

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18715

研究課題名（和文）強誘電体の摩擦発電の研究

研究課題名（英文）Triboelectric generation of ferroelectric films

研究代表者

田口 大（Dai, Taguchi）

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：00531873

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：強誘電体の摩擦発電について誘電物性の立場から研究した。P(VDF-TrFE)薄膜を分極処理し、出力増大をI-V（直流）測定で確認した。機械・電気エネルギー変換を誘電体の自由エネルギーと等価回路を用いて、圧電発電で分極変化が電流を生じる過程に対して、摩擦発電は分極形成後の脱分極過程で電流を生じる過程としてモデル化した。このモデルに基づいて、熱刺激電流（TSC）で評価した双極子緩和時間で出力電力の温度特性を説明できることを実験から確認した。P(VDF-TrFE)薄膜から外部電圧印加にตอบสนองした光第2次高調波発生を確認した。自由エネルギーの寄与とこの光学評価新手法実現へつなげることが可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の学術的意義は、配向秩序による摩擦発電という新概念を理論的に明確化したことである。接触帯電と静電誘導を利用する摩擦発電が電極変位により機械・電気エネルギー変換を行うのに対して、電極変位なしで力学的に分子配向秩序を形成し、その無秩序化にともなう電流で電気エネルギーに変換する。電界ゼロで分極エネルギーを蓄えて利用可能であり、分極を凍結すれば自己放電がなく超長期にわたり電気エネルギーを保管できる新しい発電源につながる。このモデルから分極を利用する摩擦発電と振動発電は電気エネルギーの取り出し過程が異なることがわかる。2つの発電過程を組み合わせることで電気的仕事を増大できることを示している。

研究成果の概要（英文）：In this project, triboelectric generators using ferroelectric films was investigated based on dielectric physics. I-V measurements of P(VDF-TrFE) films showed that power output is enhanced for the film poled by using conductive elastomers. We established the electrical equivalent circuit and free energy model of triboelectric generators using polar materials. That is, the rubbing mechanically orients polar molecular groups and causes high free energy state, subsequently, electrical power is transmitted through electrical depolarization into isotropic state. Thermally stimulated current (TSC) was employed to evaluate dipolar relaxation time of P(VDF-TrFE), showing good agreement to temperature-dependence of power output of triboelectric generators using P(VDF-TrFE). We also showed that the EFISHG measurement is available to probe electric field in P(VDF-TrFE) films, which is helpful to discuss internal energy to free energy during power transmission.

研究分野：誘電物性

キーワード：摩擦発電 双極子脱分極 強誘電体 双極子緩和時間 自由エネルギー エントロピー 熱刺激電流 電界誘起光第2次高調波発生法

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、強誘電体を利用した振動発電の研究が国内外で活発化していた。振動発電は、環境中の機械的振動エネルギーを、強誘電体の性質を利用して電気エネルギーに変換する発電過程である。以前からIoT (Internet of thing) のアイデアを実現するためにエレクトロニクスデバイスを駆動する新しい発電源が必要とされ、その一つとして振動発電が取り上げられる一方で、脈をとり、呼吸数をはかるなど、自然に現れる振動それ自体が検出対象である場合にも応用の広がりを見せていた。いずれの場合も、電池の取り換えやコンセントへの差し込みなどの、従来の電気をつかう上では当たり前の電源の形からはなれて初めて実現可能な応用へ展開されつつある。

学術的には、強誘電体を利用した振動発電で電流が生じる過程は、静電誘導で電極に現れる電荷量が機械的振動で変化する現象とみることができる。静電誘導で電荷量を変える機械的振動の働き方としては、強誘電体の圧電効果を利用して強誘電体の自発分極の大きさそのものを振動で変える方法と、自発分極の大きさが一定で電極を振動させる方法がある。誘電物性の立場から過渡電流現象としてみれば、どちらの場合でも現れる電流の流れ方の特徴として、振動の半周期で正の電流が流れたならば、あとの半周期では反対に負の電流が流れる交流を発生する(図1(a))。自発分極をつくる分極電荷は材料内部に束縛された正負電荷のペアであり、外部に取り出さずに利用する発電過程であることの反映である。

一方で、自発分極にこだわらずに機械的刺激で現れる分極一般に着目すれば、これとは違う新しい発電過程も可能と考えられた。すなわち、材料の外に取り出せない束縛電荷からなる分極それ自体による静電誘導を利用するほかに、材料内部を分極変化に合わせて移動する電荷(電子、正孔)を外部回路に取り出して発電する方法である(図1(b))。このような発電過程としての摩擦発電の見方は、研究開始当初の段階では進んでいなかった。

本研究から生まれた脱分極電流による摩擦発電の理論は、摩擦が機械的に分子配向をつくり、材料内部を通過して電荷が電極間で汲み上げられれば、その電荷は自発的に外部回路に電気エネルギーを送出する脱分極電流として流れる発電過程となることを、電氣的等価回路および自由エネルギーから明確化した世界初の成果である。

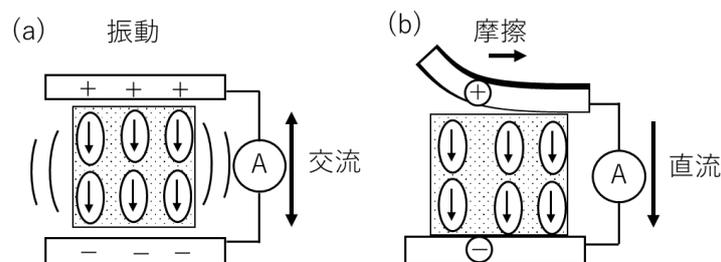


図1 強誘電体を利用した2つの発電。(a)振動発電。電極電荷は分極の大きさ又は電極変位に応じて外部回路を行き戻りし、交流電流が流れる発電過程である。(b)摩擦発電。本研究で明確化した。電極電荷が材料内部を通り、一方向に電流が流れることで機械的エネルギーを電氣的エネルギーに変換する。本研究の成果として世界で初めて明確化した新しい発電の概念である。

## 2. 研究の目的

強誘電体の摩擦発電について、誘電物性の立場から研究する。これにより、強誘電体による発電として、従来の強誘電体を用いた振動発電に加えて摩擦発電が利用できることを示す。振動発電で圧電効果を利用する場合には、機械的圧力が周期的に強誘電体を伸縮して自発分極の大きさが変わり、外部回路を電極電荷が行き来して電流が生じて発電する。一方、摩擦発電では材料と摩擦する電極の間の電荷のやり取りで電流が生じて発電する。振動発電と摩擦発電の両方を強誘電体の発電に利用できれば、振動発電に摩擦発電を加えて、単独で発電した場合よりも電気エネルギーの取り出しを増加させることが可能である。しかし、振動と摩擦はどちらも機械的刺激という意味で似ており、両方の発電を組み合わせるという意味が明確とはいえない側面があった。そこで本研究では、摩擦発電での発電過程と、振動発電の発電過程との違いを理論的に明確化する。そして、実験から理論モデルを検証することを目的とする。

## 3. 研究の方法

理論的方法としては、誘電体の自由エネルギー  $F = U - T \Delta S$  ( $U$ : 内部エネルギー、 $-T \Delta S$ : エントロピーによる自由エネルギー) から出発する。摩擦により分子が並んで配向秩序が形成されて ( $\Delta S < 0$ ) エントロピーが変化し、これにより自由エネルギーが高い状態となり、自由エネルギーが下がる脱分極過程で外部回路に電力が供給される。この過程でのエネルギーの遷移を検討した。

実験では、強誘電体として広く知られる P (VDF-TrFE) 薄膜 (VDF: TrFE = 70:30) を主に用いた。薄膜は 2-ブタノール溶液からスピコート法で製膜し、120°C 乾燥窒素フロー下で処理したものを用いた。P(VDF-TrFE) 膜厚は 500 nm である。基板は透明電極 (ITO または IZO) 付きガラス基板 (または石英基板) である。SHG 測定により発電中の内部電界及び配向評価を行うために透明電極を用いた。摩擦発電の出力特性の評価には研究グループで構築した I-V 測定系を用いて直流特性を測定した。摩擦発電の研究報告では電極を変位させた場合にパルス的に流れる電流・電圧値を用いて解析する場合もあるが、本研究では摩擦中に連続的に流れる直流の電圧-電流特性を測定している。摩擦しながら直流電流が流れ続ける事実からも、交流が予想される振動発電とは異なる発電過程で電力が取り出されていることが確認できる。摩擦は回転数とトルクの測定により実験条件を決めて発電できるようにした測定系であり、例えば 100 rpm (直径 25 mm)、摩擦によるトルク  $\Delta N = 2$  mNm として外部電圧を  $\pm 200$  V の範囲で掃引し、I-V 特性を測定できる。強誘電体の分極処理により自発分極を形成する前後での I-V 特性を評価するために、研究開始時はコロナ放電も利用したが、研究期間中にゴム電極で分極処理する手法を実現した。また、配向秩序による発電理論の示す最大電力について、実験から検討した。高分子中の極性基の双極子緩和時間は温度で急激に変わる性質があり、熱刺激電流 (Thermally Stimulated Current: TSC) を用いて P(VDF-TrFE) の双極子緩和時間を実験で評価し、温度の異なる場合の摩擦発電の I-V 特性も測定して両者を比較し、理論的に予測される最大電力の温度特性を検討した。

#### 4. 研究成果

P(VDF-TrFE)/ITO サンプルの I-V 特性の測定例を図 2 及び図 3 に示す。図 2 は分極処理前の結果、図 3 はゴム電極で分極処理後の結果の例である。分極変化は分極処理と同時に変位電流測定を行うことで確認した。分極方向によらず発電特性の短絡電流の極性は正であり、摩擦界面において P(VDF-TrFE) からコットンラビングクロスに正電荷が移る方向で流れる直流電流である。分極処理後は短絡電流、開放電圧ともに増大している。I-V 特性の線形近似による最大電力と電源の等価回路パラメータは、未分極処理の試料で最大電力  $P_m = 0.11 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、短絡電流  $I_s = 8.3 \text{ nA}$ 、内部コンダクタンス  $G_i = 96 \text{ pS}$ 、 $V_p = +150 \text{ V}$  の分極処理後の試料で最大電力  $P_m = 0.82 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $I_s = 26 \text{ nA}$ 、 $G_i = 130 \text{ pS}$ 、 $V_p = -150 \text{ V}$  の分極処理後の試料で最大電力  $P_m = 3.0 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $I_s = 39 \text{ nA}$ 、 $G_i = 77 \text{ pS}$  である。変位電流測定で分極制御の様子を評価すると、ゴム電極を用いた分極処理では真空蒸着した金電極で分極した場合にくらべて、抗電界は  $E_c = 0.87 \text{ MV}/\text{cm}$  で変わらず、一方で分極量は 10% 程度の大きさの試料状態である。

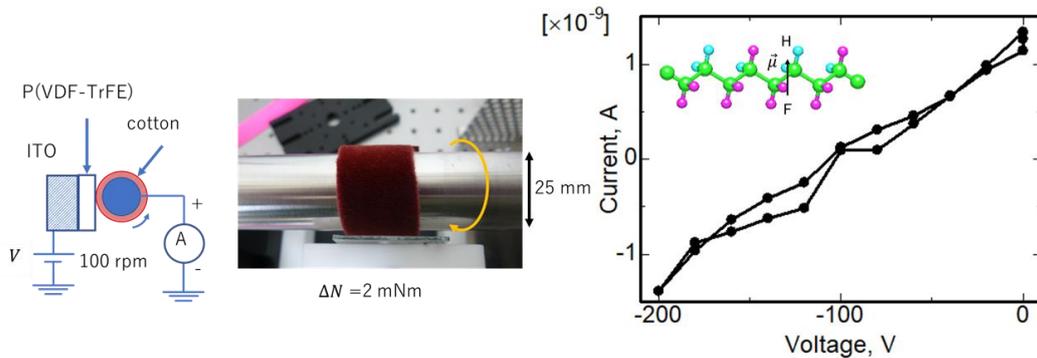


図 2 P(VDF-TrFE)/ITO をコットンラビングクロスで摩擦しながら測定した I-V 特性。未分極処理試料の I-V 測定例。(100 rpm, 2 mNm, 乾燥窒素中)

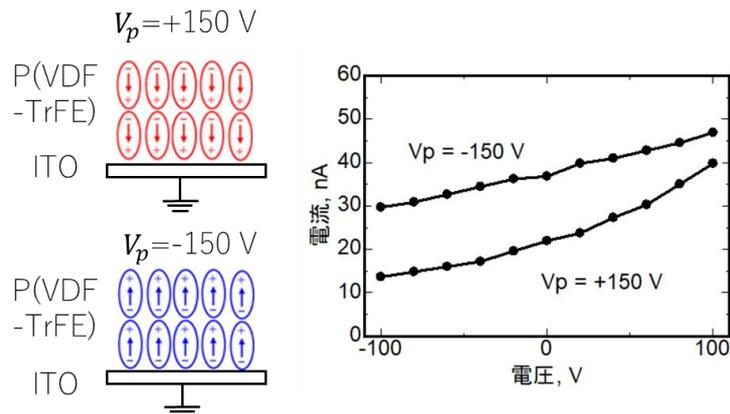


図 3 P(VDF-TrFE)/ITO をコットンラビングクロスで摩擦しながら測定した I-V 特性。変位電流測定で分極状態を確認しながらゴム電極で分極処理した試料の測定。未分極処理の場合よりも 3~4 倍の出力電力になる。(100 rpm, 2 mNm, 空气中)

摩擦発電の物理モデルを図 4 に示す。摩擦により分子の向きが並び、配向秩序の形成によりエントロピーが下がる。この過程で対向電荷が電極間を材料内部を通過して汲み上がり、分極  $P_0$  で電界ゼロ ( $E = 0$ ) の状態が初期状態として生じるとした。この場合、初期分極での誘電体の自由エネルギーはエントロピーの減少による寄与のみで、電界がゼロであるにもかかわらず高い自由エネルギー状態

になる。この高いエネルギー状態は、自由エネルギーを下げながら自発的に脱分極電流を外部負荷に流して摩擦前の等方的な無秩序の状態に戻ってゆく。このモデルの示す単位時間当たりの最大電力は電力整合条件  $C_s R = \tau$  のときに取り出され ( $C_s$ : 静的キャパシタンス、 $R$ : 負荷抵抗、 $\tau$ : 双極子緩和時間)、その大きさは  $P_m = \frac{1}{\tau} \frac{P_0^2}{4C_s}$  ( $P_0$ : 初期分極) であり、双極子脱分極の性質で決まることに本モデルの特徴が表れている。この自由エネルギーを下げながら行われる自発的な双極子緩和過程により、摩擦により分極エネルギーとして材料中に蓄えられた機械エネルギーが、外部回路に電流を流す電気的脱分極により電流を生じて外部抵抗で電気的仕事を取り出されることで、摩擦の機械的エネルギーを電気的エネルギーに変換する。

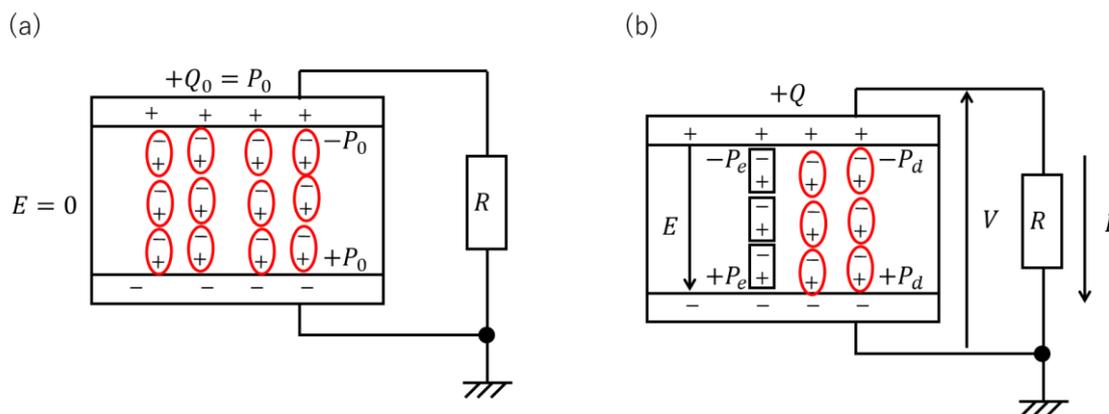


図4 摩擦発電の自由エネルギーのモデル。(a) 初期状態。摩擦により機械的に分子配向秩序が生じて初期分極  $P_0$  がつくられ、分極エネルギーが蓄えられる。この状態では電界はゼロであり ( $E = 0$ )、分極だけが生じている。このとき、自由エネルギーはエントロピーによる寄与だけである。(b) 脱分極が進むと電界がつくられ ( $E \neq 0$ )、外部負荷に電流が流れて電気的仕事をする。

さらにこのモデルを検証するために、理論の示す最大電力  $P_m = \frac{1}{\tau} \frac{P_0^2}{4C_s}$  に現れる

双極緩和時間  $\tau$  を TSC 測定で評価して検討した。TSC 測定のための試料は、摩擦発電素子として作製した P(VDF-TrFE)/ITO 構造試料に、対向電極として Au 電極を真空蒸着で形成した metal-insulator-metal (MIM) 素子である。配向分極の双極子緩和過程を評価するために、TSC 測定のバイアス電圧は抗電界よりも小さく設定した。短絡条件で一定昇温し、流れる TSC を測定した。電流ピークは3つの温度領域で確認され、低温領域で現れる TSC 電流ピークがバイアス電圧の極性に対応して対称に現れる配向分極の特徴を示すことを確認した。低温の TSC 電流ピークを摩擦発電の双極子緩和時間に対応する脱分極電流として解析し、理論の双極子緩和時間として用いると、摩擦発電の I-V 特性の温度依存性を支持することを確認した。摩擦が接触帯電と電極変位による静電誘導だけではなく、電極変位によらずに分子配向秩序を形成することで発電する新しい発電過程が存在することを明確化した。更に実験からエネルギー遷移過程を評価するために内部エネルギーとエントロピーによる自由エネルギーへの寄与を選択的に評価することが有効である。これまでに SHG 光の電圧印加への応答を実験で確認しており、自由エネルギーの選択的評価につなげる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Taguchi Dai, Manaka Takaaki, Iwamoto Mitsumasa	4. 巻 -
2. 論文標題 Dipolar energy as an electrical power source: dipole rotation in solids enables a new source for the triboelectric generator	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 physica status solidi (a)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssa.202300138	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 TAGUCHI Dai, MANAKA Takaaki, IWAMOTO Mitsumasa	4. 巻 -
2. 論文標題 Activating dipolar-energy-based triboelectric power generation using pyromellitic dianhydride-4,4'-oxydianiline polyimide at elevated temperature	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 IEICE Transactions on Electronics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1587/transele.2022OMP0003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 TAGUCHI Dai, MANAKA Takaaki, IWAMOTO Mitsumasa	4. 巻 -
2. 論文標題 Electric power transmission in triboelectric generators activated through dipolar depolarization	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto
2. 発表標題 Dipolar energy as an electrical power source: dipole rotation in solids opens a new way for triboelectric generator
3. 学会等名 13th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akihiro Nagafuchi, Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto
2. 発表標題 I-V measurement system for evaluating triboelectric generators as a dipolar polarization power source
3. 学会等名 13th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto
2. 発表標題 Activating dipolar-energy-based triboelectric power generation using pyromellitic dianhydride-4,4'-oxydianiline polyimide at elevated temperature
3. 学会等名 12th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田口大, 間中孝彰, 岩本光正
2. 発表標題 poly(vinylidene fluoride-trifluoro ethylene) (70:30)スピンコート膜の摩擦発電の測定: 電流源の温度依存性
3. 学会等名 2022年電子情報通信学会ソサイエティ大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永淵晶大, 田口大, 間中孝彰, 岩本光正
2. 発表標題 分極エネルギーによる摩擦発電の等価回路モデルとI-V測定による等価回路評価システムの構築
3. 学会等名 2022年 第83回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡本 裕介, 田口 大, 間中 孝彰
2. 発表標題 摩擦発電のためのpoly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)スピンコート膜の熱刺激電流測定
3. 学会等名 2023年 第70回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前田真晴人, 田口大, 間中孝彰
2. 発表標題 PMDA-ODAポリアミック酸スピンコート膜のI-V測定による摩擦発電の評価
3. 学会等名 2023年 電子情報通信学会 総合大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田口 大 間中 孝彰 岩本 光正
2. 発表標題 摩擦発電のI-V特性評価のための測定系構築と摩擦発電体としての等価回路パラメータの評価: トライボエレクトロニクスに向けて
3. 学会等名 電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田口大, 間中孝彰, 岩本光正
2. 発表標題 摩擦発電のための中密度ポリエチレン膜の製膜と摩擦電流測定
3. 学会等名 2022年 第69回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

T2R2東京工業大学リサーチリポジトリ  
https://t2r2.star.titech.ac.jp/  
東京工業大学間中・田口研究室ホームページ  
http://www.pe.titech.ac.jp/IwamotoLab/top.html  
T2R2東京工業大学リサーチリポジトリ  
https://t2r2.star.titech.ac.jp

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	間中 孝彰  (Manaka Takaaki)  (20323800)	東京工業大学・工学院・教授    (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------