

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「高出力環境発電のための
革新的エレクトレット材料の創成」

研究終了報告書

研究期間 2015年12月～2019年3月

研究代表者：鈴木 雄二
(東京大学大学院工学系研究科、
教授)

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、従来よりも2桁以上発電出力の高いエレクトレット発電の基盤技術の確立を目指し、1)これまで研究例が皆無だった分子レベルの議論に基づくエレクトレット荷電メカニズムの解明、2)新材料や荷電技術の定量評価を可能とするためのサブミクロン空間分解能の表面電位計測法開発、3)真空中で荷電を可能とする高制御性の紫外線荷電法の開発、を通じて、4)革新的エレクトレット材料の開発、5)異方性誘電率液体の開発、を行い、6)振動発電・熱発電におけるエレクトレット発電性能評価を行った。革新的エレクトレット材料の目標としては、現在のチャンピオンデータの1.5倍に相当する 3 mC/m^2 ($15\ \mu\text{m}$ 厚)の表面電荷密度(発電能力で2.25倍)を持つ有機無機ハイブリッド・エレクトレット、および SiO_2 の2倍に相当する 15 mC/m^2 ($1\ \mu\text{m}$ 厚)の表面電荷密度(発電能力で4倍)を持つセラミックス・エレクトレットとした。また、これらの材料開発にあたっては、振動発電デバイスへの応用のため、薄膜化などについても検討した。

有機無機ハイブリッド・エレクトレットについては、まず、異なる末端基によってエレクトレット性能が異なることが知られているアモルファスフッ素樹脂 CYTOP を対象とし、電子を過剰に加えた場合の電子親和力を量子化学計算を用いて調べた。その結果、電子親和力の計算結果が、熱刺激電流計測によって得られた電荷の熱的安定性、および低エネルギー逆光電子分光 (LEIPS) により得られたトラップ深さと定量的に一致することから、量子化学計算を用いたエレクトレットの性能予測ができることが示された。そして、計算により選定した添加物をカルボン酸を末端基として持つ CYTOP CTX-A に加え、新しいエレクトレット材料を開発した。そして、目標値を超える 4 mC/m^2 ($15\ \mu\text{m}$ 厚)のチャンピオンデータとなる表面電荷密度(発電能力で4倍)と、これまでの材料よりも高い電荷の熱的安定性を実現した。

セラミックス・エレクトレットについては、量論組成の HA (ハイドロキシアパタイト) と比較して OH が 15%程度まで減少したオキシハイドロキシアパタイト (OHA) に絞って検討を行った。熱刺激脱分極電流 (TSDC) 測定から、電荷トラップの活性化エネルギーが、低温側ピークから、 0.6 eV 、 1.0 eV 、 0.3 eV 及び 1.3 eV であることが判った。そして、第一原理分子動力学計算との比較から、これらが、プロトン空孔ホッピング ($\text{OH-O} \leftrightarrow \text{O-HO}$)、OH イオンの局所回転、O 空孔ホッピング ($\text{O-V} \leftrightarrow \text{V-O}$)、および OH 空孔ホッピング ($\text{OH-V} \leftrightarrow \text{V-OH}$) に相当することを明らかにした。そして、OHA の分極と表面電位が逆であることについて、表面電位に直接寄与するのがバルク内で固定化された双極子ではなく、分極に呼応して表面に形成された空間電荷層であると結論づけた。

応用面で重要な OHA 薄膜化の検討を行った。 $400\ \mu\text{m}$ 厚の溶射成膜に対して 1.5 kV の表面電位 (バルク材では 2 kV) が得られ、 $160\ \mu\text{m}$ 厚の OHA セラミック粒/ポリマー系ハイブリッドのフレキシブル膜について 1.3 kV の表面電位 (バルク材では 1.6 kV) を実現した。さらに、膜厚数 μm オーダーの c 軸垂直配向 HA/ポリマー系自己組織化薄膜の作製に成功した。

高空間分解能の表面電位計測については、直径 $0.5\ \mu\text{m}$ の探針を新たに開発し、線幅 $1\ \mu\text{m}$ において真の表面電位の 30-40 % が得られることを示し、エレクトレット材料や荷電技術の評価に重要なサブミクロン分解能を持つシステムを構築した。

また、振動発電器の空気摩擦を低減して発電出力を向上させるために、真空パッケージが用いられるが、真空下における高制御性の荷電方法として、紫外線荷電を提案した。紫外線透過ガラスの内側にアルミニウム薄膜を形成し、真空パッケージ後に外部から紫外線 LED を照射することにより、光電効果によってパッケージ内部に電子を生成し、高速荷電が可能であることを示すとともに、歯歯電極の側壁に様な表面電位が得られることを明らかにした。

電極間に異方性誘電率液体を満たした場合の発電器モデルを構築し、顕著な高出力化が得られることを示した。フッ素系ネマチック液晶を用いた場合、実際に空気ギャップに比べて 60 倍以上の発電出力が得られることを実験的に明らかにした。

プロトタイプとして、回転型エレクトレット発電機を試作した。エレクトレット側、集電電極側の両方にプリント基板を用いる製作の容易な構造を提案し、 1 rps において $200\ \mu\text{W}$ の発電出力を得た。さらに、この発電機に対して、エレクトレット発電に特化した非線形電源管理回路を提案するとともに

に、歩行時の発電量を適正評価するための標準的試験方法の構築を行った。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 量子化学計算を援用した新しい有機無機ハイブリッド・エレクトレットの開発

概要:

これまで発見的にしか開発が行われてこなかったポリマー・エレクトレットに対して、系統的な量子化学計算によって初めて電荷トラップの場所を特定し、異なる末端基による電子親和力の相違が実験結果と定性的に一致することを示した。そして、その結果を用いて、新たな添加物を提案し、これまでのチャンピオンデータの2倍に相当する 4 mC/m^2 ($15 \mu\text{m}$ 厚)の表面電荷密度(発電能力で4倍)の表面電荷密度と、さらに高い電荷の熱的安定性を実現した。

2. 第一原理計算を用いたオキシハイドロキシアパタイト(OHA)の電荷トラップの同定

概要:

熱刺激脱分極電流(TSDC)測定から、OHAの電荷トラップの活性化エネルギーが、低温側のピークから、 0.6 eV 、 1.0 eV 、 0.3 eV 及び 1.3 eV であることを示した。そして、第一原理分子動力学計算との比較から、これらが、プロトン空孔ホッピング($\text{OH-O} \rightleftharpoons \text{O-HO}$)、OHイオンの局所回転、O空孔ホッピング($\text{O-V} \rightleftharpoons \text{V-O}$)、OH空孔ホッピング($\text{OH-V} \rightleftharpoons \text{V-OH}$)にそれぞれ相当することを示し、OHAでの電荷トラップ機構を明らかにした。

3. c軸垂直配向HA/ポリマー系自己組織化薄膜の作製

概要:

有機分子をテンプレートとして、c軸配向HA自己組織化薄膜を形成する手法を構築した。そして、プロセスパラメータを変化させることにより、荷電に適すると考えられる基板垂直方向にc軸を配向させることに成功し、XRD計測から配向を定量的に明らかにした。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 異方性誘電率液体による発電量増大機構の解明

概要:

電極間に異方性誘電率液体を満たした場合の発電機モデルを構築し、顕著な高出力化が得られることを示した。また、フッ素系ネマチック液晶について、液晶配向、誘電率と電場の関係を測定するとともに、実際の実験においても空気ギャップに比べて60倍以上の発電出力が得られ、モデルによる予測結果とよく一致することを明らかにした。

2. 高空間分解能の表面電位計測

概要:

ケルビン力顕微鏡では測定のできない高電位の表面をサブミクロン分解能で計測するため、直径 $0.5 \mu\text{m}$ の極めて長い探針を新たに開発した。そして、従来の計測システムを改良することによって、線幅 $1 \mu\text{m}$ において真の表面電位の30-40%が得られることを示し、エレクトレット材料や荷電技術の評価に重要なサブミクロン分解能を持つシステムを構築した。

3. 回転型エレクトレット発電機の試作

概要:

エレクトレット側、集電電極側の両方にプリント基板を用いることによって、製作の容易な回転型エレクトレット発電機の構造を提案・試作した。1 rpsにおいて $200 \mu\text{W}$ の発電出力が得られることを示すとともに、歩行時に手首に固定することによって、 $80 \mu\text{W}$ の発電出力が得られることを明らかにした。また、回転型発電機の適切な評価を行うため、歩行時の腕振りモデル、および再現性良く試験を行うことができるマルチリンクロボットを用いた発電評価システムを構築した。

<代表的な論文>

Kim, S., Suzuki, K., Sugie, A., Yoshida, H., Yoshida, M., and Suzuki, Y.,
“Effect of Terminal Group of Amorphous Perfluoro-Polymer Electrets on Electron Trapping,”
Sci. Tech. Adv. Mater., Vol. 19, No. 1, pp. 486-494 (2018).

Miyoshi, T., Adachi, M., Suzuki, K., Liu, Y., and Suzuki, Y.,
“Low-profile Rotational Electret Generator Using Print Circuit Board for Energy Harvesting from
Arm Swing,”
31th IEEE Int. Conf. Micro Electro Mechanical Systems (MEMS’18), Belfast, pp. 230-232 (2018).

Hakamata K., Miyoshi, T., Itoga, C., Tanaka, Y., and Suzuki, Y.,
“High-performance Ceramic Electret and Its Application to Vibration Energy Harvesting,”
J. Sci.: Conf. Ser., Vol. 1052, 012116 (2018).

<その他の成果>

1. 真空中で荷電可能な紫外線荷電法の開発

概要:

真空中における高制御性の荷電方法として、紫外線透過ガラスの内側にアルミニウム薄膜を形成し、真空パッケージ後に外部から紫外線 LED を照射することにより、光電効果によってパッケージ内部に電子を生成し、高速荷電を可能とする、紫外線荷電法を提案した。実際に真空パッケージ内のエレクトレット発電器に荷電を行い、櫛歯電極の側壁に一樣な表面電位が得られることを明らかにした。

2. OHA 薄膜の試作

概要:

発電器への応用の観点から、バルク材でない OHA 膜について検討を進め、溶射を用いてステンレス基板上に形成した 400 μm 厚の HA 膜に対して 1.5 kV の表面電位(バルク OHA では 2 kV) が得られることを示した。また、OHA セラミック粒/ポリマー系ハイブリッドのフレキシブル膜(160 μm 厚)に対して 1.3 kV の表面電位(バルク OHA は 1.6 kV)を実現した。

3. エレクトレット発電機のための非線形電源管理回路の開発

概要:

エレクトレット発電機では寄生容量が発電出力を劣化させる大きな要因となるが、スイッチング回路を用いたエレクトレット発電機に特化した非線形電源管理回路を提案し、初期プロタイプにおいて 123%の出力増大を実現するとともに、発電出力を4倍に増大することの可能な回路を提案した。

§ 2. 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「東京大学」グループ

研究代表者: 鈴木 雄二 (東京大学大学院工学系研究科 教授)

研究項目

- ・有機無機ハイブリッド・エレクトレットの荷電メカニズム解明
- ・セラミックス・エレクトレットの荷電メカニズム解明
- ・高制御性の荷電法の開発
- ・有機無機ハイブリッド・エレクトレットの試作・評価
- ・セラミックス・エレクトレットの試作・評価
- ・異方性誘電率液体の開発
- ・振動発電・熱発電におけるエレクトレット発電性能評価

② 「東京理科大学」グループ

主たる共同研究者: 田中 優実 (東京理科大学工学部 准教授)

研究項目

- ・セラミックス・エレクトレットの荷電メカニズム解明
- ・セラミックス・エレクトレットの試作・評価

③ 「東京都市大学」グループ

主たる共同研究者: 吉田 真史 (東京都市大学知識工学部 教授)

研究項目

- ・有機無機ハイブリッド・エレクトレットの荷電メカニズム解明
- ・異方性誘電率液体の開発

④ 「日本大学」グループ

主たる共同研究者: 中川 活二 (日本大学理工学部 教授)

研究項目

- ・高空間分解能の表面電位計測法開発

(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

本プロジェクト内の研究チーム間の協力で、エレクトレット測定サンプルを実測評価でき、評価結果に対する議論も一層深まると共に、理論的なデータ解析も大いに進展した。また、プロジェクトを越えた部分では、表面電位計測で導入した光路長の延長によるS/N向上の手法が、産業用として活用された。さらに、表面電位計測用探針を被測定物にアプローチするための制御システムや、距離計測手法の検討は、本分野外の表面電位計測応用として高いニーズがあり、今後本プロジェクトで構築した研究が効果的に利用されると予想される。