

# 論文審査の結果の要旨

氏名 前田 孝文

環境にやさしい非鉛圧電材料として、優れた圧電特性を持ち高いキュリー点を有するニオブ酸カリウムナトリウム( $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ )が注目されている。しかし、従来手法の固相反応法では、ニオブ酸カリウムナトリウムの焼結が非常に困難で、焼結後の理論密度が 95%を下回り、吸水性を有するという欠点があった。そこで、本研究で水熱合成粉末を利用することにより、この問題点を解決することを目指している。

水熱合成法は高温・高圧・強アルカリ中の水溶液反応であり、化学量論的合成が実現できるので、吸水性などの問題はない。その結果、この原料粉末による焼結セラミックスは、水に溶解するなどの問題は一切なかった。また、焼結条件の最適化を行った結果、水熱合成粉末の導入により、ニオブ酸カリウムナトリウムセラミックは 98%以上の高密度焼結が可能であった。誘電損失が大きいという問題が生じたが、水熱粉末の中和処理を行うことによりこれを解決し、再現性のあるセラミックスが合成可能であることを実証した。得られたセラミックの電気的特性および圧電特性は従来の固相反応法より優れた結果となった。

本論文は 6 章からなる。第 1 章では本研究の研究背景と、先行研究について述べた。また、本研究で対象とするニオブ酸カリウムとニオブ酸ナトリウムとニオブ酸カリウムナトリウムの結晶構造と組成と物性や、水熱合成反応について言及した。さらに研究の目的について示した。

第 2 章では、圧電体の基本事項として、誘電体、圧電体、強誘電体の分類を示し、圧電現象について説明した。本研究における圧電セラミックスの合成方法と評価方法等についてまとめた。

第 3 章では、水熱合成粉末による  $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  セラミックについての実験結果をまとめた。 $KNbO_3$  粉末と  $NaNbO_3$  粉末を水熱合成法によって別々に生成し、それらの粉末を混合させ、焼結することで、 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  セラミックが生成できることを確認し、圧電特性を測定した。水熱合成によって得られた  $KNbO_3$  粉末と  $NaNbO_3$  粉末には 2 次生成物などの不純物は含まれず、斜方晶の結晶であることを明らかにした。水熱合成  $(K_{0.48}Na_{0.52})NbO_3$  セラミックスの焼成温度最適化を、目標パラメータを密度として行ったところ、 $1125\text{ }^\circ\text{C}$  を得た。また、中和処理を行うことで、誘電損失を低下でき、再現性のある結果を得ることが可能となった。これらの研究の結果、得られた  $(K_{0.48}Na_{0.52})NbO_3$  セラミックスの圧電特性として、 $k_{33} = 0.56$ ,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 450$ ,  $\tan\delta = 2.7\%$ ,  $d_{33} = 130\text{ pC/N}$ ,  $Q_m = 74$ ,  $T_c = 420\text{ }^\circ\text{C}$  と固相反応法と比較して優れた圧電特性を示した。 $g$  定数は  $g_{33} = 28.8 \times 10^{-3}\text{ Vm/N}$  と従来の鉛系圧電セラミック (PZT) に匹敵する値となり、センサ応用に適していると考えた。

第 4 章では、圧電  $d$  定数を向上させるため、水熱合成粉末を原料として、リチウムドーピングを試み、

$[\text{Li}_x(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{1-x}]\text{NbO}_3$ として焼結した。XRD回折を用いて結晶構造解析をすると  $x = 0.065$  のとき結晶構造が斜方晶から正方晶に相変化する境界であることがわかった。この組成での圧電特性は、 $d_{33} = 203 \text{ pC/N}$ 、 $T_c = 482 \text{ }^\circ\text{C}$ であり、リチウムドーピングによる圧電定数  $d$ の向上を実証した。

第5章では、大きな圧電  $g_{33} = 28.8 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  定数を有する水熱合成  $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})\text{NbO}_3$  セラミックスと PZT セラミックスを用いて、水中超音波測定用の hidroホン の試作をした。同一条件の水中環境でランジュバン振動子からの音圧を受けた二つの hidroホン の電圧の周波数スペクトルを比較したところ、同様の周波数のスペクトルが得られた。これらの結果より、 $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})\text{NbO}_3$  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ことが明らかとなった。すなわち、hydroホン のようなセンサ応用となるソナーや、医療用超音波診断などに対して、本研究で開発した非鉛圧電セラミックの応用発展が期待できる。

第6章では、本研究のまとめと得られた学術的知見、今後の展望について述べている。まとめとして、水熱合成法の圧電セラミックス焼結体に対する長所として、高密度化、高誘電率化による圧電特性の向上を見出すことができた。センサとしては PZT の変わりに流用できることを示した。

本論文は従来の固相反応法におけるニオブ酸カリウムナトリウムセラミックスにおける問題点を、水熱合成法によって合成した原料粉末を導入することによって解決することを提案し、それを検証したものである。さらに、水熱合成法によって得られたニオブ酸カリウムナトリウムを用いて hidroホン を設計、製作をし、実験を行うことで PZT hidroホン のように応用できることを示した。

以上より、博士（環境学）の学位を授与できると認める。