

氏名(本籍)	胡登衛(中華人民共和国)
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99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26年9月30日
学位論文題目	Development of Functional Titanate and Titanium Oxide Mesocrystal Materials and Their Applications
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

Mesocrystals which are made from well-aligned oriented crystalline nanocrystals, have attracted considerable attention in recent decade owing to their potential applications to catalysis, sensing, and energy storage and conversion. However, the understanding and application of mesocrystals are very limited, especially for the mesocrystalline ferroelectric and photocatalytic materials and the nanocomposites of mesocrystalline ferroelectric and photocatalytic materials with superlattice structure, which have potential to dramatically improve the piezoelectric and photocatalytic performances.

In the present dissertation, a solvothermal soft chemical process and a solid state soft chemical process are developed to synthesize the functional titanate and titanium oxide mesocrystalline materials for the high performance piezoelectric and photocatalytic materials. The syntheses and characterizations of the platelike mesocrystal of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) and nanocomposite mesocrystals of $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (BT/ST) and anatase/rutile were systematically carried out. The formation reaction mechanisms, crystal structures, compositions, and the applications of the mesocrystal and the nanocomposite mesocrystals are described. The research results reveal that the high performance piezoelectric ceramics with a high preferential orientation, high relative density, and small grain size can be achieved by using the platelike mesocrystals as the precursor for the fabrication of the oriented piezoelectric ceramics. Furthermore, there is a potential possibility that the piezoelectric and dielectric properties of ferroelectric materials can be stupendously enhanced via constructing the dense and high strain using the nanocomposite mesocrystals with epitaxial interface lattice mismatch. The photocatalytic activity of TiO_2 can be improved by constructing anatase/rutile mesocrystalline nanocomposite with heterogeneous interface structure which contributes the efficient separation of electron and hole for the photocatalytic reaction. This dissertation is composed of six chapters as follows:

In Chapter I, the general introductions to the properties of mesocrystals, including carbonates, simple metal oxides, the perovskite mesocrystals, the topochemical synthesis process and its application to mesocrystals, and the fabrication of oriented ceramics materials, are given. Furthermore, the purposes of this dissertation are clarified.

In Chapter II, the formation and characterization of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ferroelectric mesocrystals prepared from a layered titanate $\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (HTO) with a lepidocrocite-like structure are described. The BNT mesocrystals were synthesized via solid state reactions in $\text{HTO-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ reaction system. The BNT mesocrystals are constructed from [100]-oriented BNT nanocrystals. The BNT mesocrystals were formed by a combination mechanism of the topotactic structural transformation and the epitaxial crystal growth.

In Chapter III, a reactive-templated grain growth (RTGG) process for the fabrication of the crystal-axis-oriented $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ceramics using platelike HTO crystals as a template is described. The [100]-oriented BNT ceramics with the high degree of orientation, high density, and small grain size were achieved simultaneously by using the $\text{HTO-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ reaction system. The oriented BNT ceramic was formed by a topotactic transformation reaction of platelike HTO template crystals to platelike BNT mesocrystal particles, and then epitaxial crystal growth of BNT on the BNT mesocrystals. The fabricated oriented BNT ceramic shows a higher d_{33}^* value than the non-oriented BNT ceramic.

In Chapter IV, the synthesis, characterization and formation mechanism of the platelike $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (BT/ST) mesocrystalline nanocomposites and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ mesocrystals are described. The platelike BT/ST mesocrystalline nanocomposites were synthesized by a two-step solvothermal soft chemical process. In the first step, a platelike $\text{BaTiO}_3/\text{HTO}$ (BT/HTO) mesocrystalline nanocomposite is prepared from the platelike HTO crystal, and in the second step, the BT/HTO mesocrystalline nanocomposite is transformed to the platelike BT/ST mesocrystalline nanocomposite. The BT/ST mesocrystalline nanocomposite can provide a three-dimensional heterointerface between the crystal-axis-oriented BT and ST nanoparticles. Such high dense ferroelectric heterointerface with lattice mismatch is promising for the sharp enhancement of the piezoelectric and dielectric performances.

In Chapter V, the synthesis, characterization, and formation mechanism of platelike TiO_2 mesocrystalline nanocomposites synthesized based on a mesocrystalline conversion process are described. In this conversion process, the [010]-oriented HTO platelike single crystal was successively transformed into [001]- and [102]-oriented $\text{TiO}_2(\text{B})$ phases including a {010}-faceted $\text{TiO}_2(\text{B})$ twinning, [010]-oriented anatase phase, and [110]-oriented rutile phase. The conversion reactions result in the formations of $\text{HTO}/\text{TiO}_2(\text{B})$, $\text{HTO}/\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatase}$, $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatase}$, and anatase/rutile mesocrystalline nanocomposites. The mesocrystalline nanocomposite of anatase/rutile polymorphs exhibits unexpectedly high surface photocatalytic activity, which can be explained by the superior electron-hole separation effect and the high activity of

{010}-faceted anatase surface in the mesocrystalline nanocomposite, which is expected as a potential nanostructure for the high performance photocatalyst.

In Chapter VI, a summary of this study is given. The results described above are useful and helpful to develop the titanate and TiO_2 mesocrystals chemistry, and provide the potential applications of these mesocrystalline materials to the piezoelectric materials and photocatalytic chemistry.

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や高性能光触媒を開発するため、チタン酸塩系強誘電体及び二酸化チタンのメソクリスタルやメソクリスタルナノ複合体を合成する新規合成プロセスの開発、合成反応メカニズムの解明、ナノ構造解析、結晶軸配向特性、さらに配向性セラミックス材料や光触媒材料への応用について、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、メソクリスタル特性、合成法、応用例およびメソクリスタル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、固相反応法を用いて、配向性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ペロブスカイト強誘電体メソクリスタル板状粒子の合成、結晶軸配向性及び反応メカニズムについて述べた。この合成法は、層状チタン酸板状粒子を Bi_2O_3 と Na_2CO_3 と混合し、焼成し、トポタクチック構造変換反応により出発物質の板状粒子形状を保持したままで層状構造をペロブスカイト構造へ変換させ、結晶方位の揃ったナノ結晶から構成されたメソクリスタルが得られた。各反応温度における生成物についてナノ構造解析を行い、層状構造からペロブスカイト構造への構造変換反応メカニズムを明らかにした。

第3章では、第2章に述べた配向性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ペロブスカイト強誘電体メソクリスタルの板状粒子の合成反応を利用して配向性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 強誘電体セラミックスの作製を行い、セラミックス材料の強誘電特性や圧電効果について調べた。メソクリスタル板状粒子をテンプレートとして利用すれば、高配向性、高密度、結晶粒の小さい強誘電体セラミックス材料を作成できる。この方法で作製した強誘電体セラミックスは、優れた強誘電特性を示し、高い圧電効果が得られた。

第4章では、 BaTiO_3 ナノ粒子と SrTiO_3 ナノ粒子から構成された $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ メソクリスタルナノ複合体を開発するため、新規合成法の開発、 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ メソクリスタルナノ複合体の生成反応メカニズムやナノ構造解析について述べた。 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ ナノ複合体を合成するため、 BaTiO_3 と層状チタン酸のナノ複合体を経由する独創的新規合成法を開発した。この方法で合成した $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ ナノ複合体は結晶方位の揃った BaTiO_3 ナノ粒子と SrTiO_3 ナノ粒子が交互に積み上げたナノ構造となっており、巨体誘電効果と圧電効果が期待され

る新規材料であった。

第5章では、高性能光触媒材料を開発するため、層状チタン酸板状粒子を焼成して TiO_2 メソクリスタルを合成した。この反応で3種類結晶構造の異なる TiO_2 が生成した。その構造変換反応がトポタクチック反応であり、4種類の酸化チタンメソクリスタルナノ複合体が得られた。その中にアナターゼ/ルチルメソクリスタルナノ複合体は高い光触媒活性を示し、メソクリスタルナノ複合体構造は高性能光触媒に必要な電荷分離に適することが示唆された。

第6章では、本研究の結果と結論についてまとめ、今後の展望について述べた。

以上のように、本学位論文は、層状チタン酸板状粒子からチタン酸塩系強誘電体や二酸化チタンメソクリスタルやメソクリスタルナノ複合体の新規合成法、生成反応メカニズム、ナノ構造解析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メソクリスタル板状粒子の生成反応のメカニズムの解明により、新規合成プロセスとして広く利用できることが示唆される。また、メソクリスタルの生成反応を利用して高配向性、高密度、結晶粒の小さい強誘電体セラミックス材料作製の成功により、配向性制御とドメイン制御を同時に実現できる圧電セラミックスの可能性が実証され、高性能鉛フリー圧電材料への応用が期待される。二酸化チタンメソクリスタル光触媒の開発においては、アナターゼ/ルチルメソクリスタルナノ複合体のナノ構造は光電子の電荷分離に適することが示唆され、高性能光触媒の設計開発に新たな指針を示した。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、研究の着想から材料の合成、特性評価、応用への検討等の一連の研究が論理的にまとめられている。その主な研究内容は、国際的著名な論文誌 *Inorganic Chemistry* (Impact factor:4.79) と *J. European Ceramic Society* (Impact factor: 2.31) に筆頭著者論文2編が発表され、その価値とオリジナル性は国際的にも認められている。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。

最終試験の結果の要旨

平成26年7月31日に本学位論文の公聴会において約1時間の口頭発表の後、約1時間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チタン酸塩系圧電材料メソクリスタルの合成法、ナノ構造解析、反応メカニズム、配向性セラミックスの作製等に関する結果、③チタン酸塩系誘電体メソクリスタルナノ複合体の合成と反応メカニズム等に関する結果、④二酸化チタンメソクリスタル合成、反応メカニズム、光触媒特性に関する結果。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 BNT配向性セラミックス作製において、テンプレートHTO以外にTiO₂を添加する理由。
- ② 単結晶HTO板状粒子からTiO₂やBNTメソクリスタル多結晶ができるメカニズム。
- ③ アナターゼ/ルチルメソクリスタルナノ複合体が高い光触媒活性を示すメカニズム。
- ④ 光触媒反応における化学反応のメカニズム。
- ⑤ メソクリスタルナノ複合体が高い光触媒活性を示す理由。
- ⑥ BT/STメソクリスタルナノ複合体のBTとSTナノ粒子について、どのように識別したか。
- ⑦ 本研究で開発した材料の応用分野、実用化の課題。
- ⑧ 本研究で開発した材料は、現在、実用化されている材料と比べ、どのぐらいの性能があるか。
- ⑨ 実際に利用する場合、高性能の結晶面を露出する割合をどのような方法で維持するか。

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。