

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：56203  
研究種目：挑戦的萌芽研究  
研究期間：2013～2015  
課題番号：25600104  
研究課題名(和文)ソーラーアシストバッテリー

研究課題名(英文)Solar Assisted Battery

## 研究代表者

岡野 寛 (Okano, Hiroshi)

香川高等専門学校・一般教育科・教授

研究者番号：60342565

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)： グラファイトシートを用いて弱光時には化学電池として動作し光励起によりパワーアップするソーラーアシストバッテリーを開発する。空気電池正極のグラファイトシート中もしくは表面に酸化物半導体が分散した構造を有する。グラファイトシート中への酸化物半導体の分散方法としては、アルコキッドを利用した湿式法とスパッタ法による表面への形成が有効である。またスパッタ法では、可視光域にバンドギャップを有するNbOの作製に成功した。正極にアルミニウム、負極に銅を用い、正極表面に酸化チタンを形成した構造で光照射により約18%光電流が増加した。しかし、実用的な空気電池に適用したところ、増加率は1%に満たない結果となった。

研究成果の概要(英文)： We attempt to develop the solar assisted batteries based on metal-air batteries using graphite sheets. They are nothing more than chemical batteries if the solar do not assist. However, their power increase with increasing solar irradiation. The structures of these batteries consist of the oxide semiconductor on the graphite sheets cathode and metal anode. It was found that liquid process such as sol-gel methods and evaporation process such as sputtering were very effective for mixing semiconductor to the graphite sheets. NbO having a low band gap of 1.2eV could be obtained by controlling N<sub>2</sub> pressure at sputtering process. We found that photo current was increased by 18% with solar irradiation at the conventional battery with Al cathode and Cu anode. However, photo current was only increased by less than 1% with solar irradiation at the metal-air battery with graphite sheet for the cathode.

研究分野：無機材料化学

キーワード：光電変換 化学電池 酸化物半導体 酸化ニオブ 酸化亜鉛 グラファイトシート

### 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災に伴う原発事故により、脱原発や分散型発電に対する期待がいつそう高まってきた。脱原発以降のエネルギー源は色々と提案されているが、これまでの集中型発電は災害時のリスクが大きく、分散型に移行されていくのは周知の流れである。これまでの実績などを踏まえると分散型発電のもっとも有力な手法は、太陽光発電である。これまでにシリコン系、化合物系、有機物系などのPN接合を基本とするシステムや光触媒機能を利用したシステム等が提案されてきたが、現在一般に普及しているのはシリコン系のみである。シリコン系太陽電池は変換効率が20%近くにまで向上しているものの、単一材料のため、広波長にわたっての有効利用がなされず、それが変換効率の上限を決めている。一方、光触媒機能を利用した色素増感型湿式太陽電池は、種々の色素を用いることで広波長域での変換効率の向上が期待できるものの、耐久性の面で課題が多い

### 2. 研究の目的

天然黒鉛を原料とするグラファイトシートを用いて弱光時には化学電池として動作し光励起によりパワーアップするソーラアシストバッテリーを開発することを目的とする。グラファイトシート中にサブミクロンオーダーの酸化物半導体と金属を分散させた基板と、金属のみを分散させた基板を電極とした基本構造を持つ。粉体プロセスを利用しグラファイトシートを用いることで低コスト化を、グラファイトシートを基板とすることでフレキシブル化を、異種物質間の起電力と種々のバンドギャップの酸化物半導体を使用することで高効率化を追求する。

### 3. 研究の方法

新発想のソーラアシストバッテリーを実現するため、グラファイトシート中への各種微粒子の分散方法の最適化、分散させる酸化物半導体の材料設計、基本電池構造でのソーラアシスト効果の確認と化学電池としての特性向上、素子構造の最適化等について検討を実施し、本提案の素子が新発想の発電素子となりうるかの判断を最優先に研究を遂行する。各種微粒子の分散方法の最適化については、従来の固相法に加えて湿式法やスパッタリングなどの気相法も検討する。材料設計に関しては、従来の熱力学的に安定な相以外を気相法を用いて作製し、種々のバンドギャップを有する酸化物半導体の探索を目指す。ソーラアシスト効果については、まずは水溶液系の基本的なAl-Cu電池により検証し、その後に、グラファイトシートを用いたより実用的な金属空気電池への適用を試みる。なお、グラファイトシートに関連した技術については、研究協力者として該当分野で世界トップのシェアを持つ東洋炭素(株)の細川氏に技術協力をお願いする。

### 4. 研究成果

#### (1) 酸化物半導体等のグラファイトシート中への混入

酸化物半導体のグラファイトシート中への混入方法として、コスト的に有利な固相法より均一な混合が可能となると期待される湿式法とこれまでの研究実績のあるスッパタ法に代表される気相法について検討した。

##### 固相法

グラファイトシートは鱗状黒鉛を硫酸で酸処理し約1000で10秒間熱処理し発泡黒鉛を得て、それをロール圧延することで作製する。まずは、発泡黒鉛に酸化ニオブ、酸化銅、金属銅粉末、ポリプロピレンをそれぞれ5wt%加えてボールミルにより十分に攪拌、その後ロールプレスによりシート化した。ポリプロピレン添加のシート以外は明らかに目視で偏析が確認され、固相法での混入は困難であることが分かった。ポリプロピレン混入グラファイトシートの耐水性を評価した。図1に水への浸透時間と給水量の関係を示す。ポリプロピレン添加により吸水による質量増加は無くなり耐水性が大幅に向上することが分かった。

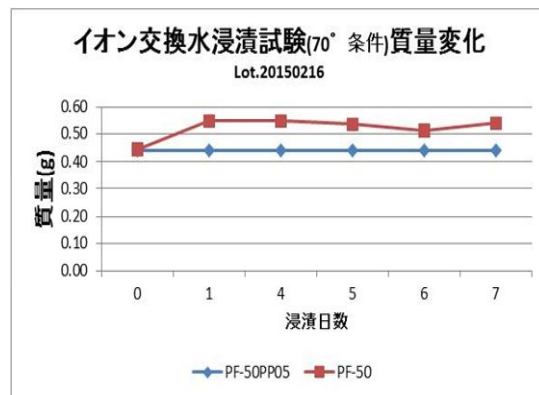


図1 ポリプロピレン混入グラファイトシートの耐水性

##### 湿式法

グラファイトシート中への酸化ニオブの均一な分散を目的に湿式法を検討した。ニオブ含有アルコキシドを鱗状黒鉛の発泡前後に黒鉛と混合し、発泡時あるいはシート後の熱処理によりグラファイトシート中へ均一な酸化ニオブを分散させることを試みた。図2に塩化ニオブを出発原料としてニオブ含有アルコキシドを作製するフローチャートを示す。アルコールとして、メタノール、エタノール、プロパノールを検討したが、メタノール以外は重合反応により粘度が高くなり、グラファイトとの混合が困難であったため、溶媒にはメタノールを用いることとした。得られたニオブ含有アルコキシドを(111)Si上にスピンコートし、乾燥、その後500で1時間熱処理することでNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相が得られることをXRDで確認した。次に酸処理後の鱗状黒鉛に種々の量のニオブ含有アルコキシドを添加し乳鉢で混合、その後発泡、ロール圧延を経てシート化した。目視では、固相法で混

入したときのような偏析は確認できなかった。図3に酸処理黒鉛へのNb仕込み量と、500 で1時間熱処理後の黒鉛シート中のNbおよびOの含有量を示す。NbおよびOの含有量はEPMAのNb L線およびO K線の強度で評価した。Nbの仕込み量はNb含有ゾル溶液の添加量を変化させることで制御した。Nb含有ゾル溶液の添加量の増加とともに、グラファイトシート中のNbとOの含有量も増加することが分かった。これらよりニオブ系酸化物半導体を、グラファイトシート中に分散させることができたと推測できる。

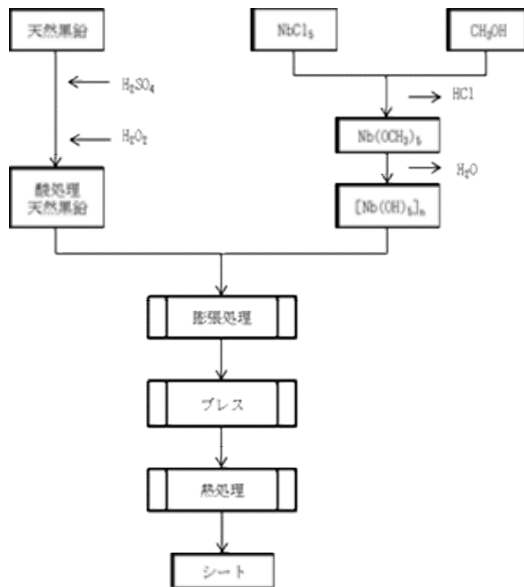


図2 プロセスチャート

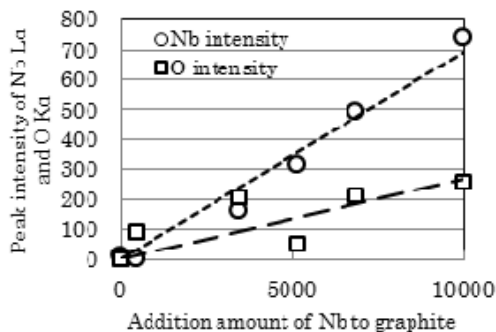


図3 酸処理黒鉛へのNb仕込み量と、500 で熱処理後の黒鉛シート中のNbおよびOの含有量

### 気相法

固相法や湿式法で作製した Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> はバンドギャップが 3.7eV と紫外域に相当する。最終的な光起電力の向上のためにより可視光域に吸収のある結晶相である NbO の生成を目的に、非平衡状態の結晶相生成が可能なスパッタ法を適用した。種々の条件でニオブ系酸化物薄膜を作製し、バンドギャップの酸素分圧依存性について評価した。不安定な2価のNbOはJ.Hulmらの報告<sup>1)</sup>では導体であることが示されているため、バンドギャップは0eVである。また4価のNbO<sub>2</sub>はT.ProslieらやS.Leeらの報告<sup>2,3)</sup>を基に0.1eVから0.5eV程

度のバンドギャップを持つことが分かっている。安定な5価のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>についてはS.Abeらの報告<sup>4)</sup>では3.4eVとあり、P.Georgeらの報告<sup>5)</sup>では3.8eVとあるためその間のバンドギャップを持つ薄膜をNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とした。図4に種々のRFパワーで作製したニオブ系酸化物薄膜の、酸素分圧とバンドギャップとの関係を示す。RFパワーに依らず酸素分圧が十分大きい範囲ではバンドギャップは3.8eVであった。バンドギャップの立ち上がりはRFパワーが小さくなるほど低酸素分圧側にシフトしていることが分かる。これは、RFパワーが小さいほど反応速度が遅く、酸素分圧が低くても十分に酸化が進んだためであると推測される。一方、低酸素分圧の領域では0.1eVから0.5eV程度のバンドギャップを有するNbO<sub>2</sub>薄膜が得られた。更に酸素分圧が低い領域ではバンドギャップを持たないこと、また酸素の含有が確認されていることからNbO薄膜が得られた。NbO相の得られる条件で、グラファイトシート上に15秒程度製膜することで、ナノレベルの島状成長が可能となる。

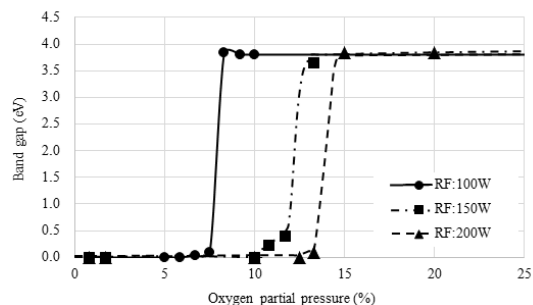


図4 酸素分圧とバンドギャップとの関係

### (2) 基本特性の確認

#### ソーラーアシスト効果

図5ソーラーアシストバッテリーの基本構造を示す。正極材料としてCuを負極材料としてAlを、電解液として塩化ナトリウム水溶液を使用した化学電池についてAl板の表面にスパッタリングなどの手法により、酸化チタンや酸化ニオブ等の酸化物半導体を塗布した基本構造によりソーラーアシスト効果を検証した。アルミニウムの負極表面にナ

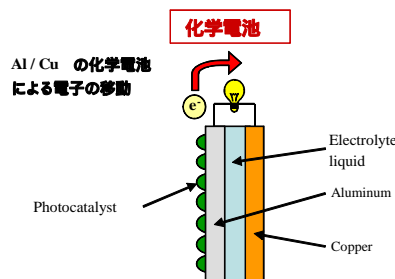


図5 ソーラーアシストバッテリーの基本構造

ノアイランド上に酸化チタンを塗布し酸化チタン側からブラックライトを照射して電圧と電流の変化を測定した。このサンプルを8個作製し、ノアイランドを体積する前後の紫外線照射に対する解放電圧(a)と短絡電流(b)の関係を図6に示す。解放電圧において、UV照射による増加分は平均で3.4%であるが、短絡電流は平均で18.0%増加しることが分かった。

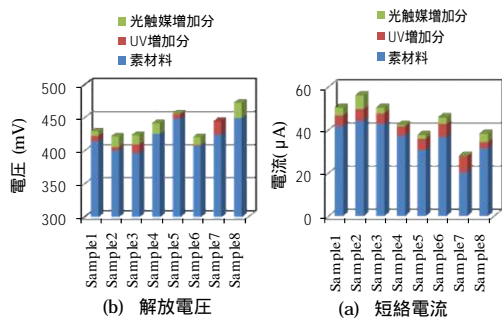


図6 作製した8個の電池に紫外線を照射した場合と、光触媒を塗布して紫外線を照射した時の増加分

### 化学電池としての特性向上

ソーラアシスト効果を検証する前に、湿式法で Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を混入したグラファイトシートを用いて化学電池としての基本特性を Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 混合前と比較して検討した。酸化ニオブ含有グラファイトシートを空気電池正極に適用した場合の特性を評価した。図7に試作したアルミニウム空気電池の構造を示す。アルミニウム箔を負極材に、電解液は食塩水としセルロース紙に浸透させ、正極はグラファイトシートとする電池構造とした。図8にアルミニウム空気電池の動作原理を示す。正極材料に Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有膨張グラファイトシートを利用しているが、正極の活物質は従来と同じ酸素である。図9に通常のグラファイトシートと Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有グラファイトシートを正極に使用した場合の放電特性を示す。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有グラファイトシートを正極に使用した場合、放電により電圧降下は微小であり、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有により電池特性が飛躍的に向上しているのがわかる。これらの結果より、グラファイトシートに酸化物を分散させた基板の応用の一例として、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有膨張グラファイトシートが金属空気電池の正極材料として非常に有効であることが分かった。

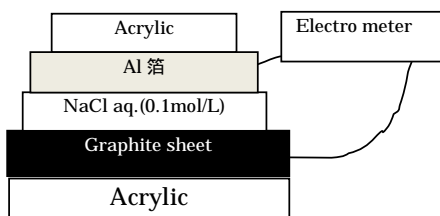


図7 アルミニウム空気電池の基本構造

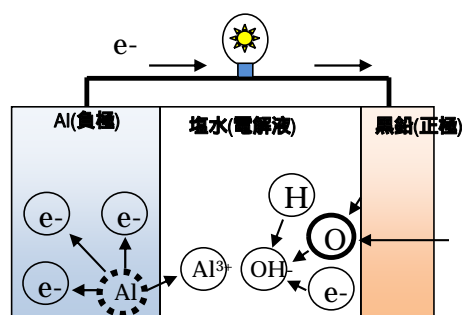


図8 アルミニウム空気電池の動作原理

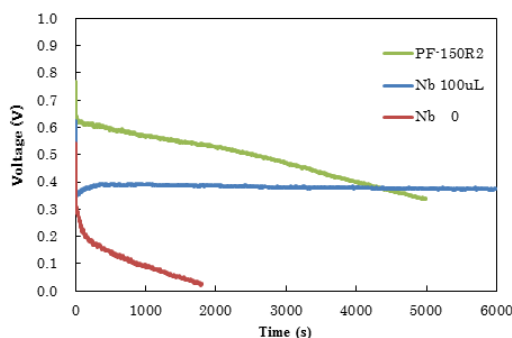


図9 通常黒鉛シート(赤)と酸化ニオブ含有黒鉛シート(青)を正極に使用した場合の放電特性(緑は他の試料)

### (3) グラファイトシートを用いたソーラアシスト効果

グラファイトシートを正極、亜鉛版を負極、電解液を塩化ナトリウム水溶液とする金属空気電池において、両極の表面に薄膜状とアイランド上の酸化ニオブを形成しソーラアシスト効果を検証した。図10にソーラアシスト効果検証実験系の概略を示す。電極への酸化ニオブの作製は反応性 RF マグネトロンスパッタ装置を用いて、製膜速度 0.17 nm/s で堆積時間 17 秒(ノアイランド)、150 秒(薄膜)の 2 通りを行った。酸化ニオブを作製した電極に光を照射することによる電力の変化量をシングルチャンネルポテンショスタットを用いて測定した。図11に酸化ニオブを蒸着することによる電池の特性の変化を測定した結果を示す。2mA の定電流放電である。酸化ニオブが付着した基板を使用の方が電圧が 0 になるまでの時間が短くなっており、製膜時間の長い場合のほうが電圧が 0 になるまでの時間が短くなっていることより、酸化ニオブ堆積によって電池容量が低下することがわかる。これは酸化ニオブ蒸着により、電池の有効面積、すなわちグラファイトシートや亜鉛板が電解液と接触する面積が減少したためだと思われる。光照射による放電特性の評価を実施した。測定時の基板の状態を図12に示す。(a)は基板を電解液に浸けた状態、(b)は基板の下端 3mm のみを電解液に浸けた状態、(c)は基板の下端 3mm のみが電解液に浸かっており、基板の下端 15mm には酸化ニオブを製膜していない状態で、それぞれの基板に光を照射し電力を測定した。



光照射時の電力の平均(光電力)と光が照射されなかった場合を仮定した際の電力の平均(暗電力)の値を図 13 に示す。励起光はブラックライト(ピーク波長 352(nm)、図中 BL)ソーラシミュレータ(ピーク波長 800(nm)、図中 SS)の 2 種類を用いた。17s, 150s はそれぞれ酸化ニオブの堆積時間が 17 秒、150 秒であることを示している。図 13 より光電力と暗電力にはほとんど差がなく、光照射による電力増幅はほとんど見られなかった。また、グラファイトシートに酸化ニオブを付着すると、電力が減少することがわかる。暗電力から光電力への増幅電力を求め、その光電力に対する割合、すなわち電力増幅率を求めた結果を図 14 に示す。図 14 より黒鉛シートに 150 秒製膜した場合が最も電力増幅効果があったが、1%にも満たないほどの小さなものであった。黒鉛側では電力が増加し、亜鉛側では電力が減少しているのがわかる。また、(a)の場合が増幅率が高く、製膜時間が長くなれば増幅率が上がることがわかる。また、ソーラシミュレータよりブラックライトの方が増幅率は大きかった。

グラファイトシートに酸化ニオブを付着させ、光励起により電力は増幅できることが分かった。しかし、増幅量はごく微量であるため、増幅率を上げることが今後の課題である。増幅率を上げる方法として、酸化ニオブと電解液の接触面積を大きくすることや酸化ニオブの作製条件の最適化により非平衡相を析出させることが考えられる。

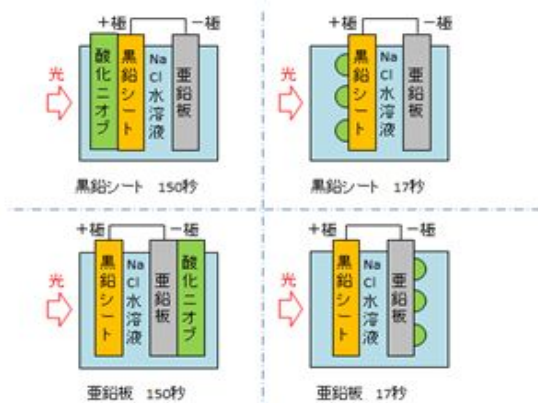


図10 ソーラアシスト効果検証実験系の概略

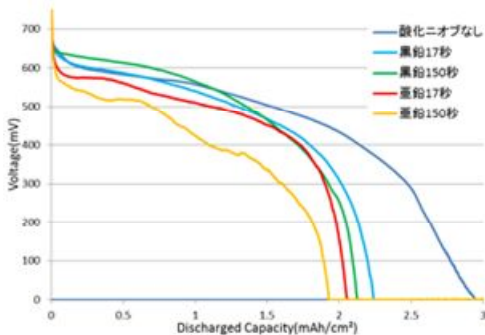


図11 酸化ニオブを蒸着することによる電池の特性の変化

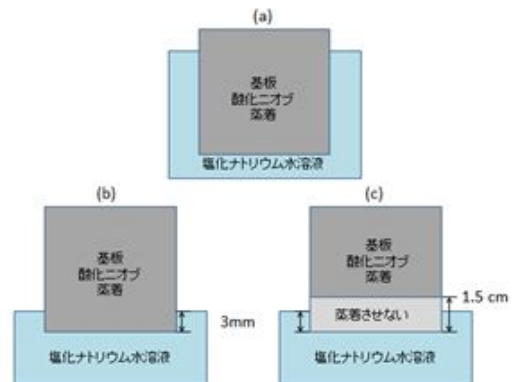


図12 (a)基板を電解液に浸けた状態(b)基板の下端3mmのみを電解液に浸けた状態(c)基板の下端3mmのみが電解液に浸かっており、基板の下端15mmには酸化ニオブを製膜していない状態

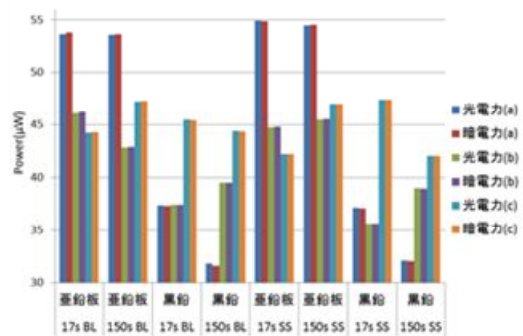


図13 光照射時の電力の平均(光電力)と光が照射されなかった場合を仮定した際の電力の平均(暗電力)の値

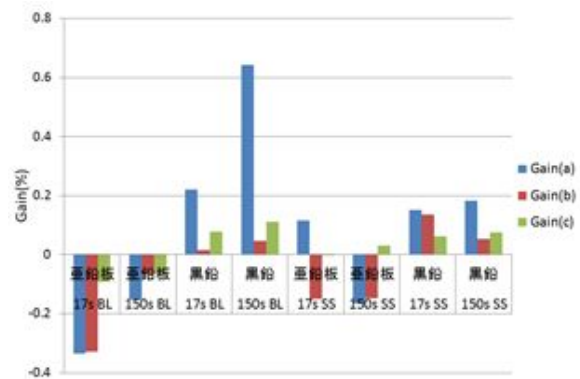


図14 各基板と光の種類による増幅率

【参考文献】

- 1) J. K. Hulm, C. K. Jones, R. A. Hein, & J. W. Gibson : Journal of Low Temperature Physics, 7(3-4), (1972), 291-307.
- 2) T. Proslie, J. F. Zasadzinski, L. Cooley, C. Antoine, J. Moore, J. Norem, M. Pellin & K. E. Gray : Appl. Phys. Letters., 92(21), (2008), 212505-10.
- 3) S. Lee, H. Yoon, I. Yoon, & B. Kim: Bull. Korean Chem. Soc., 33(3), (2012), 839.
- 4) S. Abe : Nanoscale research letters, 7(1), (2012), 1-6.

5)P. P.George, V. G.Pol, & A.Gedanken :  
Nanoscale Research Letters, 2(1), (2007) ,  
17-23.

#### 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1件)

Go Sajiki, Yasuhiko Benino, Tokuro Nanba, Hiroshi Okano, “Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of Nano-islands of Zinc and Niobium Oxides Deposited on Aluminum Thin Film by RF Magnetron Reactive Sputtering” Materials Sciences and Applications, 2015, 6, 292-309

[学会発表](計10件)

岡野寛, 平川巨紀, 福岡蓮己, 村川星斗, 栗原健太, 三崎伸也, 細川敏弘, 幸哲也: “天然膨張黒鉛シートを正極とした金属空気電池の作製とエネルギー教育への利用”, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 21aP2-1~52, 2016年3月

岡野寛, 平川巨紀, 福岡蓮己, 三崎伸也, 細川敏弘, 幸哲也: “天然膨張黒鉛シートを正極とした金属空気電池の作製とエネルギー教育への利用”, 第75回応用物理学会学術講演会, 15aPA1-14, 2015年9月

黒崎朋史, 岡野寛, 幸哲也, 三崎伸也, 細川敏弘: “酸化ニオブ含有黒鉛シートの作製と特性評価”, 第41回炭素材料学会年会, P29, 2014年12月

岡野寛: “天然膨張黒鉛シートを用いた金属空気電池の開発”, 高専-技科大新技術説明会(エネルギー), p21-24, 2014年12月

鶴岡拓郎, 岡野寛, 幸哲也, 三崎伸也, 細川敏弘: “空気電池正極としての天然膨張黒鉛シートの評価”, 第73回応用物理学会学術講演会, 18aPB3-4, 2014年9月

與田将士, 鶴岡拓郎, 棧敷剛, 岡野寛: “RFマグネトロンスパッタ法で作製したニオブ系酸化物薄膜の組成評価”, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 17p-PG2-16, 2014年3月

棧敷剛, 紅野安彦, 難波徳郎, 岡野寛: “反応性RFマグネトロンスパッタ装置を用いてアルミ薄膜上に堆積させた酸化亜鉛・酸化ニオブナノアイランドの電気化学的特性”, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 17p-PG2-15, 2014年3月

與田将士, 棧敷剛, 岡野寛: “反応性RFマグネトロンスパッタ法におけるNbO<sub>x</sub>薄膜作製時の酸素分圧依存性”, 2013年真空・表面科学合同講演会, 26P060, 2013年11月

棧敷剛, 紅野安彦, 難波徳郎, 岡野寛: “分子軌道計算と光電子分光によるアモルファスNbO<sub>x</sub>の短距離構造の検討”, 第73回応用物理学会学術講演会, 19aP3-2, 2013年9月

與田将士, 棧敷剛, 岡野寛, 幸哲也, 三崎伸也, 細川敏弘: “膨張黒鉛シートを正極と

する空気金属電池の検討”, 第40回炭素材料学会年会, PI04, 2012年12月

[産業財産権]

出願状況(計3件)

名称: 空気電池用正極及びこの正極を用いた空気電池

発明者: 岡野寛, 與田将士, 鶴岡拓郎, 細川敏弘, 三崎伸也

権利者: 国立高等専門学校機構, 東洋炭素株式会社特許

種類: 特許

番号: 特願第2014-176007号

出願年月日: 平成27年11月25日

国内外の別: 国内

名称: 空気電池正極、及びこの正極を用いた空気電池、及び該正極の製造方法

発明者: 岡野寛, 鶴岡拓郎, 黒崎朋史, 細川敏弘, 三崎伸也

権利者: 国立高等専門学校機構, 東洋炭素株式会社

種類: 特許

番号: 特願第2014-245576号

出願年月日: 平成26年12月4日

国内外の別: 国内

名称: 空気電池用正極及びこの正極を用いた空気電池

発明者: 岡野寛, 與田将士, 細川敏弘, 三崎伸也

権利者: 国立高等専門学校機構, 東洋炭素株式会社

種類: 特許平成25年11月25日

番号: 特願第2012-242816号

出願年月日:

国内外の別: PCT出願

取得状況(計1件)

名称: 光電変換素子及びその製造方法

発明者: 岡野寛, 棧敷剛, 矢野雅弥, 幸哲也, 細川敏弘, 伊藤正之

権利者: 国立高等専門学校機構, 東洋炭素株式会社

種類: 特許

番号: 特許第5837405号

取得年月日: 平成27年11月13日

国内外の別: 国内

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

岡野寛 (Hiroshi Okano) 香川高等専門学校 一般教育科 教授

研究者番号: 60342565

(2)研究協力者

細川敏弘 (Toshihiro Hosokawa) 東洋炭素株式会社