

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13808

研究課題名（和文）振動駆動型電気化学リアクターの原理構築と実証試験

研究課題名（英文）Development of vibration-driven electrochemical reactor based on vibration energy harvester system

研究代表者

田中 優実（YUMI, TANAKA）

東京理科大学・工学部工業化学科・准教授

研究者番号：00436619

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、「静電式振動発電機」の作動原理を利用して低周波振動から直接化学エネルギーを取り出すことを可能とする「振動駆動型電気化学リアクター」の提案を目指した。結果、 ± 4.0 kV超の表面電位を有するオキシ水酸アパタイト（OHA）系エレクトレットによる「エレクトレット/空気層（0.1～1 mm）/電極」ユニットにおいて、電極内に理論値の50～90%に相当する電荷が誘起されることを明らかにした。一方で、最終目標であった水電解反応を十分に誘起し得るリアクターユニットの試作には至らなかったことから、振動駆動型電気化学リアクターの提案に向けて、今後も継続的に検討を進める予定である。

研究成果の概要（英文）：This study was designed to develop a new concept for vibration-driven electrochemical reactor based on a vibration energy harvester system. In the “vibration harvester unit” using an oxyhydroxyapatite (OHA) electret with the surface potential of ± 4.0 kV, static induction successfully occurred in the opposite electrode; the amount of the induced charge was 50～90% of the theoretical value. The prototype of the “reactor unit”, which enables the redox reaction based on the internal discharge of the induced charge, is under construction.

研究分野：固体化学

キーワード：セラミックス エレクトレット 振動発電 アパタイト

1. 研究開始当初の背景
(1) 波力利用技術の現状

島国である日本を取り囲む海洋では、さざ波、波浪、潮汐など多量の波が発生している。このうち波力発電の主たる動力源となりうる波浪(周波数 $10^{-2} \sim 1$ Hz) を例にとると、国内沿岸の海岸線 1 m あたり、平均的に 7 kW (日本全周で約 3600 万 kW) ものエネルギーに相当すると試算されている。波力は現時点でこそ「新エネルギー」には加えられず、エネルギー変換技術の開発が遅れてはいるものの、エネルギー密度が太陽光の 20~30 倍、風力の約 5 倍に相当するとされるその潜在力の大きさから、第三世代の持続可能エネルギーとして注目されている。ではなぜ、火力、水力、原子力発電において長年培われてきた、実用性の高い電磁誘導式発電技術をもってして、未だ波力が「第三世代」のエネルギー源に甘んじているのか。その主要因は、波浪の不安定性および送電設備の高コスト化にあるとされている。すなわち、波力をエネルギー源として有効に活用してゆくためには、波浪の不安定性に適合する貯蓄性の高い新たなエネルギー変換方式を提案することが肝要なのである。ここで我々は、「静電式振動発電機」の作動原理を利用することで、波浪に類する低周波振動から直接化学エネルギーを取り出すことを可能とするような「振動駆動型電気化学リアクター」を提案できないかと考えた。

(2) 静電式振動発電機とエレクトレット

静電式振動発電機とは、永続的に静電場を提供し得る物質である「エレクトレット」と対向電極を基本構成とする自立型発電機である。エレクトレットの直近に配された電極内で生じる静電誘導現象により振動が電流に変換され(図1)、低周波振動から効率よく電力が取り出せることに加え、出力電圧が高く、システム構成が単純であるため小型化が容易といった特長がある。また、発電に際して素子と電極を接触させる必要がないため、圧電方式と比較して破壊の懸念が少ないことも利点のひとつである。これらの特徴により、現在は主に、歩行や乗物の移動時などに発生する、周波数 $1 \sim 10^2$ Hz、振幅数 mm 程度の「環境振動」をターゲットとした小型デバイス(サイズ: mm~cm オーダー、出力: 数十 μ W) への応用が期待されている。

一方我々は、上述の静電式振動発電機の作動原理に基づいた「振動駆動型電気化学リアクター」として、図2のような構成を考えた。すなわち、対向する帯電/非帯電パターンングエレクトレットから成る「振動発電ユニット」の内側に、電極/酸化還元種/電極から成る「リアクターユニット」を配置することで、静電誘導により電極内で分離した電荷を内部放電させ、酸化還元反応に至らしめるシステムである。(交流を全て反応に使用すると酸化・還元生成物の分離が困難となるため、ここでは、交流の一方を直流電力として、他方を化学種として回収することを想定した。) このシステムを実現するためにまず重要となるのが、波浪のもつ大きなエネルギー密度を生かせる程の静電誘導を誘起す

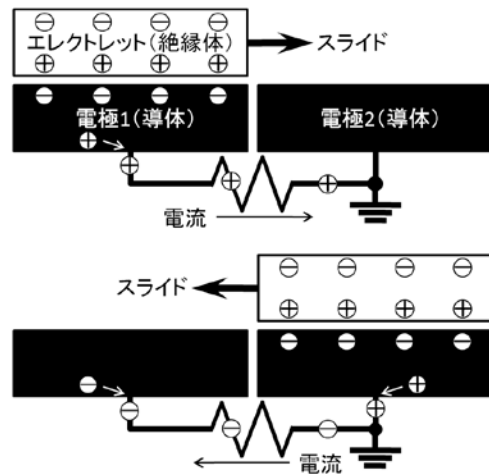


図1 静電式振動発電機の原理

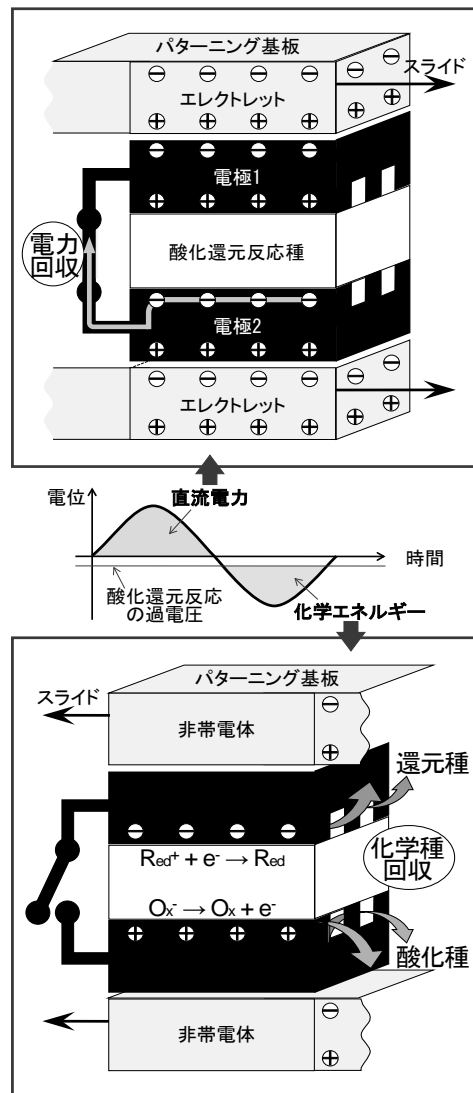


図2 「振動駆動型電気化学リアクター」セルの基本構成(案)

ることが可能で、かつ、形状安定性(電極とのギャップ保持性)に優れた大面積のパターンングエレクトレットを開発することである。現在試作が進んでいる静電式振動発電用の発電素子には主に、コロナ放電処理によって荷電

されたポリマー薄膜エレクトレットが用いられている。しかし、このようなポリマーエレクトレット膜は表面電荷の高密度化が難しく、安定に保持し得る表面電位は1 kV程度が限界であり、また、その帯電寿命は（帯電緩和や分解物の表面付着により）10年程度と試算されている。さらに、形状安定性を担保しつつ大面積化することが困難であることを考えると、メンテナンスフリーを理想とする大型システムへの適用は難しい。この点、一部のセラミックはポリマーと比較して、発熱を伴うような過酷な帯電処理にも耐性があり、表面電荷の高密度化（安定で高い表面電位の付与）に有利であることに加えて、形状安定性、分解・劣化耐性にも優れている。実際我々はこれまでに、水酸アパタイト（HA； $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）のOHサイトに欠陥を導入したオキシ水酸アパタイト（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{O}, \text{空孔})_2$ 、以降 OHA と表記）セラミックを基材とし、これを数 kV の直流電界下、200~300°Cで数時間分極処理した後に電界下で室温まで冷却する手法により、±3 kV に至る表面電位を安定に保持するエレクトレットの開発に成功している^{2,3)}。

2. 研究の目的

以上のような背景に基づき、本研究では、「振動駆動型電気化学リアクター」の開発を視野に入れ、OHA セラミックエレクトレット素子の設計指針の確立に主眼を置きつつ、その基本構成を提案するとともに、実証試験につなげることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、目的の達成に向けた4段階の研究開発ステージを設定した。以降、各ステージにおける研究方法について説明する。

(1) ステージ A：OHA エレクトレットの高性能化に向けた検討

背景で述べたとおり、我々はこれまでに、OHA セラミックを基材とすることで±3 kV を超える表面電位を安定に保持するエレクトレットの作製が可能であることを報告してきた^{2,3)}。OHA セラミックのエレクトレット化が可能なのは、加熱下の直流電界印加によって OHA に内在する電荷担体（キャリア）が分極あるいは拡散し、おそらく結晶粒単位で双極子を形成、さらに冷却過程においてこの状態が凍結されるためである。しかし、本研究の開始時点においては、基材の形態や分極処理条件とエレクトレット性能との相関に関する系統評価には至っておらず、分極・帯電メカニズムの詳細については不明な点も多かった。このため本ステージでは、「振動駆動型電気化学リアクター」への展開を指向した OHA エレクトレットの材料設計指針およびプロセッシング技術の確立に向けて、OHA セラミックの粒径、分極処理時の温度、電界強度、電界印加時間が OHA の分極・帯電状態に及ぼす影響について検討した。実験手順は以下のとおりである。

市販の HA 粉末をディスク状に成形し、1250~1400°Cで2時間、大気下で焼結処理すること

で OHA のセラミックディスク ($D=10 \text{ mm}$, $T=1.1 \text{ mm}$) を作製し、さらにディスクの両面を均一に研磨することによって、厚みが1.0 mmとなるよう調整した。得られた試料は金電極をスパッタ製膜した後、100~600°Cで10~80 kVcm^{-1} の直流電界を10 min~24 h 印加した後、電界下で放冷することで分極処理した。試料のキャラクタリゼーションは XRD、IR および交流インピーダンス測定によって行い、分極処理後の試料における電荷蓄積状態は熱刺激脱分極電流 (TSDC) 測定により評価した。また表面電位は、金電極を研磨除去して純水洗浄し、さらに100°Cで90 min 乾燥処理した試料を用いて、乾燥空気を満たしたグローブボックス内で行ったケルビンプローブ式の表面電位測定結果に基づいて評価した。

(2) ステージ B：帯電パターン形成技術の検討

低周波振動から高密度な誘導電荷を生み出すことを可能とする「振動発電ユニット」を実現するためには、エレクトレット上に帯電/非帯電（または正帯電/負帯電）パターンを形成するための技術を確立しなければならない。そこで本ステージでは、① OHA エレクトレットへの溝加工（深さ方向における電位差を利用したパターンニング）、② OHA エレクトレットの部分導体遮蔽および③ 正/負帯電 OHA エレクトレットの交互配列という3つのモデルパターンについて、理論計算と実験の両面から、エレクトレット上の空間における電場形成状態について検討した。実験手順は以下のとおりである。

市販の HA 粉末をディスク状に成形し、大気下において1400°Cで2h 焼結処理した後、表面を研磨することによって OHA のセラミックディスク ($D=14 \text{ mm}$, $T=1.0 \text{ mm}$) を作製した。得られた試料について、次の①~③の手法により帯電パターンの付与を試みた。

① OHA を分極処理して電極を研磨除去した後、陽極処理面上に2 mm 間隔で溝（幅2 mm、深さ0.5 mm）を形成した。

② OHA の表面に①と同様の溝を形成した後、金ペーストを一様に塗布・焼き付けて分極処理した。さらに、得られたエレクトレットの陽極処理表面を、溝部の金電極のみが残るように研磨した。

③ OHA を分極処理して電極を除去した後、幅2 mm に切断し、陽極処理面と陰極処理面を交互に配列させた。

この際、分極処理はいずれも、金電極を用いて、200°C、80 kVcm^{-1} 、1 h の条件で行った。また、得られた各試料について表面電位の分布を測定し、静電場解析ソフト (ElecNet、(株)アドバンストテクノロジー) を利用して理論的に算出した値と比較した。

(3) ステージ C：OHA エレクトレット/電極系の出力評価

本ステージにおいては、「振動発電ユニット」を模した OHA エレクトレット/空気層/電極系を構築し、実際に電極内に誘導される電荷量を評価した。実験手順は以下のとおりである。1400°C、2 h の焼結処理を経て作製した OHA セラミックディスク ($D=10 \text{ mm}$, $T=1.0 \text{ mm}$)

に金電極をスパッタ製膜して 200°C 、 80 kV cm^{-1} 、 1 h の条件で分極処理した後、陰極処理側の電極のみを研磨除去して洗浄、 100°C で 90 min 乾燥処理した。得られた OHA エレクトレットは、電極除去面が上になるよう、アースに繋いだ導体プレート上に設置した。さらに、エレクトレットの上方 $0.1\sim 1\text{ mm}$ の位置に、クーロンメータに接続した対向電極を配置することで、この電極内に空気層を介して静電誘導される電荷量を計測した。

(4) ステージ D : 振動駆動型電気化学リアクターの試作

本ステージでは、実際に「振動発電ユニット」と「リアクターユニット」から成る「振動駆動型電気化学リアクター」を設計・試作し、制御された静電場空間のもと、周波数 $10^{-2}\sim 1\text{ Hz}$ 、振幅 $1\sim 10\text{ mm}$ 程度の強制振動下における実証試験を実施することを目標とした。(設計段階に時間を要し、本研究課題の実施期間内において試作には至らなかった。)

4. 研究成果

(1) ステージ A : OHA エレクトレットの高性能化に向けた検討

HA 粉末を $1250\sim 1400^{\circ}\text{C}$ で焼結処理することで得られたセラミック試料について XRD および IR 測定を行い、水酸アパタイトの基本構造を有する OHA の単一相であることを確認した。また、研磨後や分極処理後の試料の XRD パターンと IR スペクトルには、処理前と比較して明らかな差異は認められなかった。

図 3 は、焼結温度の異なる OHA セラミック基材 ($D=10\text{ mm}$ 、 $T=1.0\text{ mm}$) を用いて、 200°C 、 80 kVcm^{-1} 、 1 h の条件で作製したエレクトレット試料の表面電位 V_{sur} と蓄積電荷量 Q を平均粒径 D_{g-av} に対してプロットしたものである。 D_{g-av} の増大に伴って V_{sur} と Q が共に増大する傾向を示していることがわかる。これは、OHA に内在するキャリアが分極処理時の電界に呼応して拡散する際、抵抗の大きい粒界が障壁となって結晶粒単位の大極子形成に至っている、すなわち、Maxwell-Wagner 型の分極が形成されているためであると考えられた²⁻³⁾。

図 4 は、 $D_{g-av}\approx 12\text{ }\mu\text{m}$ (焼結温度= 1400°C) のエレクトレット試料 (200°C 、 80 kVcm^{-1} 、 1 h) の TSDC 曲線である。デバイ緩和モデルを想定した理論式²⁻³⁾に基づいてピーク分離を行ったところ、分極緩和の活性化エネルギーが $0.3\sim 1.3\text{ eV}$ であるような 4 つの緩和過程が含まれていることが示された。この結果を OHA モデルに対する第一原理分子動力学シミュレーションの結果と対比させたところ、OHA セラミックス内部における分極形成には、 c 軸沿いに一次元配列した OH⁻イオンサイトにおける H⁺の局所回転 ($\text{OH} \rightleftharpoons \text{HO}$) や欠陥を介した H⁺ホッピング ($\text{OH}\cdots\text{O}^{\text{H}} \rightleftharpoons \text{O}^{\text{H}}\cdots\text{HO}$)、 O^2 ホッピング ($\text{O}^{\text{H}}\cdots\text{V}^{\text{OH}} \rightleftharpoons \text{V}^{\text{OH}}\cdots\text{O}^{\text{H}}$)、OH⁻ホッピング ($\text{O}^{\text{H}}\cdots\text{V}^{\text{OH}} \rightleftharpoons \text{V}^{\text{OH}}\cdots\text{O}^{\text{H}}$) など、複数のキャリア種による局所分極や拡散過程が関与していることが示された。

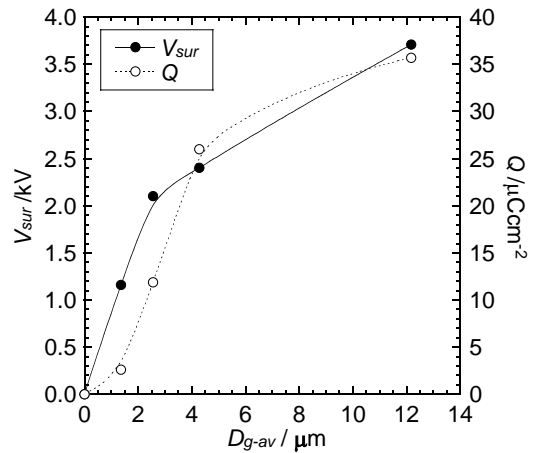


図 3 OHA エレクトレットの平均粒径 D_{g-av} と表面電位 V_{sur} および蓄積電荷量 Q の関係
分極処理: 200°C 、 80 kVcm^{-1} 、 1 h

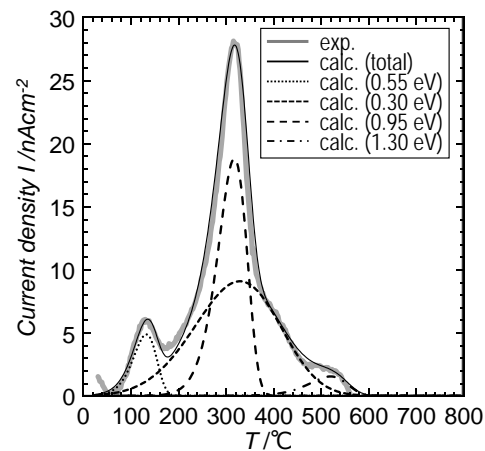


図 4 OHA エレクトレットの TSDC 曲線
灰: 実測値、黒: フィッティング結果
分極処理: 200°C 、 80 kVcm^{-1} 、 1 h

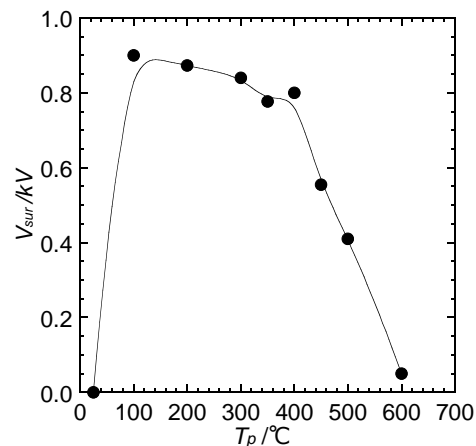


図 5 OHA エレクトレットの分極処理温度 T_p (10 kVcm^{-1} 、 1 h) と表面電位 V_{sur} の関係

図 5 は、 $D=10\text{ mm}$ 、 $T=1.0\text{ mm}$ 、 $D_{g-av}\approx 12\text{ }\mu\text{m}$ の OHA ディスクについて、分極処理時の電界強度と処理時間をそれぞれ 10 kVcm^{-1} 、 1 h に固定し、処理温度 T_p を室温 $\sim 600^{\circ}\text{C}$ に変化させた場合における表面電位 V_{sur} の変化である。室温で処理した場合には V_{sur} が発現しなかったのに対し、 100°C で処理した場合、 V_{sur} は印加電圧 (1 kV)

に近い約 0.9 kV を示し、さらに、400°C までの処理において 0.8~0.9 kV の値を維持した後、400~600°C にかけて急激に低下、600°C ではほぼ 0 V になるという傾向を示した。前述のとおり、OHA セラミックの分極形成には、複数のキャリアによる局所分極・拡散過程が関与しているものと考えられる。おそらく、室温ではこれらの素過程が活性化されずに表面電荷の蓄積に至らず、一方 400°C 以上においては、キャリアの長距離拡散に基づいて電極界面での電荷移動反応が進行したために表面電位が減少したものと考えられた。図 6 は、 $D=10$ mm、 $T=1.0$ mm、 $D_{g-av}=12$ μ m の OHA ディスクについて、分極温度と時間をそれぞれ 200°C、1 h とし、電界強度 E_{ap} を 10~80 kVcm⁻¹ (印加電圧 $V_{ap}=1\sim 8$ kV) の範囲で変化させた場合における、 V_{ap} に対する表面電位 (V_{sur}) と V_{sur}/V_{ap} の変化である。 V_{sur} は V_{ap} の増大に伴って向上する一方、 V_{sur}/V_{ap} については直線的に減少することが分かった。 V_{ap} と V_{sur}/V_{ap} の間の負の相関には、電荷移動反応が影響しているものと考えている。一方、分極温度を 200°C、電界強度を 80 kVcm⁻¹ として処理時間を 10 min~24 h で変化させた場合には、表面電位 V_{sur} に有意な差がみられなかった (10 min の処理でも ± 4 kV に近い V_{sur} を発現した) もの、TSDC 曲線の解析結果より、処理時間が V_{sur} の発現に寄与する主たるキャリアの種類とその安定性に影響を与えていることが示唆された。

(2) ステージ B : 帯電パターン形成技術の検討

図 7 は、「研究方法」で示した①~③の帯電パターンニング処理によって OHA セラミックに形成される表面電位分布 (線分布) を、エレクトレットから垂直方向に Δg 離れた位置 (0.1、0.5、1.0 および 1.5 mm) においてそれぞれ計算的に求めた結果である。計算に際して、分極処理時に金電極が被覆されていた試料面における電極除去後の表面電位を ± 4 kV と規定し、また、①の処理において陽極処理面上に形成した溝の底部における表面電位を (先行研究における実験値に基づいて) 2 kV と規定した。図 7 より、①~③のいずれの処理においても帯電パターンは形成されるものの、最大電位と最小電位の差 (ΔV_{sur}) を大きくとるためには、溝の形成や導体遮蔽では不十分であることが示された。各処理において見積もられた ΔV_{sur} の最大値 ($\Delta g=0.1$ mm) は、①において約 1.3 kV、②において 3.0 kV であり、③においては約 7.5 kV であった。図 8 は、実際に①~③の処理を施した OHA セラミックに対して、 $\Delta g=0.5$ mm において表面電位分布を測定した結果である。 ΔV_{sur} は、①において約 0.2 kV、②で約 1.0 kV、③で約 3.2 kV と見積もられ、特に③の手法において、効果的な帯電パターンを形成し得ることが実験的に示された。なお、各処理における ΔV_{sur} の実測値はいずれも、 Δg を 1.0 mm とした場合の計算値 (乾燥空気下での測定を想定) に近い値であった。おそらく湿度の影響などにより、実測環境における電気力線の歪曲が計算環境における想定よりも大きく現れたものと考えられる。

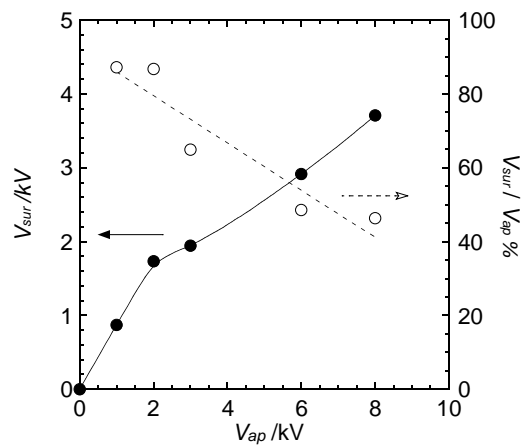


図 6 OHA エレクトレットの印加電圧 V_{ap} と表面電位 V_{sur} および V_{sur}/V_{ap} の関係
分極処理 : 200°C、10~80 kVcm⁻¹、1 h

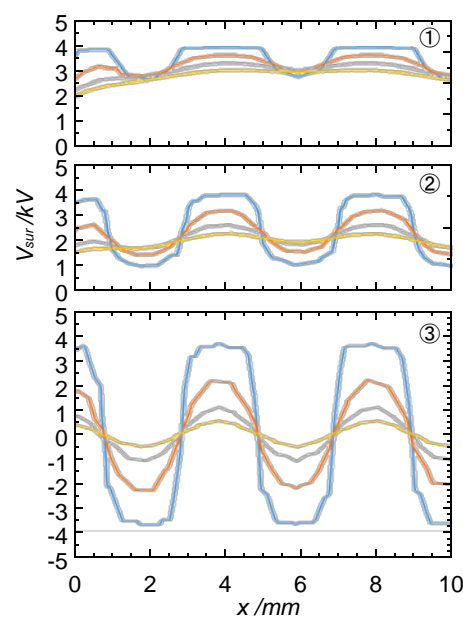


図 7 帯電パターンニング処理後の OHA セラミックにおける表面電位分布 (シミュレーション)

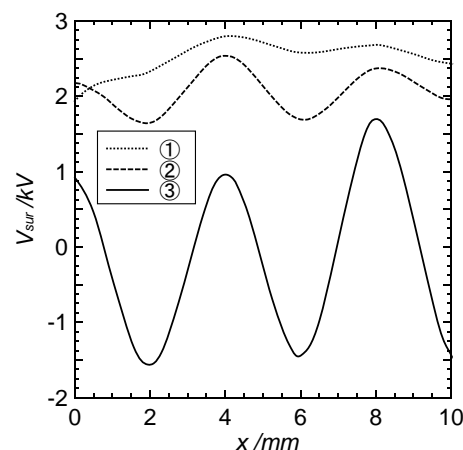


図 8 帯電パターンニング処理後の OHA セラミックにおける表面電位分布 (実測値)

(3) ステージ C : OHA エレクトレット/電極系の出力評価

図 9 は、表面電位 V_{sur} が約 3.0 kV となるよう

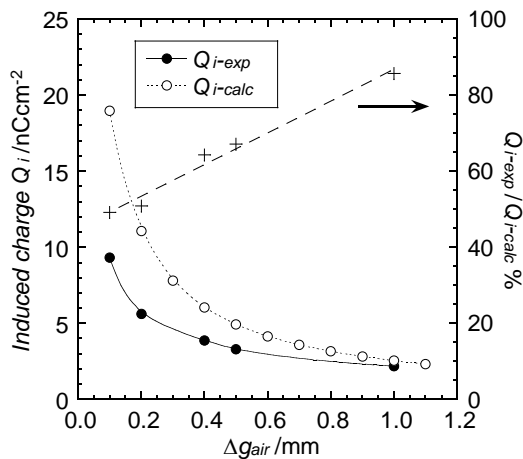


図9 OHA エレクトレット/空気層/電極系における空気層の厚み Δg_{air} と静電誘導電荷量 (実験値: Q_{i-exp} 、計算値: Q_{i-calc}) および Q_{i-exp}/Q_{i-calc} の関係 ($V_{sur}=3.0 \text{ kV}$)

に作製した OHA エレクトレットを対象に、エレクトレット/空気層/電極系において電極内に誘導された電荷量を測定し (Q_{i-exp})、空気層の厚み Δg_{air} (エレクトレットと対向電極のギャップサイズ) に対してプロットしたものである。 Q_{i-exp} は Δg_{air} の減少とともに指数関数的に増大する傾向を示しており、結果的に、エレクトレットと電極を 1 回対向させるたびに、 $\Delta g_{air}=0.5 \text{ mm}$ であれば 3.3 nCcm^{-2} 、 $\Delta g_{air}=0.1 \text{ mm}$ であれば 9.5 nCcm^{-2} の電荷を電極内に誘導させることが可能であることが実験的に示された。なお、実験と同様のモデルを用いて計算的に求めた誘導電荷量の理論値 (Q_{i-calc}) に対する実験値の割合 (Q_{i-exp}/Q_{i-calc}) は Δg_{air} の減少とともに減少し、 $\Delta g_{air}=0.5 \text{ mm}$ であれば約 70% ($V_{sur}=2.0 \text{ kV}$ における Q_{i-calc} に相当)、 $\Delta g_{air}=0.1 \text{ mm}$ であれば約 50% ($V_{sur}=1.5 \text{ kV}$ における Q_{i-calc} に相当) であった。 Q_{i-exp}/Q_{i-calc} が低下する原因の究明は今後の課題である。

<引用文献>

- ① H. Okamoto et al., Int. J. Energy Res., 33, 2009, 1180-90
- ② Y. Tanaka, et al., J. Appl. Phys. 107, 2010, 014107.1-10
- ③ 田中優実、NTS、環境発電ハンドブック第 3 章、2011、47-65

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 田中優実、エレクトレットを利用した振動発電、理大科学フォーラム、査読無、33(7)、2106、24-29

[学会発表] (計 8 件)

- ① 長谷川柊太、田中優実、オキシ水酸アパタイトラミックスの分極・帯電状態に及ぼす分極処理時間の影響、日本セラミックス協会 2017 年会、2017.3.17-19、東京都千代田区
- ② 田中優実、エナジーハーベスティングへ

の展開に向けたエレクトレット素子の開発、静電気放電基礎研究委員会および電子デバイス委員会、2016.12.26、東京都小平市 (依頼講演)

- ③ 田中優実、「固体アイオニクス」に基づくセラミックス材料の機能と応用、信州大学 X-Breed セミナー、2016.11.7、長野県上田市 (依頼講演)
- ④ 田中優実、バイオセラミックスの新たな可能性～燃料電池から振動発電まで～、TUS フォーラム 2016、2016.10.31、東京都千代田区 (依頼講演)
- ⑤ 田中優実、イオン伝導体における蓄積電荷の制御とその評価、電子情報通信学会 2016 年ソサイエティ大会、2016.9.20、北海道札幌市 (依頼講演)
- ⑥ 袴田健斗、中川真稀人、田中優実、水酸アパタイトセラミックスの分極形成に及ぼす OH-欠陥の影響、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016.9.7-9、広島県東広島市
- ⑦ 吉田夏弥、重本洋平、好野則夫、田中優実、オキシ水酸アパタイトエレクトレットの帯電状態および劣化挙動に及ぼす表面改質効果、電気化学会第 83 回大会、2016.3.29-31、大阪府吹田市
- ⑧ 松川和司、田中優実、一価カチオンをドーピングしたオキシ水酸アパタイトのエレクトレット特性、第 54 回セラミックス基礎科学討論会、2016.1.7-8、佐賀県佐賀市

[図書] (計 1 件)

- ① 田中優実、シーエムシー出版、新材料・新素材シリーズ熱刺激電流を用いた材料・デバイス開発の最前線、8 章 2 イオン伝導性セラミックス材料のイオン分極の TSC、2016、150-172

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 優実 (TANAKA, Yumi)
東京理科大学・工学部工業化学科・准教授
研究者番号: 00436619

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

糸賀 千瑛 (ITOGA, Chiaki)
袴田 健斗 (HAKAMATA, Kento)
長谷川 柊太 (HASEGAWA, Shuta)
松川 和司 (Matsukawa, Kazushi)
吉田 夏弥 (YOSHIDA, Natsuya)