

機関番号：11301

研究種目：学術創成研究費

研究期間：2006～2010

課題番号：18GS0203

研究課題名（和文） ナノエネルギーシステム創生の研究

研究課題名（英文） Research of a nano-energy system creation

研究代表者

桑野 博喜 (KUWANO HIROKI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50361118

研究成果の概要（和文）：情報通信分野や医療・福祉分野で切実に求められているマイクロエネルギー源について研究開発を実施した。周辺にある振動を電気エネルギーに変換する自立エレクトレット膜および広帯域構造による高効率マイクロ環境発電、マイクロコンビナトリアルチップと断熱構造技術による高出力マイクロ燃料発電および、カーボンナノチューブを利用した高性能酵素電極と自動スタック構造による高効率長寿命バイオ燃料発電を、新しいメカニズムを提案し基盤技術を確立することにより実現した。さらにマイクロエネルギー源の革新を図る先端技術として低温用固体電解質材料およびマイクロ爆轟技術を確立した。

研究成果の概要（英文）：Micro power generator required in the field of telecommunication, medicine/welfare and so on has been developed. We established fundamental technologies for the micro generator such as materials, highly efficient optimum design. We have succeeded high-power micro fuel cells by applying micro combinatorial and vacuum insulation technology, long life high-power bio-fuel cells by applying carbon nano-tube enzyme electrode and auto-stack structure technology, and highly efficient vibration-based micro energy harvester by applying self-standing electret film and broadband vibration structure technology. In addition, solid electrolyte materials for low temperature operation and micro detonation technology were established as innovative basic technologies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	79,300,000	23,790,000	103,090,000
2007年度	71,000,000	21,300,000	92,300,000
2008年度	69,700,000	20,910,000	90,610,000
2009年度	54,300,000	16,290,000	70,590,000
2010年度	43,700,000	13,110,000	56,810,000
総計	318,000,000	95,400,000	413,400,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ マイクロ・ナノデバイス

キーワード：マイクロ・ナノデバイス、マイクロマシン、エネルギー・ハーベスティング、バイオテクノロジー、燃料電池、バイオ電池、マイクロ爆轟、固体電解質

## 1. 研究開始当初の背景

近年、情報通信分野、医療健康・福祉分野および環境分野を始めとして多くの分野で移動可能な無線通信を用いる機器の小形化にともない特に、自立マイクロ電源の要請が増大している。自立マイクロ電源については

リチウムイオン電池など目覚ましい発達を遂げてはいるが充電や交換が必要なことや、大きさ、寿命、安全性、エネルギー密度などの観点から課題が顕在化している。マイクロ化の重要技術であるマイクロマシン・MEMS技術については、ここ20年近くセンサ、ア

クチュエータなどを中心に研究開発が続けられているが、これらを駆動する電源については、外部供給が主であり、自立マイクロ電源の研究例は極めて少なく、また、体系立てて理解し、学術分野として構築し、産業に展開していく試みは国内外ともに稀有であった。

## 2. 研究の目的

振動、糖分、温度差など身近に存在する低密度エネルギー（ナノエネルギーと称す）を効果的に電気エネルギーに変換する超分散発電システムとしてナノエネルギーシステムは、医療健康分野における生体センサや生体内治療などの医療用マイクロデバイスや情報通信分野における次世代超分散ユビキタスネットワークシステムに必須である。

本研究では、以上のようなナノエネルギーシステムについて、材料技術、マイクロ・ナノマシニング技術、装置構成、評価技術の各観点から独創的な着想で解決し、新しいナノエネルギーシステムを創生することが目的である。

具体的には (1) ナノエネルギーシステム構成、部品アーキテクチャなどの最適化とシステム評価方法の確立、マイクロコンビナトリアルチップによる燃料・触媒などの材料の最適化、探索法の開発、(2) 酵素触媒によるグルコース燃料電池、およびマイクロ燃料電池の開発、(3) 圧電薄膜、エレクトレット薄膜などによるマイクロ構造による高強度・高靱性振動発電技術の開発、(4) 微小エミッタレイ熱発電技術の確立、(5) 将来のマイクロエネルギー革新技術の探索、を目的とする。

## 3. 研究の方法

研究課題を大きく基盤技術開発とデバイス開発とに分けて研究を進めた。デバイス開発は、マイクロ燃料電池・バイオ燃料電池、マイクロ環境発電、マイクロ熱電発電をターゲットとした。

基盤技術開発としては、コンビナトリアルチップやナノ領域計測法、マイクロ・ナノファブリケーション、Li 固体電解質や金属ガラスなどの新しい薄膜形成、環境・生体適合インタフェースなどの基本技術を探索・解明しつつシステム最適化手法および評価手法についてその確立を図った。

## 4. 研究成果

### (1) マイクロ環境発電

① 静電誘導発電：周辺環境の機械的振動を利用して発電を行うマイクロ環境発電装置において、従来よりも大幅に効率を向上した静電誘導エレクトレット機械電気エネルギー変換素子の提案および実証を行った。新たに発明した自立膜エレクトレットを使用す

ることにより注入された電荷を従来よりも大幅に有効に使用方法である。図1に示すように、従来は電気伝導性のある基板に向かっていた電気力線を、発電に重要な動作電極の方向に振り向けることによって同じ帯電量のエレクトレットをより有効に使用することに成功した。図2に自立エレクトレット膜を用いた場合の従来比で5倍以上の発電出力が得られた実験結果を示す。



図1 発明した自立エレクトレット膜構造（左側：従来構造、右側：発明した構造）

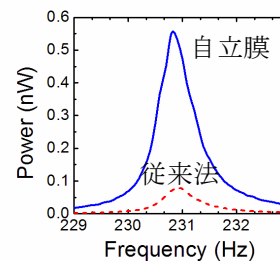


図2 自立膜エレクトレットを用いることによる発電量の増大

また、エレクトレット発電機の出力を上げるに発電素子を多数並列に構成する方法について、解析的な方程式を得ることに成功し、高出力を得る条件を明らかにした。

② 圧電発電：圧電薄膜を用いるマイクロ振動発電について、PZT 薄膜を用いて共振周波数 350Hz の 6 $\mu$ m 厚のマイクロ自立カンチレバーデバイスを開発した。AlN 薄膜を用いてマイクロ振動発電デバイスを検討し、発電効率が理論的に電気機械結合係数と Q 値に依存することを明らかにするとともに、デバイス試作を行い 0.7x0.3mm のマイクロカンチレバーで 3.6 $\mu$ W の発電出力を達成した。

③ 集積化：マイクロ発電デバイスでは浮遊容量を出来る限り小さくすることが必要である。発電機直近に pn 接合型ダイオードによる整流回路を集積化する新しい方法を開発した。深堀り工程により空間的に素子絶縁を行うことが特徴である。試作デバイスのダイオード動作を確認した。

### (2) バイオ燃料電池

バイオ燃料電池は、通常の燃料電池で用いる Pt などの金属触媒を生体触媒である酵素に置き換えたものであり、身近に存在する飲食物、果汁、そして体液等のバイオ化学エネ

ルギーを電気エネルギーに直接変換できる発電デバイスである。酵素触媒の優れた反応選択性によって燃料溶液の精製や隔膜が不要となり、加えて生体由来の材料で構成できるため、小型・安全・安価な真に使い捨て可能な電池の実現が期待できる。

①カーボンナノチューブを利用した高性能酵素電極：新たに果糖を酸化する酵素（フルクトースオキシダーゼ）を内包したCNTフィルムと、酸素を還元する酵素（ラッカーゼ）のCNTフィルムを考案・作製し、それぞれをアノードとカソードに用いてバイオ電池を作製した（図3）。200mMの果糖水溶液に酸素を飽和させて発電実験を行い、攪拌条件下で過去の最高値を数倍上回る  $1.8\text{mW}/\text{cm}^2$  の出力密度を達成した。CNTフィルムが高密度に酵素を保持し、また酵素と電極（CNT）との電気的接触が効率よく形成されたためと言える。この酵素電極は柔軟な自立型フィルムであり、「貼ったり」「巻いたり」しても活性が落ちないことが確認でき、これは実用上極めて重要な特徴である。使い終わったら剥がして交換するなど、自由な使い方が選べる便利な酵素電極である。

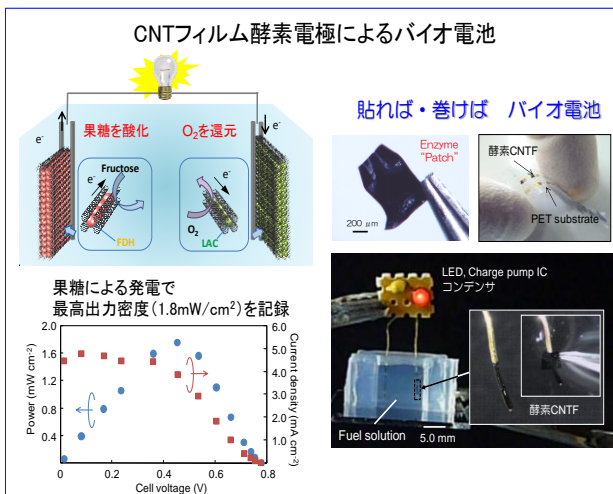


図3 果糖水溶液からの発電実験

②微細加工によるバイオ燃料電池の作製：バイオ燃料電池単セルの出力電圧は  $1\text{V}$  以下であり、他の燃料電池と同様に、実用の際には積層して出力電圧を稼ぐ必要がある。バイオ燃料電池単セルの出力電圧は  $1\text{V}$  以下であり、他の燃料電池と同様に実用の際には積層して出力電圧を稼ぐ必要がある。そこで、燃料溶液の導入時に電池間が自動的に絶縁される機構の開発に取り組んだ。流路内に配列した電池のつなぎ目に超撥水性の表面構造を造り込んでおき、外部から浸入する気

泡によって絶縁するしくみを考案した（図4）。超撥水表面には蓮の葉の表面構造を微細加工により模倣した。反応性イオンエッチングで作製した鋳型の形状をPDMSに転写して高い撥水性を示す凸凹構造（マイクロピラーアレイ）を得た。

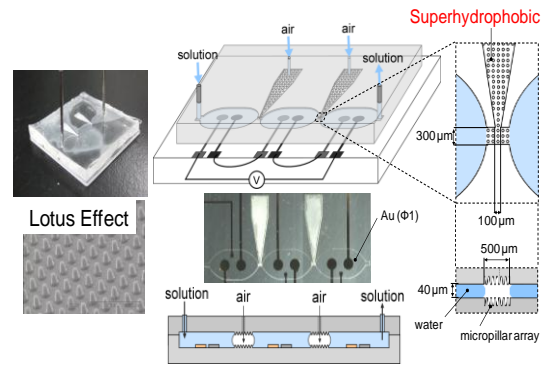


図4 開発した自動スタッキング機構

③長寿命化：酵素電極の劣化を前提とし、それを補うバイオ電池システムの時差発電、造をMEMS技術を用いて開発した。コンセプトは、単セルにおける出力低下のタイミングに合わせて、次々と保存状態の電極を露出させることにより、デバイスから設定値以上の安定な電力を供給するというものである。生分解性高分子（PLGA）と磁力を利用した自動開放システムを開発した（図5）。PLGAは医療応用に向け開発された高分子であり、分子量や共重合比によって数時間～数週間の広範囲で加水分解速度が調節可能である。PLGAが分解して磁性を有するプラスチック板が上方に移動することによって燃料溶液の流れのルートが切り替わり、未使用の新しい電池が駆動をスタートする。本機構により、画期的な長寿命化が達成可能であることを実験により実証した。

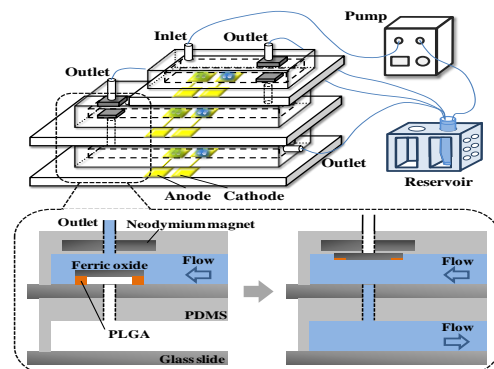


図5 積層型時差発電システムのコンセプト

(3) マイクロ燃料電池

①コンビナトリアルチップの開発：マイク

ロリアクタを用いてメタノール等の液体炭化水素から燃料電池の燃料である水素を生成するためには、微小な触媒反応場およびその反応場の断熱構造技術を確立する必要がある。マイクロリアクタでは、微小かつ脆弱な反応場に触媒を導入すること自体が困難でありまた、マイクロリアクタでは、触媒反応場はマイクロリアクタの形態で評価せねば実用上の意味がないが、その適当な方法は存在しない。

今回、これを行う方法として図6に示すような「マイクロコンビナトリアルチップ」を開発した。マイクロコンビナトリアルチップは、自己支持薄膜によって断熱された反応場、これを加熱するマイクロヒータ/温度センサなどからなる。これに、触媒床の材料となる原料を流し、マイクロコンビナトリアルチップ自体の温度を制御して、様々な触媒床をマイクロコンビナトリアルチップの内部に局所的に堆積する。様々な触媒床を付けたマイクロコンビナトリアルチップ自体をマイクロリアクタとして評価し、最適なプロセスを探索できる。マイクロコンビナトリアルチップには複数の反応場が用意されている

ので、探索を効率化できる。ここで得られた触媒は、マイクロリアクタの形態で最適化されたものなので、そのまま利用することができる。実際に一連のプロセスを行い、この方法の有効性を実証し、マイクロリアクタを稼働させることを可能とした。

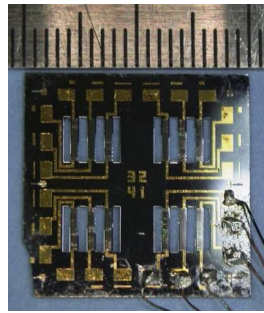


図6 マイクロコンビナトリアルチップ

②水素を発生するマイクロリアクタ（マイクロ燃料改質器）においても1つ重要なことは反応場の断熱である。本研究では、理想的な断熱構造として、真空断熱を提案し、図7に示す構造のデバイスの試作を行った。反応場は熱伝導率の低いマイクロ流路によって真空中に支えられている。

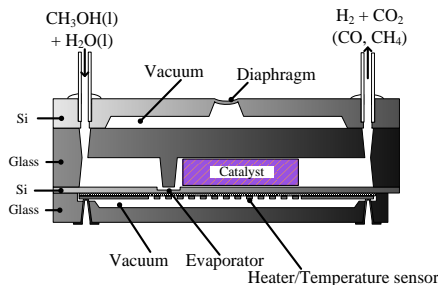


図7 開発した真空断熱機能を有するマイクロ燃料改質器の構造

真空封止には、シリコンとガラスとを接着層なしに高信頼に接合できる陽極接合技術

を利用した。試作デバイスにより、封止圧力を1 Pa以下にて十分な断熱性能が得られることを明らかにし、封止圧力-熱損失曲線が、理論的に説明できることを示した。マイクロ燃料改質器に燃料を供給するためのマイクロバルブを開発した。このマイクロバルブは燃料自身の圧力でバルブを開閉する機能を有し、低消費電力で大流量を制御できるという特長を有する。これらは世界最先端の成果である。

③固体電解質薄膜創成：マイクロ燃料電池として固体酸化物型燃料電池（SOFC）を選択し、電解質材料の創成・探索、プロセス技術の開発、およびデバイスの試作を行った。SOFCは動作温度が1000℃程度と高く、携帯機器への搭載が困難である。この問題を解決するために、自己支持薄膜化できる中低温動作酸化物イオン伝導材料の開発を行い、パルスレーザデポジション（PLD）による薄膜堆積、およびMEMS技術による薄膜化プロセスを開発した。具体的な材料探索としては、PLDによってGdドープCeO<sub>2</sub>（GDS）を様々な条件で堆積し、実際のセルに近い形に構造を作り、イオン伝導性の評価を行った結果、得られた膜が比較的低温で高出力を得るに十分な性能を有していることを明らかにした。別の電解質材料として、YドープBaZrO<sub>3</sub>（BZY）も検討して、同様にPLDを用いて堆積条件を探索し、自立膜化に成功した。さらに酸素イオン伝導性Y-doped BaZrO<sub>3</sub>（BZY）を用いてMEMS技術によってマイクロ固体酸化物燃料電池（SOFC）を試作を行い、イオン伝導特性を明らかにし400℃以下の低温も動作することを実証した。

#### (4) 熱電発電

理論上エネルギー変換効率が40%と高いことが報告されている熱電子放出を利用した発電においては、電子が出やすい材料（エミッタ）を加熱したとき、放出される電子によって、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する。この方式は、エミッタ・コレクタ電極間のギャップ間隔を極限まで狭くすることで、電子が障壁内を透過するトンネル効果が発現し、電子移動が起きることが期待される。本研究ではエミッタには次世代電子放出源として注目されているカーボンナノチューブを採用した。基板には低抵抗率シリコンを用い、基板上に窒化チタン（TiN）を堆積したのち、CNTsをプラズマ化学気相成長法（Plasma Enhanced CVD法）により成長させた。CNTsと基板間の密着性及び隣り合ったCNTの絶縁を高めるためオゾン（O<sub>3</sub>）-TEOS（tetraethylorthosilicate, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>）CVD法によりCNTをSiO<sub>2</sub>で埋め込んだ。プラズマ点火モードで動作するデバイスについて基礎検討を行った。エミッタとしてカーボンナノチューブを用い、狭ギャップで対向す

るコレクタ間でマイクロプロズマを発生させ、エミッタの加熱により、電流増加が観測され、発電素子としての可能性が示された。試作デバイスの実験結果から、原理的にナノチューブを利用した熱電発電が可能であること、およびかなり低温でも動作できる可能性があることが示された。

#### (5) 革新的固体電解質材料

全固体薄膜マイクロリチウム電池の実現を目指して、水素化物に注目した革新的固体電解質材料の開発を進めた。例えば、 $\text{LiBH}_4$ の場合、 $115^\circ\text{C}$ での構造相転移によってリチウム超イオン伝導が発現する。この構造相転移温度を低下させて、室温付近でも高いリチウムイオン伝導性を維持させるための材料設計を進めたところ、ハライド添加が有効であることを見出した。ハライドとしてヨウ化物を用いた  $\text{LiBH}_4+x\text{LiI}$  においては、 $x=0.33$ で構造相転移温度が室温以下になり、その結果室温でも高いリチウムイオン伝導性を示した。さらに他の水素化物での候補材料を探索したところ、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ などでも高いリチウムイオン伝導性を示すことを世界に先駆けて発見した。(図8)

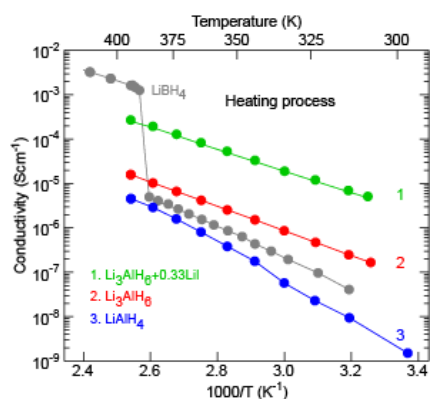


図8  $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LiBH}_4+0.33\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ の伝導率。

#### (6) マイクロ爆轟

理論的には爆轟波を用いることで高い燃焼効率が期待できる。MEMSの空間スケールで微小ペレット内部での現象の解明を目的に、超高速カメラの可視化により、アジ化銀微小ペレットの着火爆轟特性を明らかにした。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 31 件 (全て査読有))

1. T. Miyake, S. Yoshino, T. Yamada, K. Hata and M. Nishizawa, *Self-Regulating Enzyme-Nanotube Ensemble Films and Their Application as Flexible Electrodes for Biofuel Cells*, J. Am. Chem. Soc., 133,

5129–5134. (2011)

2. H. Oguchi, M. Matsuo, T. Sato, H. Takamura, H. Maekawa, H. Kuwano, and S. Orimo, *Lithium-ion conduction in complex hydrides  $\text{LiAlH}_4$  and  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$* , J. Appl. Phys., 107, 096104(2010)
3. Hiroshi Okamoto, Teppei Onuki, Sumito Nagasawa, Hiroki Kuwano, *Efficient Energy Harvesting from Irregular Mechanical Vibrations by Active Motion Control*, J. MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS, Vol. 18, 1420-1431(2009)
4. H. Oguchi, M. Matsuo, J.S. Hummelshøj, T. Vegge, J.K. Nørskov, T. Sato, Y. Miura, H. Takamura, H. Maekawa, and S. Orimo, *Experimental and computational studies on structural transitions in the  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  pseudobinary system*, Appl. Phys. Lett., 94, 1912 (2009).
5. H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi, and S. Orimo, *Halide-Stabilized  $\text{LiBH}_4$  a Room-Temperature Lithium Fast-Ion Conductor*, J. Am. Chem. Soc. 31, 894 (2009).
6. 高橋智一, 井口史匡, 湯上浩雄, 江刺正喜, 田中秀治, 中低温動作マイクロSOFCのためのGd添加CeO<sub>2</sub>の堆積と微細加工, 日本機械学会論文集, B編, 75, 751 (2009) pp. 524-526
7. Hiroshi Okamoto, Teppei Onuki, and Hiroki Kuwano, *Improving an electret transducer by fully utilizing the implanted charge*, Appl. Phys. Lett., 93, 122901, 1-3 (2008).
8. M. Togo, A. Takamura, T. Asai, H. Kaji and M. Nishizawa, *Structural Studies of Enzyme-Based Microfluidic Biofuel Cells*, J. Power Sources, (2008) 178, 53-58.
9. Justin Ho, Takahito Ono, Ching-Hsing Tsai, Masayoshi Esashi, *Photolithographic fabrication of gated self-aligned parallel electron beam emitters with a single-stranded carbon nanotube*, Nanotechnology, 19, (2008), 365601-1~365601-5.

[学会発表] (計 147 件)

1. H. Kuwano (Keynote Lecture), *USE OF MEMS/NEMS TO SOLVE ENVIRONMENTAL PROBLEMS*, Technical Digest of PowerMEMS2008 + mEMS 2008, pp.165-168, Nov. 7-10, 2008, Sendai.
2. M. Nishizawa (Plenary Lecture), *Electrochemistry-Based Biointerface Engineering*, 7th International Symposium on Nano-Biomedical Engineering, Oct.

- 16-17, 2008, NCKU, Taiwan, 台南
3. H. Kuwano (Invited Speaker), *POWER MEMS –ENERGY HARVESTING FOR NEW SERVICES AND ENVIRONMENT-*, 4<sup>th</sup> iWON APCTP-ASEAN Workshop on Advanced materials Science and Nanotechnology, pp.133-136, Sept. 15-20, 2008, Nha Trang, Vietnam.
  4. Tomokazu Takahashi, Fumitada Iguchi, Hiroo Yugami, Masayoshi Esashi, Shuji Tanaka, *FABRICATION OF GDC-BASED MICRO SOFC WITH MICROHEATERS*, *ibid.*, pp. 333-336, 2008.6.19-20, 札幌
  5. S. Orimo (Invited Speaker), *Metal Borohydrides for energy applications*, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Reykjavík, Iceland, 24-28.June. 2008

[図書] (計 14件)

1. 桑野博喜 監修, エネルギーハーベスティング技術の最新動向, シーエムシー出版, 2010.10.29 発行, P73-P250
2. 桑野博喜 監修, MEMS/NEMS工学全集, テクノシステム社, 2009.4.22 発行, 1096P
3. 西澤松彦, バイオ燃料電池マイクロシステムと体液発電への取り組み, *Electrochemistry*, 76, 2008, 916-919.

[産業財産権]

○出願状況 (計 14件)

1. 名称: エレクトレット発電整流装置  
発明者: 岡本洋, 桑野博喜  
権利者: 国立大学法人 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2008-316231  
出願年月日: 平成 20 年 11 月 17 日  
国内外の別: 国内
2. 名称: バイオ電池  
発明者: 西澤松彦  
権利者: 国立大学法人 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2008-90274  
出願年月日: 平成 20 年 3 月 31 日出願  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0件)

[その他]

○新聞発表 (計 6件)

1. 科学新聞, 2009年2月6日付記事「リチウム高速イオン伝導, 室温で示す水素化物開発」(日刊工業新聞にも掲載)
2. 日刊工業新聞, 2007年11月30日付記事「固体水素化物の伝導性115℃で1000倍に 東北大が発見」

3. 化学工業日報, 2007年6月18日付記事「東北大酸化物亜鉛用い圧電素子」

○学術創成研究「ナノエネルギーシステム創生の研究」ホームページURL:

<http://www.nanosys.mech.tohoku.ac.jp/nes/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑野 博喜 (KUWANO HIROKI)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 50361118

(2) 研究分担者

西澤 松彦 (NISHIZAWA MATSUHIKO)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 20273592

小野 崇人 (ONO TAKAHITO)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 90282095

折茂 慎一 (ORIMO SHINICHI)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号: 40284129

田中 秀治 (TANAKA SHUJI)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 00312611

長澤 純人 (NAGASAWA SUMITO)  
東北大学・大学院工学研究科・講師  
研究者番号: 30400279

安部 隆 (ANBE TAKASHI)

新潟大学・自然科学研究科・教授  
研究者番号: 00333857

岡本 洋 (OKAMOTO HIROSHI)  
秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授

研究者番号: 70455799

小貫 哲平 (ONUKI TEPPEI)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号: 70400447

曹 自平 (CAO ZIPING)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 90552406

濱手 雄一郎 (HAMATE YUICHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 10455800

大口 裕之 (OGUCHI HIROYUKI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 40570908

(3) 研究連携者

( )

研究者番号: