

セメントが高温用圧電センサー材料に

—エンジン燃焼圧センサーの新規材料を提案—

【概 要】

東京工業大学大学院理工学研究科武田博明准教授、鶴見敬章教授と秋田大学大学院工学資源学研究科小玉展宏教授らの研究グループは、セメント鉱物（注1）の一種であるゲーレナイト（ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 、注2）が高温用途の圧電センサー材料として有望であることを突き止めた。ガソリンエンジンだけではなく、より高温の燃焼環境にあるディーゼルエンジン用の燃焼圧（注3）センサー材料として期待できる。また高温で使用可能な超音波センサーや圧電振動子マイクロバランス（注4）などにも展開できる。

代表的な高温圧電センサーとしてはエンジンシリンダ内の圧力を測る燃焼圧センサーがある。これまで水晶やランガサイト型結晶（注5）がセンサー材料として試験的に用いられている。しかし、水晶は 580°C 付近で圧電性がほとんど失われるため、 300°C までが使用限界であり、ランガサイト型結晶は 400°C で絶縁性が失われ、センサー能力が低下することが問題となっていた。

同研究グループは圧電性を有しつつ、酸素と強く結合する元素のみからなる結晶を探索した結果、ゲーレナイトを見出した。ゲーレナイト結晶は融点である 1600°C まで圧電性を保ち、少なくとも 700°C まで十分なセンサー能力を示すことを確認した。

この成果は6月18日発行の米国物理学誌「アプライドフィジックスレターズ (Applied Physics Letters)」に掲載される。

●研究の背景

現在、耐熱性を有する超音波センサー、圧電振動子マイクロバランス、圧力センサーが渴望されている。これらは地熱・火力発電所の構造部材の常時監視、燃焼炉ダストのその場検出モニター、エンジンの燃焼圧モニタリングによる精密燃焼制御に不可欠なもので、安全で安定な電力供給や環境負荷の低減に重要なツールとなる。これらすべてのセンサーを実現するには高温環境で①高い化学安定性②安定な圧電特性③高い電気抵抗率をもち、さらに④容易に大型結晶が育成できる圧電結晶が必須となる。

近年、世界各地で高温用の圧電結晶が開発されているが、この4の条件のうち3つを満たす結晶が2つある。酸化物結晶である希土類カルシウムオキソボレートとランガサイト型結晶である。しかし、希土類カルシウムオキソボレートは焦電性（注6）を示し、温度変化でシグナルを発生するという圧電センサーとして致命的な欠点を有する。ランガサイト型結晶は抵抗率が低いという欠点をもつ。

抵抗率は結晶育成時のドーピングや雰囲気制御で改善可能と考えられているため、ランガサイト型結晶が最有力候補となっている。しかし、これまで報告されている最高値でも400℃で10億オーム・センチメートル（ $10^9 \Omega\text{cm}$ ）と絶縁性が失われ、欠点を克服できておらず、4つの条件すべてを満たす圧電結晶は存在しなかった。

●研究成果

同共同研究グループは2010年までランガサイト型結晶の抵抗率と結晶欠陥の関係を調査してきた(Takeda et al. Appl. Phys Lett 2001, J Ceram Soc Jpn 2010)。また、他の酸化物結晶についても調べた結果、これらの電気伝導は結晶中の酸素欠陥に由来する正孔や電子が導電種となる電子伝導や酸素そのものが導電種となる酸化物イオン伝導であり、酸素欠陥を発生させず、かつ酸素を容易に遊離させないようにすれば高抵抗な圧電結晶が得られるのではないかと考えた。

そこで、酸素との共有結合が強いケイ素（Si）、アルミニウム（Al）で結晶構造の骨格を形成し、酸素との結合解離エネルギーが高い（酸素を遊離させにくい）元素からなる結晶を探索した結果、セメント鉱物であるゲーレンナイト結晶を見いだした。

このゲーレンナイトに関して、①チョクラルスキー法でバルク単結晶化ができること（図1）②焦電性が無く、融点1600℃まで圧電性を示すこと③ランガサイト型結晶より高い電気抵抗率を示すこと（図2）を解明した。これに加え、燃焼環境を模擬的に再現した装置を作製し、700℃の高温下でも加えた圧力波形に応じてシグナル（電荷）が発生すること（図3）などの成果を得て、ゲーレンナイトが高温用圧電センサー材料として有望な材料であることを突き止めた。

●今後の展開

ゲーレンナイトは今回その可能性を見出した燃焼圧センサーだけではなく、高温用超音波センサー・圧電振動子マイクロバランスに応用可能である。高温超音波センサー素子の実現は、これからますます重要となる地熱・火力発電所の設備の安全性の確保に役立つとともに、これらの設備の状態を常時監視ができるため、電力の安定供給に貢献することができる。

また圧電振動子マイクロバランスは環境負荷の低減に寄与する燃焼炉のダストモニターの実現につながる。また、燃焼圧センサーの実現による燃焼制御はガソリン車・ディーゼル車、船舶などの内燃機関の燃焼率向上・排ガス低減への革新的な技術要素に発展する可能性がある。以上のように本研究で得られた成果は、安全で安定なエネルギー供給や環境負荷低減への一助となる。

論文名：Calcium aluminate silicate $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ single crystal applicable to piezoelectric sensors at high temperature

掲載誌名：Applied Physics Letters

著者：Hiroaki Takeda, Manabu Hagiwara, Hiroaki Noguchi, Takuya Hoshina, Tomoko Takahashi, Nobuhiro Kodama, Takaaki Tsurumi

【用語説明】

- (注1) **セメント鉱物**：セメントを構成する、主としてカルシウム (Ca)、ケイ素 (Si)、アルミニウム (Al)、鉄 (Fe) の複合酸化物ならびにその水和物からなる鉱物。
- (注2) **ゲーレンナイト**：玄武岩質の溶岩や接触変成を受けた石灰岩中に生成するスカロン鉱物で、黄長石 (メリライト) 族の一つである。
- (注3) **燃焼圧**：燃料と空気の混合物である混合気が燃焼する際に発生する圧力。エンジンはこの圧力をシリンダー内で行き来するピストンと呼ばれる部品を押す力に変化させ、自動車の動力にしている。
- (注4) **圧電振動子マイクロバランス**：電極表面におけるナノグラムオーダーの質量変化を周波数変化として検出することが可能な高感度検出デバイスで、気相中及び液相中における分子の吸着を検出するのに使用されている。
- (注5) **ランガサイト型結晶**：ランタン (La)、ガリウム (Ga)、ケイ素 (Si)、酸素 (O) からなり、化学式 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ で表される圧電結晶とその類似組成の結晶群。融点である 1500°C 付近まで圧電性を保つが、結晶内に欠陥が生じやすく、 400°C 以上で絶縁性が失われやすい。
- (注6) **焦電性**：微小な温度変化に応じて起電力が生じる性質で、この性質は赤外線センサーなどに応用されている。ただし、圧力変化のみを検出したい燃焼圧センサーではこの性質は無いほうがよい。

【問い合わせ先】

東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻 准教授 武田博明

Email: htakeda@ceram.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2520

FAX: 03-5734-2514



図1 ゲーレナイト単結晶

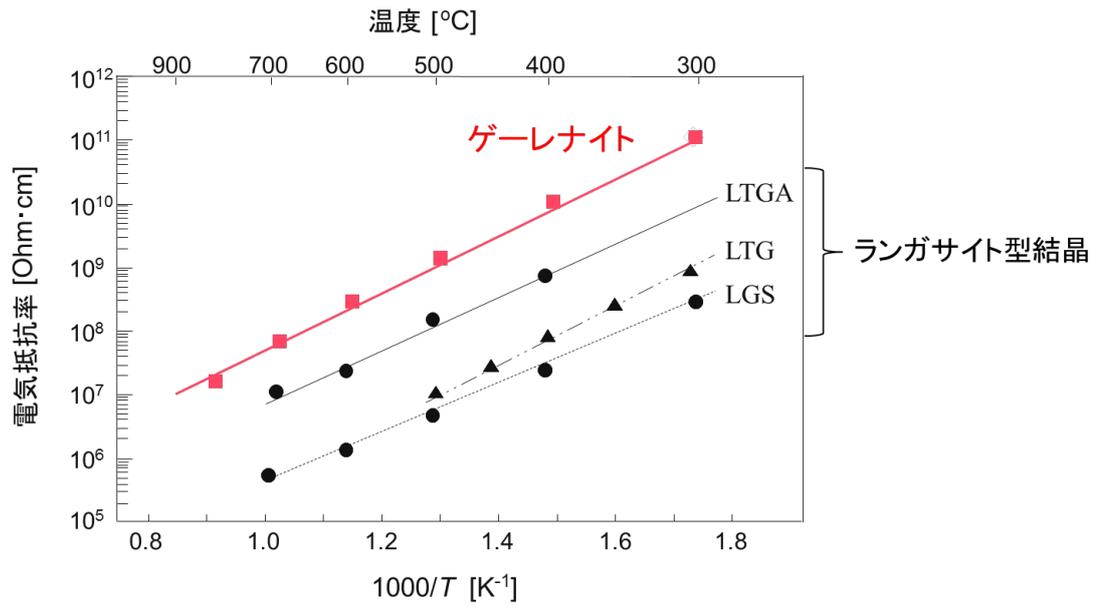


図2 抵抗率の温度依存性の比較

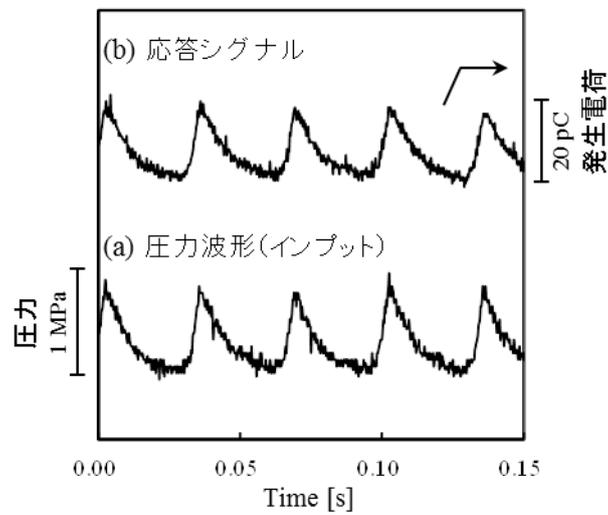


図3 700°Cにおけるゲーレナイトの圧力応答