

*Journal of Japan Society of
Electromagnetic Wave Energy Applications*

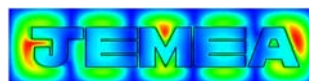
Vol.1, December 2017

日本電磁波エネルギー応用学会 論文誌
第1巻 2017年12月



特定非営利活動法人 日本電磁波エネルギー応用学会
(JEMEA)
Japan Society of Electromagnetic Wave Energy Applications

<http://www.jemea.org/>



Journal of Japan Society of Electromagnetic Wave Energy Applications

Vol.1, December 2017

PAPERS

**Recycle of cathode materials (LiCoO₂) in Li-ion batteries with microwave-heating
by hydrothermal leaching and organic acid additives1**

Tatsuya AIKAWA, Daiki AZUMA, Masaru WATANABE*, Richard L. SMITH Jr

**Microwave irradiation effects on the spinodal decomposition of
TiO₂-VO₂ system9**

Souichirou AOYAGI, Jun FUKUSHIMA*, Yamato HAYASHI, Hirotsugu TAKIZAWA

Microwave irradiation systems for analyses of biomolecular behaviors17

Kenji USUI*, Hiroyuki TOGASHI, Natsumi ENDO, Makoto OZAKI, Yonejiro ARIMOTO,
Takeshi URAKA, Ryuji OSAWA, Koichi MINAKI, Nobuhiro NAKANISHI,
Tomohiro UMETANI*

corresponding author*

日本電磁波エネルギー応用学会 論文誌

第1巻 2017年12月

論文

有機酸を添加したマイクロ波加熱水熱酸浸出によるリチウム

電池正極材料 (LiCoO₂) のリサイクル1

相川達也, 東大輝, 渡邊賢*, Richard L. Smith Jr

TiO₂-VO₂二成分系スピノーダル分解におけるマイクロ波照射効果9

青柳宗一郎, 福島潤*, 林大和, 滝澤博胤

生体分子の挙動解析研究を目標としたマイクロ波照射システムの開発
~ペプチドのバイオミネラルゼーションにおけるマイクロ波影響解析を
モデルとして~17

臼井健二*, 富樫浩行, 圓東那津実, 尾崎誠, 有本米次郎, 裏鍛武史,
大沢隆二, 皆木幸一, 中西伸浩, 梅谷智弘*

執筆責任者*

学術論文

有機酸を添加したマイクロ波加熱水熱酸浸出による
リチウム電池正極材料 (LiCoO₂) のリサイクル

Recycle of cathode materials (LiCoO₂) in Li-ion batteries with microwave-heating
by hydrothermal leaching and organic acid additives

相川 達也¹, 東 大輝¹, 渡邊 賢^{1,2}, Richard L. Smith Jr^{1,2}

1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 東北大学大学院工学研究科附属超臨界溶媒工学研究センター, 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11

1. Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

2. Research Center of Supercritical Fluid Technology, Department of Chemical Engineering, Tohoku University, 6-6-11, Aoba, Aramaki-aza, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8579, Japan

Corresponding author*, e-mail address : masaru.watanabe.e2@ tohoku.ac.jp

キーワード: リチウム電池リサイクル、LiCoO₂、クエン酸、シュウ酸、マイクロ波加熱、水熱酸浸出

Keywords: LiCoO₂, citric acid, oxalic acid, leaching efficiency, microwave heating, hydrothermal reaction

Abstract

For recycle of cathode materials (LiCoO₂) contained in spent lithium ion batteries, hydrothermal leaching with organic acids (citric acid and oxalic acid) was investigated. Hydrothermal leaching of LiCoO₂ with 0.4 M citric acid at 423 K for 30 min of treatment time by convective heating was compared with that by microwave-assisted heating. Both Li and Co leaching yields were higher with the microwave heating than yields with convective heating. Hydrothermal leaching of LiCoO₂ with oxalic acid additives was also studied. In this case, the yield of the solid residue that was probably Co-oxalate was promoted by the microwave heating. Diffusion of Li and Co at the surface boundary layer at the unreacted LiCoO₂ core is possibly the controlling step of the leaching process. Microwave affects not only heating rate, but also diffusion of ions-water clusters and thus probably enhanced the leaching efficiency for citric acid and the solid residue formation for oxalic acid. The effect of treatment temperature, treatment time and concentration of citric acid on the hydrothermal leaching of LiCoO₂ citric acid was evaluated. Almost 100 % of leaching yield of Li and Co was achieved over 423 K with 0.4 M citric acid. Hydrothermal leaching with 0.4 M oxalate acid at 423 K allowed Li ion to be completely leached but gave Co ion and oxalate anion complex that was insoluble in water.

1. 緒言

今日のハイテク産業は日々進歩しており、世界での先進産業国としての地位はゆるぎないものとなっている。それを支えるレアメタルは産業のビタミンと称され、合金の添加剤、発光ダイオードや電池等の電子材料、さらには光触媒などのキーマテリアルである。ハイテク機器の需要拡大や発展途上国の経済発展に伴い、レアメタルの需要は拡大することが予想され、レアメタルは経済発展においてますます重要な資源となっている。日本はレアメタル資源をほとんど有していないにも関わらず世界最大のレアメタル消費国である。従ってハイテク産業を基盤としている日本にとって、レアメタル資源の供給不足は死活問題である。そのためにもレアメタル資源の確保は急務であるが、資源の偏在性や希少性、政治的観点から容易なことではない。

ここで、レアメタルを用いた製品群の中でも今後需要が激増することが予想されているものにリチウムイオン電池 (Lithium Ion Battery: LIB) がある。LIB はリチウムイオンが移動することにより充電が可能な二次電池である。LIB は小さくて軽く、従来の電池に比べエネルギー効率が高いために、携帯電話やパソコン、電子機器など幅広く使われている。近年、石油価格の高騰や二酸化炭素排出量規制から、世界の自動車メーカーは LIB を駆動系に採用した電気自動車やハイブリッド車を主力製品とすべく舵を切り始めた。事実、フランスやイギリス、VOLVO 社などが相次いで内燃機関を駆動系とする自動車から電池を駆動系とする自動車に切り替える方向性を示したことは記憶に新しい。LIB の生産量は、2001 年には 4.5 億個であったが、2015 年には 9.8 億個と増加した[1]。上述のように自動車の駆動系シフトのような電池利用に関わる世界的潮流から、自動車用 LIB を中心にその生産量が飛躍的に増加することは最早疑いようがない。そのため今後は、LIB の生産量は指数関数的な伸びを見せる可能性が高い。

LIB にはアルミ箔や銅箔などの金属類の他、正極板にはレアメタルが使用されている。この正極板の材料によって LIB の特性が大きく左右される。現在、正極材料の種類としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム

(LiMn_2O_4)、またコバルト、ニッケルおよびマンガンを含めた三元系が用いられている。つまり、LIB の需要増に伴い正極材料の主原料であるリチウム、ニッケル、コバルト、そしてマンガンの資源獲得競争が過酷化することは容易に想像がつく。需要増にともない生産量が増せば自明として廃棄量も増加するため、燃料電池など含めた本格的な電池時代の到来に対し高効率かつ低コストの電池の回収ルートならびに再利用プロセスの構築が急務となる。

本研究では、再利用プロセスとしての湿式精錬法について水熱技術の適用性ならびにマイクロ波加熱の有用性を検討した。従来の湿式精錬法では、廃棄 LIB から正極材料を取り出し、プロトン供与源として高濃度 ($\sim 2 \text{ M}$) の硫酸を、また難溶性の Co^{3+} を易溶性の Co^{2+} に還元するための還元剤として H_2O_2 ($\sim 10 \text{ vol\%}$) を加えて水溶液として浸出させる方法が用いられている[2]。水溶液として回収されたイオンはその後、有機溶媒を用いた溶液抽出法により分離され、沈殿法により回収される[3]。こうした従来プロセスでは、高濃度の酸および H_2O_2 を用いるために危険性や環境負荷が高く、また金属イオン回収後のそれらの処理コストが製品である回収イオンの価格を押し上げる要因となっている。

当研究室では従来法の危険性、環境負荷、さらには処理コストの低減を目指し、 H_2O_2 を用いず、酸濃度を下げ、さらには溶液抽出法を不要とすることを指向し、水熱プロセスの適用を検討している。これまで、 LiCoO_2 を対象とし、 H_2O_2 不使用ならびに低酸濃度 (0.6 M 以下) 環境下にて Li および Co を水溶液として回収すべく、硝酸、硫酸ならびにクエン酸を加えて $423\sim 473 \text{ K}$ 程度の水熱条件での処理を検討した[4]。その結果、 423 K において 0.4 M のクエン酸を加えた系で 9 割以上の Li および Co を回収できることを見出した[4]。これまで有機酸を還元剤としプロトン供与源に硫酸を加えた MnO_2 などの金属酸化物の酸浸出の報告はある[5]ものの、有機酸にプロトンならびに還元剤双方の機能を発揮させることに成功したことは、当研究室で初めて見出された成果である。またクエン酸を用いた水熱有機酸法では、クエン酸が配位子となり難溶性の Co^{3+} と

錯体を形成することで浸出を促すとされ[6]、事実当研究室での研究においても Co^{3+} の錯体の形成を確認した[4]。本法の更なる可能性を検討するため、反応機構の解明、各化学種の水熱条件での溶解度、さらには有機酸と金属イオンの酸化還元速度などを明らかにしなければならない。

ここで、既往の研究によれば、373 K 以下の LiCoO_2 酸浸出プロセスに対して以下のことが判明している[6],[7]。

- (1) 浸出反応は初期と後期の2段階であること
 - (2) 初期は未反応各モデルで表現できること
 - (3) Li は表面反応律速であること
 - (4) Co は生成物層拡散律速を仮定したモデルで浸出挙動が表せること
 - (5) 後期は Li が抜けることで格子間隔が狭まることによる物質移動抵抗が支配する可能性があること
- この反応メカニズムによれば、Co はいずれの段階においても物質移動律速により酸浸出速度が決まることになる。マイクロ波は、水に照射することで水の回転運動に働きかけ、熱へと転換される。さらにイオンが共存することでイオンと水分子が形成するクラスターが高い誘電率を有する擬似極性分子として振る舞いマイクロ波の吸収効率を高める[8]。加えて、浸出反応に用いることでイオンが含まれる固体試料中にマイクロ波が吸収されることで物質移動が誘発され、浸出率が高くなると考えられている[8]。

本研究では、 LiCoO_2 を対象としてまず、423 K の水熱条件においてクエン酸もしくはシュウ酸を浸出剤として用いた水熱酸浸出におけるマイクロ波の影響を検証し、マイクロ波加熱の有用性について検討する。続いて、クエン酸を用いた水熱酸浸出の酸濃度ならびに反応温度の影響を検討し最適条件について考察した。

2. 方法

2.1 実験試料および試薬

コバルト酸リチウム (LiCoO_2) は廃リチウムイオン電池の正極材から回収したものではなく、市販試薬(和光純薬工業株式会社)を用いた。浸出剤として用いたクエン酸ならびにシュウ酸は、市販試薬(純度:99.5%以上、和光純薬工業株式会社)を超純水で調製して用

いた。実験に使用した水は蒸留水製造装置(ヤマト科学株式会社製、WG-220)にて製造した蒸留水を、超純水製造装置(アドバンテック東洋株式会社製、CPW-100)にて水の抵抗率が $18 \Omega \cdot \text{cm}$ となるまで精製したものをを用いた。

2.2 実験装置および手順

本実験では外部加熱ならびにマイクロ波加熱の異なる加熱源からなる二つの装置を用いた。

外部加熱装置は、内容積 300 cm^3 の SS316 製オートクレーブ(耐圧硝子社製、TVS-N2 型、耐圧:20 MPa、耐温:573 K)内に耐熱ガラス容器(耐圧硝子社製)を内筒として挿入した構成である。マイクロ波加熱装置はマイクロ波加熱装置(四国計測社製: μ -リアクター)にポリカーボネート製外装チューブと PEEK 製キャップで耐圧ガラス容器(内容積: 10 cm^3 、耐圧 5 MPa、耐温:513 K)を封入した構成である。それぞれの装置の概要は既報を参照されたい[4],[9]。

実験手順はいずれも同様である。すなわち、有機酸溶液に対し 1 wt% になるよう LiCoO_2 を反応器に仕込んだ。有機酸水溶液量は外部加熱装置の場合に 100 g、マイクロ波加熱装置の場合は 5 g であった。試料ならびに水溶液を反応器に仕込んだ後、容器を密閉し N_2 のボンベに接続し内部空気を N_2 に置換した。それぞれの加熱源により加熱し、容器内部の温度が反応温度に到達した時間を反応開始(反応時間 0 min)とした。

ここで、それぞれの反応装置について、設定温度を 423 K とした場合の昇温速度を図 1 および図 2 に示す。外部加熱装置では設定温度に達するのに約 15 分を要したが、マイクロ波加熱装置の場合、加熱開始から 1 min 以内に設定温度に達した。

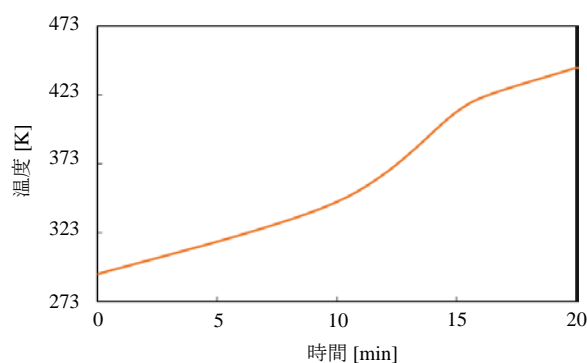


図 1 外部加熱装置の昇温速度

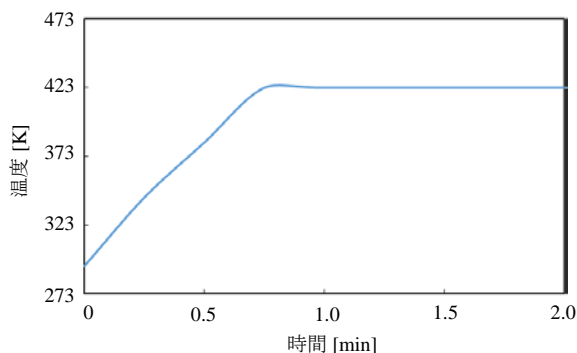


図2 マイクロ波加熱装置の昇温速度

所定時間経過後、いずれの反応容器も水冷にて冷却することで反応停止とした。冷却後、反応流体を回収し、0.45 μm のフィルター (Millipore 社製: オムニポアメンブレン) で減圧ろ過により固液分離した。

2.3 分析ならびに定義

ろ過により回収した溶液中の Li、Co、および Ni 量は ICP-AES (Thermo Fisher, iCAP6500) にて定性・定量分析し、ろ別した固体は十分に乾燥させてから重量を計測した。それぞれの金属イオンについて、正極材中の金属含有量を基準に浸出率を算出した。式 (1) に浸出率の式を示す。残存固体重量から式 (2) により残存率を定義した。

$$\text{浸出率}[\%] = \frac{\text{溶液中に存在する各金属質量 [g]}}{\text{LiCoO}_2 \text{中の各金属質量 [g]}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{固体残存率}[\%] = \frac{\text{反応後の固体質量 [g]}}{\text{反応前の固体質量 [g]}} \times 100 \quad (2)$$

3. 結果

3.1 クエン酸を用いた場合の加熱源が浸出挙動に与える影響

図3に、クエン酸 0.4 M を添加した系において、反応温度 423 K および時間 30 min とした場合の外部加熱もしくはマイクロ波加熱が Li および Co の浸出率、ならびに固体残存率に与える影響を検討した結果を示す。この場合、マイクロ波加熱装置により Li ならびに Co の浸出率が増加し、固体残存率が低下した。図4にクエン酸を用いた LiCoO₂ の水熱酸浸出の概念図を示す。

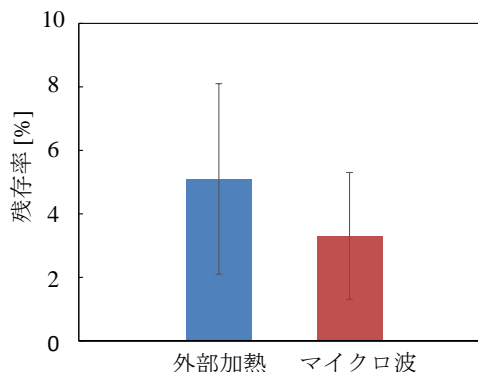
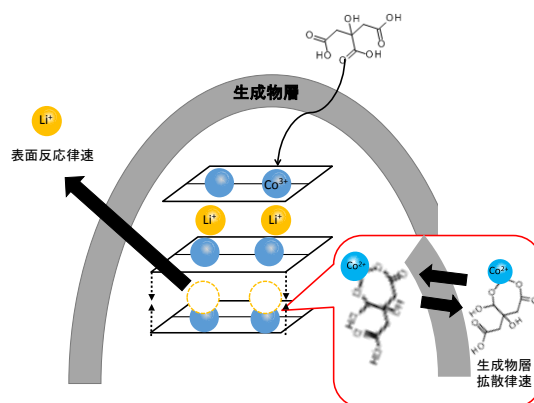


図3 クエン酸を用いた場合の加熱装置が浸出率ならびに固体残存率に与える影響 (Citric acid conc.: 0.4 M, 423 K, 30 min)

図4 クエン酸を用いた LiCoO₂ の水熱酸浸出

LiCoO₂ の Co の価数は 3 価であるが、水溶液中への溶解度が高いイオン種は 2 価である。既報より、Co がクエン酸と錯体を形成することで、その錯体が水溶性であれば、3 価の Co であっても水溶液中に浸出が可能になる[6]。前報[4]において、クエン酸を用いた水熱酸浸出で得られた溶液中に Co³⁺ のクエン酸錯体が溶解していることを確認した。また、クエン酸の一部が二酸化炭素に酸化されることにより、還元剤として Co を 2 価に還元する可能性がある。このことについても既報において、水熱酸浸出で生成する二酸化炭素がクエン酸単独での水熱分解で予想される生成量より多かったことが確認できた[4]。以上より、クエン酸が水熱浸出プロセスにおいて、プロトン供与源の他、還元剤ならびに配位子として機能したことで Li はもちろん、Co の浸出率も高かったのだと考える。マイクロ波加熱はイオンと水の形成するクラスターの動きに作用するこ

とや固体サンプルの温度を局部的に高めることなどが要因[8]となり浸出反応を促進し、同条件であるにもかかわらず水溶液中に回収できるイオンの総量を増加させることができたと考える。

3.2 シュウ酸を用いた場合の加熱源が浸出挙動に与える影響

図5に、同条件（反応温度 423 K ならびに反応時間 30 min）においてシュウ酸 0.4 M を添加した系の外部加熱もしくはマイクロ波加熱が Li および Co の浸出率、ならびに固体残存率に与える影響を検討した結果を示す。

この場合、いずれの加熱源においても Li の浸出率は高くほぼ 100 %であったのに対し、Co は全く浸出せず、

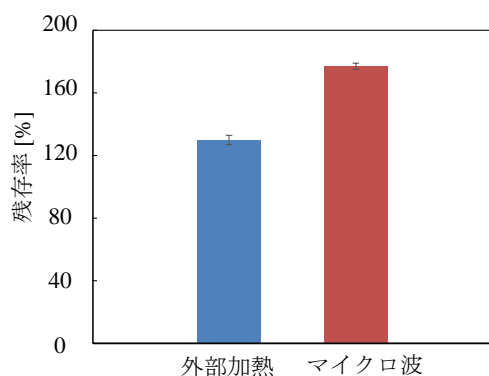


図5 シュウ酸を用いた場合の加熱装置が浸出率ならびに固体残存率に与える影響 (Oxalic acid conc.: 0.4 M, 423 K, 30 min)

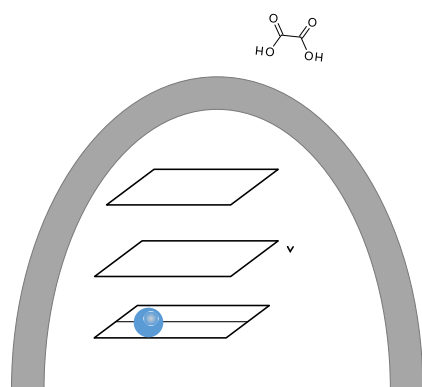


図6 シュウ酸を用いた LiCoO₂ の水熱酸浸出

固体残存率は高かった。加熱源の差異が顕著なのは固体残存率であり、マイクロ波加熱で 160 %を超える値となった。図6にシュウ酸を用いた LiCoO₂ の水熱酸浸出メカニズムを示す。クエン酸同様、シュウ酸も水熱酸浸出においてプロトン供与源、還元剤、ならびに Co との錯体を形成する配位子として作用すると考える。ただし、クエン酸コバルト錯体と異なり、シュウ酸コバルト錯体は水への溶解度が低いため析出種となる。これによりシュウ酸が固体に取り込まれることで LiCoO₂ と比べて重量が増し、固体残存率が 100 %を超えた可能性があると考えられる。

以上のように、いずれの有機酸においてもマイクロ波加熱により効果的に錯体形成などにより Li ならびに Co の浸出が促進された。これは固体にマイクロ波が照射されたことによる局所温度の差異や、錯体を形成することにより誘電分子として振る舞いマイクロ波により水溶液中での運動性が増したことが要因であると考えられる。以降の実験は全てマイクロ波加熱装置にて検討を行った。

3.3 クエン酸およびシュウ酸添加系における LiCoO₂ 水熱酸浸出の反応温度の影響(マイクロ波加熱の場合)

図7にクエン酸濃度 0.4 M、反応時間 30 min の時の反応温度が金属の浸出率に与える影響を示す。図7より 363 K では Li および Co でそれぞれ 60% および 40% 程度の浸出率であったが、温度が上昇すると浸出率は向上し、448 K では 95 % 程度となった。これは、金属の浸出反応が吸熱反応であるために、温度が上昇すると金属の浸出反応が促されるためである。

図8にシュウ酸 0.4 M を添加した系での LiCoO₂ の水熱酸浸出の Li および Co の浸出率と、固体残存率を示す。シュウ酸の場合、いずれの温度においても Li の浸出率は 80 % 程度であったが、Co はほぼ浸出しなかった。

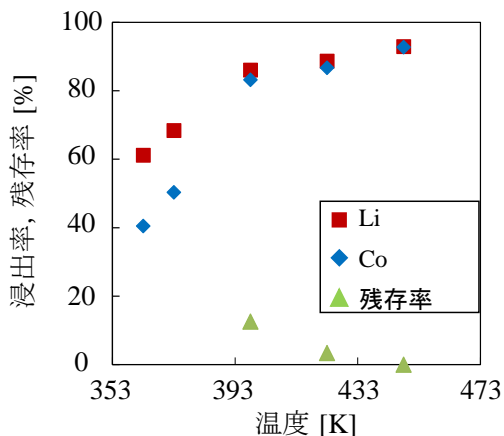


図7 クエン酸添加系水熱酸浸出の反応温度が浸出率および残存率に与える影響 (Citric acid conc.: 0.4M, 30 min, マイクロ波加熱)

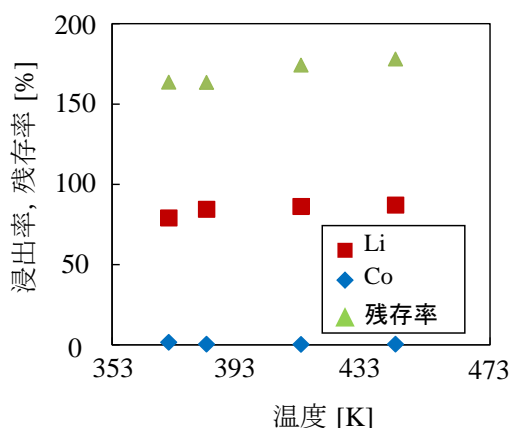


図8 シュウ酸添加系における反応温度が浸出率および残存率に与える影響 (Oxalic acid conc.: 0.4M, 30 min, マイクロ波加熱)

既往の研究[10]によれば、シュウ酸による酸浸出において、前述のように一旦シュウ酸錯体が生成するものの、さらに過酷に反応させれば逐次反動的にシュウ酸が二酸化炭素まで分解されることで錯体が分解し、還元された易溶性の金属イオンが浸出するとされる。本研究では難溶解のシュウ酸コバルトが分解し、さらに Co^{3+} が還元剤の作用により易溶性の Co^{2+} となれば浸出率が上がると予想できる。高温にてシュウ酸錯体が分解し、シュウ酸の逐次反応が進行すればCoの浸出率は上がるものと予想した。しかしながら、423 K、30 minではシュウ酸コバルト錯体は安定でCoの浸出率が增大することはなかった。

3.4 LiCoO_2 の水熱酸浸出におけるクエン酸濃度およ

び反応時間依存性

図9にクエン酸濃度0.4 M、反応温度423 Kでの反応時間が浸出率および固体の残存率に与える影響を示す。

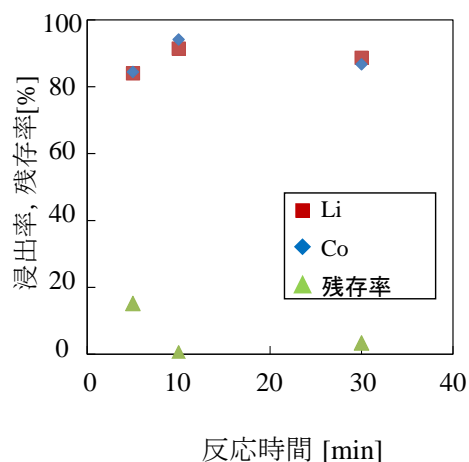


図9 クエン酸添加系における反応時間が浸出率および残存率に与える影響 (Citric acid conc.: 0.4M, 423 K, マイクロ波加熱)

反応時間5 minで、浸出率が80%程度となり、残存率は15%となった。10 minでリチウムおよびコバルトでそれぞれ91%、95%となり、固体残渣はほとんどなかった。しかし30分では、10 minのときに比べわずかに浸出率の減少および残存率が増加した。

図10にクエン酸濃度0.4 M、反応温度448 Kでの反応時間が浸出率、固体の残存率に与える影響を示す。

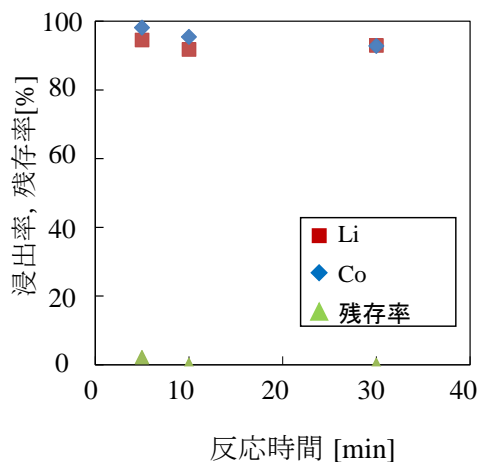


図10 クエン酸添加系における反応時間が浸出率および残存率に与える影響 (Citric acid conc.: 0.4M, 448 K, マイクロ波加熱)

図 10 より反応時間 5 min でリチウムおよびコバルトの浸出率がそれぞれ 94、98 % となり、5 min で十分に反応した。またわずかではあるが反応時間が増加すると、浸出率の減少が見られた。

図 11 に反応温度 448 K、反応時間 30 分での酸濃度が浸出率および固体の残存率に与える影響を示す。

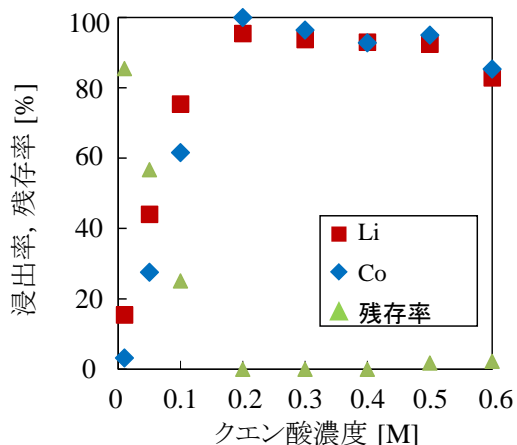


図 11 クエン酸濃度が浸出率および残存率に与える影響 (448 K, 30 min, マイクロ波加熱)

図 11 より、クエン酸濃度が 0.2 M のとき、Li および Co でそれぞれ 95 %、100 % となった。しかし、図 10 に示した長時間での傾向と同様、濃度が増加すると浸出率の低下および固体残存率の増加が見られた。このように反応時間および酸濃度のような反応過酷度が増加することで浸出率の低下が見られたことに対し、いくつかの要因が考えられる。酸濃度ならびに浸出したイオンが増大することで系内のイオン量が増加しそれによりイオン強度が上昇したことで塩析効果が起こったことが要因の可能性がある。また、ギ酸に過酸化水素を添加し三元系のリチウム電池正極材料 ($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) を実施した検討において、長時間の反応において Co、Ni、Mn いずれも浸出率の低減が見られた。これは塩析効果ではなく溶解した金属イオンが別の形態、例えばより難溶性の酸化物や金属に変換されたためと考えることができる。本研究においても長時間での浸出率の低下ならびに固体残存率の増加は、逐次反応として難溶解性の化合物に変換された可能性があると考えている。

4. 結論

LiCoO_2 のクエン酸およびシュウ酸を用いた酸浸出に対して水熱反応を適用し、反応温度、時間、酸濃度が Li、Co の浸出率に与える影響を検討した。クエン酸を用いた場合、Li、Co それぞれが水溶液中に浸出した。シュウ酸を用いた場合、Co と難溶性の錯体を形成し沈殿物として堆積したまた、加熱装置の違いに着目したところ、マイクロ波加熱装置を用いた場合において、(1) クエン酸では Li、Co の浸出率が促進し、固体残存率は低下した。シュウ酸反応が促進し、(2) シュウ酸を用いた場合には、Li の浸出率が向上するものの、Co の浸出は確認できず、一方で固体残存率が高かった。これらの結果は、マイクロ波によりイオンと水のクラスターがマイクロ波により運動性が向上したことや、固体試料にマイクロ波が照射され局所的に温度が高くなったことにより、Co の溶出・析出に関わる錯体形成が促進されたことに起因すると考える。

加熱源をマイクロ波加熱とし、クエン酸およびシュウ酸を用いた LiCoO_2 の水熱酸浸出に与える温度の影響を検討した。その結果、いずれも温度上昇にともない Li の浸出率が高まり、クエン酸では Co の浸出も温度増大とともに増大し、一方、シュウ酸の場合には Co がほとんど浸出しなかった。シュウ酸は高温条件において分解する可能性があり、それに伴い Co 浸出率が高くなる可能性を想定したが、検討を行った範囲では Co のシュウ酸錯体は安定であり、Co が浸出することはなかった。クエン酸を用いた LiCoO_2 の水熱酸浸出に与える反応時間ならびにクエン酸濃度依存を検討し、長時間ならびに高濃度にて Li、Co の浸出率の低下ならびに固体残存率のわずかな増加が見られた。これについて、過度な還元反応の進行や、イオン強度の増大による塩析効果の可能性をあげることができる。

今後、シュウ酸やクエン酸などの有機酸を用いた酸浸出において、より詳細な解析を介したプロセス解析および実証に加え、 LiCoO_2 以外のリチウムイオン電池正極材料 (LiNiO_2 LiMn_2O_4) にも有機酸を適用し検討を行う予定である。

5. 謝辞

本研究の研究費の一部は、「平成 28 年度 宮城県

3R 新技術研究開発支援事業」および「平成29年度 みやぎ産業廃棄物 3R 技術・製品開発チャレンジ応援事業」にて採択された「レアメタル含有汚泥からの湿式リサイクルプロセスにおけるコスト削減技術の開発」により賄われました。ここに記して謝意を表します。

引用文献

1. 経済産業省機械設計 (2015).
2. Manis Kumar Jha, Anjan Kumari Amrita, Kumari Jha, Vinay Kumar, Jhumki Hait, Banshi Dhar Pandey "Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone" *Waste Management* **33** (2013) 1890-1897
3. <http://www.cjc.or.jp/raremetal/advanced-business-model/nmm-jx-group> (2017年9月確認)
4. 相川達也、渡邊 賢、相田 卓、リチャード・リー・スミス “硫酸、硝酸およびクエン酸を用いたコバルト酸リチウムの水熱酸浸出” 化学工学論文集, **43** (2017) 313-318.
5. E. B. Godunov, I. V. Artamonova, G. Gorichev, Yu. A. Lainer "Interaction of manganese(IV) oxide with aqueous solutions of citric and sulfuric acids" *Russian metallurgy*, **1** (2012) 39-44.
6. G.P. Nayaka, J. Manjanna, K.V. Pai, R. Vadavi, S.J. Keny, V.S. Tripathi "Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids" *Hydrometallurgy* **151** (2015) 73-77.
7. Zita Takacova, Tomas Havlik, Frantisek Kukurugya, Dusan Orac "Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach" *Hydrometallurgy* **163** (2016) 9-17.
8. M. Al-Harashsheh, S. Kingman, N. Hankins, C. Somerfield, S. Bradshaw, W. Louw "The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite" *Minerals Engineering* **18** (2005) 1259-1268.
9. Xinhua Qi, Masaru Watanabe, Taku M. Aida, Richard L. Smith Jr. "Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot

compressed water by microwave heating" *Catalysis Communication* **9** (2008) 2244-2249.

10. Alok Prasad Das, Sarpras Swain, Shriyanka Panda, Nilotpala Pradhan, Lala Behari Sukla "Reductive Acid Leaching of Low Grade Manganese Ores" *Geomaterials*, **2** (2012) 70-72

Manuscript received: September 15, 2017

Revised: December 18, 2017

Accepted: December 21, 2017

学術論文

TiO₂-VO₂二成分系スピノーダル分解におけるマイクロ波照射効果

Microwave irradiation effects on the spinodal decomposition of TiO₂-VO₂ system

青柳 宗一郎、福島 潤*、林 大和、滝澤 博胤

東北大学大学院 工学研究科
〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07

Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Tohoku University
6-6-07, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579, Japan

corresponding author*, e-mail address: fukushima@aim.che.tohoku.ac.jp

Keywords: microwave heating, spinodal decomposition, selective heating, metal-insulator transition, VO₂, TiO₂

Abstract

In this study, TiO₂-VO₂ solid solutions were heated by microwaves and by an electric-furnace to investigate the spinodal decomposition behavior of a TiO₂-VO₂ system. Single-mode and multi-mode type microwave irradiation devices were used to investigate the spinodal decomposition of TiO₂-VO₂. In the conventional process, spinodal decomposition required 12 h of annealing. However, in the microwave process, spinodal decomposition proceeded at a low temperature for 30 min. Additionally, the metal-insulator transition temperature (T_{MI}) of the prepared sample was lower than that of pristine VO₂. This indicated the existence of anisotropic pressure on the boundary between the Ti-rich phase and the V-rich phase. Furthermore, the microwave-irradiated samples exhibited broadened double endothermic peaks in the DSC profiles. The broad peaks indicated that the samples exhibit several values of T_{MI} , implying variations in the composition of the V-rich phase. The phase variation resulted from the selective heating of the V-rich layer that induced one-directional material diffusion from the V-rich phase to the Ti-rich phase.

1. Introduction

The metal-insulator transition temperature (T_{MI}) of vanadium dioxides (VO₂) is approximately 69 °C. Hence, VO₂ behaves like a metal at temperatures exceeding 69 °C and an insulator at temperatures below the same. Metal-insulator transition is due to the transformation of the crystal structure from tetragonal (P42/mnm) rutile (R) in the high-temperature region to monoclinic (P21/c) at T_{MI} at a low temperature¹⁾. The time taken for complete phase

transition is on the sub picosecond scale²⁾, and there are significant changes in the optical absorption and resistivity across the transition³⁾. Therefore, VO₂ may be applied to ultrafast optical switching devices and thermochromic materials⁴⁻⁸⁾.

Applications involving thermochromic materials require effective control of T_{MI} . Previous studies indicate that the T_{MI} value of VO₂ increases with isotropic pressure (0.6 K/GPa)

and decreases with anisotropic pressure along the c -axis (-12 K/GPa)⁹). Another study reported that T_{MI} alternatively decreases along the c -axis through the spinodal decomposition of TiO_2 - VO_2 system. In the spinodal decomposition, an epitaxial layer is selectively formed along the c -axis because the difference in their c -axis lattice parameters exceeds that along the a -axis¹⁰). Another method to decrease T_{MI} involves stacking a VO_2 nanolayer on a substrate to induce anisotropic pressure between VO_2 and the substrate. The VO_2 thin film is prepared by various methods, including pulse laser decomposition (PLD), physical vapor decomposition (PVD), and magnetron sputtering¹¹⁻¹⁵). Among these, spinodal decomposition is the simplest and easiest method to decrease T_{MI} since solid state reactions, which involve mixing powders, pressing them into pellets, and heating in a furnace, are employed.

Intrinsically, solid-state reactions involve prolong high-temperature treatment. Hence, they are time- and energy-consuming processes. Specifically, the spinodal decomposition of VO_2 and TiO_2 requires several hours¹⁰). In order to shorten the time and decrease the process temperature, the present study focuses on microwave processing. A previous study used microwave processing and reported a decrease in solid-state reaction time. For example, the study reported on the increase in material transfer between $SrTiO_3$ and $CaTiO_3$ ¹⁶) and rapid synthesis of $Fe_2O_3(ZnO)_m$ ¹⁷). Another report demonstrated that the spinodal decomposition of a TiO_2 - SnO_2 system was accelerated with microwave irradiation¹⁸). Furthermore, the authors suggested that only SnO_2 was associated with high temperature in a TiO_2 - SnO_2 system and that these anisothermal conditions led to spinodal decomposition within a short period. In addition to the TiO_2 - SnO_2 system, it is considered that the anisothermal conditions occurred in the TiO_2 - VO_2 system because VO_2 was selectively heated.

In the present study, a solid solution of TiO_2 - VO_2 was subjected to microwave irradiation to investigate the spinodal decomposition behavior of the TiO_2 - VO_2 system. The composition and phase transition temperature of the microwave-irradiated system were compared with those of

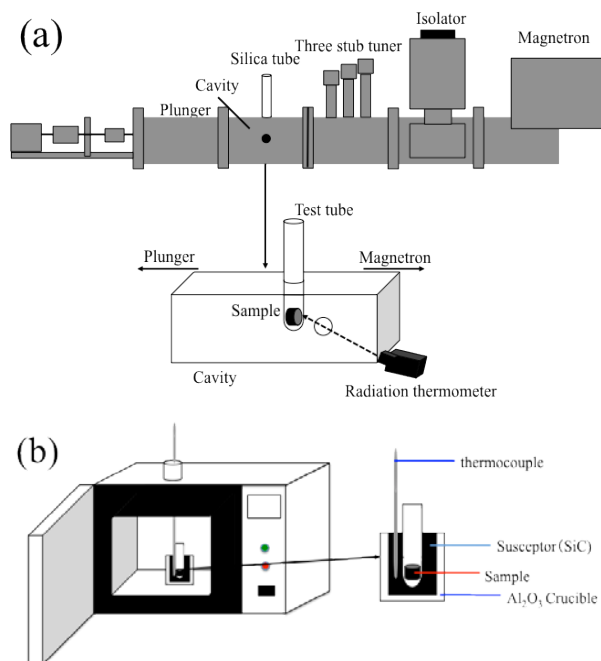


Fig. 1: Schematic view of the microwave irradiation device of single-mode type (a), multi-mode type (b).

the conventionally processed system.

2. Experimental procedure

Two types of microwave irradiation devices were used to investigate the spinodal decomposition of TiO_2 - VO_2 . Figure 1 shows the schematic views of each of the devices. One of the devices was a single-mode type microwave irradiation device. The device was composed of a magnetron (IMP-15ENA IDX Co., Ltd., Tochigi, Japan), an isolator, three stub tuners, a plunger, and a TE102 cavity, which specially divided the maximum point of E-field and H-field intensity. The sample was inserted into a test tube composed of quartz and sealed in a vacuum. The sample temperature was measured by a radiation thermometer through a hole at the side of the cavity. The other device was a multi-mode type microwave irradiation device, μ Reactor Ex (Shikoku Keisoku Co., Ltd., Takamatsu, Japan), as shown in Fig. 1 (b). In this device, microwaves were uniformly irradiated to a sample. The sample was also sealed in a test tube, and the test tube was surrounded by SiC, which acted as a susceptor. We measured the susceptor temperature, as it is close to the

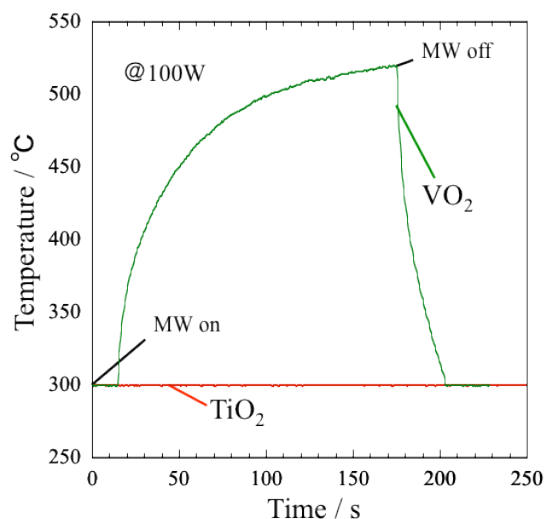


Fig. 2: Microwave absorption properties of TiO_2 and VO_2

sample temperature given the susceptor absorbs most of the microwave energy.

The solid solution $\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{O}_2$ was prepared from a mixture of TiO_2 (99.9%, 2 μm , Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Saitama, Japan), V_2O_5 (99.0% Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Osaka, Japan), and V_2O_3 (99.9%, 180 μm , Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Saitama, Japan). The powders were mixed with ethanol with an agate mortar and a pestle and dried. The dried powder was pressed into a pellet (diameter: \varnothing 6 mm, height: 2.5 mm) and sealed into a quartz test tube. The sample was heated at 600 °C for 1 d,

and a solid solution was obtained by rapid quenching. The solid solution pellet was sealed into quartz test tube, and heated by each of the microwave irradiation devices for 30 min at 300, 400 and 500 °C. For comparison with microwave processing, a conventionally heated sample was prepared by using an electric furnace at 900 °C for 1 h and then heated at 400 °C for 12 h.

All products were examined by powder X-ray diffraction (XRD RINT-2000PC Rigaku Co., Tokyo, Japan) using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation to determine the lattice parameters. The microstructure of the sample was observed by using scanning transmission electron microscopy (STEM, HD-2700 Hitachi High-Technologies Co., Tokyo, Japan) and an energy-dispersive X-ray (EDX) analyzer. Differential scanning calorimetry (DSC Q2000, TA Instruments Japan Inc., Tokyo, Japan) was used to determine T_{MI} .

3. Results and discussion

3-1. Spinodal decomposition by microwave irradiation

In this system, the microwave energy absorbed by VO_2 exceeds that absorbed by TiO_2 . Figure 2 shows the microwave absorption properties of TiO_2 and VO_2 . In order to investigate the microwave absorption properties, each material was subjected to microwave irradiation from a single-mode cavity and the temperature was measured. Each powder was pelletized and set in the quartz test tube, and the

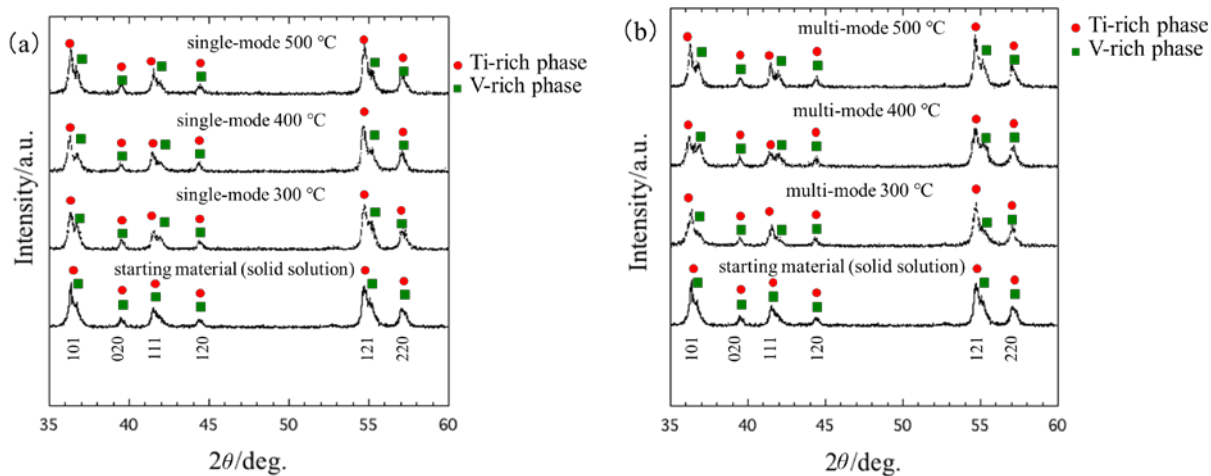


Fig. 3: XRD patterns of samples prepared by the single-mode microwave furnace (a) and multi-mode furnace (b).

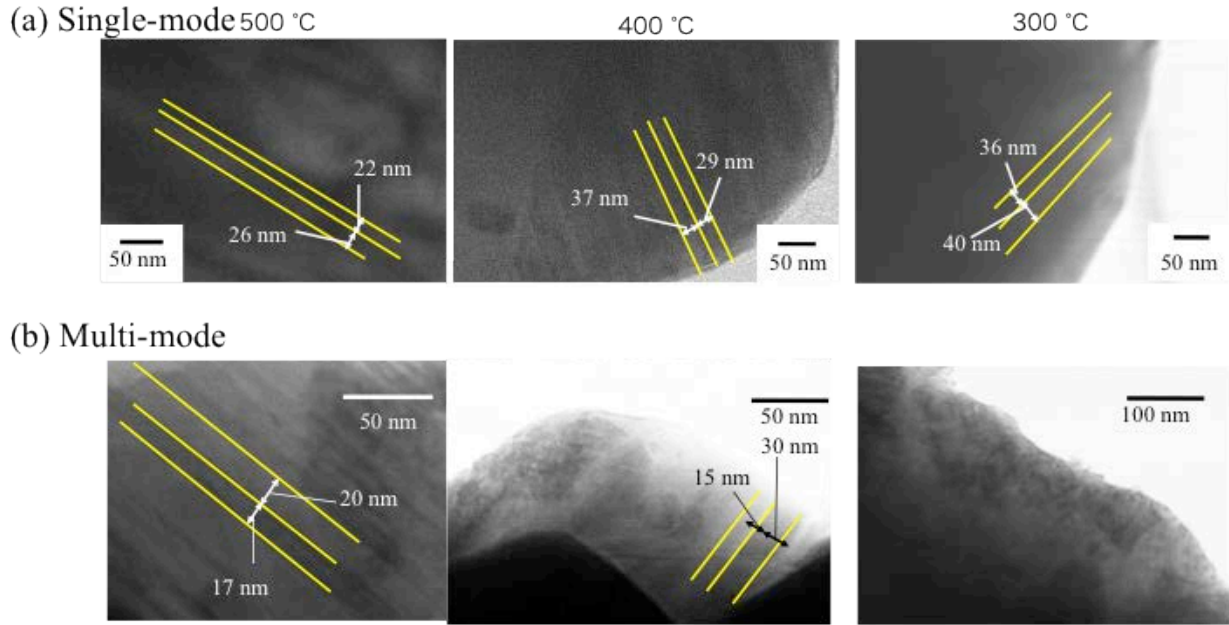


Fig. 4: STEM images of the sample prepared approximately at 300, 400 and 500 °C by (a) the single-mode microwave furnace and (b) the multi-mode microwave furnace.

test tube was set at the point of H-field intensity maxima. The temperature of TiO_2 did not increase, although that of VO_2 immediately increased after commencing the microwave irradiation. The resistivity of TiO_2 is $10^7 \Omega \text{ cm}$ although that of VO_2 is $10^{-2} \Omega \text{ cm}$. During H-field heating, conductive materials are likely to absorb microwave energy. Thus, VO_2 is selectively heated in the system during microwave irradiation.

Figures 3(a) and (b) show the XRD patterns of the samples prepared by using the single-mode and multi-mode microwave irradiation devices, respectively. All the irradiated samples exhibited peaks with $hk0$ reflections that were the same as those of a starting solid-solution sample: the (020) and (220) peaks were not split, and this implied that a -axis lengths between the two phases are equal. However, peaks with $l \neq 0$, such as (101), (111), and (121), were split into two sets of peaks, thereby indicating differences in c -axis length of two phases. The $l \neq 0$ peaks of the decomposed samples at low and high 2θ values corresponded to the Ti-rich and V-rich phases, respectively. The a -axis length of TiO_2 exceeded that of VO_2 to maintain the cell volume, and thus, a misfit strain between these two phases forced the c -axis length to increase and decrease in

the Ti-rich and V-rich phases, respectively. The width of the split peaks increased with a decrease in the holding temperature. This suggests that the difference in lattice parameters along the c -axis increased between the Ti-rich and V-rich phases. The results corresponded to the phase diagram obtained in a previous study¹⁰. Peaks of $l \neq 0$ at 300 °C in the multi-mode did not clearly show the split. However, peaks of $l \neq 0$ at 400 °C and 500 °C were split, and the lattice parameter along the c -axis between the Ti-rich and V-rich phase increased when the holding temperature was low. The absence of spinodal decomposition at 300 °C in multi-mode irradiation could be attributed to susceptor heating. Although the susceptor contributed to the stabilization of the holding temperature, it prevented spinodal decomposition in a short period because the thermal effect was dominant.

Figure 4 (a) shows STEM images of the sample prepared by the single-mode microwave furnace at 300, 400 and 500 °C for 30 min, and Figure 4 (b) shows STEM images of the sample prepared by the multi-mode microwave furnace in the same conditions. With the exception of the sample prepared at 300 °C by the multi-mode microwave furnace, STEM images of all samples showed a layer (with a few

Table1: Volume of unit cell and Ti content calculated from lattice parameters obtained from the XRD results

	Ti-rich phase		V-rich phase	
	unit cell V (10^{-3} nm^3)	Ti content	unit cell V (10^{-3} nm^3)	Ti content
Multi-mode	61.36	0.573	59.81	0.166
Single-mode	61.23	0.534	59.99	0.208
conventional heating 900 °C → 400 °C	61.30	0.555	59.76	0.155

nanometer thickness) of bright and dark contrast stacked in a single direction. It is considered that the stacking direction is along the c -axis of each phase given the XRD peaks split in $l \neq 0$. The thickness of each layer was approximately 15–40 nm, and this corresponds to that in a previous study^{10, 15}. The absence of a stacking structure was shown in the sample prepared at 300 °C by the multi-mode microwave furnace. This result indicated that spinodal decomposition did not proceed, and this was in agreement with the XRD results.

3-2. Behavior of spinodal decomposition in the microwave irradiation method

In order to verify the effect of microwave irradiation on the spinodal decomposition behavior, the samples prepared by microwave heating were compared with those prepared by conventional heating. Figure 5 shows the XRD patterns of

each sample prepared at 400 °C for 30 min by using a multi-mode type microwave furnace, a single-mode microwave furnace, and an electric furnace and that of the sample prepared at 400 °C for 12 h after heating in an electric furnace at 900 °C for 1 h. The conditions for the sample prepared at 400 °C for 12 h after heating at 900 °C for 1 h by using electric furnace were similar to those for the sample prepared in a previous study. Thus, in this sample, the spinodal decomposition proceeded to completion and peaks with $l \neq 0$ were split. Typical split peaks with $l \neq 0$ were also detected for the microwave-irradiated samples. However, the sample prepared via the electric furnace at 400 °C for 30 min did not exhibit the fore-mentioned clear split peaks. These results suggest that spinodal decomposition preceded microwave irradiation in a short time period when compared to conventional heating.

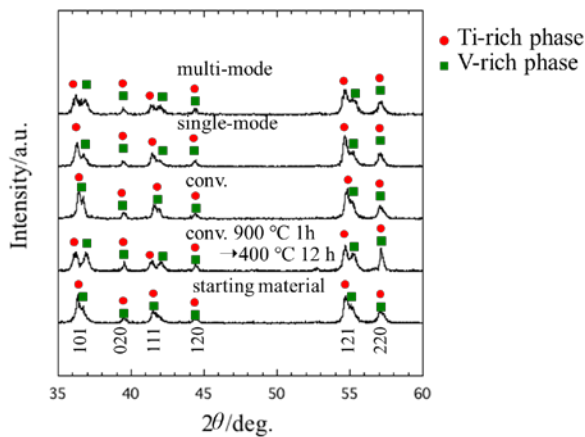


Fig. 5: XRD patterns of samples prepared by using each method

Table 1 shows that the volume of unit cell and Ti content calculated from lattice parameters obtained from the XRD results and Vegard's law¹⁰. The Ti content of the sample prepared by the multi-mode furnace was similar to that for the sample prepared by the electric furnace at 400 °C for 12 h after heating at 900 °C for 1 h. In contrast, the Ti content of the sample prepared by single-mode exceeded that of the sample prepared via multi-mode furnace. It is considered that the thermal effect for spinodal decomposition was dominant due to the susceptor used in the multi-mode furnace. Thus, the composition of each phase after spinodal decomposition varied with the method of heating.

Figure 6 shows the STEM images and line analyses of

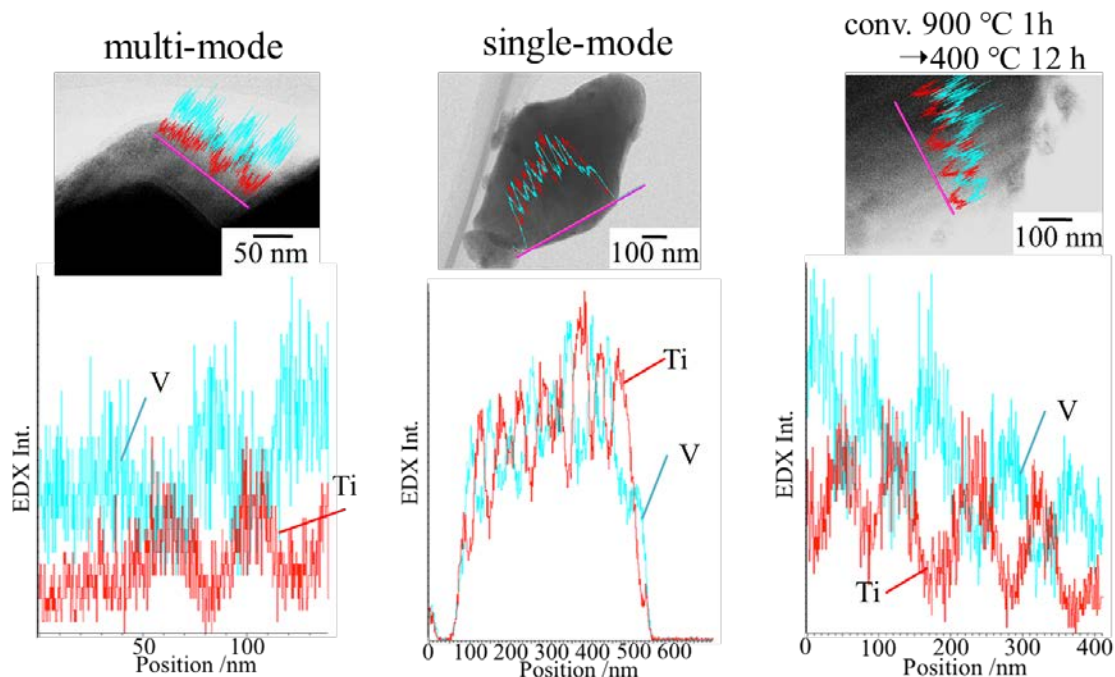


Fig. 6: STEM images and line analysis of EDX in each sample along the vertical direction of stacking layers

EDX in each sample along the vertical direction of stacking layers. The STEM images and EDX results indicate that layers of bright and dark contrast correspond to the Ti-rich phase and V-rich phase, respectively. Both samples prepared by microwave processing and conventional processing exhibited similar microstructures that consist of nanoscale-

modulated layers.

Figure 7 shows the DSC results of each sample. Latent heat requires the occurrence of the metal-insulator transition of VO_2 , and this implies that T_{MI} is associated with the endothermic peak of the DSC curve. Thus, T_{MI} is determined from each endothermic peaks (Table 2). The T_{MI} of each sample decreased when compared to that of the pristine VO_2 . Previous studies reported that the anisotropic pressure to VO_2 relative to the c -axis results in a decrease in T_{MI} by -12 K/GPa^9 , and the decrease in T_{MI} indicates the existence of anisotropic pressure on the boundary between the Ti-rich phase and V-rich phase.

The microwave-irradiated samples exhibited two

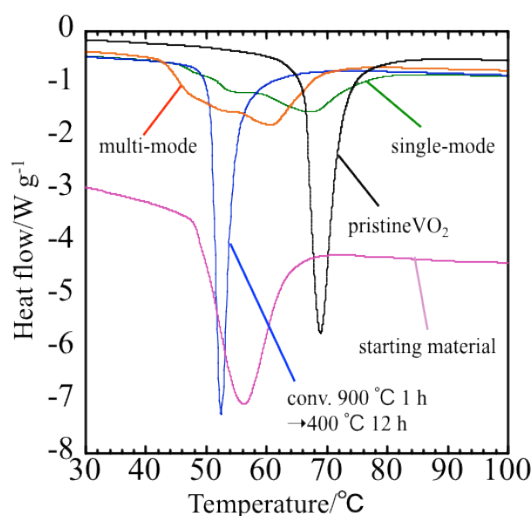


Fig. 7: DSC results of each sample

Table 2: T_{MI} of each sample, as determined from DSC results

	$T_{\text{MI}}(\text{ }^\circ\text{C})$
Multi-mode	42.2~42.5, 44.4~47.8
Single-mode	46.8~47.6, 49.4~50.6
conventional heating	49.9~50.7
pristine VO_2	67.0~68.0

broadened endothermic peaks. Therefore, microwave-irradiated samples exhibited several T_{MI} . The two peaks corresponded to metal-insulator transition derived from a starting solid solution and a phase formed by the microwave irradiation. Moreover, broad endothermic peaks indicated variation in the composition of the V-rich phase. This is consistent with the XRD results as the XRD peaks were also broad. In the sample prepared by the single-mode furnace, an endothermic peak was approximately close to the peak of the completely spinodal-decomposed sample, and another peak was observed on the low-temperature side of the pristine VO_2 peak. Conversely, in the sample prepared by multi-mode microwave furnace, an endothermic peak was observed at the low-temperature side of the completely spinodal-decomposed sample's peak, and another peak was observed approximately near the peak of the starting sample. We discuss the effect of microwave irradiation on the behavior of spinodal decomposition and material diffusion. In the conventional process of spinodal decomposition, a sample temperature increases above the miscibility gap curve in the first step of heating (900 °C), and then the sample is annealed at a low temperature (400 °C) to ensure concentration miscibility. Finally, a nanoscale stacked structure is achieved by autonomously developing the miscibility. In contrast, sample temperature is not uniform during microwave irradiation due to the nonuniformity of microwave electromagnetic field distribution. This temperature gradient ensures the development of concentration miscibility, and the nanoscale stacked structure is formed in a short period. Additionally, it is considered that selective heating between Ti-rich layer and V-rich layer occurs after spinodal decomposition. The selective heating induces one-directional material diffusion from the V-rich phase to Ti-rich phase and especially during single-mode microwave irradiation. One-directional material diffusion leads to various compositions of the V-rich phase when compared to those of conventional heating samples.

4. Conclusion

This study investigated the behavior of spinodal

decomposition in a TiO_2 - VO_2 system during microwave processing. Specifically, the TiO_2 - VO_2 solid solution was used as the starting material, and spinodal decomposition proceeded within a short period (30 min). It is suggested that the development of concentration miscibility results from the nonuniform sample temperature due to the nonuniformity of the microwave electromagnetic field distribution. Additionally, the XRD and DSC results indicate that microwave selective heating induces one-directional material diffusion from the V-rich phase to Ti-rich phase, and this results in variations in the composition of the V-rich phase.

5. Acknowledgement

This study was supported by a JSPS Grant-in-Aid for Scientific Research (S) Number JP17H06156.

References

- 1) F. Morin, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, (1959) 34.
- 2) M. Becker, A. Buckman, R. Walser et al., *Appl. Phys. Lett.*, **65**, (1994) 1507-1509.
- 3) M. Gurvitch, S. Luryi, A. Polyakov et al., *J. Appl. Phys.*, **102**, (2007) 033504.
- 4) W. Roach, I. Balberg, *Solid State Commun.*, **9**, (1971) 551-555.
- 5) H. Choi, J. Ahn, J. Jung et al., *Phys. Rev. B*, **54**, (1996) 4621-4628.
- 6) A. Cavalleri, C. Tóth, C. Siders, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **87**, (2001) 237401.
- 7) J. Yu, S. Nam, J. Lee et al., *Materials*, **9**, (2016) 556.
- 8) S. Kumar, F. Maury, N. Bahlawane, *Scientific Reports*, **6**, (2016) 37699.
- 9) L. A. Ladd, W. Paul, *Solid State Commun.* **7**, (1969) 425.
- 10) Z. Hiroi, H. Hayamizu, T. Yoshida, et al., *Chem. Mater.*, **25**, (2013) 2202-2210.
- 11) Y. Muraoka, Z. Hiroi, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, (2002) 583-585.
- 12) Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan, *J. Appl. Phys.*, **108**, (2010) 073708.
- 13) K. Shibuya, J. Tsutsumi, T. Hasegawa, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **103**, (2013) 2.

- 14) H. Zhon, J. Li, Y. Xin et al., *Ceram. Int.*, **42**, (2016) 7655-7663.
- 15) G. Sun, H. Zhou, X. Cao et al., *Appl. Mater. Interfaces*, **8**, (2016) 7054-7059.
- 16) A. Kishimoto, Y. Kamakura, T. Teranishi et al., *Mater. Chem. Phys.*, **139**, (2013) 825-829.
- 17) D. Nagao, J. Fukushima, Y. Hayashi, H. Takizawa, *Ceram. Int.*, **41**, (2015) 14021-14028.
- 18) H. Takizawa, A. Hagiya, et al., *Chem. Lett.*, **37**, (2008) 714-715.

Manuscript received: September 29, 2017

Revised: November 27, 2017

Accepted: December 4, 2017

学術論文

生体分子の挙動解析研究を目標とした
マイクロ波照射システムの開発
～ペプチドのバイオミネラル化における
マイクロ波影響解析をモデルとして～

(Microwave irradiation systems for analyses of biomolecular behaviors)

臼井 健二^{1,2,*#}、 富樫 浩行^{1,2,3#}、 圓東 那津実¹、 尾崎 誠¹、 有本 米次郎⁴、
裏鍛 武史⁴、 大沢 隆二⁵、 皆木 幸一³、 中西 伸浩^{2,3}、 梅谷 智弘^{2,6*}
K. Usui^{1,2,*#}, H. Togashi^{1,2,3#}, N. Endo¹, M. Ozaki¹, Y. Arimoto⁴, T. Uraka⁴, R. Osawa⁵, K. Minaki³,
N. Nakanishi^{2,3}, T. Umetani^{2,6*}

1. 甲南大学フロンティアサイエンス学部、 2. 非電離放射線生体環境総合研究所、 3. 株式会社ディーエスピーリサーチ、 4. ミナト医科学株式会社、 5. 株式会社精工技研、 6. 甲南大学知能情報学部

1., 2. 〒650-0047 兵庫県神戸市中央区港島南町 7-1-20、 3. 〒650-0047 兵庫県神戸市中央区港島南町 1-4-3、 4. 〒650-0047 兵庫県神戸市中央区港島南町 5-2-10、 5. 〒270-2214 千葉県松戸市松飛台 296-1、 6. 〒658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1

1. Faculty of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan Univ., 7-1-20, Minatojima Minamimachi, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0047 Japan
2. Research Institute for Nanobio-environment and Non-Ionizing Radiation (RINNIR), Konan Univ., 7-1-20, Minatojima Minamimachi, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0047 Japan
3. DSP Research, Inc., 1-4-3, Minatojima Minamimachi, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0047 Japan
4. Minato Medical Science Co., Ltd., 5-2-10, Minatojima Minamimachi, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0047 Japan
5. Seikoh Giken Co, Ltd., 296-1, Matsuhidai, Matsudo, Chiba 270-2214 Japan
6. Faculty of Intelligence and Informatics, Konan Univ., 8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe, Hyogo 658-8501 Japan

corresponding author*, e-mail address : kusui@center.konan-u.ac.jp, umetani@konan-u.ac.jp

These authors equally contributed to this work.

キーワード : 生体分子、マイクロ波、照射装置、偏波、ペプチド、バイオミネラル化

Keywords: biomolecule, microwave, irradiator, polarized wave, peptide, biomineralization

Abstract

There are a lot of epidemiology studies focused on the effects of microwave in life phenomena; however, there are few studies about effects on biomolecular behaviors by microwave irradiation. We constructed microwave irradiation systems for detailed analyses of biomolecular behaviors in this study. We developed a one-direction linear-polarized microwave irradiator with a linear polarization antenna, and a two-direction linear-polarized microwave irradiator with two linear polarization antennas. Finally, a study about influence of microwave in biomineralization, an example of the effects on biomolecular behaviors in life phenomena, was conducted with a precipitating peptide using the developed microwave irradiation systems. Throughout this study, the linear-polarized microwave irradiation systems would be one of the most powerful tools for studies about life and biological phenomena as well as biomolecular behaviors.

1. 緒言

マイクロ波は携帯電話や電子レンジ、マイクロ波治療器など身の回りの様々な技術に利用されている。これら機器から発射されるマイクロ波においては、人体への悪影響が懸念されており、国際的な規制の対象となっている。人体への悪影響に関する学術的な報告例としては、C. Robinette らによる強いマイクロ波に長期間暴露された人々のがん罹患率が高いという報告[1]、携帯電話を長時間利用する人々の脳腫瘍罹患率が高いという報告[2]などが挙げられる。その一方で、疫学研究論文 219 件を抽出し、若年者への脳腫瘍への影響について取りまとめた論文[3]からは、罹患率の上昇を認めず、携帯電話使用に伴う関連性も認められていないとの報告もある。医療や産業への応用も近年注目を集めており、マイクロ波の生体への透過性と加熱能から整形外科の加温治療や肺がんの治療[4]などにも用いられている。また、産業分野における応用例としては、無機材料及び有機材料の合成[5-9]、ペプチド合成[10]などにも用いられている。

しかしながら、生命科学分野の学術的な報告においては、がん以外の他の多くの疾患及び生命現象に対する影響についての詳細報告は少ないのが現状である。また、それら多くの報告は、医療応用などへの根拠ともなるが、統計学的知見に基づくものが多く、例えば分子レベルにおける影響まで詳細に解析している報告はさらに少ない。

そこで、我々は、疾患あるいは生命現象に対するマイクロ波照射による影響の詳細解析研究を目指すことにした。疾患あるいは生命現象は生命体の最小単位で

ある細胞の生理的活動や応答によって成り立っている。それら生理的活動や応答は、タンパク質を中心とした生体分子がさまざまに働くことによって発現している。よって、詳細解析を行うためには、関与する種々の生体分子の挙動を様々な角度から解析研究することが必要となる。このような研究を行う重要な第一歩あるいは大前提として、生体分子試料に定量的にマイクロ波を照射する必要が生じてくる。このような観点のもと、我々はまず、生体分子試料解析用のマイクロ波照射システムの開発を行うことにした。

ここで、代表的な汎用装置としては、いわゆる電子レンジのようなマイクロ波照射装置が挙げられる。しかしながら、高出力のマイクロ波を反射・散乱させ試料に照射させる原理であるため、マイクロ波の高周波出力は制御できても、試料に実際に照射されたマイクロ波のエネルギー量や方向の制御は非常に難しく、生体分子に与える影響を詳細に考察するには不向きである。そこで、マイクロ波の出力を調整でき、それによって、照射量や照射方向を細かく制御できる照射装置の開発を新たに行うことにした。マイクロ波発生源としては、マイクロ波治療に用いられるマグネトロン発振器を採用し、一定の方向に照射できるよう直線偏波アンテナを組み合わせることを考えた (Fig. 1a)。マイクロ波を特定の方向からのみ照射すれば、生体分子の挙動に特定の方向性が生じることが考えられ、これによりマイクロ波特性と生体分子挙動の相関が比較的観察しやすい条件となることが期待できる。さらに、その相関をより明確に、より詳細に解析する目的で高周

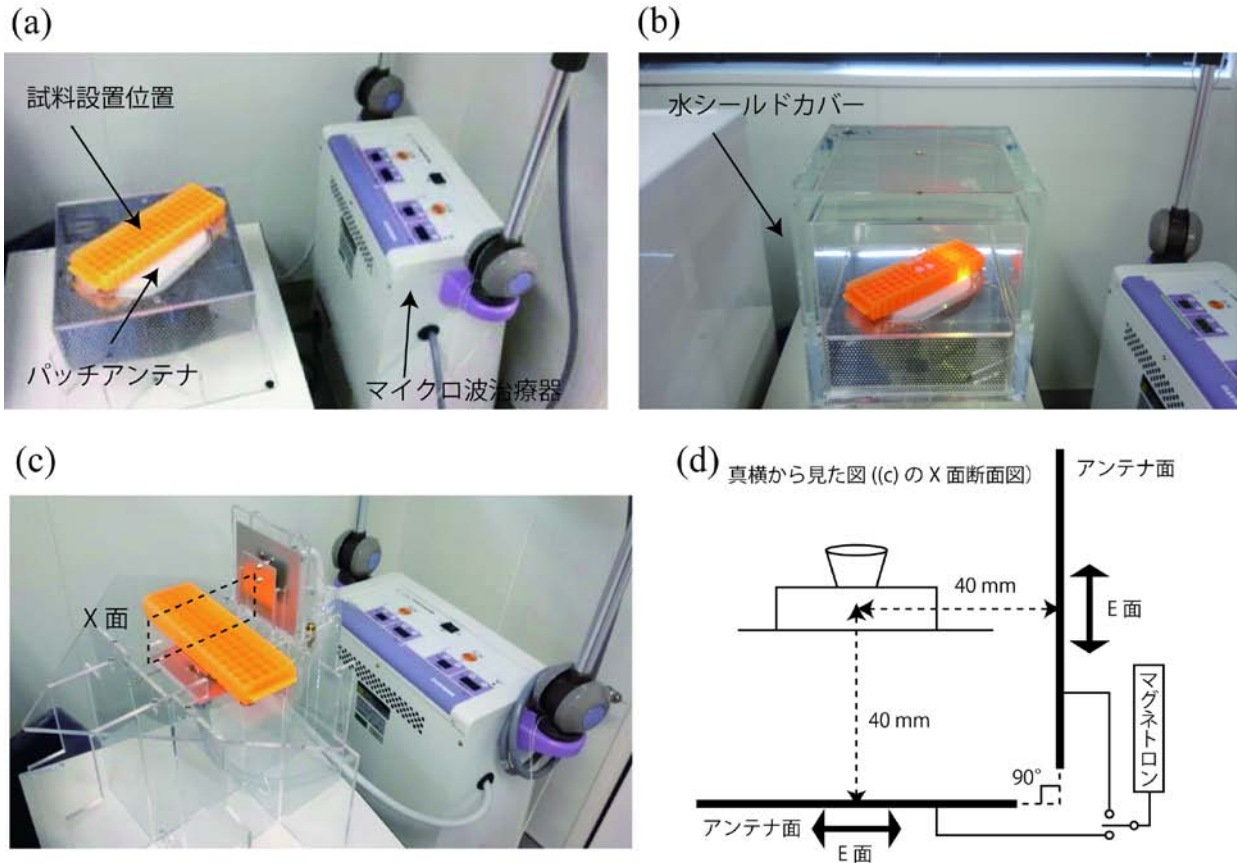


Fig. 1: Microwave irradiation systems in this study, (a) a one-direction linear-polarized irradiation system, (b) the system and a water-shield cover and (c) a two-direction linear-polarized irradiation system. (d) a cross-section view of a two-direction linear-polarized irradiation system along the plane X in (c).

波出力を変え試料に照射できるようにした。次に、マイクロ波を一方向から照射した際の生体分子の挙動が、マイクロ波照射によるものであると裏付けるために、複数方向からマイクロ波を試料に照射する装置の開発を試みた。具体的には、前述の一方向からの直線偏波照射が可能な装置にもう1台の直線偏波アンテナを配置した二方向から直線偏波を照射する装置を作製した (Fig. 1cd)。さらに実際にこれら2種類の装置を用いた生命現象への影響研究のモデル実験として、ペプチドのバイオミネラルゼーション[11-14]における、マイクロ波の影響に関する解析研究を行うことにした。

本研究を通して、マイクロ波照射装置および試料への照射方法などが確立できれば、バイオミネラルゼーションのみならず、様々な生命現象に関与する生体分子への影響の詳細研究が可能となる。こうした知見を集積していけば、電波がもたらす生体への影響とその

メカニズムの解明が可能になると考えられる。また本研究で開発した装置は、研究分野にとどまらず、医療分野をはじめ様々な用途に用いられると考えられる。

2. 方法

2-1. 一方向直線偏波照射システムの開発

2-1-1. 一方向直線偏波照射システム

マイクロ波治療器のマグネトロンをマイクロ波発振源とし、直線偏波アンテナを組み合わせた照射装置の仕様は次のとおりである。

- ・出力：10 - 200 W (10 W ステップ)
- ・周波数：2450 MHz \pm 50 MHz
- ・照射アンテナ：直線偏波パッチアンテナ
- ・シールド装置：水シールドカバー

照射アンテナの主輻射軸上に試料を入れたマイクロチューブを設置し、一方向からマイクロ波を照射できるように、アクリル板でマイクロチューブ立てを固定す

る構造とした (Fig. 1a)。なお、マイクロ波は交流電源周波数に合わせて、60Hz の周期で照射を on/off させる仕様となっている。

また、照射されるマイクロ波が周囲に与える影響を軽減するためにシールド装置を用いる。シールド装置は、1面は開口、残りの5面が二重構造のアクリルの直方体容器を使用し、二重構造部分に水を封入することで吸収体を構成する (Fig. 1b)。

2-1-2. 電界強度計測機器

マイクロ波照射装置から照射されるマイクロ波の試料近傍における電界強度を測定するために用いた電界強度計測装置の仕様は次のとおりである。

- ・測定周波数範囲：100 kHz ~ 10 GHz
- ・測定電界強度範囲：0.5 ~ 25 kV/m

この電界強度計測装置は、1軸のセンサヘッド、コントローラ及び光ファイバによって構成されている。それぞれの仕様は次のとおりである。

- ・センサヘッド

型番：CS-1403 (精工技研製)

筐体寸法：6 x 6 x 23 mm

導波部：Mach-Zehnder 型

素子材料：LiNbO₃ 結晶

アンテナ部寸法：

アンテナ長：2.5 mm

電極長：1.5 mm

- ・コントローラ

型番：C3-1055 (精工技研製)

筐体寸法：W 430 x L 450 x H 130 mm

出射レーザー光：波長 1.55 μm、20 mW (レーザー光漏れ防止プロテクション付き)

- ・光ファイバ

直径 3 mm シングルモード (石英ガラス)

なお、本論文での計測結果の数値はすべて実効値で表している。

2-2. 二方向直線偏波照射システムの開発

2-2-1. 二方向直線偏波照射システム

マイクロ波治療器のマグネトロンをマイクロ波発振源とした二方向からの直線偏波照射が可能となるようア

ンテナを2台使用した照射システムの仕様は次のとおりである。

- ・出力：10 - 200 W (10 W ステップ)
- ・周波数：2450 MHz ± 50 MHz
- ・照射アンテナ：直線偏波パッチアンテナ (2対を 90度の挟角で設置)
- ・照射方法：60 Hz 周期で交互にマイクロ波を照射
- ・シールド装置：水シールドカバー

基本仕様は 2-1-1. で示したマイクロ波照射装置と同様であるが、試料へのマイクロ波の照射方法を一方向からの直線偏波照射から二方向からの直線偏波照射へ変更した点が異なる。すなわち、2対の直線偏波パッチアンテナを使用し、それらを 90度の挟角で固定した。また、試料を入れたマイクロチューブは、各アンテナの給電点からの距離が等しく、かつ主輻射軸が交差する位置に設置した (Fig. 1cd)。なお、マイクロ波は交流電源周波数に合わせて、60Hz の周期で照射を on/off させ、二方向の場合は、干渉を防ぐためにそれぞれを 180° 位相をずらした形で、交互に照射される仕様となっている。さらに、シールド装置は一方向直線偏波実験と同様の装置を使用した。

2-2-2. 電界強度計測機器

開発した二方向直線偏波照射システムから照射されるマイクロ波の試料近傍における電界強度を測定するために用いた電界強度計測装置は、2-1-2. で挙げた装置を使用した。

3. 結果と考察

3-1. 一方向直線偏波照射システム

3-1-1. 一方向直線偏波照射システムの開発

ミナト医科学製のマイクロ波治療器に着目し、そのマイクロ波発生装置及び直線偏波パッチアンテナを組み合わせた照射システムの開発を行った。この治療器のマグネトロンは、実装されている2つのアンテナ (2チャンネル) に対して、商用電源の周波数で交互に切替わる仕様となっている。そこで、作製する一方向直線偏波照射システムにおいては、1チャンネルのみにマイクロ波を出力するようにプログラミングを行った。また、直線偏波アンテナは、マイクロ波治療器のアン

テナをそのまま用いた。アンテナの主輻射軸上にアンテナ給電点からマイクロチューブまでの距離が 35 mm となるようにマイクロチューブ立てを固定する置台を設置した。なお、マイクロチューブは通常の市販のもので使用可能であった。しかし、マイクロチューブ立てにおいては、一部、マイクロ波を吸収し、加熱、変形するものが見られた。そこで、このようなことが起こらないチューブ立てを実際にマイクロ波照射システムに設置して温度を測ることで選定した。

次に、水シールドカバーを作製した。これは、マイクロ波照射システムを設置する周辺環境によって、試料に照射されるマイクロ波の定量性が左右されないように開発を行ったものである。具体的には、放射される電波をある空間に閉じ込めることにより、外的要因を排除し、定量化を可能とした。シールドカバーとして反射型と吸収型が考えられるが、マイクロ波照射システムの高周波出力は最大 200 W であり、反射型では内壁での反射・散乱により試料への再照射への懸念があることから、吸収型を採用することとした。マイクロ波の吸収体としては、カーボン混合発泡材が入手しやすく加工性も良いためよく使われているが、今回の測定範囲である 200 W 付近においては発火の可能性があるため採用を見送った[15]。そこで我々はマイクロ波吸収体として、水を吸収体としたシールドカバーを採用することとした。水はマイクロ波に対しての反射もわずかであり、温度上昇においても水の対流により放熱性が大きく、限られた空間内での均一電界の再現性を得るための材料として非常に優れている。

以上のような装置を開発し、これらを組み合わせることによって Fig. 1a のような照射システムを構築した。

3-1-2. 一方向直線偏波照射システムの電界強度計測

次に、作製したマイクロ波照射システムの出力と試料近傍の電界強度との相関などのシステムの特性を調べることにした。本研究のような分子挙動解析においては、mm 単位の微小領域での 3 軸方向全ての電界強度測定が求められる。そこで、このような条件で正確に電界強度を測定する機器として、光電界センサを採用することにした。光電界センサは、ポッケルス効果により小型ダイポールアンテナで受信した電界を E/O 変

換し、強度変調光として出力する。こうすることで、センサの金属部分は、小型ダイポールアンテナ金属薄膜 (Au : 0.2 μm 厚) のみとなる。また、センサからの出力後は、石英ガラス製光ファイバにより信号伝送を行なう。以上より、マイクロ波に暴露される金属部分の面積は非常に小さくなり、電界を乱す要因は極めて限定的となり、電界強度測定の安定性や再現性につながる。

この装置を用いて、一方向直線偏波照射システムの出力と電界強度との相関を解析したところ、Fig. 2 のようになった。作製したシステムの出力をそれぞれ 10 W、30 W、100 W 及び 200 W に設定したときの、試料近傍の電界強度をそれぞれ測定した。その結果、作製したシステムの出力に応じて電界強度が線形的に増加していた。このことより、本システムを用いれば、生体分子挙動の影響の定量的解析が行えることが示唆された。さらに、各測定点での誤差も比較的小さかったことから、本システムによるマイクロ波照射の再現性は高いと言える。以上より、本研究では、一方向直線偏波照射システムの作製に成功した。本システムは、生体分子のマイクロ波に対する詳細な挙動解析を実施するために必要な定量性と安定性・再現性を備えていると言える。

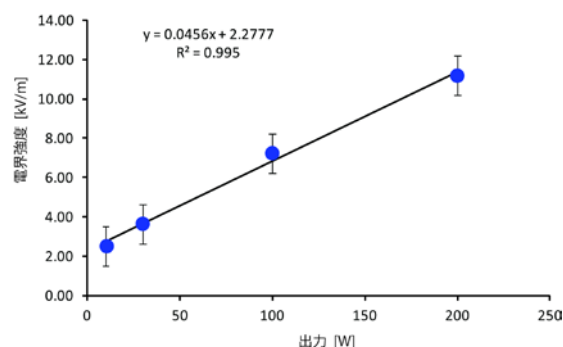


Fig. 2: Relationships between output power of the one-direction liner-polarized irradiation system and electric field strength around the sample.

3-2. 二方向直線偏波照射システム

3-2-1. 二方向直線偏波照射システムの開発

次に、マイクロ波を一方向から照射した際の生体分子の挙動が、マイクロ波照射によるものであると裏付

けるために、複数方向からマイクロ波を試料に照射する二方向直線偏波照射システムの開発を試みた。二方向からの直線偏波を照射する際に問題となるのは2対のアンテナ同士による干渉である。当初はマグネトロンからのマイクロ波を2分配し、2つのアンテナから同時に電波を放射することで、試料に同時に二方向から照射させる計画であった。しかしながら、この仕様では、同時放射する2アンテナの側面から漏れる電波により、マグネトロンが飽和し、想定した電力を出力できなかった。そこで、本システム開発では、一方向直線偏波照射システムと同様に、ミナト医科学製のマイクロ波治療器を採用し、2チャンネルに出力される仕様となっている既存のプログラムをそのまま使用することにした。アンテナの設置については、直線偏波の偏波面を直角に交差させるよう、直線偏波パッチアンテナ2対を90度の挟角をもって設置した。これらを用いて交互に電波を出力させることでマグネトロンの飽和を抑えることにした。

また、試料を入れたマイクロチューブは、各アンテナの給電点からの距離が40 mmと等しく、かつ主放射軸が交差する位置に設置した。さらに、シールド装置は一方向直線偏波実験と同様の水シールドカバーを使用した。水シールドは、前述の通り、反射・散乱を最小限に抑えることが可能なので、マイクロ波を二方向からの直線偏波で照射している際の、アンテナ間のアイソレーションを確保でき、干渉を軽減できる。

以上のような装置を開発し、これらを組み合わせることによって Fig. 1cd のような照射システムを構築した。

3-2-2. 二方向直線偏波照射システムの電界強度計測

次に、作製したマイクロ波照射システムにおける試料近傍の電界強度分布を調べることにした。

作製したシステムは、3-1-1. と同様のシステムであり、出力に応じて電界強度が線型的に変化する。そのため、本実験では、2つのアンテナの主放射軸の交差点を中心として、前後左右40 mm (80 mm 四方) の水平面の電界強度分布を、双方のアンテナの出力を200 Wに固定して測定することとした。3-1-2. と同様の計測装置を用いて、測定したところ、Fig. 3 のようになっ

た。まず、試料を設置する主放射軸の交差点付近での電界強度が、電界強度分布中最大に近い値となることを確認した。このことより、試料測定位置では、双方の電波が干渉することなく照射されていることが示唆された。さらに試料測定位置 (Fig. 3 の0 mm×0 mmの位置) から20 mm四方においては、10%程度の強度差であり、これは3-1-2. における一方向直線偏波照射システムでの電界強度の相対誤差とほぼ一致している結果となった。以上より本システムは、生体分子挙動の詳細解析を実施するために必要な定量性と安定性・再現性を備えていることが示唆された。

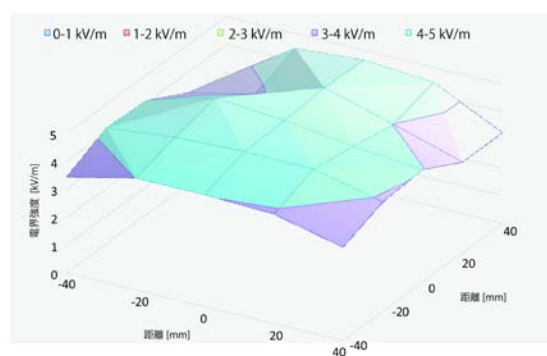


Fig. 3: Distribution of electric field strength in the two-direction linear-polarized irradiation system.

3-3. ペプチドのバイオミネラリゼーションにおけるマイクロ波影響解析

生体分子のマイクロ波照射における挙動解析研究の一例として、我々が最近研究を行っている、歯や骨などを構築する自己組織化メカニズムであるバイオミネラリゼーションへの影響研究を、実際に本システムを用いて行った。バイオミネラリゼーションは生体内でタンパク質・ペプチドがイオン状態の無機物を沈殿させ、組織を構築する分子レベルの反応であり、我々はペプチドを用いて、形状や沈殿量などのナノレベルでの制御を試みる研究を行っている[11-13]。

本システムを用いて、我々はまず、一方向からマイクロ波を直線的に照射しながらペプチドを用いた炭酸カルシウムのミネラリゼーションを行い、原子間力顕微鏡 (AFM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、動的光散乱

法 (DLS) などを用いて、ナノレベルでの構造観察を行った。その結果、微視的・局所的な測定法 (AFM, TEM) と巨視的な測定法 (DLS など) 両方による測定法において、一方向からのマイクロ波照射によるミネラル化への影響が示唆された。具体的には、単純加熱では粒子状の沈殿物が見られたのに対し、マイクロ波を照射した試料では、ひも状、網目状の形状といったマイクロ波の指向性が示唆される結果が得られた (Fig. 4)。

マイクロ波の偏波の影響を更に詳細に観測するために、高周波出力及び照射時間が単一方向照射と同条件となるように複数方向からマイクロ波を照射しその形状変化などを観測した結果、単一方向からのマイクロ波照射で見られた形状とは異なる沈殿物を観測した。

以上のように、今回開発を行ったシステムを用いたマイクロ波照射におけるミネラル化への影響については、単純加熱では見られない沈殿物がマイクロ波照射時では観測され、さらに、マイクロ波の偏波の違いでその形状も変化することが示唆された。よって、本システムを用いて、マイクロ波の照射偏波や出力などの条件を制御することで、バイオミネラル化のみならず、他の生体分子への影響解析研究が可能になると考えられる。

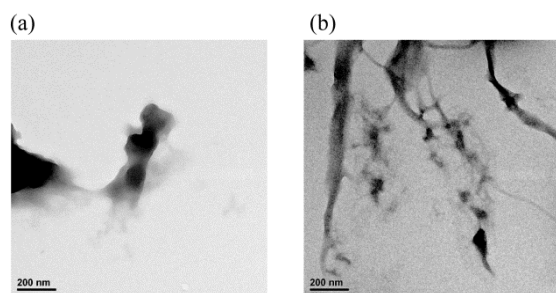


Fig. 4: TEM images of calcium carbonate precipitation using the peptide (a) at 90 °C without microwave irradiation and (b) at r.t. with 200 W microwave irradiation using the one-direction linear-polarized irradiation system.

4. 結言

本研究では、生体分子の挙動におけるマイクロ波の影響について、まず、照射方向や照射エネルギー量を制御できる新たな照射システムの開発を行った。その

結果、マイクロ波発振器および直線偏波アンテナを組み合わせた照射システムと、水シールドカバーから構成される生体分子照射システムの構築に成功した。次に、この照射システムを用いて、バイオミネラル化をモデルにマイクロ波の影響の分子レベルでの詳細解析研究を試みた。その結果、単純加熱では見られない沈殿物がマイクロ波照射時では観測でき、偏波の方向、電界強度を変化させると、沈殿物の形状も変化することが分かった。

今回題材として選んだバイオミネラル化におけるマイクロ波照射の影響については、歯や骨などの治療に役立つのみならず、無機材料開発や産業分野への応用などが考えられる。さらに、本システムを用いれば、マイクロ波の照射偏波や電力などの条件を制御することで、バイオミネラル化のみならず、他の生体分子への影響を解析したり、制御したりすることも可能であると考えられる。こうした知見を集積していけば、電波がもたらす生体への影響とそのメカニズムの解明が期待できる。

しかしながら、本システムはプロトタイプであり、改良の余地がある。具体的には、現状のマイクロ波の周波数成分の精度や、照射方向の精密さは今後、生体分子の精密・詳細解析を行う上で、不十分であると考えられる。今後はこれらを解決するために、これまでの知見を活かしながら、半導体型照射システムの開発を行っていきたい。

5. 謝辞

本研究は、甲南大学フロンティアサイエンス研究科の濱田芳男博士、龍谷大学理工学部の富崎欣也教授、今井崇人博士をはじめとする関係各位の協力により達成されたものです。これらの方々に感謝いたします。また、本研究の一部は、私立大学等経常費補助金特別補助「大学間連携等による共同研究」、文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「分子ロボティクス」(15H00828)、カシオ科学振興財団「第30回(平成24年度)研究助成」、ひょうご科学技術協会「平成26年度学術研究助成」からの助成を受けたものであり、ここに感謝いたします。

引用文献

1. C. Robinette *et al.*, *Am. J. Epidemiol.*, **112**, (1980) 39-53.
2. M. Boniol *et al.*, *J. Neurooncol.*, **101**, (2011) 505-507.
3. 小島原典子 他, *保健医療科学*, **64**, (2015) 540-546.
4. 古川欣也 他, *肺癌*, **42**, (2002) 227-232.
5. C. Kappe, *Acc. Chem. Res.*, **46**, (2013) 1579-1587.
6. A. Sharma *et al.*, *Chem. Commun.*, **48**, (2012) 1623-1637.
7. S. Horikoshi *et al.*, *Nanoscale*, **3**, (2011) 1697-1702.
8. Y. Wada *et al.*, *Sci. Rep.*, **7**, (2017) 46512
doi: 10.1038/srep46512.
9. H. Goto *et al.*, *Materials*, **9**, (2016) pii: E169
doi: 10.3390/ma9030169.
10. S. Pedersen *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, (2012)
1826-1844.
11. M. Ozaki *et al.*, *Chem. Commun.*, **52**, (2016) 4010-4013.
12. K. Usui *et al.*, *Nanoscale*, **8**, (2016) 17081-17084.
13. 臼井健二 他, *化学工業*, **67**, (2016) 721-728.
14. M. B. Dickerson *et al.*, *Chem. Rev.*, **108**, (2008)
4935-4978.
15. 畠山賢一 他, “最新電波吸収体設計・応用技術”, シ
ーエムシー出版, (2008).

Manuscript received: October 13, 2017

Revised: November 27, 2017

Accepted: December 5, 2017



Journal of Japan Society of
Electromagnetic Wave Energy Applications
日本電磁波エネルギー応用学会 論文誌
Vol.1, December 2017 第1巻 2017年12月

発行日	2017年12月22日 初版発行
ISBN	ISBN978-4-904068-65-6 C3043¥0E

定価	0円(税込み)
----	---------

編集	特定非営利活動法人 日本電磁波エネルギー応用学会
----	-----------------------------

発行者	特定非営利活動法人日本電磁波エネルギー応用学会 〒154-8515 東京都世田谷区世田谷4丁目28番1号 (国士舘大学 7号館 714 研究室内) 〒155-0033 東京都世田谷区代田5丁目13番17号(事務局) Tel & Fax 03-3414-4554 Email: office@jemea.org http://www.jemea.org/
-----	--

本会に無断で転載・掲載をすることを禁じます。

ISBN978-4-904068-65-6

C3043 ¥ 0E