

令和元年6月10日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04227

研究課題名(和文) 特殊温度発電を実現する圧電ナノ粒子分散ポリマー複合材料の開発と電気力学的挙動評価

研究課題名(英文) Development of piezoelectric nanoparticle dispersed polymer composite materials for special temperature energy harvesting and electrodynamic behavior evaluation

研究代表者

成田 史生(Narita, Fumio)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：10312604

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非鉛系の圧電複合材料を取り上げ、温度発電・圧電応答挙動を数値シミュレーション・実験両面から解明した。具体的には、圧電/Cuユニモルフ、圧電ナノ粒子分散ポリマーフィルム等を試作し、温度変化による出力電圧計測や圧電応答機能評価を行った。また、マルチフィジックス数値シミュレーションを実施して、実験結果に理論的検討を加えた。さらに、圧電複合材料の材料・構造最適化について考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、電場・温度場・力学場相互干渉、マイクロ・ナノ構造等を考慮し、電子複合材料の温度発電・圧電応答を理論・実験両面から解明したもので、マルチスケール・マルチフィジックス特性評価に関する学際領域学問分野の確立と応用に資する点は特色の一つで、学術的にも意義を有し、先駆的研究になるものである。また、軽量・ロバストで多様な負荷形態に対応できる温度発電デバイスの実現にも寄与し、社会的にも重要な意義を有する。

研究成果の概要(英文)：In this research, the thermal energy harvesting and piezoelectric response behavior for the lead-free piezoelectric composite materials were studied from both numerical simulation and experiment. Specifically, piezoelectric/Cu unimorph and piezoelectric nanoparticle dispersed polymer films were fabricated, and output voltage measurement due to temperature change and piezoelectric response evaluation were performed. Moreover, multi-physics numerical simulation was carried out and theoretical examination was added to the experimental result. Furthermore, the material and structure optimization of piezoelectric composites was discussed.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：マルチスケール材料力学 数値シミュレーション 材料試験 強誘電材料システム 高分子系複合材料
電場・温度場・力学場相互干渉 温度環境発電 スマート材料・構造

1. 研究開始当初の背景

近年、高度情報化社会の進展が急速に進んでおり、あらゆるモノがインターネットに接続されるモノのインターネット (Internet of Things: IoT) 時代を迎えようとしている。一方、より高度で多数の情報を活用したサービスが展開されていくに伴い、センサ・情報端末の数は膨大となり、それら電子・情報デバイスへの最適なエネルギー供給が求められている。このため、自然界環境に広く存在する未利用のエネルギー (振動, 熱, 光など) を電気エネルギーに変換する環境発電技術が注目され、例えば振動発電を可能とするチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 系圧電材料を用いて、至る所にある環境エネルギーを電子・情報デバイスや特殊環境下で用いられるデバイスの電源として利用するための技術開発が進められている。しなしながら、PZT には有害物質 (鉛) が含まれているため、環境問題上、非鉛系圧電材料の開発が急務の課題となっている。

チタン酸バリウム (BaTiO₃) は、大きな誘電率と原料が安価で安定供給が可能であるため、環境保全に対して PZT の代替材料として期待され、その圧電・誘電特性に及ぼす酸素分圧や結晶粒径の影響が実験的に検討されている。高性能な BaTiO₃ を創成するためには、最適な作製条件を見出すことが肝要であり、膨大な数の実験を繰返す試行錯誤的な取り組みが行われているが、昨今、理論や計算機シミュレーションなどによる物質探索・材料開発が重要視されてきているようである。

これら圧電振動発電材料は、直射日光下の太陽光発電に比べ出力エネルギー密度が低く、特に環境への配慮から無鉛化を図るとエネルギー変換効率が悪くなるのが現状である。このため、圧電材料の材料・構造制御による高性能化が要望されているが、そのマクロ挙動は、マイクロ・ナノ構造 (分域・分極など) に依存するため、スケール間の相互作用を考慮して電気力学的挙動を解明する必要があり、寸法が nm オーダの場合には、表面の原子配列パターン (添加元素, 熱処理温度・時間などに依存) 考慮も重要となる。マクロ構造の電気力学的挙動を評価するため、マイクロ・ナノ構造からボトムアップ的に解析する場合、膨大な計算量になることが予測される。また、マクロ構造に注目し、連続体力学に基づき解析する場合には、平均の結果しか得られず、実際の挙動を説明できない場合も多い。

2. 研究の目的

本研究は、高柔軟 BaTiO₃ 系電子複合材料を開発し、特殊環境における温度発電・圧電応答評価を行うものである。具体的には、極低温・高温における BaTiO₃ セラミックスをモデル化し、フェーズフィールド・有限要素法による数値解析法を確立・応用して、特殊環境性能を解明する。特に、温度 (極低温・高温) 変化による発電量と圧電定数・誘電率の温度依存性との関係に注目する。また、極低温・高温における性能試験を行い、数値解析結果と比較して、モデルの妥当性・合理性を検証する。さらに、数値解析を併用して圧電ナノ粒子を分散したポリマーフィルムを試作・評価し、温度発電・圧電応答に及ぼす材料・構造などの影響を解明・制御して、高性能化を図る。

3. 研究の方法

本研究は、様々なモノに貼ることのできる軟らかい圧電ナノ粒子分散ポリマー複合材料を開発し、温度発電・圧電応答挙動を数値シミュレーション・実験両面から解明するものである。具体的には、圧電/Cu ユニモルフ、圧電ナノ粒子分散ポリマーフィルムのモデリングを行い、極低温・高温発電および圧電応答機能に関するマルチフィジックス数値シミュレーションを実施する。また、自己温度発電・駆動式圧電複合材料の試作・評価を行い、材料・構造最適化に関する検討を行って、高性能化を図る。

4. 研究成果

(1) BaTiO₃ 系多結晶セラミックスの圧電力学応答に関

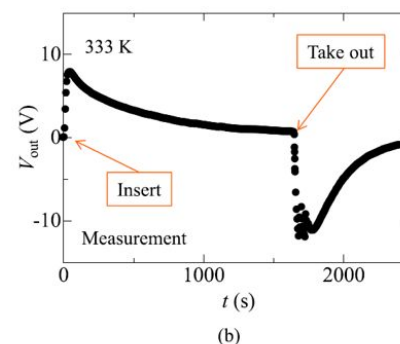
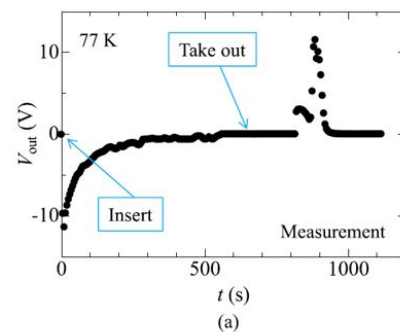


図1 圧電積層材料の出力電圧と時間との関係: (a) 低温, (b) 高温

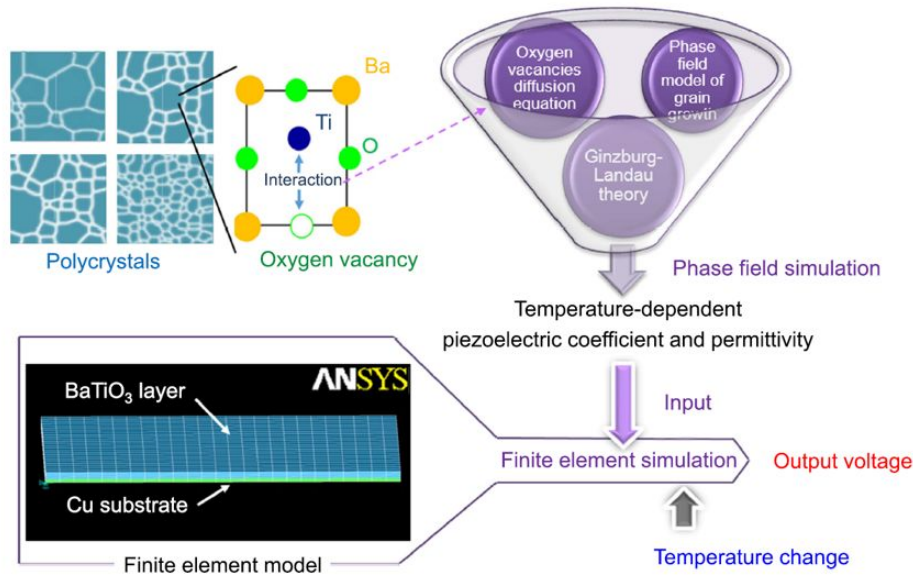


図2 フェーズフィールド法と有限要素法を連成させた数値シミュレーション

- するフェーズフィールドシミュレーション法を開発・応用し、圧電定数および誘電率の平均結晶粒径・酸素欠陥密度依存性に及ぼす温度の影響を解明・考察した。
- (2) BaTiO₃ 板と銅板からなる積層材料を作製し、急速に温度を上昇（55 K）あるいは低下（77 K）させたときの出力電圧と出力電力を解明した（図 1）。また、チタン酸バリウム / 銅積層材料の温度変化発電に関する電気熱弾性解析およびフェーズフィールド・有限要素連成解析（図 2）を行い、実験結果に理論的検討を加えた。さらに、圧電層とカーボンナノチューブ（CNT）分散ポリカーボネート層からなる圧電/CNT 分散ポリカーボネート積層材料の温度変化発電についても同様に検討した。
 - (3) BaTiO₃ ナノ粒子分散ポリマー複合材料を作製し、温度変化（高温）による出力電圧を明らかにして、ニオブ酸カリウムナトリウム（KNN）粒子分散ポリマー複合材料の場合と比較・検討した（図 3）。
また、BaTiO₃ ナノ粒子・KNN 粒子分散ポリマー複合材料に微風による曲げ振動を与え、圧電応答挙動についても考察を加えた。
 - (4) 温度変化発電を可能とする BaTiO₃ ナノ粒子分散ポリマー複合材料の圧電応答挙動に及ぼす分極条件の影響を明らかにするため、試験片を異なる条件でコロナポーリング法により分極し、圧電係数 d_{33} を計測した。そして、最適な分極時間・温度・電場を明らかにした（図 4）。また、脱分極挙動について考察を加えた。さらに、走査型電子顕微鏡を用いてマトリックス中における圧電粒子の分布を観察し、X 線回折を用いて粒子の微視構造も評価した。
 - (5) BaTiO₃ ナノ粒子とエポキシ樹脂からなる傾斜機能圧電複合材料を対象に、圧電応答挙動に関する有限要素解析を行い、荷重および温度変化による環境発電特性を解明・考察した。
 - (6) BaTiO₃ ナノ粒子や KNN 粒子とエポキシ樹脂とを混合してガラス繊維強化プラスチック複合材料（図 5）を作製し、圧電係数計測および改良型小型パンチ試験を行い、圧電応答挙動および破壊挙動を解明・考察した。

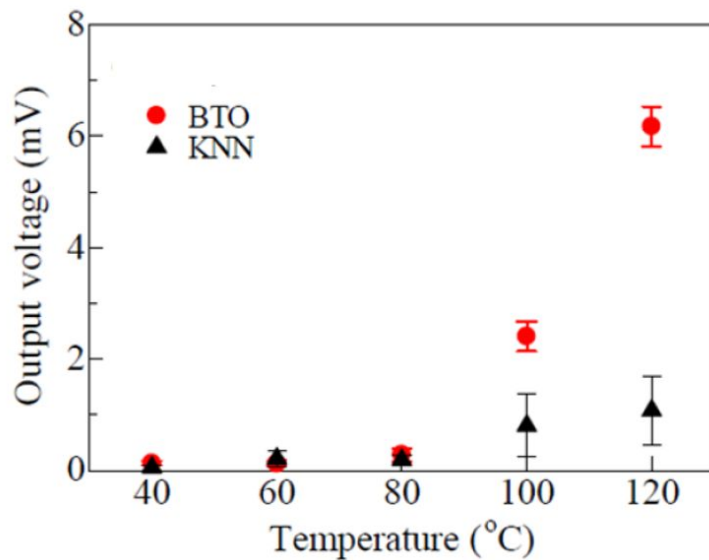


図3 BaTiO₃(BTO)・KNN 圧電複合材料の出力電圧と温度との関係

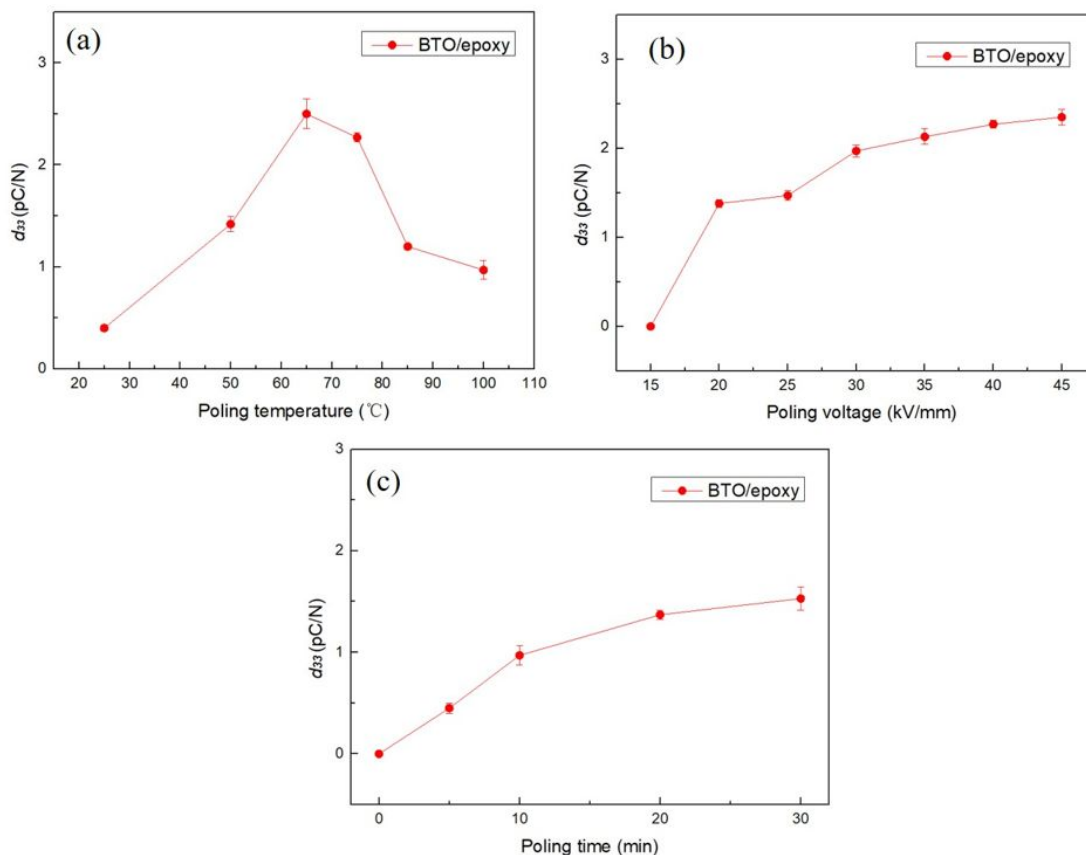


図4 BaTiO₃(BTO) 圧電複合材料の圧電定数と分極の(a) 温度・(b) 電圧・(c)時間出力との関係

- (7) 極低温環境発電を可能とする強誘電セラミックスの破壊・疲労挙動解明を目指し、電場下における圧電セラミックスの三点曲げ静疲労試験および有限要素解析を室温および極低温（77 K）で行い、破断時間（疲労寿命）およびエネルギー解放率の電場依存性に及ぼす温度の影響を解明した。また、動疲労試験および有限要素解析を同様に行い、破壊荷重および臨界エネルギー解放率（破壊靱性）の電場依存性に及ぼす温度の影響について検討を加えた。

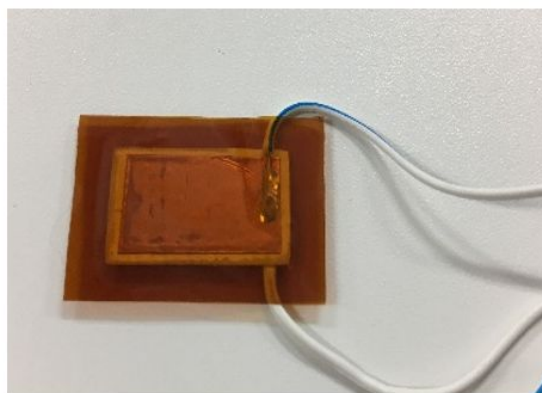


図5 BaTiO₃ナノ粒子分散ガラス繊維強化プラスチック

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

1. Z. Wang and F. Narita, Corona Poling Conditions for Barium Titanate/Epoxy Composites and their Unsteady Wind Energy Harvesting Potential, *Advanced Engineering Materials*, 査読有, in press.
2. Z. Wang, S. Abe and F. Narita, On the Energy Harvesting Potential of Lead-Free Piezoelectric Composites from Air-Flow and Temperature Change, *Research & Development in Material Science*, 査読有, Vol. 5, 2018, p. 000607.
3. F. Narita, M. Fox, K. Mori, H. Takeuchi, T. Kobayashi and K. Omote, Potential of Energy Harvesting in Barium Titanate Based Laminates from Room Temperature to Cryogenic/High Temperatures: Measurements and Linking Phase Field and Finite Element Simulations, *Smart Materials and Structures*, 査読有, Vol. 26, 2017, p. 115027.
4. Y. Shindo, F. Narita and Y. Goto, Dynamic Fatigue of Cracked Piezoelectric Ceramics in Three-Point Bending under Electric Fields at Cryogenic Temperatures, *Engineering Fracture Mechanics*, 査読有, Vol. 178, 2017, pp. 258-264.
5. Y. Shindo, F. Narita and Y. Goto, Cryogenic Static Fatigue of Cracked Piezoelectric Ceramics in Three-Point Bending under Electric Fields, *Acta Mechanica*, 査読有, Vol. 228, 2017, pp. 1407-1413.
6. F. Narita, T. Kobayashi and Y. Shindo, Evaluation of Dielectric and Piezoelectric Behavior of Unpoled and Poled Barium Titanate Polycrystals with Oxygen Vacancies

using Phase Field Method, International Journal of Smart and Nano Materials, 査読有, Vol. 7, 2016, pp. 265-275.

〔学会発表〕(計 12 件)

1. 森 孝太郎, 前嶋 研祐, 堀辺 忠志, 王 真金, 成田 史生, 傾斜機能圧電複合材料の荷重および温度変化による環境発電特性評価, 日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス, 2018
2. 王 真金, 川上 祥広, 楊 鎮駿, 成田 史生, 非鉛系圧電粒子分散プラスチック複合材料の作製と微風・温度変化発電, 日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス, 2018
3. Z. Wang, S. Abe, Z. Yang, Y. Kawakami and F. Narita, Fabrication of Lead-Free Piezoelectric Particle/Polymer Composites and Voltage Output due to Air-Flow/Temperature Change, Sixth Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures, 2018
4. K. Mori, Z. Wang and F. Narita, Finite Element Analysis and Design of Flexible Functionally Graded Piezocomposites - Toward Effective Vibration and Temperature Energy Harvesting Materials, 15th International Symposium on Functionally Graded Materials, 2018
5. K. Mori, H. Takeuchi and F. Narita, Characteristics of Energy Harvesting using BaTiO₃/Cu Laminates with Changes in Temperature, SPIE's 25th Annual International Symposium on Smart Structures and Material Systems + Nondestructive Evaluation, 2018
6. F. Narita, H. Takeuchi and K. Mori, Numerical and Experimental Study on Temperature Energy Harvesting in Barium Titanate/Copper Laminated Composites, 15th Annual Congress on Materials Research & Technology, 2018
7. 成田史生, 楊 鎮駿, 森 孝太郎, チタン酸バリウム多結晶の温度依存誘電・圧電特性に関するフェーズフィールドシミュレーションと温度変化発電, 日本機械学会 第 30 回計算力学講演会, 2017
8. 成田史生, マルチスケール・マルチフィジックス数値シミュレーションによる知的材料・構造システム設計を目指して, 日本機械学会 2017 年度年次大会 (招待講演), 2017
9. F. Narita, Phase Field Simulation of Temperature Dependent Dielectric and Piezoelectric Properties in BaTiO₃ Polycrystalline Ceramics: Potentials of Temperature Energy Harvesting (Keynote), 8th International Conference on Computational Methods, 2017
10. M. Fox, K. Mori and F. Narita, Energy Harvesting from Temperature Change by Piezoelectric/CNT-based Polymer Composite Laminates, 6th JSME/ASME International Conference on Materials & Processing, 2017
11. 小林拓矢, 成田史生, 進藤裕英, フェーズフィールド法による酸素空孔を有する非分極・分極チタン酸バリウム多結晶の圧電・誘電特性評価, 日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス, 2016
12. 成田史生, 後藤裕平, 進藤裕英, 極低温・電場下におけるき裂を有する圧電セラミックスの 3 点曲げ動疲労挙動, 日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス, 2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：栗田 大樹
ローマ字氏名：Kurita Hiroki
所属研究機関名：東北大学
部局名：工学研究科
職名：助教
研究者番号（8桁）：40643226

研究分担者氏名：熊谷 進
ローマ字氏名：Kumagai Susumu
所属研究機関名：仙台高等専門学校
部局名：総合工学科
職名：准教授
研究者番号（8桁）：30390389

研究分担者氏名：森 孝太郎
ローマ字氏名：Mori Kotaro
所属研究機関名：茨城大学
部局名：理工学研究科
職名：講師
研究者番号（8桁）：40712740

(2)研究協力者

研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

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。