

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「ウェアラブルデバイスのための高出力
エレクトレット発電の創成」

研究終了報告書

研究期間 2019年4月～2022年3月
(追加支援により、2023年3月まで延長)

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

エレクトレットは電荷を半永久的に保持させた誘電体であり、エレクトレットを用いた静電誘導発電は、特に小スケール、低周波数の環境振動発電において優れた特性を持つ。本研究では、前半フェーズで進めてきた革新的エレクトレット材料、および発電用液晶の材料開発をさらに進めるとともに、開発した材料を発電器に搭載するための製作技術の開発を行い、ウェアラブルデバイスのための高出力エレクトレット発電器の開発を行った。

ポリマー・エレクトレット材料としては、アモルファスフッ素樹脂 CYTOP CTX-A をベース材料とし、末端のカルボン酸にアミンを反応させることにより形成されるアミド結合に電荷が局在することから、TAEA (Tris(2-aminoethyl)amine)を添加物として用いた CTX-A/TAEA をベースとした高性能エレクトレット膜のプロセス確立と、機械学習を援用した量子化学計算による最適なアミンの探索と合成実験による評価を行った。そして、OH 基を持つアミンが有効であること、PCM/DFT を用いて計算した固相イオン化ポテンシャルが正負のいずれの荷電においても電荷の安定性を示す良好な指標であることを明らかにした。さらに、イオン化ポテンシャルを評価指標とした機械学習を用いて化合物データベースを高速スクリーニングする手法を構築し、良好な性能を持つ新しいエレクトレット材料を開発した。

セラミックス・エレクトレット材料としては、まず、OHA (オキシ水酸アパタイト)エレクトレットについて、コロナ荷電法の適用性、静電誘導電荷の定量評価を行うとともに、平板電極との接触状態において電極に接続したコンデンサーが連続的に充電される「電荷湧出」現象に関する定量評価を行った。また、有機高分子テンプレートを用いた複合体薄膜において、厚みや熱架橋処理条件に着目して HA (水酸アパタイト)結晶の c 軸配向制御に成功した。そして、HA の前駆体から巨視的な形状を維持したまま HA 複合体薄膜へ変換できること、焼結処理により HA 薄膜が得られることを明らかにした。さらに、ペロブスカイト型希土類アルミネート (LaAlO₃:LAO および YAlO₃:YAO) がエレクトレット基材として有力な候補であることを見出し、分極処理後の表面電位と二価カチオン M (LAO: M=Ca, YAO: M=Mg) のドーピング濃度 (Re/(Re+M))=0~5%、Re=La または Y) との間に山型の相関があることを明らかにした。そして、RF マグネトロンスパッタリングにより得られる LAO 膜をアニール処理することにより、高い電界強度を有するアモルファス LAO 薄膜エレクトレット (現在の最大値:膜厚:0.9 μm、電界強度:約 560 kV/mm) の作製が可能であることを示した。さらに、Ca ドープ LAO に関する第一原理計算より、表面電位とドーピング濃度における山型の相関が、ドーピングに伴うバンドギャップの増大と電子捕獲酸素空孔の生成エネルギー (電圧降伏耐性) の低下に起因している可能性を示した。

発電デバイスとしては、人の腕振り運動を用いた回転型発電機の開発を進め、一定回転のもとでは、これまでよりも 9 倍大きい 1.8 mW@2 rps、5 km/h での歩行時には 0.3 mW の発電出力が得られることを示した。さらに、高抵抗のネマチック液晶を導入することにより 5~7 倍の発電出力が得られること、低電圧出力に対応が容易な SECE 回路により、発電出力が 2 倍になることを明らかにした。さらに、一部を IC 化することにより小型の SECE 回路基板を開発した。そしてこれらを用いて、腕時計型で超音波と電波により対人関係をモニタする「ソーシャルディスタンス・アドバイザー」を提案し、初期プロトタイプを構築した。また、押しボタン型発電器として、圧電ポリマー・エレクトレット構造を持つ、全ポリマーの発電デバイスを試作し、従来の研究よりも 2 桁以上高い 145 nC/N の圧電係数と、市販発電デバイスよりも 8 倍大きな、181 μJ/N/cm³ の単位体積、単位力当たりの発電出力を得た。さらに、Pt/OHA エレクトレット/Pt 系積層素子を用いた発電器プロトタイプを試作し、電荷湧出現象により、繰り返し発電が可能である (初回発電出力:約 3 μJ) ことを実証した。また、ペロブスカイト型希土類アルミネート系薄膜エレクトレット素子を開発し、これを搭載した機械式ハーベスタを試作、実機で発電を確認した。

さらに、ウェアラブルデバイス向け発電器の発電量予測が難しいことが社会実装の障害になっているという意識から、歩行時の腕振りモデルの構築、標準的な特性評価方法の確立を行

い、IEC TC47 委員会において国際標準化を進めた。

これらの取り組みを通じて、荷電性能が極めて高いポリマー・エレクトレット、セラミックス・エレクトレットを新たに提案し、それらを用いた、新規性の高い回転型、プッシュボタン型、電荷湧出現象利用型のエレクトレット発電デバイスのプロトタイプを構築し、高い発電出力が得られることを明らかにした。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. アモルファスポリマーエレクトレットにおけるトラップ構造の解明

概要:

PCM を用いた固相状態での電子親和力、イオン化ポテンシャルの高速計算手法を構築し、イオン化ポテンシャルが正負荷電のどちらの場合においても良好な性能指標であることを明らかにした。また、アミド結合付近に電荷が局在し、末端基の分子構造によって荷電性能や安定性が異なることが明らかになった。また、機械学習を用いて末端基の分子構造を設計することにより、荷電性能の高いエレクトレット材料が設計できることを明らかにした。

2. 液晶を用いたエレクトレット発電機の出力向上

概要:

ネマチック液晶は、一般的に異方性誘電率と抵抗率にトレードオフの関係があり、エレクトレットの放電を防ぐには $10^{17}\Omega\text{cm}$ 以上の体積抵抗率が必要であることが示された。また、エレクトレットの放電が生じないネマチック液晶をエレクトレットと電極間に注入することにより、5~7 倍程度の発電出力増大が得られることを明らかにした。長期安定性を確保するためには、イオン性不純物のトラップが必要であるが、強誘電体薄膜によりそれが実現できる可能性が示された。

3. HA 薄膜のc軸配向制御

概要:

有機高分子テンプレートの厚みや熱架橋処理条件に着目して最適化を行い、HA の前駆体である OCP (Octacalcium phosphate) の結晶成長および水熱処理を施すことで、巨視的な形状を維持したまま HA 複合体薄膜へ変換すること、および c 軸の薄膜厚み方向への配向の実現に成功した。このようにして得られた巨視的な c 軸配向性を有する HA 複合体薄膜に対して熱処理を行うことで HA 薄膜を得た。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 高出力の回転型エレクトレット発電機の開発

概要:

高性能エレクトレット膜、精密ボールペアリングユニット、正負荷電を組み合わせることにより、現時点でも直径 39mm の発電機において $1.8\text{ mW}@2\text{ rps}$ の高い出力が得られ、歩行時においても $0.3\text{ mW}@5\text{ km/h}$ の出力が得られた。いずれもさらなる高出力化が可能であり、ウェアラブルデバイス向けの電源との整合性が高いことが明らかになった。

2. エレクトレットに特化した非線形電源管理回路の開発

概要:

これまでエレクトレット発電機用の非線形電源管理回路は提案されてこなかったが、本研究で考案した 2 相電極と組み合わせることによって、SSHI 回路、SECE 回路を効率的に動作させることが可能となり、ブリッジ回路による整流の場合に比べて、約 2 倍の発電出力が得られることが明らかになった。

3. ペロブスカイト型希土類アルミネートを用いた薄膜エレクトレットの開発

概要:

新しいエレクトレット材料として、ペロブスカイト型希土類アルミネート(LAO)を提案し、スパッタ成膜条件及び分極処理条件の最適化により、高い電界強度を有するアモルファス LAO 薄膜エレクトレット(現在の最大値:膜厚:0.9 μm において電界強度:約 560 kV/mm)の作製が可能であることを示した。

<代表的な論文>

1. Kim, S., Suzuki, K., and Suzuki, Y., "Development of A High-performance Amorphous Fluorinated Polymer Electret Based on Quantum Chemical Analysis," Journal of Physics: Conference Series, Vol. 1407, 012031 (2019).

概要:

量子力学計算により、CYTOP エレクトレットではアミド結合に電荷が局在することが判った。そこで、アミド結合を形成する新しいポリマー・エレクトレット材料を提案し、合成したポリマーを用いた実験により、4 mC/m²の極めて高い表面電荷密度と高い熱的安定性を得た。

2. Yoshinobu Yasuno, Chiaki Itoga and Yumi Tanaka,"Charge storage observation in corona-charged oxy-hydroxyapatite ceramics", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 27, No. 5, pp.1415-1421 (2020).

概要:

ハイドロキシアパタイトのコロナポーリングによるエレクトレット化の詳細な電荷蓄積状態について実験的に明らかにした。

3. Zhang, Y., Zhang, J., Suzuki, K., Sumita, M., Terayama, K., Li, J., Mao, Z., Tsuda, K., and Suzuki, Y., "Discovery of Polymer Electret Material via de Novo Molecule Generation and Functional Group Enrichment Analysis," Applied Physics Letters, Vol. 118, Issue 22, 223904 (2021). Selected as a Featured Article.

概要:

DFT により評価関数の算出をしながらモンテカルロ木探索により新しい化合物を形成する ChemTS を用いて CTX-A のエレクトレット性能を向上させるアミンについて検討した。その結果、アミンに含まれる官能基として OH 基が有望であることが判り、OH 基を持つアミンとして APDEA (N-(3-aminopropyl)diethanolamine)を選択し、合成、荷電評価実験を行い、実際に CYTOP CTX-A/APDEA が非常に高い荷電性能をもたらすことを明らかにした。

§ 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:

・ウエアラブルデバイスのための高出力エレクトレット発電の創成

② 東京理科大学グループ

研究代表者: 田中 優実(東京理科大学工学部 准教授)

研究項目:

・セラミックスを用いた高出力エレクトレット発電の創成

③ 東京大学グループ

研究代表者: 加藤 隆史(東京大学大学院工学系研究科 教授)

研究項目:

・エレクトレット発電のための高機能材料の創成

④ 東京都市大学グループ

研究代表者: 吉田 真史(東京都市大学理工学部 教授)

研究項目:

・粗視化シミュレーションを用いた発電用液晶の評価

※1 年追加支援時の体制

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:

・ウエアラブルデバイスのための高出力エレクトレット発電の創成

② 東京理科大学グループ

研究代表者: 田中 優実(東京理科大学工学部 准教授)

研究項目:

・セラミックスを用いた高出力エレクトレット発電の創成

(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

鈴木グループでは、非線形電源管理回路の開発について、フランス・サヴォアモンブラン大学の **Adrien Badel** 教授と密接に連携を取りながら研究を進め、共著論文として、これまで雑誌論文1篇、国際会議論文 2 篇を発表している。また、国際強化支援のもと、**Badel** 教授に加えて、パリ東大学の **Philippe Basset** 教授、パリ南大学の **Elie Lefeuve** 教授らと国際共同研究を進めるべく、2019 年度および 2020 年度にワークショップを計画(コロナの影響により中止)するなど、フランスが先行している非線形電源管理回路の IC 化の研究について連携の努力を進めた。2022 年 9 月には、「日仏環境振動発電ワークショップ」の第 1 回をフランス・サヴォアモンブラン大学(USMB)で実施した。日本からは計 7 名が参加し、フランス側は USMB のほか **Univ Paris Saclay**、**Sorbonne University**、**CEA-Leti** から 8 名が参加し、研究発表を行った後、具体的な共同研究の進め方について議論を行った。第 2 回は 2023 年 3 月にフランス・**Gustave Eiffel** 大学で開催した。日本からは 5 名が参加し、フランス側は **Gustave Eiffel** 大学、**Sorbonne** 大学から 5 名が参加し、エレクトレット発電について突っ込んだ議論を行った。さらに、鈴木教授が USMB の **Badel** 教授を連携先とした日本学術振興会国際共同研究強化(B)

(2022-2024 年度)を獲得した。USMB には、博士学生 (Y. Liu) が 2018 年に 4 か月間滞在してエレクトレット発電機のための非線形電源回路開発の糸口を掴み、その後の成果に繋がったが、2022 年 9 月からは博士学生 (Z. Shi) が 5 か月間滞在し、SECE 回路の IC 化の研究とともに、振動状況に応じて電氣的ダンピング力を動的に変化させることのできるチューナブル非線形電源回路の研究を進めた。

また、鈴木グループの若手研究者、博士学生は、海外研究室を積極的に訪問して連携を進めた。まず、三好智也助教がケント州立大学液晶研究所の Torsten Hegmann 教授の研究室に計 3 か月滞在して、液晶への添加物の影響について研究を行った。博士学生 (S. Kim) が Max Planck Institute for Polymer Research の Denis Andrienko 博士の研究室に半年間滞在してポリマーエレクトレットの固相電子親和力の計算手法について研究を進めたほか、博士学生 (J. Lu) が Central Michigan 大学の Axel Mellinger 教授および Paul Sabatier 大学の Didier Marty-Dessus 教授を訪問してエレクトレットの評価方法について共同実験を行った。さらに、博士学生 (Y. Zhang) は、東京大学新領域創成科学研究科津田宏治教授の研究室との共同研究により、機械学習 (ChemTS) を用いたエレクトレット材料の開発を行ったほか、Microsoft Research (北京) で 8 か月間インターンシップを行って、量子化学計算および機械学習についての知識を深めた。博士学生 (Z. Mao) は、UC San Diego 校の Shyue Ping Ong 教授と連携し、Deep Learning による分子特性の予測方法である MEGNet をエレクトレットの末端基構造の高速スクリーニングに用いた。以上のように、このプログラムを通じて、若手研究者、大学院学生が国内他大学、海外大学の研究者と連携して、多くの場合、それが彼らの研究を加速するきっかけとなった。

産業界とは、エレクトレット材料についてはアモルファスフッ素樹脂のメーカー、回転発電機の回転支持部についてはボールベアリングメーカーと密接に連絡をとりあって、エレクトレット材料、発電デバイスの開発を進めた。

さらに、鈴木雄二教授は、微小エネルギー領域の他の研究者とともに応用物理学会新領域グループ「エネルギーハーベスティング研究グループ」を立ち上げ、春季講演会でのシンポジウムの実施、セミナーの実施などによって、国内の関連研究者、技術者との交流を行っている。