

13) ナノサイズ BaTiO₃ 粉末のマイクロ波水熱合成

勝木宏昭

TiO₂とBa(OH)₂を原料として半連続式マイクロ波加熱反応により、ナノサイズの立方晶 BaTiO₃の合成を90°Cで試みた。30-50nmの微粒子が90°C-5分の反応で合成でき、15分では原料のTiO₂がBaTiO₃へほぼ100%転換された。90°C-5分のマイクロ波加熱反応中に消費した電気的エネルギーは118kJであり、乾燥機による外部加熱方式の場合(90°C-5分)に比べて約1/7であった。マイクロ波を加熱源として活用することにより省エネルギー的にナノサイズのBaTiO₃を合成できることがわかった。

1. はじめに

BaTiO₃は誘電体材料として利用されているが誘電特性向上や低温度焼結化のために、水熱反応によるナノサイズのBaTiO₃の合成が広範囲に行われている^{1,2)}。我々はこれまで、密閉系のマイクロ波反応装置を用いて、20-72nmの立方晶BaTiO₃(以下c-BTとする)を90°Cで合成できることを報告してきた^{3,4)}。しかし、マイクロ波加熱により多量にナノサイズc-BTを合成するには100°Cの大気圧下で連続的合成システムを確立する必要がある。

本調査研究では、半連続式の開放型マイクロ波反応装置を用いて、TiO₂とBa(OH)₂からのナノサイズのc-BT合成を試み、エネルギー消費についても検討を行った。

2. 実験方法

原料には8.2693gのTiO₂(石原産業製、ST01型、アナターゼ)、17.8935gのBa(OH)₂(和光純薬、特級)と195mlの純水を用いた。c-BTの合成は図1に示す既報の装置(シングルモード、2.45GHz、1kW)を用いた⁵⁾。ガラス製の反応容器の容積は450mlであり、内側にテフロン膜を薄くコートした。温度は熱電対で制御し、原料混合物は250rpmで連続的に攪拌した。合成後は図1の取り出し口から生成物を取り出した。マイクロ波出力をパワーモニターで制御しV-I特性から消費電力を算出した。消費電力を評価するために上記の原料組成物をプラスチックに入れて、乾燥機による外部加熱方式でc-BTを合成した。

合成後は生成物を遠心分離器で十分に洗浄し、XRD測定とTEMによる結晶の同定と形態観察を行った。TiO₂のc-BTへの転換率はTiO₂(101)とc-BT(110)のXRD回折強度から算出した。

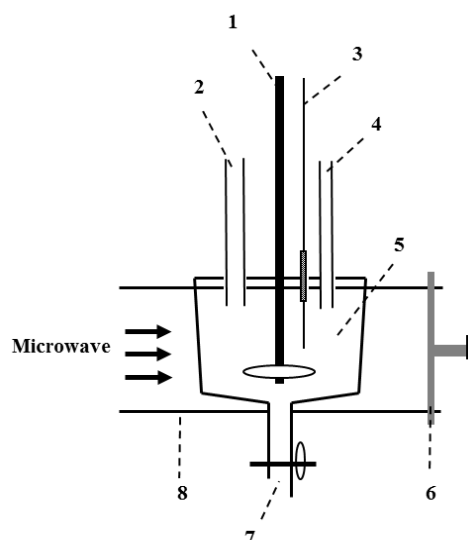
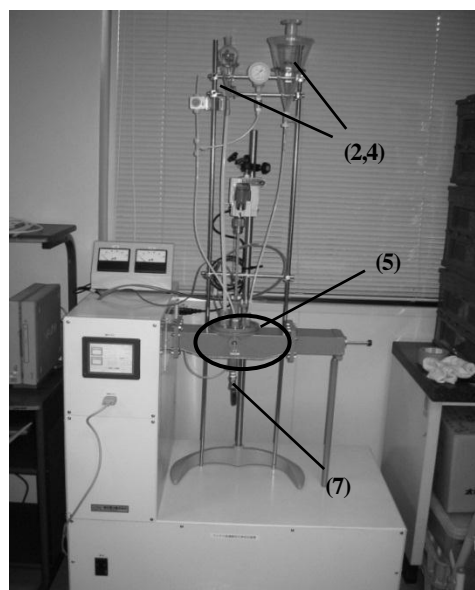


図1 半連続式マイクロ波加熱装置

(1)攪拌棒, (2)原料投入口, (3)熱電対, (4)水供給口, (5)反応容器, (6)マイクロ波反射板, (7)生成物取り出し口, (8)導波管。

3. 結果と考察

図2に90°Cで5, 15, 30, 60分間マイクロ波処理した後の生成物のXRD図を示す。また、図3には5, 15分のXRDの拡大図を示す。5分までは微量の未反応のTiO₂、

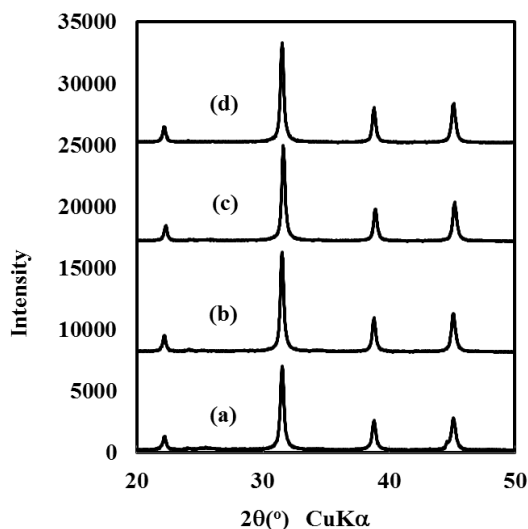


図2 90°Cのマイクロ波加熱で生成したc-BTのXRD.
(a) 5, (b) 15, (c) 30, (d) 60 min.

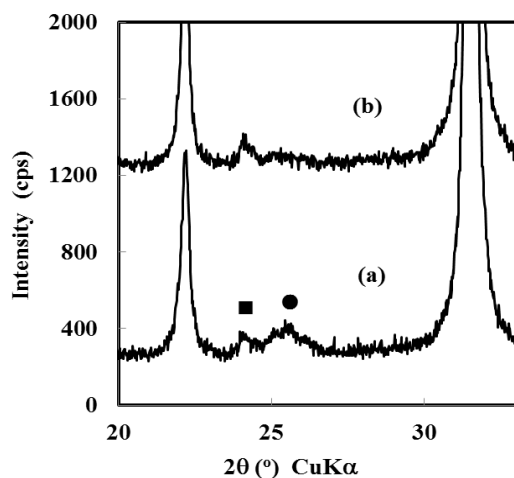


図3 図2(a)と(b)の拡大XRD図

Ba(OH)₂と空気中のCO₂による未水溶性のBaCO₃が確認されたが、15分以降ではTiO₂は確認されなかった。TiO₂のc-BTへの転換率は5分で97.6%、15分ではほぼ100%となった。この様にマイクロ波の電磁場下では非常に短時間内にc-BTが生成することがわかった。無攪拌の場合の転換率は15分で62-65%であり、固-液体反応ではマイクロ波と攪拌の効果は重要であることがわかった。

図4に90°Cで5, 15, 30, 60分間マイクロ波処理した後のc-BTの形態を示す。5分の反応では図4(a)中の大きなc-BT粒子の近くに未反応のTiO₂超微粒子が存在した。15分以降はこの超微粒子は認められず単分散化した30-50nmのc-BTが得られた。図3と4の結果から、半連続式のマイクロ波反応装置では90°Cで約15分の反応で単分散状のナノサイズc-BTが約100%の収率で得られることがわかった。

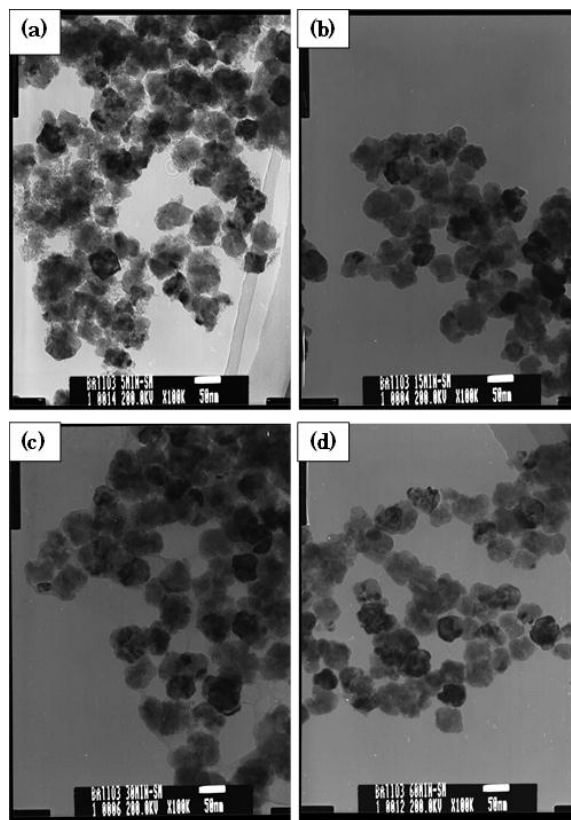


図4 90°Cのマイクロ波加熱で生成したc-BTの形態
(a) 5, (b) 15, (c) 30, (d) 60 min.

マイクロ波水熱合成は反応到達温度への時間が速く、反応を著しく加速するために、省エネルギー的手法として期待されている。しかしながらエネルギー消費を考察した研究事例はない。ここでは、マイクロ波加熱法と通常の外部加熱法によるc-BTの合成を90°Cで試みた。図5にマイクロ波照射下でのマイクロ波出力の変化を90°Cで400秒間調べた結果を示す。20°Cから90°Cまでは1kWの供給エネルギーで直線状に加熱され昇温速度は0.54°C/秒であった。90°Cに到達した後は65-115Wのエネルギー

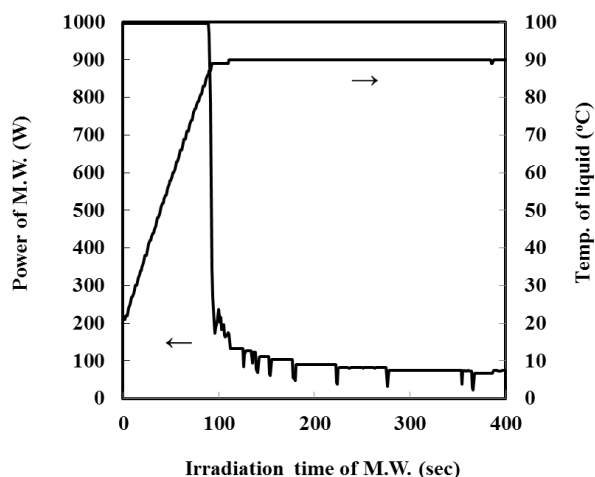


図5 マイクロ波照射時の出力と温度変化

で反応が進行した。20°Cから90°Cまでの消費エネルギーは89kJ (89kWxsec)で、90°C-5分間では29kJであり、全消費エネルギーは118kJであった。比較として乾燥機の外部加熱方法で同様の合成を行い消費電力計で調べた。20°Cから90°Cまでは5.6°C/分で加熱され、90°Cで5分間加熱した。昇温時には648kJ、90°C-5分の反応では144kJのエネルギー消費であり、全消費エネルギーは792kJとなった。このことからマイクロ波加熱法の方が外部加熱法に比べて、約1/7の低エネルギーであることがわかった。この様にマイクロ波を活用することにより100°C以下の大気圧下で省エネルギー的プロセスによってナノサイズのc-BTを効率よく合成できることがわかった。

4. まとめ

本調査研究では、c-BTの多量、迅速合成を目的として半連続式マイクロ波加熱装置を用いてTiO₂とBa(OH)₂水溶液を90°Cで処理し、生成条件と粒子特性を検討した。XRDとTEMの結果から、30-50nmのナノサイズc-BT粒子が90°C-15分の反応で得られ、TiO₂のc-BTへの転換率は100%に達した。エネルギー消費量の検証からマイクロ波加熱法は、期待されるように低エネルギー合成方法であることがわかった。

謝辞

本研究を行うに当たり、当センターファインセラミックス

部特別研究員の古田祥知子氏から多くの助言をいただいた。ここに、厚く感謝いたします。

参考文献

- 1) B.Li.X.Wang, Mater. Chem., Phys., 78, 292-298 (2002).
- 2) R. Motoba, J. Ceram. Soc. of Japan, 117, 388-391(2009).
- 3) S. Komarneni, H. Katsuki, Ceramics International, 36, 1165-1169 (2010).
- 4) H. Katsuki, S. Komarneni, J. Ceram. Soc. of Japan, 119, 525-527 (2011).
- 5) 古田祥知子, 平成16年度佐賀県窯業技術センター業務報告書, 93-103.