

## 学位論文審査結果の概要

氏名	曾 理浩雯（ゾン リーハオウエン）
学位論文審査委員氏名	主査 伊高 健治
	副査 佐々木 一哉
	副査 藤崎 和弘
	副査 久保田 健
	副査 吉田 暁弘
論文題目	Study of crystallinity and piezoelectric properties of KNNS·BZ·BKH ceramics for Energy Harvesting 環境発電に向けた KNNS·BZ·BKH セラミックの結晶性と圧電特性の研究
審査結果の概要（2,000字以内）	
審査結果	合格
審査の概要	<p>審査は上記の5名を審査員とし、次に示す順序・手続きで行った。令和4年1月25日（火）に実施した第1回審査では、予備審査の結果を踏まえて追加実験や追加解析を行い、申請者がマイクロソフト Teams を使ってプレゼンテーションを行い、質疑応答を行った。この時の指摘事項を踏まえて博士論文への再修正を行った。論文公聴会は令和4年2月21日（月）に開催し、公聴会終了後に第2回審査と最終判定を行った。以下に学位論文に関する審査の結果についてまとめる。</p> <p>当該学位論文は、近年、注目されている環境発電を取り上げ、振動エネルギーを電気エネルギーに変換する方法として、鉛を含まない圧電材料の開発に関する実験をまとめた学位論文であり、申請者は焼結体試料の作製プロセスに着目して、焼結温度による結晶性の違いやカリウムの欠損による特性変化を調べ、炭酸カリウムを過剰に添加することによって、カリウム欠損を抑制出来ることを見出している。チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）は圧電材料としては非常に優れた特性を示す材料であるが、鉛を含んでいるため、廃棄ごみにおける鉛汚染の問題をはらんでいる。とくに環境発電として用いられる場合には、電池代替として組み込まれることを想定しているために、リサイクルなどの回収プロセスを構築するのは困難である。そのため、鉛を含んでいないが同程度の性能を示す材料系が研究されており、(K, Na)(Nb, Sb)O<sub>3</sub> (KNNS)ベースの材料系では、比較的高い <math>d_{33}</math> 特性などを示すことが報告されている。しかしながら、(K, Na)(Nb, Sb)O<sub>3</sub> 単独では、PZT を凌駕するのは難しく、BaZrO<sub>3</sub> (BZ) や (Bi, K)HfO<sub>3</sub> (BKH) などと混晶を作って特性改善を図っている報告がある。</p>

申請者は、このような複雑な組成をもち、1000℃以上の焼結温度を必要とする材料系について、焼成温度の最適化とカリウム欠損問題と過剰にカリウムを添加することで補償することを実験的に示している。

第1章は、本論文の背景として、環境発電の最新動向、特に振動発電について報告例を紹介し、今後の世界市場の動向を論じている。また、圧電材料に関して、チタン酸ジルコン酸鉛と鉛フリーの圧電材料について比較しながら論じている。

第2章は、基本知識として圧電現象のメカニズムを説明し、鉛フリー圧電材料である(K, Na)NbO<sub>3</sub> (KNN)ベースの材料系について、これまでの報告例をベースにして、ペロブスカイト構造をとる強誘電体における圧電特性発現に重要な役割を果たすモルフォトロピック相境界を論じている。また、ペロブスカイト酸化物ペレットの作製方法として、原料粉末の作製方法とそれを用いる固相反応法について論じている。

第3章は、ターゲット材料の結晶構造として、ペロブスカイトの結晶対称性と圧電特性の関係について論じ、実際に行った実験手法に関して、粉末試料の作製方法とペレット試料の作製方法及び分極プロセスを論じている。

第4章は、焼結温度の最適化、試料作製方法の最適化、揮発によるカリウム欠損の補償方法に関する実験結果を論じており、バインダーの除去プロセスや焼結温度プロファイルなどを最適化したのち、原料粉末に追加の炭酸カリウムを投入することで、カリウム欠損を補償出来ることを論じている。最後にこれまでの結果を総合的に論じるとともに、本研究の課題と将来について論じている。

このように、当該学位論文は、環境発電応用を目指した鉛フリーの圧電材料の研究に関するものであり、焼結温度の最適化とカリウム欠損の補償方法が系統的に示されており、同様な組成をもつ複雑なペロブスカイト材料に展開出来る重要な結果が得られていると考えられる。

本審査で提出された学位論文では、環境発電用途をはじめとする様々な応用が考えられている鉛フリー圧電材料の有力候補の一つである KNNS ベースの材料に関して、結晶性と圧電特性の関連を中心として議論されており、本研究の成果は学位論文の基準を満たす内容を有していると判断されるため、合格に相当すると判定する。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- (1) **Lihaowen Zeng**, Rabie Benioub, and Kenji Itaka. Effect of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> additive on crystallinity and piezoelectric properties of KNNS-BZ-BKH ceramics. accepted in Oct. 2021 and will be appeared in Journal of Ceramic Processing Research in 2022.
- (2) Amina Chahtou, Rabie Benioub, Abderahmane Boucetta, Lihaowen Zeng, Hidekazu Kobatake, Kenji Itaka. Effect of aluminum carbide additives on carbothermic reduction process from alumina to aluminum, Journal of New Technology and Materials. 2018 Dec 27;8(2):77-82.