

特集

エネルギー関係のセラミックス

強誘電性セラミックス

Ferroelectric Ceramics

柳田 博明*・五十嵐 香**
Hiroaki Yanagida Kaoru Igarashi

1. 強誘電体とはどうゆうものか

物質を電界の中に置くと分極されるが、外部から電界を与えなくても、もともと分極している物質がある。それは焦電体と呼ばれ、その分極は自発分極と呼ばれる。焦電体の中には強い電界を印加することによって自発分極の方向を逆転できる物質があり、それが強誘電体である。

エネルギー変換という観点からみるとき、強誘電体は2つの重要な性質をもっている。圧電性と焦電性である。焦電性とは温度変化に伴って超電力を生じる性質であり、もちろん上記の焦電体に属するものである。圧電性とは圧力の印加に伴って起電力を生じ、逆に電界を印加すると変形する性質のことである。従って、前者は熱エネルギー-電気エネルギー間の変換、後者は機械エネルギー-電気エネルギー間の変換に関わっている。

単位格子内の正電荷中心と負電荷中心が一致しない様な結晶に自発分極は現われる。強誘電体に圧力を加えると結晶内のイオンが変位し、それに伴って分極が変化するが、そのとき結晶の表面に電荷が発生する。これが圧電効果の機構である。一方、イオンの変位が圧力の代わりに熱膨張によって引き起こされるならば、焦電効果となる。(図-1)

現在知られている強誘電性物質の種類はおびただしい数になっているが、実用化されているのは数種の物質とその修飾物質である。最も広く用いられているのは、ペロブスカイト型の結晶構造を持つPZT(ジルコン酸チタン酸鉛, $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$), チタン酸鉛(PbTiO_3), チタン酸バリウム(BaTiO_3)の多結晶体(狭義のセラミックス)である。単結晶を用いるものに、イルメナイト型構造のニオブ酸リチウム(LiNbO_3), タantal酸リ

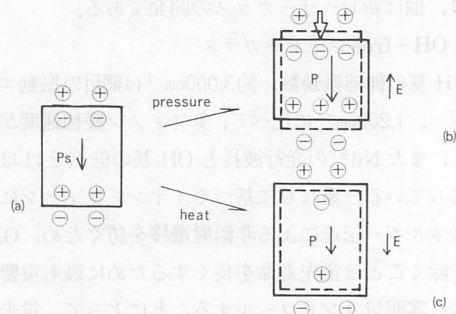


図-1 (a)自発分極 P_s によって表面にできる電荷は吸着物によって打ち消されている。(b)圧力によって結晶内の分極が変化すると、表面における電荷のバランスが変化して電位差が生じる。(c)熱膨張による分極の変化によっても、同様に電位差を生じる。

チウム(LiTaO_3)がある。またセラミックス以外にも、強誘電性高分子であるPVDF(ポリフッ化ビニリデン, PVF_2 と表記することもある, $[-\text{CH}_2\text{CF}_2-]_n$)がある。

強誘電体は強磁性体と同様にドメイン構造を持っている。ドメインごとに自発分極が別々の方向を向いているので、強い電場の中に一定時間おいて方向をある程度揃えないと、圧電及び焦電効果は相殺されて発現できない。この電場による処理をポーリング(または分極処理)と呼ぶ(図-2)。キュリー点以上の温度に上げると自発分極は消滅し、次に温度を下げたときポーリングの効果は失われている。ニオブ酸リチウムは室温においては分極が反転せず、 1000°C 以上の温度にしなくてはポーリングされない。そのためフローゾン・フェロエレクトリックと呼ばれたことがあった¹⁾。

2. 圧電効果の利用

電気エネルギーから機械エネルギーへの変換する効果の応用は概して、(1)振動子、(2)アクチュエータの2つに分類される。(1)の振動子はバルク状または膜状の

* 東京大学工学部工業化学科教授

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

** 東京大学工学部工業化学科 博士課程

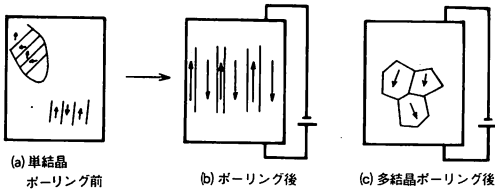


図-2 ポーリング(分極処理)の概念

圧電体をそのまま用いる場合とランジュバン型にする場合がある。大部分は超音波発信に使われるので、その応用例は枚挙にいとまがない。(2)は印加電圧に応じて現われる変位をそのまま機械的移動の駆動力とするもので、単板型、積層型、バイモルフ型がある(圧電振動子で構成された超音波モータによるアクチュエータもある)。μm単位の微小変位を正確に生じさせることができる。

機械エネルギーから電気エネルギーへの変換効果の応用は(3)発電、(4)音波受信に大別できる。(4)はもちろん圧力の変化を察知するものである。圧力センサー、加速度センサー、自動車用ロックセンサーなどのセンサーや音波(特に超音波)の受信用の各種ピックアップとなる。ピックアップはソナーへの応用が最も有名である。(3)については3に述べる。

電気-機械相互間のエネルギー変換を利用したものもある。(5)共振によるセラミックフィルターがそれである。

強誘電体の圧電性を評価する際に用いられる主な物理定数は d, g, k である。圧電体に印加した電界を E 、生じた歪みを S とすると、応力 T を加えないとき、

$$S = dE \quad \text{又は} \quad d = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T$$

の関係にある。また、圧電体に電位差がないときに応力 T を加え、生じる電界を E とすると、

$$E = -gT \quad \text{又は} \quad g = - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D$$

の関係にある。そのため、(1)(2)については d 定数(圧電歪定数)、(4)では g 定数(電圧出力定数)を用いると便利である。

k は電気機械結合定数と呼ばれ、 k^2 は両エネルギー間の変換効率を表す。即ち、

$$k^2 = \frac{\text{発生した電気エネルギー}}{\text{供給された機械エネルギー}}$$

又は

$$k^2 = \frac{\text{発生した機械エネルギー}}{\text{供給された電気エネルギー}}$$

これらの圧電定数間の関係は

$$g = \epsilon d$$

$$k = d(Y/\epsilon)^{1/2}$$

(Y はヤング率、 ϵ は誘電率)。ただし E, D はベクトル、それ以外はテンソルである。

3. 圧電効果を利用した発電

3節で述べた圧電素子はエネルギー変換素子であったが、ここでは所謂エネルギー材料として利用する試みについて述べる。強誘電体を用いる発電は圧電効果を利用する場合でも、焦電効果を利用する場合でもあまり大きい電力は期待できない。また、発電を目的とした強誘電体の応用例はかなり少ない。

3.1 圧電着火素子

ガスレンジや風呂がまの自動点火装置にはPZT系のセラミックスが使われている。ハンマーで叩くと火がでる。これを圧電発火素子(piezoincigniter)と呼ぶ。この構造は図-3に示す。尖った金属を叩くと圧電体の両端に数万ボルトという高い電圧が発生する。これを放電させれば火花が飛び、ガスに火がつく。これは電池がいらないので資源の節約に大変寄与している。放電電圧が大きく放電時間の長い(〜μsec)インパクト式と電圧が小さく時間の長いスクイズ式がある²⁾。ハンマーの運動エネルギーと最大出力重圧の関係を図-4に示す³⁾。これは理論的に導かれたものであるが、実験値とよく一致する。

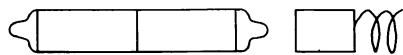


図-3 圧電着火素子

市販品の耐久度テストによると、100万回は叩けるということであり一日10回として27年もつことになる。圧電着火素子は発電を目的とした圧電効果の応用の中で、非常に成功した一例である。

3.2 種々の発電

PZT等のセラミック材料では d が大きく硬いので衝撃的な力には有効であるが、ゆっくりとかかる力、あるいは大きい変位の小さい力をうまく変換することが出来ない。その様な場合にはフレキシブルな強誘電体が威力を発揮する。外部電界を印加しないとき、

$$D = k(\epsilon/Y)^{1/2} T$$

(T は加えた応力、 D は発生した電束密度)の関係があるので、材料の柔軟性、即ち Y の小さいことを利用することになる。セラミックスから外れて高分子の話に

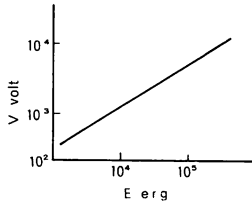


図-4 ハンマーの運動エネルギー E と圧電着火素子の最大電圧 V の関係³⁾。

なるが少し見てみよう。

まず海洋における波力発電についてみると、日本ではタービンによるエネルギー変換システムが主に研究されているが⁴⁾、米国では圧電効果の利用も検討されている。海面に浮かべた浮きに強誘電性PVDFフィルムで作られたロープを取り付け、ロープの他端を海底に固定する。浮きの受ける波力でフィルムを伸縮させる発電システムである⁵⁾。PVDFの価格がまだ高いためにコスト的には他の発電システムに劣るが、機構が簡単であるという点が特長である。ブイ等の電力源として期待される。

風力発電の試みもある。膜厚方向に分極された2枚のPVDFを互いに背中合わせにしたバイモルフ(図-5)を用いる。風力によってバイモルフの曲げ振動をおこし、低電流、高電圧の発電を行う。風洞内における実験で最大144 volt(ピーク-ピーク)、0.52 mwattの出力が報告されている⁶⁾。

PVDFフィルムを胸にまき付け、呼吸によるフィルムの伸縮を電気エネルギーに変換する方法が提案されている。心臓のペースメーカーや連続的電気刺激による種々の治療法の電源にすることが期待されている。100cm × 2 cm × 30 μmのフィルムをまき付けて、患者が毎分24回呼吸した場合、理論的には500 μwattの出力が可能となる。一方、最新のペースメーカーに必要な電力は50 μwatt程度である⁷⁾。

圧電効果による発電は一般に出力が小さいので、単位電力の発電をするのに必要な強誘電体の量が非常に多くなる。PVDFなどの高価格の材料を用いるようなシステムでは、コストの問題がネックとなっている。

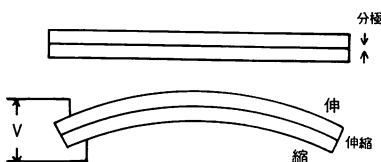


図-5 バイモルフ(直列形)

しかしその半面、システムが単純になるという長所がある。小さい電力の供給を電池に替わって行うケースが今後増えるであろう。

4. 焦電効果の利用

焦電効果は通常は赤外線センサーに利用されている。赤外線センサーは光の量子的効果を利用した所謂量子型のもがあり、低温でなければ作動しないが、応答が速い(〜 μsec)、波長選択性がある、感度が高いという特長がある。一方これらの要請が特でない場合には、常温で使用できるという理由で焦電型ほうが便利であり、応用例は極めて多い。非接触温度計、侵入探知器への応用は多く行われている。赤外線映像装置、レーザー検出器の開発も進められている。

5. 焦電効果を利用した発電

エネルギー材料に焦電効果を使う様な例は極めて希である。

強誘電体は前述のように電界の印加によって分極の方向を逆転する。その様子を交番電界を印加しながら観測すると1サイクルで図-6(a)の様なヒステレシス曲線(E-P曲線)になる。印加電界方向の逆転に伴う自発分極方向が反転によって生じる。横軸は印加電圧E、縦軸は分極Pである。ソーヤ・タウア回路を用いて、オシロスコープに描き出させる。Psは自発分極、Ecは抗電界、即ちその強誘電体をポーリングするのに必要な最低の電圧を表わす。このヒステレシスが観測されることは、その物質が強誘電体であることの証明となる。強誘電体はキュリー点以上の温度においては、

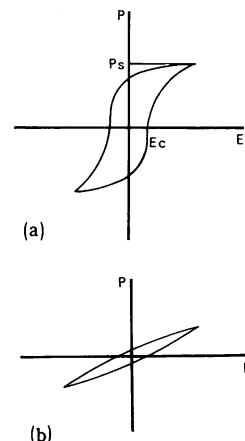


図-6 (a)強誘電体のヒステレシス曲線 (b)常誘電相

自発分極が消滅して常誘電相を取る。その時、E-P曲線は図-6(b)の様になる。以上の現象を用いて発電を行う^{8,9,10)}。

まずキュリー点以下のある温度 T_1 において、強誘電体に高い電場 E_2 をかけておく(A)。次に E_2 をそのままにして温度を上げ、キュリー点よりやや高い T_2 にする(B)。さらに T_2 を固定して電場を低く (E_1) する(C)。という操作を図-7のA-B-C-D-Aの順に行う。A→B, C→Dの過程で焦電流が流れる。(B)の段階でポーリングが解かれ、(D)で再度ポーリングされるので、 E_1 は少なくとも E_c 以上でなくてはならない。

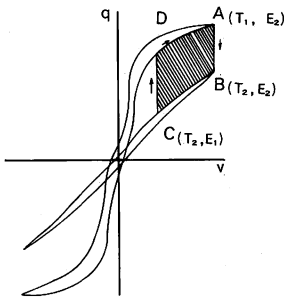


図-7 焦電効果を利用した発電サイクル。
温度 T_1 におけるヒステレシス曲線は、 T_1 が
キュリー点に近いためにゆがんでいる。

この1サイクルにおいて系にインプットされる熱エネルギーは

$$\oint C_v dT = C_v(T_2 - T_1)$$

(C_v は強誘電体の比熱)である。電気エネルギーとしてアウトプットされるエネルギーは

$$\oint V dq$$

となり、4辺形A B C Dの面積に等しい。図-7からわかる様に自発分極 $P_s(T_1)$ が大きい程この面積は大きくなる。即ち発電効率は高くなる。発電効率は実際に

は、 $P_s(T_1)$ のほかに運転周期、動作温度、印加電圧に依存する。

$Pb_{.99} Nb_{.02} (Zr_{.68} Sn_{.25} Tl_{.07})_{98} O_3$ (キュリー点 $T_c = 148^\circ C$) を用いた最近の実験例では、強誘電体1リットル当たり最大33wattの出力が報告されている。その際、0.25 cm厚の強誘電体に100及び800voltの電界をかけ、速度は0.26 Hz、変換効率0.6%であった。 $T_2 \geq T_c$, $T_2 - T_1 = 30^\circ C$ 程度するとき最も効率が高い。PZT系の強誘電体のキュリー点は $200^\circ C$ 程度であるから、他の発電システム等からの廃熱の利用に供されることになろう。

この発電システムは'60年代には既に報告されており、当時に比べると格段に進歩しているが、いまだ充分ではない。また大きい電界を用意しなければならないという弱点もあり、実用化に向かうとしてもかなり先のことになるのではなかろうか。

引用文献

- 1) H. G. Megaw, Acta. Cryst., 7 (1954) 187-94.
- 2) 坂野, 上野, エレクトロニック・セラミックス, 72年(10) (1972) 36-40.
- 3) 丸竹, チタバリ研究会資料XV-83-555 (1966年9月).
- 4) 第2回波浪エネルギー利用シンポジウム (1987年6月).
- 5) E. Haeseler and L. Stein, IEEE Proceedings, Mediterranean Electronical Conference, (1983).
- 6) V. H. Schmidt, M. Klakken and H. Darejeh, Ferroelectrics, 51 (1983) 105-10.
- 7) D. E. De Rossi, P. M. Galletti, P. Dario and P. K. Richardson, ASAIO J., 6(1) (1983) 1-11.
- 8) J. A. Gonzalo, Ferroelectrics, 11 (1976) 423-30.
- 9) R. B. Olsen and D. Evans, J. Appl. Phys., 54 (10) (1984) 5941-5944.
- 10) R. B. Olsen, D. A. Bruno, J. M. Brisocoe, and J. K. dullea, Ferroelectrics, 59 (1984) 205-19.

