

課題番号 : 2017A-E06
利用課題名 (日本語) : 自動車排ガスの温度変化を利用した新たな廃熱発電システムの研究開発
～強誘電体の発電時における結晶・ドメイン構造の時分割 X 線回折～
Program Title (English) : Research and development for waste heat recovery technology using pyroelectric effect based on temporal temperature variations: Time resolved X-ray diffraction analysis for domain and crystal structure of ferroelectric materials.
利用者名(日本語) : 金 允護¹⁾, 金 周永¹⁾, 村山 一郎¹⁾, 山中 暁¹⁾, 加藤 敬典¹⁾, 金 珠暎¹⁾, 武田 雅敏²⁾, 山田 昇²⁾, 中山 忠親²⁾, 馬場 将亮²⁾, 阿部 晃大²⁾, 茂呂 拓哉²⁾, 須藤 伊央利²⁾, 元女 陽介²⁾, 杉山 大晴²⁾, 伊藤 伸昌²⁾, 川村 悠太²⁾, 江島 真弘²⁾, 田中 裕久³⁾
Username (English) : Y.Kim¹⁾, J.Kim¹⁾, I.Murayama¹⁾, S.Yamanaka¹⁾, T.Kato¹⁾, J.Kim¹⁾, M.Takeda²⁾, N.Yamada²⁾, T.Nakayama²⁾, M.Baba²⁾, A.Abe²⁾, T.Moro²⁾, I.Sudoh²⁾, Y.Gannyo²⁾, H.sugiyama²⁾, N.Ito²⁾, Y.Kawamura²⁾, M.Ejima²⁾, H.Tanaka³⁾
所属名(日本語) : 1) ダイハツ工業株式会社, 2) 長岡技術科学大学, 3) 関西学院大学
Affiliation (English) : 1) Daihatsu Motor Co., LTD., 2) Nagaoka University of Technology, 3) Kwansei Gakuin University
キーワード : 温度変化発電、焦電効果、外部電場印加、Morphotropic Phase Boundary (MPB)、ドメイン反転

1. 概要(Summary)

近年、捨てられている熱エネルギーを有効なエネルギーに変換し活用する技術(廃熱回生技術)が注目されている。その中で、我々は温度「変化」を電気に変換する新たな発電技術を開発している。この技術では、焦電効果をベースとして、強誘電体などの分極変化により起電力が発生する発電素子に温度変化を与え、適切なタイミングで外部電場を印加することで、高効率の熱-電気力学サイクルが得られる。これまで、その発電素子として、汎用的な圧電体である $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 材(PZT 材)とリラクサ強誘電体の $\text{Pb}((\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 材(PMN-PT 材)を用いて発電メカニズムを調べてきた。その結果、PMN-PT 材が PZT 材よりも高い発電量を示した要因は、発電サイクル中の結晶構造変化及びドメインの変化(特に、外部電場による誘電ドメインが 180 度回転する現象)であることが分かってきた^[1]。

今回は、温度変化に伴う結晶構造変化の発電量への影響を詳細に調査するため、PT 比率の異なる PMN-PT 材の時分割 X 線回折と発電評価を同時測定する放射光 Operando 実験を行った。

2. 実験(Experimental)

・目的: PMN-PT 材は、PT 比率を変化させる事によりソフト材(ドメイン反転が容易)からハード材(ドメインが反転しにくい)まで特性を変えることができる。PMN-PT 材のこの性質を利用し、本研究では温度変化発電時の結晶構造やドメイン比率の変化、発電量などの強誘電体の特性依存性の測定を目的として実験を行った。

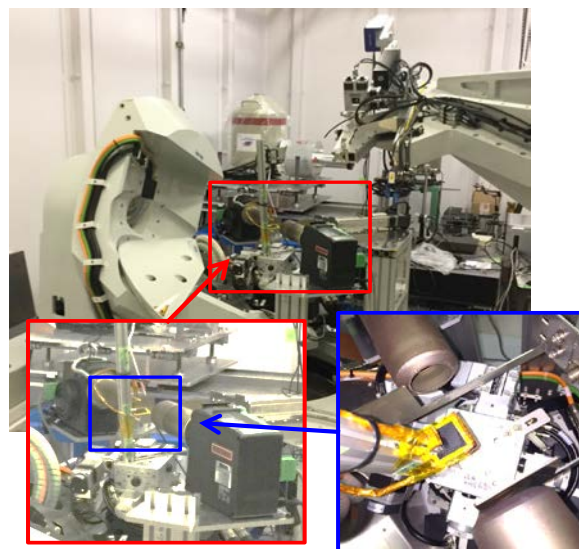


図1. Operando 試験写真@BL14B1, SPring-8

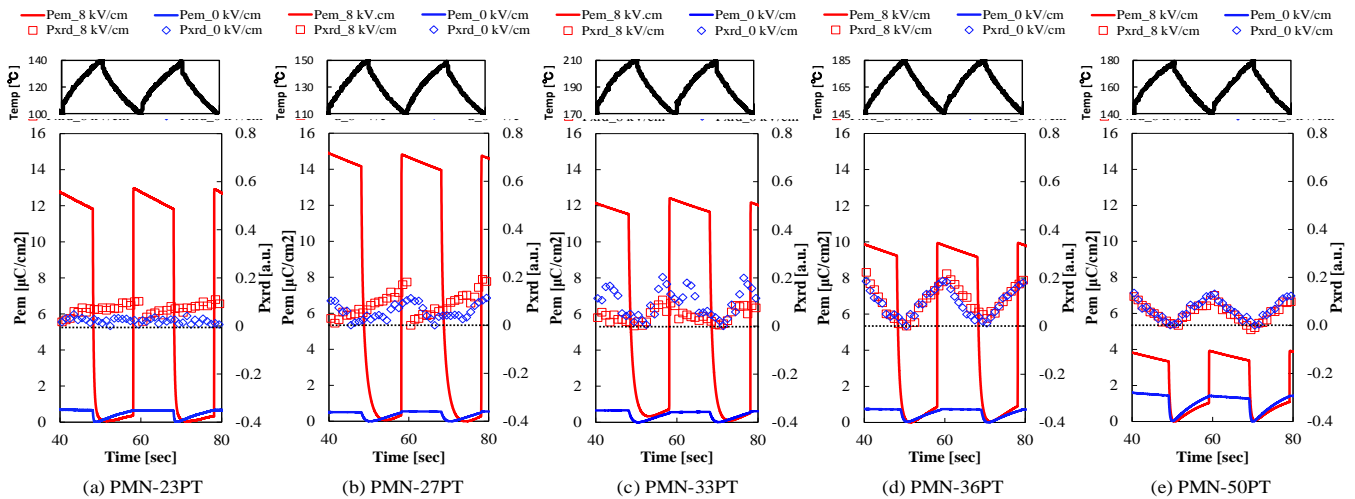


図2. PMN-PT 素子の分極変化量比較結果

・測定条件

- ビームライン、装置:BL14B1、 κ 型多軸回折計
- 独自 Operando 評価システムを設置(図1参照)
試料の両側にヒートガン 2 台とシャッターを設置し、試料の温度変化を形成。温度上昇開始時に電場を印加、温度下降時に電力を回収する独自の発電サイクルで制御。電気回路にて発電量を同時測定。
- 検出器:二次元検出器 PILATUS
- ビームエネルギー:12.5 keV (Pb L3 吸収端の下)

・測定試料

- 試料:(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃材
(x = 23, 27, 33, 36, 50%の5種類)

- ・解析方法:X線回折の測定結果より、結晶構造とドメイン比率の変化を求め、分極の大きさ(Pxrd)を推定。同時測定した電気回路的な分極の大きさの測定結果(Pem)と比較検討。

までの測定と同等のほぼ温度変化に追従する振動が見られたが、低い PT 濃度の試料(23、27PT)では単調増加し、電場印加時に一気に戻るといった変化を示した。この低濃度側の変化の要因、あるいは PT 濃度依存性の原因は分かっていないが、一部の試料のスペクトルではこれまで行ってきた 2 ピークでの解析では無理がある事が判明しており、さらに詳細な解析を進めている。また、試料の濃度ムラなどの可能性もあるが、菱面体相や単斜相などが本質的かつ温度変化発電の発電量に重要な役割を果たしている可能性もある。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

- ・結果①:測定した 5 種類の試料の Pem を比較すると、発電量の最も高い PMN-27PT が最も高い分極の変化量(Pem の変化量)を示した(図2参照)

⇒PMN-27PT は Morphotropic Phase Boundary (MPB)に最も近い試料であり、相図中で立方相、正方相、菱面体相(あるいは単斜相)などが近接している。この結晶構造変化の多様性が、高い発電量に繋がっていると推測している。

- ・結果②:Pxrd の変化は、結果①の発電量最大の試料(27PT)付近を境に異なる事が分かった。

⇒高い PT 濃度の試料(33、36、50PT)に関しては、これ

4. その他・特記事項(Others)

- ・今回は、優先順位が高い PMN-PT 材の測定に集中し、申請時より多くの組成の試料の測定を行ったため、当初計画の BZT 材の測定は行っていない。
- ・本研究は、原子力機構の西畑保雄、福田竜生、吉井賢資(以上 SPring-8)、相澤 一也、Stefanus Harjo、川崎卓郎(以上 J-PARC)との共同研究である。