

廃熱から電気を作る新しいゼオライト型化合物を発見 ～間接型強誘電性で焦電発電の性能向上に期待～

名古屋大学大学院理学研究科（研究科長：杉山 直）の谷口博基（たにぐちひろき）准教授、寺崎一郎（てらさきいちろう）教授、田辺賢士（たなべけんじ）助教らの研究グループは、ファインセラミックスセンターの森分博紀（もりわけひろき）主席研究員ら、広島大学の黒岩芳弘（くろいわよしひろ）教授、森吉千佳子（もりよしちかこ）准教授らとの共同研究で、間接型強誘電性を示すゼオライト型化合物 $(\text{Ca},\text{Sr})_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{MO}_4)_2$ ($M=\text{W},\text{Mo}$)を新たに発見しました。

強誘電体は、温度変化によって自発分極の大きさが変化する焦電性を示します。この焦電性を利用すると、温度変化を電気エネルギーに変換することが出来ます。このような焦電発電においては比誘電率が小さいほど発電効率が向上しますが、強誘電体の比誘電率は一般的に大きいため焦電発電素子としての性能が制限されることが問題でした。それに対して本研究では、焦電性と小さな比誘電率を同時に備えた新しいゼオライト型化合物を見出しました。このユニークな物性は間接型強誘電性と呼ばれます。本研究で見出した間接型強誘電性ゼオライト型化合物によって、焦電発電素子の性能の向上が期待されます。

この研究成果は、2017年3月24日に米国科学雑誌「Physical Review Applied」、および2017年2月28日に米国科学雑誌「physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters」オンライン版に掲載されました。

【ポイント】

- 廃熱による発電効率の向上
- 軽くて環境に優しい元素を用いた発電素子
- ゼオライト型化合物の新しい用途

【研究背景と内容】

科学技術の進歩に伴って、近年エネルギーの消費量が急激に増加しています。一方で化石燃料の枯渇等による将来的なエネルギー供給不足が懸念されており、現在、太陽光などの半永続的なエネルギー源による発電や、あるいは産業排熱や生活排熱などの廃熱からのエネルギー再利用に向けた技術開発・材料探索が盛んに進められています。その中で現在、温度変化から電力を取り出す新しい環境発電技術として焦電発電が注目を集めています。

極性の結晶構造をもつ物質系では、物質中に自発的に生じる電気分極(自発分極)の大きさが温度によって変化することで、温度変化によって電荷を放出する「焦電性」を示します。特に強誘電体と呼ばれる物質系では、非極性の構造から極性の構造へと変化する強誘電性相転移温度近傍において自発分極が大きく温度変化することで、優れた焦電性が得られます。焦電発電素子としての性能指数は焦電性の大きさに応じて増加するため、強誘電性相転移温度近傍の優れた焦電性は焦電発電素子開発に有効です。一方で、焦電発電素子としての性能は物質の比誘電率に反比例するという側面があります。それに対して通常の強誘電体の比誘電率は、強誘電性相転移温度近傍で急激に増大します。そのために通常の強誘電体では、焦電性と比誘電率がトレードオフすることで、焦電発電素子としての性能が制限されるという問題が生じます。

本研究で見出したゼオライト型化合物 $(\text{Ca,Sr})_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{MO}_4)_2:(M=\text{W,Mo})$ (図1)は、間接型強誘電性という通常の強誘電性とは異なるユニークな強誘電性を示します。間接型強誘電性を示す物質は間接型強誘電体と呼ばれますが、この間接型強誘電体は、通常の強誘電体と同様に強誘電性相転移温度において自発分極を生じます(図2)。間接型強誘電体で生じる自発分極は通常の強誘電体と比較して小さく、温度変化によって生じる電荷量もそれほど多くありません。しかしながら一方で、間接型強誘電体には、強誘電性相転移温度近傍において比誘電率がほとんど増大しないというユニークな特徴があります(図3)。そのため、温度変化に伴う自発分極の変化を効率的に電場に変換することが可能となり、焦電発電素子としての優れた性能が期待されます。本研究で新たに見出した**間接型強誘電性を示すゼオライト型化合物 $(\text{Ca,Sr})_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{MO}_4)_2:(M=\text{W,Mo})$** に対して、電場印加を伴わない最もシンプルな焦電発電サイクルの一つである **synchronized electric charge extraction (SECE)**を用いた場合の焦電発電素子としての性能を評価したところ、PZT 等の従来の強誘電体を凌駕する性能が見積もられました(図4)。

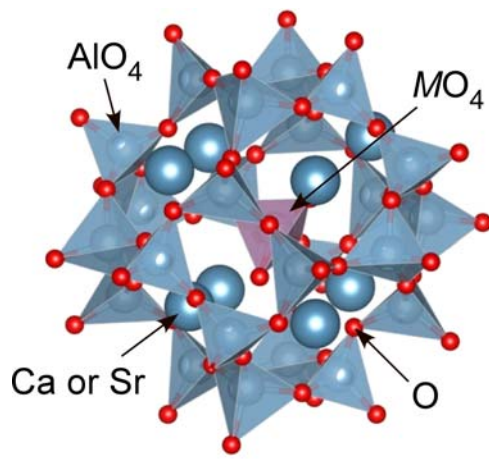


図1:ゼオライト型化合物 $(Ca,Sr)_8[Al_{12}O_{24}](MO_4)_2$ ($M=W,Mo$)の結晶構造。

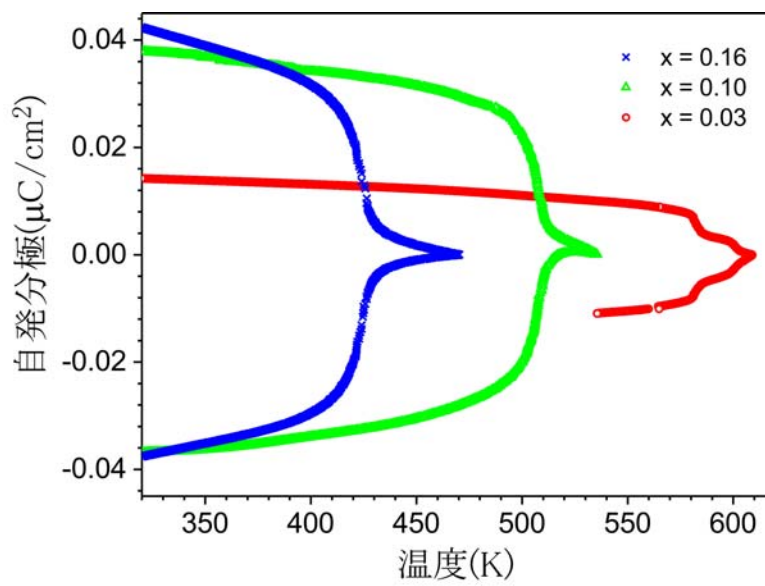


図2:ゼオライト型化合物 $(Ca_{1-x}Sr_x)_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$ の自発分極。

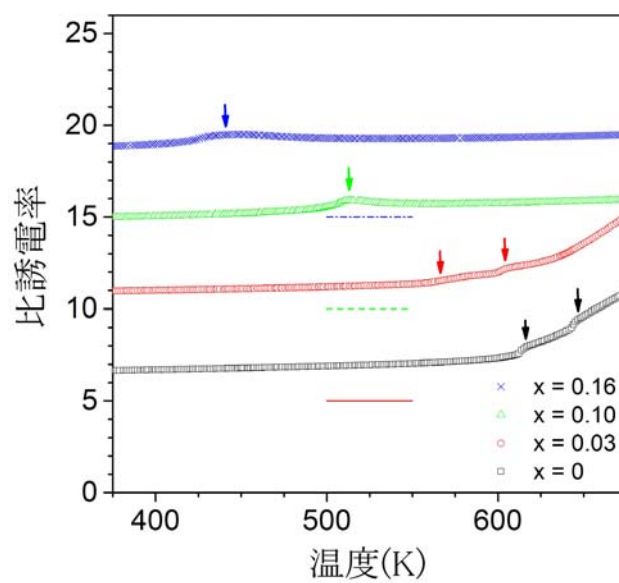


図3:ゼオライト型化合物 $(Ca_{1-x}Sr_x)_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$ の誘電率。相転移温度は矢印で示されている。

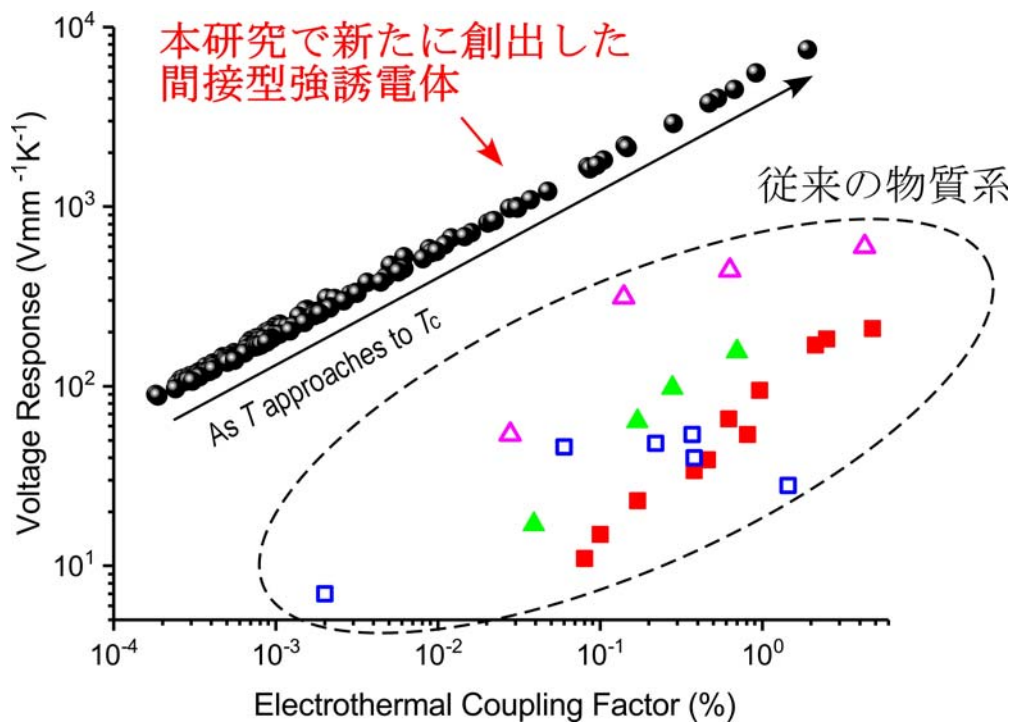


図4: ゼオライト型化合物 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ の焦電素子としての性能比較。

【成果の意義】

本研究は、焦電発電素子開発において、間接型強誘電性を利用した新しい材料設計原理を提案するものです。本研究の成果を足掛かりとして、間接型強誘電性を示す新物質の探索と物性最適化が進むことで、焦電発電のエネルギー変換効率のさらなる向上が見込まれます。焦電発電がエネルギー源とする温度変化は、実社会の至る所に存在します。それに加えて焦電発電素子は、例えば熱電発電素子等と比較してデバイス構造がシンプルで簡便です。そのため、個々の焦電発電素子の発電効率自体はそれほど大きくないとしても、本来捨てられる廃熱を身の回りのあらゆる場所で電気エネルギーとして回収することができると考えられます。したがって、焦電発電によって得られる再生エネルギーは積算として非常に大きくなると見込まれ、ますます深刻化するエネルギー問題の解決の一つの糸口となることが期待されます。

マルチフェロイック物質に代表されるように、間接型強誘電性における基礎研究は近年ますます活発になっています。本研究は間接型強誘電体の新しい応用展開を示すものであり、基礎的な物質科学と応用に向けた材料開発の連携における新たな道筋を切り拓くと期待されます。

【用語説明】

強誘電体:

極性の結晶構造をもち、物質中に自発分極を有する物質系。強誘電体における自発分極は、外部電場を加えることで反転する。自発分極が外部電場によって反転しない場合は焦電体と呼ばれる。

間接型強誘電性:

通常の強誘電性(直接型強誘電性)が分極を第一秩序変数とする相転移によって生じるのに対して、間接型強誘電性は歪や磁化などの分極とは異なる物理量を第一秩序変数とする相転移によって生じる。

【論文名】

Improper ferroelectricity in stuffed aluminate sodalites for pyroelectric energy harvesting

Y. Maeda, T. Wakamatsu, A. Konishi, H. Moriwake, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Tanabe, I. Terasaki, and H. Taniguchi

Physical Review Applied 7 (2017) 034012.

DOI: 10.1103/PhysRevApplied.7.034012

Improper ferroelectrics as high-efficiency energy conversion materials

T. Wakamatsu, K. Tanabe, I. Terasaki, and H. Taniguchi

physica status solidi RRL - Rapid Research Letters 1700009 (2017).

DOI: 10.1002/pssr.201700009