

研究終了報告書

「イオン液体ゲルによる新奇メカノエレクトリック変換の解明と応用展開」

研究期間： 2018 年 10 月～2021 年 3 月

研究者： 小野 新平

1. 研究のねらい

経年化する社会インフラの監視ニーズが高まる中、インフラ設備の運用保守技術を高度化させるために、センサ・情報処理・通信・ネットワークを組み合わせた自立型無線センサネットワークの利用が検討されている。これらの自立型無線センサネットワークを実現のため、メンテナンスフリーでセンサに電力を供給できる環境発電技術の研究開発が進んでいる。社会インフラ設備の作り出す振動に注目してみると、100Hz 以下の低周波で広帯域の振動を発生する。しかし、一般に用いられる MEMS を利用した静電誘導型振動発電素子では、10Hz 以下の極低周波の環境振動から発電をすることが困難であった。

このような背景のもと、本研究では、独自に開発した新材料“電気二重層エレクトレット”(永久電荷)を用いて、極低周波である 10Hz 以下の振動から発電する振動発電素子の開発を行なった。電気二重層エレクトレットとは、イオンを電極で挟み、電圧を印加した際に電極近傍に形成される電気二重層を固定化した双極性の永久電荷をもつ材料である。有機材料の柔らかさをもつ電気二重層エレクトレット材料を利用することで、社会インフラ設備が発生する低周波の微弱な振動から未利用の電気エネルギーを取り出すことに挑戦した。

このプロジェクト期間中に、大きく分け4つの研究に取り組んだ。まず材料開発として、1) 電気二重層エレクトレットの材料開発を行った。その後、得られた電気二重層エレクトレットを利用することで、2) イオン液体の作りだす電気二重層の形成メカニズムの解明、3) 電気二重層エレクトレット振動発電素子の発電メカニズムの解明という学理の追求をおこなった。最後には、作製した電気二重層エレクトレットを用いて、4) 電気二重層エレクトレットを利用した振動発電素子の開発を行った。また、本さがけ期間においては、振動発電素子の新しいアプリケーションの提案なども行った。

2. 研究成果

(1) 概要

研究提案の申請時には、研究項目として 5 つの項目を提案した。それぞれの結果に関して、概要を紹介し、一部は、詳細に関して報告を行う。

【研究項目①イオン液体を利用した電気二重層エレクトレットの作製法の確立】

電気二重層エレクトレットの作製法の確立を行った。申請時には 30%から 50%程度のイオンしかポリマー中に固定することができなかったが、正・負イオン共に重合性の官能基をもつイオン液体を利用することで、現時点では 99.9%以上のイオンを固定化した電気二重層エレクトレットの作製ができるようになった。

【研究項目②電気二重層形成メカニズムの直接観察及び、形成メカニズム解明】

電気二重層エレクトレットのベースになるイオン液体を利用した電気二重層に関して、そのメカニズムを解明する研究を行った。溶媒を含む電解質(イオン)を電極で挟み電圧を印加すると、同符号のイオンが電極界面に集中し、ヘルムホルツ層が形成される。またイオンの周りを溶媒が取り囲むことで、同符号のイオンの間のクーロン反発が抑えられると考えられていた。しかし、イオン液体の場合は溶媒が含まれないため、同符号のイオン同志に強いクーロン反発があり、また正・負イオンの間には強い引力が働く。したがって、イオン液体の作りだす電気二重層がどのような構造をもつのかは自明ではなかった。そこで、本研究では電気二重層トランジスタ構造を用いて、半導体をプローブとした電気二重層状態の間接的な評価および、高エネルギー加速器研究機構(KEK)にある走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)を利用して、イオン液体の作り出す電気二重層状態の直接観測を行った。

【研究項目③電気二重層エレクトレットを变形することによる電気発生メカニズム解明】

一般にエレクトレットを利用した振動発電素子は、エレクトレット材料を電極に近づけると、電極にエレクトレットの電荷と逆の電荷が誘起されることにより電気が発生する。同様に電気二重層エレクトレットを利用した振動発電素子の場合、電気二重層エレクトレット材料と電極を接触・解離することで、静電誘導で電極に電荷が蓄積、もしくは電荷が放出されると考えて研究を進めていた。しかし、電気二重層エレクトレット材料と電極を接触・解離すると、静電誘導では説明できない信号が観測された。例えば、電極が接触した後に電極がエレクトレット材料を押し込む際にも、電荷が発生しており、これは電気二重層エレクトレットが単純な静電誘導ではないことを示唆している。そこで、電気二重層エレクトレットに電極を接触された際に発生する電荷を詳細に検証することで、電気二重層エレクトレットを利用した振動発電が、静電誘導、圧電効果、摩擦発電などが複雑に絡み合っていることを明らかにした。

【研究項目④電気二重層エレクトレット材料の最適化】

電気二重層エレクトレットは、イオン液体とポリマー材料を混合し、光重合することにより形成される。イオン液体とポリマー材料の配合比などによっても性能が異なるため、材料の最適化を行った。

【研究項目⑤振動発電の実証】

上記の研究の研究で得られた知見を活かして、電気二重層エレクトレットを利用した振動発電素子の発電量の実証を行った。発電素子としては、電気二重層エレクトレット材料と電極を接触・解離する素子および、電気二重層エレクトレット材料を利用した回転体の素子の実験を行った。その結果、1Hz程度の振動を印加した結果、平均で $250\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (ピークで $1\text{mW}/\text{cm}^2$) の発電ができる振動発電素子ができることを明らかにした。また、得られた電力は、整流し、コンデンサーに蓄電し、0.5V以上の電圧が得られることを明らかにした。

(2) 詳細

【研究項目①イオン液体を利用した電気二重層エレクトレットの作製法の確立】

今回の、電気二重層エレクトレットを利用した振動発電素子でもっとも鍵を握るのは、電気二重層エレクトレットの作製方法である。電気二重層エレクトレットを作製するには、最初に不飽和結合をもつイオン液体、ポリマー、光重合開始剤を混合する。次に電極で挟み、電圧を印加することで、イオン液体が電気二重層を形成する。電気二重層が形成したことを確認したあとに紫外線を照射することで、ポリマーとイオン液体が化学的に結合し、永久電荷化することができる。ポリマー材料としては、アクリレート系の材料を中心に探索を行った。イオン液体としては正イオン、負イオン共に不飽和結合を1つもしくは2つ以上分子内にもっている材料を選択した。ポリマー材料とイオン液体は、10:1の重量比で混合を行った。紫外線を照射するため、電極材料として片側は光を透過することができる透明電極であるITO電極を用いた。空気中の水分、酸素の影響を防ぐため、全ての作業はグローブボックス内で行なった(図1)。

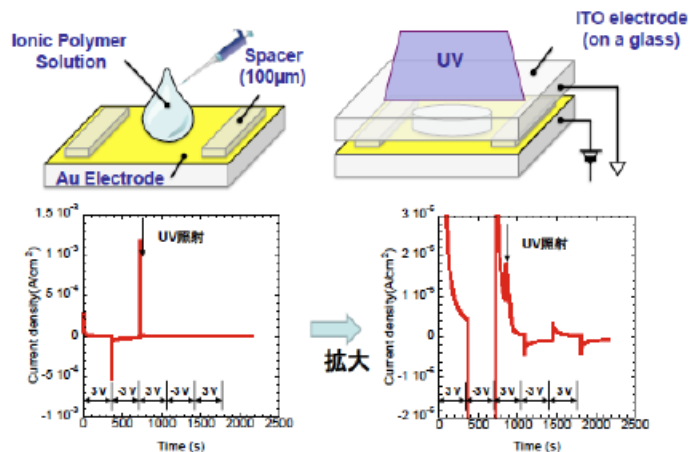


図1 電気二重層エレクトレット作製のプロセス概略とイオンの固定度合いの定量的評価
(左)不飽和結合をもつイオン液体とポリマー材料を混合し、電極で挟む。(右)電気二重層を形成した後に UV を照射し、イオン液体とポリマー材料を化学的に重合させることで電気二重層エレクトレットを作製した。(下)イオン液体とポリマー材料の混合物を電極で挟み、UV 照射前と照射後の流れる電流を比較することにより固定化されたイオンの量を見積もった。

次に電気二重層エレクトレット中に固定されているイオンの量を見積もった。イオンが固定されていない状態では、電極間に電圧を印加し、流れる電流がイオンの量に比例する。しかし、一旦イオンを固定化してしまうと、固定されているイオンの量を見積もることができない。そこで、次の手法で固定されたイオンを見積もった。

①ポリマー材料とイオン液体を混合し、電極の間に挟み電気二重層を形成させる。この時に流れた電流は、ほとんどがイオンの動きによるものであり、電流値の積分値は移動したイオンの量に比例する。②次に電気二重層状態が形成された後に紫外線を照射して、電気二重層エレクトレットを作製する。③電気二重層エレクトレットが形成された後に、今後は先ほどとは逆方向に電圧を印加する。この時に流れる電流は UV 照射によってポリマーと重合しなかったイオンの動きによるものと考えることができる。④さらに再度①と同じ方向に電圧を印加し、電流量を測定する。この時に流れる電流は、③と同様にポリマーと重合しなかったイオンの動きによるものである。最終的には、①と④の電流の積分値を比較することで固定されたイオンの量を見積もることができる(図1)。この方法を用いることで、電気二重層エレクトレットに利用するイオン液体、ポリマー材料、重合の条件(UV の照射時間、照射強度など)の最適化を行うことができるようになった。現時点でイオン液体はポリマー材料中に 99.9%以上固定できるようになった。

【研究項目③電気二重層エレクトレットを変形すること電気発生メカニズム解明】

電気二重層エレクトレットに電極を接触させると、静電誘導で電極に電荷が蓄積、もしくは電荷が放出されると予想していた。しかし、電気二重層エレクトレットに圧力を印加した場合にも電圧が発生することがわかり、静電誘導だけでなく、摩擦発電、接触帯電などが複雑に絡み合っていることが明らかになってきた。発電のメカニズムが理解できれば、電気二重層エレクトレットを構成する材料の指針を得ることができるだけでなく、振動発電素子の構造などの最適化を考えることができる。そこで振動発電素子の発電メカニズムを理解するために、電気二重層エレクトレットを下部電極に固定して、上部電極の近づける速さを制御することで、発電のメカニズムを分離することに挑戦した。

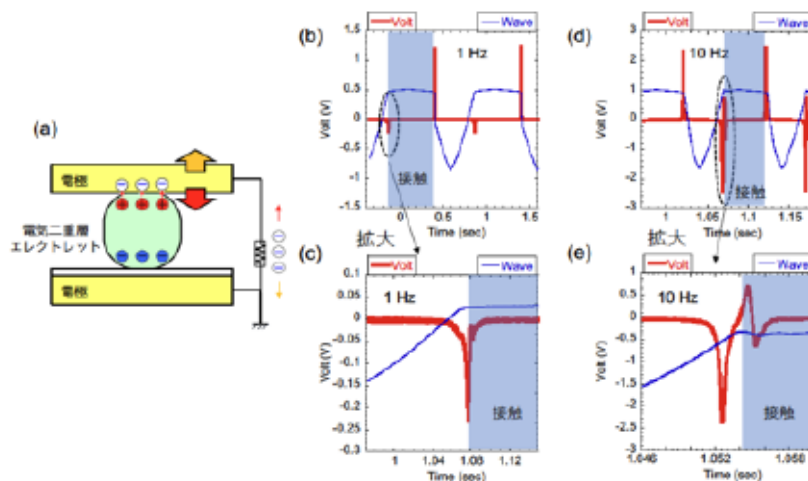


図2 (a)電気二重層エレクトレットの発電メカニズム。(b)1Hz、(d)10Hz の振動を加えた際に発生する電流(赤線)(負荷抵抗 1MΩで電圧に変換)。(c)、(e)はそれぞれ拡大図。青線は電極の位置を示している。

図2に電気二重層エレクトレットを利用した振動発電素子より発生する負荷抵抗 1MΩの両端の電圧を示す。この量は、振動発電より発電した電流量に比例する。電極に接触・解離する際に電流が発生することがわかる。電気二重層エレクトレットが電極に接触する瞬間を注視すると、1Hz の振動を印加した際は電極に接触した際のみ電流が流れるのに対して、10Hz の振動を印加した際は、電極に接触する直前に電流が流れることがわかる。振動周波数が速くなることで、電極が電気二重層エレクトレットに近づく速度が増加し、それにより静電誘導の効果が大きくなることで、より大きな電流が発生することから、電極に接触する直前に発生する電流は静電誘導によるものと考えられる。10Hz の振動を印加した際は、電気二重層エレクトレットが電極に当たった直後にも上下に電流が発生する。この時、電極は電気二重層エレクトレットを押し込んでいる状態になっており、電気二重層エレクトレットに圧力が加わったことによる圧電効果、また接触帯電による効果であることがわかる。

3. 今後の展開

社会インフラの監視に対するニーズは、高度成長期に作られたインフラ設備の経年劣化が進んでいることから年々上昇している。また、従来のインフラ監視は、熟練した技術者の知識・経験に頼っている側面があり、短時間で膨大な数のインフラ構造物を診断することが困難である。このような状況の中で、振動発電素子を利用したセンサ監視システムが必要とされる場所は、常時、人間が監視をすることができない場所や、有線のセンサを設置できない場所である。これらの場所に振動発電素子とセンサを置くことで、振動発電素子を使わなくてもはいけない必然性が発生し、社会実装へ向けて一歩を踏み出すことができると期待している。

本研究を通じて、実験室レベルではあるが、電気二重層エレクトレットを利用した振動発電素子は、単位面積あたりの発電量は最大値に近い値を得られている。これは電気二重層エレクトレットが通常のエレクトレットと比較して単位面積当たりの表面電荷が大きいことによる。しかし、現時点では、振動発電素子の構造の最適化が行われていないため、電気二重層の表面電荷および、双極性という特徴を活かす構造にはなっていない。また、電気二重層エレクトレットには別の機能(圧電、摩擦発電)などの効果をもっており、それらの機能を最大限に活用する材料探索・構造最適化も必要であると考えられる。また、振動発電素子から発生する電力を効率よく整流し、蓄電する回路も必要になる。これらの問題点を解決していき、社会実装へ向けた研究開発を行っていきたい。また、社会実装を行うためには、社会インフラ等での実証試験、耐久性、

信頼性、安全性などの評価を行い、従来技術と比較して優位性を示すところまで技術を発展させていく。

4. 自己評価

本研究では、新材料である電気二重層を扱っていることで、予想以上に複雑なメカニズムが絡んでいることもあり、発電のメカニズムの解明という根本的な部分の理解も苦戦した。また、イオン液体の供給が止まるという想定外の出来事もあり、研究の継続も危ぶまれた時期もあった。しかし、さきがけ・CRESTのメンバー、領域総括、副総括、領域アドバイザー、および共同研究者の多大なる助けもあり、最終的には、計画を提案時に掲げた目的をほぼ達成できたという自負がある。基礎研究面としては、電気二重層エレクトレットという新材料を自ら提案し、その機能を理解し、振動発電素子として展開できたこと、また、イオン液体の電気二重層状態がどのような構造をもっているかという疑問に対して、一石を投げられる結果が得られたことが特筆できる成果であると考え。また実用面では、JSTの支援を受け、SciFoS活動を行うことにより、振動発電素子の適用先として社会インフラでの監視技術だけでなく、エンターテインメントビジネスなど幅広い可能性があることに気がつき、展示会を通じて新しい使い方まで紹介できた。すでに、ビジネスとしての展開も行われつつある。振動発電技術は、技術が進歩するものの、アプリケーションが何かということが未だに議論されていたこともあり、これらのひとつの可能性を紹介できたことは、さきがけ研究の一番の成果であると考え。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 3件

1. C. Sano, H. Mitsuya, <u>S. Ono</u> , K. Miwa, H. Toshiyoshi, H. Fujita “Triboelectric energy harvesting with surface-charge-fixed polymer based on ionic liquid” <i>Science and Technology of Advanced Materials</i> 19 (2018) 317-323.	電気二重層エレクトレットを利用することで、初めて運動エネルギーを電気エネルギーに変換できることを示した。電気二重層を利用した振動発電素子は、提案されていたが、バイアス電圧を印加しなくてはならないという問題を抱えていた。それらのバイアス電圧を必要としない振動発電素子として紹介を行った。
2. Taiki Iida, Takuya Tsukamoto, Kazumoto Miwa, <u>Shimpei Ono</u> , Takaaki Suzuki, “Fabrication of Solidified Ionic Liquid with 3D Microstructures and Its Application to Vibrational Energy Harvester”, <i>Sensors and Materials</i> 31 (2019) 2527-2539.	電気二重層エレクトレットを利用した振動発電素子に関して、発電量を向上させるために、電気二重層エレクトレット表面の凸凹を増大させることを提案した。さきがけ 1 期の鈴木先生の協力を得て、3次元リソグラフィ技術で作成した凸凹の基板を使用。電気二重層エレクトレットと電極が触れる面積を増大させることで発電量の向上につながった。
3. Satoshi Saito, Ryota Tamate, Kazumoto Miwa, Sunao Shimizu, Tatsuhiro Horii, Kazunori Ueno, <u>Shimpei Ono</u> , and Masayoshi Watanabe, “High performance electric double layer transistor using solvate ionic liquids”, <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> 59 (2020) 1347	イオン液体を利用した電気二重層の容量を増大するために、溶媒和イオン液体を利用することを提案。溶媒和イオン液体(Li イオンを有機分子を囲んだ材料)でイオン液体と同様な性質を持ち、かつ電気二重層容量が増大することを明らかにした。

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 3 件

1	発 明 者	小野新平、松崎寛樹、名倉祐力、山本 純基、佐々木真太郎
	発 明 の 名 称	エレクトレット、振動発電素子および硬化性組成物
	出 願 人	電力中央研究所、セントラル硝子株式会社
	出 願 日	2019/01/09
	出 願 番 号	2019-001999
	概 要	電気二重層エレクトレット材料を作製するのに必要な二重結合をもつイオン液体に関する特許である。
2	発 明 者	小野新平、松崎寛樹、名倉祐力、山本純基、佐々木真太郎
	発 明 の 名 称	キャパシタおよびキャパシタの製造方法
	出 願 人	電力中央研究所、セントラル硝子株式会社
	出 願 日	2019/01/09
	出 願 番 号	2019-002060
	概 要	電気二重層エレクトレット材料を作製する際に、最適なイオン液体に関する特許である。
	発 明 者	伊藤雅彦、小野新平、益永喜則、宇津巻寛
	発 明 の 名 称	電力変換機器、発電設備
	出 願 人	電力中央研究所、中国電力
	出 願 日	2018年10月23日
	出 願 番 号	2018-199500
	概 要	電力インフラ設備で利用する振動発電素子に関して、周波数などの条件を示した論文である。

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1) CEATEC 2019 動画「振動発電」

<https://www.youtube.com/watch?v=7CVWJZTqe2U>

2) CEATEC 2020 動画「ヒトコネクションテクノロジー」

<https://www.youtube.com/watch?v=8Tli330efQQ>

3)招待講演 Shimpei Ono "Vibrational Energy Harvester with Electric Double Layer Electrets" 2020 Joint Conference of the Condensed Matter Divisions of EPS and RSEF (2020年8月31日 スペイン・オンライン)

4)招待講演 Shimpei Ono "Vibrational Energy Harvester with Electric Double Layer Electrets" Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS and MOEMS (2020年6月19日 フランス・オンライン)

5)招待講演 Shimpei Ono "Vibrational Energy Harvester for Infrastructure monitoring" Innovative Non-Destructive testing for Civil Engineers (2019年11月22日 米国・ハワイ)

6)招待講演 Shimpei Ono "New Application of Ionic Liquids -Vibrational Energy Harvester with Electric Double Layer Electrets" International Congress On Ionic Liquid (2019年5月15日中国・北京)