

令和元年6月13日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19180

研究課題名(和文)誘電特性を利用した分子活性化および物質変換

研究課題名(英文)Molecular activation and chemical conversion by dielectric property

研究代表者

山本 孝(YAMAMOTO, Takashi)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・准教授

研究者番号：70361756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：タンタル酸リチウム単結晶を積層させたユニットの温度変化に伴う高電圧，放電およびX線発生挙動について結晶形状および真空度による相違を検討した。同一形状の結晶を積層させたユニットAでは不揃い結晶積層型ユニットCより放電頻度が5倍高かったが，発生する最高電圧に本質的な相違はなかった。ユニット側面に絶縁グリースを塗布しても放電可能なレベルの高電圧は生じ，表面に白金が存在しても高電圧は発生した。放電発生箇所およびユニットにより放電挙動が異なる原因について検討した。焦電材料は基本ユニットを積層させることで電圧制御が可能であること，粉碎後や周囲に物質が存在しても近傍で高電場が形成されることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

LiTaO₃単結晶が温度変化を与えるのみで高電位を自発的に生じる現象(焦電効果)について，単一厚さの単結晶を積層させることで自在に誘起される電圧を制御することが可能であることが確認され，焦電特性を利用した詳細な物性/開発研究をより容易に行うことが可能であることを示した。また本材料がキュリー温度との関係より知見が少ない1473 K以上の領域でも20 kVもの電圧が発生することを示した。タンタル酸リチウムが低消費電力型高電場発生ユニットとして，焦電特性を物質変換反応など新機能へ利用するための知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：Three types of stacked LiTaO₃ single crystal units were assembled to investigate effects of shape of the single crystal and degree of ambient pressure on X-ray emission and discharge behavior based on the pyroelectricity. Every instantaneous emission of visible light due to discharge occurred at the side of stacked crystals during heating and cooling cycle between room temperature and 400 K under atmospheric pressure. Discharge frequency on a stacked unit made of equal-sized four pieces (type-A) was five times more than that on a unit made of irregularly-sized pieces (type-C). Discharge occurred possibly at narrow gap between two pieces of plate-like single crystal. During heating process up to ca. 400 K under 1 or 0.0001 Pa, spike-like X-ray emission for a few seconds through one minute occurred repeatedly on both type-A and -C units. The maximum energy of emitted X-ray was independent on both degree of vacuum and shape of stacked plate-like LiTaO₃ single crystal.

研究分野：触媒化学

キーワード：焦電結晶 積層型ユニット 誘起高電場 X線 物質変換

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高電場または放電下にさらされた分子の活性化が起こりうることは多くの事例が報告されている。たとえばオゾン放電プロセスにより製造される他、メタン-アンモニア-水素-水蒸気の混合気体中で放電させるとアミノ酸が生成することは広く知られている。高電場を化学反応に利用した例としては、数 kV の外部電場を与えて反応を促進させる「電場触媒反応」が提案されており、多様な触媒反応系を実現されている (Y. Sekine, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 3824, (2010); K. Oshima, *et al.*, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, 11 (2013). など)。

焦電体は温度変化に伴い特定の結晶軸方向に電位を生ずる誘電体の物質群の総称であり、その一部では発生する電位/電荷が特に大きい。たとえばタンタル酸リチウムでは、z 軸方向の長さが 1 cm の単結晶は 100 K の温度変化で 100 kV の電位発生が報告されている (Brownridge & Shafroth, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3364 (2001))。1992 年、硝酸セシウム、タンタル酸リチウムおよびニオブ酸リチウムを適当な真空下で温度を変えると X 線が発生することが Brownridge らによって報告された (J. D. Brownridge, *Nature*, 358, 287 (1992))。この発見を嚆矢とし、一部誘電体の焦電特性は中性子発生、二つの単結晶を対向させることによる 200 kV 以上の高エネルギー X 線発生の成功、大気圧下での有機物のイオン化など、物理学的な研究が報告されつつある。

申請者はこのような焦電材料が小型高電場発生デバイスであると位置づけ、電場発生挙動に関する基礎研究および応用研究を行っている。我々は X 線発生現象の検討過程にて、他研究グループによる先行研究より三桁高い真空度かつ幅広い圧力範囲でも X 線が発生することを見出し、放電と浮遊荷電粒子の衝突に起因する新しい二元 X 線発生機構を提案している (山岡理恵, 山本孝, 湯浅賢俊, 今井昭二; *X 線分析の進歩*, **43**, 381 (2012))。温度変化に伴って帯電する焦電性を利用した研究の新展開は内外の約 10 グループにより行われているが物理学的利用が主であり、化学的に応用した例はバクテリア死滅等の抗菌活性 (E. Gutmann, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 5383 (2012).) が見出され、2016 年に色素分解の焦電触媒作用が報告 (J. Wu, *et al.*, *Nanoscale*, **8**, 7343 (2016)) された他は、ほとんど存在しなかった。

2. 研究の目的

本研究では、特定の焦電材料表面に自発的に形成される数十 kV もの電場を分子励起および物質変換反応に利用する新技術開発を目標とした。

3. 研究の方法

焦電材料を用いた小型高電場発生ユニットは板状のタンタル酸リチウム LiTaO_3 単結晶 (z-カット, $10 \times 10 \times 0.5$ mm; 片面研磨) 四枚, ペルチェ素子またはセラミックヒーター, より製作し, 電流導入端子つき四方クロスフランジに固定した。製作したユニットは同じサイズの結晶を積層させた同一形状型 (タイプ A), タイプ A の積層させた結晶側面にシリコン真空・絶縁グリース塗布した絶縁型 (タイプ B), 板状単結晶を不揃いな形状に分割して四枚積層させた結晶不揃型 (タイプ C) ユニット, $3 \times 3 \times 20$ の単結晶単独 (柱状タイプ) を用いたユニットも製作した。

高電場発生実験は大気圧, 1 Pa (中真空) または 10^{-4} Pa (高真空) 下, 加熱, 10 分後電圧印加を停止し 20 分間放置することによる放冷 (冷却) を一セットとする室温からおよそ 400 K までの温度変化を繰り返すことで行った。このとき高電場発生の確認は発生する X 線スペクトルの計測-エネルギー分析より行っている (計測された X 線の最高エネルギーは表面電位の最高値に相当する)。放電の確認は大気下暗中で行い, 発光現象を目視にて観察した。

4. 研究成果

同一サイズの結晶を積層させたユニットを室温から 110 °C まで繰り返し温度変化させたところ, 先行研究と同様に X 線発生が確認された。大気下で温度変化を行うと積層させた結晶側面から放電が起こっていることが目視され, また応用の幅を広げるために最高 500 °C まで加熱可能なセラミックヒーターを用いて製作したユニットでも, 200 °C からの加熱および 380 °C からの冷却過程にて 15 kV 以上の高電場が実際に形成されていることを確認した。また結晶表面に白金箔を装着した状態で行った X 線発生実験でも, 白色 X 線の最高エネルギーは装着により変化せず, 加えて白金の特性 X 線が観測された (図 1)。このことは導電性を有する成分が接触した状態でも 20 kV 程度の焦電性高電場を容易に発生しうることを示している。

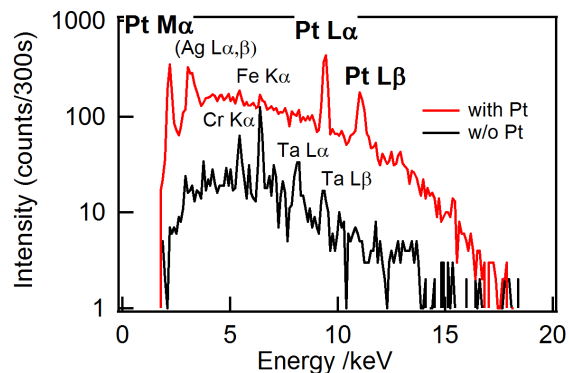


図 1. 白金箔有無による温度変化に伴うタンタル酸リチウム結晶から発生する X 線スペクトルの相違。真空中に存在する浮遊荷電が引き寄せられて結晶表面に衝突し, X 線が発生する。白色 X 線に重畳して衝突する表面構成成分の特性線が観測されている。

我々は先行研究（山本孝, 馬木良輔, 山岡理恵: *X線分析の進歩*, 45, 327 (2014).) にて薄片状 LiTaO_3 単結晶を積層させたユニットによる X 線発生実験を行い, 温度変化サイクルに伴い積層させた結晶の側面で瞬間的なスポット発光がランダムな位置で数秒おきに起こり, 同時に小音が発生することを確認している.

実験項で記した三種類の積層型ユニット A~C での放電挙動をまとめた結果を図 2 に示す. 放電回数は同一形状の単結晶を積層させたタイプ A が最も多く, 絶縁グリースを塗布すると頻度は $1/3$ 程度に抑制された. 形状不揃いの結晶を積層させたタイプ C の放電回数は最少であった. 加熱および冷却 (放冷) 過程での放電回数は結晶形状に依存しないことが確認された. 目視された放電現象はすべて側面で起こっていたが, 実際には積層させた板状結晶間のきわめて狭い隙間で発生していると考えられる. この瞬間的な発光は絶縁破壊に伴う放電現象であるとされており, 積層させた結晶の端は完全に密着しておらず, ミクロンあるいはサブミクロンレベルの極めて微小な隙間が存在していると予想される. 完全に密着していない端には結晶内部の分極変化に伴い生じた表面電荷が集中し, 板状結晶の間隙で絶縁破壊に伴う放電が容易に起こったと考えられる. タイプ A および B では 10 mm 角板状結晶, タイプ C では形状不揃いの結晶を四枚貼りあわせて作成されている. タイプ C ユニットでは結晶の接合面で外部に露出している長さが相対的に短い. その結果放電が起こりやすい隙間数が相対的に少なくなり, 同一形状の結晶を積層させたタイプ A より放電回数が少なかったと考えられる. またタイプ A の側面に絶縁グリースを塗布したタイプ B ではグリースがその狭小な隙間を完全に閉塞しきれなかったため, 放電頻度は大幅に下がったものの完全には抑制されておらず, 高電圧も発生していると考えられる.

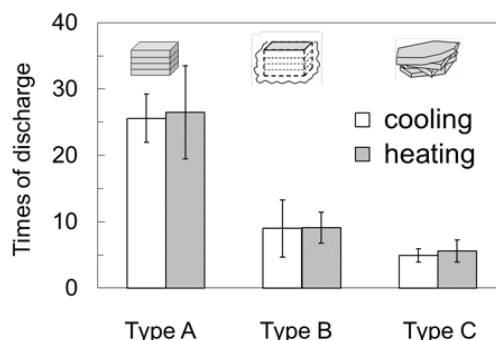


図 2 . 三種類の積層型焦電結晶ユニットによる放電挙動 .

図 3 に形状および状態の異なる三種類のユニットによる X 線発生実験を中真空 1 Pa 下で行った結果を示す. 加熱時には数秒から一分間の短時間のスパイク状の X 線が繰り返し発生した. X 線発生が計測されたタイプ A, C に対して異なる真空度で発生した X 線スペクトル測定を行い, 読み取った最高エネルギーを図 4 にまとめた. 板状結晶 4 枚を積層させた際に発生する X 線の最高エネルギーは, 偏差は非常に大きいもののタイプ A, C とともに $10\text{-}20 \text{ keV}$ であった. X 線発生実験を高真空 10^{-4} Pa 下で行ったところ, 中真空下での挙動と比較してスパイク状の X 線発生回数がやや少なかった. また同一ユニットによる積分強度の明確な相違は確認されなかった.

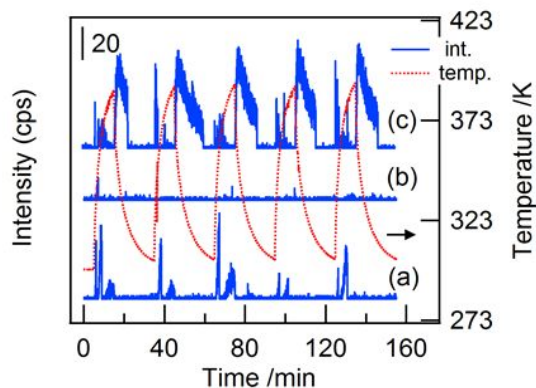


図 3 . 温度変化に伴う積層型焦電結晶ユニットによる X 線発生挙動 . (a) Type-A, (b) Type-B , (c) Type-C .

焦電材料では特定の結晶軸長に対応して誘起される電圧が大きくなる特性があり, LiNbO_3 系材料では特に大きく, LiTaO_3 単結晶では少なくとも 60 kV までは結晶厚さと比例関係があること, 二個の z 軸長 1 cm 単結晶を対向して配置すると最高 215 keV の X 線が発生することが, 他研究グループによる先行研究により報告されている. 今回作成したユニットでは z 軸長が同一の板状単結晶を四枚重ねており, 総 z 軸長はすべて 2 mm である. このとき単結晶形状およびペルチェ素子との接地面積はタイプ A と C では異なり, ペルチェ素子への電圧印加および放冷に伴う積層結晶ユニットの温度変化速度は必ずしも同じではないと考えられる. 温度変化速度の影響も一因として発生した X 線の最高エネルギーが $10\text{-}20 \text{ keV}$ とユニット間で偏差はや

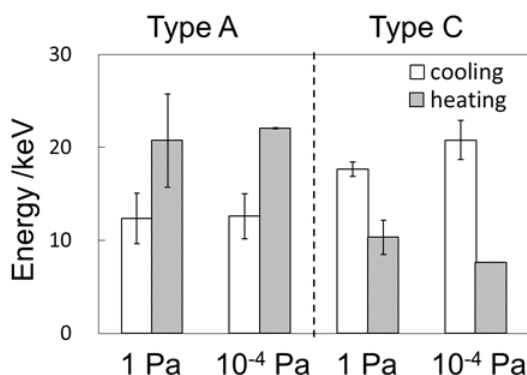


図 4 . 形状の異なる積層型焦電結晶ユニット上で発生した最高電圧 .

や大きいものの、本質的には先行研究と同様に z 軸長に対応した同程度の高電圧が発生していると考えている。

以上をまとめると、同一形状の結晶を積層させたタイプ A ユニットでは不揃い結晶積層型タイプ C より放電頻度が 5 倍程度高かった。タイプ C ユニットでは放電頻度は低下するが生じた最高電圧にはタイプ A と本質的な相違はないこと、揃いの結晶でも X 線発生挙動の真空度依存性は小さいことが結論された。側面に絶縁グリースを塗布すると外部検出器による X 線計測はバックグラウンドレベルとなり放電現象も抑制されるものの、放電可能なレベルの高電圧は生じることが確認された。このことは焦電材料は基本ユニットを積層させることでも電圧制御が可能であること、粉碎後や周囲に物質が存在しても近傍で高電場が形成されることを示しており、焦電特性を物質変換反応など新機能へ利用するための知見が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. 山本孝, 宮園拓自, 栗本彰人: 形状の異なる焦電結晶積層体による X 線発生挙動および放電特性, *X 線分析の進歩*, **50**, 291-298 (2019). 査読有
2. Takashi Yamamoto; Relation between intensity of XANES pre-edge and XES $K\beta_5$ of vanadium and manganese compounds: *Adv. X-ray Anal.*, **61**, 211-221 (2018). 査読有
3. Takashi Yamamoto, Akira Yukumoto; Discrepancy in quantitative oxidation state analysis of Eu species in sulfide phosphors by K, L1 and L3 edge XANES spectrometry - Choice of absorption edge and measurement mode -: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **33**, 585-592 (2018). 査読有
4. 山本孝, 近藤真季, 入江智章, 谷間直人: タングステンジルコニウム水酸化物結晶脱水過程の XRD/XAFS 観察およびその酸触媒特性, *X 線分析の進歩*, **48**, 137-148 (2017). 査読有

〔学会発表〕(計 12 件)

1. 堀内聖奈, 近藤真季, 入江智章, 山本孝; 水熱合成法により調製したタングステン酸ジルコニア(W/Zr=2)の構造と酸触媒活性; 触媒学会第 28 回キャラクターリゼーション講習会, 徳島, 2018 年 11 月 27 日
2. 佐藤里緒菜, 栗本彰人, 谷間直人, 鎌田涼太, 山本孝; 水熱合成法により調製したタングステン酸ジルコニア(W/Zr=2)の構造と酸触媒活性; 触媒学会第 28 回キャラクターリゼーション講習会, 徳島, 2018 年 11 月 27 日
3. 山本孝, 宮園拓自, 馬木良輔; 積層型焦電結晶デバイスの放電および X 線発生特性; 第 54 回 X 線分析討論会, 東京, 2018 年 10 月 26 日
4. 山本孝, 行本晃; 3d 遷移元素 XANES スペクトルの見かけ上の吸収端シフトおよび価数評価への留意事項; 第 122 回触媒討論会, 函館, 2018 年 9 月 27 日
5. 山本孝, 馬木良輔; 積層した焦電結晶による X 線発生挙動, 日本鉄鋼協会第 176 回秋季講演大会, 仙台, 2018 年 9 月 19 日
6. 山本孝, 行本晃; XANES スペクトルによる遷移金属の半経験的価数評価 (2); 第 21 回 XAFS 討論会, 札幌, 2018 年 9 月 4 日
7. Takashi Yamamoto and Kazunori Miyamoto; Differences in Thermal Decomposition Behavior of Platinum Salt on Silica and Alumina Characterized by X-ray Absorption Spectroscopy: The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8); Yokohama, 2018 年 8 月 6 日
8. 山本孝; XAFS による固体触媒材料の局所構造, 電子状態解析; 第 78 回分析化学討論会, 宇部, 2018 年 5 月 26 日.
9. Takashi Yamamoto; Pre-edge peak in XANES spectra of transition metals for empirical chemical state analysis; National Conference on Optics, Photonics and Synchrotron Radiation for Technological Application (OPSR-2018); Indore, India, 2018 年 5 月 1 日
10. Takashi Yamamoto, Kazunori Miyamoto, Masaya Kondo; Thermal Decomposition Behavior of Supported Platinum Salt for Catalyst Preparation; International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018; Siem Reap, Cambodia, 2018 年 3 月 8 日
11. 山本孝, 寺町葵, 原領汰; 金属イオン添加ジルコニア固溶体担持酸化タングステン触媒の固体強酸特性とタングステン種との相関; 第 120 回触媒討論会, 松山, 2017 年 9 月 14 日
12. Takashi Yamamoto; Relation between XANES Pre-edge and XRF $K\beta_5$ as the Changes of Chemical State, Local Symmetry and Coordination Number; The 66th annual Denver X-ray Conference; Big Sky, 2017 年 8 月

6. 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。