

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656377

研究課題名(和文) 高効率焦電発電体の開発

研究課題名(英文) Development of High Efficient Pyroelectric Generator

研究代表者

梶谷 剛 (Kajitani, Tsuyoshi)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：80134039

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は強誘電体の焦電効果を利用して廃熱エネルギーを直接電力に変換するデバイスの開発を目指したものである。本研究ではBTOに注目して材料開発を行い、加えて望ましい物理的特徴を備えた強誘電体の元素構成や結晶構造について第一原理計算を行った。次の成果が得られた。1. Baを2%程度YないしCaと置換した場合、キュリー温度が凡そ5 上昇する。2. YないしCa置換により観測される分極、 $P_{max}$ 、が大きく増強した。3. Ca置換により結晶粒径が増加し、焦電性能が高まった。4. 強誘電体の誘電性能には構成元素であるTi、ZrあるいはNbのフェルミ準位直下のd電子のバンドが深く関わっている。

研究成果の概要(英文)：This project was aimed to develop practically usable pyroelectric device materials for the low temperature waist heat harvesting. Research focus was to develop modified BTO which has low Curie temperature, at about 130 deg., and temperature dependent polarization,  $P(T)$ . The first principle band calculation was repeated to find suitable combination of ionic arrangement and crystal structure suitable for the purpose. Following itemized knowledges were obtained. 1. Partial substitution of Y or Ca for Ba caused appreciable increase in Curie temperature. for 5 deg. was due to the substitution of Y or Ca. 2. The polarization,  $P$ , also increased by the partial substitution. 3. Significant increase in the grain sizes and pyroelectric coefficient were recorded for the 30% Ca sample. 4. The d-bands extended from Ti, Zr or Nb ion situated just below Fermi level have very close relationship between the pyroelectric characteristics of above three materials.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：廃熱利用 電子・電気材料 焦電発電 強誘電体 キュリー温度

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 焦電現象を伴う強誘電転移に伴う異常比熱の積分量は取り出し可能な静電エネルギーであり、電力として利用可能である。この積分量を格子比熱で除した値が理想状態における熱効率になる。BTOの場合、理想状態では、室温から120°C直下までの範囲で発電する場合、熱効率は約9%になる。この値は熱電発電の熱効率の2倍に近い値であり、かつ実現可能である。

(2) 申請者等は、従来よりコバルト酸化物系や金属シリケート系熱電半導体の研究を続けてきたが、温度差による半導体の破壊やPN結合素子の構造上の弱点に悩んできた。焦電流による発電は原理が単純で、発電圧も高く、交流発電になるので、電気回路が構成し易いなど、大きな利益がある。

## 2. 研究の目的

(1) 強誘電体には温度変化により自発分極, P, が変化する性質があり、キュリー温度が約130°Cと室温に近く、かつ自発分極自体も大きい BTO(BaTiO<sub>3</sub>)やキュリー温度が350°CのPZT (PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub>),あるいは、560°CのBNN (Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>)には大きな焦電性がある。焦電現象はポーリング処理によって単電区化した強誘電体に大きく現れ、BTOでは厚さ0.1mmの試料においても、温度を数度上昇させただけで、試料表裏に100Vもの電位が生じる。この時に生じた電荷をキャパシターに貯め、電位を零に戻した後、試料を元の温度にすると、逆方向の電位が生じる。これも整流回路を通じてキャパシターに貯めことができる。強誘電体を作業物質として、熱交流発電を行うデバイスを試作することが本研究の目的である。

(2) 鉛を含まず環境に優しい BTO (BaTiO<sub>3</sub>)を取り上げ、構成元素の Ba と Ti についてアルカリ土類金属と三価金属による部分置換実験を行って焦電効果の改善を行おうとした。Ba を部分置換して誘電分極

が最も高くなる元素は Sr だが、キュリー温度が高くなりすぎる欠点がある。Sr 以外の置換元素を探索した。

(3) 第一原理計算を行って、焦電効果と結び付く元素置換や結晶構造の選択について知見を得ることを目指した。

## 3. 研究の方法

(1) BTO(BaTiO<sub>3</sub>)中の Ba を Ca で部分置換した場合と Ti を Y で置換した場合について、固相焼結によって置換試料を創製した。5NのBaTiO<sub>3</sub>に1%PVA水溶液を加え、4NのCaTiO<sub>3</sub>ないしは4NのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を必要量加えてボールミルにて混合し、ペレット成形した。焼結助剤として1.5wt%のZnO粉を混合した。焼成時にはバインダーを揮発させるため大気中200°Cにて4時間保持し、1360°Cにて二時間焼成した後炉冷した。固溶限界をXRDにより求めた。また、XRDデータから結晶学パラメータを決定して強誘電転移後のTiイオンの変位量を決定した。

(2) BTO(BaTiO<sub>3</sub>)中の Ba を Ca で部分置換した場合と Ti を Y で置換した場合について、固相焼結によって置換試料を用いて室温から440Kの間で比熱測定を行い、キュリー点と相転移に伴う潜熱を測定した。

(3) 上記試料について走査電子顕微鏡観察を行って焼結試料の結晶粒形を測定した。

(4) ポーリング処理をした上記試料について室温からキュリー温度まで温度変化を繰り返して電荷を蓄積させて焦電発電機能を測定した。

(5) 第一原理計算プログラムWien2Kを使ってBTO, PZT, LiNbO<sub>3</sub>およびAgNbO<sub>3</sub>の常誘電相と強誘電相のバンド構造を計算して各構成イオンの電荷を計算した。

## 4. 研究成果

(1) 図1に示すように格子定数が増加した。図からY置換材の固溶限界はほぼ1%であることが分かった。

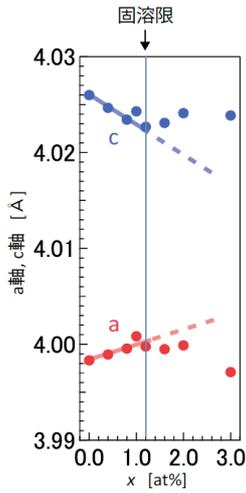


図1 Y置換試料の格子定数変化

一方、Ca置換試料はBaが3%Caで置換された試料が単相状態であり、20%置換状態まで二相状態にあった。従って、焦電性能は単相状態のCa置換試料で主に測定した。

図2はY置換試料の強誘電相におけるTi位置と第一隣接酸素との距離の変化を示す。

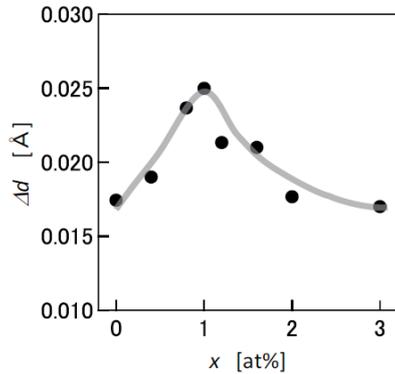


図2 Y置換試料におけるTi位置の変位

一方Ca置換試料は5から15%置換試料までは二相状態だが、Ti変位量はY置換試料よりもやや大きい。

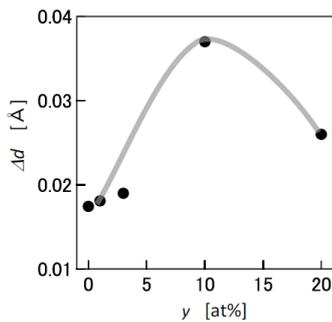


図3 Ca置換試料におけるTi位置の変位

(2) 図4(a)と(b)はY置換体の比熱温度曲線であり、キュリー温度がY置換量に伴って上昇することが分かる。

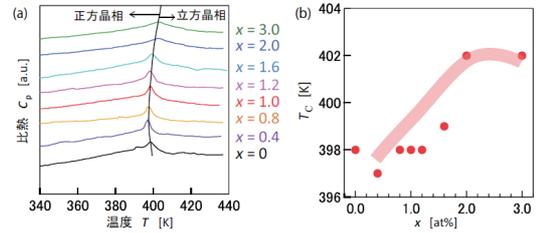


図4 Y置換体の比熱温度曲線(a)およびキュリー温度変化(b)

一方、Ca置換体においては、単相領域に於ける潜熱が二相領域および高濃度置換領域よりも大きく、置換効果による焦電性能の向上は余り望めないことが分かった。

(3) 走査型電子顕微鏡観察をYおよびCa置換量の違う試料について行って結晶粒の大きさや形の置換量依存性について観察した。図5はCa置換による効果を示す写真であり、右下の高濃度置換試料(20%Ca)の結晶粒経が他よりも大変大きいことが分かる。

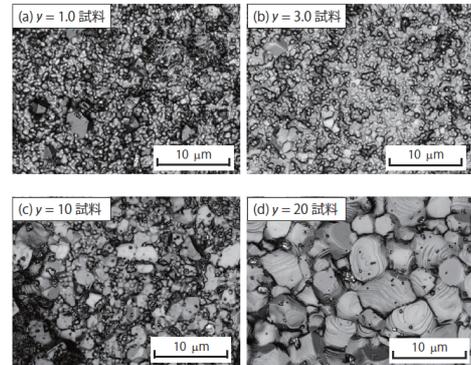


図5 Ca置換試料のSEM像

Y置換体においてはこのような大きな変化は見られなかった。

(4) 無置換試料とYおよびCa置換試料について室温からキュリー温度直下まで繰り返し焦電特性を測定して置換量による焦電特性の改善の様子を観測した。まず、室温における残留分極の置換量依存性について測定した。

図 6 は Y 置換体の残留分極である。

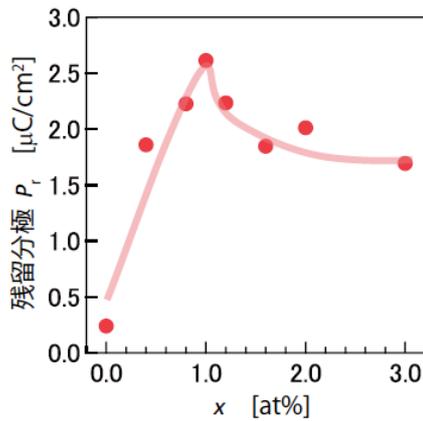


図 6 印加電圧 1 kV で測定した Y 置換体の残留分極  
図から分かるように、Y 置換体では残留分極の最大値が Y 置換限界の 1% にあり、無置換試料よりも顕著に大きくなっている。Ca 置換体では、Y 置換体よりも残留分極が多少大きくなっている。

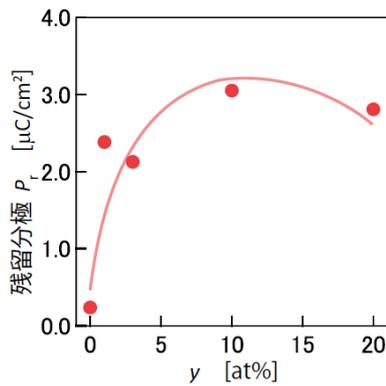


図 7 印加電圧 1 kV で測定した Ca 置換体の残留分極  
焦電電圧についても、残留分極と似た置換量依存性を示した。図 8 に Y 置換体の焦電電圧の Y 置換量依存性を示す。

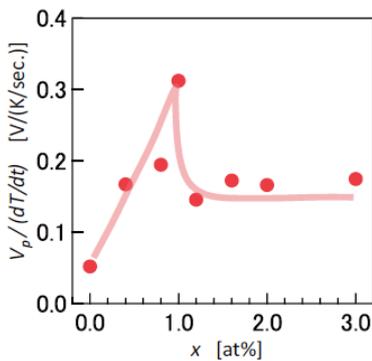


図 8 規格化した焦電電圧の Y 置換量依存性

焦電電圧の Y および Ca 置換量依存性からも、置換試料の著しい焦電性能の改善が理解できる。

(5) 第一原理計算プログラム Wien2k を用いて強誘電転移に伴うバンド構造の変化と各構成イオンの電荷 (バンド電荷) の変化について研究した。

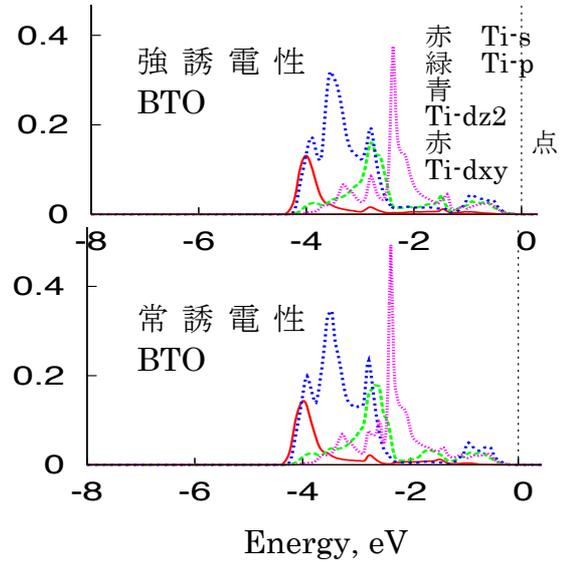


図 9 BTO における Ti の s, p 及び d 電子の状態密度  
図に示したように、BTO における Ti の s, p, d 電子の部分状態密度はフェルミ面直下であり、d 電子が比較的大きな状態密度を持っている。相転移による d 電子のバンド構造の変化が大きい。計算した他の強誘電体においてもフェルミ面直下の d 電子の部分状態密度が目立っており、最近の話題である磁性と強誘電性の共存 (マルチフェロイクス) はこのような強誘電体における d 電子の構造に着目すれば比較的容易に理解できることが分かった。

バンド計算から強誘電転移に伴う各構成イオンの電荷を計算した所、Ba の電荷の変化はほぼ無視できたが、Ti の電荷は強誘電相の方が 0.1 価ほど高くなっていた。つまり、強誘電体の誘電分極は Ti の変位と電荷の増加が共に係わっていることが分かった。

## 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 18 件)

1. S.Maruyama, A.Prytulak, Y.Miyazaki, K.Hayashi, T.Kajitani, T.Mori; Al insertion and additive effects on the thermoelectric properties of yttrium boride” J. Appl. Phys. 、査読有、**115** (2014) 123702.1-5.
  2. T.Kajitani, T.Ueno, Y.Miyazaki, K.Hayashi, T.Fujiwara, R.Ihara, T.Nakamura, M.Takakura; “Fabrication of Multilayer-Type Mn-Si Thermoelectric Device”, J. Elec. Mat. 、査読有、**43** (2014) 1993-1999.
  3. T.Kajitani, M.Kubouchi, S.Kikuchi, K.Hayashi, T.Ueno, Y.Miyazaki and K.Yubuta; “High Performance P-type Manganese Silicon Thermoelectrics”, J. Elec. Mat. 、査読有、**42** (2013)1855-1863.
  4. K.Hayashi, R.Fukatsu, T.Nozaki, Y.Miyazaki and T.Kajitani; “Structural, magnetic, and ferroelectric properties of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ”, Phy. Rev. **B** 、査読有、**87** (2013) 064418/1-5.
  5. T.Kajitani, M.Kubouchi, S.Kikuchi, K.Hayashi, T.Ueno, Y.Miyazaki and K.Yubuta; “High Performance P-type Manganese Silicon Thermoelectrics”, J. Elec. Mat. 、査読有、**42** (2013) 1855-1863.
  6. Y.Kikuchi, Y.Miyazaki, Y.Saito, K.Hayashi, K.Yubuta, T.Kajitani; “Enhanced Thermoelectric Performance of a Chimney-Ladder  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_\gamma$  ( $\gamma \sim 1.7$ ) Solid Solution” Jpn. J. Appl. Phys. 、査読有、**51** (2012) 085801.1-5.
  7. Satofumi Maruyama, Yuzuru Miyazaki, Kei Hayashi, Tsuyoshi Kajitani and Takao Mori; “Excellent p-n control in a high temperature thermoelectric boride”, Appl. Phys. Letters 、査読有、**101**,152101/1-4(2012)
  8. Satoshi Murao, Takehiro Hosokawa, Tsuyoshi Kajitani; “Ultrasonic Heating of Poly(ethylene terephthalate), Polypropylene, High Density Polyethylene, and Low Density Polyethylene Films”, Appl.Phys.Express 、査読有、**5** (2012) 096601/1-3.
  9. T.Nozaki, K.Hayashi, Y.Miyazaki, T.Kajitani; “Cation Distribution Dependence on Thermoelectric Properties of Doped Spinel  $\text{M}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ ”, Mater. Trans. 、査読有、**53** (2012) 1164-1168.
  10. K.Takeda, Y.Kikuchi, K.Hayashi, Y.Miyazaki, T.Kajitani; “Anisotropic Thermoelectric Properties of  $\text{MnSi}_\gamma$  Film Prepared on R-Sapphire”, Appl.Phys.Express 、査読有、**5** (2012) 05501/1-3.
- 他 8 件 (査読なし)

[学会発表] (計 9 件)

1. 丸山恵史、宮崎謙、林 慶、梶谷 剛、森孝雄; “イットリウムホウ化物の合成と熱電特性”  
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 9 月 16 日～20 日、同志社大学京田辺キャンパス、京都府.
2. 梶谷 剛、相川瑛介、林 慶、藤原 巧; “焦電効果に対する d 電子の役割”  
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 9 月 16 日～20 日、同志社大学京田辺キャンパス、京都府.
3. S.Maruyama, Y.Miyazaki, K.Hayashi, T.Kajitani, T.Mori; “Excellent p- and n-type control and additive effect on thermoelectric properties of aluminoboride”  
The 32<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectrics , June 30th-July 4<sup>th</sup>,2013, Kobe, Japan.
4. K.Hayashi, E.Aikawa, T.Ueno, T.Kajitani, Y.Miyazaki; “Structural and pyroelectric properties of Ca-doped  $\text{BaTiO}_3$ ”  
The 32<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectrics , June 30th-July 4<sup>th</sup>,2013, Kobe, Japan.
5. T.Kajitani, T.Ueno, Y.Miyazaki, K.Hayashi, T.Fujiwara, R.Ihara, T.Nakamura, M.Takakura; “Fabrication of Multilayer-Type Mn-Si and Mg-Si Thermoelectric Device”  
The 32<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectrics , June 30th-July 4<sup>th</sup>,2013, Kobe, Japan.
6. 田端雅弘、林 慶、宮崎 謙  
“ $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  薄膜の作製とスピンゼーベック効果”  
応用物理学会東北支部第 67 回学術講演会、2012 年 12 月 6 日～7 日、東北大学
7. T.Kajitani, K.Hayashi, S.Kikuchi, M.Kubouchi, Y.Miyazaki  
“Structural Complexity of High Performance P-Type Magnesium Silicide Thermoelectrics”  
IUMRS-ICEM 2012 ,9 月 23 日～28 日, Yokohama,Japan
8. S.Maruyama, Y.Miyazaki, K.Hayashi, T.Kajitani, T.Mori  
“Synthesis and Thermoelectric Properties of  $\text{YAl}_x\text{B}_{14}$ ”  
IUMRS-ICEM 2012, 9 月 23 日～28 日, Yokohama,Japan
9. T.Kajitani, M.Kubouchi, S.Kikuchi, K.Hayashi, T.Ueno, Y.Miyazaki  
“High performance p-type magnesium silicon thermoelectric semiconductor”  
The 31<sup>th</sup> International and 10<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics ,2012 年 7 月 9 日～12 日, Aalborg,Denmark

〔図書〕（計 1 件）

1. 梶谷剛、技術情報協会「未利用熱エネルギー活用の新開発と【採算性を重視した】熱省エネ新素材・新製品設計／採用のポイント」

“第一節 酸化物熱電材料による熱電変換” 2014 年、784（5-13）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梶谷 剛 (KAJITANI, TSUYOSHI)

東北大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号：80134039

### (2) 研究分担者

林 慶 (HAYASHI, KEI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70360625

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：