

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630313

研究課題名（和文）圧電不織布の疑似オーセチック挙動および振動発電研究

研究課題名（英文）Pseudo-auxetic behavior of piezoelectric nonwoven fabrics and their application to vibration-oriented energy harvester

研究代表者

柿本 健一（Kakimoto, Ken-ichi）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：40335089

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）：巨視的に材料ポアソン比が負となるような疑似的なオーセチック挙動が実現できる不織布構造体を骨格とする振動発電素子の新規提案に挑戦した。無鉛圧電セラミック粒子を分散させた有機無機ハイブリッド不織布と同シート素材を交互積層化することによって、フレキシブルかつ平面方向に優れた伸び特性を備える高耐熱性の積層素子の開発に成功し、振動発電研究において高温対応も可能といった新たな応用可能性をもつことを確認した。

研究成果の概要（英文）：A new energy harvester device using ambient vibrations, which basically compose of nonwoven fabric structure, has been proposed for the first time to realize a minus Poisson ratio of the device frame macroscopically by using its unique pseudo-auxetic behavior. A layer-by-layer structure of nonwoven fabrics and dense layers, where lead-free piezoelectric particles were dispersed homogeneously in both insides, led to a success that the device could stretch in-plane direction significantly as well as be flexible in a thickness mode even under high-temperature operation to obtain a maximized energy output. It was therefore concluded that an extension such as heat resistant properties was yielded newly in the future application of vibration-oriented energy harvesting.

研究分野：電子セラミックス

キーワード：環境材料 セラミックス 電子・電気材料 無鉛圧電体 振動力発電

1. 研究開始当初の背景

生体内で細胞が体積膨張によって自己成長する様式「Auxetic (オーセチック) 成長」に由来して、横方向に伸張すると縦方向が膨張するといった特異な性質 (ポアソン比が負) を示す人工構造体をオーセチック材料と称する。ゴム状弾性体の対極とも例えられる性質として、1980年代後半から新規力学特性の発現に期待が寄せられた (Lakes, *Science* (1987); Evans *et al.*, *Nature* (1991))。しかし、材料具現化には特定の精緻な繰返しチェーン構造を要し、材料/製法にも特段の制約があるため、各方面への著しい研究発展が期待通りに進んでいなかった。

一方、申請者らは多孔質セラミック積層体を作製する際に、孔方向を一方向に面内制御したスラリーシートを例えば 30° - 45° - 60° という様に積層方向を転置しつつ繰返し重ねてセラミック化した際に、積層体の圧電 g 定数が著しく増加することを発見していた。これは、樹脂マトリックス中で一方向に棒立として圧電体の拘束力を減じるといった従来 of 超音波センサの造り方と全く異なるため、圧電体の変位特性に擬似的なオーセチック挙動が重畳できるのではとの直感を得た。

2. 研究の目的

そこで本研究では、巨視的に材料ポアソン比が負となるような疑似的なオーセチック挙動が実現できる不織布構造体を新規合成し、大きな伸び変形率が達成できる振動発電素子を提案することを目的とした。すなわち、機械的効果と電気的効果を結び付ける圧電効果に疑似オーセチック構造を付与する手法とその変形メカニズムを研究し、さらに樹脂系圧電素材との複合化によって、既存材料にはないフレキシブルかつ平面方向に優れた伸び特性を備える高耐久性の振動発電シートの創製に挑戦した。

3. 研究の方法

(1) 不織布の電界紡糸プロセス研究

不織布対象物としてニオブ系無鉛圧電セラミック素材 (Na, K) NbO_3 (NKN) 組成を選択した。 Nb_2O_5 原料を HF で湯浴溶解させた後、アンモニア水を滴下し、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沈殿物を得た。これをクエン酸水溶液に加え、Nb 源水溶液とした。一方、アルカリ源水溶液として、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ秤量し、イオン交換水に溶解させ作製した。これらの Nb 源水溶液とアルカリ源水溶液を定比混合し、さらに粘度および電気伝導度の調整を目的にポリビニルアルコール (PVA) 系水溶液も添加して NKN 前駆体溶液とした。この調製溶液をシリンジ装填した後、ニードル部とコレクター間に高電圧を印加して電界紡糸法によってファイバー形状に射出成型した。

溶液調製、紡糸条件および焼成条件をパラメーターにして、化学分析、微構造解析を実施して、組成および結晶性を評価した。

(2) 振動発電素子への製法展開

前項で検討したセラミック不織布を液状の樹脂マトリックス中に含浸し、冷却成形した振動発電素子を作製したところ、セラミック不織布の剛性が高く延伸性に乏しいため、素子変形時に内部破断しやすいことが確認された。そこで、不織布材料に硬質なセラミックは不適格と判断し、フレキシブル性および長期の安定動作性に優れた代替素材として、圧電性高分子ポリフッ化ビニリデン (PVDF) に NKN セラミック粒子を分散させた有機無機ハイブリッド不織布を合成した。さらに、別途作製した NKN セラミック粒子を分散させた PVA シートと交互積層し、新たな振動発電素子構造を作製する計画に変更した。

PVDF 溶液に、粒度調整した NKN セラミック粉末を 0-50 vol% の比率で混合し、前項と同様に電界紡糸法を用いて、セラミック粒子分散型の PVDF 不織布を得た。一方、テープキャスト法によって、NKN セラミック粉末を 50 vol% 含む PVA 水溶液をシート成形し、70 および 40 MPa のホットプレスによって、不織布層を繰返し上下に挟み込んだシート層からなる交互積層構造素子を得た。

次にコロナ放電法によって分極処理を行い、素子表面に Ag 電極を形成したのち、力学特性および 35-300Hz 帯で振動誘起電圧 V を測定し、発生電力量 P とその経時変化を評価した。

(3) 振動発電素子の耐熱性評価

$T_c=400^{\circ}\text{C}$ 以上の耐熱性をもつ NKN 圧電セラミック粒子の特長をさらに活かすべく、従前の室温評価だけでなく、高温環境下における振動発電評価および素子の耐熱性を決定する支配因子を明らかにするための検討を行うことにした。そこで、シート層材質の PVA を耐熱性に優れた PVDF に変更し、不織布材質と併せて、樹脂部がすべて PVDF からなる PVDF/NKN ハイブリッド振動発電素子を作製した。ここで、NKN セラミック粒子を配合した不織布およびシート層、さらにその交互積層構造体の作製法は前述に準じた。

作製した振動発電素子の背面を温度調整したホットプレート上の特殊治具に設置しつつ、上面から振動発生源を直接押し当て、特殊治具内に内包した測温体の実測値に基づいた最高 200°C までの温度別の発電量を計測した。一方、耐熱性を支配する部位を特定するために、各素材を計測温度と同じ温度で熱処理したものを電気的および機械的試験に供した。

さらに、すべて同一プロセスによって BaTiO_3 (BT) セラミック粒子を用いた交互積層素子を作製し、NKN セラミック粒子の場合との性能差を比較評価した。最終的に耐熱性における NKN の優位性を明確化し、高温振動発電素子の可能性について、蓄電特性の評価とも併せて、先進的な「モノづくり」まで展開した。

4. 研究成果

(1) 不織布の電界紡糸プロセス研究

PVA 水溶液、イオン交換水、エタノールを各種定量配合して溶媒を調整した場合、NKN 前駆体繊維からなる不織布組織が形成可能であることを見出した。さらに酢酸を混合することによって、電気伝導度を約 20 mS/cm に制御し、均質な繊維径をもつ不織布組織が得られことも明らかにした。すなわち、エタノールの単独添加およびその添加量の増加では調製溶液の電気伝導度が減少する一方、蒸発速度は増加した。しかし、酢酸を同時添加すると蒸発速度だけを減少させることが可能になり、トレードオフ関係の粘度、電気伝導度、紡糸性のすべてが任意制御でき、ファイバー連結点でのビーズ形成も抑制できたことから優れた電界紡糸を可能とした。

この不織布を焼成し、熱分析 (DSC) したところ、(Na,K)NbO₃ セラミックスと一致するキュリー温度 $T_c=400$ が得られ、さらに粉末 X 線回折測定でもペロブスカイト単一相が確認されたことから、強誘電性 (Na,K)NbO₃ セラミック不織布の合成に成功した。

(2) 振動発電素子への製法展開

前述の通り、新たな材料組み合わせによって不織布構造を作製したところ、不織布中のファイバー間における接点の連結状態の制御が比較的容易となり、平面方向に対して高い柔軟性をもつ擬似オーセチック挙動が望めることが判明した。交互積層構造素子の各部には最大 50 vol% の NKN セラミック粉末が均一充填されているが、コロナ放電分極過程では、三次元網目構造中に気孔量を多く含む不織布部に特に電界集中し、不織布表面に位置する NKN セラミック粉末の分極が促進されることを立証した。この不織布部が有効に機能した結果、外部振動に対して圧電効果が強く作用し、単振幅であっても μW オーダーに迫る振動発電が可能であることを確認した。

同時に、応力付与に対する耐久性および歪量の定量評価、加えて発電特性の評価結果と併せて、積層型振動発電素子として優位な積層構造として変形モデルを解析した結果、4-3 構造 (シート 4 層 + 不織布 3 層) が最適との結論を得た。すなわち、最大の耐久性と発電量が両立する条件を見出し、柔軟性と長期連続動作性に優れた有機無機ハイブリッド圧電式振動発電素子の作製に成功した。

(3) 振動発電素子の耐熱性評価

開発した PVDF/NKN 交替積層素子の発電量は温度上昇により減少傾向を示したが、95°C においても室温 (25°C) 比で 87% の発電量を保持した。一方、高温で素子を 30 分間保持し、室温まで冷却後に計測された圧電特性によると、その熱暴露温度の上昇に伴って、 $T_c=125^\circ\text{C}$ の BT 比較材の圧電 d_{33} 定数は直線的に低下し、115°C では室温比 28% まで減少し、 T_c を超過する 145°C では圧電性が消失した。

それに対し、PVDF/NKN 交替積層素子はその 145°C であっても圧電 d_{33} 定数の急激な変化は認められなかった。興味深い点は、さらに高温の 175°C 付近に限定して、逆に急激に圧電 d_{33} 定数が増加現象が現れた。部位別の精密評価によって、マトリックス成分の PVDF の融点が 160°C 程度であり、PVDF の軟化によって材料全体が歪み易くなり圧電 d_{33} 定数が一旦高くなる現象が現れたものと同定された。すなわち、素子の縦弾性係数の温度依存性を計測したところ、温度上昇とともに主に有機部の分子結合が軟化していることが判明し、その軟化に伴って圧電セラミック粒子への応力伝搬の作用が変化していることが解析された。以上の結果より、不織布をマトリックス構成する母材高分子における柔軟性の温度因子が素子の発電特性を支配しており、耐熱性に優れた NKN セラミック粒子の圧電特性を損なうことなく、高温環境下においても振動発電素子として利用可能との結論を得た。

(4) まとめと今後の展望

本研究では、電界紡糸法に基づき圧電セラミック粒子を内部分散させた有機無機ハイブリッド不織布を合成し、これに擬似的なオーセチック構造が付与できる製法可能性を探索した。さらに、その結果を転用することで、平面的な伸び変形率を飛躍的に増大させた創エネルギーデバイス化を目論んだ。その達成状況は計画通りであり、無鉛圧電材 NKN の新たな研究領域が提案できた他に、振動発電素子の高温対応といった従来にない工業的用途を開拓するに至った。得られた成果は次節のとおり数多く对外発表しており、特に最終年度は本成果に関する基調講演 / 招待講演が相次いだ。

いわゆる IOT (モノのインターネット) の発展が世界的に叫ばれ、機器間通信で使用される各種センサの需要は今後飛躍的に増大することが見込まれている。その電源には微弱ながら身の回りの各種環境から発電できる自立電源の確保も望まれており、振動発電もその候補の一角を占める。さらに、自動車等の輸送機器においてはインテリジェント化に伴うセンシング端末の利用拡大により、エンジンや排気系の高温環境にも対応しつつ、局面形状等にも対応可能な環境発電素子が望まれている。

擬似的なオーセチック挙動を付与させた不織布構造はその繊維状多孔構造と嵩高性の特徴を活かして、クッション材、フィルター材、吸着材、断熱材などがこれまで主な用途となっており、最近では細胞培養用の足場材料としても注目されている。しかし、特異な力学的変形挙動と電磁気特性を結合した本研究成果のような機能デバイス化はこれまで皆無であり、洗練されたエネルギーデバイスの開発に成功したことは、上記の将来的な新技術の動向に関して有望技術の一つとして新たに位置づけできると展望できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

M. Kato, K. Kakimoto, Electrospinning of Ferroelectric (Na,K)NbO₃ Fiber through Citrate Precursor Route, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有、Vol. 123, 2015, pp.312-316, <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.123.P5-1>

M. Kato, K. Kakimoto, Processing and Energy-harvesting Ability of (Na,K)NbO₃ Particle-dispersed Fibrous Polyvinylidene Fluoride Multilayer Composite, Mater. Lett., 査読有、Vol. 156, 2015, pp.183-186, <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.019>

N. Matsubara, T. Fuchigami, K. Kakimoto, High-temperature Property of Flexible Polyvinylidene fluoride/(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ Vibration Energy Harvester, J. Cer. Soc. Jpn., 査読有、Vol. 125, 2017, 印刷中

〔学会発表〕(計16件)

M. Kato, K. Kakimoto, Flexible Lead-free Piezocomposite sheet for Vibration Energy Harvester, 6th Int. Workshop on Advanced Ceramics, 2014年09月28日~2014年09月30日, Erlangen, Germany
加藤 港、柿本健一、粒子分散型ハイブリッド圧電不織布の積層構造と振動発電特性、第34回エレクトロセラミックス研究討論会、2014年10月24日~2014年10月25日、東京

加藤 港、柿本健一、セラミック粒子分散型 PVDF 不織布のフレキシブル振動発電特性、平成26年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2014年12月06日、名古屋

加藤 港、柿本健一、粒子分散型圧電不織布を用いた積層型振動発電素子の性能評価、日本セラミックス協会2015年年会、2015年03月18日~2015年03月20日、名古屋

K. Kakimoto, M. Kato, Lead-free Flexible Ceramic-Polymer Composite Applicable to Piezoelectric Energy-Harvesting Sheet, 2015 Joint ISAF-ISIF-PFM Conf. (招待講演), 2015年05月24日~2015年05月27日、Singapore

K. Kakimoto, New Design of Ceramic-Polymer Composite for Flexible Lead-free Piezoelectric Energy Harvester, 11th Pacific Rim Conf. of Ceramic Societies (招待講演), 2015年08月30日~2015年09月04日, Jeju, Korea

加藤 港、柿本健一、有機無機フレキシブ

ル振動発電素子の構造設計、第35回エレクトロセラミックス研究討論会、2015年10月22日~2015年10月23日、東京
松原功尚、淵上輝顕、柿本健一、不織布積層型素子の設計と振動発電特性、平成27年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2015年12月12日、名古屋
N. Matsubara, T. Fuchigami, K. Kakimoto, Fabrication of Fabric Lamination Structure for Vibration Energy Harvester, 7th U3 Materials Design Forum, 2016年03月28日~2016年03月29日, Shizuoka, Japan

柿本健一、ニオブ系無鉛圧電材の構造制御およびエネルギー応用、日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム(招待講演)、2016年09月07日~2016年09月09日、広島

K. Kakimoto, Material Design of Alkaline Niobate Piezoceramics for Sensor and Energy Application, 8th Japan-China Symp. on Ferroelectric Materials and Their Applications (基調講演), 2016年09月29日~2016年10月02日, Tsukuba, Japan

松原功尚、淵上輝顕、柿本健一、フレキシブル PVDF/NKN 振動発電素子の高温特性、第36回エレクトロセラミックス研究討論会、2016年10月13日~2016年10月14日、川崎

柿本健一、圧電セラミックスの多機能性と医用材料、第20回生体関連セラミックス討論会(招待講演)、2016年12月02日、大阪

松原功尚、淵上輝顕、柿本健一、圧電式環境発電素子の耐熱化、平成28年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2016年12月10日、名古屋

柿本健一、無鉛圧電式エナジーハーベスター素子の材料設計、第26回日本MRS年次大会(基調講演)、2016年12月19日~2016年12月22日、横浜

K. Kakimoto, Engineering of Alkali Niobate Piezoceramics and Energy-Harvesting Application, Electronic Materials and Applications 2017 (招待講演), 2017年01月18日~2017年01月20日, Orland, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柿本 健一 (KAKIMOTO, Ken-ichi)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 40335089

(2) 研究協力者

加藤 港 (KATO, Minato)
松原 功尚 (MATSUBARA, Norihisa)