

[研究助成 (A)]

体動で発電する生体適合性エネルギーハーベスト素子の開発

Development of biocompatible body-movement energy harvesters

2231022



研究代表者

大阪大学 産業科学研究所
先進電子デバイス研究分野

特任助教

野 田 祐 樹

[研究の目的]

我が国では少子高齢化社会の到来を控え、これまで以上に個人の健康維持管理の為に生体情報のモニタリングや高度医療行為が重要な社会課題になっている。近年では脳波計測器や心臓のペースメーカーが小型化することで、非侵襲的に生体に装着したり侵襲的に埋め込むことによる患者への肉体的・精神的負担が軽減されてきている。一方で電源に関してはセンサ回路と比較して大きくて硬い二次電池が必要であり、また充電の手間も必要である。日常的に利用する医療機器においては、利便性の観点から電源は解決すべき課題の一つである。そのため、人の行動的負担や心理的負担を軽減可能な、次世代型電源を実現することで人間と機械の調和の促進に貢献することができる。

本研究の目的は、人体の動きから電力を獲得するためのエネルギーハーベスト素子の実現を目指し、機械的伸縮性と生理的安全性に優れた電極と絶縁体を用いて摩擦帯電素子を構築し、その発電特性を評価することである。具体的には申請者が開発した、引張に対する抵抗変化が世界最高レベルで小さく、且つ生体適合性の高い金で構成される金ナノワイヤネットワーク電極を用いることで実現する。これにより心臓ペースメーカーなどで使われる重い・かさ張る・交換や充電の負担がある電池に対して、軽い・伸びる・安全・常時発電が可能な新しい電

源を創造する基盤研究となることを目指した。

[研究の内容、成果]

・金ナノワイヤネットワーク電極からなる摩擦帯電素子の作製概要

金ナノワイヤネットワーク電極からなる摩擦帯電素子はワイヤ合成、吸引濾過、レーザーアニール、高分子コーティングを組み合わせた作製技術を用いて作製した。具体的には研究代表者が開発した直径 30-80 nm、長さ約 20 μm の金ナノワイヤ水分散液をポア径 400 nm 以下の親水性のろ紙に対して吸引ろ過を行う。その後レーザーを照射することで、ナノワイヤ間の融合を行い、キャリアの伝導パスを増加させ、シート抵抗の低減化を図る。最後に生体適合性の高い有機高分子の溶液をろ過することで、高分子がコーティングされた金ナノワイヤネットワーク電極を作製する(図1)。キャラクターゼーションは4探針法によるIV特性、FTIR-RAS分光分析、電子顕微鏡による形状像と元素分析(SEM-EDS)を行なった。発電特性は

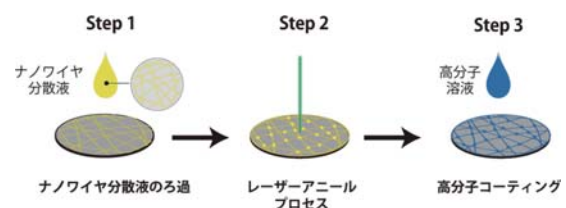


図1 金ナノワイヤネットワーク電極からなる摩擦帯電素子の作製概要

ステッピングモーターを備えた一軸加振器で振動を印加し、自作プログラムで制御されたエレクトロメータで電荷、電圧、電流を評価した。

・ナノワイヤのレーザーアニールによるシート抵抗の低減

ナノワイヤネットワーク電極の導電性（シート抵抗）は、発生した電荷の取り出し効率に重要である。ナノワイヤネットワークは一次元ナノワイヤの集積体である。一本のワイヤは直径 30–80 nm の金属であるためワイヤ一本の抵抗はバルクの金とほとんど変わらないと考えられる。しかしワイヤが集積したネットワーク構造ではあるワイヤから他方のワイヤへ電子が伝導する必要があり、この際の抵抗が大きいことから、ワイヤ間の抵抗が電極全体のシート抵抗を決める。

そこでワイヤ間を「溶接」することでワイヤ間伝導の抵抗を低減する必要がある。ここでは波長 532 nm のパルスレーザー光を照射することでワイヤ間の溶接を試みた。結果、図 2 に示すように、照射前のワイヤ交点と比較し、照射後はワイヤ間に瘤状の構造が形成されていることが確認できたことからワイヤ間が溶接されたことが示唆された。さらに 4 端子法で金ナノワイヤのシート抵抗を計測したところ、レーザー処理前は $141 \Omega/\text{sq}$ である一方で、レーザー照射後は最大で $31 \Omega/\text{sq}$ まで減少し、約 78% も抵抗を抑制できることが明らかとなった（図 3）。

これらの結果から作製した金ナノワイヤネットワーク電極はレーザーを用いることでワイヤ

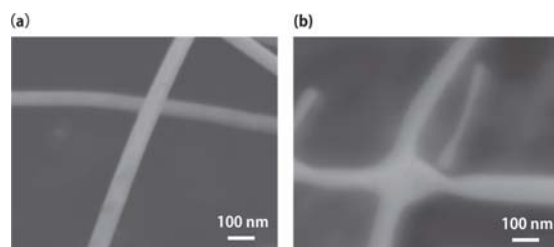


図 2 レーザー照射前後における金ナノワイヤネットワーク電極の SEM 像

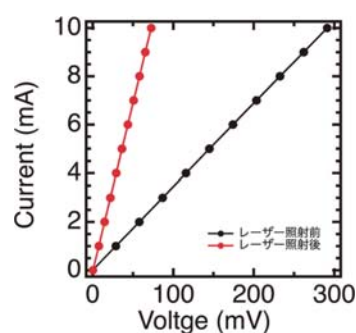


図 3 レーザー照射前後における金ナノワイヤネットワーク電極の IV 特性

間の溶接が可能であり、これにより電子の伝導パスが形成されることでシート抵抗を低減できることが明らかとなった。

・ナノワイヤ表面の高分子コーティングとそのキャラクタリゼーション

摩擦帯電素子においては金属表面にコーティングされた絶縁体を摩擦することで電荷が蓄積され、静電誘導により金属に電荷が誘起される。生体の動きを利用した発電素子を実現するためには、絶縁体にも生体適合性を有する材料を用いる必要がある。そこで本研究では正電荷を蓄積する傾向がある絶縁体として甲殻類の殻を構成する成分であるキトサンのオリゴマーを、負電荷を蓄積する傾向がある絶縁体としてコンタクトレンズ等に用いられるシリコンの一種であるポリジメチルシロキサン（以降 PDMS）を採用した。これらの溶液をレーザー処理を行った後の金ナノワイヤに塗布することで金ナノワイヤネットワーク表面に絶縁体のコーティングを行った。

ナノワイヤ表面にコーティングされた高分子をキャラクタリゼーションするため、フーリエ変換赤外分光法の一つである高感度反射法（FTIR-RAS）と電子顕微鏡で評価した。FTIR-RAS は p 偏光した赤外光を金属表面に照射することで表面から数 nm の分子の情報を得ることができる極めて表面敏感な分光法である。図 4 に示す通り、コーティング前の金ナノワイヤは特に主立ったピークが観測されない一

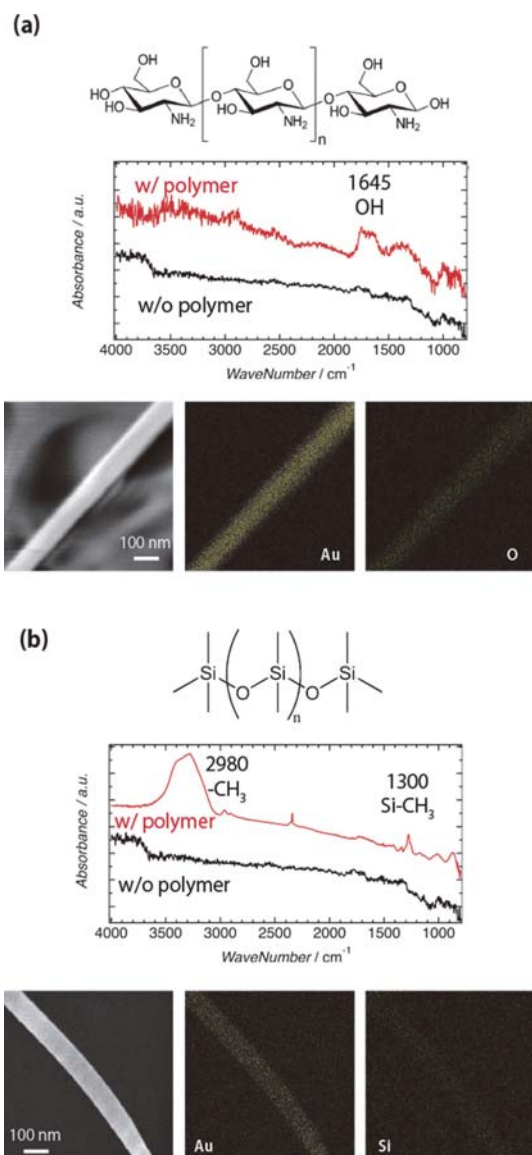


図4 (a) キトサンオリゴマー及び (b) PDMS でコーティングされた金ナノワイヤのキャラクタリゼーション。分子構造, FTIR-RAS スペクトル, SEM-EDS 像を示す。

方で、コーティングした金ナノワイヤはそれぞれキトサンオリゴマー、PDMS の分子振動に由来するピークを観測することができた。これにより厚み数 nm の高分子が金ナノワイヤ表面にコーティングされていることが示唆された。

さらに SEM の EDS を用いて元素分析マッピング分析を行なった。結果、形状像で示すナノワイヤの位置に金ナノワイヤ由来の金とそれぞれの高分子であるキトサンオリゴ糖と PDMS の構成元素の酸素とケイ素の信号を確認することができた。これら FTIR-RAS と

SEM-EDS の結果から絶縁体として機能する高分子は確かに金ナノワイヤの表面に存在することが明らかとなった。

・表面電位

絶縁体をコーティングした金ナノワイヤの表面電位を計測し帯電する電荷の極性を検討した。先述したようにキトサンオリゴマーは相対的に正電荷を、PDMS は相対的に負電荷を蓄積し易い傾向があることが先行研究により示唆されている。そこで、作製した素子の表面を表面電位計を用いてその極性を検討した。キトサンオリゴマー被覆金ナノワイヤに対しては PDMS を、PDMS 被覆金ナノワイヤに対してはキトサンを用いて摩擦し、表面電位計に接近させて数分静置した。その結果、図5に示すようにキトサンオリゴマー被覆金ナノワイヤ、PDMS 被覆金ナノワイヤの表面はそれぞれ正電位、負電位に帯電しており、その電位が維持されている様子を観測した。この結果から各素子の絶縁体は先行研究で示唆された極性に一致する電荷を蓄積する傾向にあり、摩擦帯電素子として互いに逆極性の特性を有することを確認した。

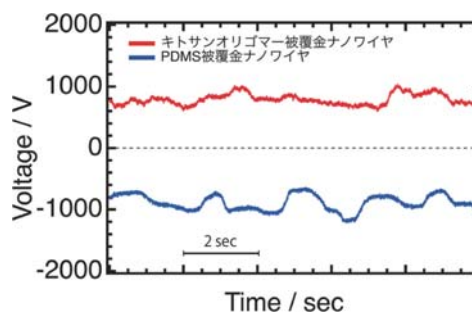
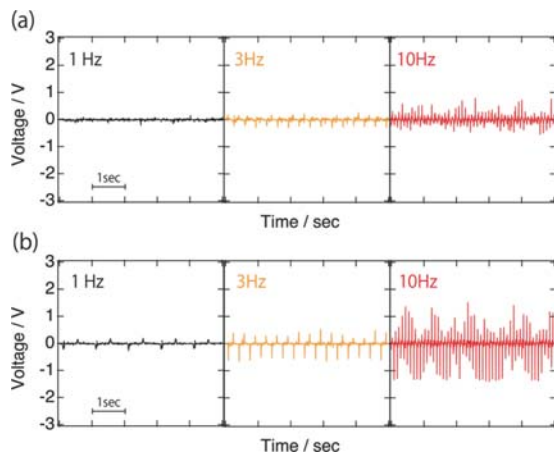


図5 各高分子でコーティングされた金ナノワイヤネットワーク電極の表面電位

・単極子の特性

絶縁体をコーティングした電極素子は単極子の摩擦帯電素子として考えることができる。単極子素子は片側をグランドに落とすことで電極や絶縁体の特性を評価することができる。ここでは電極としてレーザー処理前の金ナノワイヤ、レーザー処理後の金ナノワイヤの2種の単極子



(a) レーザー照射前 (b) レーザー照射後

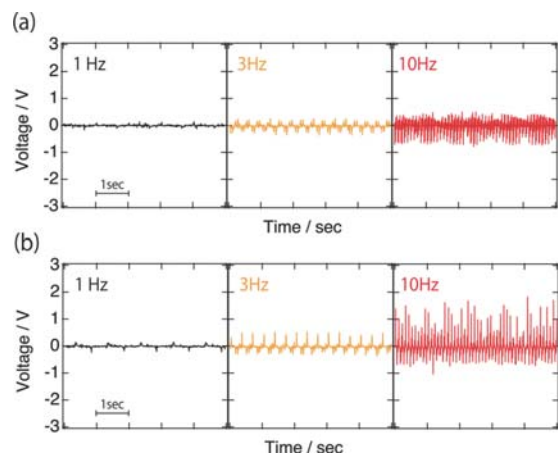
図6 キトサンオリゴマー被覆金ナノワイヤ単極子素子の電圧特性

素子を作製し、電極構造が出力特性に与える影響を検討した。1軸加振機を用いて、変位距離1 mm、接触周波数1, 3, 10 Hzにて接触分離動作を行なった。周波数においては人の肘や膝間接の一般的な動作周期帯を参考に選定した。

絶縁体としてキトサンオリゴマーを電極にコーティングした場合の結果を図6(a)に示す。ここでは対向接触材料として回路に接続していないPDMSシートを用いた。結果、接触周波数が1, 3, 10 Hzと高速になるにつれ出力電圧が向上する様子を確認できた。実質的な発生電圧を示す電圧実効値を比較すると、10 Hzにおいてはレーザー照射前は0.121 Vであったが、照射後は0.327 Vであり約170%向上することが明らかとなった。同様に1 Hz, 3 Hzにおいてもそれぞれ57%, 96%の電圧実効値の向上を確認できた。

絶縁体としてPDMSを電極にコーティングした場合の結果を図7(b)に示す。(a)と同様に接触周波数が1, 3, 10 Hzと高速になるにつれ出力電圧が向上する様子を確認できた。キトサンオリゴマーと同様にレーザー照射前後の電圧実効値を計算すると、1, 3, 10 Hzでそれぞれ約24%, 30%, 44%向上することが明らかとなった。

キトサンオリゴ糖, PDMSのいずれの場合においてもレーザー照射前後で電圧の向上が確



(a) レーザー照射前 (b) レーザー照射後

図7 PDMS被覆金ナノワイヤ単極子素子の電圧特性

認できた。これは、レーザー照射によりシート抵抗が下がることで、摩擦の過程で発生した電荷が静電誘導により、外部回路に取り出される際のロスが減少したことに由来すると考えられる。

・発電特性

上記までの実験で得られたキトサンオリゴマー被覆金ナノワイヤ単極子とPDMS被覆金ナノワイヤ単極子を組み合わせることで二極子素子を作製し、その発電特性を評価した。ここではステッピングモーターからなる一軸加振器を用い、周波数1 Hz、加速度1 m/s²の条件で2つの単極子素子を互いに接触分離させることで行った。キトサンオリゴマー被覆金ナノワイヤ単極子を正極、PDMS被覆金ナノワイヤ単極子を負極として計測した。図8は1800秒間の接触分離過程における電荷の蓄積を示したグラフである。開始直後から挿入図に示すように素子の接触分離に伴う電荷の移動が始まり、1000秒経過するころには電極に50 nCが、1800秒では80 nCに相当する電荷が電極に蓄積されていることが明らかとなった。同様の傾向は蒸着金を電極とした他の摩擦帯電素子でも報告されており (ACS Nano 2020, 14, 17565-17573), 開発した金ナノワイヤからなる二極子素子が確かに摩擦帯電素子として電荷を発生し、

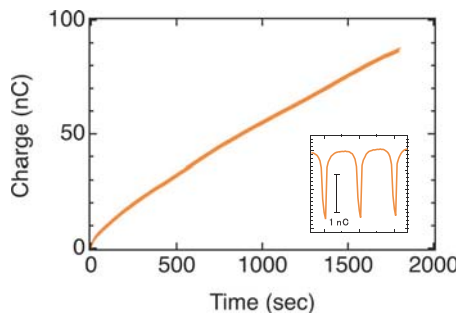


図8 キトサンオリゴマーとPDMS単極素子からなる二極子デバイスの電荷の蓄積過程

蓄積することが証明された。一方で本研究で開発した素子は1800秒経過しても飽和する傾向が見られなかった。これは一般的な電極と比較してナノワイヤが一次元性であるため、その表面積に由来して静電容量が大きくなっていることが考えられる。

その一方で接触分離一回あたりの電荷移動量は約2 nCと蒸着金を用いた先行研究と大きな違いはなかった。ナノワイヤの表面積が二次元蒸着膜より大きいことを考慮するとより大きな電荷が移動すると期待される。恐らく電極のシート抵抗が蒸着金より高いために電荷の取り出し効率が低下したと考えられ、抵抗の更なる低減が求められる。

最後に開放電圧と短絡電流の計測を行った。加振条件は同様に周波数1 Hz、加速度1 m/s²で行った。図9に示すとおり、開放電圧は最大約で1.8 V、短絡電流は約65 nAであった。さらに実効値に換算すると電圧1.12 V、電流7.54 nAを生成することができた。

本研究では機械的伸縮性と生理的安全性に優

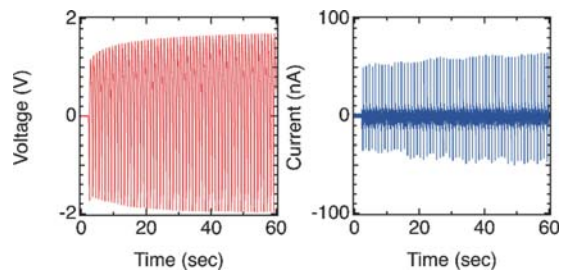


図9 キトサンオリゴマーとPDMS単極素子からなる二極子デバイスの開放電圧と短絡電流

れた金ナノワイヤからなるネットワーク電極と有機高分子絶縁体を用いて摩擦帯電素子の構築とその発電特性を評価した。提案した新規構造は最終的に発電素子として機能することが証明された。今後は発電効率の更なる向上を行い、実際に人に装着した状態で発電評価することで、社会実装に向けて取り組んでいく。

[成果の発表、論文など]

- ・金ナノワイヤを用いた摩擦発電素子の開発, 大島元太, 野田祐樹, 豊嶋尚美, 高根慧至, 関谷毅, 第84回 応用物理学会 秋季学術講演会
- ・Performance Enhancement of stretchable Gold Nanowire Electrodes by Structural Reformation, Takane Satoshi, Noda Yuki, Toyoshim Naomi, Uemura Takafumi, Sekitani Tsuyoshi, 7th International Conference on Advanced Electromaterials
- ・Novel Structural Concept for High-Performance Gold Nanowire Stretchable Electrode Toward Ultra-Flexible Biomedical Applications, Takane Satoshi, Noda Yuki, Toyoshim Naomi, Uemura Takafumi, Sekitani Tsuyoshi, 2023 MRS Fall Meeting & Exhibit