

機関番号：63902
 研究種目：特定領域研究
 研究期間：2006～2010
 課題番号：18070004
 研究課題名（和文）マイクロ波選択加熱を使った非平衡動的過程の In-Situ 計測実験研究
 研究課題名（英文）In-Situ Experimental Studies on Non-equilibrium Dynamic Process under Microwave Irradiations
 研究代表者
 佐藤 元泰（SATO MOTOYASU）
 核融合科学研究所・ヘリカル研究部・教授
 研究者番号：60115855

研究成果の概要（和文）：

マイクロ波帯の電磁界エネルギーが物質中で変換される過程を基礎学理に基づいて研究。マイクロ波の電磁界が、物質中の電子に運動エネルギーを与え、非衝突過程によって累積し、活性化エネルギーの付与、構造相転移の発生という現象を生み出す。

①マイクロ波帯は、熱に緩和する前に、活性化エネルギーを供給することを実験的に証明した。
 ②マイクロ波加熱では、単色で位相がそろった電磁波を使うため、物質の電子およびイオンに集団（コレクティブ）運動が励起され、ボルツマン分布からの揺らぎを伴う速度空間における非平衡が発生する。
 ③また、融点より200～400℃低い温度で、ミクロンオーダーの単結晶を、乱雑な方位で連続した10～50ナノの微細多結晶構造に分解する現象を見出した。公募研究によって、これらの結果を補強する実験的研究が行われた。即ち、マイクロ波照射下で物質の構造変化を In-Situ に観測するNMR法（内藤）、ラマン散乱によるボルツマン分布からの揺らぎの計測（芦田、和田）である。

研究成果の概要（英文）：

We have studied the energy transfer processes under microwave heating physically.

(1) The monochromatic single phases electromagnetic waves at microwave frequency range excite collective motions on the electrons and ions in the materials, (2) it supplies chemical activation energies to the materials directly without thermal energy, and (3) the single crystal of ferroic metal oxides are converted to multi-crystal structures consisting of 10[~]50 nano-meters with random axis. It has cleared qualitatively, first in the world, that electromagnetic fields alternating at GHz create the non-equilibrium distributions in velocity space for the electrons and ions in the molecules and crystals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	42,800,000	0	42,800,000
2007年度	23,400,000	0	23,400,000
2008年度	39,500,000	0	39,500,000
2009年度	7,200,000	0	7,200,000
2010年度	6,100,000	0	6,100,000
総計	119,000,000	0	119,000,000

研究分野：物質理工学

科研費の分科・細目：材料工学、応用物理・材料加工、表面物性

キーワード：マイクロ波加熱機構、誘電体・磁性体・金属粉体、非平衡、電磁波物性

1. 研究開始当初の背景

近年、粉体やクラスターなど、不均一な物質に、ギガヘルツ帯の強い電磁波を照射すると、在来の化学反応では得られない化合物や、

収率の低い化合物を選択的に合成できること、また、ガスや電気炉などによる焼結より 200～300℃低温で処決が進み、結晶構造の転移などの新しい物性現象が報告されている。現象

を物理的、基礎的な学理に基づき、実験的に解明し、その発現機構を説明する学理の構築を目指している。

2. 研究の目的

本計画研究では、このコヒーレントな長い波長の電磁波が媒質との相互作用によって、どのように変質し、化学的ポテンシャル、結晶相転移、熱振動に分配されていくかを、実験的に検証し、マイクロ波励起・非平衡物性現象を明らかにする

3. 研究の方法

(1)：不均一媒質中の電磁波伝搬の研究

電磁波という「場 (fields)」が、真空中での波長に比べて十分に細かい粉体やクラスターなどの不均一な媒体中で示す挙動を理論的、実験的に解析するものである。

① 誘電率、透磁率の実部と虚部というマクロなパラメーターを、ネットワークアナライザーを用いて計測し、粉体の成分、粒径、粒形状、温度に関するデータベースを作成する。

(A01 分担者：福島、A04 共同研究：永田)。

② 物質のメソスケールの不連続性によって、波長・波数がフーリエ分解され、波数が高次化するか、周波数が熱振動に向かって高くなってゆく周波数の高次化があるかを、電波暗室を使って、マイクロ波周波数帯の分光的手法で検証する実験を行う。

(2)：電磁波-物質へのエネルギー変換

マイクロ波の電磁界によって、物質の中の荷電粒子が単色で位相が揃った集団運動を起こす。この運動がその単色・同位相性を累積して、速度空間にボルツマン分布とは異なる歪み、即ち、速度空間型の非平衡を生じるプロセスと、熱フォノンとの衝突によってボルツマン型の熱平衡化下で昇温してゆくプロセスに分かれる。

本計画研究は、速度空間の非平衡現象、実空間の非平衡現象に分けて、実験的、理論的アプローチによって解明するものである。

(3)速度空間の非平衡現象の実験

① マイクロ波の電界、磁界の印加により発生する金属酸化物の還元反応速度を超高真空中で測定する。第2図に示すシングルモードキャビティ(周波数2, 45GHz, モード数TE₁₀₃)を製作し、定在波の電界最大または磁界最大の位置に試料を挿入し、マイクロ波を印加する。媒質と電界、磁界の相互作用を分離し、比較検証した。試料の大きさは、直径8mm, 高さ4mm以下とした。試料の挿入による電磁

界の擾乱は、無視できるほど小さいことを、市販の電磁波コード(JMAG)を使って検証した。マイクロ波により超音波が励起される現象、即ちマイクロ波帯の音響フォノンの素励起過程は、1960年代に詳しく研究されている。これらの一連の研究は、物質に不可逆な変化を生じさせない条件で、超音波の分散関係を測定するものであった。そのため、電磁波エネルギーの密度が

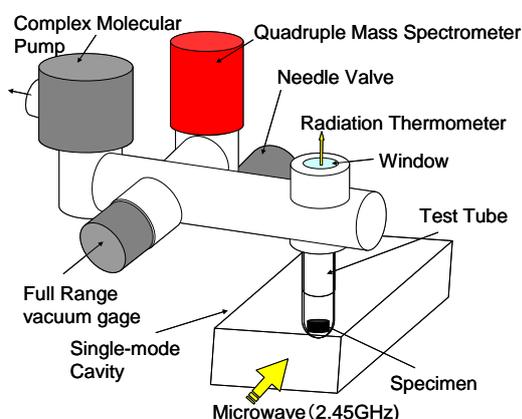
$1 \mu \text{W}/\text{mm}^2$ 程度の線形領域で行われた。この実験条件では、 100°K を超えると、熱フォノンが優位になり、無衝突過程によるコヒーレントな運動、すなわち超音波の励起は無視できるようになった。すなわち、 100°K 程度の物体からのプランク放射は、 $\sigma T^4 = 6 \mu \text{W}/\text{mm}^2 > 1 \mu \text{W}/\text{mm}^2$ (マイクロ波電力)となるので、エネルギーバランスからも、妥当な結論であった。同様に、 1000°K では、プランク放射は $\sigma T^4 = 60 \text{mW}/\text{mm}^2$ になる。この単純なエネルギーバランスから評価できることは、 1000°K において、コヒーレントな性質の素励起が、熱フォノンと同程度になるには、 $60 \text{mW}/\text{mm}^2$ 以上のマイクロ波エネルギー密度が必要である。

② このキャビティに試料を挿入し、マイクロ波を印加する。試料はマイクロ波を透過する溶融石英の一端閉管の中に置かれ、ターボ分子ポンプで排気を続ける。マイクロ波印加中に発生するアウトガス(気体分子)の圧力とマススペクトラムをそれぞれ、複合型真空計および四重極質量分析器で計測する。この実験は、分子粒領域の真空中で行われており、試料の表面付近の分圧と、計測点の分圧波の差違は小さい。従って、単位時間に発生するアウトガス量は、試料表面における反応速度に比例する。試料表面の温度を赤外線温度計で計測し、反応速度を縦軸、温度の逆数を横軸にしたアレニウスプロットをとる。直線の傾きが、熱によって供給される活性化エネルギーを表す。赤外線加熱、マイクロ波電界、磁界について比較する。

(4) 実空間の非平衡現象の実験

実空間における非平衡の条件では、マイクロ波によって励起された振動の殆どすべてが熱フォノンに緩和する。つまり、速度空間としては、ボルツマン型になっている。実空間において、物質のマイクロ波に対する応答特性が異なる2成分以上の分布があるときには、温度の不均一性が発生する。我々は、マイクロ波の磁界に対する透磁率の虚部が大きい4酸化鉄と虚部が小さい2酸化鉄粉末の混合物を使った実験を行なった。シングルモードキャビティ中の強いマイクロ波の電磁界照射に

より、被加熱物中に、数十マイクロンの微小領域に数百度という巨大な温度差が形成され、準安定的に持続することが認められた。この微視的な非平衡下、相間反応（フェイズミキシング）を発生させることが期待される。このような実空間における非平衡現象は、周囲への熱拡散と、虚部が大きい物質へのマイクロ波エネルギーの供給とのバランスで説明できる。局所的な発熱領域を半径 r の級であると仮定すると、その発熱量は球の体積に比例し、表面から周囲への熱拡散は表面積に事例する。有意な温度勾配を得るためには、発熱する部分の半径には、半径に最長値が存在する。我々の実験では、半径 $50\mu\text{m}$ 以上のホットスポットの発生と消滅を動画として捉えている。



第1図 マイクロ波による活性化エネルギー付与実験 In-Situ 測定系模式図

4. 研究の成果

(1) 速度空間の非平衡(マイクロ波非平衡化学反応/活性化エネルギーの授与の実証実験)

前項(2)の①、②に示す実験装置を使い、速度空間における非平衡現象の実験的再現した結果について記す。

還元分解による酸素の発生速度が酸素分圧に比例する関係

$$dn_{O_2}/dt = P_{O_2} \cdot f / RT_0 = k_0 \exp(-\Delta E/RT)$$

f は排ガス速度、 T_0 は室温、逆反応を無視し、反応の活性化エネルギー ΔE を、マイクロ波による還元酸素分圧 P_{O_2} の温度 T に関する依存性

$$\ln P_{O_2} \propto -\Delta E/RT$$

という関係を使って算出した。試料を含む系は、排気速度一定のターボ分子ポンプで吸引されているから、測定された酸素ガスの分圧は、還元反応の速度に比例している。反応速度を縦軸、温度の逆数を横軸にとつ

たグラフにおいて、その直線の傾きは、熱によって供給される活性化エネルギーに対応する。

酸化銅(Cu_2O)のマイクロ波加熱と通常の赤外線加熱において還元反応の活性化エネルギーを測定した。第3図に示すように、高温ではそれぞれ 117kJ/mol および 328kJ/mol であると算出された。すなわち、マイクロ波では、 117kJ/mol の低い活性化エネルギーで還元反応が進行している様に見える。何故ならば、 CuO と Cu_2O の理論的なエンタルピー差は 292kJ/mol であり、エネルギー保存則から、この差、

$$292 - 117 = 175\text{kJ/mol}$$

に相当するエネルギーは、熱以外の経路で供給されていると考えなければならないからである。つまり、この実験結果は、活性化エネルギーの大部分が非熱的なエネルギーの形態で与えられることを単純明快に示している。

「それでは、非熱的なエネルギーとは何なのか？」という新たな疑問の解明がもたれる。この非熱的なエネルギー供給が、マイクロ波の単色・同位相性に依存していることを以下の実験によって実証した。

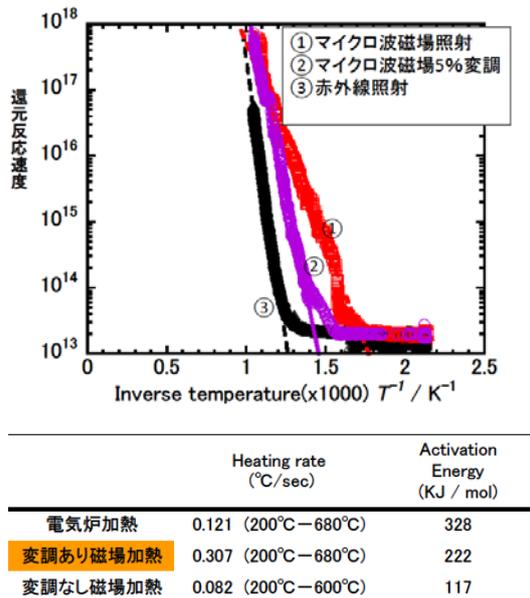
この超高安定度CW励振電力に振幅変調(AM)を乗せる。搬送波の周波数を ω 、変調波の周波数を ω_m 、変調深さを η として、この振幅変調は、三角関数の積和の公式で、

$$A(1 + \eta \sin(\omega_m t)) \sin \omega t \\ = A * \sin(\omega t)$$

$+ \frac{1}{2} A \eta \{ \cos(\omega t + \omega_m t) + \cos(\omega t - \omega_m t) \}$ の形に表される。つまり、中心周波数の上下に変調波の周波数分だけ離れた側波帯(サイドバンド)がある。この側波帯は、基本波に対する擾乱である。これは、熱力学におけるエントロピーの増大に対応する。

実験では、供給するマイクロ波電力のRMSが等しくなるように、中心周波数の出力をCWと同一にして、周波数 20kHz 、深さ 5% の振幅変調を与えた。その他は、同一条件で、熱エネルギーから供給される活性化エネルギーが第2図の②のように、 222kJ/mol に増加した。5%の振幅変調という擾乱によって、コヒーレントなエネルギーが約 50% 減少した。同じ温度における還元反応速度で比較すると、一桁低下している。この実験結果は、マイクロ波効果と云われる作用が、マイクロ波の持つ単色同位相という基本的な性質に、強く依存し

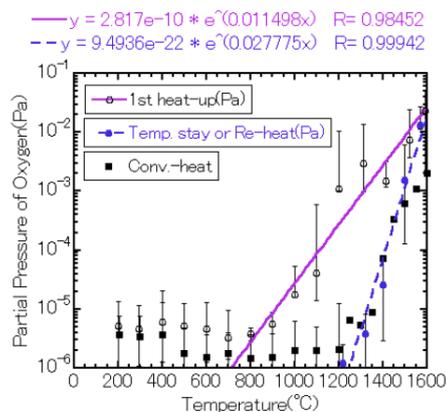
ていることを示している。マイクロ波電磁界はベクトル量であり、このベクトル性を保存した運動は、この固体プラズマ系における熱力学的な仕事としての作用を持っている。これに対し、熱はスカラー量である。



第3図 マイクロ波磁界照射と赤外線照射による還元反応における活性化エネルギーを示すアレニウスプロット。コヒーレントなマイクロ波加熱において、約2/3のエネルギーがマイクロ波から直接に供給されている。

同様な実験結果は、第4図に示すように酸化チタンにおいても得られている。チタンでは表面現象だけでなく、マイクロ波による仕事がナノ結晶化など volumetric な構造相転移のエネルギー供給源であると推定されている。

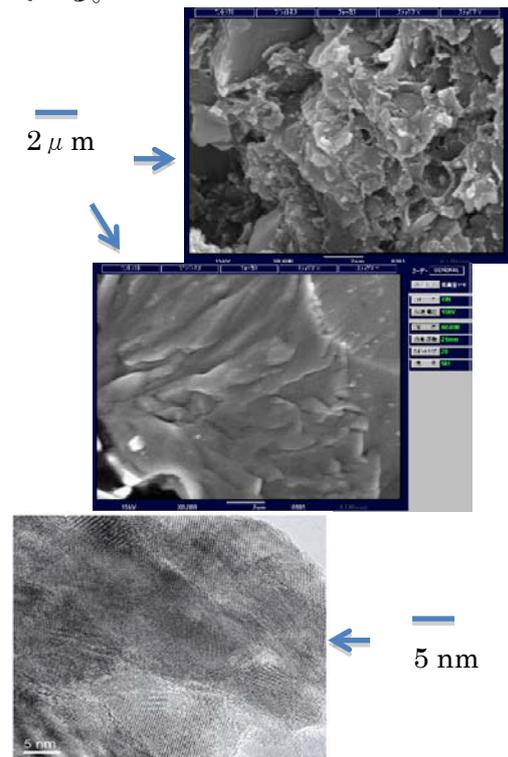
第4図 酸化チタンのマイクロ波還元



(2) マイクロ波による高次構造破壊現象

四酸化鉄 (Fe_3O_4) などの強磁性体の粉末にマイクロ波の磁界を選択的に当てると、融点より数百度低い 1100°C で、結晶構造が消失することが見いだされた。第5図に示すように、SEMのレベルでは、粒界が消失し、非晶質化した様に見える。しかも、磁気ヒステリシス損失が極めて小さいソフトな磁性体になっていた。これを高分解能のTEMで観測すると、溶融しているのではなく、 $10\sim30$ ナノメートル程度の微結晶が、結晶方位が不規則に並んだドメイン構造に変化していることがわかった。

ミクロン～ミリオーダーの強磁性粉末から、機械的な力を加えることなく、電磁界のエネルギーだけで数秒でナノドメインの新しい構造に転換する。これは、これまでのナノ粒子研究では予測も発見もされていなかった新しい現象である。この現象を、マイクロ波のコヒーレントな振動が蓄積し、結晶相転移に必要なエネルギーレベルに達したとき、雪崩現象のように構造破壊が進むという作業仮説で説明しようとしている。



第5図 Fe_3O_4 粉末の結晶構造の変化
導波管キャビティ磁場最大点挿入、
300W, 5分間、 1200°C
写真上: 出発原料、中: SEM, 下: TEM像
スケールは図の外側に表示

(3) 関連研究

以上のように、本計画研究では、マイクロ波プロセスに於けるエネルギー供給過程を、アレニウス型の熱エネルギー供給と非アレニウス型のコヒーレント・エネルギー供給に分けて定量的に明らかにした。これは、世界で最初の実験であり、マイクロ波による反応のエネルギーの内訳を定量的に明らかにした点で、大きな学術的進歩をもたらした成果である。

このマイクロ波加熱機構の解明結果を補完する研究が、研究分担者および公募研究によって進められた。

①. 研究分担者、福島英沖氏はシングルモードキャビティを使い、鉄、チタンその他の金属酸化物、各種セラミックスの誘電率を測定し、データベース化を図った。佐野三郎氏は、同軸型共振器に材料を挿入し、同様の物質の誘電率、透磁率の実部および虚部を温度条件を変えて測定した。

②. 研究分担者、松原章弘氏は、マイクロ波照射における実空間の微視的な非平衡を、試料表面および表面近傍の原子・分子の励起状態と、発光分光および吸収分光法によって計測した。

最小のホットスポットは 10 ミクロン程度で、周囲との温度差は 200~300°C である。

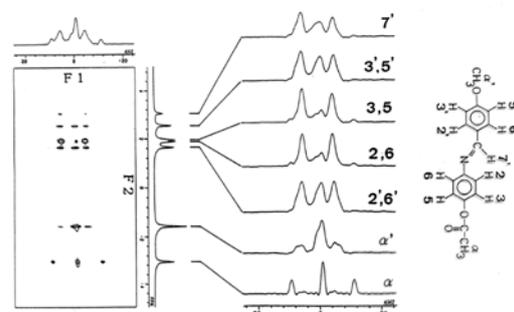
③. 計画班 A04 は A01 ときょうどうして、マイクロ波印加中の物質の構造変化を、時系列的に In-situ な X 線散乱によって計測した。同じく、研究分担者の高山定次氏らは、Spring-8 高輝度 X 線を用いた XRD 測定を試みた。また、マイクロ波昇手中の強磁性酸化物 (Fe_3O_4) の磁性の変化を中性子散乱法によって計測した。

④. 研究分担者、西野信博氏らは、直径 20mm の強磁性体の Fe_3O_4 と常磁性体 Fe_2O_3 圧粉体の同軸構造体を作成し、発熱の分布を計測し、両物質の境界で、最も温度が上昇するなど、形状と電界の関係を実験的に究明した。

⑤. A01 公募班: 芦田、同じく公募班: 和田雄二しらは、エネルギー吸収が局所に集中して微視的な不均一・非平衡が生じる現象を、ラマン散乱を用いた計測によって分析し、速度空間の非平衡を実験的に確認した。

⑥. A01 公募研究: 内藤晶氏は、電磁場が物質の結晶転移を起こす状態を、マイクロ波を組み込んだ NMR 装置を製作して測定した。液晶分子は分子中に極性基を含むためマイクロ波加熱効率が非常に高い物質である。液晶物質 APAPA についてマイクロ波照射 NMR 装置によりマイクロ波照射による相状態の変化を観

測したところ 10 ms の照射時間で液晶相から等方相に相転移を起こすことが観測された。このように短時間でマイクロ波相転移が起こることを観測することに成功した。このスペクトルを図 6 に示す。



第 6 図 液晶物質 APAPA の液晶一等方状態
相関二次元 NMR スペクトル

5. 雑誌・論文 (全 92 件)

1. K. Kashimura, J. Fukushima and M. Sato: Oxygen Partial Pressure Change with Metal Titanium Powder Nitriding under Microwave Heating, *ISIJ International* 51·02·2010. (査読付き)
2. M. Ignatenko, M. Tanaka and M. Sato: Absorption of microwave energy by spherical nonmagnetic metal particle·*Jpn. J. Appl. Phys.*·48·067001·2009 (査読付き)
3. G.Q. Xie, S. Li, D.V. Louzguine-Luzgin, Z. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue: Fabrication of Ni-Nb-Sn metallic glassy alloy powder and its microwave-induced sintering behavior·*J. Microwave Power and Electromag. Energy*·43·17·2009 (査読付き)
4. G.Q. Xie, S. Li, D.V. Louzguine-Luzgin, Z. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue: Microwave-induced sintering of NiNbTiPt metallic glass blended with Sn powders using a single-mode applicator·*J. Physics: Conf. Series*·144·012049·2009 (査読付き)
5. D.V. Louzguine-Luzgin, G.Q. Xie, S. Li, A. Inoue, N. Yoshikawa and M. Sato: Microwave-induced heating of a single glassy phase and a two-phase material consisting of a metallic glass and Fe powder·*Phil. Mag. Lett.*·89·86·2009 (査読付き)
6. G.Q. Xie, M. Suzuki, D.V. Louzguine, S. Li, M. Tanaka, M. Sato and A. Inoue: Analysis of electromagnetic field distributions in a 915 MHz single-mode microwave applicator Progress In Electromagnetics Research, *PIER*·89·

- 135・2009 (査読付き)
7. 佐藤元泰：マイクロ波加熱の原理・金属・80・5~10・2010
 8. M.Ignatenko, M.Tanaka and M.Sato : Absorption of microwave energy by spherical nonmagnetic metal particle · Jpn.J.Appl.Phys.・48・067001・2009 (査読付き)
 9. M.Tanaka and M.Sato · Mechanism of enhanced heating of salty water and ice under microwaves · JMPEE (International Microwave Power and Energy Institute)・42・62-69・2008 (査読付き)
 10. M.Suzuki, M.Ignatenko, M.Yamashiro, M.Tanaka and M.Sato : Numerical study of microwave heating of micrometer size metal particles · ISIJ (Iron and Steel Institute of Japan)・48・681-684 ·2008 (査読付き)
 11. T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakata, H. Mori, T. Yanagida, T. Kawai, Y. Wada : Magnetic Cu-Ni (core-shell) nanoparticles in a one-pot reaction under microwave irradiation *Nanoscale* Vol. 2, No. 4, pp. 515-523 ,2010 (査読付き)
 12. T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakamoto, T. Kono, M. Yasuda, A. Baba, Y. Wada Microwave-assisted synthesis of monodisperse nickel nanoparticles using a complex of nickel formate with long-chain amine ligands *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 82, pp. 1044-1051, 2009. (査読付き)
 13. Y. Tsukahara, A. Higashi, T. Yamauchi, T. Nakamura, M. Yasuda, A. Baba, Y. Wada In Situ Observation of Nonequilibrium Local Heating as an Origin of Special Effect of Microwave on Chemistry, *J. Phys. Chem. C*, Vol.114, pp. 8965-8970,2010 (査読付き)

[学会発表等] (計 107 件)

1. M.Sato, Energy Transfer Analysis to Clear Microwave Effects in Materials: An Over View (Invited), International Conference on Materials for Advanced Technology, (ICMAT2011), Singapore ,(2011)
2. M.Sato, L.Kashimura, J.Fukushima: Studies for Generations, Transmissions and Absorptions of Coherent Motions in Solid and Liquid Materials by Microwaves. (invited) Materials science and Technology (MS&T2010), Huston TX, Sep.2010
3. M.Sato, Microwave Excited Non-equilibrium Reaction Field that Brings Revolution to Key Industries of 21 Century(Invited) · IEICE, MWE2009 Yokohama (2009)
4. M.sato, M.Tanaka, J.Fukushima, A bird eye of the physics to the microwave interactions

with materials, 9th AMPERE, Karlsruhe Germany,(2009)

5. M.Sato, N.Nishi, A.Matsubara, Formation of Nano-Domains by Microscopic Thermal Non-Equilibrium Generated in GHz High Frequency Microwave Field, 1st Global Congress on Microwave Energy Applications, Otsu, Japan, (2008)

[特許出願等] 該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 元泰 (SATO MOYOYASU)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・教授
研究者番号：6 0 1 1 5 8 5 5

(2)研究分担者

巻野 勇喜雄 (MAKINO YUKIO)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：2 0 0 8 9 8 9 0

(平成 18-21 年度)

西野 信博 (NISHINO NOBUHIRO)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：7 0 2 4 3 5 9 0

福島 英沖 (FUKUSHIMA HIDEOKI)

豊田中央学研究所・主任研究員

研究者番号：4 0 3 9 4 4 5 7

下妻 隆 (SHIMOZUMA TAKASHI)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・教授

研究者番号：8 0 2 7 0 4 8 7

高山 定次 (TAKAYAMA SADATSUGU)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：4 0 4 3 5 5 1 6

岡島 茂樹 (OKAJIMA SHIGEKI)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：9 0 1 1 3 0 8 4

佐野 三郎 (SANO SABURO)

産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・主任研究員

研究者番号：2 0 3 5 7 1 6 4

行本 正雄 (YUKUMOTO MASAO)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：3 0 4 3 4 5 6 7

(平成 18-20 年度)

長山 好夫 (NAGAYAMA YOSHIO)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・教授

研究者番号：1 0 1 2 6 1 3 8

(平成 22 年度)