

課題番号 :2016A-E14  
 利用課題名（日本語） :時分割 X 線解析を用いた温度制御環境下での強誘電体研究  
 Program Title (English) :Investigation of ferroelectrics under the spontaneous temperature variation by time resolved synchrotron X-ray diffraction analysis  
 利用者名(日本語) :金 允護<sup>1)</sup>, 金 周永<sup>1)</sup>, 山中 暁<sup>1)</sup>, 中島 啓<sup>1)</sup>, 加藤 敬典<sup>1)</sup>, 金 珠暎<sup>1)</sup>, 西畑 保雄<sup>2)</sup>, 福田 竜生<sup>2)</sup>, 吉井 賢資<sup>2)</sup>, 武田 雅敏<sup>3)</sup>, 中山 忠親<sup>3)</sup>, 山田 昇<sup>3)</sup>, 馬場 将亮<sup>3)</sup>, 谷野 恭平<sup>3)</sup>, 阿部 晃大<sup>3)</sup>, 蓮池 駿人<sup>3)</sup>, 茂呂 拓哉<sup>3)</sup>, 須藤 伊央利<sup>3)</sup>, 家城 直希<sup>3)</sup>, 林 駿貴<sup>3)</sup>, 田中 裕久<sup>4)</sup>, 竹中 啓恭<sup>4)</sup>, 岸本 宗真<sup>4)</sup>  
 Username (English) :Y.Kim<sup>1)</sup>, J.Kim<sup>1)</sup>, S.Yamanaka<sup>1)</sup>, A.Nakajima<sup>1)</sup>, T.Kato<sup>1)</sup>, J.Kim<sup>1)</sup>, Y.Nishihata<sup>2)</sup>, K.Yoshii<sup>2)</sup>, T.Fukuda<sup>2)</sup>, M.Takeda<sup>3)</sup>, T.Nakayama<sup>3)</sup>, N.Yamada<sup>3)</sup>, M.Baba<sup>3)</sup>, K.Tanino<sup>3)</sup>, A.Abe<sup>3)</sup>, H.Hasuike<sup>3)</sup>, T.Moro<sup>3)</sup>, I.Sudoh<sup>3)</sup>, N.Ieki<sup>3)</sup>, T.Hayashi<sup>3)</sup>, H.Tanaka<sup>4)</sup>, K.Takenaka<sup>4)</sup>, S.Kishimoto<sup>4)</sup>  
 所属名(日本語) :1) ダイハツ工業株式会社, 2) 日本原子力研究開発機構, 3) 長岡技術科学大学, 4) 関西学院大学  
 Affiliation (English) :1) Daihatsu Motor Co., LTD., 2) Japan Atomic Energy Agency, 3) Nagaoka University of Technology, 4) Kwansai Gakuin University  
 キーワード : 温度変化、焦電効果、外部電場印加、Morphotropic Phase Boundary (MPB)、ドメイン反転

## 1. 概要 (Summary)

日本では、年間発電量に相当する約1兆kWhものエネルギーが廃熱として捨てられている(経産省)。我々は、廃熱エネルギーを回生する手段として、自動車から排出される排気ガスの温度「変化」を利用した新たな発電技術を開発している。この発電技術は、温度変化に伴う強誘電体の分極変化により起電力が発生する焦電効果を活用、温度変化に合わせて外部電場を印加することで、回生できるエネルギー量が増加することを報告してきた。

これまでの研究では、代表的な焦電体（強誘電体）である PZT の一つにおいて、電場印加の効果による材料・素子における結晶構造の変化およびドメインの反転が、熱(温度変化)→電気のエネルギー変換に大きく影響を及ぼすことを明らかにしてきた。今回、更なる発電原理究明のため、放射光実験を行った。

## 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

- ・ 試験目的 : 下記の二点を目的として実験を行った。
  - ① 上記現象が PZT 材の一般的・普遍的な事象であるかどうかを調べる。
  - ② PZT 材同様、モルフォトピック相境界(MPB)で高い焦電特性が報告されているリラクサ強誘電体  $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 材(PMN-PT 材)を用

いて、結晶構造やドメイン挙動を調べ、更なる発電量向上に繋げる。

- ・ 試験装置関係
  - 利用ビームライン : BL14B1
  - 利用装置 :  $\kappa$  型 X 線回折計、2次元検出器(PILATUS)
  - 評価試料 :
    - $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ セラミックス、3種類
    - $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ セラミックス、2種類
- ・ 実験方法 : BL14B1 の単色実験ハッチ内に設置されている  $\kappa$  型ゴニオメータに試料を設置し、二次元検出器(PILATUS)と独自の評価システム(図 1 参照)を用い、試料温度の制御と共に、適切なタイミングと大きさの電場を印加し、放射光 X 線のその場回折実験を行った。

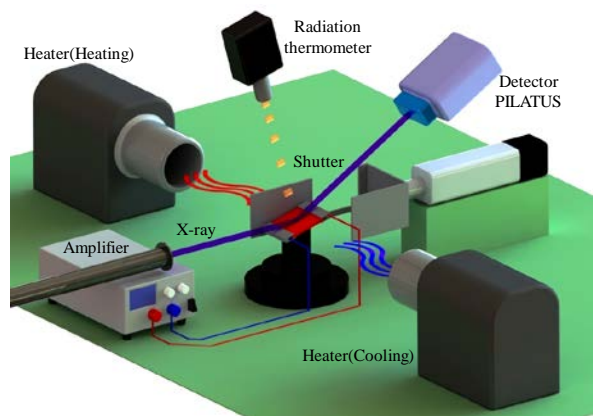


図 1. 測定概略図

ビームエネルギーは Pb の L3 吸収端(13.035 keV)の低エネルギー側で PILATUS の感度も良い 12.5 keV を用いた。解析には、X線回折測定 of 解析及び、同時に測定した電気測定から獲られた二つの分極の大きさを比較することで、材料の発電挙動と結晶構造およびドメイン反転の関係を明らかにした。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

温度変化に合わせて適切なタイミングと大きさとで電場を印加しながらサンプルの分極状態をリアルタイムで測定できた。図 2 には、代表的な素子における分極の大きさの比較結果を示す。

- 結果①: ソフト系\*PZT 材に電場印加すると、Pxrd には観察されない分極密度の増加(180 度ドメイン変化)が、Pem に現れていることが確認された。また、この増加量が大きいほど発電量も大きいことが確認できた。一方、ハード系\*PZT 材の場合、温度変化や電場印加時に、Pem と Pxrd の間に明確な相関が見られず、180 度ドメイン反転もほぼ起きていないことが分かった。特に、本現象は抗電場以下の条件で顕著に現れると推定される結果であり、更に詳しく確認していく必要がある。また、更に詳細な

データ解析を進め、PZT 材を用いた温度「変化」発電の一般的・普遍的なメカニズム解明を目指す。

- 結果②: 今回の全試料中、PMN-PT 材が最も高い発電性能を示した。本素子では、ソフト系 PZT 材の Pem 測定で観測された急激な分極密度の増加のみならず、Pxrd にも電場の有無による違いが確認された。これは 180 度反転以外のドメイン変化が生じていると考えられ、PZT 材とは異なる。今後、MPB 付近の組成依存性を詳細に調べることで、発電メカニズム解明を目指す。

### 4. その他・特記事項 (Others)

用語説明

- Pxrd : 二次元検出器の XRD データを処理、散乱強度および角度から結晶構造やドメイン比率の変化を求め、分極密度を推定した値
  - Pem : 電気回路で素子と並列に設置した鏡コンデンサーの電圧から分極密度(電荷)を見積もった値
- \*PZT 材は  $\text{PbZrO}_3$  と  $\text{PbTiO}_3$  の比率にて性質が変わり、大きく 2 つに分けられ、以下の性質を持つ。
- ソフト系 : 高電歪効果、高誘電率&損失、低  $T_c$
  - ハード系 : 低電歪効果、低誘電率&損失、高  $T_c$

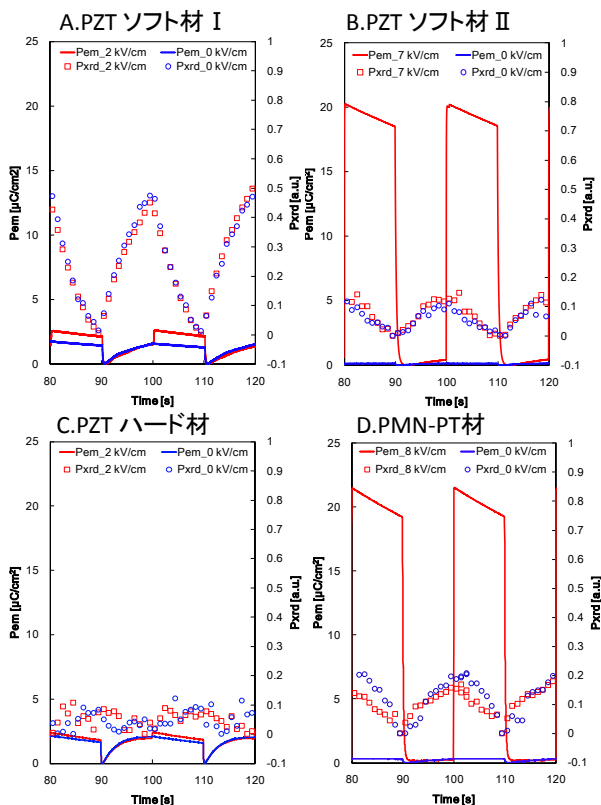


図 2. 各素子の分極変化量比較結果