

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18984

研究課題名(和文)熱を操るタンデム新原理に基づく焦電環境発電材料の研究

研究課題名(英文)Pyroelectric Energy Harvesting Materials Designed by a Tandem-like New Principle

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) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：圧電/焦電セラミック粒子と耐熱高分子マトリックスからなる0-3型複合材料を合成した。一定の応力条件下または歪み条件下で、局所的かつ急激な温度変化によって誘起される異相界面近傍の熱膨張/収縮歪みの差が観測できる装置を製作し、複合材料の機械的変形挙動および歪電挙動を調べた。その結果、熱-電気変換に関して、温度の時間的変化に基づく、瞬間的な焦電二次係数を、一次(熱電直接変換)係数から分離して観測することに成功した。この結果を受けて、焦電一次/二次係数によるタンデム新原理に基づく熱マネジメント材料創製の突破口を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱エネルギー変換はすべて「温度差」に注視した考え方および改良に留まっており、本研究では、熱-電気変換に関して革新的かつ全く新しい発想に基づく焦電二次係数に着眼した材料学的研究に挑戦した。複合材料技術の応用によって、新たに焦電二次係数の寄与を見積もることに成功し、廃熱の再生エネルギー化や、熱を逃す高効率な新冷却システムの設計など、熱を操る新奇な熱マネジメント材料の開発に際して、重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：0-3 type composite materials consisting of piezoelectric/pyroelectric ceramic particles and a heat-resistant polymer matrix were synthesized. We also developed a new measurement system that can observe the difference of thermal expansion/contraction strain coming from near the interface between the different phases during local and abrupt temperature change under constant stress or strain. Regarding thermo-electric conversion, we finally succeeded in observing the instantaneous second-order pyroelectric coefficient via strain, separately from the first-order (thermoelectric direct conversion) coefficient. Based on these results, we have found a breakthrough in the development of thermal management materials by a tandem-like new principle based on pyroelectric first/second order coefficients.

研究分野：電子セラミックス

キーワード：エネルギー 電子・電気材料 セラミックス 複合材料 焦電効果

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

一次供給エネルギーの60%程度が未利用排熱として大気中に捨てられているわが国では、エネルギーのカスケード利用が有効技術とされ、機械的エネルギーを介して電気的エネルギーを得るといった方法で温度ごとに切れ目の無いエネルギー変換を行い、排熱利用の高効率化を実現している。しかし、機械的エネルギーを介した熱利用は300°Cの壁を持って終了するため、300°C以下における排熱利用方式が望まれている。また車両や電子機器関連分野では、熱を逃す高効率な新冷却システムを渴望しており、この温度域とも一致する。つまり、300°C以下で熱を操ることが強く求められる。

例えば、熱を操って排熱を再生エネルギー化する研究では、排蒸気をメカニカルな運動エネルギー化する産業革命黎明期から、ゼーベック効果を利用する最新の熱発電研究に至るまで、上流から下流への熱エネルギーのポテンシャル移動中の途中段階で、他のエネルギー形態(力、電気)に変換して利便性を高める試みが続いてきた。ただし、歴史的に眺めるとこれらはすべて「温度差」に注視した考え方および改良に留まっており、現状打破に向けた新原理の登場、学術体系の変革が期待されている。

ここで着眼したのが焦電体材料である。電場や応力の刺激を与えなくとも、自発的な誘電分極をすでに有するものを焦電体と称する。そこでは、遠方から近づく体温程度の微小な温度変化によっても材料の表面に帯電する電荷が増減するため、人体検出用の赤外線センサなどに広く応用されてきた。しかし、自動ドアの開閉等で日常体感する通り、焦電材料の応答時間は比較的長い。つまり、温度の時間的変化を制御できれば、微小ながら出力を信号ではなくエネルギー源として繰り返し大きく取り出せる可能性がある。

### 2. 研究の目的

これを材料学的に具現化するために、熱-電気変換に関して革新的かつ全く新しい発想に基づく材料学的研究に挑戦することを目的とした。本研究では、温度差ではなく、振動/歪みを経由した温度の時間的変化に着眼する。そのキーワードは熱的歪みと圧電効果からなる焦電体の二次係数とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 0-3型複合材料の合成

一次の焦電係数(分極の温度変化)の向上に加えて、二次係数の重量を目論むため、1次係数を相殺せず、熱膨張特性が大きく異なる2種以上の焦電/非焦電材料を無拡散状態で複合化するという、独自視点に基づいた焦電セラミック複合材料の合成を試みた。適用した材料構造は、耐熱性高分子ポリシロキサンをマトリックスにして、数種類の酸化セラミック粉末をフィラーとした0-3型複合組織からなる。手順として、上記粉末を固相反応合成し、ヘキサシラン溶液中でステアリン酸と混合することで疎水化し、フィラーを得ることから出発した。次に、このフィラーとポリシロキサン(H62C)を30分間、脱気混合することでスラリーを得た。この際、フィラーは体積比で0、15、30 vol.%となるように混合した。得られたスラリーをシリコン製の型に流し込み加熱・脱気および150°Cで4時間保持することで固化体を得た。最終的に、型から固化体を取り除き、アルミナ板上で再度加熱することで完全に硬化させた複合材料を得た。作製した複合材料の密度、結晶相、微構造、電気特性等を評価した。さらに、セラミックフィラー材の充填濃度と複合材の機械特性との相関を、4点曲げ試験による破壊強度や破壊歪みとして計測した。その際、平均的な評価とするため、各試料とも20サンプルを用意した。以上の研究は、エアランゲン・ニュルンベルク大学(FAU)のTobias FEY講師との国際共同研究に基づいた。

#### (2) 不織布ファイバー状複合材料の合成

さらに、セラミック/ポリマーの異種界面で誘起される歪みの制御およびその歪電効果を半定量化することを目的に、セラミックフィラー材の表面構造を改質し、不織布ファイバー状のポリマー内部にフィラーを埋め込んだもの(粒子内包型)、またはポリマー表面にフィラーを接着させただけのもの(粒子露出型)、これら2種類を作り分けたモデル材料の合成を試みた。手順として、疎水性のポリフッ化ビニリデン(PVDF)ワニス中に、界面活性剤等によって表面親水性または疎水性を付与した酸化セラミック粒子を分散させ、さらに助剤を加えてスラリーの粘度や電気伝導度を調整した。均一攪拌および超音波分散処理を経たスラリーをシリンジに充填し、電界紡糸装置にセットした。この際、シリンジ先端の金属製ニードルと対向する金属製コレクタには高電圧を印可し、送液速度を制御しつつ、不織布からなるファイバー状複合材料を合成した。作製した複合材料の密度、結晶相、微構造、電気特性等を評価した。更に、その機械的変形挙動および歪電挙動(環境発電量)も調べた。本研究項目は、エアランゲン・ニュルンベルク大学(FAU)のJulia Mergheim准教授との国際共同研究に発展し、マルチスケール有限要素法を取り入れた変形挙動の解析も実施した。

#### (3) 焦電二次係数の計測

熱-(振動/歪み経由)-電気変換に関して、温度の時間的変化に着眼した全く新しい発想に基づく材料科学研究を進めた。つまり、線膨張係数が大きく異なるポリマーとセラミックスからな

る複合組織材料中の異種材料界面で、加熱・冷却時に誘起される瞬間的な熱膨張／収縮歪みを経由する二次の焦電係数を一次（熱電直接変換）と分離して観測するため、温度変化に対して誘起される変位が観測できる装置の製作に取り組んだ。式1には焦電係数の表記例を示すが、これは応力一定条件下であって、歪み一定の条件下では、二次焦電係数の項（ $d \cdot c \cdot \alpha$ ）は消去可能となる。そこで、スポット加熱が可能な赤外線集光加熱機と組み合わせて、万能試験機の機械的な外場（一定応力：0.5, 5, 10 MPa、一定歪み：5, 10, 20%）を制御しながら、一次および二次の焦電係数を取得する測定系を提案した。

$$p = \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_{E,X} = \boxed{\left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_{E,X}} + \boxed{\left( \frac{\partial D}{\partial x} \right)_{E,T}} \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_{E,X}$$

$$= \boxed{\frac{\partial P_s}{\partial T} + E \frac{\partial \epsilon}{\partial T}} + \boxed{dc\alpha} \dots (\text{式1})$$

<p><math>P_s</math> : 自発分極  <math>\epsilon</math> : 誘電率  <math>d</math> : 圧電定数  <math>c</math> : 弾性スティフネス定数  <math>\alpha</math> : 熱膨張係数</p>	<p><math>X</math> : 応力  <math>E</math> : 電界  <math>D</math> : 電束密度  <math>x</math> : 歪み  <math>T</math> : 温度</p>
--	--

式1. 焦電係数 $p$ の表記例。実線部が一次、破線部が二次の焦電係数を表す。

#### 4. 研究成果

##### (1) 0-3型複合材料の評価

フィラーの種類やポリマーとの混合比に依らず、各スラリーの粘度は温度上昇とともに 80°C 付近まで粘度が様に減少していくことが判明した。この結果を受けて、加熱・脱気・硬化の各条件の最適化を図ったところ、全ての試料において理論密度に近い緻密な硬化体を得ることに成功した。得られた硬化体には気孔も無く、またセラミックフィラーが良く分散していることが観察された（図1）。さらに約 400°C まで熱変性せず、セラミックフィラーの結晶性および誘電率についても強い温度依存性は特に認められず、焦電測定用試験片として良好であることが確認された。

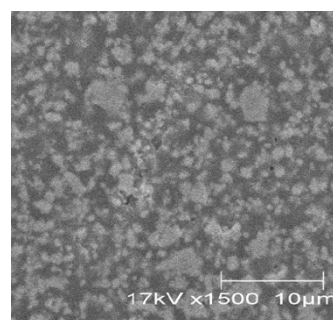


図1. 0-3型複合材料の一例

##### (2) 不織布ファイバー状複合材料の評価

マトリックスファイバーに対して添加したセラミック粒子の存在位置が異なる2種類（粒子内包型、粒子露出型）の合成に成功した。これらの歪電効果を見積もるため、振動発電量（一方向、10Hz）を評価したところ、粒子露出型に比べて粒子内包型の複合材料は、約2.5倍の高い発電量を示した。また、応力-歪み曲線から、粒子内包型の複合材料は、約3倍となる高い弾性域を示したことから、異種界面の接触面積が大きい場合には、応力が伝搬しやすいことが示唆された。そこで、応力伝搬を定量的に評価するために有限要素解析を実施した。まず、複合材料の内部に一方向の力が発生した場合にどのように力が伝播するかを調べるため、2種類の複合材料を摸した単位体積モデルで解析したところ、5%変形時には、粒子内包型において10倍程度の大きな歪み量が算出され、実測結果と傾向が一致することを確認した。一方、0-3型複合材料において二次の焦電係数を実測する際、異種界面で生じる応力は三次元的なものであるため、万能試験機では実測不可能となる2方向に応力付与可能な回転治具を新たに設計し、これを用いた歪電効果も評価した。その結果、治具の回転速度の上昇に応じて、粒子内包型の複合材料は高い発電量を示したのに対し、粒子露出型のものはほぼ一定値を示したことから、ポリマー／セラミック異種材料界面で誘起される温度差（熱履歴）による瞬間的な歪みは、粒子内包型モデルを拡張した「0-3型複合材料」において、顕著に増大することが示唆された。

##### (3) 焦電二次係数の評価

そこで、0-3型複合材料において応力歪み測定を実施したところ、フィラー混合比が30 vol%を超過すると、フィラー同士の接触によると見られるヤング率の上昇が観察されたが、難変形のセラミック単体試料と比較して、高分子マトリックス複合材料は一般に良好な焦電特性を示した。誘電率変化を考慮した性能評価指数では、最大で100倍程度の高い焦電特性も得られることを確認した。その混合比30 vol%の試料に対して、応力一定または歪み一定条件下で焦電係数を測定評価した。その結果、歪み一定条件によって計測された焦電係数は最大で40%の減少が確認された。歪み一定の測定条件下においては、異種界面間における熱膨張差による歪電効果の寄与、つまり二次の焦電効果が測定値から除去されたためであると結論付けた。この通り、観測された2条件の焦電係数の差から「二次の焦電効果」の寄与（最大40%）を見積もることに成功し、廃熱の再生エネルギー化や、熱を逃す高効率な新冷却システム的设计など、熱を操る新奇な熱マネージメント材料の開発に際して、重要な知見を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ando Daisuke, Kakimoto Ken-ichi	4. 巻 101
2. 論文標題 Pyroelectric energy harvesting using low-TC (1-x)(Ba <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> )TiO <sub>3</sub> -xBa(Zr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> )O <sub>3</sub> bulk ceramics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 5061 ~ 5070
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1111/jace.15746	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ando Daisuke, Eichhorn Franziska, Fey Tobias, Kakimoto Ken ichi	4. 巻 21
2. 論文標題 Secondary Pyroelectric Effect and Figure of Merit of Ferroelectric O?3 Composites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Engineering Materials	6. 最初と最後の頁 1900241 ~ 1900241
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1002/adem.201900241	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hasegawa R., Mehnert M., Mergheim J., Steinmann P., Kakimoto K.	4. 巻 303
2. 論文標題 Behavior of vibration energy harvesters composed of polymer fibers and piezoelectric ceramic particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators A: Physical	6. 最初と最後の頁 111699 ~ 111699
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.sna.2019.111699	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 R. Hasegawa, T. Fuchigami, K. Kakimoto
2. 発表標題 Effects of Dispersion State of Ceramic Fillers in Multilayer Ceramic/Polymer Piezoelectric Vibration Energy Harvester
3. 学会等名 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川 椋平、柿本 健一、M. Mehnert、P. Steinmann
2. 発表標題 有機無機ハイブリッド振動発電素子の2 相界面における応力伝搬
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川 椋平、M. Mehnert、J. Mergheim、P. Steinmann
2. 発表標題 フレキシブル振動発電素子の材料構造設計とデバイス評価
3. 学会等名 018年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川 椋平、柿本 健一、M. Mehnert、J. Mergheim、P. Steinmann
2. 発表標題 配向したファイバー用いた振動発電素子の作製と評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Yamamoto, K. Kakimoto
2. 発表標題 Flexible fiber composite for simultaneously harvesting thermal and vibration energies
3. 学会等名 10th U3 Materials Design Forum (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安東大介、淵上輝顕、柿本健一
2. 発表標題 (Ba,Ca)(Ti,Zr)O <sub>3</sub> セラミックスの相転移と焦電特性
3. 学会等名 第37回エレクトロセラミックス研究討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 D. Ando, T. Fuchigami, and K. Kakimoto
2. 発表標題 Pyroelectric Behavior of Lead-free (Ba,Ca)(Ti,Zr)O <sub>3</sub> based Materials
3. 学会等名 JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy - 60th Anniversary - (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 安東大介、淵上輝顕、柿本健一
2. 発表標題 (Ba,Ca)(Ti,Zr)O <sub>3</sub> セラミックスの電場アシスト焦電特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会平成29年度東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	安東 大介  (Ando Daisuke)		

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	長谷川 椋平 (Hasegawa Ryohei)		
研究協力者	ファイ トビアス (Fey Tobias)		
研究協力者	メルゲハイム ユリア (Mergheim Julia)		