyushu-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

栗焼 久夫 (KURIYAKI HISAO)

九州大学・システム情報科学研究院・  
准教授

研究者番号 : 50178109