

氏名(本籍)	山本 裕一 (高知県)
専攻	材料創造工学専攻
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第124号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当者
学位授与の年月日	平成29年3月24日
学位論文題目	配向性チタン酸バリウム系非鉛圧電材料の開発
論文審査委員	(主査) 馮 旗 (副査) 田中 康弘 (副査) 楠瀬 尚史

## 論文内容の要旨

圧電デバイス等に広く使用されている  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) 系圧電材料は、優れた圧電特性を有しているが、有害な鉛を高濃度に含んでおり、より安全な代替材料の開発が望まれ、環境に優しい非鉛フリー圧電材料の開発が進められている。しかし、現在のところ鉛フリー圧電材料は十分な性能が得られておらず、更なる性能向上が期待されている。圧電体の圧電特性は結晶方位によって大きく異なり、最大の圧電効果が得られる結晶方位に結晶を配向制御すれば、高性能な非鉛圧電材料を作製することが可能である。

本研究では、高性能な非鉛圧電材料の製造技術及びその量産技術を確立することを目的とし、新規なソルボサーマルソフト化学反応法による配向性チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) 板状粒子の合成、反応性テンプレート粒子成長 (RTGG) 法やテンプレート粒子成長 (TGG) 法を用いた  $\text{BaTiO}_3$  系配向性セラミックスの作製を行い、配向性  $\text{BaTiO}_3$  板状粒子の生成メカニズム、 $\text{BaTiO}_3$  系配向性セラミックスの生成過程、さらに  $\text{BaTiO}_3$  系配向性セラミックス製造の要素技術について研究を行った。

第1章では、本研究の背景として、圧電セラミックスの特徴、圧電セラミックスの非鉛化の現状、配向性セラミックスの特徴とその製法、ソルボサーマルソフト化学反応法等について述べ、さらに本研究の目的と概要について述べた。

第2章では、配向性  $\text{BaTiO}_3$  板状粒子を合成するための原料となる層状チタン酸カリウムリチウム ( $\text{K}_{0.8}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$ , KTLO) 板状粒子の水熱合成と粒子形状制御について検討した。従来の固相反応法やフラックス法等では数十  $\mu\text{m}$  の大きさの KTLO 板状粒子しか合成できないが、その大きさの板状粒子では本研究の目的である非鉛配向性圧電セラミックス材料の原料としては不適である。そのため、新たに KTLO 板状粒子の合成法を開発した。水熱反応法を用いて合成することで、微細でかつ均一な KTLO 板状粒子の合成に成功した。KTLO の生成および粒子形状は、水熱反応温度、時間だけでなく、仕込原料組成や原料酸化チタンの粒子サイズ、結晶相にも依存し、これらの条件を制御すれば、KTLO の生成および粒子形状

を制御できることを明らかにした。

第3章では、KTLO板状粒子を原料として、ソルボサーマルソフト化学合成法によりBaTiO<sub>3</sub>板状粒子を合成し、BaTiO<sub>3</sub>の生成反応のメカニズムと影響要素の解明および合成条件の最適化を行った。BaTiO<sub>3</sub>の生成反応では、トポタクチック構造変換反応と溶解析出反応が同時に起こる。水溶媒中での反応では溶解析出が主反応として進行し、板状形状が崩れて球状のBaTiO<sub>3</sub>が生成した。一方、有機溶媒を用いてチタン酸塩の溶解度を下げると、トポタクチック反応が主反応で進行し、[110]方向に配向したBaTiO<sub>3</sub>板状粒子が得られた。さらにナノ構造解析の結果、BaTiO<sub>3</sub>板状粒子は結晶軸方位が揃ったナノ結晶から構成され、高密度の配向性セラミックス作製のテンプレートに適することを解明した。

第4章では、KTLO板状粒子を酸処理して合成した層状チタン酸(H<sub>1.07</sub>Ti<sub>1.73</sub>O<sub>4</sub>)板状粒子をテンプレートとし、反応性テンプレート粒子成長法(RTGG法)によりBa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>配向性セラミックスの作製法の開発を行った。スラリーの分散条件やテンプレートとマトリックスの混合比率、焼結温度等の作製条件によるセラミックスの配向度と密度への影響を明らかにした。最適条件では、配向度49%、密度99%の[110]方向に配向するBa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>セラミックスを作製でき、配向度と焼結密度との関係を解明した。

第5章では、第2章と第3章で検討した合成条件を基に、KTLOとBaTiO<sub>3</sub>板状粒子の量産技術の開発を行った。それぞれ5Lと30Lの大型オートクレーブを用いて、KTLOとBaTiO<sub>3</sub>板状粒子の大量合成を検討した。オートクレーブの材質や合成反応の条件などについて検討し、最適化を行うことにより、大量合成プロセスを確立した。また、得られた配向性BaTiO<sub>3</sub>板状粒子を用いてテンプレート粒子成長法(TGG法)によりBaTiO<sub>3</sub>配向性セラミックスを作製し、その配向特性および圧電特性、誘電特性を評価し実用化の可能性を検討した。

第6章では、本研究の研究成果と結論をまとめ、本研究で開発した技術と材料の将来展望についても述べた。

## 審査結果の要旨

本学位論文は、低環境負荷鉛フリー圧電材料を開発するため、チタン酸バリウム系圧電材料のソフト化学合成、配向性制御、配向性セラミックスの作製・製造技術の開発、さらに作製した圧電セラミックスの特性評価について、系統的に研究を行った。本論文は6章から構成され、各章の概要は次の通りである。

第1章では、圧電セラミックスの非鉛化の現状、配向性セラミックスの特徴とその製法、ソルボサーマルソフト化学反応法等に関するこれまでの研究開発の概要と動向について述べた後、本研究の目的と該当研究分野における位置づけを明確にした。

第2章では、配向性BaTiO<sub>3</sub>板状粒子を合成するための原料となる層状チタン酸カリウムリチウム(KTLO)板状粒子の水熱合成と粒子形状制御について述べた。配向性チタン酸バリウム系非鉛圧電セラミックス材料の原料を開発するため、KTLO板状粒子の水熱反応法を開発した。開発した合成法で、微細でかつ均一なKTLO板状粒子の合成に成功した。KTLOの生

成および粒子形状は、水熱反応温度と時間、仕込原料組成や原料酸化チタンの粒子サイズ、結晶相等の条件を制御すれば、KTLOの生成および粒子形状を制御できることを明らかにした。

第3章では、KTLO板状粒子からソルボサーマルソフト化学合成法によるBaTiO<sub>3</sub>板状粒子の合成、BaTiO<sub>3</sub>の生成反応のメカニズムと影響要素について述べた。BaTiO<sub>3</sub>の生成反応では、トポタクチック構造変換反応と溶解析出反応が同時に起こる。有機溶媒を用いてチタン酸塩の溶解度を下げると、トポタクチック反応が主反応で進行し、[110]方向に配向したBaTiO<sub>3</sub>板状粒子が得られた。さらにナノ構造解析の結果、BaTiO<sub>3</sub>板状粒子は結晶軸方位が揃ったナノ結晶から構成されることを解明した。

第4章では、KTLO板状粒子を酸処理して合成した層状チタン酸（HTO）板状粒子をテンプレートとし、反応性テンプレート粒子成長法（RTGG法）によるBa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>配向性セラミックスの作製法について述べた。スラリーの分散条件やテンプレートとマトリックスの混合比率、焼結温度等の作製条件によるセラミックスの配向度と密度への影響を明らかにした。さらに[110]方向に配向するBa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>セラミックス作製の最適条件および配向度と焼結密度との関係を解明した。

第5章では、KTLOとBaTiO<sub>3</sub>板状粒子の量産技術の開発および開発したBaTiO<sub>3</sub>配向性セラミックスの圧電特性評価について述べた。大型オートクレーブを用いて、KTLOとBaTiO<sub>3</sub>板状粒子の大量合成を検討し、オートクレーブの材質や合成反応条件の最適化により、大量合成プロセス基本条件を確立した。合成した配向性BaTiO<sub>3</sub>板状粒子を用いてテンプレート粒子成長法によりBaTiO<sub>3</sub>配向性セラミックスを作製し、その配向特性および圧電特性、誘電特性を評価し、開発した技術の実用化の可能性を確認した。

第6章では、本研究の結果と結論をまとめ、本研究で開発した技術と材料の将来展望についても述べた。

以上のように、本学位論文は、HTO板状粒子、それを出発原料とした板状BaTiO<sub>3</sub>配向性粒子の新規合成法、生成反応メカニズム、ナノ構造解析、HTO板状粒子および板状BaTiO<sub>3</sub>配向性粒子からBaTiO<sub>3</sub>系配向性セラミックスの作製法、配向性セラミックスの形成生成反応メカニズム等の基礎学問に新たな知見を加えた。特に配向性ナノ粒子から構成されるBaTiO<sub>3</sub>板状粒子の生成反応のメカニズムとRTGG法による配向性セラミックスの形成メカニズムの解明により、新規材料プロセスとして利用できることが示唆される。また、HTO板状粒子および板状BaTiO<sub>3</sub>配向性粒の製造技術の開発、それを用いたBaTiO<sub>3</sub>配向性セラミックスの作製と特性評価により本研究で開発した技術の実用性が実証され、工学とした学問の根幹である実用化に貢献できるものである。これらのことは、学問的と実用的な両面から価値のあるものと評価できる。

本学位論文では、研究の着想から研究の実施、成果のまとめ、結論の導出に至る一連の内容が論理的にまとめられている。その主な研究内容は、学会論文誌 J. Ceram. Soc. Jpn. と「粉体および粉末冶金」に論文3編が発表され、その価値とオリジナル性は関連学会で

も認められている。以上のことから、本学位審査委員会は博士学位論文に値するものと評価した。

## 最終試験結果の要旨

平成29年2月14日に本学位論文の公聴会において約50分の口頭発表の後、約50分におよぶ質疑応答を行い、その後、本人に対し最終試験を行った。

口頭発表において申請者は、①研究背景と研究目的、②層状チタン酸カリウムリチウム板状粒子の水熱合成と粒子形状制御に関する結果、③ソルボサーマルソフト化学合成法によるBaTiO<sub>3</sub>板状粒子の合成および生成反応のメカニズムに関する結果、④反応性テンプレート粒子成長法（RTGG法）を用いたBa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>配向性セラミックスの作製法の開発に関する結果、⑤KTLOとBaTiO<sub>3</sub>板状粒子の量産技術の開発およびBaTiO<sub>3</sub>配向性セラミックスの圧電特性評価に関する結果、さらにこれらの結果に関する解釈および結論を見出すプロセスについて説明を行った。

また、質疑応答では、

- (1) 合成したBTやBCT試料組成と金属イオンの価数。Caを添加する理由。
- (2) 作製した配向性セラミックスの性能はPZTと比べてよくなったか。実用化の目標値。トポタクチック反応メカニズムの証拠。
- (3) BTとBCT配向性セラミックスのできるメカニズム。
- (4) 配向性セラミックスは無配向性セラミックスと比べ圧電定数がどれぐらい向上できるか。配向方位と圧電特性との関係。理論的にどれぐらいの値を出せるか。
- (5) マイナスの配向度の意味と配向度変化の理由。配向度と密度による性能への影響。
- (6) BTの電子線回折から単結晶のような回折像となっているが、板状粒子の球状ナノ結晶は同じ方位に並べた理由。その配列による圧電特性への影響。(110)への配向性の理由。
- (7) BCTの結晶構造について立方晶か正方晶か、TEMで確認したほうがよい。
- (8) 溶媒の水とエタノールによる反応への影響、生成物の結晶性への影響。
- (9) 反応溶液のBa(OH)<sub>2</sub>濃度によるBT組成や性能への影響。組成分析の結果、再現性。

等多岐にわたる質問があった。申請者はこれら質問に対して実験結果や文献報告の結果に基づいて自身の見解を述べ、適切に回答した。

最終試験においては、審査委員から学位論文に関する質疑を行い、研究内容の確認を行った。申請者はこれらの質問にも適切に回答した。

以上の公聴会及び最終試験における研究内容説明および質疑応答から、申請者は研究テーマの設定、課題解決の手法の選択、問題解決の知識と技能に加え、研究結果をまとめ、説明する能力があり、博士学位に値する知識と能力を備えていると本学位審査委員会は判断し、最終試験を合格と評価した。