金ナノワイヤからなるナノメッシュ電極シートの レーザー加工と流体発電素子の開発

大阪大学　産業科学研究所
特任助教　野田　祐樹
（2023 年度　一般研究開発助成 AF-2023207-B2）

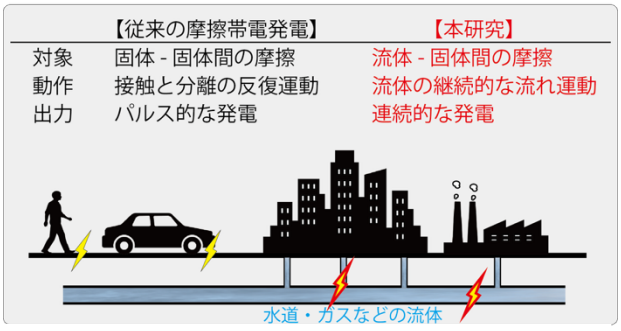
キーワード：エネルギーハーベスト，流体，ナノワイヤ

１．研究の目的と背景

１・１　社会インフラの保守と電源確保の問題

地中の水道管やガス管、地上の交通網や建築物など社会を支えるインフラ構造を安全かつ安定的に機能させるためにはその運用状況を把握することが重要であるが、膨大なインフラ構造を日常的にモニタリングするのは困難である。そこで「IoT」や「トリリオンセンサ」の概念で表されるように数兆から数十兆個の膨大な数のセンサ設置し、情報収集することでインフラのモニタリング効率を上げる高度情報化社会の実現が期待される。

このような情報化社会の実現に向けた課題の一つにセンサへの電力供給手段の確保が挙げられる。近年、センサで情報収集するその場で電力生成が可能なエネルギーハーベスト素子の研究開発に注目が集まっている。エネルギーハーベスト素子は環境に存在する振動、熱、光などから電力を生成する発電素子であり、その発電原理は様々であるが、振動を始めとする「物体の動き」を利用した発電素子は、光の届かない地中や温度変化に乏しい環境でも活用できるため汎用性が高いと考えられる。なかでも誘電体と誘電体がこすれ合う時に発生する摩擦電荷と、同時に静電誘導により電極に発生する電荷の相乗効果を利用した「摩擦帯電型素子」は効率的な電力生成が期待できるため注目されている。一方で、この素子は固体-固体間のみならず、流体-固体間の摩擦も発電対象とすることができると考えられる。



研究の概要

１・２　研究目的

本研究の目的は、巨大表面積をもちながら流体が通過できる空隙を有する「ナノメッシュ電極シート」を開発し、シートを通過する流体から電力を獲得する「流体-固体」摩擦帯電型の発電素子を開発することである。一般的な「固体-固体」摩擦帯電型ではなく、流体に注目した理由は、「固体-固体」型は発生する電力がパルス的で、その瞬間に大きな電力が発生するものの、最終的な実効値に換算すると最終的に得られる電力が小さいこと、固体と固体が永続的にこすれ合う状況が場合によっては実現困難であるなどの課題があるためである。一方、流体が存在する状況は、一般的にはそれが固体表面上を流れる連続的な現象であること、流体は上下水道およびガス管など社会インフラの一部としてアクセスしやすいなどのメリットがある。そのため、センシングデバイスの自己発電可能な電源として、社会実装を行なう上でもメリットが大きいと判断した。

２．実験方法

２・１　金ナノワイヤの作製

まずこれまで開発した金ナノワイヤの作製方法として、塩化金酸、界面活性剤、及び還元剤の混合溶液を恒温槽で 24 時間静置することで金ナノワイヤの合成を行なった[1]。その後デカンテーションにより未反応の化学種を除去し金ナノワイヤの分散溶液を調整する。この分散液を細孔サイズ 200 nm のメンブレンフィルタで吸引ろ過することで金ナノワイヤメッシュ電極シートを作製する。最後に酸素プラズマ処理で金ナノワイヤ表面に吸着している界面活性剤を除去し、金ナノワイヤの表面を清浄化する。その結果、幅約 100 nm、長さ約 20 μm の金ナノワイヤを合成することが可能であった。これは界面活性剤からなる棒状ミセル内に形成される局所ナノ空間で塩化金酸の導入と還元反応を行なうことで、金を一次元のナノワイヤ構造として合成するものである。利点として波長 532 nm、パルス幅 20 μsec のレーザー照射によるナノワイヤ間の溶接が可能であること、欠点として表面積増大が期待できるワイヤ径でないこと、棒状ミセルが周囲環境の温度や振動に弱く、収率やナノ構造が不安定になる場合があった。

そこで安定的により細いナノワイヤを作製するため新らしい作製手法を開発した。作製したナノワイヤは直径約 10 nm 以下であり、周辺環境の多少の温度や振動の影響を受けず、非常に高い再現性をもって育成することが可能であることが明らかとなった（図 1）。金ナノワイヤは遠心分離や超音波等の後処理を行い、分散液を得ることができる。この分散液を任意の領域にフィルタでろ過し、取り

出し配線を接続することで、流体を透過できる、金からなる柔軟な電極ネットワーク構造を得ることに成功した。

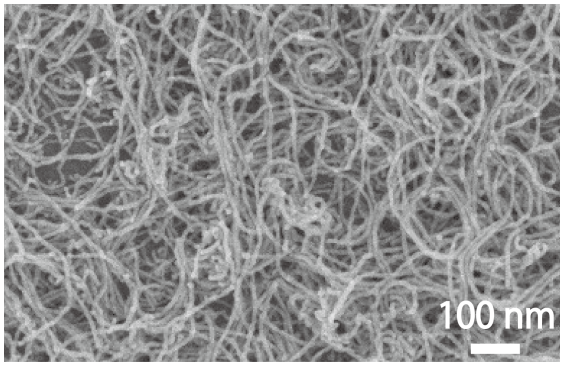


図 1　新規合成した金ナノワイヤの SEM 像

2・2　レーザープロセス

ネットワーク電極と流体の摩擦により発生する電荷は可能な限り抵抗なく外部回路へ流す必要がある。一方で作製した金ナノワイヤからなるネットワーク構造は、ワイヤは一本一本独立しており、ワイヤ間の接触抵抗のため内部抵抗が上昇し、電荷伝導にロスが生じることが予想される。そこで得られた金ナノワイヤネットワーク構造に対し、レーザー照射を行なうことでワイヤ間を融合させ低抵抗化を図ることとした（図 2）。

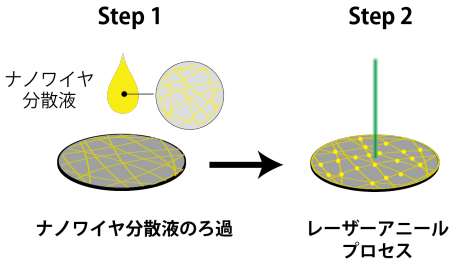


図 2　レーザーアニール処理の模式図

電気特性として、4 端子法によるシート抵抗を評価し、低抵抗化の手段を図る必要がある。ここでは次の 3 つのサンプルを用意し、そのシート抵抗を比較することにした（図 3）。具体的には(a)ネットワーク作製直後、(b)大気圧プラズマ処理、(c)レーザーアニール処理、の 3 種のサンプルを作製した。(a)は上記したワイヤ分散液をメンブレンフィルタにろ過したサンプル、(b)は、ネットワーク作製直後のサンプルに 50 W で数分間大気圧プラズマ処理することでナノワイヤ表面に付着した有機物の除去を行い、(c)は(b)に波長 532 nm, 20 μsec のパルスレーザーを照射しナノワイヤ間の局所的な溶接を行なうことで、電子の伝導パスを増やすことを試みたサンプルである。

4 端子法による I-V 計測を行った結果を図 3 に示す。条件(a)は非線形かつヒステリシスのある特性が得られた。0V 近傍の特性から抵抗を見積もると約 32k ohm/sq と非常に高いシート抵抗であった。一方（図 3b）は約 5.8 ohm/sq と(a)と比較して抵抗を約 0.02%にまで大幅に低減することができた。一方で(b)に対してレーザー照射を行った（図 3c）は約 6.2 ohm/sq となり、照射前の（図 3b）と比較して約 7%抵抗が増加した。

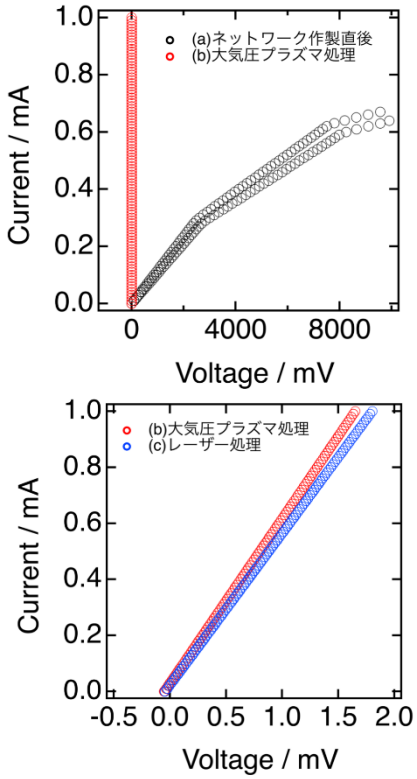


図 3　シート抵抗評価結果(a)ネットワーク作製直後、(b)大気圧プラズマ処理後、(c)レーザー処理後サンプル

直径 4 nm の金ナノワイヤは、直径 100 nm のワイヤと同一条件(波長 532 nm、パルス幅 20 μ sec)のレーザー照射では溶接に至らなかった。照射後試料の SEM 観察では断線や顕著な形状崩壊は確認されておらず、ワイヤ外形は概ね保たれていた。一方で酸素プラズマ処理前後でシート抵抗が処理前の 0.02%まで劇的に減少しており、ワイヤ表面のリガンドが電気的に有意な水準まで除去され、レーザー照射時点でワイヤ間距離が十分に縮まっていたことが確認されている。これら結果は、単純な幾何学的要因(ワイヤ間距離がワイヤの太さに対して大きすぎたこと)では今回の溶接不成立を説明できないことを示している。

先行研究(Garnett et al., Nat. Mater. 2012)によれば、金属ナノワイヤではまずプラズモン振動による光吸収が発生するが、特にワイヤ同士が交差する接点にできるナノスケールの隙間では、光の電場がその狭い領域だけに強く集中する現象(近接場集中)が起こり、これによって接点だけが選択的に加熱される。さらに溶着が進んで隙間が閉じると、この電場集中効果自体が急速に弱まるため、加熱がひとりでに止まる(自己終息型加熱)。この二つの効果の組

み合わせにより、ワイヤ本体を傷めずに接点だけを局所的に融着させることが可能になる、というのがこの技術の基本原理である。

上記の確認結果を踏まえると、本研究の 4 nm ワイヤにおける溶接不成立は幾何学的要因では説明が難しく、光学的要因、すなわちワイヤ自体のプラズモン吸収特性に起因する可能性がより有力であると考えられる。直径 4 nm は量子サイズ効果が顕在化し始める領域に近く、個々のワイヤのプラズモン共鳴が 100 nm ワイヤのそれとは大きく異なる(共鳴波長のシフトや減衰)可能性がある。加えて、吸収スペクトルは溶液分散状態と基板上の薄膜状態とで変化しうるため、照射条件の選定に用いた光源波長が実際のプラズモンピークを反映していなかった可能性も考えられる。いずれの場合も、ワイヤ間距離が十分小さくとも近接場集中と自己終息型加熱という機構自体が有効に働かず、投入エネルギーが接点の局所温度上昇に利用されないまま、破壊も溶接も生じない準安定な状態に留まったと考えられる。

この光学的要因を検証するには、まず基板上の薄膜状態で個々のワイヤの吸収・散乱スペクトルを測定し、532 nm が真に共鳴波長として適切かを確認した上で、必要であれば実測された共鳴波長に同調した光源へ切り替えることが有効と考えられる。また、金属内で光エネルギーが熱として周囲に拡散するまでの時間(電子-格子緩和時間、数百 fs~数十 ps 程度)より短いフェムト秒~ピコ秒パルスを用いることで、熱が広がる前に接点近傍だけを瞬間的に高温化し、局所融着の余地を広げられる可能性がある。

2・3　流体発電装置概要

作製したナノワイヤネットワークに流体を流し発生する電荷の計測を行った。ここでは特に管を流れる流体の流速と圧力損失の観点から評価を行った。具体的には、DAQ システムを用い、設定した条件が実現するようフィードバックをかけながらスムースフローポンプを駆動、その際に発生する水圧をサンプルの上流下流側で計測し差圧（圧力損失）を計測、さらに同時にエレクトロメータで発電評価を行なうための自動制御システムを構築した（図 4）。DAQ システムにおいては、

1. 流速センサと 2 ヶ所の水圧センサの情報を受けとる電流入力ユニット
2. 流速情報を元に設定した流速へフィードバック制御する信号を出力する電流出力ユニット
3. ポンプ電源制御信号をポンプへ送るためのデジタル信号出力ユニット

の 3 ユニットを組み込んだ DAQ システムを用意した。流速計測はキーエンス社のクランプオン式流速計を、水圧計測はセンシズ社のチタン製小型水圧計を用いた。PC と DAQ およびエレクトロメータの接続は LAN を採用し、制御プログラムは Python で自作したコードを用いた。

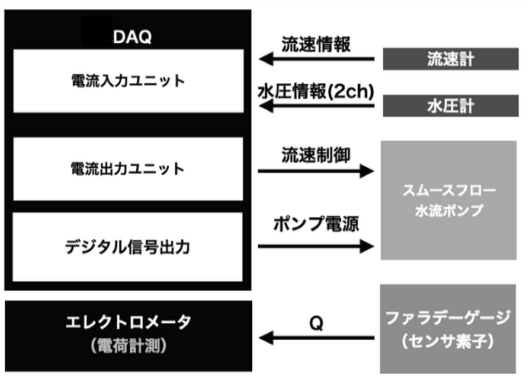


図 4　流体挙動と発電能力の評価を精密に実行するための実験系構築．計測配置模式図

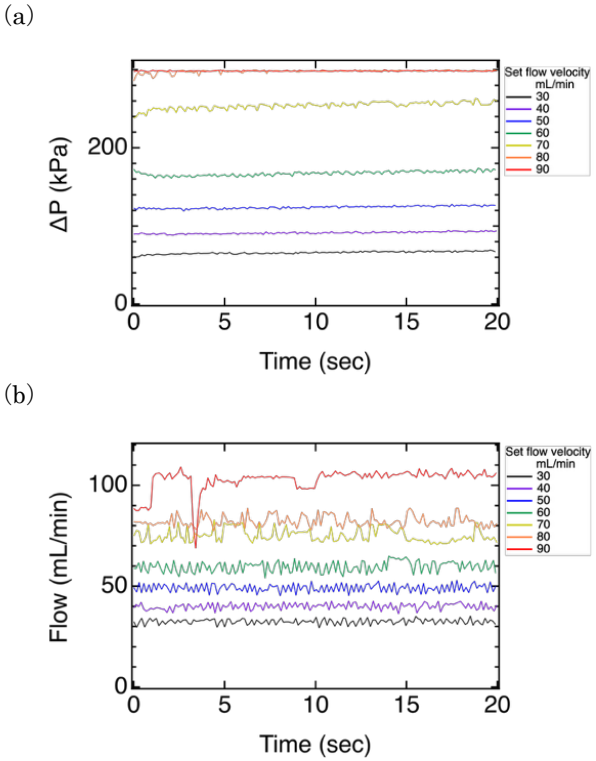


図 5　流速を 30-90 mL/min に設定した場合に観測される実際の（a）流速、および（b）圧力損失

2・4　蒸留水を用いた装置動作確認及び発電結果

まず、構築したシステムの動作状況を確認した。ここでは蒸留水を用い、30 から 90 mL/min の流速を 10 mL/min 毎に変化させて実際の流速を 20 秒間計測した。結果、図 5a で示すように、30 から 60 mL/min は設定値に一致する流速が実現されていることが明らかとなった。一方で 70 と 80 mL/min では流速の変動が大きくなり、赤で示す 90 mL/min では設定値以上の流速が実現され、かつその挙動は安定しなかった。さらに、サンプル前後の水圧差である圧力損失 ΔP を評価したところ（図 5b）、30-60 mL/min においては一定の間隔で上昇した一方で、70 mL/min では上昇幅が大きくなり、80 と 90 mL/min では

水圧センサレンジ上限の 250 kPa に到達した。これらの結果から、今回のテストサンプルでは、精密に評価できる流速範囲（流速が安定する範囲）は 30-60 mL/min と結論づけた。

次に発生する電荷量の評価を行った（図 6）。サンプルは周辺環境の電場の影響を避けるため、金属ケースをファラデーゲージとした容器に格納し、トリアキシアルケーブルを用いて計測を行った。各流速において発生する電荷をエレクトロメータで計測した結果、水流が流れる時間に比例して上昇し、20 秒の時点で−0.3 から−1.5 μC の電荷発生を確認した。この電荷量は一般的な固体-固体間における接触分離方式を採用する摩擦帯電発電の先行例に匹敵する電荷量である。また、30-50 mL/min の範囲では流速度と発生電荷量に正の相関が確認できた一方で 60 mL/min 以上では明確な相関が確認できなかった。これは流速度の上昇に伴い、層流から乱流などワイヤ周辺の流れが変化したことが電荷発生量に影響した要因のひとつと考えられる。

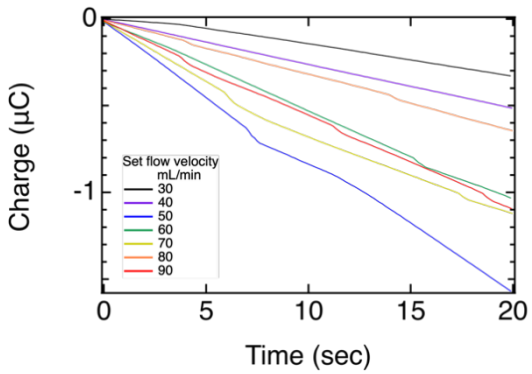


図 6　流速 30-90 mL/min においてサンプルに発生する電荷

3. まとめ

本研究は、社会インフラの長期モニタリングに必要な IoT センサの電源確保を目的として、流体の流れを利用する摩擦帯電型発電素子の開発を行ったものである。上下水道などの社会インフラを安定的に維持するためには、膨大な数のセンサによる常時モニタリングが有効である。しかし、これらのセンサへ電力を供給することは大きな課題である。そこで本研究では、光が届かない地中や温度変化の少ない環境でも利用できる「物体の動き」に着目し、特に流体と固体の摩擦によって電荷を発生させる流体―固体摩擦帯電型発電素子を検討した。具体的には巨大な表面積を持ちながら流体を透過できる空隙構造を備えた金ナノワイヤネットワーク電極シートを作製し、流体通過時に発生する摩擦電荷を外部回路に取り出す発電素子の基盤技術を構築することを目的とした。

金ナノワイヤの作製では、直径約 10 nm 以下の金ナノワイヤを高い再現性で形成できた。さらに、超音波処理によりナノワイヤを基板から剥離して分散液を作製し、これをメンブレンフィルタでろ過することで、流体透過性を有するネットワーク電極シートを得た。

次に、電極内部の抵抗低減を目的として、作製直後、大気圧プラズマ処理、レーザーアニール処理の 3 種類の試料を比較した。作製直後のネットワーク電極では、I-V 特性に非線形性とヒステリシスが見られ、シート抵抗は約 32 kΩ/sq と高かった。一方、大気圧プラズマ処理によりシート抵抗は約 5.8 Ω/sq まで大幅に低下した。さらに、波長 532 nm、パルス幅 20 μs のレーザーを照射してワイヤ間の局所溶接を試みたが、シート抵抗は約 6.2 Ω/sq となり、抵抗改善は確認されなかった。SEM 観察でもワイヤ間の融合は明確に確認できず、今回の条件ではレーザー溶接が十分に進行していないと考えられた。

発電評価のため、流速、圧力損失、発生電荷を同時に測定できる自動評価システムを構築した。DAQ システムには、流速センサおよび 2 か所の水圧センサからの信号を取得する電流入力ユニット、流速制御用の電流出力ユニット、ポンプ電源制御用のデジタル出力ユニットを組み込んだ。流速はクランプオン式流速計、水圧は小型水圧計で測定し、エレクトロメータにより発生電荷を評価した。制御プログラムは Python で自作し設定流速に対して実測流速をフィードバックすることでポンプを自動制御した。

蒸留水を用いた動作確認では、流速を 30～90 mL/min の範囲で 10 mL/min ずつ変化させた。その結果、30～60 mL/min では設定値に近い安定した流速が得られ、圧力損失も流速増加に応じて一定間隔で上昇した。一方、70 mL/min 以上では流速変動が大きくなり、80～90 mL/min では圧力損失が水圧センサの上限である 250 kPa に達した。したがって、今回のテストサンプルにおける安定評価範囲は 30～60 mL/min であると判断された。

発電評価では、外部電場の影響を抑えるため、試料を金属ケースによるファラデーゲージ内に設置し、トリアキシアルケーブルを用いて電荷を測定した。その結果、蒸留水を流すことで時間に比例して電荷が増加し、20 秒後には −0.3～−1.5 μC の電荷発生が確認された。この電荷量は、一般的な固体―固体型摩擦帯電発電の先行例に匹敵する値であり、流体―固体摩擦を利用した発電素子としての可能性を示す結果である。今後はナノワイヤネットワークの光学特性からレーザーアニール条件を最適化し、素子の内部抵抗を更に下げるプロセス条件を確立する。また、物理シミュレーションを行なうことで流速と発生電荷量の相関をナノワイヤ周辺の流体流れの観点から解釈し、固体表面における局所的な流れと電荷発生の原理を明らかにする。

参考文献

1) S. Takane, et. al., Applied Physics Letters, 118, pp243102-1−7 (2021)