

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 31日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21560335

研究課題名（和文）：光化学エッチングで3次元構造を形成した酸化チタン・ポリアニリン膜による光蓄電池

研究課題名（英文）：Photorechargeable battery using a composite electrode of  $\text{TiO}_2$  and polyaniline having three dimensional structure formed by photoelectrochemical etching.

研究代表者：野見山 輝明 (Teruaki Nomiyama)

鹿児島大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：60274859

## 研究成果の概要（和文）：

光蓄電池は、一つのセルで光発電と蓄電の2つの機能を持つ、光で充電できる蓄電池である。この電極はFTO上の $\text{TiO}_2$ 多孔膜にFTO側から導電性高分子ポリアニリン(PANI)を電解重合したもので、電解質側の $\text{TiO}_2$ 層は発電層、下層の $\text{TiO}_2$ -PANI複合層が蓄電層となる。それぞれの層厚を光電気化学エッチングや電着時間の制御等によって光蓄電性を評価した。その結果、蓄電層が厚くなると $\text{TiO}_2$ -PANI間の電子移動が遅くなり、光蓄電効率が落ちることがわかった。

## 研究成果の概要（英文）：

Photorechargeable battery (PRB) is a photovoltaic device having an energy storage function in a single cell. The photoactive electrode of PRB is a bilayer film consisting of bare porous  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ -Polyaniline (PANI) mixture which work as photovoltaic current generator and electrochemical energy storage by ion dedoping, respectively. In this study, photorechargeable quantum efficiency  $\cdot_q$  was measured with varying the thickness  $L_s$  of  $\text{TiO}_2$ -PANI mixture. The time constant  $\cdot_{TP}$  for charge transfer from  $\text{TiO}_2$  to PANI was about  $10^{-1}$ s which was longer ten times or more than the lifetime of excited electrons within  $\text{TiO}_2$ , and the  $\cdot_{TP}$  became longer for  $L_s > 10 \mu\text{m}$ . These results show that the main rate-limiting factor in the photocharging process is the charge transfer from  $\text{TiO}_2$  to PANI.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2010年度	300,000	90,000	390,000
2011年度	300,000	90,000	390,000
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 ・ 電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料，光蓄電池

## 1. 研究開始当初の背景

近い将来のユビキタス社会の実現には、小型電子機器(電子ペーパー、各種センサー等)の生活の中での遍在が不可欠である。本研究の光蓄電池は、光で自己充電するシート状の電池デバイスであり、太陽光や周囲光からエネ

ルギーを蓄えることのできる配電線や充電を必要としないエネルギー源となるため、小型で遍在する機器の電源として最適である。光で蓄電する機能は、太陽電池+蓄電池で実現できるが、本研究は1電極上の光電気化学反応で蓄電するものであり、より小型化・高

効率が期待されている。

光蓄電の機能を太陽電池と蓄電池の組み合わせで実現する場合、光エネルギーを一旦、電力に変換した後に電気化学エネルギーに変換して蓄積する。これに対し、光蓄電池は1電極上の光電気化学反応で光エネルギーを直接、電気化学エネルギーに変換し、その場で蓄積するため高効率が期待される。

本研究で用いる酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )等の光触媒は、光照射下で強い酸化還元力を持ち、超親水性や有機物分解能を利用した機能性材料として用いられている。一方、ポリアニリン(PANi)等の導電性高分子は、シート状の蓄電池材料としてリチウム電池等の電極材料として実用化されている。この両者を複合膜とすることで、酸化チタンの光酸化還元力により導電性高分子に蓄電反応を起こさせる蓄電池を着想した。このような光で充電できるデバイスを光蓄電池と呼んでいる。更に導電性高分子はフレキシブル材料である利点を生かし、導電性高分子中に $\text{TiO}_2$ のナノ粒子を分散させナノコンポジットとすることで、高い光活性と可撓性を併せ持つシート状の光蓄電池になると考えた。

この発想に基づき、色素増感太陽電池の開発で技術の確立されているナノ $\text{TiO}_2$ 多孔膜にPANiを電気化学重合することで $\text{TiO}_2$ /PANiナノコンポジットを作製した。この作製法は簡便であり、将来の面積化・実用化に向けて非常に大きな利点を有しているが、得られた $\text{TiO}_2$ /PANi複合膜の光蓄電エネルギー効率 $\eta$ (=光照射エネルギー/放電エネルギー)は $10^{-5}$ 程度と低かった。この原因は、単に均一にナノコンポジット化した膜では $\text{TiO}_2$ 粒子が光学的に不透明なPANiに取り込まれてしまうために、 $\text{TiO}_2$ 粒子に十分な光が当たらないためと考えられる。またPANiの接触部分は蓄電の反応場となるため、露出に伴う接触部分の減少は光蓄電効率の低下につながる。

高効化するためには、これらの相反する「 $\text{TiO}_2$ 粒子への光照射」と「ナノレベルでの接触部分の確保」の両立が大きな技術的課題となる。そこで、図1(a)のように充電光の膜内の浸透深さに応じて受光面から徐々にPANiが増えていくミクロンからナノサイズの3次元(傾斜)構造を持つナノコンポジットが最適であるとの着想に至った。

3次元構造を持つナノコンポジットの作製方法として、紫外光下での酸化チタンの有機物分解能を利用した「光化学エッチング」を用いる。この手法は、紫外光照射のみで $\text{TiO}_2$ の膜表面からの紫外光吸収量に応じて高分子(PANi)を分解できる方法である。現状で光化学エッチングにより光蓄電能が向上する実験的検証を終えたのみで、光化学エッチングの機構の解明や傾斜構造の制御までは至

っていない。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、(1)光エッチングの際の分解機構を明らかにして、(2)3次元構造の作製技術を確立し、(3)構造の異なる膜を作製して構造と効率の関係を明らかにすることを平成21から22年度の目的とした。更に最終年度である23年度は、(4) $\text{TiO}_2$ 発電層に可視光励起体を用いて、可視光応答する光蓄電極の開発に着手することとした。これらの知見を元にして $\text{TiO}_2$ -PANi光蓄電極の効率を向上させることを最終目的とした。

## 3. 研究の方法

それぞれの目的に対する研究方法を以下にまとめる。

### (1) 光エッチングの際の分解機構を明らかにする。

ファイバースコープを用いたラマン分光装置を導入し、PANi高分子の紫外光照射時の分解過程をモニタリングし、最適光エッチング条件を見いだす。

### (2) 3次元構造の作製技術を確立する。

得られたエッチング条件を用いて、エッチング時間による $\text{TiO}_2$ 発電層と $\text{TiO}_2$ -PANi複合蓄電層の厚さの変化をSEM等で観察して、任意の膜厚の $\text{TiO}_2$ -PANi光蓄電極が得られるようにする。

### (3) 構造の異なる膜を作製して構造と効率の関係を明らかにする。

AM1.5, 100 mW  $\text{cm}^{-2}$ の条件下で、前項にて得られた任意の膜厚の $\text{TiO}_2$ -PANi光蓄電極の光蓄電量子効率を測定する。更に電気化学インピーダンスおよび光インピーダンスより光蓄電反応の素過程の時定数を導き、これらと構造との相関から改善すべき律速過程を見だし、改善する。

### (4) $\text{TiO}_2$ 発電層に可視光励起体を用いて、可視光応答する光蓄電極の開発に着手する。

可視光励起体として $\text{TiO}_2$ 発電層に色素増感したものと金ナノ粒子(Au Nano Particles: ANP)の可視光プラズモン共鳴による電荷注入を試験し、可視光による光蓄電が可能かどうかを調べる。

## 4. 研究成果

### 【分解機構の解明と3次元構造の作製】

本研究費にてラマン分光装置を購入する前に、購入予定機器のデモ機を借用し、テストを重ねた。その結果、ファイバースコープを用いた簡易ラマン分光装置では、シグナル強度が弱く、強度を得るために励起光強度を上げると電極面が損傷を受けて、十分な測定ができないことがわかった。このためラマン分光装置の導入を見送り、光エッチング以外の3次元構造の形成方法を模索した。

その結果, PANi を電着する時間を制御することで, 緻密な PANi 膜が TiO<sub>2</sub> 多孔膜内に成長することを見いだした。また, チタニアペーストから TiO<sub>2</sub> 多孔膜を成膜するときに, スピンコートとスキージ法を用いることで, 種々の厚さの TiO<sub>2</sub> 多孔膜を作製した後に, PANi 電着時間を変えて, 種々の層厚の TiO<sub>2</sub>-PANi 複合膜を作製できた。

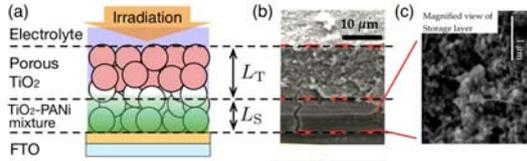


図 1: TiO<sub>2</sub>-PANi 複合膜の模式図と SEM 像および層厚  $L_T$ ,  $L_S$  の定義。

### 【構造の異なる膜と光蓄電効率】

図 2 のように TiO<sub>2</sub>-PANi 複合膜を白金線対極と共に動作イオンである過塩素酸イオンを含む 1M 過塩素酸水溶液中に入れて光蓄電池セルとした。このセルに対して表 1 に示した測定を行い, 次式にて光蓄電効率を算出した。

$$\eta = \frac{1}{N_{ph}} \int_0^{1800} (i_{ir} - i_{da}) dt \quad (1)$$

表 1. 光蓄電量子効率の測定手順

Step	Condition	Duration (sec)	Obtained Data
1. Irradiation (AM1.5)	open circuit	900	$\phi_{ir}$
2. Rest in dark	open circuit	60	
3. Discharge	with 1k $\Omega$ load	1800	$i_{ir}$ , $\phi_{dis}$
4-6. Step 1-3 without irradiation			$i_{da}$

$\phi$ : Electrode potential (vs. RE),  $i$ : Cell current density

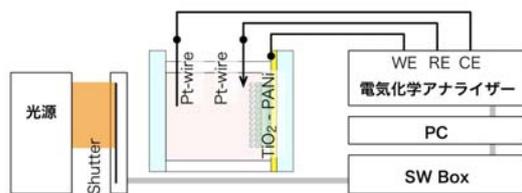


図 2: TiO<sub>2</sub>-PANi 光蓄電池セルと測定装置。

図 3(a) に AM1.5, 100mW cm<sup>-2</sup> での TiO<sub>2</sub> 単膜の層厚と発電電流密度を示す。これより TiO<sub>2</sub> 層厚が 3  $\mu$ m 以上であれば発電量は一定であることがわかる。

TiO<sub>2</sub> 層厚を 3  $\mu$ m 以上に保ち, TiO<sub>2</sub>-PANi 複合層厚  $L_S$  を変えたときの光蓄電量子効率  $\eta$  を図 3(b) に示す。効率  $\eta$  は  $L_S = 10 \mu$ m 以上で飽和し 0.8% 程度, 紫外光に対して 20% 程度で一定となっている。

更に複合層厚  $L_S$  に対する TiO<sub>2</sub>-PANi 間の電荷移動の時定数  $\tau_{TP}$  をインピーダンス測定よ

り概算した結果を図 4 に示す。  $\tau_{TP}$  も  $L_S = 10 \mu$ m 以上で急激に上昇していることがわかる。

これらの結果から,  $L_S = 10 \mu$ m 以上で TiO<sub>2</sub> と PANi 間の電荷移動が遅くなったために光蓄電効率  $\eta$  が減少したと考えられる。電荷移動が遅くなる要因として, PANi 膜を TiO<sub>2</sub> 多孔膜の隙間に成長させるときに  $L_S$  の増大と共に PANi の膜質が悪くなっていることが考えられる。これより  $L_S$  と PANi の膜質, 例えば電気伝導や蓄電容量など, を詳細に調べることで PANi の成長制御を行い, 更に効率が向上できると考えられる。

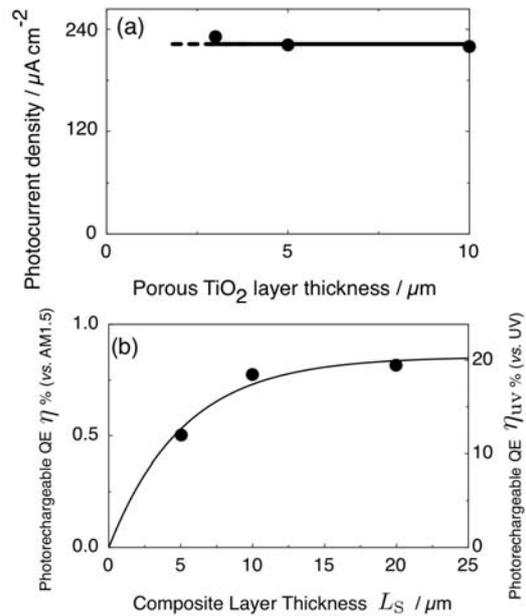


図 3: (a) TiO<sub>2</sub> 単膜の層厚と発電電流密度, (b) TiO<sub>2</sub>-PANi 複合層厚による光蓄電量子効率の変化。

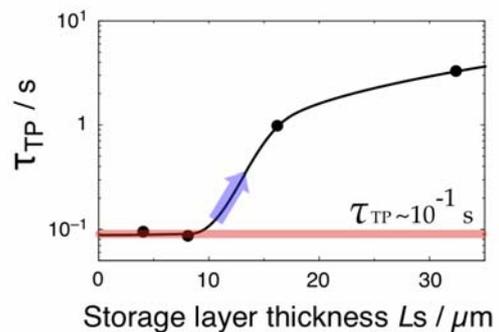


図 4: TiO<sub>2</sub>-PANi 複合層厚に対する TiO<sub>2</sub>-PANi 間の電荷移動の時定数  $\tau_{TP}$  の変化。

### 【可視光励起体の導入】

まず、可視光励起体として N719 色素を担持して光蓄電性を評価した。その結果、色素から  $\text{TiO}_2$  への励起電子注入に不可欠なヨウ素レドックス対を電解質に入れると光蓄電効率が著しく低下することがわかった。これはヨウ素レドックス対の酸化還元電位と PANi の蓄電反応の電位が近いために、両者の反応の競合が起こっているためと考えられる。よって、色素を用いて可視光光蓄電するには、ヨウ素レドックス対に変わる色素の還元剤が必要であることがわかった。

次に可視光励起体として ANP を用いた時の光蓄電効率  $\eta$  の変化を図 5 に示す。ここでは AM1.5 光と AM1.5 光の紫外光をカットして得られる VIS 光で、ANP の有無による  $\eta$  の変化を示している。AM1.5 光、VIS 光とも ANP があるときが大きく、それぞれの ANP による  $\eta$  の増分が等しいことから、ANP による可視光光蓄電が起こっていることがわかる。

しかしながら  $\eta$  の値が図 3 等と比較してほぼ 1/10 程度である。これは、 $\text{TiO}_2$  層への ANP 担持技術が未熟で、 $\text{TiO}_2$ -PANi 複合電極の最適成膜条件で ANP が担持できていないためである。これは今後の課題であるが、図 5 の結果は明らかに ANP による可視光での光蓄電を示しており、非常に有望な方法であることがわかった。

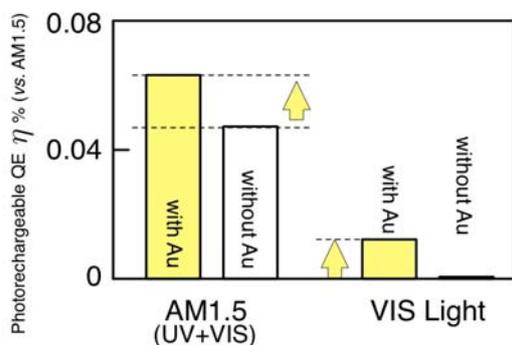


図 5：金ナノ粒子を担持した  $\text{TiO}_2$ -PANi 電極の光蓄電効率。

### 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 8 件)

- ① T. Nomiya, K. Sasabe, Y. Horie, Charge Transfer in Photorechargeable Composite Films of  $\text{TiO}_2$  and Polyaniline, 2011 MRS-J Academic Symposium Proceedings, 査読あり, 2011, p. ABS-T11. <http://mrs-j.org/home/ja/node/278>
- ② 仁田 慎一郎, 渡部 朝光, 黒木 大地, 大坂 和博, 若松 拓真, 野見山 輝明, 堀

江 雄二, PLD 法で作製した Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  透明導電膜の色素増感太陽電池への応用, レーザ学会 第 418 回 研究会報告書, 査読あり, 2011, pp. 39-43.

DOI, URL なし

③ 野見山 輝明: 充電可能な太陽電池「光蓄電池」とは, マテリアルステージ, 査読なし, Vol. 10, 2010, pp. 11-13.

URL:[http://www.gijutu.co.jp/doc/magazine/m\\_2010\\_08.htm](http://www.gijutu.co.jp/doc/magazine/m_2010_08.htm)

④ 野見山 輝明: 一電極で光発電と蓄電を実現する光蓄電池の開発, 化学工業, 査読なし, Vol. 61, 2010, pp. 23-28.

URL:<http://www.kako-sha.co.jp/2010contentskagaku.htm>

⑤ 野見山 輝明: シート状で光で充電できる蓄電池 (光蓄電池) 開発 - 光蓄電の評価技術の確立 -, マツダ財団研究助成 研究報告書, 査読なし, Vol. 22, 2010, pp. 129-137.

URL:[http://mzaidan.mazda.co.jp/results/science/science\\_serach/science\\_serach\\_08.html](http://mzaidan.mazda.co.jp/results/science/science_serach/science_serach_08.html)

⑥ 野見山 輝明: 光で充電する蓄電池, 電子材料, 査読なし, Vol. 49, 2010, No. 4, pp. 45-49.

URL:<http://www.fujisan.co.jp/product/1799/b/329442/>

⑦ 野見山 輝明: 発電と蓄電を同時に実現する「光蓄電池」の開発と実用化の見通し, 高压ガス, 査読なし, Vol. 47, 2010, pp. 22-24.

DOI, URL なし

⑧ 堀江 雄二, 福崎 達也, 窪田 真伍, 村尾 聡, 野見山 輝明, パルスレーザー光を用いた光蓄電過程の時間分解解析, レーザー学会第 391 回 研究会報告書, 査読あり, RTM-09-27, 2009, pp. 19-24.

DOI, URL なし

[学会発表] (計 18 件)

- ① 有馬 大葵, 笹部 賢一, 上野 和起, 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応答型  $\text{TiO}_2$ /PANi 光蓄電池, 2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 15 日, 東京.
- ② 長友 祐太, 上野 和起, 笹部 賢一, 野見山 輝明, 堀江 雄二, Pt 担持  $\text{TiO}_2$  多孔膜と PANi の複合膜による光蓄電極, 2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 15 日, 東京.
- ③ Teruaki Nomiya, Kenichi Sasabe, Yuji Horie, Charge Transfer in Photorechargeable Composite Films of  $\text{TiO}_2$  and Polyaniline, 21st MRS-Japan Academic Symposium, 2011 年 12 月 20 日, 神奈川.
- ④ 有馬 大葵, 笹部 賢一, 上野 和起, 野見

山輝明, 堀江 雄二, 金ナノ粒子によるプラズモン共鳴を利用した  $\text{TiO}_2/\text{PANi}$  光蓄電池, 平成 23 年度応用物理学九州支部学術講演会, 2011 年 11 月 27 日, 鹿児島.

⑤長友 祐太, 上野 和起, 笹部 賢一, 野見山輝明, 堀江 雄二, Pt 担持  $\text{TiO}_2$  多孔膜と PANi を用いた電極の光蓄電性, 平成 23 年度応用物理学九州支部学術講演会, 2011 年 11 月 27 日, 鹿児島.

⑥吉田 智仁, 上野 和起, 笹部 賢一, 野見山輝明, 堀江 雄二, p 型半導体  $\text{Cu}_2\text{O}$  を用いた光蓄電池, 平成 23 年度応用物理学九州支部学術講演会, 2011 年 11 月 27 日, 鹿児島.

⑦鍵山 明典, 上野 和起, 笹部 賢一, 野見山輝明, 堀江 雄二, 酸化グラフェンと酸化チタンの複合膜を用いた光蓄電池, 平成 23 年度応用物理学九州支部学術講演会, 2011 年 11 月 27 日, 鹿児島.

⑧谷口 尚仁, 日高 吉基, 野見山輝明, 堀江 雄二, Si 基板上に作製した  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{GNF}$  積層薄膜の光蓄電性, 平成 23 年度応用物理学九州支部学術講演会, 2011 年 11 月 27 日, 鹿児島.

⑨笹部賢一, 野見山輝明, 上野和起, 上田奈央子, 堀江雄二, 酸化チタンとポリアニリンの複合膜の構造と光蓄電効率, 第 58 回応用物理学九州支部学術講演会 (2011 春), 2011 年 3 月 24 日, 神奈川.

⑩笹部 賢一, 上野 和起, 上田 奈央子, 瀧川 賢太郎, 野見山輝明, 堀江 雄二, 酸化チタン多孔膜とポリアニリンの複合膜の構造による光蓄電効率の変化, 平成 22 年度 応用物理学九州支部学術講演会, 2010 年 11 月 28 日, 福岡.

⑪窪田 真伍, 福崎 達也, 日高 吉基, 野見山輝明, 堀江 雄二, PLD 法によってグラファイトナノファイバ上に作製した  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  積層薄膜の光蓄電性, 平成 22 年度 レーザー学会研究会, 2010 年 9 月 13 日, 長崎.

⑫野見山輝明, 笹部賢一, 高石勝裕, 上野和起, 堀江雄二, 傾斜構造を有する  $\text{TiO}_2$ -ポリアニリン複合膜の光蓄電性, 第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 20 日, 神奈川.

⑬野見山輝明, 瀧川賢太郎, 堀江雄二, n 型  $\text{TiO}_2$ -ポリアニリン複合電極と p 型ポリチオフェン電極を用いた ロッキングチェア型光蓄電池, 第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 17 日, 神奈川.

⑭窪田 真伍, 福崎 達也, 日高 吉基, 野見山輝明, 堀江 雄二,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{GNF}$  積層薄膜の光蓄電性, 第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 17 日, 神奈川.

⑮福崎達也, 窪田真伍, 渡部朝光, 野見山輝明, 堀江雄二, スピンコート法により作製した多孔質  $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$  薄膜電極の光蓄電性, 平

成 21 年度応用物理学九州支部学術講演会, 2009 年 11 月 22 日, 熊本.

⑯窪田真伍, 福崎達也, 日高吉基, 野見山輝明, 堀江雄二, PLD 法で作製した  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{GNF}$  積層薄膜の光蓄電性, 平成 21 年度応用物理学九州支部学術講演会, 2009 年 11 月 22 日, 熊本.

⑰上田奈央子, 瀧川賢太郎, 上野和起, 笹部賢一, 高石勝裕, 飯山正嗣, 野見山輝明, 堀江雄二, 窒素ドーブ酸化チタンと導電性高分子ポリアニリンの複合電極の可視光下における光蓄電性, 平成 21 年度応用物理学九州支部学術講演会, 2009 年 11 月 22 日, 熊本.

⑱堀江雄二, 福崎達也, 窪田真伍, 村尾聡, 野見山輝明, パルスレーザー光を用いた光蓄電過程の時間分解解析, 平成 21 年度 レーザー学会研究会, 2009 年 9 月 14 日, 宮崎.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

発明者: 野見山輝明, 堀江 雄二

権利者: 鹿児島大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-045477

出願年月日: 2010 年 3 月 2 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野見山 輝明 (TERUAKI NOMIYAMA)

鹿児島大学・大学院 理工学研究科・助教

研究者番号: 60274859