

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18350104

研究課題名（和文） マイクロ波加熱法による機能性無機材料の合成反応の探索

研究課題名（英文）

Development of Synthetic Reactions for Functional Inorganic Materials by Microwave Heating

研究代表者

氏 名：佐藤 峰夫（SATO MINEO）

所 属：新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：30149984

研究成果の概要：

省エネルギー型の加熱方法であるマイクロ波加熱法を適用して、機能性無機材料としてリチウムイオン電池用正極材料、蛍光体、光触媒の効率的合成方法を検討した。その結果、正極材料では従来法に比べて格段にエネルギー消費が少ない方法で従来法と同等の性能を有する材料を合成することができた。また、蛍光体の合成に適用したところ、通常の高温固相合成法では実現できなかった高輝度の長残光蛍光体を合成することができた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2007 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	10,600,000	3,180,000	13,780,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：無機材料、マイクロ波、蛍光体、正極材料

1. 研究開始当初の背景

マイクロ波加熱による物質の合成・反応は、加熱に要する時間が短い、熱効率が低い、温度制御が容易、均一加熱といった特徴がある。溶液系の合成反応に比べて、機能性無機材料などの固相系へのマイクロ波加熱の適用例は圧倒的に少ない。無機材料の合成は、現在では種々の方法が考案されているが、一般的には高温電気炉加熱によるエネルギー多消費型の合成反応の典型であり、省エネルギー型プロセスであるマイクロ波加熱の重要性がますます高まっている。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目標は、「固相が関与する無機合成反応全般に適用できないか？」であるが、具体的には次の通りである。マイクロ波を吸収しにくい原料に対してマイクロ波加熱法を適用できないか？、生成物の形態を制御できないか？、マイクロ波加熱特有の反応を見出せないか？、マイクロ波加熱独自により付与された物性が見出せないか？、高温下での誘電特性の評価（新しいプローブの開発）である。本研究で目的としているマイクロ波加熱によるセラミックス合成指針の確立が達成できれば、セラミ

ックスの分野で汎用的に行われている電気炉高温加熱合成法の多くがマイクロ波加熱による省エネルギー型プロセスに置き換えられる可能性があり、エネルギー・環境問題の解決に大きく貢献することになるであろう。

3. 研究の方法

研究の進め方の概略は次のとおりであるが、初年度はマイクロ波加熱装置と原料物性評価に必要な高温プローブの開発を重点的に行う。システムの全体像と実験計画を以下に示す。

開放端同軸プローブの開発

1200 まで使用可能、高融点金属使用、雰囲気制御可能なプローブを開発する

各種原料の誘電特性測定

マイクロ波合成の可能な系の探索、ネットワークアナライザ使用、室温から高温域まで測定を行う。

マイクロ波加熱

マイクロ波合成の可能な系の探索、マイクロ波を集中可能な炉使用、マイクロ波出力調整機能付、温度プロフィールの観察を行う。

機能材料の特性評価

下記のような物性測定を行う。

XRD 測定、蛍光強度・スペクトル測定、イオン伝導度測定、充放電特性測定

4. 研究成果

現在、リチウムイオン二次電池の正極材料には LiCoO_2 や LiNiO_2 などが主に用いられているが、今後の電池の大型化、量産化に耐える材料の開発が求められている。鉄系化合物は環境負荷が小さく、資源的に豊富なことから、その有力候補に挙げられている。中でも olivine 構造を持つ LiFePO_4 は理論容量が 170 mAh/g と比較的高いことから注目されている。マイクロ波加熱では対象物に直接エネルギーが付与されるため、急速加熱と高い熱効率が得られるという大きな特徴がある。本研究では、省エネルギー、時間短縮、低コスト化が期待できるこの技術を LiFePO_4 の合成に適用した。合成には家庭用電子レンジ (2.45GHz、高周波出力 500W) を用い、試料の温度測定と温度制御を行った。仮焼成時および合成時は鉄の酸化を防ぐため、試料を石英製反応管に入れ、アルゴンガスを流した。得られた試料は XRD 測定、充放電特性測定、SEM 観察等を行った。 LiFePO_4 原料の誘電特性を測定したところ、鉄源である FeO と $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Fe}$ を比較した場合、誘電損失率 $\tan \delta$ の大きい FeO がマイクロ波合成に適していることがわかった。 FeO 、 Li_2CO_3 および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の所定割合の混合物を電子レンジで 1 分間加熱を行い、仮焼成 (熱分解) を行った。得られた分解物をメノウ乳鉢ですりつぶした後、その 1.5g

を圧縮成型して、電子レンジで加熱合成を行った。600 と 700 に温度制御場合、比較的よく温度制御されていることがわかった。加熱時間は 15min である。得られた試料の XRD 測定を行ったところ、700 加熱で LiFePO_4 の単一相が生成していることがわかった。

$\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 系蛍光体をマイクロ波加熱法により合成した。この蛍光体は紫外線照射により強い緑色の蛍光を発生し、プラズマディスプレイへの応用が期待されている。また、その合成方法によっては、残光特性 (紫外線照射を止めた後も発光を続ける現象) を発現することが知られている。マイクロ波加熱法により合成した試料では、通常の電気炉加熱法で作成した場合に比べ、発光強度は約 1.3 倍を示した。マイクロ波加熱後の蛍光体中の Mn の分布を EPMA により分析した結果、電気炉加熱の場合に比べ均一性が格段に良好であった。マイクロ波加熱の場合は、原料成分の内 SnO_2 がマイクロ波により選択的に加熱されて反応が進行するが、生成した Mg_2SnO_4 はマイクロ波を吸収しないことがこれまでの研究で明らかになっているが、その中に分散された Mn イオンがマイクロ波のエネルギーを直接受けて、Mn の拡散が促進された結果であると予想された。また、マイクロ波加熱法により合成した $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体は、X 線回折測定の結果では電気炉加熱の場合とほとんど差異は見られず、また、紫外線を照射したときの発光強度は大きいにもかかわらず、残光特性をほとんど示さなかった。その要因としては結晶中の歪や欠陥が考えられた。マイクロ波加熱法では欠陥の少ないきれいな結晶ができるため残光の発現要因となる電子トラップを形成しないことや、逆に、急速冷却により多量の欠陥が生じて発光中心に捕らえられた電子を消費してしまうことが考えられた。これについては今後明らかにしてゆかなければならない。以上の結果より、蛍光体をマイクロ波加熱法で合成することにより、発光強度の増大が期待できること、および、残光特性を制御できることが明らかとなった。

マイクロ波加熱法の特性を調査するために、長残光蛍光体である Mg_2SnO_4 に着目した。長残光蛍光体 Mg_2SnO_4 は白色の母体発光を示すことが知られている。そしてその Mg_2SnO_4 に Mn^{2+} を賦活すると、非常に輝度の高い緑色の発光を示すことが知られている。出発原料にはマイクロ波吸収効率の非常に優れている SnO_2 を用いた。 $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$ を、シングルモードマイクロ波加熱装置を用いて合成時間を 10, 20, 30min と変化させ合成することで、マイクロ波加熱法における発光中心 (Mn^{2+}) の拡散について調査した。比較用の試料として電気炉でも N_2 中 1300 °C、3h で焼成した。EPMA によりそれぞれの試料について、 Mn^{2+} マップ

ングを行った結果、マイクロ波加熱法で合成した試料は電気炉で合成した試料に比べ Mn^{2+} の拡散が促進されていた。またマイクロ波加熱において合成時間を長くすると Mn^{2+} の拡散がさらに促進されていることが確認された。 Mn^{2+} の拡散が促進されることで濃度消光によるエネルギーロスが軽減されるので蛍光強度が大きくなることが確認できた。また、 $Mg_2SnO_4:Mn^{2+}$ の蛍光特性、残光特性の更なる改善を目的として原料中のSnの組成比を本来の SnO_2 の化学量論比を100%として、110%、100%、90%の割合で混合した原料混合物を、マイクロ波加熱、電気炉加熱でそれぞれ焼成した。それらの蛍光特性、残光特性を測定し、比較するとマイクロ波加熱で合成した SnO_2 110%の試料では電気炉加熱で合成したものに比べ44%の蛍光強度の増加が見られた。また SnO_2 90%のマイクロ波加熱で合成した試料では従来のマイクロ波加熱法で合成した $Mg_2SnO_4:Mn^{2+}$ に比べ残光特性の向上が確認できた。

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 10 件)

- (1) Synthesis of blue phosphor, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$, from the flash creation method derived nanopowder, A. Watanabe, T. Fukui, Y. Ito, M. Hosoume, S. Shirakura, S. Kawada, K. Toda, K. Uematsu and M. Sato, *ITE Letters*, 8(1), 38-41 (2007).
- (2) Electrochemical performance of Al-doped $LiMn_2O_4$ prepared by different method in solid-state reaction, T. Kakuda, K. Uematsu, K. Toda, and M. Sato, *J. Power Sources*, 16, 499-503 (2007).
- (3) Solid chemical reaction by microwave heating for the synthesis of $LiFePO_4$ cathode material, K. Uematsu, A. Ochiai, K. Toda and M. Sato, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 115, 450-454(2007).
- (4) Phase Transition of Ln_2IrO_7 ($Ln=Pr,Nd,Sm,Eu$) and its Low-Temperature Structure, H. Nishimine, Y. Doi, Y. Hinatsu and M. Sato, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 115, 577-581(2007).
- (5) Reinvestigation of layered poly[aquasodium(I) [aquasamarium(III)]-di- μ -aqua- μ_3 -pyridine-2,6-dicarboxylato- μ_2 -pyridine-2,6-dicarboxylato] trihydrate], K. Ikarashi, Zhu Taoyun, K. Uematsu, K. Toda and M.

Sato, *Acta Crystallogr. Sec. E*, 63, m2203-m2204(2007).

- (6) One-Dimensional Channels Constructed from Hydrogen Bonding Networks among 4,4'-Bipyridine Units and Water molecules Available for Accommodation of Polyoxomolybdate Clusters, H. Kobayashi, K. Ikarashi, K. Uematsu, K. Toda, H. Okawa, Zhu Taoyun and M. Sato, *Inorg. Chim. Acta*, 362 238-242(2009).
- (7) One-dimensional coordination polymers of praseodymium(III)-vanadium(V) complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid, T. Zhu, K. Murokawa, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, H. Okawa, and M. Sato, *Polyhedron*, in press.
- (8) Synthesis of $FePO_4$ cathode material for lithium ion batteries by a sonochemical method, Hirokazu Okawa, Junpei Yabuki, Youhei Kawamura, Ichiro Arise, Mineo Sato, *Mat. Res. Bull.*, 43(5), 1203-1208(2008)
- (9) Structure and Luminescence of Sodium and Lanthanide(III) Coordination Polymers with Pyridine-2,6-dicarboxylic acid, T. Zhu, K. Ikarashi, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda, H. Okawa, and M. Sato, *Inorg. Chim. Acta*, in press.
- (10) Luminescent Properties of Two Kinds of Newly Synthesized Metal Organic Frameworks(MOFs) Containing Trivalent Europium and Terbium, T. Zhu, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, and M. Sato, *Electrochem. Soc. Trans.*, in press.

[学会発表](計 30 件)

- (1) シングルモードマイクロ波加熱法による Mg_2SnO_4 長残光蛍光体の合成、Synthesis of long persistence phosphor Mg_2SnO_4 by single mode microwave heating method、長谷川由・上松和義・戸田健司・佐藤峰夫、日本セラミックス協会 2008 年 年会 (長岡技術科学大学) 2008 年 3 月 20 日、口頭発表[1119].

など

[その他]

ホームページ等

<http://mukiken.eng.niigata-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 峰夫 (SATO MINEO)
所属 新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号 : 30149984

(2) 研究分担者

上松 和義 (UEMATSU KAZUYOSHI)
所属 新潟大学・工学部・技術専門職員
研究者番号 : 20377146

(3) 研究分担者

戸田 健司 (TODA KENJI)
所属 新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号 : 20293201