

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：32706

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420684

研究課題名(和文) 強誘電体化合物の電気熱量効果の固体冷却素子への応用

研究課題名(英文) Application of electrocaloric effect of ferroelectric compound to solid-state cooling devices

研究代表者

眞岩 宏司 (Maiwa, Hiroshi)

湘南工科大学・工学部・教授

研究者番号：50229283

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：電気熱量効果は電場の印加と除去による温度変化である。強誘電体化合物の電気熱量効果を用いて、エネルギー変換効率が高く、静粛に動作する小型の新規固体冷却素子を実現するための研究を行った。具体的には、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 BaTiO_3 (BT) 系セラミックス、 $\text{K}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$ 単結晶などを試料とし、交番電場を試料に加えた時の歪と試料温度の電場による変化を測定した。いずれの試料も試料温度と歪は電場に対してバタフライ状の履歴を記した。 $\text{K}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$ 単結晶、 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ セラミックスで室温でそれぞれ、0.42K (20 kV/cm)、0.57K (30 kV/cm) の温度変化が得られた。

研究成果の概要(英文)：The electrocaloric effect (ECE) is a phenomenon in which a material shows a reversible temperature change under an applied electric field. There has been some problem in the conventional refrigerator. By using ECE, the application to compact a high energy-effective, inexpensive, and safe refrigerator would be considered. In order to realize ECE cooling devices, materials with large ECEs are required. Most probably due to the experimental difficulties, the reports on the direct measurement of temperature change, ΔT are limited thus far. In this study, the electrocaloric temperature change of the BaTiO_3 -based ceramics is estimated and directly measured. Temperature-electric field (T-E) loops of the $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ and $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ ceramics are measured. The measured temperature changes ΔT s of the $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ceramics sintered at 1450 °C and $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ ceramics sintered at 1600 °C upon the release of the electric field from 30 kV/cm to zero were 0.34K and 0.57K, respectively.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：電気熱量効果 強誘電体 冷却素子

1. 研究開始当初の背景

新たな冷却技術が、注目されている。さまざまな分野において冷却技術への要求が高まるなか、既存の冷却技術では対応しきれなくなっている状況が背景にある。たとえば、普及してきたハイブリッドや電気自動車では電力消費についての制約が大きいと、効率がよく、低廉な、さらに安全運転を保障する革新的な冷却技術の開発が重要である。また、小型化が進む電子機器の分野では、半導体集積回路(IC)からの発熱が増えているため、効果的に CPU などの IC を冷却するオンチップ冷却技術の開発が待たれている。また、冷却技術に使われるエネルギーの割合は高く、冷却技術の効率改善は消費エネルギーの低減に直結する。

既存の冷却技術には問題が多い。現在、冷蔵庫の多くはコンプレッサーを利用した蒸気圧縮冷凍機が使われているが、冷媒ガスがオゾン層破壊などの原因となっていることは広く知られている。代替の冷媒ガスの開発は遅れている。変換効率は最大でも 40-50% しか見込めず、さらなる改善の余地はない。また、コンプレッサーが動作することに伴う振動や騒音は避けられない。さらに、機械の小型化には限界がある。一方、冷媒を用いない固体冷却素子に熱電効果の一つであるペルチェ効果を利用したペルチェ素子が知られている。ペルチェ素子は装置の小型化が容易で騒音や振動を発生しない長所があるが、熱移動機関であり、直流電流を利用するためにジュール発熱による熱発生を引き起こし、これまで長らく研究されてきたが、効率はせいぜい 10% であり、幅広い分野で使われるレベルには達していないし、今後の発展も期待できない。

このような、新しい原理に基づく冷却技術の技術革新が待たれている状況を背景に、いずれも 60-70% の効率が見込める磁気熱量効果と電気熱量効果が注目を集めている。この磁気熱量効果を利用した磁気冷却も広く検討が進められているが、その動作には磁場の印加が必要なために複雑な素子構造となることは避けられず、その応用、とりわけ小型冷却素子への応用は限定的になる。電気熱量効果は電場の印加と除去で動作するので、基本的な設計が簡単にでき、広い範囲の冷却素子への応用が可能な点で優位に立っている。

電気熱量効果は 1930 年代くらいから知られている現象であるにもかかわらず、これまであまり顧みられなかったのは、性能指標である断熱温度変化の大きな材料が無かったということがあげられる。状況が変化したのは、2006 年に Michenko らが Zr リッチの Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 薄膜で 12 の断熱温度変化を計算できることを報告したことである。その後、リラクサ強誘電体や高分子強誘電体 P(VDF-TrFe) でも有望な特性が報告され、研究が活発になっている。

しかしながら、強誘電体化合物が新規固体

冷却素子として実用化されるにはいくつかの解決すべき問題が残されている。そのうちのひとつは、室温に近い動作温度範囲で大きな電気熱量効果を示す強誘電体化合物がそれほど多くないのが現状である。薄膜素子では大きな温度変化の値が報告されているが、実際に応用するには被冷却物質に対しある程度熱量容量が必要で薄膜素子のままでは体積的に容量が稼げないのでバルクもしくは厚膜形状の素子を用用する必要がある。また、いろいろな応用を考えた場合、鉛を含まない強誘電体化合物の方が環境や生体への負荷が小さいため、PZT などの鉛含有強誘電体に比べて望ましい。しかしながら、現状、それほど電気熱量効果の大きな非鉛強誘電体材料は見いだせていない。

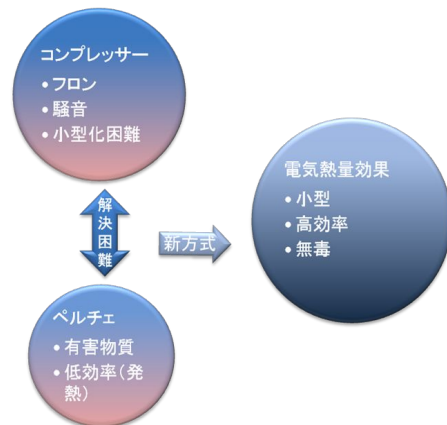


図1 研究の背景

2. 研究の目的

本研究ではまず、電気熱量効果と誘電特性、熱特性との相関を明らかにし、電気熱量効果による冷却機構を明らかにする。さらに、冷却素子に十分な熱量変化を有するセラミックスバルク材料もしくは積層素子の作製を行う。

3. 研究の方法

さまざまなキュリー温度 (T_c) を有する Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)、BaTiO₃ (BT) 系セラミックス、Pb(Mg,Nb)O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) 単結晶、K(Ta,Nb)O₃ 結晶などを試料とした。分極の温度特性を測定し、そこから次の式で温度変化 ΔT を推測した。また、交番電場を三角波として試料に加えた時の歪と試料温度の電場による変化を測定した。温度測定にサーミスタや赤外線センサーも検討したが、主に白金温度センサーを用いた。

$$\Delta T = -\frac{1}{C\rho} \int_{E_1}^{E_2} T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE$$

ここで、C: 比熱、ρ: 密度である。

また、この式からは大きな温度変化 ΔT を得るには分極の温度変化が大きいことと電

場を大きく印加できることが重要であることが分かる。

4. 研究成果

(1) 結果の概要

図2上には0.1Hzの交番電場を三角波としてPZTセラミックスに加えた時の試料温度を記す。図2下は同じ条件で測定した同試料の歪曲線である。いずれも電場に対してバタフライ状の履歴を記して、形状もよく似たものとなっていることが分かる。電気熱量効果も電場誘起歪もともに分極の変化に起因するので、よく似た形状を示すことは妥当であると考えられる。

また、図3にはK(Ta,Nb)O₃結晶試料の電場温度曲線、を示す。この試料は室温付近の24に相転移を示す比誘電率のピークがある。分極の温度変化から計算により求めた20kV/cmでの温度変化 ΔT は0.49Kであった。一方、図3の実際の温度測定より求めた平均の温度変化 ΔT は0.42Kであった。これから性能指標である電場当たりの温度変化 $\Delta T/\Delta E$ を計算すると、 $0.21 \times 10^{-6} \text{KmV}^{-1}$ となり、今回の研究結果の中では最も大きな値となった。

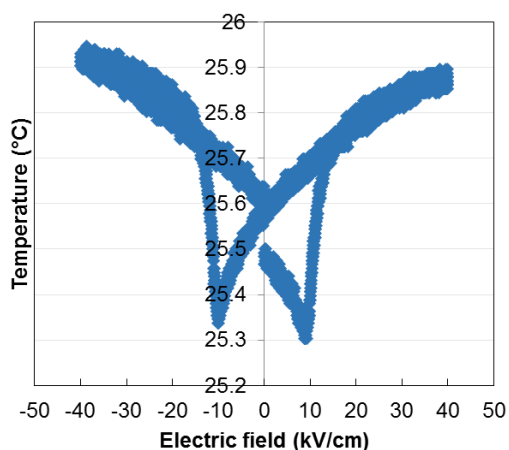
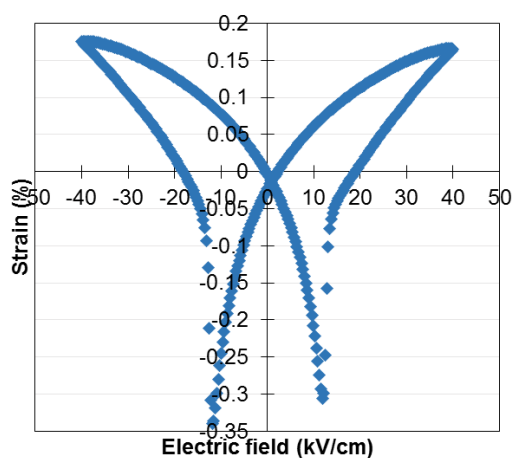


図2 PZTセラミックス(ソフト)の電場と温度の関係(上)と電場とひずみの関係(下)

鉛を使わない誘電体 BaTiO₃の固溶体であるBa(Zr,Ti)O₃(BZT)と(Ba,Sr)TiO₃(BST)セラミックスの電気熱量効果についても詳しく検討した。

比誘電率の温度依存性の測定より測定に用いたBZTとBSTのいずれも室温付近に相転移を示すピークが存在するが、BSTはBZTに比べ、ピークが急峻な傾向にある。通常の相転移を示すBSTに対し、BZTはリラクサ的な相転移を示した。

一般にセラミックス試料は焼結条件により結晶粒径などの微細構造が変化する。BZTでは1300と1450の焼結で結晶粒径が異なるセラミックス試料ができ、その誘電特性と電気熱量効果に影響を与えた。具体的にはそれぞれの試料で30kV/cmの電場印加の時、30付近で温度変化 ΔT が0.16Kと0.35Kの違いが現れた。電気熱量効果が温度によってどのように変化するかも調べた。22から48度の間では温度変化 ΔT の値にはほとんど違いは見られなかった。また、BZTは分極の温度変化からの計算による温度変化 ΔT と実測値 ΔT の一致性が試料や温度に拠らず高かった。

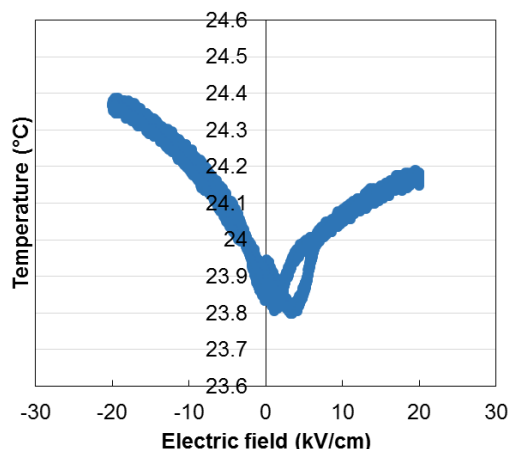


図3 K(Ta,Nb)O₃結晶の電場と温度の関係

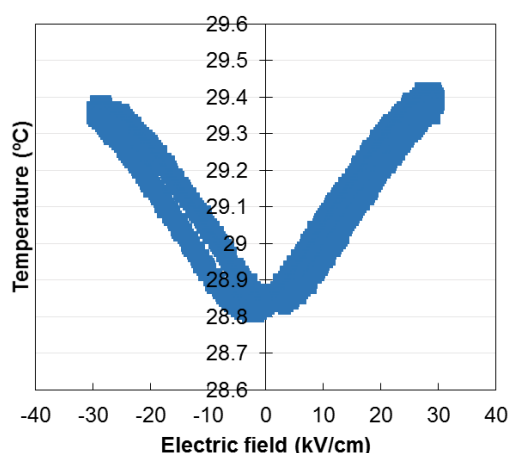


図4 (Ba,Sr)TiO₃セラミックス(1600焼結)の電場と温度の関係

一方、BST は BZT に比べると電気熱量効果は温度に依存して変化した。図 3 には 1600 で焼結した BST セラミックス試料の電場 温度曲線、を示す。30 付近で温度変化 ΔT が最大の 0.57K となるが、42 くらいに温度が上昇すると温度変化は小さくなった。これは相転移の鋭さに対応してするもので、分極が温度上昇に伴い急激に小さくなるためと考えられる。

表 1 各種試料の電気熱量効果

試料	電 場 (kV/cm)	温 度 ()	温度変化 ΔT (K)
PVDF	2500	20	0.1
PZT	40	20-30	0.2-0.35
PLZT9.1	30	20	0.39
PMN-PT	30	20	0.36
K(Ta,Nb)O ₃	20	20	0.42
BZT 1450	30	30	0.34
BST 1600	30	30	0.57

実際にはこれまで述べた材料に加えて、いろいろな試料について測定を行った。表 1 に各試料の電気熱量効果を記す。ここで、PVDF は圧電高分子のポリフッ化ビニリデンの薄膜、PLZT9.1 は $\text{Pb}_{0.909}\text{La}_{0.091}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ 、BZT1450 は 1450 で焼結した BZT、BST1600 は 1600 で焼結した BST セラミックスを指す。PVDF は高い電場がかけられる点が良いと思われる。PMN-PT 単結晶は電場に対する温度変化の線形性に優れていた。鉛含有セラミックスでは PLZT9.1 が最も大きな温度変化を示した。La の添加によりキュリー温度が室温に近づいたことが原因の一つと思われる。鉛を含まない K(Ta,Nb)O₃ 結晶や BaTiO₃ (BT) 系セラミックスは環境負荷が小さな利点があり、これらの試料で鉛含有試料より優れた特性を示せたことは良かったと考えている。

(2)まとめと今後の課題

今回の研究では、比較的評価の難しいとされている電気熱量効果の直接温度測定に成功し、セラミックス、単結晶、高分子を含む各種試料について評価を行い、比較検討を行った。電場 温度特性の評価から電気熱量効果が分極の挙動と強い相関があり、分極の温度特性を用いる温度変化 ΔT の式からある程度特性が予想できることを実験的に示すことができた。

温度変化 ΔT は室温付近で (Ba,Sr)TiO₃ セラミックス (1600 焼結) の 0.57K が最大であった。引き続き、試料の微細構造の最適化による絶縁性の向上を通じて温度変化の増大を図っていくが、今後はプロトタイプ冷却素

子の作製に研究の重心を移していくことを考えている。具体的には電場印加と排熱、電場除去と吸熱による効果的な冷却を実現するために有効な誘電体の移動方式の検討を進める。誘電体にはこの研究で得られた知見を参考にして、セラミックス積層体などの使用を検討していく。今後もいろいろな研究機関とも連携して電気熱量効果を利用した新規冷却素子の実現に尽力していく。

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 6 件)

H. Maiwa, “Electrocaloric Properties of Potassium Tantalate Niobate Crystals.” Japanese Journal of Applied Physics, **55**(10), art. no. 10TB09 (2016).

H. Maiwa, “Dielectric and Electromechanical Properties of (K,Na)NbO₃ Ceramics Prepared by Hot Isostatic Pressing.” Ferroelectrics, **491** (1), 71-78. (2016).

H. Maiwa, “Characterization of Electrocaloric Properties by Indirect Estimation and Direct Measurement of Temperature–Electric Field Hysteresis Loops.” Japanese Journal of Applied Physics, **54**(10), art. no. 10NB08 (2015).

H. Maiwa, T. Jia, and H. Kimura, “Energy Harvesting using PLZT and Lead-free Ceramics and their Piezoelectric Properties on the Nano-scale.” Ferroelectrics, **475**, (1) 71-81, (2015).

I. Coondoo, N. Panwar, H. Maiwa, A. Kholkin, “Improved Piezoelectric and Energy Harvesting Characteristics in Lead-free Fe₂O₃ Modified KNN Ceramics.” J. Electroceramics, **34** (4), pp 255-261, (2015).

H. Maiwa, “Dielectric and Electromechanical Properties of BaTiO₃ Ceramics Prepared by Hot Isostatic Pressing” Ferroelectrics, **463** (1), 15-24, (2014).

[学会発表](計 5 件)

H. Maiwa, “Electrocaloric Properties of K(Ta,Nb)O₃ Crystals and BaTiO₃ Ceramics” Invited talk, International Conference on Technologically Advanced Materials and Asian Meeting on Ferroelectricity (ICTAM-AMF10) November 7-11, 2016, University of Delhi, Delhi, India.

H. Maiwa, “Electrocaloric Properties of PZT-and BaTiO₃- based Ceramics and K(Ta,Nb)O₃ Crystals” Invited talk, Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT), June 26-July 1, 2016, Toronto Marriott Downtown Eaton Centre Hotel, Ontario, Canada.

H. Maiwa, “Electrocaloric Properties of PZT-based Ceramics, PVDF Films and PMN-PT Crystals” Invited talk, International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE11), June 14-19, 2015, Hyatt Regency Vancouver in Vancouver, B.C., Canada.

H. Maiwa, “Electrocaloric Properties of PZT-based Ceramics, PVDF Films and PMN-PT Crystals” Invited talk, Energy Materials Nanotechnology (EMN) Meeting on Ceramics 2015, January 26-29, 2015, Orlando, FL USA.

眞岩宏司、「強誘電体セラミックスと PVDF, PMN-PT 結晶の電気熱量効果」
特別講演 電気化学会秋季大会、2014 年 9 月、北海道大学

〔図書〕(計 1 件)

H. Maiwa, “Electrocaloric Properties of (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ and BaTiO₃ Ceramics” Advanced Ceramic Processing, 著書(分担) InTech, Rijeka, Croatia, pp. 139-150. (2015)

〔その他〕

解説

眞岩宏司 「電気熱量効果の固体冷却素子への応用」超音波 TECHNO 第 27 巻 第 4 号 (2015), pp. 33-39.

ホームページ

http://www.shonan-it.ac.jp/each_science/mate/maiwa/japanese/ppframe.htm

6 . 研究組織

(1)研究代表者

眞岩宏司 (MAIWA, Hiroshi)

湘南工科大学工学部教授

研究者番号：50229283