

令和元年6月18日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13717

研究課題名(和文)熱と振動を利用して発電する低コスト・大面積フレキシブルコジェネレータの開発

研究課題名(英文)Development of inexpensive and large-area flexible co-generator by thermal and vibrational energies

研究代表者

池田 浩也 (Ikeda, Hiroya)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：00262882

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：フレキシブル熱電変換素子と圧電材料を融合したフレキシブルコジェネレータ素子の開発を目指して、ZnOナノ結晶を布上に成長させた熱電変換材料の熱電特性を明らかにした。ZnOナノ結晶/綿布試料へのSbおよびAgのドーピングを施した試料のゼーベック係数を自作の装置にて測定した結果、Sb-ZnO混合ナノ結晶ではn型の、Ag-ZnO混合ナノ結晶ではp型のゼーベック係数が得られた。市販の圧電素子をn型Si基板に貼り付けた試料に対して、圧電素子を振動させながらSi基板に温度差を与えたときの熱起電力の変化を測定した結果、圧電素子とSi基板の間でキャリアの注入・流出が起こることを示唆する特性が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱水法を用いてZnOナノ結晶の布材料表面への成長に成功したことは、低コストかつ大面積のフレキシブル熱電材料を生産できる見通しが得られたことを意味している。さらに同じ手法で作製したSb-ZnO混合ナノ結晶とAg-ZnO混合ナノ結晶素子が、それぞれn型とp型のフレキシブル熱電特性を示したことから、ウェアラブル発電素子の実用化の可能性が高まった。また、フレキシブル材料の膜厚方向の熱電特性を評価する装置を構築したことは、今後のウェアラブル発電素子材料の開発に大きく貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a flexible co-generator with a hybridization of thermoelectric (TE) and piezoelectric (PE) materials, we have investigated TE characteristics of flexible fabrics covered with ZnO-nanocrystals. As a result of doping Sb and Ag into ZnO-nanocrystal/fabrics, it was found that the Sb-ZnO nanocomposite has a Seebeck coefficient of n-type semiconductor while the Ag-ZnO nanocomposite shows a p-type semiconductor. For an n-type Si wafer attached with a commercial PE device, its electromotive force was measured under a temperature gradient and a vibration of the PE device. The obtained characteristics suggested that the carrier injection and emission between the PE material and Si occur.

研究分野：半導体工学

キーワード：フレキシブル熱電変換材料 圧電素子 コジェネレータ ゼーベック係数

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

現在注目されているエナジーハーベスティング（環境発電）の研究は、発電の規模が小さく、モバイル製品など小型デバイスへの応用に限定されている。我々もこれまで、熱電材料、圧電材料、太陽電池材料など、個々にエナジーハーベスティングを目指した研究を行ってきたが、これらの発電技術の大規模化という点では具体的な方策を持っていなかった。その一方で、複数のエネルギー源が同じ場所に存在する状況が散見される。例えば、振動発電が期待される橋梁では、真夏の路面温度は 60°C にも達すると言われており、無駄に捨てられる大量の熱を含蓄している。

2. 研究の目的

本研究ではフレキシブル熱電変換素子と舗装材として適用可能な圧電材料を融合した、低コストかつ大面積化が容易な『フレキシブルコジェネレータ素子』を提案・開発する。これにより、道路に潜在する熱エネルギーと振動エネルギーを余すことなく活用することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、

- ・高効率フレキシブル熱電材料の開発
- ・圧電材料／熱電素子積層構造における自己整流作用の解明

を2つの主テーマとして研究を進めた。どちらのテーマについても、特性評価のための装置を自作するところから始めた。

4. 研究成果

(1) フレキシブル材料の熱電特性評価装置の構築

フレキシブル熱電材料の面内方向および膜厚方向のゼーベック係数を測定するための装置を、それぞれ自作した。Cu板およびPb板に対して測定を行い、報告値に近い値が得られたことから、本装置による測定の妥当性を確認した。さらにそれぞれの装置の電極を工夫することにより、面内方向および膜厚方向の電気抵抗を測定できるように改良した。

実際のデバイスではフレキシブル材料の膜厚方向に温度勾配がかかるため、膜厚方向の熱拡散率を測定するための装置も自作した。ガラス板やSi基板に対して測定した結果、熱拡散率の低いガラス板では報告値に近い値が得られた。しかしながら、熱拡散率の高いSi基板では、報告値より小さい値が得られた。この不一致は電極部の熱抵抗の影響と考えられるため、測定系の外部熱抵抗を低減するために更なる改良を進めている。

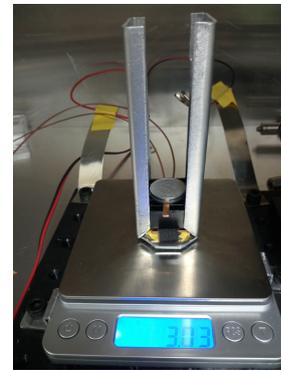


図1 自作した膜厚方向のゼーベック係数測定装置

(2) フレキシブル熱電材料の作製と特性評価

低コストかつ大面積に形成可能な熱水法を用いることにより、綿布および導電性布材料（炭素布、NiCu布、銀布）上にZnOナノ結晶を形成することに成功した。成長条件によりナノ結晶の構造が変化することも見出した。その成長メカニズムについては、現在も解明を進めている。

ZnOナノ構造を炭素布上に成長させた試料の熱電特性を測定した。この実験で得られたZnO結晶はナノピラーおよびナノシート構造であり、ZnOナノ構造で覆われることにより炭素布材料の紫外線遮断特性が大幅に向上することを見出した。ZnO/炭素布試料の面内方向のゼーベック係数はp型を示し、 $S=5\mu\text{V}/\text{K}$ が得られた。この値は炭素布単体の値とほぼ同じであった。厚さ方向のゼーベック係数もほぼ同じ値が得られており、今回成長したZnOナノ構造は布表面を覆う量が少ないため、熱起電力への寄与が小さいと考えられる。

NiCu布上にZnOナノ結晶を形成したフレキシブル熱電変換材料について、ゼーベック係数測定を行った。NiCu布単体ではn型のゼーベック係数が得られ、ZnOナノ結晶を形成することによりゼーベック係数が大きくなることを見出した。これは、ZnOナノ結晶の酸素欠損に起因する伝導電子の影響と考えられる。また、作製した試料を水洗いしてから再測定したところ、わずかに

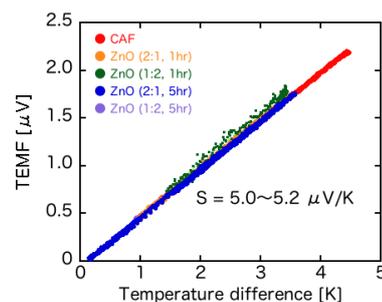
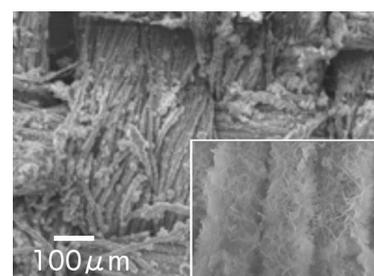


図2 炭素布上のZnOナノ結晶とゼーベック係数測定結果

ZnO ナノ結晶の脱落とゼーベック係数の低下が見られた。ナノ結晶／導電性布界面における化学的結合も、さらに強固にする必要がある。

(3) フレキシブル材料の熱電特性に与えるドーピング効果

ZnO ナノ結晶／綿布試料への Sb および Ag のドーピングを試みた。形成されたナノ結晶は不純物元素だけで構成される領域を含んでおり、ドーピングと言うよりは混合物であった。得られた試料のゼーベック係数を測定したところ、Sb-ZnO 混合ナノ結晶では n 型の、Ag-ZnO 混合ナノ結晶では p 型のゼーベック係数を持つことを明らかにした。各構造におけるキャリアの発生起源など、詳細な物理的解明は現在も進行中であるが、この結果は、ZnO ナノ結晶をベースにして n 型および p 型のフレキシブル熱電材料を作製できる見通しを示した点で意義深い。

(4) 圧電材料／熱電素子積層構造における自己整流作用の解明

圧電素子／熱電変換素子ハイブリッド構造における整流作用を測定するための装置を自作した。市販の圧電素子を n 型 Si 基板に貼り付けた試料に対して、モーター駆動で圧電素子を振動させながら、Si 基板に温度差を与えたときの熱起電力の変化を測定した。その結果、温度差を与えることにより、起電力の振動中心電圧が正極方向にシフトすることを見出した。この結果は、圧電素子と Si 基板の間でキャリアの注入・流出が起こっていることを示唆している。

さらに、自作した起電力測定装置の改良を行い、圧電素子／熱電変換素子ハイブリッド構造にて得られる起電力の S/N 比を大幅に向上することに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

- ① H. Ikeda, F. Khan, P. Veluswamy, S. Sakamoto, M. Navaneethan, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, Thermoelectric characteristics of nanocrystalline ZnO grown on fabrics for wearable power generator, IOP Conference Series: Journal of Physics, 査読無, Vol.1052, 2018, 012017-1-4
DOI:10.1088/1742-6596/1052/1/012017
- ② F. Khan, V. Pandiyarasan, S. Sakamoto, M. Navaneethan, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Seebeck Coefficient of Flexible Carbon Fabric for Wearable Thermoelectric Device, IEICE Transactions on Electronics, 査読有, Vol.E101-C, No.5, 2018, pp.343-346
DOI:10.1587/transele.E101.C.343
- ③ V. Pandiyarasan, S. Suhasini, J. Archana, M. Navaneethan, M. Abhijit, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Fabrication of hierarchical ZnO nanostructures on cotton fabric for wearable device applications, Applied Surface Science, 査読有, Vol.418, 2017, pp.352-361
DOI:10.1016/j.apsusc.2016.12.202
- ④ P. Veluswamy, S. Sathiyamoorthy, K.H. Chowdary, O. Muthusamy, K. Krishnamoorthy, T. Takeuchi, H. Ikeda, Morphology dependent thermal conductivity of ZnO nanostructures prepared via a green approach, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Vol.695, 2017, pp.888-894
DOI:10.1016/j.jallcom.2016.10.196
- ⑤ V. Pandiyarasan, J. Archana, A. Pavithra, V. Ashwin, M. Navaneethan, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Hydrothermal growth of reduced graphene oxide on cotton fabric for enhanced

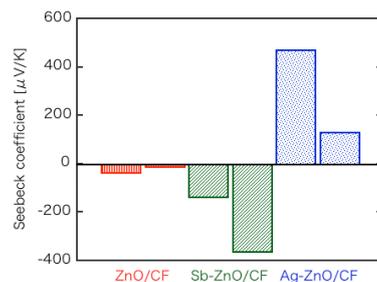


図3 ドーピングした ZnO ナノ結晶を綿布上に形成したときのゼーベック係数

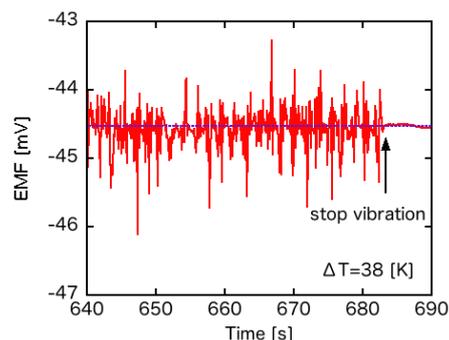


図4 自作した励振熱起電力測定装置と起電力測定結果

ultraviolet protection applications, *Materials Letters*, 査読有, Vol.188, 2017, pp.123-126

DOI:10.1016/j.matlet.2016.11.047

- ⑥ P. Veluswamy, S. Suhasini, F. Khan, A. Ghosh, M. Abhijit, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Incorporation of ZnO and their composite nanostructured material into a cotton fabric platform for wearable device applications, *Carbohydrate Polymers*, 査読有, Vol.157, 2017, pp.1801-1808
DOI:10.1016/j.carbpol.2016.11.065

[学会発表] (計34件)

- ① F. Khan, V. Pandiyarasan, S. Sakamoto, M. Ohkubo, Y. Suzuki, M. Navaneethan, T. Yamakawa, K. Ikeda, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Thermoelectric properties of ZnO-grown fabrics for flexible power generator, 11th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials & 12th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, 2019.3
- ② F. Khan, V. Pandiyarasan, S. Sakamoto, M. Ohkubo, Y. Suzuki, M. Navaneethan, T. Yamakawa, K. Ikeda, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Thermoelectric characteristics of ZnO-nanostructures grown on NiCu-fabrics for wearable device applications, 5th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN2019), 2019.1
- ③ F. Khan, V. Pandiyarasan, S. Sakamoto, M. Ohkubo, Y. Suzuki, M. Navaneethan, T. Yamakawa, K. Ikeda, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Synthesis and characterization of ZnO-grown fabrics for flexible thermoelectric power generator, Joint Symposium of 18th Takayanagi Memorial Symposium & 4th International Conference on Nano Electronics Research and Education (ICNERE), 2018.11
- ④ H. Ikeda, F. Khan, S. Sakamoto, M. Ohkubo, V. Pandiyarasan, T. Yamakawa, K. Ikeda, Y. Suzuki, Characteristics of ZnO-nanostructure/NiCu-fabric for self-power-generation physiological sensor, International Symposium on Biomedical Engineering 2018, 2018.11
- ⑤ H. Ikeda, K. Naito, Y. Suzuki, Y. Hayakawa, M. Shimomura, K. Murakami, Electromotive force of n-type Si wafer connected to piezoelectric device with its vibration under temperature gradient, 17th International Conference on Global Research and Education (InterAcademia 2018), 2018.9
- ⑥ 内藤琴武, 鈴木悠平, 早川泰弘, 下村勝, 村上健司, 池田浩也, 振動する圧電素子につながれた Si 基板の熱起電力, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018年9月
- ⑦ F. Khan, S. Sakamoto, V. Pandiyarasan, M. Navaneethan, T. Yamakawa, K. Ikeda, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Seebeck coefficient of flexible materials for wearable thermoelectric device applications, 2018 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD2018), 2018.7
- ⑧ H. Ikeda, K. Naito, Y. Hayakawa, M. Shimomura, K. Murakami, Electromotive force of Si connected with piezoelectric device under its vibration and temperature-gradient, 2018 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD2018), 2018.7
- ⑨ S. Sakamoto, F. Khan, V. Pandiyarasan, M. Navaneethan, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Measurement of Seebeck coefficient in flexible thermoelectric material for wearable power generator, Inter Academia Asia 2017, 2017.12
- ⑩ F. Khan, V. Pandiyarasan, S. Sakamoto, M. Navaneethan, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Measurement of Seebeck coefficient in flexible thermoelectric material for wearable power generator, 19th Takayanagi Memorial Symposium, 2017.11
- ⑪ H. Ikeda, F. Khan, P. Veluswamy, S. Sakamoto, M. Navaneethan, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, Measurement of Seebeck coefficient in flexible thermoelectric material for wearable power generator, The 27th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (Power MEMS 2017), 2017.11
- ⑫ H. Ikeda, F. Khan, V. Pandiyarasan, S. Sakamoto, T. Yamakawa, T. Kikusui, K. Ikeda, Flexible thermoelectric materials for self-power-generation physiological sensor, International Symposium on Biomedical Engineering 2017, 2017.11
- ⑬ F. Khan, V. Pandiyarasan, S. Sakamoto, M. Navaneethan, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Development and optimization of thermopower measurement system for flexible thermoelectric materials, 16th International Conference on Global Research and Education (InterAcademia 2017), 2017.9
- ⑭ 池田浩也, ファイザン・カーン, ベルスワミィ・パンディヤラサン, 坂本翔太, マニ・ナヴ

アニーザン, 下村勝, 村上健司, 早川泰弘, ZnO ナノ結晶/炭素布フレキシブル熱電材料のゼーベック係数測定, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017年9月

- ⑮ V. Pandiyarasan, F. Khan, S. Sakamoto, A. Ghosh, M. Abhijit, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, H. Ikeda, High-performance multifunctional nanostructured ZnO and their composite fabric: Towards wearable device applications, International Union of Materials Research Society, The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017), 2017.8
- ⑯ V. Pandiyarasan, K. Venugopal, Paulraj S, S. Sathiyamoorthy, H. Ikeda, Facile fabrication of freestanding three-dimensional NiO nanostructures on carbon cloth for wearable device properties, 4th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN2017), 2017.8.
- ⑰ V. Pandiyarasan, G. Girijakumrai, P. Kannan, S. Sathiyamoorthy, K. Krishnamoorthy, H. Ikeda, Investigation of functional properties of polyurethane foam with nanodispersions of carbon nanofiber, 4th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN2017), 2017.8.
- ⑱ V. Pandiyarasan, P. Santhoshkumar, S. Sathiyamoorthy, C.W. Lee, H. Ikeda, Rapid construction of porous ZnO nanoflowers on carbon fibers with thermally induced and their thermoelectric properties, 4th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN2017), 2017.8.
- ⑲ F. Khan, V. Pandiyarasan, S. Sakamoto, M. Navaneethan, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Development of Seebeck coefficient measurement systems for flexible thermoelectric materials, 4th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN2017), 2017.8.
- ⑳ V. Pandiyarasan, F. Khan, S. Sakamoto, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Porous-layered array of functionalized ZnO nanosheets on carbon fabric as a wearable material for the thermoelectric applications, The 33th International Conference on Thermoelectrics, 2017.7
- ㉑ F. Khan, V. Pandiyarasan, S. Sakamoto, M. Navaneethan, M. Shimomura, K. Murakami, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Thermoelectric characteristics of nanocrystalline flexible materials for wearable power generator, 2017 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD2017), 2017.7
- ㉒ H. Ikeda, M. Logaheswari, K. Naito, Y. Hayakawa, M. Shimomura, K. Murakami, Thermoelectromotive force in Si with vibrating piezoelectric device, 2017 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD2017), 2017.7
- ㉓ V. Pandiyarasan, F. Khan, S. Sakamoto, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Selective patterned growth of ZnO nanorods/nanosheet on carbon fabric and their wearable properties, The 8th International Conference on Plasma Nanoscience, 2017.7
- ㉔ 和波雅也, 太田裕也, 坂本翔太, 鈴木悠平, ベルスワミィ・パンディヤラサン, ファイズ・サレ, マニ・ナヴァニーザン, 下村勝, 村上健司, 池田浩也, ZnO ナノ結晶/綿布フレキシブル熱電材料の熱拡散率測定, 2016 真空・表面科学合同講演会, 2016年11月
- ㉕ V. Pandiyarasan, F. Salleh, H. Ikeda, Incorporation of polyaniline on graphene-related materials/cotton-fabric by interfacial polymerization pathway for wearable device, 18th Takayanagi Memorial Symposium, 2016.11
- ㉖ 池田浩也, 和波雅也, 太田裕也, 坂本翔太, 鈴木悠平, ベルスワミィ・パンディヤラサン, ファイズ・サレ, マニ・ナヴァニーザン, 下村勝, 村上健司, ウェアラブル発電用 ZnO ナノ構造/綿布材料の熱電特性, 熱工学コンファレンス 2016, 2016年10月
- ㉗ M. Wanami, S. Shanthi, Y. Ota, Y. Suzuki, V. Pandiyarasan, F. Salleh, M. Navaneethan, M. Shimomura, K. Murakami, H. Ikeda, Non-contact measurement method of thermal diffusivity based on ac calorimetry, 15th International Conference on Global Research and Education (InterAcademia 2016), 2016.9
- ㉘ V. Pandiyarasan, J. Archana, M. Navaneethan, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Single step growth of ZnO nanostructures on carbon fabric by hydrothermal method for thermoelectric applications, 15th International Conference on Global Research and Education (InterAcademia 2016), 2016.9
- ㉙ M. Navaneethan, H. Ikeda, Investigation of thermal conductivity properties of ZnO nanostructures coated fabric for wearable thermoelectric applications, Asian Consortium on Computational Materials Science Thermo Meeting on First Principles Analysis & Experiment: Role in Energy Research, 2016.9 [Invited]
- ㉚ H. Ikeda, M. Wanami, Y. Ota, S. Shanthi, Y. Suzuki, V. Pandiyarasan, F. Salleh, M. Navaneethan, M. Shimomura, K. Murakami, Thermal diffusivity of flexible material with ZnO nanostructures, 14th European Conference on Thermoelectrics, 2016.9
- ㉛ M. Wanami, Y. Ota, S. Shanthi, Y. Suzuki, V. Pandiyarasan, F. Salleh, M. Navaneethan,

M. Shimomura, K. Murakami, H. Ikeda, Thermoelectric Characteristics of Flexible Material with ZnO Nanostructures for Wearable Power Generator, 2016 International Conference on Flexible and Printed Electronics, 2016.9

- ②V. Pandiyarasan, J. Archana, M. Navaneethan, Y. Hayakawa, H. Ikeda, Solvothermal growth of monodispersed ZnO nanostructures on carbon fabric for flexible thermoelectric applications, 2016 International Conference on Flexible and Printed Electronics, 2016.9

他2件

〔図書〕(計1件)

- ① Pandiyarasan Veluswamy, Suhasini Sathiyamoorthy, Ikeda Hiroya, Manikandan Elayaperumal and Malik Maaza, Wearable Technologies (Ed. J. H. Ortiz, IntechOpen), 2018, pp. 139-160

〔その他〕

- ① 池田浩也, ファイザン・カーン, ベルスワミィ・パンディヤラサン, 坂本翔太, マニ・ナヴァニーザン, 下村勝, 村上健司, 早川泰弘, 電子情報通信学会技術研究報告, 査読無, Vol. ED2016-140, SDM2016-157, 2017, pp. 57-60
- ② 和波雅也, セルバラジ・シャンティ, 鈴木悠平, ベルスワミィ・パンディヤラサン, ファイズ・サレ, 下村勝, 村上健司, 池田浩也, 電子情報通信学会技術研究報告, 査読無, Vol. ED2016-16, CPM2016-4, SDM2016-21, 2016, pp. 15-18
- ③ ホームページ: <https://wpp.shizuoka.ac.jp/ikedalab/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 村上 健司

ローマ字氏名: (MURAKAMI, kenji)

所属研究機関名: 静岡大学

部局名: 工学部

職名: 教授

研究者番号 (8桁): 30182091

研究分担者氏名: 下村 勝

ローマ字氏名: (SHIMOMURA, masaru)

所属研究機関名: 静岡大学

部局名: 工学部

職名: 教授

研究者番号 (8桁): 20292279

研究分担者氏名: 早川 泰弘

ローマ字氏名: (HAYAKAWA, yasuihiro)

所属研究機関名: 静岡大学

部局名: 電子工学研究所

職名: 教授

研究者番号 (8桁): 00115453

(2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。