

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「微小エネルギーを利用した
革新的な環境発電技術の創出」
研究課題「超薄膜材料を用いた電解液流体
発電技術の創出」

研究終了報告書

研究期間 2016年10月～2020年3月

研究代表者：大野 雄高
（名古屋大学
未来材料・システム研究所 教授）

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、原子レベルで薄い導電性超薄膜を用いて、電解液流体から電気エネルギーを取り出す新規フレキシブル流体発電デバイスを創出することを目標とし、シミュレーションと実験の両面からの発電現象の背後にある物理の理解を進め、薄膜材料・プロセス技術の開発を通じて高出力化を実現し、本発電技術の基盤技術の構築を行うことを目的とした。

本研究期間の前半は、本発電現象の背景にある物理を実験とシミュレーションの両面から明らかにし、発電技術の基盤となる学理を構築することに重点を置いて研究を進めた。その結果、連続的流体による発電現象の機構として、流動電位による起電力と電極における電子交換による電流の発生で説明できることを明らかにした。この結果に基づき、基板のゼータ電位や電極の電子交換速度の向上が重要な指針として挙げられた。電極としては有効表面積が大きく電子交換速度の高い CNT 薄膜材料が優れていること、さらに電気化学的に表面修飾を施すことにより、大幅に電子交換速度の向上ができることを実証した。

一方で、連続流体に代えて、液滴状の流体を用いることにより高い出力電圧が得られ、本研究では、液滴流体発電に主眼を置いて、その機構の解明とモデル化に加え、それに基づく高出力化材料の創出を進めた。発電機構については、CNT と電解液液滴の接触による電気二重層の形成とそれによるチャンネル内のポテンシャル変調、および液滴の移動に伴うキャリアの移動で説明が可能であった。等価回路モデルを構築するとともに、その解析から、高出力化のためにはシャント電流の低減と電気二重層密度の増加が重要なパラメータとして挙げられた。なお、電気二重層の形成については第一原理計算から理解を進め、大気中の酸素の存在が重要な役割を果たしていることが示唆された。シャント電流の低減については、高抵抗な半導体超薄膜材料の開発によって達成した。具体的には、主たる共同研究者(片浦グループ)は半導体 CNT の分離抽出技術の高度化を行い、小直径(1.0nm)の半導体 CNT の分離抽出に成功し、これを用いることにより、未分離 CNT と比べて 300 倍以上の発電出力を得た。CNT 薄膜のスケラビリティを生かし、スプレーコート法により 15cm x 15cm の発電シートを作製したところ、1.2 μ W の発電出力を得ることに成功し、本発電技術により μ W 級の発電が可能であることを実証した。さらに、九州大学の吾郷研究室と共同で、半導体二次元材料である単層 MoS₂ の大面積成長技術を開発し、これにより液滴発電において 7 V を超える開放電圧を得ることに成功した。この出力電圧は、昇圧回路を用いずとも各種電子デバイスの動作が可能な電圧である。

後半では、本流体発電技術の応用可能性を示すため、主に自己給電型無線センシングシステムの構築に取り組んだ。液滴発電は原理的にパルス電圧を出力するものであり、センサ等の駆動には直流化する必要があった。本研究では、連続流から連続的な液滴を生成することによって、液滴発電において擬似的な直流発電を実現した。8 個のトランジスタで実現される超低消費電力のセンシング・無線送信システムを考案し、流体から発電しながら、流体の流量や温度を計測し、無線で送信することに成功した。本流体発電技術を用いて自己給電型センサを初めて実現した成果である。さらに、柔軟性をもつ自己給電型センサデバイスの実現を目指して、片浦先生グループの実現した高純度半導体 CNT による薄膜トランジスタを作製するとともに、精密ドーピング技術を開発し、0.5 V の低電圧で動作可能なフレキシブル CMOS デバイスを実現した。

本研究では、例えば工場排水等の流体の存在する環境において、その流体のモニタリングや環境モニタリングに利用できる自己給電型 IoT センサの実現に向けて、柔軟で設置自由度の高い新規流体発電技術について、その発電機構の理解とそれに基づく材料開発による高出力化、低電圧・超低消費電力の無線センシング回路技術の開発を実施した。その結果、上記のように、本発電技術を用いて初めて自己給電型無線センシングシステムの実証まで至るなど顕著な成果を得た。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. 連続流による発電機構の解明と電極における電子交換速度の向上

概要: 連続流発電においては電極の役割が示唆されていたものの、その機構の理解はなされていなかった。本研究では電極材料の詳細な検討により、高い CNT 材料において高い出力が得られたことなどから、電極表面での電子交換の寄与を明らかにした。さらに、CNT 電極表面を電気化学的に修飾することにより、電子交換速度の向上を実現し、発電出力の向上を確認した。電極材料の電子交換速度の向上は発電デバイスのみならず、電気化学センサの高感度化においても重要な成果である。

2. 超薄膜を用いた流体発電のモデル構築とそれに基づく μW 級発電の実現

概要: 液滴発電技術のモデル化とその解析の結果から、高抵抗な超薄膜材料を用いることによる高出力化の可能性が示唆された。これに基づき、片浦グループで開発・高度化した CNT 分離抽出技術により高抵抗半導体 CNT 薄膜を実現し、 $15\text{cm} \times 15\text{cm}$ の発電デバイスにおいて、 $1.2 \mu\text{W}$ の出力を実現した。これは本発電技術がセンサ駆動に資する出力を有することのみならず、構築した発電モデルの有効性を示すものである。

3. 低電圧・超低消費電力無線センシング回路技術の実現

概要: 液滴発電によって得られる微小電源(電圧: $0.5 \sim 0.7 \text{V}$, 電力: $0.3 \sim 0.7 \mu\text{W}$)で動作可能な無線センシング回路技術を開発した。通常、低電圧の電源でセンサを駆動する場合、昇圧回路を用いるが、電源の電力が小さい場合は昇圧回路自体の電力消費($\sim 3 \mu\text{W}$)が問題となる。本研究で開発したセンシング回路技術は $0.1 \mu\text{W}$ 以下の超低消費電力であり、微小な電力しか得られないエネルギーハーベスタに対して、非常に有効なシステム構築技術となり得る。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. 流体発電に基づく自己給電型無線センシングシステムの実証

概要: 本流体発電技術を用いて自己給電型無線センシングシステムを実証した。具体的には、発電デバイスの電力を用いて流体の流速や温度を計測し、パルス信号化して、無線で送信することに成功している。このセンシングシステムは、例えば、工場排水のモニタリングなどに適応できる可能性があり、本発電技術の実用化につながる重要な成果である。

2. 低電圧動作フレキシブル CNT CMOS デバイスの実現

概要: プラスチックフィルム上に本流体発電デバイス加えてセンサや周辺回路を集積すれば、フレキシブル自己給電型センサシステムの実現が期待できる。本研究では、半導体 CNT を用いるとともに、ドーピングの精密制御を行い、初めて低電圧動作可能なフレキシブル CMOS を実現した。この技術はセンサデバイスのみならず、多様なフレキシブルエレクトロニクスの基盤技術となる得る。

3. 欠陥による CNT 分離抽出技術の創出

概要:

カーボンナノチューブを、欠陥密度の高低で分離する新たな技術を開発し、特許出願を行った。分散液の中から欠陥が少なく、移動度の高いカーボンナノチューブを分取する事が可能になり、本事業の発電効率向上だけでなく、カーボンナノチューブを用いた熱電素子やトランジスタなど、カーボンナノチューブを用いた電子デバイス全般の性能向上に寄与する。また、品質試験にも応用可能である。

<代表的な論文>

- K. Nishimura, T. Ushiyama, N. X. Viet, M. Inaba, S. Kishimoto, and Y. Ohno, "Enhancement of the electron transfer rate in carbon nanotube flexible electrochemical sensors by surface functionalization", *Electrochimica Acta* 295, 157-163 (2019).
- G. Wang, T. Tanaka, X. Wei, M. Yudasaka, A. Hirano, and H. Kataura, "Directly crosslinked dextran gels for SWCNT separation", *Carbon*, 156, 422-429 (2019).
- M. Matsunaga, J. Hirotsu, S. Kishimoto, and Y. Ohno, "High-output, transparent, stretchable triboelectric nanogenerator based on carbon nanotube thin film toward wearable energy harvesters", *Nano Energy* 67, 104297 (2019)
- A. S. Aji, R. Nishi, H. Ago, and Y. Ohno, "High output voltage generation of over 5 V from liquid motion on single-layer MoS₂", *Nano Energy* 68, 104370 (2019).

<その他の成果>

1. プラスチックフィルム上への大面積単層 MoS₂ 成膜技術

概要:九州大学の吾郷研究室と共同で開発した単層 MoS₂ の大面積成長技術およびプラスチックフィルムへの転写技術は発電デバイスのみならず、近年、注目されている多様な二次元材料デバイスにも適応可能であり、当該分野において重要な成果である。

2. 透明で伸縮可能な摩擦帯電型エネルギーハーベスターの創出

概要: CNT 薄膜を用いて、透明で伸縮可能な摩擦発電シートを実現した。摩擦帯電材料表面をフッ素化することにより出力を向上する手法を開発し、8 W/m² の出力を得た。人間の動作により情報を伝達する自己給電型光信号送信機等を考案した。本発電シートは伸縮可能なウェアラブルデバイスの電源として期待される。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「大野」グループ

研究代表者:大野雄高 (名古屋大学未来材料・システム研究所 教授)

研究項目

- ・発電原理の実験的検証
- ・マルチフィジクスシミュレーションに基づくモデル構築
- ・表面修飾による化学ポテンシャル制御と高出力化
- ・センサデバイス駆動の実証

② 「片浦」グループ

主たる共同研究者:片浦 弘道 (産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 首席研究員)

研究項目

- ・高出力のための高移動度超薄膜材料創出
- ・化学ポテンシャル制御による高出力化技術の開発

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

本領域内において、次のさきがけ研究者とエネルギーハーベスティング技術に関する連携研究を実施した。

1. 藤ヶ谷剛彦:片浦 G において分離精製した高純度半導体カーボンナノチューブをフレキシブル

熱電発電用材料として提供した。

2. 中嶋宇史:中嶋先生のポリマー圧電発電と大野 G のカーボンナノチューブ摩擦帯電発電のハイブリッド型発電デバイスを試作・評価を行った。

3. 野々口斐之:野々口先生のもつドーピング技術をカーボンナノチューブ薄膜トランジスタに適応するとともに、精密ドーピングを実現しプラスチックフィルム上に低消費電力カーボンナノチューブ CMOS 集積回路を実現した。この成果は国際会議で共同発表しており、現在、共著論文を準備している。

半導体二次元材料の大面積成長と液滴発電への応用については、九州大学の吾郷浩樹教授との共同研究により実現した。

スプレーコート法によるエネルギーハーベスティング用大面積半導体 CNT 薄膜形成技術については株式会社 名城ナノカーボンと共同開発を行った。