

ヤマダ ヒデト

氏 名 山田 嗣人

学位の種類 博士 (工学)

学位記番号 論博第303号

学位授与の日付 2019年6月19日

学位授与の条件 学位規則第4条第2項該当 論文博士

学位論文題目 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ 系複合無鉛圧電材料の結晶構造と相転移に関する研究
(Crystal structure and phase transition behavior in $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ -based composite lead-free piezoelectric ceramics)

論文審査委員 主査 教授 井田 隆
教授 柿本 健一
教授 福田 功一郎

論文内容の要旨

多くの電子機器に利用されるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)系圧電材料は、優れた特性を示す一方で、主要元素として含む鉛の毒性から、散逸による環境および健康へのリスクが懸念される。鉛を含まない(無鉛)圧電材料の開発は緊急を要する課題であり、十分な性能を示す無鉛圧電材料を開発するための研究が活発に行われてきた。

ニオブ酸カリウムナトリウム($(K,Na)NbO_3$; KNN)はPZTに近い特性バランスを示し、代替材料を構成する候補物質として有望と認識されるが、この物質を主相とし実用化可能と判断しうる特性を示す無鉛圧電材料は2012年に日本特殊陶業株式会社において初めて開発された。本論文は、KNN系無鉛圧電材料の圧電特性および実用性の向上を目的とし、この材料の結晶構造および微細組織構造、相転移挙動に関して実施した一連の調査研究の結果を再構成するものである。

第一章では、本論文を構成する一連の研究の背景となることから、有鉛圧電材料および無鉛圧電材料の研究開発の動向、特にKNN系材料に関する既往の研究と基本物性について概説した。KNN系材料の主相の結晶構造に重点を置き、研究の経緯、添加物の有無による主相の結晶構造と相転移挙動の変化についてまとめた。また、KNN系複合無鉛圧電材料の

特徴を示し、本論文を構成する一連の研究の意義と位置付けについて述べた。

第二章では、材料の合成手順および焼成方法、結晶構造の解析に用いた測定手法と解析手法、圧電特性の評価法についてまとめた。

第三章では、 $(K_{1-x}Na_xCaLi)NbO_3$ ($K_{1-x}N_xCLN$)、 $K_{0.85}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_5$ (NTK)、 $BaZrO_3$ 、および金属酸化物(Co_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnO ; CFZ)を混合、焼成して得られた複合無鉛圧電材料 $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$ (比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1600$, 電気機械結合係数 $k_p = 0.52$) に関して、室温での主相 KNN と副相の結晶構造、構成元素、形態等の評価を実施した結果について述べた。KNN は焼結の際に空隙を生じやすい性格を持つが、 $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$ においては、副相(層状酸化物 NTK, スピネル型酸化物 $(Li,Co,Zn)(Fe,Ti)_2O_4$, 層状ニオブ酸化物 $(Li,K)_2(Co,Fe,Zn,Ti,Nb)_6O_{13}$)が主相 KNN 結晶粒子間の空隙を充填する組織構造が観察される。エネルギー分散型 X 線分析の結果は、主相 KNN 結晶粒子中に添加元素(Li, Ca, Ti, Ba, Zr, Co, Fe, Zn)の一部が固溶する状態をとることを示した。X 線回折測定の結果から主相 KNN が正方晶構造をとる温度域の下限が室温以下にまで低下することを確認した。 $K_{0.49}N_{0.51}CLN-NTK-CFZ$ 複合材料では、副相の存在によって組織が緻密化されるとともに、主相が正方晶構造をとることにより、電氣的な絶縁性および室温での圧電特性の向上が実現されたとみなせる。

第四章では、X 線回折法と透過電子顕微鏡法を組み合わせ、 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$ 複合無鉛圧電材料における主相の結晶構造および微細組織構造の組成依存性と温度依存性について調査した結果について述べた。室温において主相 KNN は、Na のモル比 0.56 以下の領域で正方晶($P4mm$)相の単相であるが、モル比 0.56 以上の領域では正方晶($P4mm$)相とニオブ酸素八面体のティルトした斜方晶($Imm2$)相の二相が共存する状態をとる。斜方晶($Imm2$)相は X 線回折測定では検出されなかったが、フーリエ変換処理-高分解能透過電子顕微鏡像から、正方晶($P4mm$)マトリックス中に点在し、広い組成域(Na モル比 0.56 から 0.67)および温度域($-80^\circ C \sim 100^\circ C$)においてナノドメインとして存在することを明らかにした。斜方晶ナノドメイン相は、正方晶($P4mm$)相に比べて正方晶性(テトラゴナリティ)および点電荷モデルを用いて算出される分極の値が小さく、この相の分率の増大により圧電特性が劣化する傾向も認められた。 $K_{1-x}N_xCLN-NTK-CFZ$ の圧電特性は、KNN 結晶粒子における正方晶($P4mm$)相の結晶構造およびナノドメイン相の分率に支配されるものと推察される。また比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ および電気機械結合係数 k_p は、正方晶($P4mm$)構造の分極およびテトラゴナリティとの間にそれぞれ相関を持つ。

第五章では、添加物を変更した $K_{1-x}N_xCLN-NTK-FM$ (Fe_2O_3 , MgO ; FM)複合無鉛圧電材料に関して、組成と温度を変化させた際の結晶構造の詳細と相転移挙動について調査した結果と、圧電特性との関連について論じた。ドメイン壁の影響を考慮した構造精密化モデルを構築し、温度低下に伴い連続的に進行する正方晶($P4mm$)-斜方晶($Amm2$)構造相転移温度

領域における結晶構造解析に適用した。

$K_{1-x}Na_x$ CLN-NTK-FM の主相 KNN に関する X 線回折法および透過電子顕微鏡法に基づく解析の結果から、室温において Na モル比 0.3 から 0.9 の間にとる主相 KNN の構造は 5 種類に分類された。(i) モル比 0.3 から 0.4 の領域では正方晶($P4mm$)相と斜方晶($Amm2$)相の二相が共存する。(ii) モル比 0.4 から 0.5 の領域では正方晶($P4mm$)相の単相となる。(iii) モル比 0.5 から 0.6 では、正方晶($P4mm$)相と斜方晶($Imm2$)ナノドメイン相が共存する。(iv) モル比 0.6 から 0.8 では正方晶($P4mm$)相と二種の斜方晶($Amm2$ および $Imm2$)相の三相が共存する。(v) モル比 0.8 から 0.9 では斜方晶($Imm2$)相の単相をとる。Na モル比の低い領域ではモル比の増大に伴って比誘電率と電気機械結合係数は緩やかに増大し、ナノドメイン相の形成が確認され始める Na モル比(0.52)で電気機械結合係数が PZT に匹敵する値 $k_p = 0.59$ を示す。Na モル比の増大に伴い圧電特性が急激に劣化する組成域では、非ティルト相(正方晶($P4mm$)相および斜方晶($Amm2$)相)とティルト相(斜方晶($Imm2$)相)が共存し、Na 比の増加に伴いティルト相の分率は線形的に増加する。

KNN 系複合無鉛圧電材料は、主相 KNN の結晶構造および相転移挙動と圧電特性の間に密接な相関を示すが、PZT の特徴とされるモルフォトロピック相境界(MPB)に相当する急激な特性変化を示さない。また主相 KNN は広い組成域において相共存状態をとるが、いずれの組成においてもリラクサ強誘電体と呼ばれる物質群に特徴的な挙動が認められない。

第六章では、研究成果を本論文の構成に沿ってまとめるとともに、今後の展望を述べた。

以上のように、本論文は KNN 系複合無鉛圧電材料における結晶構造および微細組織構造、相転移挙動の詳細について調査した結果と圧電特性との関係について論ずるものである。本論文で述べた構造科学的な知見および結晶構造解析手法は、無鉛圧電材料実用化をさらに促進するために貢献するものと考えられる。

以上

論文審査結果の要旨

本学位審査申請については、2018年12月21日生命・応用化学専攻環境セラミックス分野内の審査において分野内の基準を充足する内容であることが認められ、2019年1月15日の生命・応用化学専攻会議において井田隆教授（主査）、柿本健一教授、福田功一郎教授を審査員候補として専攻内審査に移行することが了承された。2019年1月24日に審査員候補者による予備審査会が開かれ、申請者の提出した博士論文草稿および参考論文、申請者による約40分間のプレゼンテーション、約30分間の質疑応答をもとに、博士（工学）の学位審査申請を受理すべきかについて協議された。博士論文草稿における表現については修正すべき点が数カ所指摘されたが、内容は博士論文としての審査申請を受理するに値するものであり、指摘された箇所について修正の施されることを前提として審査申請を可とする判断がされた。この予備審査の結果は2019年2月12日生命・応用化学専攻会議において報告され、了承が得られた。

本論文の提出に先立って、申請者は予備審査会における指摘に沿って論文原稿に修正を施し、修正の内容が審査員候補者によって確認された。また本論文原稿は、文章類似度分析ツール iThenticate を用いて解析され、本文については文章類似度の高い文献が検出されず、また本文中で適切に文献が参照され、正当な方法によって引用がなされていることも確認された。申請者は審査員候補者の指示に従い、名古屋工業大学学位規則第5条第2項の規定に基づき、同規則第6条第2項に定められた書類を2019年3月15日に提出し、学位授与審査申請を行った。

名古屋工業大学学位規則第10条の規定に基づき、本審査委員会を設置することが2019年4月5日の代議員会において承認された。審査委員会は名古屋工業大学学位規則第10条第3項および同第4項の規定に基づき、2019年5月24日に名古屋工業大学多治見駅前地区講義室において最終試験に相当する公聴会を開催し、申請者の提出した博士論文を回読するとともに、申請者による約40分間のプレゼンテーションに対して約30分間の質疑を行った。プレゼンテーションにおいては、本論文の第5章に示された内容に焦点がおかれ、申請者の実験および解析の具体的な手法も含めて、本研究の独自性と意義が明確に示された。質疑においては、本学位論文研究の内容および表現に対して、主に結晶学的な視点からの質問・示唆・助言が行われるとともに、本研究の今後の学術的な展開に関する見解を示すことの要求などがなされ、申請者がそのそれぞれについて適切に対応しうることが確認された。

本論文は2012年に申請者の所属する日本特殊陶業株式会社において開発された鉛を含まない実用的な圧電材料に関する構造研究の結果をまとめたものであり、6章から構成されている。

第1章では、本論文を構成する一連の研究の背景および目的について述べられている。圧電材料としての特徴が優れ広く用いられているチタン酸ジルコン酸鉛が有毒元素である鉛を含むことから、本研究の主題である鉛を含まない圧電材料の開発が重要であること、また代替材料を構成する候補物質としてニオブ酸カリウムナトリウムが有望であることが示されている。

第2章では、材料の合成および焼成方法、測定、解析の手法についてまとめられている。

第3章では、Ti, Ca, Li, Ba, Zr, Co, Fe, Zn を添加して合成されたニオブ酸カリウムナトリウム系複合材料について、主相であるニオブ酸カリウムナトリウム固溶体と、副次相であるニオブ酸チタン酸カリウムおよびスピネル型酸化物、層状ニオブ酸化物の結晶構造と組織構造について調査した結果が述べられている。この複合材料の圧電特性は主相の結晶構造により支配されるが、純粋なニオブ酸カリウムナトリウムでは高温安定相として知られる正方晶構造が常温安定構造として出現すること、副次相の存在により組織が緻密化することによって圧電材料として優れた特性を示すことが明らかにされている。

第4章では、主にX線回折と透過型電子顕微鏡を用いて Na モル比と温度の変化による複合材料の結晶構造と組織の変化の詳細について調査した結果が述べられている。

第5章では、それまでの構造研究の知見に基づき添加物の一部を変更して新規に合成されたニオブ酸カリウムナトリウム系複合圧電材料がチタン酸ジルコン酸鉛に匹敵する圧電特性を示すこと、また、結晶構造および相組成が化学組成と温度に依存してどのように変化するかの詳細について調べた結果、圧電材料として応用するための最適な化学組成などについてまとめられている。

第6章では一連の研究結果が本論文の構成に沿ってまとめられ、今後の展望について述べられている。

以上のように、本論文は環境および健康へのリスクを軽減するための新規材料開発において、効果的に応用された構造科学研究の成果をまとめたものであり、学術的な意義も高い。

本学位申請は、名古屋工業大学学位規則第5条第2項に規定される学位授与要件を充足し、同規則第5条の2に規定される学位論文の評価基準に基づき博士の学位にふさわしい内容と判断されることから、本審査委員会は、学校教育法第104条第2項、文部科学省令第9号学位規則第4条第2項に規定される博士（工学）の学位授与を可とすることが適当であるとの結論に至った。