

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14115

研究課題名(和文)電磁波材料プロセッシングにおける非熱的効果の解明-電磁波化学という新領域の創出

研究課題名(英文) Investigation of nonthermal effect in material processing using electromagnetic wave - Creation of new area called electromagnetic-wave chemistry

研究代表者

福島 潤 (Fukushima, Jun)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：80634063

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ波印加下における化学反応の駆動力が、マイクロ波照射由来の熱エネルギーのみならず、マイクロ波エネルギーが熱緩和する前に化学エネルギーなどに変遷する仮説を証明するべく、マイクロ波印加下における材料からの発光分光を通じて、マイクロ波エネルギーが光エネルギーに直接変遷する過程の実測に挑戦した。マイクロ波印加下における発光分光装置の整備を行い、還元型酸化チタン(TiO_{2-x})を材料として選択し、マイクロ波照射下でのin-situ発光分光測定を行った。その結果、熱輻射に重畳した高強度の非熱的発光を観測し、熱緩和とは異なるエネルギーパスの存在を示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：In order to prove a hypothesis that driving forces of chemical reaction under microwave irradiation is not only thermal energy derived from microwave irradiation but also chemical energy due to given from microwave energy before its thermalization, emission spectroscopy was conducted to measure a transition process that microwave energy directly transits to light energy. An emission spectroscopic apparatus, which can apply to measurement during microwave irradiation, was developed and light emission spectroscopy was tried under microwave irradiation. Reduced titanium oxide (TiO_{2-x}) was selected as a material. As a result, high intensity nonthermal luminescence superimposed on thermal radiation was observed, suggesting an existence of energy path different from thermal relaxation.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：マイクロ波プロセッシング マイクロ波効果 発光分光 選択加熱 還元反応 還元型酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

マイクロ波エネルギーは、物質内で熱エネルギーに変わる。そのため、従来からマイクロ波印加下における化学反応の駆動力は熱以外に無いと考えられてきた。化学反応が促進されるという報告例は多々あるが、それもマイクロ波印加によって発生した熱の効果（急速加熱・内部加熱など）によると考えるのが通例である。しかし、申請者が行ってきたマイクロ波印加中における酸化物の還元反応における活性化エネルギーは、通常加熱におけるそれより小さかった。マイクロ波エネルギーがすべて熱に変化し、その熱で活性化エネルギーを超えるという定説で考察した場合、この結果は全く理屈に合わないものである。すなわち、熱に加えて、マイクロ波電磁場そのものから物質系に活性化エネルギーに影響を及ぼしていることが示唆される。しかし、非熱的なエネルギー供給が示唆される実験結果を得たものの、活性化エネルギーの評価という、熱の効果を完全に排除できない評価法では、非熱的な駆動力が与えられているという完全な証拠を掴んだとはいえない状況である。

マイクロ波が物質に照射され、吸収された場合、熱は必ず発生する。そのため、熱とは全く異なる原理に基づく物理現象をプローブに、化学プロセスの駆動力を探索しなければならない。そこで、マイクロ波エネルギーが化学プロセスを引き起こすほど蓄積されるといふなら、化学反応ではなく光でエネルギーを解放することもあるのではないかと考えたのが本研究の着想となる。

先行研究で算出した、種々の酸化物における還元反応に対するマイクロ波の蓄積エネルギーは約 200~300 kJ/mol 程度であった¹⁾。これは、およそ 2~3 eV のエネルギーであり、光でいえば波長 400~600 nm 近傍、つまり紫~オレンジの光に相当する。蓄積されたエネルギーが一気に解放されるのであれば、その光は線スペクトルとして放出されるため、熱輻射スペクトル（連続スペクトル）とは全く異なり、熱的效果と非熱的效果を峻別できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、材料へのマイクロ波印加中に、*in-situ* で分光可能な実験装置を用い、熱放射スペクトルと異なる非熱的発光の観測に挑戦する。

3. 研究の方法

(1) *in-situ* イメージング分光器のセッティング

可視カメラと分光範囲の決定を行い、かつ必要に応じて局所的なサンプル温度を推定可能な分光セッティングを行った。試験として、マイクロ波吸収能が高い CuO と、マイクロ波吸収能が低い MgO を選択し、分光器（図 1）を用いた温度推定実験を行った。

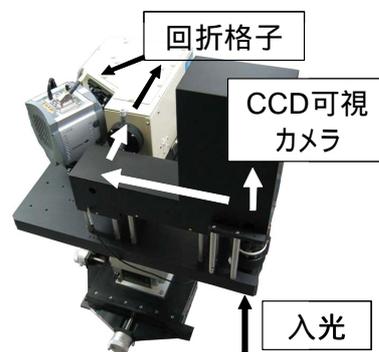


図1 分光器の写真

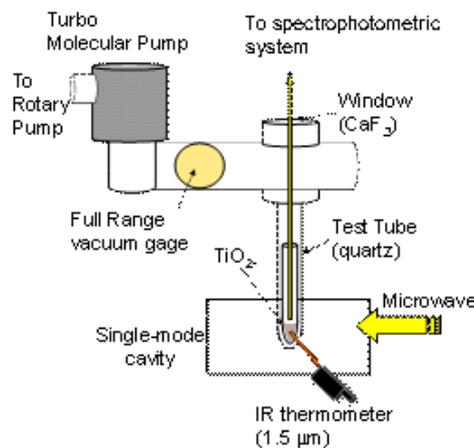


図2 マイクロ波照射時のサンプルセッティング

(2) 非熱的発光の観測実験

石英管内に、仮焼（1300、12 時間）した TiO₂ を粉末状態で 0.3 g 充填した。図 2 のような装置を用いて、シングルモード型マイクロ波照射炉にセッティングし、電場最大部分もしくは磁場最大部分でマイクロ波照射を行った。なお、装置内をターボ分子ポンプにより排気しながら（ベース圧力: 3×10^{-5} Pa 程度）実験を行った。照射中に、上部の CaF₂ 窓を通じて、試料の可視動画および試料からの発光スペクトルを 389 nm ~ 573 nm の範囲で取得した。スペクトル取得積分時間は 0.5 秒とした。

4. 研究成果

(1) *in-situ* イメージング分光器のセッティング

まず、可視画像の分解能を検証した。図 3 に示すように、可視カメラの焦点における分解能を USAF テストターゲットにおいて調べた所、グループ 5 の 3 まで視認可能である事がわかり、分解能がおおよそ 25 μm であることがわかった。よって、本実験で使用する粉末のオーダーで可視領域の発光像が得られることが判明した。

次に、温度推定実験の結果を示す。図 4 に試料温度（放射温度計で CuO 部分を横から測定）及びマイクロ波パワー（入射パワー-反

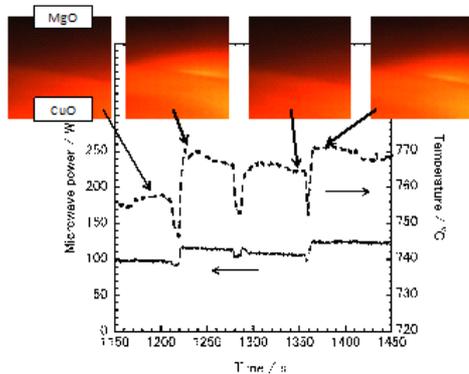


図4 マイクロ波パワーおよび放射温度計で確認したサンプル温度のプロファイルと、その時の可視画像

射パワー)の時間変化と、そのときの可視画像を示す。マイクロ波パワーと温度に依存性がある事がわかる。そのときの可視画像では、赤熱部分が広がるなど、温度変化と可視画像が連動している事がわかる。一方で、輝度分布に差が見受けられ、CuO内でも温度差がある事がわかり、各々の粉末における局所温度と、ある範囲の積分値である放射温度計の温度は異なることが確認された。また、MgOは赤熱しておらず、マイクロ波により昇温が見られないことも確認できる。

また、本実験では、分光器との連動により、可視画像のあるライン上から、128 pixelの分光データが得られる。この各々のデータは、図5のように、横軸に光の波長、縦軸に放射輝度をとったグラフで表され、グレーモデルを用いたフィッティングから温度と放射率が求められる。以上より、局所温度の推定が可能な発光分光装置のセッティングを完了できた。

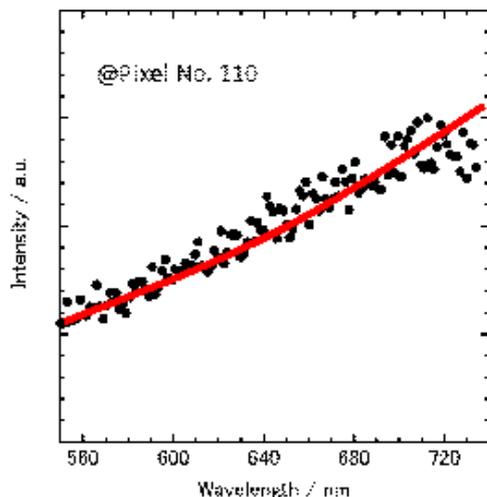


図5 ピクセル No.110 におけるスペクトルデータ

(2) 非熱的発光の観測実験

次に、サンプルとして TiO_{2-x} を用いた非熱的発光の観測実験結果を示す。マイクロ波磁



図6 マイクロ波磁場中照射時における TiO_{2-x} 粉末の可視画像 (範囲: 2.5 mm^2)

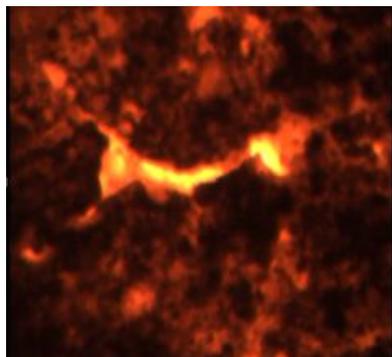


図7 マイクロ波電場中照射時における TiO_{2-x} 粉末の可視画像 (範囲: 2.5 mm^2)

場中照射試料の可視画像から、粉末が赤熱している様子が観察できる(図6)。各々の粉末は断熱状況が異なるため、同じ物質ではあるが位置によって加熱状態が異なることがわかる。磁場中照射では高温となったが、電場中照射では比較的低い温度までしか昇温できなかった。磁場中照射・電場中照射時ともに、プラズマが誘起された様子は観察されなかった(図7)。

分光結果から、磁場中照射時、実験開始後468.5秒経過時点で、非熱的発光と考えられるピークを検出した(図8(a))。約10分間の実験を行ったが、この0.5秒間、分光点の一点のみからしかピークは検出されなかった。表面の発光しか検出出来ないため、検出する確率が低いためであると考えられる。一方、電場照射時にはこのようなピークは全く観察されなかった(図8(b))。一方で、放射温度計の観測によって得られた温度および全圧プロファイルからは、この非熱的発光が観測された時点でピークなどは検出されていなかった。さらに、実験後のXRD結果より、電場中照射・磁場中照射後のサンプルに相の違いは見られなかった(図9)。よって、この発光による化学反応の促進は非常に局所的であり、相変化や全圧の変化といった全体の変化としては検出できないものであることがわかった。

ここで、分光結果について考察する。ピークは545.47 nmの位置に出現していた。分光

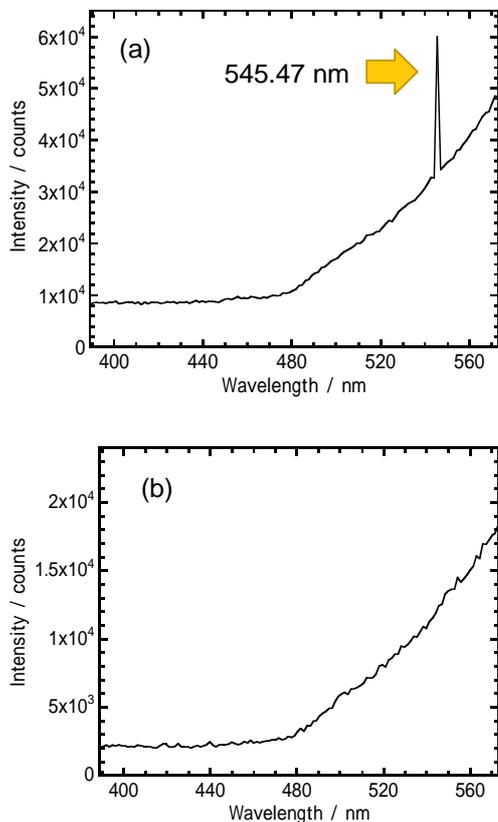


図 8 (a)磁場中照射時のサンプルからの放射スペクトル (b)電場照射時のサンプルからの放射スペクトル

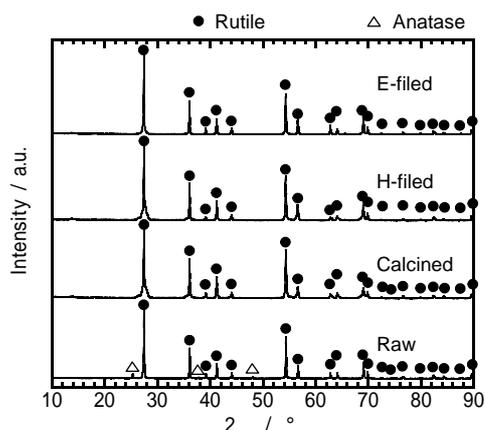


図 9 原料、仮焼後試料、磁場中及び電場中照射後試料の XRD 測定結果

器の波長分解能は 0.5 nm 程度であり、発光波長は 545 nm ~ 546 nm の波長域で生じたと考えられる。NIST Atomic Spectra Database より Ti I に関するピークを同定すると、545.36 nm に比較的強度の強い発光ピークがあることがわかった。この波長に相当するエネルギーは約 219 kJ/mol であり、当初予測したエネルギーレベルとほぼ同等である。そのため、還元がこの蓄積エネルギーによって促進された可能性が示唆された。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

J. Fukushima and H. Takizawa, In-situ Emission Spectrometric Analysis of Oxydes Irradiated with Microwave, Materials Science & Technology 2016, Oct/25/2016 ソルトレイクシティ(アメリカ)

福島潤、佐藤元泰、滝澤博胤、還元型酸化チタンへのマイクロ波照射とその場発光分析、第 10 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、2016 年 10 月 13 日、東北大学(宮城)

福島潤、滝澤博胤、遷移金属酸化物の還元におけるマイクロ波照射中その場スペクトロスコピー、日本鉄鋼協会第 172 回秋季講演大会、2016 年 9 月 23 日、大阪大学(大阪)

J. Fukushima and H. Takizawa, In-situ emission spectrometric analysis of TiO₂-x during Microwave irradiation, 3GCMEA 2016, Jul/27/2016 カルタヘナ(スペイン)

福島潤、滝澤博胤、マイクロ波照射による局所温度勾配下での物質拡散メカニズムの解明、日本鉄鋼協会春季シンポジウム、2016 年 3 月 25 日、東京理科大学(東京)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

福島潤 (Fukushima, Jun)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80634063