

撥水透明導電性薄膜コーティングによる 流れを利用した新たなエネルギー源開拓

岡田 健^{※1}

概要 液滴や連続した流れを伴う水を用いた発電技術は既存の発電システムの相補的役割を果たし、窓や外壁など建築材料への展開も可能だと考えられる。本研究では機能性窓材料として調光機能と発電機能を併せもつ新規複合物質の創成と発電検証を目指し研究を行った。エレクトロクロミック材料として酸化物薄膜を用い、その形成条件最適化と物性評価によって 2 層膜構造が可視光透過率制御、光照射によるキャリア生成、および光透過率変調に有効であることを見出した。さらに連続した流水によって発電現象を可能であることを実証した。

研究背景と目的

大規模発電に頼らないエネルギーの地産地消はサステナブルな社会の実現に有効だと考えられ、現在の建築における太陽光発電は重要な役割を果たし普及も進んでいる。しかし太陽光をエネルギー源とする限り天候や時間帯に発電量が左右されることは避けられず、これらは技術革新によって解決できるものではない。これらの影響を緩衝する方法の一つは太陽光発電にとって相補的な役割となるエネルギー源の開拓だと考えられ、生活環境中の微小なエネルギーを電気エネルギーに変換するエネルギーハーベスティングの果たす役割は大きい。

本研究では水が流れることで発電が可能となる特異な現象に利用可能な複合材料の開発と発電の試験を行うことでサステナブル社会の実現に貢献する。この現象は水の流れを利用するため、降雨・夜間時でも発電が可能であり太陽光発電と相補的かつ親和性が高い。申請者はナノ材料の一つであ

るグラフェン上を水が流れるとき流れ方向に起電力が発生する現象について研究を行っており、液滴の落下や連続した水流の存在下において、機械的変換を必要としない新たな発電デバイスとして機能することを実証してきた。現時点では可視光に対して不透明なシリコン基板を用いているが、本申請によって導電性のある透明材料等の適用を実証できれば調光に発電の機能を加えた新たなスマートウィンドウや壁面、屋根等水が存在する環境と接する建築材料に適用可能なコーティング材料に応用できる。

そこで本研究では可視光に対して透明な導電性酸化物と可視光透過率 97 %の炭素膜からなる複合薄膜の物性とデバイス評価を行うことで窓材料、および建築材料に適用可能な流体発電の検証を行う。本報告では研究期間の成果概要を記載する。

※1 東北大学 准教授

薄膜形成および物性評価

本研究では高真空成膜装置である高周波 (RF) マグネトロンスパッタ装置を用いて酸化物薄膜を成膜した。酸による洗浄を行った石英基板を成膜基板に用い、酸化亜鉛 (ZnO) をスパッタリングターゲットに用い室温で成膜を行った。スパッタ装置の背景真空度は 10^{-5} Pa 以下であり、成膜時にはアルゴンガスを導入し 1 Pa に維持した。13.56 MHz の高周波 (200 W) によって放電を開始し、基板とターゲットの間隔は 150 mm に設定した。また ZnO ターゲットのエロージョン上にタングステン (W) チップを載せたコスパッタによって W ドーピングを行った。その後電気炉を用いた焼成によって薄膜の結晶化を行った。

薄膜の物性は蛍光 X 線装置 (XRF) による組成比同定、X 線回折装置 (XRD) による結晶性評価、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面形状観察、X 線光電子分光 (XPS) による特性評価を行った。

最初に XRD による結晶性評価を行った

(Fig. 1 (a))。ZnWO₄ (●) と WO₃ (△) の各結晶方位と回折強度の関係を Fig. 1 (b)、(c)に示す。W 濃度に対する相関は単純ではなく結晶方位に依存することがわかる。WO₃(002)と ZnWO₄(-111)は同じ傾向を示し特徴的な変化であることがわかる。同様に WO₃(-1-12)、(0-22)、(202)と ZnWO₄(200)は単調増加の傾向を示す。密度汎関数シミュレーションによる先行研究によると ZnWO₄(111)、(101)、(100)は他の結晶方位に比べて比較的高い表面エネルギーを持つ。このことが WO₃の結晶形成を促進させたものと考えられる。

全体的には、Fig. 1 (d)に示すように、ZnO (■)はWが低濃度の場合にのみ観察され、ノンドープの ZnO が膜中に残存していることを示している。ZnWO₄ (●)は W 濃度が約 45%で極大を持つ。一方、WO₃ (△)は高濃度条件下でのみ観察され、過剰にドーピングされたWが酸化物として析出したものと考えられる。

Fig. 1 (e)は XRD 強度から求めた薄膜中

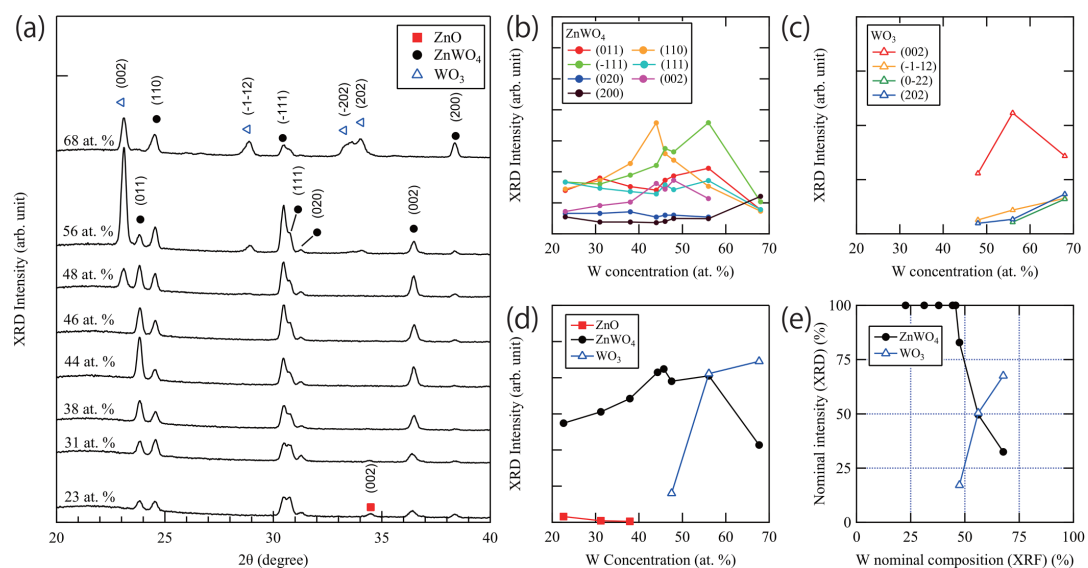


図 1 : (a) XRD 回折パターン。(b), (c) 回折強度。(d) 各組成の積算回折強度。(e) 回折強度と濃度の関係。

【様式 2】

の組成比と XRF から求めた W 濃度の相関である。 WO_3 と ZnWO_4 のストイキオメトリ（化学量論組成。化学式で表される物質内の原子数比が実際のサンプルと一致していること）を考慮すれば、XRF から求めた横軸の W 組成が 50 % のとき、 WO_3 と ZnWO_4 が同量存在することを示している。同様に、縦軸は結晶構造を持つ WO_3 と ZnWO_4 の割合を示している。つまり、アモルファス（非晶質。規則的な結晶を持たない構造。XRD では検出できない）が膜中に存在しないと仮定したとき、測定上の分散が 50 % からのズレとして現れる。XRD から求めた正味の組成比が 50 % のとき、XRF から求めた W 濃度は 56 % であり、測定上の分散はおおよそ 6 % であることがわかる。

次に PL 測定によって光学的特性を解析した。最初に PL マッピング (Fig. 2 (a)) を行い、励起光波長を決定した。Fig. 2 (a)

に示すように 400~600 nm にかけてブロードな発光があり、280 nm 励起の場合に強度が最大となっている。そこで、以降は励起光波長を 280 nm に固定した検討結果を示す。Fig. 2 (b) に PL スペクトルと量子収率の波長依存性を示す。PL スペクトルは 475 nm にピークを持ち、半値半幅が 130 nm であった。PL の起源は ZnWO_4 膜中の WO_6 複合物質に由来する EM1 と EM2、および W 原子が不足した箇所にある酸素原子における電子・正孔対再結合による EM3 である。

Fig. 2 (c) は W 濃度を変化させたときの量子収率を示したものである。ここでは薄膜成長面 (surface) と基板面 (substrate) の異なる励起光入射によって比較を行った。なお、堆積した膜表面は粒状構造をしているため、励起光は散乱され量子収率を低下させ実際よりも低い値を示している可能性

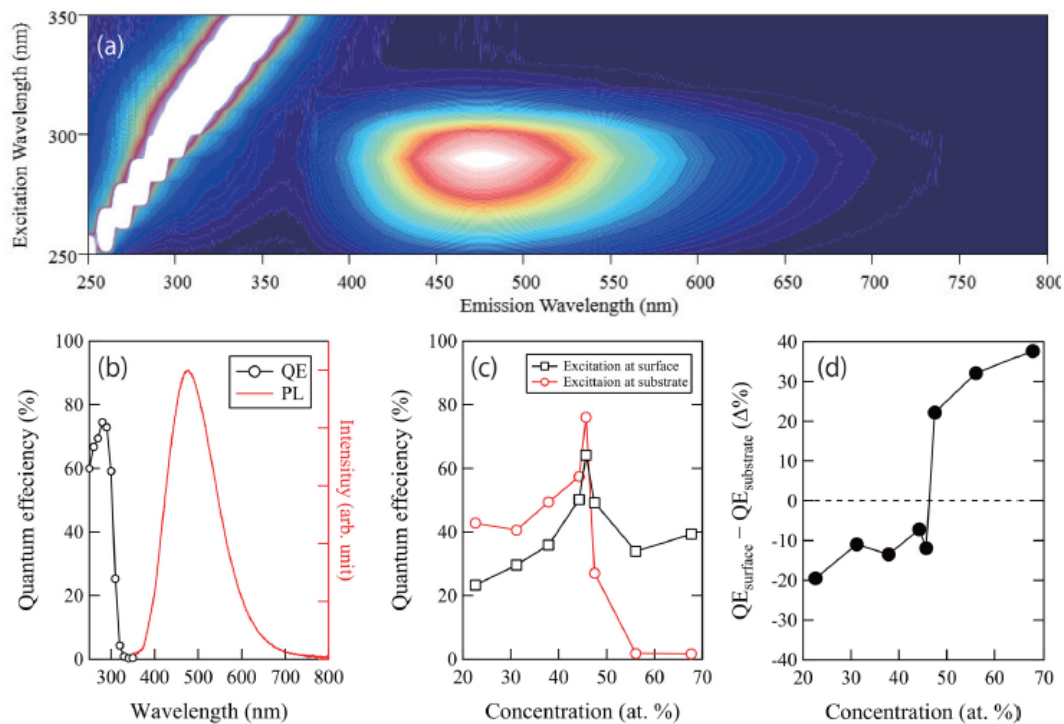


図 2 : (a) PL マッピング。(b) 典型的な PL、および励起スペクトル。(c) 量子収率の濃度依存性。(d) 励起方向に依存した量子収率強度変化。

がある。いずれの照射方向においても最大量子収率は 46 at %であった。この値は XRD 解析における ZnWO_4 の最大値と一致している。低濃度 W から 46 at %までの量子収率の増加は ZnWO_4 の形成に伴うものと考えられ、46 at %以上での減少は相対的に ZnWO_4 が減少したためだと考えられる。一般には WO_3 も発光するが、その強度は弱いため本検討への影響は少ない。また、substrate 励起では低濃度、surface 励起では高濃度で量子収率が高くなった。このことをふまえ、各励起面の差分を算出して Fig. 2 (d) に示す。負の値は surface 励起が substrate 励起よりも 10~20 %低いことを示している。この差分は W 濃度 46 at. %で急激に増加する。このことは substrate 励起時における量子収率が高濃度でほぼゼロになっていることに起因する。バンドギャップを考慮すると、励起光の侵入長は膜厚

(200 nm) よりもはるかに短いため、励起面による量子収率の違いは膜の組成が表面と底面 (substrate 側) で異なることを示している。

次に $\text{WO}_3 / \text{ZnWO}_4$ からなる 2 層膜の透過率制御に関して実験を行った。ここでは、0.5 M の H_2SO_4 溶液中で電圧を印加し、溶液中のプロトンを供給する方法で検証を行った。対向電極に銅を用いて 2 層膜側に正バイアスを印加することでプロトンの供給が可能となる。図 4 は可視光領域における 2 層膜の透過率スペクトルである。上図に示すように、印加電圧によって 500~650 nm の透過率が変化していることがわかる。この波長領域は緑~黄色に相当する。また、透過率の減少量 (透明度の減少) が印加電圧に依存していることがわかる。印加電圧が大きくなると溶液中から膜側へ供給するプロトンが多くなり、プロトンによる膜中での酸化還元反応が進行し、その結果として透明度が変化したと考えることができる。このように、酸化亜鉛を母材とした 2 層膜において光透過性を変調可能であることが実証された。

水の流動を利用した発電

本研究では 2 次元層状材料であるグラフェンを炭素膜として用いて検討を行った。グラフェンは炭素原子 1 層の 2 次元層状構造を持つ。また次世代電子デバイスへの応用が期待されているナノ材料の一つであり、合成、改質、電子物性評価など幅広い研究が行われている。光学的な特徴は可視光の透過率が約 97 %と非常に高いことであり、透明導電性材料としての開発も行われている。本研究では化学気相堆積法によって合成したグラフェンを用いた結果を報告する。洗浄した基板 (ガラス、または酸化物薄膜) 上にグラフェンを転写し、電極を蒸着後に流路を取り付け流路とした (図 4)。負荷抵

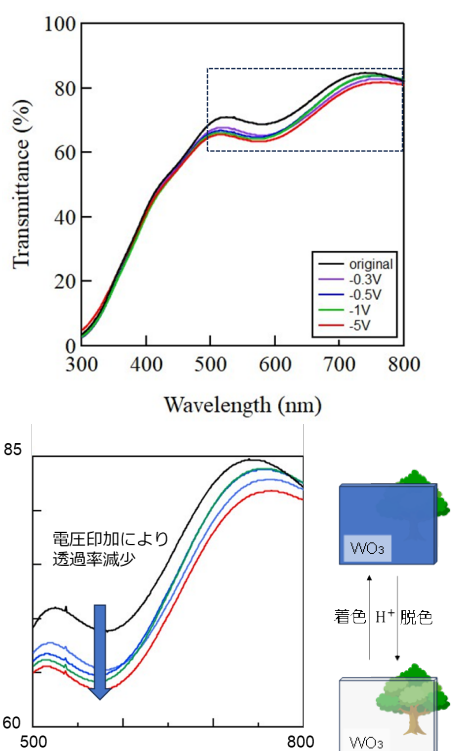


図 3 : 2 層膜の透過率変化。下図は変化量の大きな領域の拡大図。

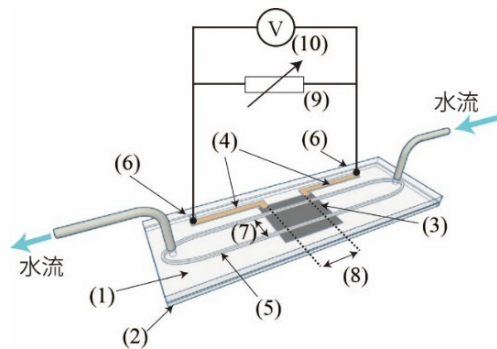


図 4: マイクロフローチップ。(1) トッププレート、(2)基板、(3) グラフェン、(4) 電極、(5) PDMS 製スペーサー、(6) 電極接続ポート、(7) 流路幅、(8) 流路長さ、(9) 負荷抵抗: R_L 、(10) デジタルマルチメーター。

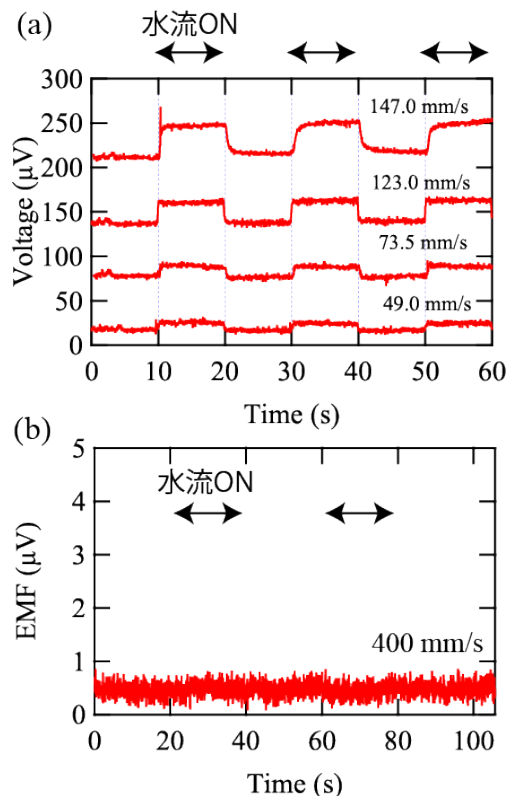


図 5: (a) ガラス基板を用いたときの発生電圧波形。(b) エレクトロクロミック薄膜基板を用いたときの電圧波形。

抗を内部抵抗と一致させることで出力を最大化した条件で検討を行った。

ガラス基板を用いた場合に発生する起電力 (図 5(a)) は水流開始直後から水流のオン・オフに追従し、流動が維持される限り電圧が発生することがわかる。さらに起電力は流速に依存し増加し、電圧は繰り返し応答が可能である。このことから透過率の高いガラス材料上において水の流れを利用した発電が可能であることがわかる。

次に可視光透過率を変調可能なエレクトロクロミック特性を持つ薄膜を基板として用いて同様の検討を行った。図 5(b)はエレクトロクロミック特性を持つ $\text{WO}_3 / \text{ZnWO}_4$ 薄膜を基板材料に用いた場合の起電力シグナルである。ガラス基板とは異なり明確な起電力シグナルを得ることはできなかった。このことはタングステン酸化物薄膜とグラフェン間における電荷移動、または光キャリア発生による電子状態変化が原因と考えられる。これらの要因を阻害する物性を持つ膜構造を間に挿入することで十分に解決できると期待できる。

まとめ

本研究では環境に調和した自立式調光窓の検討を目的に、機能性酸化物薄膜材料開発と水流による発電現象の検討を行った。ガラスに近い成分である酸化物薄膜がタングステンを添加することでエレクトロクロミック特性 (調光性) を有することを実証した。また雨滴等を想定し、水の流動が他炭素膜上を流れることで発電が起きる現象を実証した。本研究期間内においてこれらの物性と現象を組み合わせた独立駆動型の調光ガラス製作には残念ながら至らなかったが、現時点における課題を抽出することができたため今後の進展に期待ができ大きな成果を得たといえる。