

論文の内容の要旨

論文題目 水熱合成法による非鉛圧電セラミックスの合成と

その応用に関する研究

(Study on the the lead free piezoelectric ceramics synthesized from hydrothermal powders and its application device)

前田 孝文

1. はじめに

圧電材料はセンサ・超音波モータ・フィルタ等に幅広く使われており、そのほとんどはチタン酸ジルコン酸鉛(PZT:Pb(Zr,Ti)O₃)である。しかし、PZTは人体や環境に有害な鉛を含んでおり、もしもPZTを含む製品が不法に投棄されれば土壌を汚染してしまう可能性がある。欧州では、2006年7月からはすべての電子製品における重金属をRoHS指令によって規制されているが、PZTの代替材料が存在しないため禁止対象の物質から除外されている。規制の有無にかかわらず鉛を含まない圧電材料を使うべきである。現在、研究段階にある非鉛圧電材料は、チタン酸バリウム(BaTiO₃)塩系や、ニオブ酸カリウム(KNbO₃)とニオブ酸カリウムナトリウム((K_{1-x}Na_x)NbO₃)などのニオブ酸系の強誘電体が候補である。非鉛圧電材料の中で最も注目されている材料はニオブ酸アルカリ系のLF4T(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06})O₃[1]であり、圧電定数 $k_p = 0.61$, $d_{33} = 416$ pC/N と優れた特性を示している(PZTは $d_{33} > 100 \sim 770$ pC/N)。また、それらの組成の非鉛圧電セラミックスを用いたデバイスとしては、実用化を目指して非常に活発に研究されており、セルフフォーカス式超音波トランスデューサ[2]、超音波モータ等が報告されている[3]。ニオブ酸アルカリ系は圧電定数と電気機械結合定数が高いこと、キュリー点が高いことから、本研究では非圧電材料の候補としてニオブ酸アルカリ系セラミックスに注目した。

通常、ニオブ酸アルカリ系セラミックス粉末の合成では固相反応法を利用している。例えば、ニオブ酸カリウムセラミックスを固相反応法で合成するとき、原料粉末を調合、乾式混合、仮焼きにより組成をニオブ酸カリウムにし、さらに、ボールミルによる微細化を行い、金型による成型、焼結を行う。ここで、固相反応法によってニオブ酸カリウム系を合成する際、原料粉末の炭酸カリウムが問題となる。炭酸カリウムは吸湿性と潮解性を持つため精密な秤量が難しく、高温で反応させると、カリウムが蒸発するため合成後のニオブ酸カリウム(KNbO₃)のK/Nbの比を1にすることが困難である。そこで、本研究では水酸化カリウム水溶液を用いた水熱合成法によってニオブ酸カリウム粉末を合成することを提案する。水熱合成法とは100°C、1気圧以上の高温高圧強アルカリを利用した合成法である。例えば圧力容器にKOH水溶液とNb₂O₅粉末を投入し、210°Cの高温にすることでイオン反応によりK/Nbの比が1のKNbO₃が合成される。このように高品質な粉末の合成ができる。しかしながら、本研究を始める2008年まで、水熱合成法によるKNbO₃セラミックス粉末の合成に関する報告はされていないが[4]、水熱合成法によって(K_{1-x}Na_x)NbO₃セラミックスを焼結し、圧電特性の報告は無かった。

このような固溶体を得るには、水熱合成法によって個別にKNbO₃、NaNbO₃粉末を生成し、2つの粉末を所定の組成比で混合し焼結固溶させることで目的の組成を得ることができると考えられる。固相反応法で(K_{1-x}Na_x)NbO₃は組成比 $x = 0.5$ 付近で圧電特性が向上するという報告がなされており[5][6]、本研究では最適な組成比を、 $0.49 < x < 0.55$ の間で決めることにより、圧電特性と格子定数からさらなる最適組成を検討した。また、水熱合成粉末のセラミックスに対する効果についても述べる。

(K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃ セラミックスに LiNbO₃ をドーブしていくと、6mol%の添加量で結晶構造が斜方晶系から正方晶系に変化する境界となり、その境界で圧電特性が向上することが報告されている[7]。そこで、本研究では幅広く応用できる特性を得るため、LiNbO₃ をドーブする量を変えることで圧電特性をコントロールした。このように得られた非鉛圧電セラミックスを用いて hidrohon の設計製作と実験を行い、デバイスとしての評価実験を行う。

2. 水熱合成粉末の合成及び焼成

KNbO₃ 粉末の合成では、水熱合成用の圧力容器に 9.18g の Nb₂O₅ と 140ml の 8.8N・KOH 水溶液を調合し、送風定温恒温器内を温度 210°C に設定し、12 時間反応させた。NaNbO₃ 粉末の場合は、37.20g の Nb₂O₅ と 70ml の 9N・NaOH 水溶液を調合し、温度 210°C で 12 時間反応させた。生成する 2 種類の粉末はそれぞれ 1L 程度の純水でろ過を行い、130°C で 2 時間以上乾燥させた。KNbO₃ 粉末、NaNbO₃ 粉末をそれぞれ (K_{1-x}Na_x)NbO₃ となるように秤量し、200ml のエタノール中でボールミルを用いて 12 時間湿式混合させた。得られる粉末は円盤状に 1 次成形し、200MPa の CIP によりペレット化し 1130°C で 2 時間焼結させた。分極は 100°C のシリコンオイル中で 2.0 ~ 3.0 kV/mm で行った。

得られた KNbO₃ 粉末と NaNbO₃ 粉末は XRD 回折パターンにより、それぞれペロブスカイト型の斜方晶系の結晶を示し、2 次生成物や未反応物などの不純物は含まれていなかった。また、SEM によって形状を分析すると、0.1~10 mm の直方体の微細な粒子が得られた。焼結によって得られた (K_{1-x}Na_x)NbO₃ セラミックスを、XRD によって結晶構造解析し、圧電特性などを調べた。すると、すべての (K_{1-x}Na_x)NbO₃ セラミックス XRD パターンは焼結固溶した斜方晶系のものとなった。Fig. 1 の格子定数のグラフより、 $x = 0.525$ のときにすべての格子定数が極値を示しており、 $x = 0.525$ 付近で結晶構造がひずんでいることがわかる。この結晶構造のひずみによって、結晶構造が変化しやすく柔らかくなることで圧電定数の増加を期待できる。

Fig. 2 に、組成比 x に対する水熱合成 (K_{1-x}Na_x)NbO₃ の圧電諸特性の関係圧電特性のグラフを示す。 $x = 0.52$ で圧電特性が $d_{33} = 114$ pC/N と最大となり、最適な組成がわかった。しかしながら、焼結条件が最適化されておらず、焼結後の密度が 4.10 ~ 4.20 g/m³ 程度であり密度が低かった。焼結条件を改善するため、管鞘を用いてペレットを囲うことで、4.45

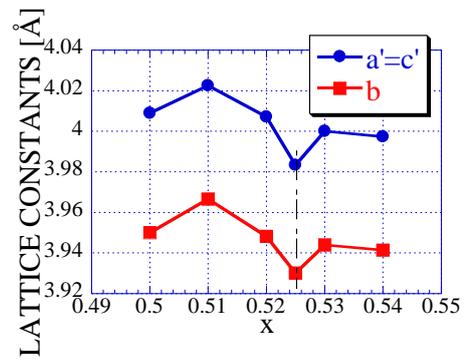


Fig. 1 (K_{1-x}Na_x)NbO₃ セラミックスの格子定数

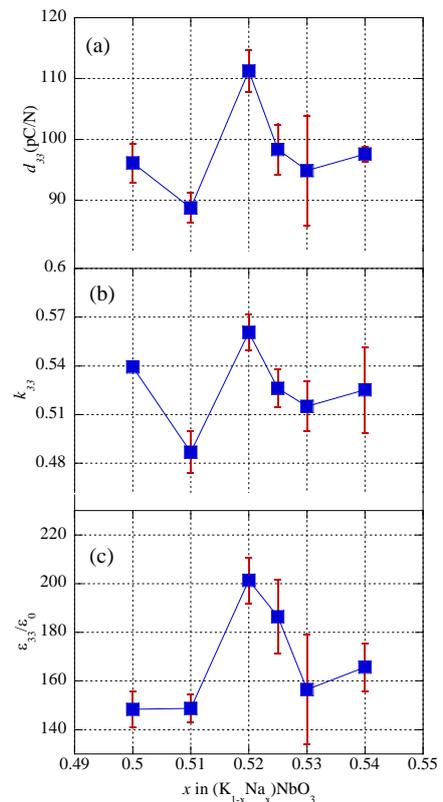


Fig. 2 組成比 x に対する (K_{1-x}Na_x)NbO₃ の圧電諸特性の関係

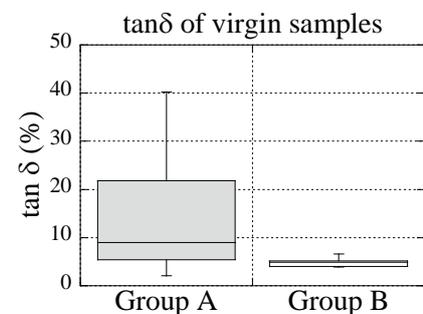


Fig. 3 中和による tanδ の低下の効果
Group A: 未中和の水熱粉末によるセラミックス, Group B: 中和済みの水熱粉末によるセラミックス,

g/cm³の高い密度を示すことができた。

また、分極前の $\tan\delta$ は 5 ~ 40 % でばらつき、絶縁破壊するサンプルも存在していた。KNbO₃ と NaNbO₃ の水熱合成後の粉末には KOH 水溶液と NaOH 水溶液から付着する K⁺ と Na⁺ のアルカリイオンのために、焼結した (K_{1-x}Na_x)NbO₃ セラミックスのグレイン間にアルカリ金属として析出し絶縁性を低下させていたと考えられる。粉末粒子に付着しているアルカリイオンを取り除くために、希塩酸を用いて水熱合成粉末の中和処理を行った。すると、Fig. 3 のように $\tan\delta$ が低下し安定化し、 $d_{33}=130$ pC/N の (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ としては高い圧電定数を示した。水熱合成粉末の表面のアルカリ成分を取り除くことはセラミックスにとって必要不可欠であると考えられる。

3. 水熱合成法による (K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃ セラミックスの LiNbO₃ ドープによる圧電特性の制御

[Li_x(Na_{0.52}K_{0.48})_{1-x}]NbO₃ の組成にするために、KNbO₃ 粉末、NaNbO₃ 粉末、LiNbO₃ 粉末を別々に用意し、ボールミルを用いて混合し、得られた粉末を乾燥させ、粉末をペレットに成形し、1050 ~ 1125 °C で焼結する。得られたセラミックスは加工し、電極をつけた後に分極を行う。Fig. 4 は横軸に添加量 x 、縦軸に k_{33} , d_{33} , g_{33} , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $\tan\delta$, Q_m を示したグラフである。 $x < 0.06$ のとき、 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ は 400 ~ 500 であるが、 $x = 0.065$ のとき、837 を示し、圧電定数は最大値である $d_{33} = 203$ pC/N を示した。これは、斜方晶から正方晶に変化する MPB の影響にと考えられる。また、逆圧電定数である g_{33} 定数は $x = 0$ のとき、最大値である $g_{33} = 28.83 \times 10^{-3}$ Vm/N を示した。機械品質係数は、 $Q_m = 20 \sim 100$ の間であるため LiNbO₃ ドープをしてもソフト系のままである。このことから、[Li_x(Na_{0.52}K_{0.48})_{1-x}]NbO₃ セラミックスはソフト系セラミックスであり、LiNbO₃ のドープ量を制御することで d_{33} 定数と g_{33} 定数をコントロールすることができた。

4. 水熱合成非鉛セラミックスによる hidroホン

水熱合成法による (K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃ セラミックスは、高い圧電出力定数 $g_{33} = 28.83 \times 10^{-3}$ Vm/N を示し、キュリー点温度が高く Q_m 値が低いことから、広い周波数で線形な応答が必要な hidroホン設計に適した圧電材料であると考えられる。本研究では Fig. 5 のように (K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃ または PZT を hidroホンに組み込み設計した。伝達マトリクス法を用いて入力超音波の周波数に対する電圧出力を計算し、(K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃ と PZT の比較をし、超音波トランスデュー

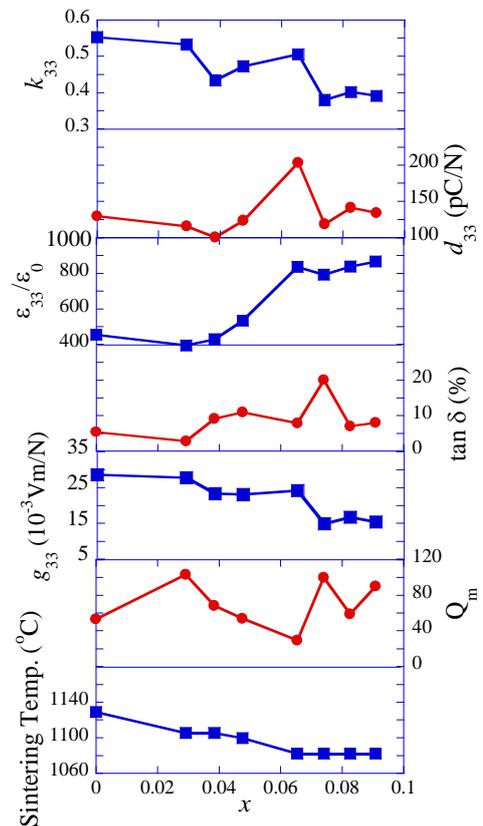


Fig. 4 [Li_x(Na_{0.52}K_{0.48})_{1-x}]NbO₃ セラミックスの圧電特性

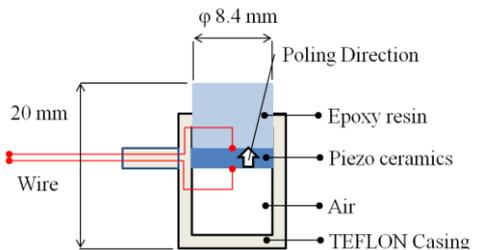


Fig. 5 hidroホンの断面図。図中の Piezo ceramics には (K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃ または PZT が組み込まれる。

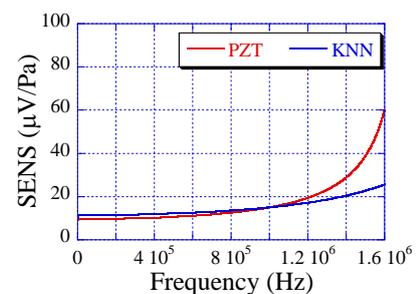


Fig. 6 (K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃ hidroホンと PZT hidroホンの入力圧力に対する周波数応答のグラフ

サによって hidroホンに超音波を照射する実験を行い、 $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})\text{NbO}_3$ セラミックスの hidroホンとしての有用性を検討した。伝達マトリクス法による電圧の周波数応答の計算結果を Fig. 6 に示す。この結果より、周波数に対する出力電圧は、1 kHz から 1 MHz の動作範囲では $10 \sim 16 \mu\text{V}/\text{Pa}$ となり、 hidroホンが共振することによるピークはなかった。周波数に対する出力電圧において、 $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})\text{NbO}_3$ と PZT を比較すると、同等の出力が得られることが確認できた。

設計製作した hidroホンの実験を行うために水中超音波振動子を用いて hidroホンに超音波を照射し、音圧に対する電圧を測定した。 Fig. 7 に超音波音響場の測定システムを示す。超音波振動子は 27 kHz で共振させている。 Fig. 8 に hidroホンからの出力電圧を FFT で分析し、得られたスペクトルを示す。PZT と KNN のスペクトルを比較したところ、同様の周波数のピークを有するスペクトルが得られた。低周波側から 1 本目のピークが 27kHz であり、超音波振動子の共振周波数と一致した。また、高次側のピークも同様に観測された。

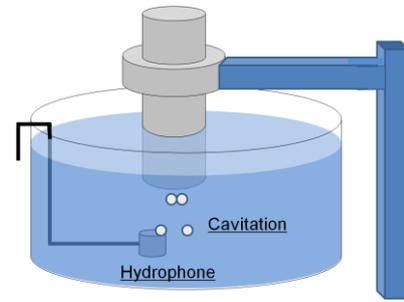


Fig. 7 実験装置

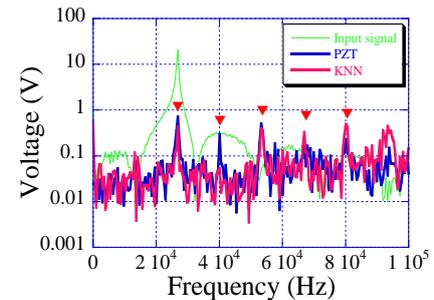


Fig. 8 観測されたスペクトル

5. 本研究のまとめ

本研究では、水熱合成粉末を用いて $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})\text{bO}_3$ セラミックスの合成を行うと固相法のものより高い密度のセラミックスが得られ、優れた圧電定数 $d_{33}=130 \text{ pC}/\text{N}$ 、 $g_{33} = 28.83 \times 10^{-3} \text{Vm}/\text{N}$ が得られた。さらに、 LiNbO_3 をドーピングすることで、圧電特性は $d_{33} = 130 \sim 203 \text{ pC}/\text{N}$ まで制御でき、水熱合成圧電セラミックスはアクチュエータやセンサとして利用の可能性を示した。また、 $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})\text{NbO}_3$ セラミックスの高い g_{33} 定数を利用し、水中超音波測定用の hidroホンの試作をし、 hidroホンに超音波を照射する実験を行った。同様の実験を、PZT を用いて設計し比較実験を行い、スペクトルを比較すると、等しい周波数のスペクトルが得られ、信号強度も同様の値を示した。この結果より、 $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})\text{NbO}_3$ セラミックスを hidroホンとして使用すると、PZT と遜色なく利用できると考えられる。さらに、ソナーや医療用超音波診断などに用いることが期待できる。

6. 参考文献

1. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Letters to Nature* **432**, 84 (2004).
2. K. W. Kwok, S. F. Hon, and D. Lin, *Sensors And Actuators, A* **168**, 168 (2011).
3. E. Li, H. Kakemoto, T. Hoshina, and T. Tsurumi, *Japanese Journal of Applied Physics* **47**, 7702 (2008).
4. C. Lu, S.-Y. Lo, and H.-C. Lin, *Materials Letters* **34**, 172 (1998).
5. V. J. Tennery, *Journal of Applied Physics* **39**, 4749 (1968).
6. L. Wu, J. L. Zhang, C. L. Wang, and J. C. Li, *Journal of Applied Physics* **103**, 084116 (2008).
7. Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Applied Physics Letters* **85**, 4121 (2004).