

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25600102

研究課題名(和文)有機強誘電体薄膜の電気熱量効果による高効率小型ヒートポンプの開発

研究課題名(英文)Development of high efficiency and small heat pump using electrocaloric effect of organic ferroelectric thin films

研究代表者

吉村 武(Yoshimura, Takeshi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30405344

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、小型かつ高効率なヒートポンプを実現するため、強誘電体に電界を印加・除去することにより誘電体の温度が上昇・下降する現象である電気熱量効果に着目した。有機強誘電体薄膜の焦電効果における圧電性の寄与を解析し、さらに熱力学現象論を用いて期待できる電気熱量効果の大きさを明らかにした。さらに薄膜熱電対を用いた電気熱量効果の直接測定法も開発した。

研究成果の概要(英文):Electrocaloric effect is the phenomena of temperature change by application and removal of electric field to ferroelectric material. This study focus on the electrocaloric effect to develop small and high efficient heat pumps. In organic ferroelectric thin films, the piezoelectric contribution on the pyroelectric effect was investigated and the potential temperature change by the electrocaloric effect was revealed by using a thermodynamic phenomenological theory. Moreover, the method of direct measurement of the electrocaloric effect was also developed by using thin film thermocouples.

研究分野：電気電子材料

キーワード：電気熱量効果 強誘電体

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の問題が顕在化してきた今日、CO<sub>2</sub> 排出量の削減は 21 世紀の人類に課せられた最重要課題の一つである。その取り組みにおいては、太陽光や風など自然エネルギーからの発電など化石燃料に依存しない創エネルギー技術の普及に加え、産業活動や生活における省エネルギー技術の進展も必要である。民生部門のエネルギー消費では、暖房や給湯といった熱利用に関するものが 50% 以上を占める。熱利用における省エネルギー化の中心となるのがヒートポンプであるが、現在は冷媒を圧縮膨張させる方式が主流であるため、コンプレッサーなどを使用するため比較的大型の装置となる。我々の生活の中で保温など小さな熱源が必要な場面は多くあるが、小型ヒートポンプの代表格であるペルチェ素子は、大きな性能指数の材料が見つかっておらず高効率化に課題がある。

2. 研究の目的

本研究では、高効率な小型ヒートポンプを実現するため、強誘電体の電気熱量効果に着目した。電気熱量効果とは、誘電体に電界を印加することにより誘電体の温度が上昇する現象であり、この現象自体は焦電効果逆効果として古くから知られている。これまでの報告では、電界の印加によって得られる温度上昇が 1 未満であり実用的価値はほとんどなかったが、2006 年に PbZr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> 薄膜において、2008 年に VDF 系有機強誘電体薄膜において、10 以上の大きな電気熱量効果が報告され、電気熱量効果を用いたエネルギー変換デバイスの実現が期待できるようになった。

熱源からエネルギーを取り出すときの変換効率の最大値は、理想機関であるカルノーサイクルで得られる。カルノーサイクルで熱を運ぶ媒体として使われている理想気体を、電気熱量効果を有する物質で置き換え、圧力に代わって電界を用いることにより、理想機関に近いエネルギー変換効率が期待できる場所に電気熱量効果を用いたヒートポンプの特徴がある。電気熱量効果を有する物質では、電界印加によってエントロピーが減少し、電界を除去するとエントロピーが増大する。そのエントロピー変化量は焦電係数の電界積分で与えられる。したがって、カルノーサイクルでは等温収縮 断熱圧縮 等温膨張 断熱膨張の過程で熱からエネルギーを取り出すが、電気熱量効果を利用した機関（電気熱量効果素子）では電界印加 加熱 電界除去 冷却の過程に置き換えることができる。

3. 研究の方法

有機強誘電体には、Poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) (P(VDF/TrFE)) を用いた。VDF/TrFE=75/25 の組成の高分子を炭酸ジエチルに溶解させ、

スピんキャスト法を用いて作製した。結晶化アニール処理は 135 1h の条件で行った。熱膨張係数の異なる基板上に製膜を行い、強誘電特性、圧電特性、焦電特性の評価を行った。

さらに電気熱量効果の評価方法の構築にも取り組んだ。電気熱量効果は分極量の温度特性から間接的に評価する方法が主流で、直接その大きさを測定する方法が確立していなかった。本研究では、薄膜熱電対を用いた測定方法の開発を行った。

4. 研究成果

P(VDF/TrFE) 薄膜を作製し、まず電気熱量効果の逆効果である焦電測定の評価を行った。焦電効果には自発分極量の温度変化に均した 1 次効果と熱膨張歪の圧電性に起因した 2 次効果があり、P(VDF/TrFE) では 2 次効果の寄与が大きいという報告例がある。また薄膜では基板拘束の影響があり、2 次効果がより顕著になることが予想される。そこで、P(VDF/TrFE) 薄膜の有効横圧電定数を測定し、その結果から 2 次効果の寄与を見積もった。また確認実験として、熱膨張係数の異なる基板上に P(VDF/TrFE) 薄膜を作製し焦電特性を評価した。これらの結果を図 1 に示す。おおよそ一致する結果となっており、2 次効果寄与があることが明らかになった。一方で、熱膨張の影響が小さい領域での P(VDF/TrFE) 薄膜の焦電特性は 1 次効果の寄与が大きいことも明らかになった。さらに温度の上昇によって P(VDF/TrFE) 薄膜に圧縮歪が印加されるように温度勾配を付けることができる素子構造を作製したところ、焦電特性を向上させることもできた (図 1 中 Temp. gradient)。また P(VDF/TrFE) の圧電特性は酸化物強誘電体と異なり、体積効果に起因したものであると報告されているが、これは薄膜試料でも同じであることがわかった。これらの結果は

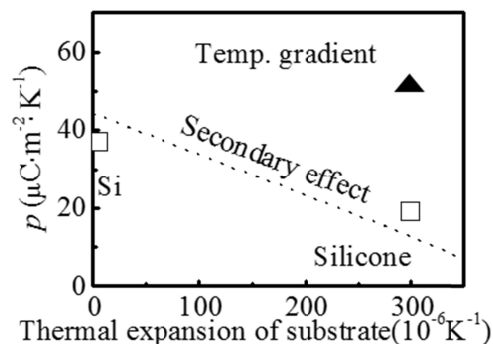


図 1 熱膨張係数の異なる基板上に作製した P(VDF/TrFE) 薄膜の焦電係数およびその圧電特性から見積もられる 2 次効果の寄与。は温度勾配がつけられる素子における結果

P(VDF/TrFE)の自発分極量自体の温度変化は小さく、大きな電気熱量効果が得られる可能性が高いことを示している。

続いて強誘電体が持つ電気熱量効果の大きさを議論するため、熱力学に基づいた理論計算に取り組んだ。電気熱量効果による温度変化と温度との関係を異なる印加電界で計算した。その結果、電界を印加することで常誘電相から強誘電相に相転移する温度領域で理論的には10以上大きな電気熱量効果がえら得ることが明らかになった。

電気熱量効果の直接測定においては、薄膜熱電対を用いる方法を開発した。銅-コ

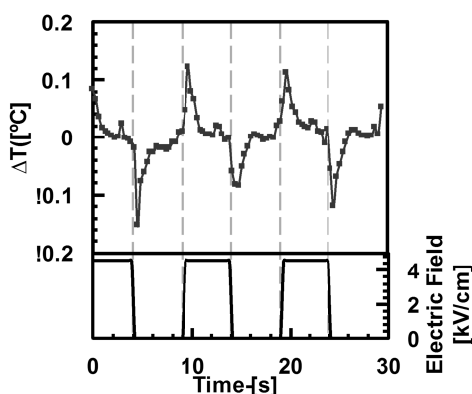


図2 薄膜熱電対を用いた電気熱量効果の直接測定結果

スタン単薄膜熱電対を試料上に直接形成し、熱電対の一報を電極として兼用することにより試料構造を単純化させた。図2にBaTiO<sub>3</sub>を用いて測定した結果を示す。0.1程度の電気熱量効果に起因した温度変化を測定することができた。この方法は薄膜試料や素子形成後の電気熱量効果の評価に有効である。

## 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3件)

Yoshiki Yachi, Takeshi Yoshimura, Norifumi Fujimura  
Effect of the annealing temperature of P(VDF/TrFE) thin films on their ferroelectric properties  
Journal of the Korean Physical Society, 査読有, 62 (2013) 1065-1068  
DOI:10.3938/jkps.62.1065

Yoshiki Yachi, Takeshi Yoshimura, Norifumi Fujimura  
Enhancement of pyroelectric properties of P(VDF/TrFE) thin films on large thermal expansion substrates

Proceedings of 16th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Materials (2013)

Yuji Matsushita, Takeshi Yoshimura, Norifumi Fujimura  
Direct Measurement of Electrocaloric Effect in Barium Titanate Thin Films  
Proceedings of 17th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Materials (2015)

〔学会発表〕(計9件)

松下 裕司, 後田 敦史, 小前 智也, 吉村 武, 藤村紀文  
強誘電体の相転移付近における電気熱量効果の解析  
2016年2月5日  
応用物理学会関西支部平成27年度第3回講演会  
大阪府立大学(大阪府・堺市)

Yuji Matsushita, Takeshi Yoshimura, Norifumi Fujimura  
Direct measurement of the electrocaloric effect in ferroelectrics using thin film thermocouple  
2015年11月18~21日  
The 32nd International Japan-Korea Seminar on Ceramic  
ホテルニューオータニ長岡(新潟県・長岡市)

Yuji Matsushita, Takeshi Yoshimura, Norifumi Fujimura  
Direct Measurement of Electrocaloric Effect in Barium Titanate Thin Films  
2015年11月15~18日  
17th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Materials  
ホテルブエナビスタ(長野県・松本市)

松下 裕司, 吉村 武, 藤村紀文  
強誘電体薄膜における電気熱量効果の直接測定の検討  
2015年9月13~16日  
第76回応用物理学会秋季学術講演会  
名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)

松下 裕司, 吉村 武, 藤村紀文  
強誘電体の相転移付近における電気熱量効果の解析  
2014年11月12日  
応用物理学会関西支部平成26年度第2回講演会  
神戸大学(兵庫県・神戸市)

松下 裕司, 吉村 武, 藤村紀文

強誘電体薄膜における電気熱量効果の直接測定の検討

2014年3月19日

第62回応用物理学会春季学術講演会  
東海大学(神奈川県・平塚市)

谷地 宣紀, 吉村 武, 藤村紀文

P(VDF-TrFE)薄膜の焦電特性における2次効果の制御

2014年3月19日

第61回応用物理学会春季学術講演会  
青山学院大学(神奈川県・相模原市)

Yoshiki Yachi, Takeshi Yoshimura,  
Norifumi Fujimura

Enhancement of pyroelectric properties  
of P(VDF/TrFE) thin films on large  
thermal expansion substrates

16th US-Japan Seminar on Dielectric and  
Piezoelectric Materials

2013年11月8日

「Raleigh(USA)」

谷地 宣紀, 吉村 武, 藤村紀文

2次効果を利用した P(VDF-TrFE) 薄膜の  
焦電特性の向上

2013年9月19日

第74回応用物理学会秋季学術講演会  
同志社大学(京都府・田辺市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉村 武 (YOSHIMURA, Takeshi)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 30405344