

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23561030

研究課題名(和文) マイクロ波加熱による金属酸化物からのプラズマ生成メカニズム

研究課題名(英文) Microwave-induced plasma-emission mechanism in metal oxides

研究代表者

蜂谷 寛 (Hachiya, Kan)

京都大学・エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：90314252

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,500,000円、(間接経費) 1,350,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ波加熱は物体内部の直接的加熱を実現でき、その選択加熱と非加熱効果が注目を集め、CO₂排出削減、省エネルギー化技術として期待されている。しかしながら、固体でのGHz帯周波数マイクロ波吸収による励起状態生成から熱化、非加熱効果は未解明である。

一方、減圧下でTiO₂、ZnOセラミックスにマイクロ波を照射する事で、反応性が高い原子状酸素プラズマ生成を伴う金属酸化物の直接還元効果を観測してきた。

本研究では、マイクロ波直接励起プラズマ反応におけるZnOセラミックスの発光現象における、発光強度の時間変動に着目し、モデル式を構築し測定結果と比較することにより、マイクロ波非加熱効果を解析した。

研究成果の概要(英文)：Microwave heating enables direct temperature elevation inside materials. Because of its various advantages over conventional methods, such as rapid and selective heating, as well as its ability to internally heat substances, microwave heating can reduce the time and lower the energy consumption necessary for material processing, although the investigations into physical process in solids at GHz band which enables such properties are limited.

On the other hand, we have observed direct reduction phenomena under microwave irradiation on TiO₂ and ZnO ceramics in vacuum, accompanied with emissions of reactive atomic oxygen plasma.

In the present study, we constructed a model and analyzed luminescent phenomena during such plasma emission directly induced by microwave irradiation on ZnO ceramics.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー効率化 材料加工・処理

1. 研究開始当初の背景

マイクロ波プロセスは、小ロット・短時間による材料加熱が可能であり、非常に有効な電気エネルギーの直接利用技術であるため、設備投資・運用コストの低減とともに、従来の電気炉・ガス炉をもちいた製造プロセスに対して、概ね消費電力の 25% 以上、加熱時間の 50% 程度の削減が見込めると試算される。もう一つの大きな特長として、還元剤としての炭素や、水素・アンモニア・一酸化炭素等の還元性ガスを低減した加熱環境においても、反応が進行する可能性を有していることであり、製鉄プロセスへのマイクロ波加熱の導入により、高炉における炭素使用量の大幅削減による二酸化炭素排出量の削減のみならず、銑鉄の高純度化を図ることも目的とする研究も行われているとともに、照射時の還元性ガス製造エネルギーの低減への寄与も大きく期待される。

本申請者らは、マイクロ波 2.45 GHz の、金属酸化物 TiO_2 , ZnO への照射により、試料表面の変化及び反応管内へのプラズマ放出を観測しており、管内の発光の分光分析によるプラズマ種の同定を行うとともに、試料の吸収スペクトル測定および伝導度測定、電子顕微鏡、X 線回折 (XRD)、光電子分光による定性・半定量分析により、表面変化がワイドギャップ半導体または絶縁体から金属的な伝導特性・光吸収特性への変化として表出することを明らかにしている。このような酸化物試料の表面変化を伴うプラズマ放出は、たとえば TiO_2 においては O プラズマが、 ZnO においてはまず Zn、さらに O プラズマ生成によるものであることが発光スペクトルにて観測され、反応管壁に再凝結する金属酸化物が、試料からの距離に依存して組成変化することが XRD による分析で確認されたことから、このような選択的なプラズマ種生成、または種に依存する生成速度の差、さらには生成したプラズマの種による輸送速度の違いを利用することにより、化合物の元素組成の制御を行うことが可能となると考えられる。したがって、上記のマイクロ波を用いた材料プロセスをはじめとして、現在、深刻化する元素戦略上も非常に重要な鉱石からの金属生産、リサイクルにおける資源回収プロセスに対しても、酸化物を中心とする化合物へのマイクロ波照射が有効であると着想するに至った。

他方、入射マイクロ波に近い共鳴周波数を持つ真空反応管中の残留気体分子の加熱を介した試料加熱によるプラズマ生成メカニズムもプラズマプロセス分野の研究者から示唆・指摘されている。しかし、試料破断面観察においては表面のみならず試料内部までが均等な試料黒化を示し、気体を介する加熱モデルとは矛盾し、マイクロ波-金属酸化物試料-気体の三者の相互作用による加熱メカニズムの解明が必要である。

2. 研究の目的

マイクロ波の金属酸化物 (TiO_2 , ZnO ...) への照射によって、金属元素、酸素のいずれか、あるいは両方のプラズマが放出される。この、プラズマの種類による放出速度の差、および反応管内での輸送速度の差を利用すれば、従来の電気炉を用いたプロセスよりも低エネルギー消費・低炭素使用量での、酸化物からの金属回収、不純物を除去し組成を制御した新たな酸化物の生成が可能となると考えられる。しかしながら、マイクロ波照射によるプラズマ生成のメカニズムは未だ明らかになっていない。

本研究では、生成するプラズマを中心とする気相と酸化物試料に対する分光学的手法・材料科学的手法による分析を通じて、上記のメカニズムを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

マイクロ波照射装置に付属の小型分光光度計より、発光の時間変化の実時間モニタによる時間分解測定を行う。

ZnO に加えて、ほぼ同じバンドギャップ値とバンドのオフセットを持つ TiO_2 を対象とし、改めて時間分解測定を行うことによって、互いに異なるプラズマ放出挙動が、結晶構造の相異のみならず、バンドギャップ内に存在する欠陥構造の違いに起因するという作業仮説のもとに当面の研究を推進し、モデル構築の進行とともに必要があれば、適宜、仮説を変更する。

上記仮説に従えば、分光光度計におけるバンドギャップ内の吸収スペクトルの測定、伝導度の温度依存性の測定は不可欠であるが、仮説の修正・変更を行う場合にもやはり、ギャップ内からギャップ周辺の伝導帯・価電子帯の電子構造を反映する吸収スペクトルの測定は不可欠であり、XRD のピーク裾に現れる欠陥構造の材料科学的手法による探究、ギャップ内励起におけるフォトルミネッセンス測定、X 線光電子分光による価電子帯電子構造・化学状態の探究と併せて検討を行うことによって、照射による原子放出を左右することが強く示唆されているバンドギャップ内の欠陥の電子状態の変化を明らかにする。

赤外分光光度計は、照射下における結晶の温度変化過程である格子振動状態の変化の直接的情報を得るためには、ラマン分光と相補的な実験手法であるとともに、ギャップ内の吸収スペクトル測定においても紫外可視近赤外分光光度計とともに不可欠であり、さらには照射に伴う金属酸化物絶縁体から低次酸化物の半導体・金属状態への変化を調べるにあたって、伝導度の温度依存性の測定では非常に判定の困難な TiO_2 のような場合においても、スペクトル中のプラズマ反射による構造の有無によって、伝導状態の転移が明確な判定が可能になることが期待される。

さらに本研究を効率的に遂行するために、

マグネトロン (2.45 GHz) のみならず、電波領域での幅広い波長での (コヒーレントな) 光と酸化物との相互作用を調べるべく、自由電子レーザー実験設備 (京都大学エネルギー理工学研究所) を適宜利用して共同研究を行った。

4. 研究成果

ZnO 粉末を成形・焼結し、2.45 GHz シングルモードマイクロ波照射装置を用いてマイクロ波を真空下で ~ 650 秒照射し、試料を含む石英管内からの発光をファイバ付 CCD 分光器を用いて 350 - 1050 nm の範囲でモニターした時の Zn プラズマ発光と試料からの発光の時間変動を図 1 に示す。

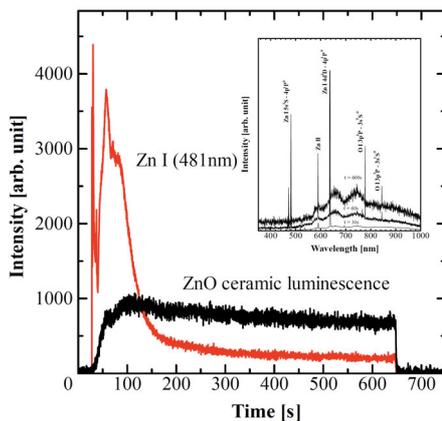


図 1 Zn プラズマからの発光 (481 nm), マイクロ波照射ターゲット ZnO 焼結体からの幅広い発光 (ピーク : 745 nm) の時間変化および各プラズマからの発光 (挿入図) (論文 1)

Zn プラズマの発光強度はほぼ 200 s で減少し、かつ定常に近づく。このときの試料からの発光のマイクロ波照射強度への依存性を図 2 に示す。

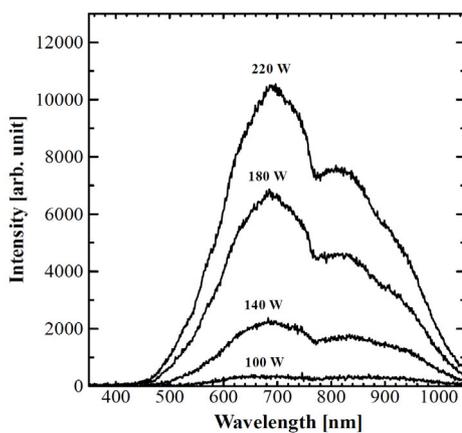


図 2 発光強度飽和後の ZnO 焼結体からの幅広い発光のマイクロ波強度依存性 (論文 1)

格子欠陥にとらえられたキャリアはバンドギャップ内に相当する波長での試料から

の発光を起こし、かつそれらのキャリアの一部は非輻射再結合によって基底状態に戻る。さらに、輻射再結合により発光を起こすキャリアは、Zn プラズマからの発光 (481 nm 等) による光励起と、マイクロ波加熱等による励起の二つの成分があると考えられる。前者の励起強度への依存、後者のマイクロ波照射強度への依存をそれぞれ適切なパラメーターと次数を定め、試料表面からの発光がこれら二つの励起によって生じたキャリアが輻射再結合中心にとらえられることによって起こるとして、プラズマ生成から発光までのすべての過程を記述する理論モデル式を構築することに成功し、ZnO からの発光の実験値と一致することを確かめた (図 3)。

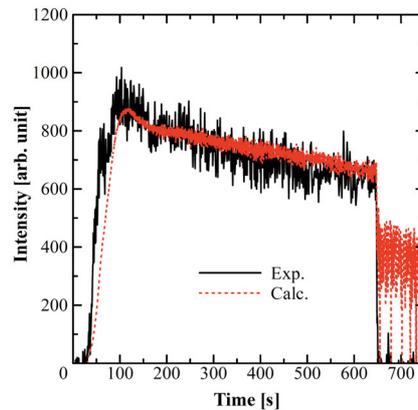


図 3 ZnO 焼結体からの幅広い発光 (ピーク : 745 nm) の時間変化の実験値と本研究の理論モデル式による計算値 (論文 1)

上記モデルにおける励起強度・照射強度への依存性における仮定も、図 4 に示すマイクロ波の電場強度への依存性と矛盾しないことが明らかになった。

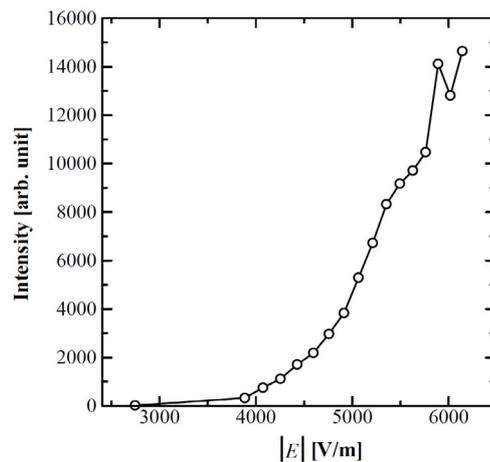


図 4 発光強度飽和後の ZnO 焼結体からの幅広い発光のマイクロ波による電場強度依存性 (論文 1)

また、UVSOR 実験装置におけるフォトルミネッセンス励起スペクトルの測定とその解

析により (図 5) 発光バンドの特定も行うことができた。

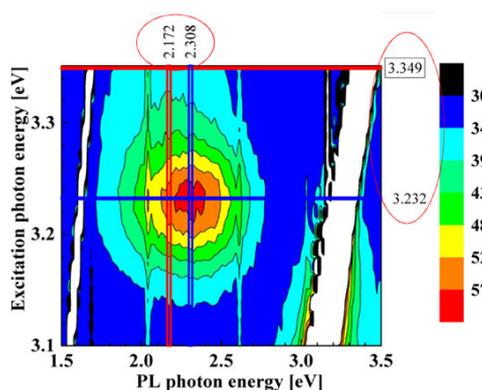


図 5 バンドギャップ内準位のフォトルミネッセンス励起スペクトルによる解析 (論文: 投稿準備中)

プラズマ生成による酸化物試料における欠陥生成によって生じる準位からの発光は、照射を行わない通常の還元状態でのバンドギャップ内の酸素空孔によって生じる発光とは異なり、酸素分圧の変化によって生じる不定比性の原因となる欠陥とは異なる新たなものであることが判明した。

以上の測定及び解析により、マイクロ波の金属酸化物への照射によるプラズマ生成を用いた材料処理プロセスにおいては、照射による加熱が、単なる高速・省エネルギーでの昇温の可能な高効率な加熱法であるにとどまらず、通常の熱処理によっては起こらないプラズマ発生を媒介とした欠陥生成による金属酸化物の改質手法であることが明らかとなった。

本研究の後半部、発光準位の解析部分に関しては、論文原稿作成を終え投稿準備中であり、さらに、より小さなコストで求める品質の酸化物を得るためのプロセスがいかなるものであるかを、温度・雰囲気制御を受動的に受け入れる熱力学的なプロセスだけではなく、電磁波の電気力学的効果・電磁気学的効果による効率的・能動的なプロセスを含めた、形成条件の探究を目指す発展研究に、既に着手している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

① Taro Sonobe, Kan Hachiya, Tomohiko Mitani, Naoki Shinohara and Hideaki Ohgaki (査読有)

“Delayed Luminescence from ZnO Ceramics upon Microwave-induced Plasma Emission”

Journal of Physics and Chemistry of Solids, volume 74, Issue 6, pp. 837-840 (2013)
DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.01.027

[学会発表] (計 4 件)

① 吉田恭平, 園部太郎, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 奥村健祐, 三島健太, 犬飼元晴, Hani Negm, Konstantin Torgasin, Mohamed Omer, 金城良太, 紀井俊輝, 増田 開, 大垣英明
「酸化亜鉛へのマイクロ波照射効果」
UVSOR シンポジウム 2013
2013 年 12 月 7 日 愛知県岡崎市 自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター

② Kyohei Yoshida, Taro Sonobe, Heishun Zen, Kan Hachiya, Kensuke Okumura, Kenta Mishima, Motoharu Inukai, Hani Negm, Torgasin Konstantin, Mohamed Omer, Ryota Kinjo, Toshiteru Kii, Kai Masuda and Hideaki Ohgaki
“Effect of microwave irradiation on electronic structure of ZnO”
2013 JSAP-MRS Joint Symposia
2013 年 9 月 19 日 京都府京田辺市 同志社大学京田辺キャンパス

③ 吉田恭平, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 園部太郎, 紀井俊輝, 増田 開, 大垣英明
「マイクロ波処理 ZnO の電子状態の解析」
UVSOR シンポジウム 2012
2012 年 11 月 10 日- 11 月 11 日 愛知県岡崎市 自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター

④ 蜂谷 寛

「マイクロ波電界による機能性酸化物のマテリアルズ・テーラリング」
第 2 回電磁波エネルギー応用セミナー
2012 年 3 月 6 日 京都府宇治市 京都大学宇治キャンパス おうばくプラザ

6. 研究組織

(1) 研究代表者

蜂谷 寛 (HACHIYA, Kan)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教

研究者番号: 90314252