

卒業論文要旨

振動エネルギーハーベスタ用圧電複合材料の創成と特性評価

Characterization of piezoelectric composite materials for vibration energy harvesters

システム工学群

材料強度学研究室 1230003 朝倉 菜月

1. 緒言

近年、ウェアラブルデバイスなど低消費電力機器の増加に伴って振動エネルギーハーベスタの研究が活発となっている。圧電セラミックスは圧力、張力などの外力を受け、ひずみが生じることで電圧を発生する圧電効果を有している。この圧電効果がエネルギーハーベスタに適している。

圧電セラミックス単体で作製した素子は脆いため、衝撃的負荷による脆性破壊が生じやすい。また、微小な欠陥を起点としての破壊や、繰り返し荷重による損傷の進行などが懸念される。この問題に対し、柔軟な圧電複合材料としてセラミックス/ポリマー複合材が検討され、より性能の高い環境発電用材料を目指した研究がなされている。

本研究では圧電セラミックスとして圧電特性の高いリラクサー型強誘電体 PNN-PZT を、ポリマー材料として電気絶縁性、耐水性、耐薬品性に優れたエポキシ樹脂を組み合わせた圧電セラミックス/ポリマー複合材料を作製した。複合材における圧電セラミックスの割合を変えて圧電特性、ヤング率、打撃を与えたときの出力電圧の調査を行った。

2. 材料作製方法

2.1 圧電セラミックス

本実験では圧電セラミックスとしてニオブ酸ニッケル酸鉛と、チタン酸ジルコン酸鉛の固溶体である $0.55\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.45\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ を使用した。以下 PNN-PZT とする。組成式に基づき原料を調合し無水エタノールを入れ、遊星ボールミルを用いて湿式粉碎した。次に加熱により無水エタノールを蒸発させ、マッフル炉で仮焼きを行った。仮焼き条件は $600\text{ }^\circ\text{C}$ で 2 時間保持した後、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ で 2 時間保持とした。

2.2 試験片

PNN-PZT をエポキシ樹脂に混合させて、複合材料を作製した。エポキシ樹脂には主剤に 801N(三菱ケミカル株式会社)、硬化剤にダイトクラール 3080(大都産業株式会社)を用いた。PNN-PZT の重量割合が全体の 40, 50, 60, 70 および 80 wt% になるように混合し、30 分間脱泡を行った。次に混合物をシリコン型に入れ 24h 常温で硬化させた後、オーブンを用いて $80\text{ }^\circ\text{C}$ で 3h 硬化させた。硬化後、作製した圧電複合材料を切断、研磨し、ヤング率、出力電圧測定用の寸法 $40\times 10\times 0.4\text{ mm}$ の試験片と、圧電定数測定用の寸法 $10\times 10\times 0.4\text{ mm}$ の試験片を作製した。

2.3 分極処理

試験片に巨視的な圧電性を発現させるために、試験片を厚さ方向に分極した。分極にはコロナポーリングシステム (ELC-01N, Element CO. LTD.) を用いた。 $10\times 10\times 0.4\text{ mm}$ の寸法の試験片は電界が 20 kV/mm 、分極時間を 30 分、分極温度を $90, 100$ および $110\text{ }^\circ\text{C}$ の 3 条件で、 $40\times 10\times 0.4\text{ mm}$ の寸法の試験片は電界が 20 kV/mm 、分極時間を 30 分、分極温度を $110\text{ }^\circ\text{C}$ の条件で分極を行った。

3. 実験方法

3.1 材料特性

電磁力材料試験機を用いて、3 点曲げ負荷によりヤング率を測定した。条件は、支点間距離を 30 mm 、変位制御でストローク幅を約 1 mm 、繰り返し周期を 0.2 Hz とした。測定された荷重と変位より、式(1)に示すはりにおける集中荷重とたわみの関係の式からヤング率を求めた。

$$\delta = \frac{Pl^3}{48EI} \quad (1)$$

d_{33} メータを用いて、前節で分極処理した試験片の圧電定数 d_{33} の測定を行った。

3.2 出力電圧測定

分極した材料に衝撃力を加えた時の出力電圧を測定するため、図 1 に示すような打撃試験機を作製した。先端に 10 g の重りを取り付けた SUS304 製片持ちはりに、加振機により振動させて電極をつけた試験片を打撃し、その出力信号をオシロスコープで測定する装置となっている。加振周波数は共振点付近の 30 Hz で、約 1.8 N の衝撃力を負荷できる。そして、最大の電圧が観察できる位置で出力電圧を測定した。

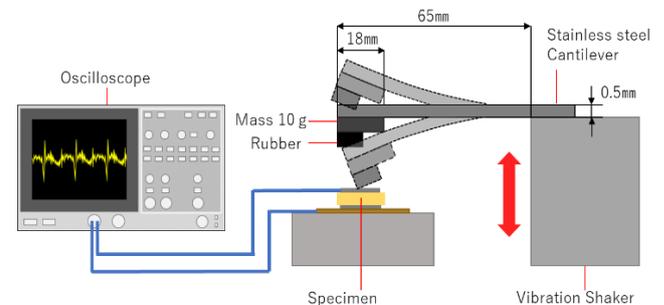


Fig 1. Schematic illustration of experimental setup for measuring electrical output of PNN-PZT/epoxy energy harvester

4. 実験結果

4.1 弾性係数

ヤング率の測定結果を図2に示す。PNN-PZTの含有率が多くなる程ヤング率の値が高くなった。しかし40~50 wt%では差が見られなかった。これはPNN-PZTの割合が低いほど硬化前の粘度が低く、圧電セラミックスの粒子が沈殿してしまうこと、また気泡が出現する上部表面を主に研磨して作製するため、目的とする含有率になっていないことが原因と考えられる。

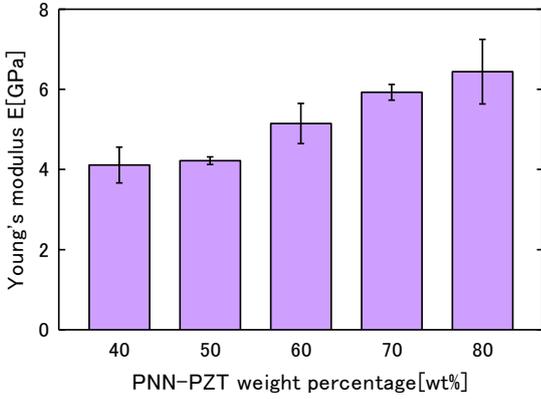


Fig2. Young's modulus of tested PNN-PZT/epoxy materials

4.2 圧電定数

各温度で分極した試験片の圧電定数測定結果を図3に示す。PNN-PZTの含有率が増える程 d_{33} の値が高くなっていることが分かる。60~70 wt%と70~80 wt%で d_{33} の増加割合が約2倍異なるものの、PNN-PZT単体の圧電定数が約500 pC/Nであることから、複合化により圧電特性は著しく低くなった。また、分極温度の影響は70 wt%までは、PNN-PZTの混合割合に無関係であったが、80 wt%では高温のとき圧電定数が高くなる傾向が見られた。

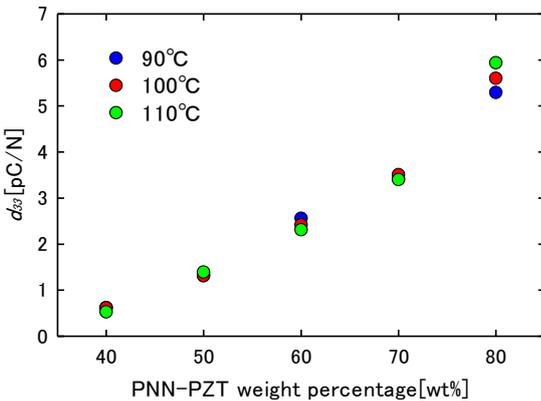


Fig 3. Effect of PNN-PZT content on piezoelectric constant

4.3 出力電圧

出力電圧測定の結果を図4に示す。PNN-PZTの割合が増える程、出力電圧の値が高くなっていくことが分かった。これは圧電粒子の増加により、電荷が生じる量が増え、出力電圧の値が高くなったためと考えられる。60 wt%から出力電圧が急激に増えている。これは、圧電セラミックスの粒子が増え、粒子同士が接触することでパーコレーション効果をもたらした結果であると考えられる。

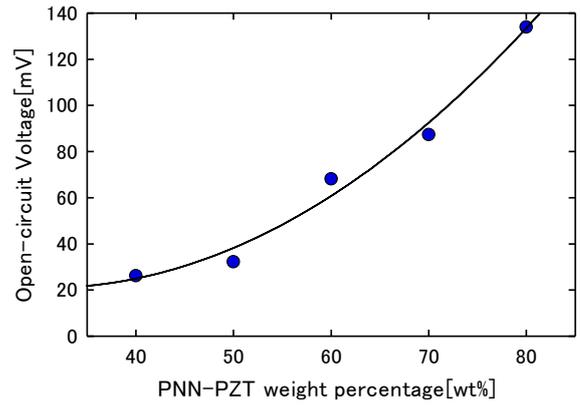


Fig 4. Output voltage by impacting

図4に示した圧電効果による出力電圧は、材料の圧電特性に依存する。そこで図3に示した d_{33} と出力電圧の関係を図5にプロットした。この図より、圧電定数の値が高くなる程出力電圧が比例して高くなることが分かった。

PNN-PZTを増やすと圧電特性が向上するが、ヤング率も高くなる。今後は強度特性も明らかにし、最適な材料強度を探索する必要がある。

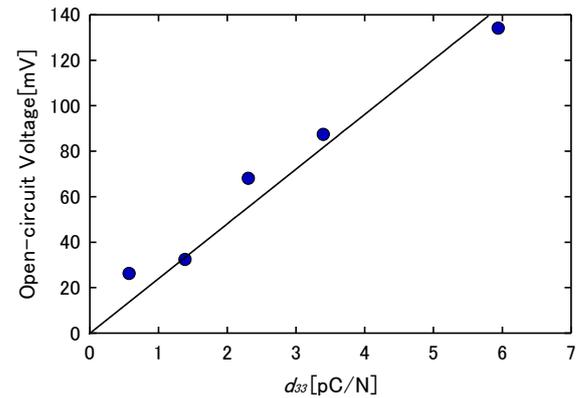


Fig 5. Relationship between piezoelectric constant and output voltage

5. 結言

PNN-PZT/エポキシ樹脂複合材の各種特性に及ぼすPNN-PZTの混合割合の影響を調査した。

- (1) PNN-PZTの混合割合が増加するにつれ、ヤング率の値が高くなった。
- (2) PNN-PZTの混合割合が増加するにつれ、圧電定数は増加した。また、分極温度を90、100および110℃と変化させても圧電定数への影響はほとんど見られなかったが、PNN-PZTが80 wt%のとき若干の温度依存が生じた。
- (3) PNN-PZTの混合割合が増加するにつれ、出力電圧が大きくなることが分かった。PNN-PZTを80 wt%混合した材料で1.8 Nの衝撃荷重により、最大134 mVの出力電圧が得られた。
- (4) 圧電定数と出力電圧は比例関係にあることが分かった。

文献省略