

研究成果報告書

研究題目	光電気化学キャパシタ用 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 複合電極へのエネルギー貯蔵		実施年度
			平成30年度
代表研究者	所属	国立大学法人鳥取大学 学術研究院 工学系部門	
	氏名	薄井 洋行 印	

1. 研究の目的・背景

低炭素社会の実現のため、無尽蔵に降り注ぐ太陽光エネルギーの有効利用が求められている。ただし、そのエネルギー密度は非常に低いため、大面積の発電パネルを要する。また、天候や時間帯により発電量が激しく変動するため、蓄電デバイスの併用が必須である。光電気化学キャパシタは、既存の電気化学キャパシタ（レドックスキャパシタ）に対して新たに光電変換の機能を付与することで、発電と蓄電の機能を兼ね備えた画期的な新規電気化学デバイスである（図1）。太陽光発電で得られる充電電圧は1 V 以下であるため、光電気化学キャパシタは低消費電力の携帯用電子機器（電子ペーパー等）に適する。これが実現すれば、あらゆる携帯用電子機器は電源につないで充電する必要がなくなるうえに、地球環境保護の観点からも極めて意義深い。加えて、中国電力(株)が設置した太陽光発電所の効率的な運用に関しても重要な知見が得られるものと期待できる。

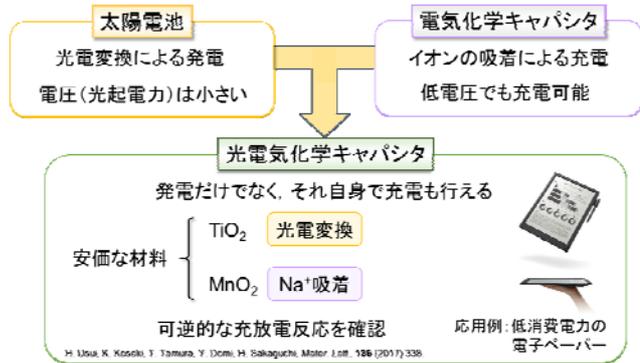


図1. 光電気化学キャパシタの特徴と応用例.

これまでに代表研究者は、 TiO_2 と MnO_2 からなる複合電極に対して光を照射すると、 TiO_2 の光電変換が MnO_2 上での Na^+ 吸着を駆動し、充放電反応が可逆的に進むことを発見した（図2）。単一の電極において、酸化物のレドックスによる光充放電反応が発現した例は、これが世界初である（H. Usui et al., Mater. Lett., 186 (2017) 338.）。ただし、現状の Na^+ 吸着量は実用レベルの10%以下であり、 Na^+ 吸着量の増加が課題である。そこで本研究では、 Na^+ 吸着に適した構造を有する $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$ を探索するとともに、 Na^+ 吸着の駆動力となる TiO_2 の光起電力の改善を検討した。

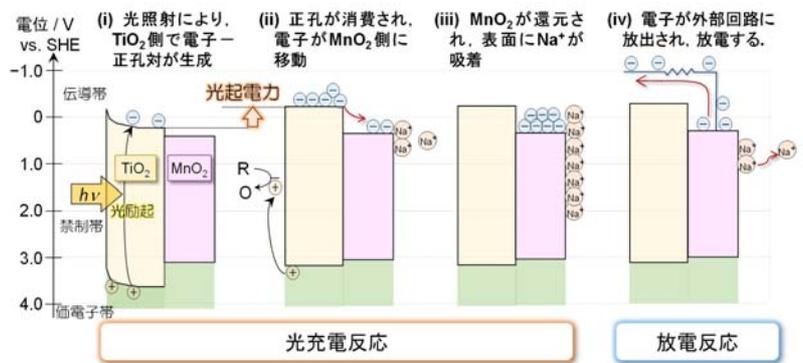


図2. $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 複合電極の光電気化学キャパシタ反応.

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

図3に示す測定システムを構築し、TiO₂/MnO₂複合電極の光充放電特性を評価した。種々の多形構造（ $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ ）のMnO₂を水熱合成法で調製した結果、Na⁺吸着に適した広いトンネル構造を有する α 相において性能向上を確認した

4). また、水熱合成法によるルチル型TiO₂の高結晶化により光起電力を改善できることも見出し、申請当初の計画を早期に達成できた。そこでさらなる性能向上を目指し、自然界の植物が太陽光を効率的に化学エネルギーに変換し貯蔵するシステム(光合成)から新たに着想を得て、その電子伝達物質を電解液に添加する試みを行った。

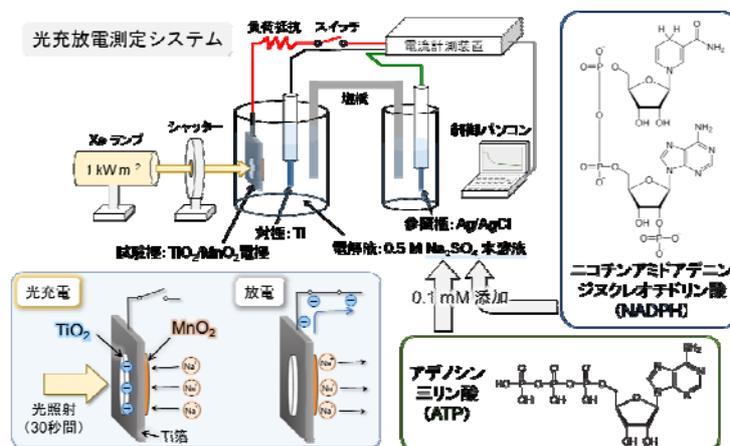


図3. 本研究で構築した光充放電測定システム. 電解液添加剤には、植物の光合成に関連する物質(NADPH, ATP)を使用した。

図4(a)は電解液中のTiO₂電極に対し光照射を行った際の電位変化を示す。植物の光合成で利用される電子伝達物質(NADPH)を電解液に添加することで、電位降下幅(光起電力)が3倍に増大した。これは、NADPHの素早い電子伝達により、電解液/TiO₂界面における正孔の消費効率が高まり、結果として電子の蓄積速度が増大したためと考えられる。NADPHとATPの両方を添加した電解液ではさらに急激な電位降下が見られ、無添加の場合の6倍に相当する大きな光起電力(1400 mV)を達成した。これは、理論的な限界(1500 mV)に迫る値であり、NADPHとATPの共添加により劇的な効果が発現することを発見した

(論文1)。NADPHはTiO₂の正孔により酸化されNADP⁺となるが、ATPと共存する環境下ではNADPHに再生されることが示唆された(図4(b))。この電解液を実際に複合電極に適用したところ、期待通り、Na⁺吸着量が約3倍に増加することが確かめられた。以上により、化学とバイオの異分野融合により、全く新しい光充電機能を創出することに成功した。本技術により、光電気化学キャパシタの飛躍的な高性能化が期待される。

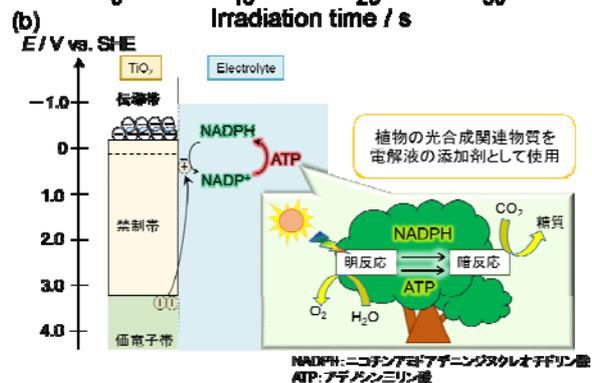
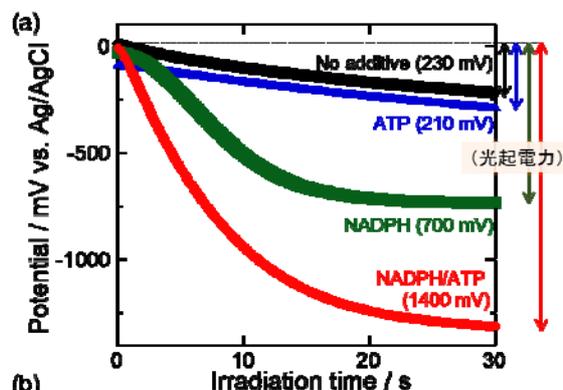


図4. (a)光照射によるTiO₂電極の電位降下。(b)添加剤使用による光起電力向上のメカニズム。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

消耗品費のほとんどは、申請時の計画通りに試料合成のための実験材料（酸化物合成用試薬、電極、電解液等）の購入に充てた。請求金額からの減額に対応するため、申請書にて計上していた装置（水熱合成反応システム）を他の設備（電解セル、抵抗器、計測器）に変更した。以前より所有していた遊星型ボールミル装置が年度初めに故障したため、その修理費にも充てた。この装置は、合成した酸化物試料の粉碎・粒径制御を行うために使用し、粒径が光充放電特性に与える影響を解明するうえで大いに活躍した。旅費は国際会議および国内学会での発表および情報収集のために使用し、電気化学分野の第一線の研究者らと光電変換・蓄電の機能に関する有意義な議論を行った。これらの情報をもとに国際誌に原著論文を3報発表した。うち2報は世界最大の科学技術団体であるアメリカ化学会(ACS)の雑誌に掲載された論文^{1,2)}。また、光合成から着想した新機能発現の成果は応用電子材料の分野の雑誌において極めて高い評価を受け、Supplementary Journal Coverに採択された論文¹⁾。一方、指導する学生の勉学と成長のため、実験を担当する大学院生の学会旅費にも使用した。日本化学会が主催する化学分野全般に関する全国的学術大会(第8回CSJ化学フェスタ)において、1000件を超える講演発表の中から、担当学生2名が優秀ポスター賞を受賞する栄に浴した^{学会発表 4,5)}。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について）

本研究では、化学とバイオの異分野融合に基づき、自然界に存在する光合成関連物質が無機材料で構成されるTiO₂/MnO₂電極の光充放電特性を改善する、極めて意義深い知見を得た。このような試みは前例が無く、他に類を見ない独創的な成果である。キャパシタが充電できる電気量は充電電圧(光起電力)に比例するため、本成果はその

性能向上に直結する極めて実用的なものであり、今後の発展性に富む。電子ペーパー等への応用に向けて、充放電容量(Na⁺吸着量)の3-5倍の増加が課題である。そのためには、(i)TiO₂の電子伝導性の向上や、(ii)MnO₂の比表面積の増大が有効である。前者については、代表研究者は既にルチル型TiO₂へのニオブ(Nb)のドーピングにより電子伝導性を1000倍以上に改善する技術と知財を有しており(H. Usui et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (2015) 6567; 特許第6364323号)、その適用により解決を図る。後者については、水熱合成技術を駆使し、多彩な形状を有するMnO₂を調製することで、比表面積増大によるNa⁺吸着量の増加を目指す。

一方で、大規模な太陽光発電システムへの適用を視野に入れ、デバイスの大型化にも取り組む。TiO₂とMnO₂は安価で資源豊富な材料であり、電解液添加剤も自然界に存在し入手容易なため、大型化に適する。試作した大面積デバイスを用い、半年間から1年間にかけての実証試験を行い、長期間の充放電性能・耐久性能を検証する。その結果を踏まえてセル構成を改良することで、5年後以降には大型発電システムへの実用が見込めると期待される。

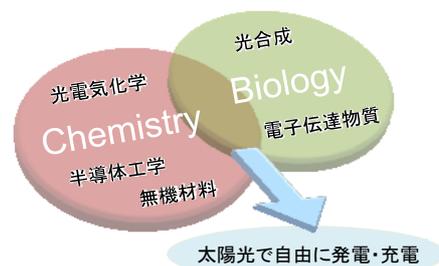


図5. 本研究の意義と今後の発展性。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

原著論文

- 1) **H. Usui**, S. Nonaka, S. Suzuki, Y. Domi, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Electronic Mater.*, (2019) *in press*. “Photosynthesis-Inspired Electrolyte Additives Enhancing Photoelectrochemical Charge–Discharge Property of TiO₂/MnO₂ Composite Electrode”
Supplementary Journal Cover に採択
- 2) **H. Usui**, Y. Domi, K. Takama, Y. Tanaka, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2** (2019) 3056. “Tantalum-Doped Titanium Oxide with Rutile Structure as a Novel Anode Material for Sodium-Ion Battery”
- 3) **H. Usui**, S. Suzuki, Y. Domi, H. Sakaguchi, *Mater. Today Energy*, **9** (2018) 229. “TiO₂/MnO₂ composite electrode enabling photoelectric conversion and energy storage as photoelectrochemical capacitor”

学会発表

- 1) **薄井洋行**, 野中聡一朗, 鈴木真, 道見康弘, 坂口裕樹, “TiO₂ と MnO₂ からなる複合電極の光電気化学キャパシタ特性”, 2019 年電気化学会第 86 回大会, 1I13.
- 2) **薄井洋行**, “次世代蓄電池用ルチル型 TiO₂ 負極材料の創製”, 岡山大学 次世代電池材料研究会. [招待講演]
- 3) 鈴木真, **薄井洋行**, 道見康弘, 坂口裕樹, “光電気化学キャパシタ用 TiO₂/MnO₂ 複合電極の創製”, 2018 年度第 3 回関西電気化学研究会, P100.
- 4) 鈴木真, **薄井洋行**, 道見康弘, 坂口裕樹, “TiO₂ と MnO₂ からなる複合電極の光電気化学キャパシタ特性”, 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, P04-108.
第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018 優秀ポスター発表賞(材料化学分野)を受賞
- 5) 田中侑里, **薄井洋行**, 道見康弘, 大谷政孝, 小廣和哉, 坂口裕樹, “毬藻形状を有する TiO₂ からなる電極のリチウム二次電池負極特性”, 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, P05-101.
第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018 優秀ポスター発表賞(材料化学分野)を受賞
- 6) 鈴木真, **薄井洋行**, 道見康弘, 坂口裕樹, “TiO₂/MnO₂ 複合電極の光電気化学キャパシタ特性”, 2018 年電気化学秋季大会, 2D01.
- 7) 田中侑里, **薄井洋行**, 道見康弘, 大谷政孝, 小廣和哉, 坂口裕樹, “毬藻形状を有する TiO₂ からなる電極の Li 吸蔵–放出特性”, 2018 年電気化学秋季大会, 2D01.