

卒業論文要旨

PZT 系圧電複合材料の環境発電特性

システム工学群

材料強度学研究室 1240016 井上 直哉

1. 緒言

近年、ウェアラブルセンサやスマートデバイスなどのデバイスの普及に伴い、各デバイスで駆動エネルギーを自給可能とするため、振動を電気エネルギーに変換出来るエネルギーハーベスタの開発が活発に行われている。エネルギーハーベスタにおいて必要な機能材料の一つに圧電セラミックスがある。圧電セラミックスは機械的エネルギーを電気のエネルギーに変換する圧電効果という特性を持ち、エネルギーハーベスタに適している。しかし圧電セラミックスには脆いという性質があり、壊れやすくまた変形しにくいという問題がある。

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 PNN-PZT とエポキシ樹脂の複合化により、圧電性能が高くフレキシブルなエネルギーハーベスタを目指すもので、特に PNN-PZT とエポキシ樹脂の混合体、及び PNN-PZT 多孔質材料にエポキシ樹脂を含浸させた 2 種類の複合材料についてその種々特性を調査する。

2. 材料

2.1 使用材料

本研究では高い圧電特性を有している PNN-PZT を使用した。組成式は $0.55\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.45\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ である。原材料と無水エタノールを遊星ボールミルを用いて湿式粉碎し、エタノールをマントルヒーターで蒸発させ、粉末状にした。マッフル炉に入れ仮焼きを行い PNN-PZT を作製した。仮焼き条件は 600°C で 2 時間保持した後、 900°C で 2 時間保持した。また、主剤が 801N、硬化剤がダイトクラールであるエポキシ樹脂を使用した。

2.2 PNN-PZT/エポキシ樹脂複合材料 混合法

PNN-PZT とエポキシ樹脂を混合し真空ポンプで脱泡を行った。次に混合物をシリコン型に入れ、再び脱泡を行った。24 時間常温で硬化させた後、オープンで硬化させた。PNN-PZT の重量割合が全体の 40, 50, 60, 70 および 80 wt% になるよう試験片を作製し、断面観察用の試験片とヤング率測定用の試験片を作製した。

2.3 PNN-PZT/エポキシ樹脂複合材料 含浸法

仮焼きした PNN-PZT 10 g に対してバインダーを 0.5 cc の割合で加え、PMMA の重量割合を 5, 10, 20 wt% と変化させて混合し成形した。成型型と一軸加圧成形機を用いて、90 kN で 2 分間の一軸加圧成形を行い、高温炉を用いて焼結した。出来上がった材料を、脱泡したエポキシ樹脂を真空中で含浸

させた。一日常温で硬化させた後、オープンで硬化させ、大きさを調整した。最後にコロナポーリングシステムを用いて分極を行った。

3. 実験方法

以下のとおりに電力測定用の試験片を作製した。分極処理を行った試験片の両面に銀ペーストを塗り乾燥させ電極とした。また、リード線をはんだ付けした銅板を試験片に貼り付けた。このとき、銀ペーストを少量のアセトンで溶かし、その上に更に銅板を載せては挟み込み再び乾燥させることで接着した。

作製した試験片を使用した測定システムの概略図を図 1 に示す。長さが 65 mm、幅が 12.5 mm、厚みが 0.5 mm のステンレスの板の先端に 40 g のおもりを取り付け、加振機を用いて共振周波の 14 Hz で振動させることで、圧電材料に衝撃力を与え発電させた。可変抵抗の抵抗値は測定毎に $10\text{ k}\Omega$ ずつ大きくし、 $10\text{ k}\Omega$ から $100\text{ k}\Omega$ まで測定した。可変抵抗に掛かっている電圧をオシロスコープで測定し、そこから平均電圧を読み取り、平均電力を算出した。

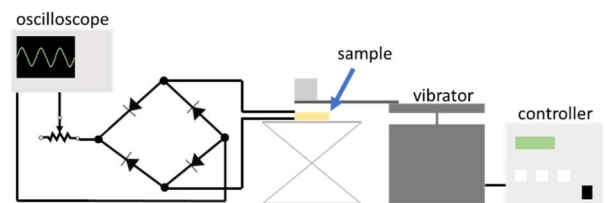


Fig1. Schematic diagram of the power measured system

4. 実験結果

4.1 混合法材料の微視観察

混合法の試験片の表面を走査型電子顕微鏡で観察した。観察された表面の例を図 2 に示す。図中の白い部分は PNN-PZT の粒子、黒い部分はエポキシ樹脂で十分分散されている。

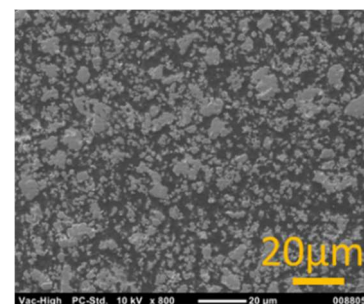


Fig2. SEM image of piezoelectric composite by mixing method

図 2 に示すような表面観察画像を解析ソフト(image j)を用いて、PNN-PZT の占める面積割合を求めた。その結果を図 3 に示す。2 次元の面積割合は理想的には体積割合と等しくなるため、重量割合と面積割合は比例関係にあるはずであるが、重量割合が 40~50 wt% の時に最も増加率が大きくその後は面積割合の増加が緩やかとなる。これは、PNN-PZT の割合が小さいほど硬化前の樹脂の粘度が低く、PNN-PZT 粒子が沈殿しやすくなるためで、PNN-PZT の割合が大きくなるほど均一な材料が作製出来ていないということが考えられる。

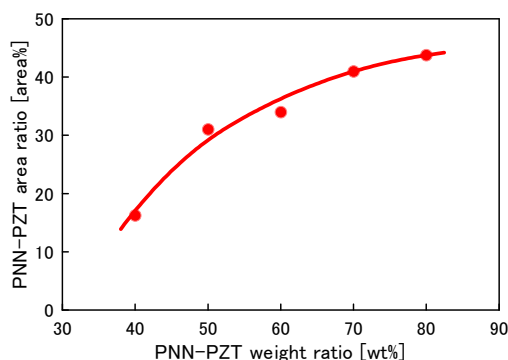


Fig3. Change in area ratio

4.2 混合法材料のヤング率

万能試験機を用いて図 4 に示す試験片の引張試験を行った。負荷条件は 1 mm/min で 0~20 N で繰り返し負荷し、応力-ひずみ関係よりヤング率を求めた。測定結果について図 5 に示す。PNN-PZT を 80 wt% まで混合するとヤング率は著しく増加した。

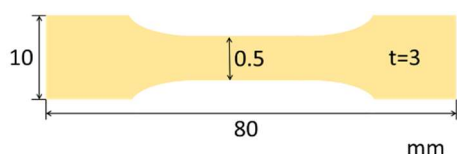


Fig4. Tensile test specimen

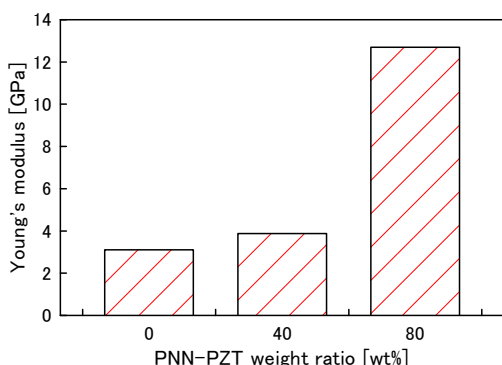


Fig5. Change in Young's modulus

4.3 含浸法材料の圧電、誘電特性

含浸法材料の圧電定数、抵抗値を表 1 に示す。PNN-PZT 単体での圧電定数は 750 pC/N であり、複合材料にしたことで圧電定数が小さくなったことが確認できる。PMMA の重量割合を 5 wt% から 10 wt% とすると d_{33} の値は向上した。これは分極処理時に 5 wt% の場合、他の試験片に比べ試験片と装置の間で放電が頻繁に発生したため、放電が発生しない様に、その都度試験片と装置の間隔を少しずつ大きくしていたことで、分極処理が不十分となったと考えられる。銅板や電極の抵抗値は試験片に比べ小さく、10 wt% の場合のように銅板

を貼りつける前後での抵抗値の変化は小さいはずである。これは 5, 20 wt% の場合では複合材料と銅板との接着が均一になっていなかった可能性があり、それが原因で抵抗が増大したと考えられる。

Table1 Piezoelectric and dielectric properties of test specimens

	piezoelectric constant d_{33} [pC/N]	Impedance value [k Ω] bulk→with Cu plates
5 [wt%]	105	3.5→17.5
10 [wt%]	142	2.15→2.85
20 [wt%]	50	4.98→25.1

4.4 含浸法材料の出力電力

打撃により得られる出力電圧の波形を図 6 に示す。波形画像に解析ソフトを用いることで平均電圧を測定し、出力電力を算出した。その値より求めた平均電力の結果を図 7 に示す。ただし、PMMA の割合が 20 wt% の試験片は出力電力が測定出来なかった。これは、圧電定数の値が低いことや抵抗値が大きいことが関係していると考えられる。5, 10 wt% どちらも平均電力は抵抗値が 40 k Ω の時にそれぞれ最大値をとりピークが確認された。ただし、圧電定数が高く抵抗値が低い 10 wt% の方が平均電力はより大きな値となっている。圧電体にはそれぞれ最適な外部抵抗と組み合わせることで最大値を取ることが出来ると考えられる。

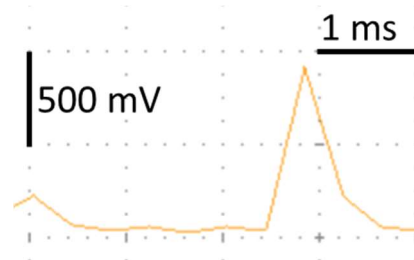


Fig6. Waveform of output voltage

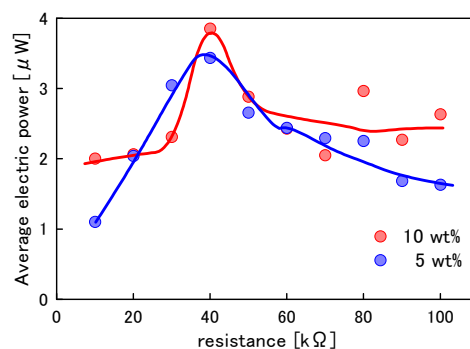


Fig7. Average electric power (5, 10wt%)

5. 結言

混合法及び含浸法で作製した 2 種類の複合材料についてその種々特性を調査した。得られた結果を以下に示す。

- (1)混合法では PNN-PZT の重量割合が大きくなる程材料表面での PNN-PZT の占める面積割合も大きくなるが、両者は比例しておらず均一な材料が作製しにくくなる事が分かった。
- (2)混合法では PNN-PZT の重量割合が大きくなるほどヤング率が大きくなった。
- (3)含浸法で作製した圧電複合材料の圧電性能はバルク材の 30 % 以下で打撃にて最大 4 μ W の出力が得られた。

文献省略