

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360267

研究課題名(和文) マイクロ波非平衡反応場を利用したSn含有マルチフェロイック新材料創製

研究課題名(英文) Synthesis of novel divalent Sn compounds under microwave non-equilibrium reaction field

研究代表者

滝沢 博胤 (Takizawa, Hirotsugu)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90226960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、特異な原子価状態であるSn²⁺含有新規複酸化物の合成をマイクロ波プロセッシングにより行い、スズ2価含有酸化物の合成メカニズムを明らかにすることを目的とした。SnO-GeO₂系において、マイクロ波照射により2相の新規相の合成に成功した。また、通常加熱による比較実験を通じた一連の研究から、急速加熱および非平衡反応場・一方向拡散が、Sn²⁺含有新規物質創製に重要な因子であることを明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：Novel divalent Sn compounds was synthesized under microwave non-equilibrium reaction field and a synthesis mechanism of divalent Sn compounds was revealed. Two novel divalent Sn compounds was successfully synthesized by microwave irradiation. Microwave rapid heating and unidirectional diffusion of Sn ion from SnO to other oxides are important role to synthesize divalent Sn compounds.

研究分野：材料科学

キーワード：セラミックス 先端機能デバイス 誘電体物性 マイクロ波加熱 非平衡反応場 マルチフェロイック
ス

1. 研究開始当初の背景

鉛を含む化合物は優れた物性を示し、幅広い用途に使用されている。現在、鉛の国内需要は鉛蓄電池の分野が最も高く、7割以上を占める。その他にも、鉛合金、鉛ガラス、鉛系誘電材料など幅広い用途に使用されている。このように鉛の用途は多岐にわたるが、一方で、毒性が問題となっている。現在、代替材料として BaTiO_3 、 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 系セラミックス、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 系セラミックスなどが精力的に研究されている。 BaTiO_3 は積層セラミックコンデンサに使用されている誘電率の高い材料ではあるが、 T_c が低く、圧電材料としては不向きである。 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ に関しても、焼結性が低く緻密な試料が得難い、あるいは比誘電率が不十分であるなどの理由から、現状では PZT の代替として使用することは難しい。

鉛系酸化物が上記のような優れた誘電特性を発揮する理由は、2価の鉛 (Pb^{2+}) の電子配置が $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ となり、閉殻構造をとらず lone pair を有することに由来する。この lone pair の存在により対称性の低下した構造が安定化し、強誘電体の発現につながっている。2価の鉛と同様、2価のスズ (Sn^{2+}) の電子配置が $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ となり、s 軌道に lone pair を有するため、代替元素の候補の一つである。特に Sn^{2+} を含む複酸化物は高い誘電特性を示すと期待される。しかし Sn^{2+} は不安定な原子価状態であるため高温長時間の熱処理に弱く、従来の固相反応では合成が困難である。

電子レンジに代表されるマイクロ波プロセッシングは短時間で目的物を加熱することができる。また被加熱体自身が発熱源であるため、急速昇温が可能となる。 SnO 系においては、原料を僅か数分という短時間で反応温度まで昇温させることができ、 SnO 不均化を抑制しつつ、複酸化物を合成するためには有効な合成手法であり、スズの2価を含む新規強誘電体材料およびマルチフェロイック材料の創出が期待できる。

2. 研究の目的

Sn^{2+} 含有複酸化物は、非対称な結晶構造から誘電特性に興味を持たれる一方で、現在報告されている物質に関して言えば、バンドギャップが 2.3 eV 程度の半導体であると報告されている。しかし、 Sn^{2+} 含有複酸化物の物性について議論するには、物質そのもの報告例が少なく、既知物質でも、単相が合成できず物性の評価されていないものもある。

研究代表者は、マイクロ波プロセッシングに関する学術的知見を基に、マイクロ波吸収の強い SnO と、吸収の弱い TiO_2 の2成分系へのマイクロ波照射によって、選択加熱現象を利用し、2価のスズを含有する Sn_2TiO_4 を固相反応で生成することに成功している。このように、 SnO の選択加熱を利用したマイクロ波プロセッシングにより、強誘電性やマルチフ

ェロイック特性のキーエレメントである新規 Sn^{2+} 含有複酸化物の合成が可能となる。

本研究では、特異な原子価状態である Sn^{2+} 含有新規複酸化物の合成をマイクロ波プロセッシングにより行うことを目的とする。また、スズ2価含有酸化物の合成メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、マイクロ波照射下での選択加熱現象を利用し、特異な原子価状態である Sn^{2+} 含有新規複酸化物の合成を行うことを目的として、これまでの基盤研究の成果に立脚し、3年計画にて、2.45 GHz 電磁界集中型マイクロ波照射装置を使用した新材料合成を行った。上記マイクロ波照射装置を利用し、磁性元素を含む系、 $\text{SnO-Nb}_2\text{O}_5$ 原料系、 SnO-GeO_2 原料系における物質探索を行った。出発原料である SnO と他の金属酸化物を所定のモル比で秤量・混合した後、ペレット成型した試料を電磁界集中型のマイクロ波照射装置に設置した。装置のアプリケーション内は雰囲気制御を行い、マイクロ波出力 150 - 450 W、最高温度 400 - 800 °C の条件で実験を行った。

合成試料のキャラクタリゼーションには、研究室既設の X 線回折装置、熱分析装置、および学科所有の走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、X 線光電子分光装置を用いた。

4. 研究成果

(1) SnO-GeO_2 原料系における物質探索

SnO は PbO と同様に極性が大きく、ガラスの無秩序構造を維持したままガラス中に導入することが可能である。 GeO_2 ガラスにおいて、 Sn^{2+} は GeO_4 四面体と GeO_4 四面体の間に配位することができるため、ガラス中に安定に存在する。しかし、この系には結晶相が存在すると報告されており、その結晶構造や物性など詳細は明らかとなっていない。そこで、 SnO-GeO_2 系における結晶相の合成や評価を目的として実験を行った。

① 新規 SnO-GeO_2 系酸化物のマイクロ波合成

既往の研究において、 $\text{SnO/GeO}_2 = 7/3$ より Sn-rich の組成で結晶相が生成すると報告されていることから、 SnO と GeO_2 の組成比を変化させて実験を行った。原料粉末 SnO と GeO_2 を所定の組成となるように秤量、混合し、混合粉末をペレット成型した。ペレットに出力 450 W、反応温度 600 °C の条件でマイクロ波を照射した。図 1 に XRD パターンを示す。図の XRD パターンから、 $\text{Sn/Ge} = 1.5$ では主相がガラス相であったが、 $\text{Sn/Ge} = 7/3$ 以上では結晶相が得られた。 $\text{Sn/Ge} = 7/3$ の試料について、ピークが既知物質に帰属されなかったことから、未知相が生成したと示唆された(これを [A] 相とする)。また、不純物として考えられる SnO_2 や Sn 、 SnO 、 GeO_2 を含まないことから、新規相は Sn^{2+} を含む複酸化物であ

ると推察される。XRD パターンについては、不純物ピークと一致しないピークをすべて [A] 相に帰属されるものとして表示してある。さらに、Sn/Ge = 4.0 の条件では [A] 相に加えて、Sn₆O₄(SiO₄) (PDF : 01-075-8357) とよく一致するピークが見られた。本系は Si を含まないこと、Si⁴⁺と Ge⁴⁺のイオン半径が近似していること (Si⁴⁺ : 26 pm, Ge⁴⁺ : 39 pm) から、このピークは Sn₆O₄(SiO₄) の Si サイトが Ge に置換した物質に帰属されると示唆される (この相を以下 [B] 相とする)。[B] 相も同様に、原料、Sn、SnO₂、[A] 相に帰属されないピークをすべて [B] 相として示した。

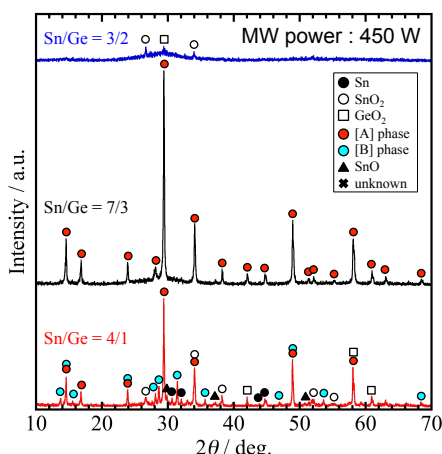


図 1 マイクロ波照射時の試料の温度プロファイル (SnO-GeO₂ : Sn/Ge = 3/2, 7/3, 4/1, マイクロ波出力 450 W)

試料は急速に加熱され、放冷している。そこで、昇温過程、冷却過程が生成物に及ぼす影響を調べた。

原料組成を SnO/GeO₂ = 7/3 のペレットを製作し、昇温速度を 50、100、200 °C/min と変化させてマイクロ波加熱を行った。このとき、マイクロ波出力を PID 制御し、温度条件を調整した。図 2 に XRD パターンを示す。

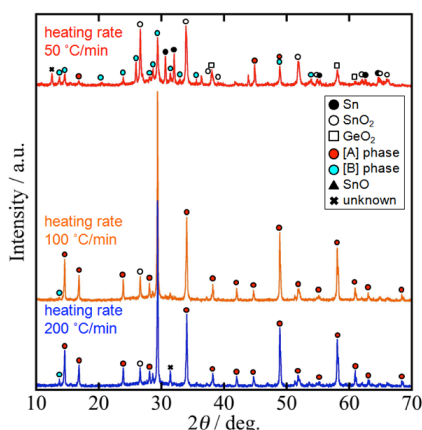


図 2 マイクロ波合成試料の XRD パターン (SnO-GeO₂ : Sn/Ge = 7/3 昇温速度 50 - 200 °C/min)

図 2 において、昇温速度 200 °C/min の条件では、[A] 相が主相であるが、昇温速度の

減少に伴い [B] 相のピーク強度が増加している様子が確認された。

一方、赤外加熱による昇温速度 100、200 °C の試料において、微量に [B] 相が生成している他は、SnO₂、Sn、GeO₂ のピークのみ見られ、外部急速加熱では、[A] 相は生成しないと示唆された。したがって、[A] 相の生成にはマイクロ波プロセッシングの急速加熱以外の効果が寄与していると推察される。

② ガラス相、[A] 相、[B] 相の生成メカニズム

SnO ガラスの生成方法は原料を 900 °C 以上 (GeO₂ の融点近傍の温度) で融解させてから、急冷する方法が一般的である。さらに Sn²⁺ の酸化を防ぐため、SnC₂O₄ を使用する。

ガラス相および [A] 相の生成メカニズムについて、ガラス相に結晶相が覆われていることから、結晶核が生成し、結晶粒が粒成長していると推察され、原料が一度完全に融解している可能性が高いと推察した。この系におけるマイクロ波の効果として、SnO に急激にマイクロ波のエネルギーが注入されることで、SnO が融解すると推察した。一度全体が融解し、原料組成が Sn/Ge = 3/2 より僅かに Sn-rich になると、過飽和となり [A] 相の結晶核が生成するものと推察される。マイクロ波照射後の試料がペレットの形状を保った焼結体ではなく、丸みを帯びた形状をしていることから、試料が溶融している可能性が示唆される。

SnO の融点について、TG-DTA で熱分析を行ったところ、SnO が融解するよりも先に不均化するため、正確な融点については不明だが、既往の SnO-GeO₂ ガラスの生成温度を考慮すると原料が融解している可能性は十分に考えられる。

また、外部急速加熱で [A] 相が生成できない理由について、外部加熱では試料が設定値まで加熱されていない、あるいは SnO の不均化が融解よりも先におこるためだと推察した。前項で、溶融した原料に対して Sn/Ge が一定値より Sn-rich だと過飽和状態となり、[A] 相の結晶核が発生し、粒成長する可能性を述べた。[B] 相については、急速外部加熱、マイクロ波加熱、どちらの合成法でも生成していたことから、[B] 相の生成には 2 通りの反応経路が考えられる。すなわち、SnO と GeO₂ から固相反応によって直接生成する反応と、生成した [A] 相が [B] 相に変化する反応である。ここで、徐冷速度を PID 制御によって徐冷速度を減少させた実験において、徐冷速度 150 °C/min の試料で主生成物が [A] 相であるのに対し、徐冷速度を減少させると、[B] 相の生成率が増加する傾向が見られたことから、[A] 相を加熱し続けることで、[B] 相が生成すると推察される。

また、急速外部加熱の実験では、生成量は僅かであったが [B] 相が生成していた。したがって、SnO と GeO₂ の固相反応によって [B] 相が生成すると考えられるが、この反応は反

応速度が遅く、SnOがGeO₂と反応する前にSnOが不均化すると思われる。

原料組成 Sn/Ge と合成時のマイクロ波出力を変化させた実験において、マイクロ波出力 150 W の条件では、試料が急速昇温した後で、昇温速度が緩やかになった後も加熱を続けた。その結果、[A]相が[B]相に変化したため、マイクロ波出力 300 W で合成した試料よりも、[B]相の生成率が高くなったのではないかと考えられる。

(2) Sn₂TiO₄ の合成および合成メカニズム

① 昇温速度・保持時間の影響

最高到達温度の検討を行った。ペレットに成型した試料にマイクロ波を照射し、試料が所定の温度に到達したところでマイクロ波出力を落とし、保持時間を 0 s とした。図 3 に最高温度 450 - 900 °C としたときの生成物の XRD パターンを示す。

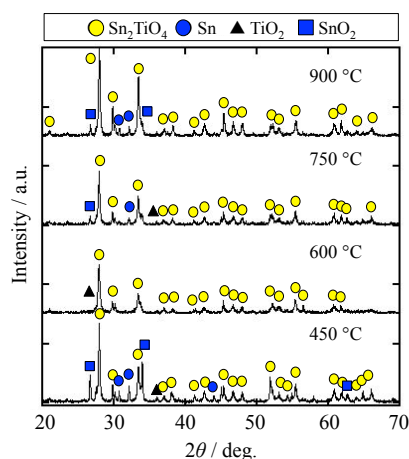


図 3 最高温度 450 - 900 °C、保持時間 0 s 各試料の XRD パターン

図 3 において、すべての試料に Sn₂TiO₄ のピークが確認できた。Sn、SnO、TiO₂ といった不純物ピークに着目すると、450 °C のとき不純物ピークの相対強度が最も大きく、600 °C で最も小さい。また 600 °C 以上では最高温度の上昇に伴い、不純物ピークの相対強度が増大した。以上の結果から、600 °C では反応が完全に進行し、ほぼ単一相が得られたが、600 °C より高温になると試料が分解したと推察される。一方、450 °C では Sn₂TiO₄ の合成反応が十分に進行せず、原料である SnO の一部が Sn、SnO₂ に不均化した。したがって最高温度 600 °C を最適条件とした。

次に最高温度を 600 °C とし、保持時間の検討を行った。図 4 に各試料の XRD パターンを示す。図 4 においてすべての試料で Sn₂TiO₄ のピークが確認できた。また保持時間の増加に伴い、不純物ピークの相対強度がわずかに大きくなっていった。保持時間 10 s 以上の試料の Sn、SnO₂、TiO₂ といった不純物は、高温保持により Sn₂TiO₄ が分解し生じたものと推察される。したがって保持時間なしが最適条件である。また、保持時間なしの試料で最も

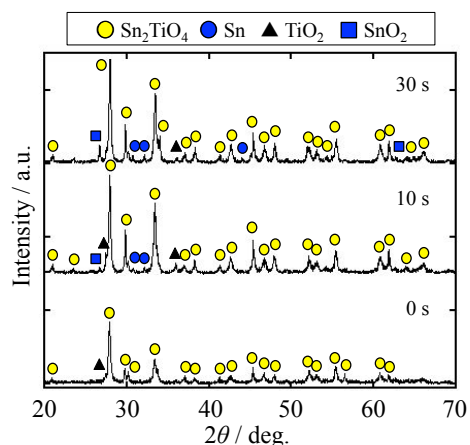


図 4 最高温度 600 °C、保持時間 0 - 30 s 各試料の XRD パターン

単一相に近い生成物が得られたことから、Sn₂TiO₄ 生成反応において昇温過程が生成物の組成に影響を及ぼすと示唆される。

次に昇温速度の影響を検討すべく、最高温度 600 °C、保持時間なし、昇温速度 50 - 400 °C / min の条件でマイクロ波照射を行った。図 5、図 6 に各試料の温度プロファイルおよび XRD パターンを示す。

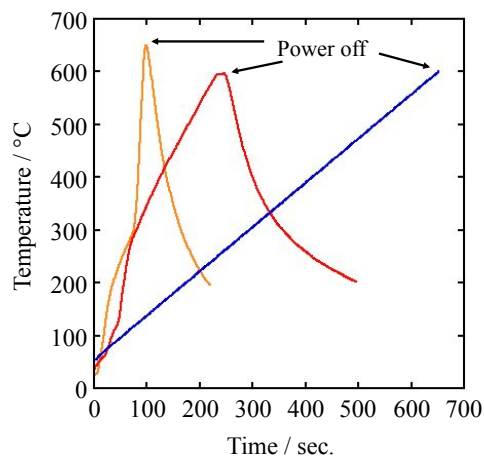


図 5 最高温度 600 °C、保持時間なし、各試料の温度プロファイル

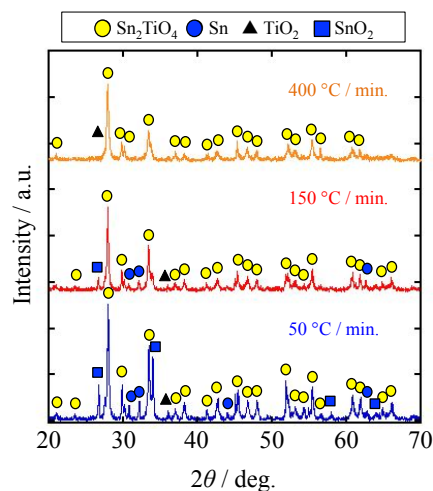


図 6 最高温度 600 °C、保持時間なし、昇温速度 50 - 400 °C / min 各試料の XRD パターン

図 6 において全ての試料で Sn_2TiO_4 のピークが確認できた。また昇温速度が低下に伴い不純物ピークが増大していた。したがって、昇温速度が速い方が Sn_2TiO_4 の生成反応が十分に進行し、高純度の生成物が得られる。

以上の結果から、 Sn_2TiO_4 は 600°C 以上あるいは長時間の高温保持により分解するものと推察される。従って、最高温度は 600°C 程度、保持時間なしが最適条件である。

また Sn_2TiO_4 の生成反応に関して、保持時間なしの試料で最高純度の試料が得られたことから、昇温過程で Sn_2TiO_4 が合成していると推察される。

②通常加熱との比較

次に不均化反応の速度およびマイクロ波効果を検討する目的で TGA Q5000IR を用いて試料の急速加熱を行った。試料は $\text{SnO} : \text{TiO}_2 = 2 : 1$ で秤量、混合、成型した後、ペレットを適当な大きさに砕いたものを用いた。図 7 に昇温速度 $50 - 400^\circ\text{C} / \text{min}$ の条件で行った XRD パターンを示す。

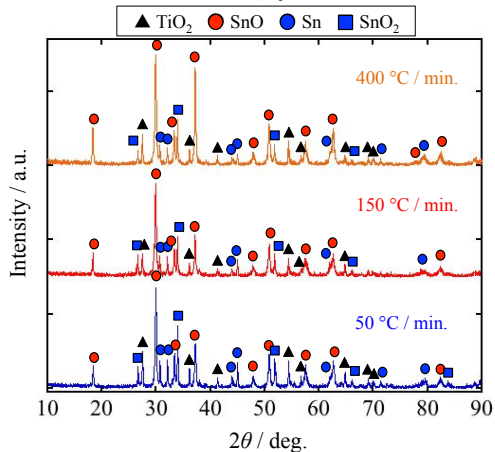


図 7 昇温速度 $50 - 400^\circ\text{C}$ 試料の XRD パターン

図 7 のいずれの試料においても Sn_2TiO_4 は生成しておらず、 SnO 、 Sn 、 SnO_2 、 TiO_2 のピークのみが見られた。また、昇温速度が速くなるにつれ、 SnO の相対強度が増大していた。

以上の結果より、 SnO の不均化反応は非常に穏やかに進行すると示唆される。したがって急速昇温による短時間の加熱であれば、 SnO はほとんど不均化せず、試料中に Sn^{2+} のまま存在する。また急速昇温により Sn_2TiO_4 は合成されなかったことから、 Sn_2TiO_4 生成にはマイクロ波の効果が寄与していると推察される。

③反応機構の考察

SnO-TiO_2 原料系にマイクロ波を照射すると SnO が選択的に加熱され、熱的に非平衡な反応場を形成する。すると SnO から TiO_2 に一方方向の固相拡散が起きる。このとき、昇温速度が速ければ、2 成分間の温度勾配が大きくなり固相拡散が促進され、 Sn_2TiO_4 の反応が進行

する(図 8)。一方、昇温速度が遅ければ、 TiO_2 は熱伝導により加熱されるため、2 成分間の温度勾配が小さくなり、 Sn_2TiO_4 生成の反応速度は低くなると推察される(図 9)。

また、このとき SnO の不均化反応も同時に起こる。昇温速度が速ければ、 SnO は不均化する前に TiO_2 と反応する。しかし、昇温速度が小さい場合には SnO は TiO_2 と反応せず不均化し、生成物中の不純物は多くなる。

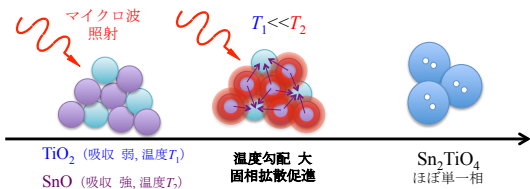


図 8 マイクロ波により急速昇温した場合の反応機構

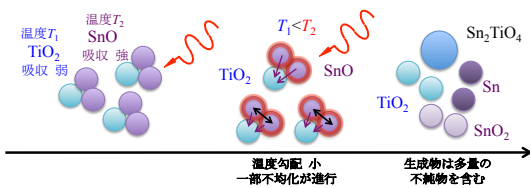


図 9 昇温速度が低い場合の反応機構

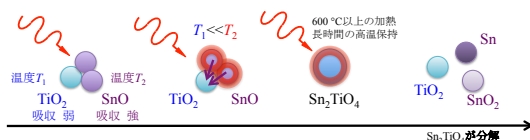


図 10 長時間あるいは高温加熱による分解

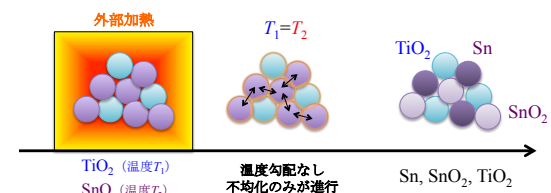


図 11 通常加熱の模式図

生成した Sn_2TiO_4 の安定性についてであるが、長時間の高温保持により分解すると考えられる。図 10 に模式図を示す。

また、図 11 に外部加熱の模式図を示す。外部加熱では SnO 、 TiO_2 が同時に加熱されるので、2 成分間の温度勾配がほぼない推測される。そのため、2 成分間で固相拡散が起きず、 Sn_2TiO_4 は生成されなかった。結果、不均化反応のみが起こり Sn 、 SnO_2 、 TiO_2 が生成した。

(4)まとめ

本研究課題の推進により、2 価のスズを含む新物質の創製に成功した。特に、 SnO-GeO_2 系において、マイクロ波照射により 2 相の新規相の合成に成功した。選択加熱下における一方方向拡散の積極的利用により上記新規相が得られたと考えられる。また、通常加熱による比較実験を通じた一連の研究から、2 価のスズ酸化物の不均化を抑制するための急

速加熱、およびマイクロ波吸収の強い SnO とマイクロ波を吸収しない材料の組み合わせによって生じる非平衡反応場・一方向拡散が、Sn²⁺含有新規物質創製に重要な因子であることを明らかにできた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

①滝澤博胤、マイクロ波・ミリ波照射による新しい材料プロセッシング、セラミックス、査読有、49 巻、2014 年、pp. 101-105

②H. Takizawa, N. Sato, J. Fukushima and Y. Hayashi, SYNTHESIS OF DIVALENT Sn COMPOUNDS UNDER MICROWAVE NON-EQUILIBRIUM REACTION FIELD, *Ceramic Transaction*, 査読有, Vol. 249, 2014, pp. 321-328

③Y. Wada and H. Takizawa, New Scope to Microwave Special Effects on Chemical Reactions - Fundamental and Application -, *Proceedings of the 2nd Global Congress on Microwave Energy Applications*, 2013, pp. 26-40

④滝澤博胤、電磁波エネルギーを利用した新しい無機材料プロセッシング、石油学会 ペトロテック、36 巻(2)、2013 年、pp. 710-714

[学会発表] (計 7 件)

①佐藤希、林大和、福島潤、滝澤博胤、マイクロ波プロセッシングによる SnO-GeO₂ 新規相の合成、日本電磁波エネルギー応用学会、2014 年 11 月 17 日、高知会館、高知市

②H. Takizawa, N. Sato, J. Fukushima, Y. Hayashi, Role of Microwave Selective Heating on the Solid-State Synthesis of Divalent Sn Compounds, International Symposium on Eco-materials Processing and Design(招待講演), 2014 年 1 月 12 日~2014 年 1 月 15 日, Hanoi, Vietnam.

③H. Takizawa, N. Sato, J. Fukushima, Y. Hayashi, Synthesis of divalent Sn compounds under microwave non-equilibrium reaction field, Materials Science and Technology 2013 Conference and Exhibition, 2013 年 10 月 27 日~2013 年 10 月 31 日, Hanoi, Vietnam.

④N. Sato, Y. Hayashi, J. Fukushima and H. Takizawa, Study of the synthetic conditions of the Sn²⁺-containing mixed oxide Sn₂TiO₄ by microwave energy, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013 年 9 月 28 日~2013 年 9 月 30 日、東北大学、仙台市

他 3 件

[図書] (計 1 件)

①堀越智、篠原真毅、滝澤博胤、福島潤、マイクロ波化学、三共出版、2013 年

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

滝澤 博胤 (TAKIZAWA, HIROTSUGU)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90226960

(2) 研究分担者

林 大和 (HAYASHI, YAMATO)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60396455

(3) 連携研究者

なし
研究者番号：