

# 論文審査報告書

氏名	チョウ トウ 張 涛
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博知第 15 号
学位授与日	令和 4 年 6 月 16 日
論文題目	Study on Energy Storage and Electrocaloric Effect of NaNbO <sub>3</sub> Based Ceramics (NaNbO <sub>3</sub> 系セラミックスのエネルギー貯蔵と電気熱量的効果に関する研究)
論文審査委員	(主査) 富山県立大学 准教授 唐木 智明 教授 福原 忠 教授 岩井 学 東京工業大学 教授 鶴見 敬章

## 内容の要旨

第 1 章は序論であり、計 6 節で研究の背景と目的、並びに論文の構成を述べている。近年、パルスパワー技術の急速な発展と応用範囲拡大に伴い、エネルギー貯蔵デバイスに関する研究がますます盛んになってきた。誘電体キャパシタは、他のデバイスに比べて電力密度が高く、充放電速度が非常に速いという特徴があるので、医療用除細動器、横方向励起大気圧レーザー、先端的電磁気システム、ハイブリッド電気自動車などの受動部品として広く応用されている。低電力・長時間の入力を高電力・短時間の出力に変換するパルスパワーやパワーエレクトロニクスの用途で、その特徴を生かす多くのデバイスが実現されている。エネルギー貯蔵セラミックス材料に関する研究は、主に鉛系材料、特に電気的特性が優れた PbZrO<sub>3</sub> 系材料に焦点が当てられているが、その原料の主成分として多量（重量の 60%）の酸化鉛を含んでいる。製造や廃棄処理に関して環境問題が懸念される中、RoHS 指令により、電子部品における Pb などの有害元素の使用が法律で禁止される。そのため、鉛フリーのセラミックスエネルギー貯蔵材料の研究が急務となっている。ニオブ酸ナトリウム (NaNbO<sub>3</sub>, NN) 系セラミックスは、その反強誘電性と高い電界誘導分極から、エネルギー貯蔵分野での有望な候補とされている。また、同種の材料には、固体冷凍として使用可能な電気熱量効果を示すものがあるので、その電気熱量効果についても研究する。

NN 材料は室温で反強誘電相 (AFE) の非極性物質であるが、多結晶の NN セラミックスにはエネルギー貯蔵高密度や効率を低下する準安定な強誘電相 (FE) も存在する。そのため、NN セラミックスのエネルギー貯蔵特性とそのメカニズムに関する研究報告が少なかった。しかし、固溶体形成により、NN セラミックスの AFE 相ドメインを安定化すれば、残留分極の少ないスリムな *P-E* ヒステリシスループを実現することができる。低残留分極、高誘導分極、スリムなヒステリシスループという性質は、低電界下で大きなエネルギー貯蔵密度と高効率を得るカギである。こうすれば、NN 系セラミックスもエネルギー

ギー貯蔵材料として有力な候補の1つとなる。

本研究では、NNと同じペロブスカイト構造を有する $\text{La}(\text{Nb}_{1/3}\text{Mg}_{2/3})\text{O}_3$  (LNM)と $\text{CaZrO}_3$  (CZ)を選択し、NN系固溶体の形成により、化合物のトレランスファクターの小さくし、AFE相の安定化を図った。まず、新規で2元系NN-LNMと3元系NN-LNM-CZセラミックス材料を作製し、エネルギー貯蔵特性を調べた後、それらの相図を作成した。3組成材料のセラミックスでは、正の電気熱量的効果と負の電気熱量的効果が共存していることが判明し、固体冷媒としての可能性を示した。

第2章では、作製方法及び測定方法などの実験手法を述べている。本研究では、低コスト、かつ実用化に有利な固相反応法でセラミックス試料を作製した。

第3章では、NN-xLNM ( $x=0, 0.015, 0.03, 0.0375, 0.045, 0.0465, 0.048, 0.0525, 0.06$ )の2元系セラミックスを作製し、1230 - 1350 °Cで焼結させた。すべての試料は緻密でピュアなペロブスカイト構造を有した。XRD分析結果から、AFE相に特有な超格子回折ピークが観察され、LNM量の増加に伴い結晶構造は徐々に斜方晶相から菱面体晶相の混合相に変化し、AFE相が安定になった。また、LNMの導入により、セラミックスの粒子が小さくなり、粒子間の接触が緻密になったため、誘電特性と抗破壊電界強度が向上した。さらに、昇温での相転移温度 $T_c$ は375 °Cから192 °Cに、降温での相転移温度 $T_c'$ は335 °Cから47 °Cに減少し、相転移と熱ヒステリシス現象にも大きな影響を与えた。エネルギー貯蔵材料としてのLNM添加限度は5.75%であった。0.955NN-0.045LNM試料は粒径分布中心値が0.68  $\mu\text{m}$ であり、19.0 kV/mmの低電界でエネルギー貯蔵密度( $W_{\text{rec}}$ ) 1.45 J/cm<sup>3</sup>、(バイポーラー条件、以下同様) 効率( $\eta$ ) 69.6%を示し、30 - 110 °Cの温度範囲ではそれぞれの変動率は11.5%と8.0%であり、キャパシタとしての応用が有望である。上記の研究は、トレランスファクターを小さくすることがAFE相の安定化に有利であると確認できたので、AFE相エネルギー貯蔵に関する研究の方向性が示された。

第4章では、0.955NN-0.045LNMに焼結助剤としての $y\text{MnO}_2$  ( $y=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025$ )を添加した時の影響を調べ、セラミックスの最適焼結温度を1270 °Cから1210 °Cに低下させた。1.5%MnO<sub>2</sub>の試料は粒径分布中心値が0.72  $\mu\text{m}$ であり、25.0 kV/mmの電界で $W_{\text{rec}} = 2.58 \text{ J/cm}^3$ 、 $\eta = 66.8\%$ が得られた。この材料は30 - 60 °Cの温度範囲で、 $W_{\text{rec}}$ の変動が4.86%、 $\eta$ の変動が2.75%と非常に小さく、優れた熱安定性を示した。ただし、MnO<sub>2</sub>の添加限度は2%である。

第5章では、さらにトレランスファクターが小さい $z\text{CZ}$  ( $z=0, 0.01, 0.015, 0.02$ )を0.955NN-0.045LNMに導入し、3元系(0.955-z)NN-0.045LNM-zCZセラミックスを作製し、CZ量が焼結性能、微細構造、結晶構造、相転移、誘電特性、エネルギー貯蔵性能に及ぼす影響について検討した。焼結温度が1270 °Cから1230 °Cに低下し、緻密なペロブスカイト構造のセラミックスが得られ、誘電率特性が向上した。1.0%CZの試料は粒径分布中心値が0.90  $\mu\text{m}$ であり、 $T_c$ と $T_c'$ がそれぞれ196 °Cと38 °Cに減少し、21.3 kV/mmの低電界下で $W_{\text{rec}} = 1.90 \text{ J/cm}^3$ と $\eta = 84.5\%$ が同時に得られた。以上の結果より、鉛フリーのNN系セラミックスがパルスパワーセラミックコンデンサーへの応用に有望であることが分かった。

第6章では、新規で研究した上記NN系エネルギー貯蔵セラミックスの相図を作成した。トレランスファクターを小さく調整した2元系NN-LNMではLNM量が5.75%以下、3元系NN-LNM-CZではCZ量6.5%以下ならAFE相を安定化することが可能である。これらの相図は今後の更なる研究に大きく役立つ。電界誘導分極は電気熱量効果と関連するので、0.955NN-0.045LNM、0.955NN-0.045LNM-0.015MnO<sub>2</sub>、0.945NN-0.045LNM-0.01CZセラミックスの電気熱量効果を理論的に計算した結果、それぞれが正と負の電気熱量的効果を示す温度が存在していることが分かった。0.955NN-0.045LNM試料では、60°Cで温度変化 $\Delta T = -1.48\text{K}$  (負の電気熱量効果)、110°Cで $\Delta T = 1.42\text{K}$  (正の電気熱量効果)を有する可

能性を示した。正と負の電気熱量効果を併せ持つ材料は、高効率の冷媒として期待されている。

第7章では、本論文の研究を通じて得られた結果のまとめを述べている。本研究で、新規で鉛フリーの NN 系セラミックスをエネルギー貯蔵キャパシタ材料として研究し、①0.955NN-0.045LNM-0.015MnO<sub>2</sub>セラミックスには  $W_{\text{rec}} = 2.58 \text{ J/cm}^3$  と  $\eta = 66.8\%$ 、②0.955NN-0.045LNM-0.01CZ セラミックスには  $W_{\text{rec}} = 1.90 \text{ J/cm}^3$  と  $\eta = 84.5\%$  が得られた。ユニポーラー電界の場合、エネルギー貯蔵  $W_{\text{loss}}$  がさらに 50%減る。

また、理論計算で 0.955NN-0.045LNM セラミックスには負の  $\Delta T = -1.48 \text{ K}$ 、正の  $\Delta T = 1.42 \text{ K}$  の電気熱量効果を併せ持つ可能性があることが分かった。さらに、NN 系セラミックスの AFE 相を安定化させる方法、エネルギー貯蔵特性向上、相図作成などをまとめ、エネルギー貯蔵と固体冷媒の研究開発に貢献できた。

## 審査の結果の要旨

近年、大容量で急速放電できるエネルギー貯蔵セラミックス材料は多くの先進的な受動デバイスに応用されている。低電力・長時間の入力を高電力・短時間の出力に変換するパルスパワーやパワーエレクトロニクス用途で、環境にやさしい鉛フリーのセラミックスエネルギー貯蔵材料の研究が急務となっている。鉛フリーのニオブ酸ナトリウム ( $\text{NaNbO}_3$ , NN) は、鉛系  $\text{PbZrO}_3$  材料と同様に反強誘電 (AFE) のペロブスカイト構造を有するが、多結晶の NN セラミックスにはエネルギー貯蔵高密度や効率を低下する準安定な強誘電相 (FE) も存在する。AFE を安定化し、エネルギー貯蔵高密度や効率を向上することは、NN 系セラミックスを開発・実用化する重要なポイントとなっている。

NN セラミックスの AFE を安定化するには、トレランスファクターの小さい第 2 成分材料と固溶体を形成させることが有効的だと思われる。新規な固溶体セラミックス材料の研究開発にあたって、作製プロセス、電気特性測定、最適組成確認、材料相図作成、実用化を含む性能評価などが欠かせない。本研究論文では、第 2 成分に  $\text{La}(\text{Nb}_{1/3}\text{Mg}_{2/3})\text{O}_3$  (LNM) と  $\text{CaZrO}_3$  (CZ) を選択し、新規で 2 元系 NN-LNM と 3 元系 NN-LNM-CZ セラミックスを低コスト、かつ実用化に有利な固相反応法で作製し、エネルギー貯蔵特性を調べた。また、それらの相図を作成した。

これらの課題に対する研究成果は、以下の通り博士論文にまとめられている。

第 1 章では研究の背景と目的、並びに論文の構成を述べている。電気エネルギー貯蔵誘電体キャパシタ材料に鉛フリーの NN 系セラミックスを選んだ理由、問題点と解決試みを述べた。

第 2 章では作製方法及び測定方法などの実験手法を述べている。本研究では、低コスト、かつ実用化に有利な固相反応法でセラミックス試料を作製した。

第 3 章では、 $(1-x)\text{NN}-x\text{LNM}$  2 元系固溶体セラミックスを作製した。XRD、SEM、密度、電気絶縁破壊強度、誘電特性、ヒステリシスループ及びそれらの温度依存性の測定により、LNM の固溶量、微細構造、結晶構造、相転移挙動、AFE 相の安定性、誘電特性、エネルギー貯蔵密度と効率を調べた。LNM の導入により、セラミックスの粒子が小さくなり、誘電特性と抗破壊電界強度が向上した。 $0.955\text{NN}-0.045\text{LNM}$  試料は粒径分布中心値が  $0.68 \mu\text{m}$  であり、 $19.0 \text{ kV/mm}$  の低電界でエネルギー貯蔵密度 ( $W_{\text{rec}}$ )  $1.45 \text{ J/cm}^3$ 、バイポーラ条件でのエネルギー貯蔵損失 ( $W_{\text{loss}}$ )  $0.63 \text{ J/cm}^3$ 、効率 ( $\eta$ )  $69.6\%$  を示し、 $30 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$  の温度範囲での変動率は約  $10\%$  である。ただし、ユニポーラ電界の場合、エネルギー貯蔵  $W_{\text{loss}}$  が  $50\%$  減る。本章の結果により、NN 系セラミックスの AFE 相安定化方法を確認できた。

第 4 章では、 $0.955\text{NN}-0.045\text{LNM}$  に焼結助剤としての  $\text{MnO}_2$  添加の有効性を確認できた、セラミックスの最適焼結温度を  $1270 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $1210 \text{ }^\circ\text{C}$  に降下させた。 $0.955\text{NN}-0.045\text{LNM}-0.015\text{MnO}_2$  の試料は粒径分布中心値が  $0.72 \mu\text{m}$  であり、 $25.0 \text{ kV/mm}$  の電界で  $W_{\text{rec}} = 2.58 \text{ J/cm}^3$ 、 $\eta = 66.8\%$  が得られた。この材料は  $30 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$  の温度範囲で、 $W_{\text{rec}}$  の変動が  $4.86\%$ 、 $\eta$  の変動が  $2.75\%$  と非常に小さく、優れた熱安定性を示した。

第 5 章では、さらにトレランスファクターの小さい CZ を導入し、3 元系固溶体  $(0.955-z)\text{NN}-0.045\text{LNM}-z\text{CZ}$  セラミックスを作製し、CZ の固溶量、微細構造、結晶構造、相転移挙動、AFE 相の安定性、誘電特性、エネルギー貯蔵密度と効率を調べた。 $1.0\% \text{ CZ}$  の試料は粒径分布中心値が  $0.90 \mu\text{m}$  であり、 $21.3 \text{ kV/mm}$  の低電界下で  $W_{\text{rec}} = 1.90 \text{ J/cm}^3$  と  $\eta = 84.5\%$  が同時に得られた。以上の結果より、鉛フリーの NN 系セラミックスがパルスパワーセラミックコンデンサーへの応用に有望であることが分かった。

第 6 章では、研究した新規の 2 元系 NN-LNM と 3 元系 NN-LNM-CZ セラミックスの固溶限界量を調

べ、相図を作成した。今後の更なる研究に大きく役立てる。また、0.955NN-0.045LNM、0.955NN-0.045LNM-0.015MnO<sub>2</sub>、0.945NN-0.045LNM-0.01CZ セラミックスの電気熱量効果を理論的に計算した。0.955NN-0.045LNM 試料では、60°Cで温度変化 $\Delta T = -1.48\text{K}$ （負の電気熱量効果）、110°Cで $\Delta T = 1.42\text{K}$ （正の電気熱量効果）を有する可能性を示した。正と負の電気熱量効果を併せ持つ材料は、高効率の冷媒として期待される。

第7章では、本論文の研究を通じて得られた結果のまとめを述べている。新規で鉛フリーのNN系セラミックスをエネルギー貯蔵キャパシタ材料として、①0.955NN-0.045LNM-0.015MnO<sub>2</sub>セラミックスには  $W_{\text{rec}} = 2.58 \text{ J/cm}^3$  と  $\eta = 66.8\%$ 、②0.955NN-0.045LNM-0.01CZセラミックスには  $W_{\text{rec}} = 1.90 \text{ J/cm}^3$  と  $\eta = 84.5\%$  が得られた。また、理論計算で0.955NN-0.045LNMセラミックスには負の $\Delta T = -1.48 \text{ K}$ 、正の $\Delta T = 1.42 \text{ K}$ の電気熱量効果を併せ持つ可能性があることが分かった。NN系セラミックスのAFE相を安定化させる方法、新規材料の相図作成などは、今後のエネルギー貯蔵セラミックス研究に大きく貢献できた。

以上の研究手法、得られた結果には独創性が認められ、その成果は鉛フリーのエネルギー貯蔵セラミックスキャパシタ材料とその応用の分野における工学的な価値が認められ、新材料の研究開発と実用化に大きく貢献するものである。博士論文の研究手法論、得られた結果とその解釈が適切であり、的確な文章表現が与えられている。本論文に関連する掲載済論文は2編、掲載可論文は1編あり、いずれも申請者が筆頭著者である。

令和4年3月29日に博士論文の審査及び最終試験を行った結果、申請者は学術研究にふさわしい討論ができており、該当分野に関して十分な全般的知識を有し、また独立して研究を遂行できる能力を持つと判断されることから、本論文は、博士（工学）の学位論文として合格であると認められた。