産総研: 宮崎広行、平尾喜代司

- P16「マイクロ波照射によるジルコニア系電解質上へのアノード材の焼き付けと 燃料電池特性」 岡山大:多田篤、松田元秀、三宅通博
- P17「マイクロ波加熱によるマグネタイト(Fe₃0₄)粒子の合成」

日立マクセル: 臼杵直樹、神崎壽夫、近田 司

P18「マイクロ波照射によるTiH2-LiBH4 複合材料の脱水素反応」

東北大:松尾元彰、山田啓太郎、中森裕子,折茂慎一、広島大: 鳶岡孝則

P19「マイクロ波焼成による新越前焼焼成技術の開発」

福井県工業技術センター:日向 光、真木教雄

- P20「珪石でコーティングされた活性炭のマイクロ波によるトルエンの吸脱着の特性」 Heon-Jik Chu, Woon-Jung Sohn, Sang-ki Choi, S. Kobayasi, Yoon-Kab Kim, Suong-Woo Choi
- P21「マイクロ波を用いたポリスチレンからのモノマー回収」

産総研:崔 尚基、小林悟、長野義信、斉藤亜衣子

- P22「アルミナ中に分散した無機物質のマイクロ波発熱挙動に関する検討」 産総研:小林悟、筒井咲子、長野義信、二川佳央
- P23「マイクロ波加熱式 VOC 吸着回収装置の開発」

産総研:小林悟、長野義信、斉藤亜衣子

P24「金属酸化物のマイクロ波加熱炭素還元に関する基礎研究」

東北大大学院: 増子健一、谷口尚司、吉川昇、シャープ(株): 石塚悦子

- P25「GHz帯における電磁波の吸収と誘電体・導電性粒子間のパーコレーション効果」 東京大学大学院:宇都野正史、東大先端研:松村功徳、香川豊
- P26「「マイクロ波表面波水素プラズマによる酸化亜鉛薄膜の抵抗変化」

(3p-C-錯体・ナノ9ポスター版)

ミクロ電子:中山貴道、滝澤力、コンサルタント事務所 PTC:坂本雄一

東洋大学:柏木邦宏、佐田洋平

- P27「マイクロ波照射によるアスベスト廃棄物の迅速無害化処理技術」 核融合科学研究所:佐藤元泰、高山定次、山口雲母工業所:佐野善史、 高砂工業:籠橋章、クボタ松下電工外装:松井健一、小泉昌士 菊水化学:岩崎大二郎、ファインセラミックスセンター:道下和男
- P28「電子レンジによる陶磁器の焼成」

渡辺隆、長島崇:土岐市陶磁器試験場、佐藤元泰:核融合科学研究所

- P29「金属が盛り込まれた活性炭に対するマイクロ波の適用による特性の研究」
- 韓国 啓明文化大:Soug-Wook Kim, Beom-Jun Kim, Jung-Bae Kim, Yoon-Kab Kim, Soung-Woo Choi

マイクロ波ーポリオール法による金属ナノ材料の迅速合成と応用

辻 正治: 九州大学 先導物質化学研究所

金属ナノ微粒子の液相での一般的な合成法として金属塩を多価アルコールで還元するポリオール法があり、通 常オイルバス中で液体原料を数時間加熱環流することでナノサイズの金属が合成されている。このポリオール法 の加熱方法にマイクロ波(MW)加熱を用いるMW-ポリオール法を使用すると、結晶性の高い金属ナノ材料が 従来のオイルバス加熱と比較して1/10以下の短時間で合成可能である。本講演では、MW-ポリオール法による 金属ナノ材料の迅速合成と応用に関する演者等の代表的研究成果を紹介する。

1. はじめに

金属ナノ微粒子は量子サイズ効果、化学結合効果、表面効 果および体積効果によりバルク材料とは著しく異なった電 子的、光学的、電気的、磁気的、化学的、機械的特性を発揮 することから、近年ナノサイズ微粒子の合成並びに形状やサ イズの制御に関する研究が活発に行われている。金属ナノ微 粒子の液相での一般的な作製法としてFig. 1に示すような金 属塩を多価アルコールで還元するポリオール法があり、通常 オイルバス中で液体原料を数時間加熱環流することでナノ サイズの金属が合成されている。ポリオール法の加熱方法に マイクロ波(MW)加熱を用いるMWーポリオール法を用い ると、結晶性の高い金属ナノ材料が従来のオイルバス加熱と 比較して1/10以下の短時間で合成可能である¹⁷⁰。本講演では、 MW-ポリオール法による金属ナノ材料の迅速合成と応用 研究に関する演者等の代表的研究成果を紹介する。



Fig.1.MWーポリオール法

2. 金ナノ材料

金ナノ材料は光学材料や触媒への応用が期待されるため 多くの研究が行われている。これまでAuナノ材料の液相合成 に関する研究は球形ナノ微粒子やナノロッド(アスペクト比 (一次元生成物の短軸に対する長軸比)<20)の合成に関する ものがほとんどで、新規な光学材料やナノデバイスへの応用 が期待されている多角形ナノ微粒子の合成に関する研究例 は少ない。演者らは、MWーポリオール法を用いて多角形Au ナノ微結晶の迅速で簡便なワンポット合成プロセスの開発 を試みた¹⁴。

HAuCl₄4H₂O/エチレングリコール(EG)/ポリビニルピロリ ドン(PVP)混合物を400 W、2分間MW加熱すると3角、4角、 菱形、5,6角形状の微粒子が得られた(Fig. 2(a))。これに対し てオイルバス中で500 W 19分間加熱すると、平均粒径100 nm 程度の球形微粒子が主として得られた。MW加熱とオイルバ ス加熱とで異なる形状の微粒子が得られる原因が昇温速度 の相違によるものか、何らかのMW照射効果によるものかに ついての知見を得るために、オイルバス加熱と同様の昇温条 件に制御したパルスMW加熱を行った。その結果、CWMW 加熱の場合と同様の多角形微粒子が主に得られた²⁵。よって MW加熱による金ナノ材料の合成においては非熱的照射効 果が多角形微粒子の生成に有効であることが判明した。

3. 銀ナノ材料

ロッド、ワイヤー、プリズム、シート等の異方性銀ナノ材 料は、近年、触媒、光学材料、電子材料の構築ブロックとし ての応用が期待されている。演者らはMW-ポリオール法を 用いて銀のナノロッド、ナノワイヤー、プリズム、シートの 合成を試みた。核発生触媒としてPt微粒子を用い、MW照射 で迅速かつ選択的に加熱することで、球形の銀ナノ粒子以外 にナノロッド、ナノワイヤー、キューブ、プリズム、シート を含む様々な形状の銀ナノ材料をワンポットで迅速合成す ることに成功した(例Fig. 2(b))^{13.6)}。生成物の形状やサイズに 対する加熱時間、原料濃度(AgNO₃)、保護安定剤(PVP)や核発 生触媒の添加量、保護安定剤の分子量の影響を検討した。



Fig. 2. MW 加熱で合成した Au, Ag ナノ材料

4. Au@Ag コアシェルナノ微結晶の合成

コアシェル構造を有する金属バイメタリック微粒子は構成元素とは異なる様々な物性を与えるので、近年その合成と構造制御に関する研究が活発に行われている。演者らはMW ーポリオール法を用いて新規Au@Agコアシェル微結晶の合成に成功した³⁴⁵⁾。

Au@Ag コアシェル構造の様々な入射角度での TEM 像を 測定するとともに、TEM-SAED および TEM-EDS 測定も行い 構造解析を行った。その結果 Au コアの形態と Ag シェル構 造間に強い相関があり、3 角形コアプレートからは逆3 角形 の6 面体構造を持つシェル(Fig. 3(a))、8 面体コアからは cubic シェル(Fig.3(b))、10 面体双晶からはロッド状やワイヤー状の 一次元シェル構造(Fig. 3(c))が選択的に生成することを見出 した。これらのAu@Ag コアシェル構造は、全てPVP がAu では{111}面、Ag では{100}面に選択的に吸着し、成長を抑 制するためするためにAu コア、Ag シェルの生成面として出 現するとして理解できる。これらの結果は面心立方結晶の成 長機構に関する基礎的データを与えるものである。



Fig. 3. MW 加熱で合成した Au@Ag コアシェル微結晶

5. マイクロ波加熱による PtRu/CNF 燃料電池触媒の調製

炭素材料がMWを吸収し表面が加熱されることに着目し、 MWーポリオール法によるPt, PtRu合金ナノ微粒子の炭素繊 維(Carbon Nanofiber:CNF)表面上への担持を試みた。表面積が 大きく高分散のPt, PtRu触媒をCNF表面に担持させることで 高効率の燃料電池を開発することが最終目的である。

MW加熱でCNF担持PtRu(20 wt % Pt, 10 wt % Ru)触媒の作 製する際には、その担体となる炭素材料としてFig. 4に示す3 種類のCNF, 金属塩としてH₂PtCl₆•6H₂O, RuCl₃•2H₂O, 溶媒 および還元剤としてEG、賦活剤としてKOHを使用した。

各CNF上に担持したPtRu触媒のTEM像をFig.4(a)-(c)に示す。 MW加熱を利用することで、わずか2分という短時間で、それぞれ平均粒径 3.4±0.3、3.5±0.3、3.7±0.5 nm のPtRuナノ微粒 子をplatelet, herringbone, tubular型CNF表面に担持できた。カー ボンは誘電損失係数が大きいのでMWを吸収し、抵抗性損失 により炭素材料の表面温度は液体中でも上昇すると考えら れる。その効果でMW加熱ではCNF表面に選択的に触媒が析 出したものと思われる。オイルバス加熱で合成するとCNF表 面以外の溶液中にも触媒が析出した。よってCNF表面への選 択的触媒調製にはMW加熱の方がオイルバス加熱と比べて 優れていることが判明した。

各CNF上に担持したPtRu触媒の電気化学的特性はシング ルセルを用いてメタノール酸化反応におけるCV測定を30,60, 90℃で行うことにより評価した。結果の代表例としてPlatelet を使用した際の特性を、標準触媒としてJohnson Matthey社製 のVulcan XC72R カーボンブラック上に担持させたPtRu(20 wt%Pt,10wt%Ru)触媒の特性と比較してFig.5に示す。標準 条件である60℃でピークパワー密度は platelet, herringbone, tubular CNFについて、それぞれ約90,50,60 mW/cm² であり、 触媒活性はplatelet > tubular > herringbone CNFであることがわ かった。これらの値は約30 mW/cm²のピークパワー密度を与 えるJohnson Matthey社製の触媒の1.7-3.0倍という高い活性を 示した。触媒活性はBET比表面積の値や粒径には依存せず、 plateletが触媒微粒子をトラップ可能な数多くのエッジ面を有 していることが重要であると結論した。

本研究は物質合成研究拠点機関連携事業、CREST「ナノ 環境触媒」と「ナノエネルギー材料」の援助により行われた ものであり、これらの助成に感謝の意を表します。

References

- 1) M. Tsuji, et al., *放射線化学*, **77**, 8 (2004).
- 2) M. Tsuji, et al., Chem. Euro. J., 11, 440 (2005).
- M. Tsuji et al., *Chem. Lett.*, (a) **31**, 1232 (2002), (b) **32**, 1114 (2003), (c) **33**, 370 (2004), (d) **34**, 1518 (2005).
- M. Tsuji et al., *Mater. Lett.*, (a) 58, 2326 (2004), (b) 59, 3856 (2005), (c) 60, 834 (2006).
- 5) M. Tsuji, et al., Crystal Growth & Design, 6, 1801 (2006).
- 6) M. Tsuji et al., Colloid. & Surf. A: Phys. Eng. Aspects, 印刷中.
- 7) 辻 正治, 化学工業, No. 11 (2006), 印刷中.



Fig. 4. MW 加熱で合成した CNF 担時 PtRu 触媒の TEM 像



Fig. 5. マイクロ波加熱で合成した PtRu 触媒の 電気化学特性、(b)は市販触媒の参照データ

Microwave Pig-Ironmaking for High Speed, Cleanliness, CO₂ Emission Reduction and Energy Consumption

M. Hayashi and K. Nagata

Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology Tokyo, JAPAN 152-8552

Abstract

The feasibility of microwave heating for high-speed ironmaking aiming at CO₂ emission reduction and energy conservation has been elucidated. Using microwave heating, pig iron having low impurity concentrations has been successfully produced from the carbon composite pellets composed of the mixture of magnetite and coal powders. It has been also found that the microwave energy penetrates the pellets and heat is uniformly generated in the pellets, which suggests the possibility that the microwave heating attains the high-speed ironmaking. Theoretical calculations of the production cost and the carbon consumption demonstrate that microwave heating has a great advantage over blast furnace type process both economically and environmentally.

1. Required Conditions for Ironmaking aiming at CO₂ Emission Reduction and Energy Conservation

Currently, CO₂ emission reduction and energy conservation are urgent tasks owing to the initiation of Kyoto Protocol adopted for the prevention of global warming. Since large fraction of CO2 emission is attributed to the blast furnace-type ironmaking in Japan in spite of the fact that Japanese blast furnace already advanced, new technology has been ironmaking process should be invented based on innovative theories and mechanisms. Nagata has proposed on the basis of his investigations with respect to "Tatara". the Japanese traditional ironmaking process producing pig iron and/or steel bloom from iron sand and charcoal, that the hiah-speed ironmaking carried out at lower temperatures and higher oxygen partial pressures is one of the solutions to cut down CO₂ emission and energy consumption. Ironmaking at lower temperatures obviously reduces the amount of energy required for heating materials. High-speed ironmaking enables us to downsize a furnace, and downsizing a furnace allows us to use raw materials with lower strength because raw materials at the bottom of the furnace only need to sustain smaller amount of upper raw materials. As a consequence, not only low-grade cokes having low strength but also waste woods and plastics could be available for smaller furnaces. Higher oxygen partial pressures prevent impurities such as silicon and phosphorus from reduction and dissolution into molten iron, allowing the hot metal pretreatment process to be omitted and reducing the production amount of slag. By omitting the hot metal pretreatment process, it is possible to lower the temperature of hot metal, resulting in the energy conservation. Nagata has also suggested that to use the powdered iron ore instead of lump ore is a key factor to attain this process because the CO gas diffusion from the surface is more promoted for iron ores with smaller grain size, i.e., having larger ratio of the surface area to the volume, which leads to the rapid reduction and carburization. In fact, "Tatara" furnace is operated at ca. 1623 K, which is 200 K lower than a blast furnace and at the oxygen partial pressure of *ca*. 1×10^{-12} atm (*ca*. 1×10^{-16} atm for a blast furnace), and only takes about 40 minutes to iron. The concentrations of silicon, produce manganese and titanium in the pig iron and steel bloom produced by "Tatara" furnace are trace, and the phosphorus and sulfur contents in the same are lower than those in the pig iron produced by a blast furnace. Nagata et al. have in-situ observed the melting micromechanism of iron carburized by graphite and CO gas using high temperature microscope, and have concluded that carburization in iron under high oxygen partial pressures can be promoted by direct contact of iron with carbon, which could be nonequilibrium process.¹⁾

The ways to reduce the CO_2 emission associated with fossil fuels could be as follows; (i) to use electric energy produced by electric sources such as wind power, solar power and nuclear power as a heat source, (ii) to adopt waste woods and plastics as a carbon source for reduction and carburization, and (iii) to increase the efficiency of carbon, i.e., the ratio of CO_2 partial pressure to the summation of CO and CO_2 partial pressures in emission gas.

2. Importance of Rapid Heating and Problem of Heat Transfer Control

As a fundamental research for the development of high-speed ironmaking at lower temperatures and higher oxygen partial pressures, Nagata *et al.*²⁾ have elucidated the mechanism of reduction, carburization

and melting of the carbon composite pellets composed of the mixture of magnetite and coal powders. Carbon composite pellets were dropped one by one from the top of the furnace into a crucible placed in the uniform temperature zone of the furnace kept at a desired temperature and heated in a flow of argon gas. This process corresponds to the rapid heating of pellet. It took only 10 minutes to produce pig iron at a heating temperature of 1623 K, which demonstrates that the high-speed ironmaking at low temperatures has been established in this system. It is also found that the concentrations of phosphorus and sulfur are trace in the produced pig iron. Monitoring of the oxygen partial pressures in the center of pellet implies that the oxygen partial pressure attains as high as about $1 \times$ 10^{-13} to 1×10^{-15} atm, which is over that in equilibrium with C/CO. Such a high oxygen partial pressure, which possibly yields low impurities in the pig iron, is considered to be relevant to the rapid heating of pellets: Inside a pellet, the following reduction reactions take place

 $\begin{array}{ll} \mbox{Fe}_3 O_4(s) + CO(g) \end{tabular} \rightarrow \ \mbox{3FeO}(s) + CO_2(g) \end{tabular} (1) \\ \mbox{FeO}(s) + CO(g) \end{tabular} \rightarrow \ \mbox{Fe}(s) + CO_2(g) \end{tabular} (2) \end{array}$

and theses reactions are coupled with the solution-loss reaction of carbon;

 $C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$ (3) Since the diffusion coefficient of CO is larger than that of CO₂, the ratio of CO₂/CO in a pellet could become higher as the heating rate of the pellet becomes greater. Consequently, it is considered that the rapid heating of iron ores is a key factor to attain the high oxygen partial pressures. On the other hand, temperature measurements in the center and surface of pellet reveal that the temperature rise in the center is moderate compared to that on the surface, and the cross-sectional views of pellets show that the layer of reduced iron is concentrically formed from surface to center of pellet. These two observations mean that heat transfer across the pellet controls the reduction rate in the case of the rapid heating because both the reduction reaction and the solution-loss reaction of carbon are endothermic.

The aforementioned study implies that as long as heat is externally supplied to pellets, it is difficult to improve productivity because it takes longer time to reduce pellets pilled up in multilayers owing to the heat transfer controlling due to the endothermic reactions. In order to overcome this problem, Nagata *et al.* have focused on the microwave heating.

3. Feasibility of Microwave Heating for Pig-Ironmaking Aiming at CO₂ Emission Reduction and Energy Conservation

Microwaves are electromagnetic waves, the frequency range of which is from 0.3 to 300 GHz (corresponding to wavelengths ranging from 1 mm to 1 m). Materials that couple to microwave energy are dielectric and contain dipoles. These dipoles align themselves in the electric field and flip around in an alternating electric field. Stored internal energy is lost through friction (dielectric loss), thus heating the materials. Microwave heating has a number of advantages over more conventional heating methods³⁾: Microwave dissipates energy instantaneously throughout the volume of the material and heats it directly. Materials with high absorbency of microwave energy are heated selectively. In fact, magnetite and powdered carbon are excellent absorbers of microwave energy, while it has been reported that most gangue minerals are low absorbers. Therefore, microwave is suited to the heating of the carbon composite pellets.

Moreover, by useing microwave generated by electricity due to electric sources such as wind power, solar power and nuclear power as a heat source, it is possible to reduce CO_2 emission associated with fossil fuels. As described earlier, to use the powdered iron ore instead of lump ore makes it possible to conduct the high-speed ironmaking carried out at lower temperatures and higher oxygen partial pressures. However, if powdered iron ore is used as raw material, high temperature gas currently used for blast furnace cannot be employed as a heat source since powder flies apart in the furnace. Microwave is appropriate for heating the powdered iron ore.

3.1 Behavior of the Reduction and Carburization of the Carbon Composite Pellets by means of Microwave Heationg⁴⁾

Ishizaki *et al.*⁴⁾ have observed the behavior of the reduction and carburization of the carbon composite pellets composed of the mixture of magnetite and coal powders by means of microwave heating so as to consider the feasibility of microwave heating for high-speed ironmaking.

The output power of the microwave generator is valuable from 0 to 5 kW at 2.45 GHz. In the center of the chamber, one pellet or four pellets pilled up to be tetrahedral were placed on an alumina dish or alumina crucible and covered with an alumina heat insulator.

The samples were heated at the following four different microwave power setting in a flow of nitrogen gas: (i) The power was initially applied at 0.2 kW and increased with a 2 minute interval to 0.7, 1, 1.5, 1.75 and 2 kW, and held at 2 kW until the end of the experiment (see Fig.1 (a)), and the powers were kept at constant values of (ii) 1, (iii) 2, and (iv) 3 kW from the beginning of the experiment. During the experiment, the temperature of the pellet surface was monitored using a two-color pyrometer. When the temperature reached 1350 °C, the power was switched off, although the temperature never reached 1350 °C in the case of a 1 kW power setting (power setting (ii)). The sample was taken out from the chamber after it was cooled down to the room temperature in a flow of nitrogen gas. The reduced irons were subjected to the X-ray florescence spectrometer (XRF) to measure the concentrations of carbon, silicon, phosphorus, sulfur, titanium, manganese and molybdenum.

The reaction products are pig iron pebbles and powders composed of slag and residual carbon.

Fig.1 shows the temperature profiles of the samples irradiated by microwave: Fig.1(b) shows the temperature profiles of one pellet (20-ST-A) and four pellets (20-ST-B) with 20 mm in diameter placed on an alumina dish and heated by step-wise power setting. Fig.1(c) shows the temperature profiles of one pellet having 10 mm (10-ST-C), 15 mm (15-ST-C) and 20 mm (20-ST-C) in diameter placed on an alumina crucible and heated by step-wise power setting. It can be seen that the heating rates are almost identical irrespective of the number and/or the diameter of pellets. This implies that the microwave energy penetrates the pellets and heat is uniformly generated in the pellets. This is contrast to the conventional heating methods such as electrical and air furnaces, where heat is transferred from the surface to the center of pellet. Fig.1(d) shows the temperature profiles of one pellet with 20 mm in diameter placed on an alumina crucible and heated by the constant power supply of 1 kW (20-C1-C), 2 kW (20-C2-C) and 3 kW (20-C3-C). It is found that the heating rates are greater as the microwave power is larger.

Fig.2 shows the impurity concentrations in pig irons produced by step-wise power supply (a) and constant power supply (b). The impurity concentrations are lower than those of pig iron produced by blast furnace. It can be seen from Fig. 2(a) that the concentrations of all impurities except for silicon are independent of the size of pellets. On the other hand, the impurity concentrations are lower as the microwave power is larger, as shown in Fig.2(b). From the combination of these two results and the temperature profiles in Fig.1, it is concluded that the larger is the heating rate of pellets, the smaller is the impurity concentrations in produced pig iron. As described before, the rapid heating rates could yield the high oxygen partial pressures, and then the high oxygen partial pressures could prevent impurities from reduction and dissolution into molten iron.



Fig.1 Step-wise microwave power setting (a), and temperature profiles of the samples irradiated by microwave (b), (c) and (d).



Fig.2 Impurity concentrations in pig irons produced by step-wise power supply (a) and constant power supply (b).

3.2 Feasibility Studies from the Economical Viewpoints

Feasibility of microwave heating for ironmaking is elucidated from the economical viewpoint. Assumed that the starting material is Fe₃O₄ and products are iron containing 3 mass% carbon at 1630 K and the emission gas of CO-50 % CO₂ at 800 K. When the efficienty of carbon, i.e., the ratio of CO₂ partial pressure to the summation of CO and CO₂ partial pressures in emission gas, is denoted by 1-n, the reduction reaction can be described as follows,

$$1/3Fe_{3}O_{4}(s) + 2/{3(1-n/2)}C(s)$$

 $= Fe(I)+\{2(1-n)\}/\{3(1-n/2)\} CO_2(g)+2n/\{3(1-n/2)\} CO(g)$ (4)

The summation of the standard enthalpy change of this reaction at 298 K and that required for heating the liquid iron and the emission gas up to 1630 K and 800 K, respectively, ΔH_0 is as follows,⁵⁾

 $\Delta H_0 = 437255 - 247155(1-n)/(1-n/2) - 62777n/(1-n/2)$ (J/mol)
(5)

When *n* equals 0.5, ΔH_0 is 230634 J, which corresponds to 4.133×10^6 kJ/t-HM or 1150 kWh/t-HM. If the energy conversion efficiency from the electricity to the microwaves is 64 %, the enthalpy required for producing iron becomes 1797 kWh/t-HM. By assuming that the nighttime electricity costs 7 yen/kWh, the production cost for one ton of hot metal is *ca*. 12,600 yen, which is much cheaper than that by blast furnace (*ca*. 20,000 yen/t-HM). In case of Fe₂O₃ instead of Fe₃O₄, the cost can be calculated as *ca*. 13,340 yen/t-HM. Consequently, using microwaves as a heat source has an advantage over the blast furnace from the economical viewpoint.

With respect to the carbon consumption for the process, the following estimation could be possilbe. Since the standard enthalpy of formation of CO₂ is 394,762 J/mol,⁵⁾ 198 kg of carbon is necessarily to generate electric energy for producing 1 ton of hot metal assuming that the energy conversion efficiency from the electricity to the microwaves is 64 %. Suppose that 40 % of the used electricity is associated with fossil fuels, then 79 kg of carbon is required per 1 ton of hot metal. On the other hand, the carbon consumptions for reduction and carburization are calculated as 190 kg/t-HM and 30 kg/t-HM, respectively. As a result, the total carbon consumption is 344 kg/t-HM (363 kg/t-HM for Fe₂O₃), which is lower than that for the blast furnace process. This result possibly demonstrates that the microwave heating makes a contribution to the CO₂ emission reduction.

4 Conclusions

The feasibility of microwave heating for ironmaking aiming at CO_2 emission reduction and energy conservation has been elucidated. The following results were obtained.

- (1) Pig iron can be successfully produced from the carbon composite pellets composed of the mixture of magnetite and coal powders by means of microwave heating.
- (2) Heating rates are almost identical irrespective of the number and/or the diameter of pellets irradiated by microwave. This implies that the microwave energy penetrates the pellets and heat is uniformly generated in the pellets.
- (3) The impurity concentrations of pig iron produced by microwave heating are lower than those by blast furnace.
- (4) The larger is the heating rate of pellets, the smaller is the impurity concentrations in produced pig iron. This might be because the rapid heating rates yield the high oxygen partial pressures, and the high oxygen partial pressures prevent gangue minerals from reduction and dissolution into molten iron.
- (5) The production cost for one ton of hot metal using microwave heating is calculated as *ca*. 12,600 yen, which is much cheaper than that for blast furnace (*ca*. 20,000 yen/t-HM).
- (6) The carbon consumption for producing one ton of hot metal is 344 kg/t-HM, which is lower that that for the blast furnace process. This result possibly demonstrates that the microwave heating makes a contribution to the CO₂ emission reduction.

References

- 1) T. Murakami, H. Fukuyama and K. Nagata: ISIJ Int., 41(2001), 416.
- 2) K. Nagata, R. Kojima, T. Murakami, M. Susa and H. Fukuyama: ISIJ Int., **41** (2001), 1316.
- S. Zhong, H. E. Geotzman and R. L. Bleifuss: Minerals and Metallurgical Processing, Nov. (1996), 174.
- 4) K. Ishizaki, K. Nagata and T. Hayashi: ISIJ Int. in press.
- Y. K. Rao: Stoichiometry and thermodynamics of metallurgical processes, Cambridge University Press, Cambridge, (1985), 880

フェムト秒レーザーによるテラヘルツ波の発生と応用

萩行正憲 : 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター

アブストラクト

近年のテラヘルツ波発生と検出の技術の発達により、テラヘルツ波の様々な分野への応用が期待されている。 特にフェムト秒レーザーを用いてテラヘルツ波を発生・検出する方法は広く普及しつつあり、各種材料の評価か ら、生命科学、セキュリティ、産業まで広範な応用が期待されている。ここでは、光伝導アンテナ、半導体表面、 超伝導体などからのテラヘルツ波発生、時間領域分光システム、イメージングシステムについて述べるとともに、 物質・生命科学やセキュリティへの応用についていくつかの例を紹介する。

1. はじめに

光と電波の間の周波数領域の電磁波であるテラヘルツ (THz)波は、発生と検出が容易ではなかったために未開拓電 磁波と呼ばれていた。しかし、近年、フェムト秒レーザー(~ 100 fs)を光伝導アンテナや非線形光学結晶に照射することに よりテラヘルツ波を発生する技術が進展し、産業応用も含め て様々な応用への期待が高まっている¹⁾。講演では、テラヘ ルツ波の発生・検出方法とそれを用いたテラヘルツ時間領域 分光法²³⁾、イメージング法を簡単に説明した後、半導体、超 伝導体、高分子、生体関連分子、金属微細構造体などへの応 用例を紹介する。

2. フェムト秒レーザーを用いたテラヘルツ波の発生

フェムト秒レーザーを光伝導アンテナ、半導体表面、高温 超伝導体などに照射すると高速の電流変調が起こり、これを 源として時間幅1ps以下の電磁波パルスが空中に放出される。 図1に(a) 光伝導アンテナの例、(b) テラヘルツ波の放射波形、 および、(c) 波形のフーリエスペクトルを示す。光伝導アン テナは低温成長ガリウムヒ素薄膜上に金属電極を形成した もので、アンテナの形状によりスペクトルが変化する。フー リエスペクトルから、約150 cm⁻¹ (1 THz=33 cm⁻¹)までの高周 波が放射されているのがわかる。なお、従来のテラヘルツ検 出素子はパワーのみを検出していたが、ここでは検出にも光 伝導アンテナを用いており、この手法では電場(振幅と位相) が測定できるのがユニークな点である。

3. テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)

テラヘルツ領域には、物質の様々な特徴的な励起が存在する。この励起を調べることは物性物理の観点から興味あるこ

とであるが、また、材料の評価にも応用できる。フェムト秒 レーザーと光伝導アンテナを用いるテラヘルツ波の発生と







図2 ドープされたシリコンの高周波電気伝導度.



検出を分光に適用したのがテラヘルツ時間領域分光法 (Terahertz Time-Domain Spectroscopy、THz-TDS)である。この 手法では位相と振幅が同時に測定できるので、物質の複素光 学定数(複素屈折率、複素誘電率、複素電気伝導度など)が一

依存性.

気に導出できる。 図2に測定例として、ドープされたシリコンの高周波電気 伝導度(実部)の温度変化を示す。温度の低下とともに、低周 波の電気伝導度はいったん上昇するが、さらに低温になると 減少し極低温では絶縁体となることがわかる。これは、温度 の低下によるキャリヤ移動度の増加とキャリヤの凍結で説 明できる。ドルーデモデルによるフィッティングを用いれば、 移動度と密度を定量的に導出することが可能である。

もうひとつの例を示す。金属板に周期的に穴をあけた系は 従来から金属メッシュとして遠赤外フィルターなどに利用 されていた。最近、この種の金属微細構造体が脚光をあびて いる。特に、光領域でEbbesenらによる異常透過現象が見出さ れて⁴、その機構が表面プラズモン-ポラリトン(SPP)で説明さ れたことから、非常に多くの関連研究がなされている。図 3 は、三角格子状に金属薄板に円形穴をあけた試料に、出射側 にいろいろな厚さの誘電体膜を貼り付けた場合の透過スペ クトルで、透過ピークの大きさと振動数が膜厚に対して非常 に敏感に変化していることがわかる⁵。これは、SPPが透過現 象に関与し、その性質が誘電体の存在によって大きく変化す るからである。様々な金属微細構造体において興味深い電磁 波伝播が報告されているが、最近、金属微粒子の集合体でテ ラヘルツ帯の高い透過率が報告され、やはり、プラズモンと 関連付けて議論されている⁶。

これまでに、半導体、高温超伝導体、高分子、誘電体など に加えて、生体関連分子(アミノ散、ペプチド、タンパク質、 DNA、糖類)などのテラヘルツ分光が行なわれ、ユニークな 材料分析、評価手段として注目され始めている。

4. テラヘルツ分光、イメージングの応用



図4 テラヘルツ技術の応用例.

テラヘルツ分光に加えて、従来はとても実用は無理と思わ れていたテラヘルツイメージングシステムの開発も進みつ つある。まだ高価であり、測定時間も長いが、紙、プラスチ ック、セラミックスは比較的良く透過することから、これら の欠陥やその中に秘匿された危険物などの探知への応用が 期待されている。図4は、テラヘルツ波の様々な応用につい てまとめたもので、基礎科学から産業応用までの広い可能性 があることが理解できる。

5. まとめ

国家的な予算の後押しもあって、テラヘルツ波技術は急速 な進展を遂げつつある。ただ、本当に実用になるためには、 光源の強度や価格にまだまだ問題があり、更なる努力が必要 である。また、テラヘルツ波技術がより大きく広がるために は、センシングのみならず、材料加工にも利用できるように なる必要があり、このためには、高強度のテラヘルツ光源の 開発が必要である。一気にテラヘルツは無理としても、今後 のサブテラヘルツ帯の加工用光源の開発に期待したい。

References

- 西澤潤一編著: テラヘルツ波の基礎と応用(工業調査 会, 東京, 2005)
- 2) 萩行正憲: 分光研究 54 (2005) 181.

3) Hangyo, M. et al. : Int. J. Infrared and Millimeter Waves 26 (2005) 1661.

- 4) Ebbesen, T. W. et al. : Nature 391 (1998) 667.
- 5) Tanaka, M. et al. : Opt. Lett. 30 (2005) 1210.
- 6) Chau K. J. et al. : Phys. Rev. Lett. : 94 (2005) 173904.

マイクロ波化学の展開

松村竹子:ミネルバライトラボ

マイクロ波化学の基本原理と、実際の化学反応におけるマイクロ波効果の発現について、溶液化学反応を例に 述べる。また、マイクロ波化学反応の化学プロセスへの展開についてマイクロ波化学の動向や装置開発の観点か ら述べる。

1. マイクロ波化学の原理と実際 マイクロ波化学と電波

私達の生活はいろいろな物質で便利な生活を享受している。また一方ではII 時代といわれる今世紀、いろいろな 周波数の電波を利用している。

マイクロ波化学は、化学技術と電波技術が融合した新しい科 学分野である。しかしながら、マイクロ波化学の基本がまだ 充分に理解されないままに、事象的な発展がなされている。 マイクロ化学発展の経緯を分析し、マイクロ波化学プロセス を含む産業技術へのアプローチへの手がかりを見出すため に、原理と実際について考察を試みた。

物質と電磁界の相互作用

物質がマイクロ波電磁界に置かれたときに物質から発生す る熱量は(1)式によってあらわされる。

$\mathbf{P} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} |\mathbf{E}|^2 + \boldsymbol{\pi} \mathbf{f} \boldsymbol{\varepsilon}_0 \boldsymbol{\varepsilon}^* |\mathbf{E}|^2 + \boldsymbol{\pi} \mathbf{f} \boldsymbol{\mu}_0 \boldsymbol{\mu}^* |\mathbf{H}|^2 \qquad (1)$

(1) 式中の記号は次の物理量を示している。

 $P[W/m3]: 単位体積当りに発生する熱量, <math>|E|[V/m]:電界, \sigma$ [S/m]:導電率, $f[1/sec]:マイクロ波の周波数, \epsilon_0[F/m]: 真空$ $の誘電率, <math>\epsilon$ ":誘電損率、 $|H|[A/m]:磁界の強さ, \mu_0[H/m]:$ 透磁率, μ ":磁気損率である。

(1)式の第1項はイオン性物質のイオン伝導率に基づく項である。第2項は極性物質の誘電特性に基づく項である。液体がマ イクロ波電磁界に置かれると、(1)式のうち第二項πfεo ε'[E]²に相当するエネルギーが熱として発生する。このエネ ルギー項を誘電損失項と呼ぶ。誘電損失が生じると電場のエ ネルギーが熱エネルギーに変り発熱する。この現象を誘電加 熱という。液体の誘電加熱の大きさを決めるパラメータは次 のようになる。

マイクロ波周波数: IMS 波数帯

周波数 f: 電波の1秒当たりの振動数 f = (1/sec)の単位 マイクロ波加熱の実用化に際して使用できる周波数帯は電波 法により指定されおり, IMS周波数 (IMS: Industrial, Science, Medical)と呼ばれる。IMS周波数帯では,433.92MHz,2.45GHz, 5.8GHz,24.125GHz が許容されている。通常のマイクロ波加 熱には2.45GHzの周波数が用いられる。

誘電率 ϵ' は液体物質の,真空中の誘電率 ϵ_0 に対する比誘 電率でマイクロ波の周波数と温度に依存する値である。

誘電損率 ε"はマイクロ波入力が熱に変換された量を表 わす。誘電体の性質が失われるという意味から誘電損率と呼 ばれる。溶媒とマイクロ波のカップリングによる発熱の指標 として有用な指標である。

誘電正接, tan δ はマイクロ波エネルギーが熱に変換され る効率を表わし、次式で定義される。

 $\tan \delta = (2 \pi f \epsilon " E)/(2 \pi f \epsilon ' E) = \epsilon "/\epsilon ' (2)$

表1に種々の溶媒のε',ε"を示す。

固体物質では、第3項の磁気的な特性に基づく項がマイクロ波 誘電加熱に寄与する。

物質の誘電特性

溶液中の化学反応において反応に関与する 物質の誘電特性の実験データが反応の予測に必要である。マ イクロ波化学反応の初期の研究では、テフロンなどの耐圧容 器を用いて、加圧下でマイクロ波合成を行う例が多かった。 有機物質の誘電特性については、Mingos教授の総説¹⁾に、デ ータとともに詳しい解説がなされている。誘電特性の実験に ついては天羽氏の詳しい報告がある²⁾。

よく用いられる溶媒の誘電特性については文献²⁾の溶媒デー タが、文献³⁾に総説が記されている。しかしながら、マイク ロ波化学が威力を発揮している有機化合物の誘電特性につい ては報告例が少ない。

溶媒	沸点∕℃	誘電率 ε'	誘電損率 ε"
glycerol	290	43	27.99
Ethylene glycol	198	37	49.95
DMSO	189	45	37.125
Ethanol	78	24.3	22.866
Methanol	65	32.6	21.438
1-Propanol	97	20.1	15.216
2-Propanol	82	18.3	14.622
Water	100	80.4	9.899
1-Butanol	118	17.1	9.764
2-Butanol	108	15.8	8.248
DMF	153	37.7	6.07
Dichloromethane	40	9.1	0.382
Tetrahydrofuran	66	7.4	0.348
Toluene	111	2.4	0.096

表1 2.45GHz, 25℃ における溶媒の沸点と誘電パラメ ータ³⁾

錯体および有機金属化合物のマイクロ波合成

イオン性溶媒やイオンを含む溶液はさらに導電項の寄与が ある。(1)式の第一項の導電項(l/2σE²)が発熱に追加 されるためマイクロ波吸収による発熱量は増加する。

金属イオンと有機物質の反応によって、さまざまな錯体や有 機金属が合成されるが、重元素の錯体合成では通常、長時間 を要し(1週間還流の例もある)、収率も低い。マイクロ波錯 体合成の迅速性、高収率については、数多く報告されている。 例えば、高輝度Ir(III)錯体のマイクロ波迅速合成について、筆 者はイオン伝導性の寄与による説明をしているが、実際の誘 電特性の測定から、イオン伝導率の寄与が大きいことが確か められた。錯体の原料であるIrCl₃·3H₂Oは熱的に安定で、通 常の合成反応は高温溶媒中や溶融状態で行なう。一方マイク ロ波合成法ではエチレングリコール中数分(175℃)で反応が 完結する5)。これはIrCl₃·3H₂Oのマイクロ波吸収効率が高い ことによると考えることが出来る。マイクロ波による反応場 のドラスティックな変化が反応の著しい促進をもたらしたも のと考えると、誘電特性の実験の重要性が明らかである。

2. マイクロ波化学の発展のための要因

電子レンジによる試行実験

日常の化学プロセスとの関連でマイクロ波効果を実証し、検 討する作業が重要である。

電子レンジは簡便なマイクロ波反応装置として利用されてい

るが、再現性や正確性にかけている。定性的な実験に用いる ことは、反応予測の過程で有用である。2,3の反応例を述べる。 マイクロ波反応装置と反応系

マイクロ波反応装置では温度制御が重要である。

一般のマイクロ波反応装置はこの点はクリアーされており、 One-pot マイクロ波反応は再現性良く

合成実験をルーチン的に行うことが出来る。ライブラリーが 整ったマイクロ波反応装置は、マイクロ波化学に始めて取り 組む現場技術者に有用である。多くのマイクロ波有機化学者 がライブラリーを活用し、さらに新規の反応系を見出して、 基礎分野の裾野を広げている5,6)。有機化学分野では、J. Organic Chemistry 掲載のマイクロ波化学論文の投稿基準が 定められている。マイクロ波化学有機反応の分類や鳥瞰が、 より説得性を高めると思われる。

最近、ファイケミカルの分野ではより複雑な化学反応プロセ スへのマイクロ波化学の適用が求められており、マイクロ波 反応装置の機能にさまざまな改良や付置設備が要請されてい る。フロー型反応装置、マイクロスケールマイクロ波反応場、 マクロスケールマイクロ波反応場、プラントレベルマイクロ 波反応装置など、化学技術の現場からの要請に答えうる、マ イクロ波化学の構築が望まれる。

マイクロ波化学研究に求められるもの

基本原理を明らかに⇔誘電特性、磁気特性

```
ダイナミックスの解明
```

産業技術としての展開⇔省エネ、環境にやさしい技術 他分野との交流、連携⇔研究交流会、展示会 情報の伝達、交流⇔本質を幅広く伝える。 実験教育、実験提示⇔デモ実験、実習講義

文献

- 1)a) 初歩から学ぶマイクロ波応用技術、第1章,2004, pp. 22,
 b) マイクロ波応用技術研究会編,第2回マイクロ波応用研究会資料,2002年1月
- 2) C. Gabriel, S. Gabriel, E H. Grant, B. S. J. Halstead and D. M. P. Mingos, Chemical Society Reviews, 27, (1998) 213
- B.L.Hayes, "Microwave Synthesis, Chemistry at the Speed of Light", CEM PUBLISHING, 2002, pp. 35
- 4) T.Matsumura-Inoue et al., : Optical Materials **27** (2004) 187-191
- C. O. Kappe, A. Stadler, "Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry", Wiley-VCH, 2005
- 6) A. Loupy "Microwaves in Organic Synthesis", Wiley-VCH, Weinheim, second edition .2006



Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus of the microwave heating.



Fig. 2. Typical example of change in temperature of the mixture of mill scales and graphite powders with microwave processing time.



Fig. 3. X-ray diffraction patterns of mill scale before experiments (a) and the remaining powders after microwave heating (b).

3. Results

The temperature behavior as a function of time of the microwave irradiation time is shown in Fig. 2. Temperature increased linearly up to 1000°C in 8~11 min, and then it reached 1100° C in additional 2~3 min. The sample was kept at 1100° C for 0~4 min. All the reactions were finished in 15 min. After experiments, metallic iron droplets of 1~5 mm in dia. were easily separated from the unreacted remaining powders. Non-metallic inclusions (oxides or graphite) were not observed from the SEM-EDX analysis of the cross section of the sample. Note that metallic iron is produced as powders in the conventional process, the microwave radiation seems to stimulate small particles to be coagulated for some reasons such as surface energy minimization and increase in the local temperature above the melting temperature of the metallic iron obtained. The reaction mechanism between mill scale and graphite powders and self-assembling mechanism of metallic iron are as yet unclear, and further study is required. From XRD analysis of the remaining powders, they are identified as overloaded graphite Consequently, metallic iron was fully powders.(Fig. 3) recovered from mill scales efficiently by carbothermic reduction using microwave heating process.

Authors are grateful to Professor Kazuki Morita, the University of Tokyo and Professor Jong-Heun Lee, Korea University, for their kind help in experiments and valuable discussions.

References

1) Kim K.H., Shin H.K., Chung Y.C., Kim T.D. : POSCO Technical Report, 8 (1986) 387.

2) Standish N. and Huang W. : ISIJ Int. 31 (1991) 241.

3) Mourao M.B., Carvalho Jr. I. P., Takano C. : ISIJ Int. 41 (2001) S27.

 Ishizaki K. and Nagata K. : Int. Symp. Microwave Processing in Iron- and Steelmaking, and Environmental Protection, March 6~7, 2006, Tokyo, p.26.

5) Nishioka K., Maeda T., Shimizu M. : Int. Symp. Microwave Processing in Iron- and Steelmaking, and Environmental Protection, March 6~7, 2006, Tokyo, p.32.

6) Morita K., Guo M., Oka N., Sano N. : J. Mater. Cycles Waste Management, 4 (2002) 93.

7) Yoshikawa T. and Morita K.: Mater. Trans. 44 (2003) 722.

マイクロ波製鉄における粉末試料の昇温特性

松原章浩,高山定次,佐藤元泰: 核融合科学研究所 連携研究推進センター

マグネタイト(Fes04)とグラファイトの混合粉末のマイクロ波加熱(2.45 GHzマルチモード)における昇温過程に 再現性良い温度ジャンプがあることを発見した。 一定入力パワー・窒素雰囲気の下で表面温度が約700 °Cに数 分かけて到達すると、そこから約1000 °Cまで数秒で上昇する。これ以後粉末から炎状の発光体が現れる。近紫 外可視の発光分光では、鉄原子、CN分子等のスペクトルが検出された。これらは電子衝突励起を、ひいてはプラ ズマの存在を示唆する。プラズマを介したエネルギー吸収の経路が系に新たに加わった可能性を指摘する。

1. はじめに

金属粉末のマイクロ波焼結がRoi等によりに示されて以 来¹⁾,マイクロ波加熱はより普遍的な加熱および高度プロセ ス技術として広まりを見せている。永田は、たたら製鉄をマ イクロ波加熱で行うことを提案し、佐藤等とともに大規模マ イクロ波製鉄に向けた実験を進めている^{2,3}。

製鉄においてマイクロ波加熱が利用されるのは、粉末鉄 鉱石を還元し銑鉄を作り出す過程である。還元剤として炭素 を用いる。その化学式はたとえば $Fe_3O_4 + 2 C \rightarrow 3Fe + 2CO_2 - 75.66 \text{ kcal/mol} (磁鉄鉱の場合)であり、吸熱反応$ である。この熱源には化石燃料が用いられてきた。マイクロ加熱であればエネルギーを電力で賄えることができ、炭酸ガスを大幅に削減できる。

マイクロ波加熱が単なる熱源にとどまらないことは、マ イクロ波効果に関する報告に述べられている¹⁻⁹。マイクロ波 効果の一つはマイクロ波が酸化還元に直接作用することで ある。一つの科学的な観点は、マイクロ波を光子とする見方 である。マイクロ波光子のエネルギーは電子励起準位間エネ ルギーの3桁以下であるが、この低エネルギー光子がいかな る経路で固体内部あるいは表面の電子励起に作用するかと いう問題が提起されている⁹。

ここに述べるのは、マイクロ波による電子励起を示す一 つの実験である。マグネタイトとグラファイトの混合粉末の 加熱において、表面温度約700°Cから約1000°Cまで(立 ち上がり時間:数秒)のジャンプを発見した。このジャンプ に伴い、鉄原子スペクトルを含む発光が現れる。この発光は 電子衝突励起を、そして弱電離ながらもプラズマの存在を示 唆する。温度ジャンプの物理的描像を考える。

2. 実験方法

実験は核融合科学研究所のマルチモードマイクロ波加 熱炉を用いて行われた(Fig.1)。 炉の材質はステンレスで あり形状は六角柱(対辺間隔 1.1 m, 軸長 1.2 m)である。 この内部断面形状と回転ファンにより電磁波モードはマル チモード化し空間一様に加熱ができる。この炉には,パワー 2.5 kW,発振周波数 2.455 GHz のマグネトロンが 5 機取付 けられている。実験では大気圧 窒素雰囲気中で行われた。



Fig.1. マイクロ波炉と実験セッティングの模式図

Fig.1 に示すように発光分光および測温については炉の 上部左側ポートから行った。測温では赤外放射温度計(日本 センサ FTZ6)を用いた。粉末表面での観測スポットサイズ は直径 10mm で,発光分光の観測スポットに重ねた。発光 分光はポート上部に設置された集光レンズから光ファイバ ーを通して分光器に導かれる。分光器は分光計器製 CT-25TP ツェルニターナー型分光器である。分光スペクトル写真は CCD カメラ(浜松ホトニクス社 C4880-92)で撮影された。 その分光写真の波長範囲は 70 nm,波長分解能は 0.5 nm で あった。分光写真の露光時間 0.1s とした。粉末表面の様子は Fig. 1 に示すように炉の上部右側から CCD ビデオカメラで 撮影された。

粉末はマグネタイト (Fe₃O₄) とグラファイトの混合粉 末(粒径 50 μ m以下) である。それらの重量比については Fe₃O₄:C = 89:11 とした。この比は、マグネタイトから銑 鉄への還元に必要な炭素モル数に対応する。

3. 実験結果

温度変化を Fig 2 に示す。マイクロ波投入後,表面温度 *T*は 690 °C まで(時刻 *t*が 380 s 以前まで)はゆっくりと 上昇する。この間, Fig. 2 中段のビデオカメラ像にあるよう に粉末表面には小さな放電スパークによる 0.1 mm 程度の ホットスポットが表面の割れに沿って分布する。時刻範囲 380 s < *t* < 390 s,において温度 *T*は 690 °C から 980°C に 数秒の間でジャンプする。このとき、ビデオカメラ像から分 かるように炎状発光体が表れる。発光体は放電スパークから 成長し 0.1 s の間に表面全体を埋め尽くす。

ここで、その測温トレースが表す温度ジャンプの信頼性 について言及する。放射温度 計測での前提は黒体スペクト ルである。しかし実際には、粉末表面や炎からの励起スペク トルがその検出波長範囲 1.95 µm -2.5 µm に含まれる可能 性がある。しかし粉末表面と坩堝壁外側とを同時に測温した ところ、坩堝の温度上昇は温度ジャンプ直後から強まること が分かった。これは熱が粉末から坩堝に流れ込んだことを示 し、測温結果は実際に温度ジャンプを表している。

発光体の近紫外可視スペクトルをFig. 2 上部に示す。主 たるスペクトルは鉄の原子スペクトルと窒化炭素分子(CN) の分子スペクトルである。 これらのスペクトルの励起に必 要なエネルギーはその波長に対応して 2 eV ~ 3 eV (2 万°C ~3 万°C)である。この励起は主として電子衝突励起によると 考えられる。すなわち発光源にはプラズマ電子が存在する。 CO やCO₂ のスペクトルは近紫外—近赤外の範囲で観測さ れていない。赤外で観測される可能性がある。

温度ジャンプ以降,表面温度 T はゆっくりと上昇し T≈1350 °C になると溶融銑鉄が現れる。マイクロ波を停止 すると炎とその発光は瞬時に消える。この時定数は表面温度 低下の時定数よりも圧倒的に短い。すなわち発光は温度自体 ではなくマイクロ波で支えられている。

4. 考察

温度ジャンプは粉末を出入りするエネルギー収支の変 化を意味する。物理的描像を以下のように考えている。温度 ジャンプ以前での加熱は主としてマイクロ波の直接的な吸 収によると思われる。直接的吸収とは、たとえばジュール損, 誘電損,渦電流損、そして量子論的な説としてマグノン励起, 多光子励起などである³。実験の結果、温度ジャンプの直前 の粉末温度はいつも~650 °Cである。この温度は、Ellinghum チャートにおいてFe₃O₄とCO および CO₂のギブス自由エ ネルギーを比較すると、Fe₃O₄がCによって還元が始まる温 度であることが分かる。放電スパークが起こるとその直下部 のホットスポットの温度が~650 ℃ を超えてCO と,あるい は CO₂ が局所的に生成される。これらの分子は粒界間の放 電における電子との衝突により励起・加熱され、ホットスポ ット周囲の粉末をたたく。もし表面平均的な温度が 650 ℃ 付近にあれば、ホットスポットから周囲への熱流により、周 囲の温度が~650 ℃ を容易に超えることができ、連鎖的な還 元反応と加熱とが粉末表面全体に発展する。このようにして 温度ジャンプが発生する。



Fig. 2 粉末温度と表面の様子の時間変化,および発光スペクトル。

5. まとめ

Fe304とCの混合粉末の昇温過程における温度ジャンプ について述べた。ジャンプに伴う発光にはプラズマの存在を 示唆する鉄原子やCN分子等のスペクトルが存在する。マイ クロ波を切ると発光が瞬時に消える。これはマイクロ波電場 により加速されるプラズマ電子が発光に寄与することを意 味する。ジャンプの物理的描像として、マイクロ波エネルギ ーがまず粒間のプラズマ電子の運動に吸収され、次いで 粒 子間衝突によりCOおよびCO2の運動に、そして最終的に粉 末に流れる、すなわち、このようなプラズマを介したエネル ギー吸収の経路が系に新たに加わり、粉末のマイクロ波吸収 が実質的に強まることを提案した。

References

- 1) Roy, R. et al.: Nature **399** (1999) 668.
- Nagata, K. et al.: Proc. 5th Japan-Brazil Symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries, 1 (2004) 617.
- 3) Sato, M., et al: *Shone International Symposium, (San Diego CA, Aug.27~31), 2006 (in press).*
- 4) Sato, M. et al: *Proc. 4th Int. Sym. Microwave Science and Its* Application to Related Fields (Austin Texas), (2004).

ミリ波照射による大気雰囲気中の

マグネタイト粉末の炭素還元実験

 Guido Link, Mannfred Thumm: FZK カールスルーエ研究センター (ドイツ)

 高山定次、松原章浩、佐藤元泰:核融合科学研究所

佐野三郎: 産総研

アブストラクト

鉄鉱石の主成分であるマグネタイトと炭素の混合粉末を、ミリ波炉、センチ波炉、電気炉により空気雰 囲気中で加熱実験し、加熱したサンプルを比較した。その結果、ミリ波を照射した場合のみ、空気中で 還元し、高純度の銑鉄が得られた。それらのサンプルは、ミリ波の場合、サンプルがナゲット状だった ので、EDXで分析した。それ以外のサンプルは粉砕した後、XRDで分析した。ミリ波で加熱したサンプル は、炭素が1%程度で、酸素は検出限界以下だった。センチ波では主にFe0のピークが観測され、鉄に 相当するピークはほとんど検出できていない。電気炉では、Fe0のピークがさらに低く、マグネタイト など酸化度の高い成分が観察された。

1. 序論

鉄鉱石またはマグネタイトと炭素粉末の混合体に、周波数 2.45GHzのマイクロ波を照射すると、低温・高酸素ポテンシ ャル下で、高純度の銑鉄が得られることが明らかとなってい る⁽¹⁾。必要な炭素の量を求める実験によれば、マグネタイ トと炭素の重量比は89:11、化学式で示すと

 $Fe_3O_4 + 2C = 3Fe + 2CO_2 + 2\%$ 炭素

に相当する炭素を加えるだけで、2%の炭素を含有する鋳鉄 を得ることができる。単位重量の銑鉄を得るための炭素の消 費量、つまり炭酸ガス排出量は、現代の溶鉱炉で必要とされ る量の約1/2である⁽²⁾。

上記の引用文献の実験は、真空ポンプで排気した後、窒素 ガスで置換した雰囲気中で行われた。これは、試料中の炭素 が燃焼してしまうのを防ぐためである。

本実験では、空気中で、電気炉、センチ波炉、ミリ波炉で それぞれ加熱実験を行い、比較した。その結果、30GHzのミ リ波で加熱した時のみ、空気中で還元し銑鉄が生成されたの で、報告する。

2. ミリ波による還元実験

FZK(カールスルーエ研究センター・ドイツ)の 30GHz の ミリ波焼成炉を使い、重量比 89:11 のマグネタイト試薬と炭 素粉末 80gを直径 60 mm の金属溶解用のアルミナ坩堝に入れ、 その周りをアルミナ・シリカ系のファイバーボードで断熱した。これを、空気雰囲気中でマルチモードの 30 GHz ミリ波焼成炉で加熱した。

その時のサンプル温度は、中心部およびアルミナ坩堝に近 いサンプル表面付近を、Pt 鞘に入ったSタイプの熱電対で測 定した。表面付近の温度が一定の昇温速度75℃/min になる ように、ジャイロトロンの出力をフィードバック制御し、 1500℃に達したところで10分間その温度に保持し、空気中 で自然冷却した。

第1図にミリ波で加熱したサンプルを示す。極表層のみ、 変色した層が見られるが、きれいなナゲット状の銑鉄が得ら れた。



第1図 生成した高純度鋳鉄のナゲット



第2図は、試料の内部と表面の温度変化とジャイロトロン の出力を示している。表面温度1000℃までは、内外温度差が 大きく、表面温度900℃で、内外温度差400℃にも達する。 このことから、表面温度900℃以下では、体積加熱よりも、 むしろ表面加熱が主流であることを示している。ところが、 内部温度が約600℃に達した辺りから、内部温度の上昇速度 が速くなり、表面温度を上回る約100℃/minに達する。

690℃は、四酸化鉄とC, COおよびCO,の酸化還元平衡図にお いて、酸化鉄のギプス自由エネルギーが炭素の自由エネルギ ーより小さくなる温度である。酸化鉄が炭素に対する酸素の 供給源、つまり酸化剤の働きをするようになる。この準安定 な状態で、マイクロ波で供給されるエネルギーと炭素の酸化 で生じる熱エネルギーの差が正であると、還元反応は持続し て、反応部位が体積的に拡大してゆく。必要なジャイロトロ ン出力は、1.3 kW程度から急速に大きくなり、1080℃で4 kW 程度になる。1100℃辺りで内外温度差はほとんどなくなり、 再び昇温速度が 100℃/minになる。この温度域で、生成した 銑鉄の粒が凝集しながら一つのナゲットを形成して行くと 考えられる。第1図に示す断面のEDX分析では、SEMの倍率が 低いときには、鉄が99%、炭素が1%以下、酸素はほとんど検 出限界以下であり、極めて高純度の銑鉄である。SEMの倍率 を上げると、第3図に示すような周辺が非常に小さなボイド が見えてくる。そのボイドの周りの少し黒く見える部分では、 酸素の濃度が 10~30%である。しかしながらボイドは、ごく 一部に見られるにすぎない。

以上のように、ミリ波による還元では、約1%相当の炭素 が空気雰囲気中の酸素と結合して焼失するだけで、ほとんど の炭素は還元剤として使われていると考えられる。



第3図 小さなボイドとその周りの酸化残留層

3. センチ波および電気炉による空気雰囲気還元実験

比較のために、同じ成分比の試料をセンチ波(2.45GHz) のマイクロ波炉および電気炉において空気中で加熱・冷却し た後、XRD 分析を行った。センチ波では主に FeO のピークが 観測され、鉄に相当するピークはほとんど検出できていない。 電気炉では、FeO のピークがさらに低く、マグネタイトなど 酸化度の高い成分が多く観察された。

4. 考察

以上の実験結果は、高周波電磁界は、酸化鉄の還元におい て、酸素の離脱を推進する作用があることを示唆している。 この作用は、周波数が高いほど強い。

還元プロセスにマイクロ波の電場と磁場がどのような作 用を及ぼしているかは、まだ十分に解析できていない。マイ クロ波磁場の作用が重要であると考えているが、エネルギー がどのような経路を辿ってマグネタイト、ウスタイト、炭素 に結合してゆくのか、大きな研究課題となっている。

この周波数帯域では、フォトンのエネルギーはµVのオー ダーであり、直接に原子内の電子を励起又はイオン化するこ とは出来ない。しかしながら、分子さらには大質量粒子の表 面に於ける量子的バンドギャップを超えるには、このオーダ ーのエネルギーでも可能であると考えている。特に、スピン 波の励起と遍歴電子の相互作用などでは、マイクロ波が光子、 即ち量子効果を示す可能性がある。

5. 文献

 K. Nagata: 本シンポジウム 3a-A-S2 「マイクロ波照射 低温・高酸素ポテンシャル迅速高純度製鉄の開発」

 A. Matsubara ほか: 本シンポジウム 4p-A-金属 14 「マ イクロ波製鉄における粉末試料の加熱特性」

マイクロ波とバイオエタノールを組み合わせた新規な水素製造法

福島英沖、曽布川英夫、福嶋喜章、山本正美、石井靖弘 : 豊田中央研究所

新しい燃料改質技術として、バイオエタノールをマイクロ波で分解し、急速始動で低温改質が可能な水素製造法 を考案した。マイクロ波照射下では触媒層のみが選択的に加熱され、より低温で触媒を活性化できる。室温から 20 秒以内で水素を生成することが可能で、改質温度 500℃で転化率 100%、水素濃度 70%、エタノール1 モルか ら水素 4.7 モルが得られ、従来法に対するマイクロ波法の優位性が明らかとなった。マイクロ波改質法は、従来 にない多くの優れた特徴を持ち、燃料電池等への応用が期待できる。

1. はじめに

マイクロ波を用いた省エネルギー技術や環境負荷低減技 術の研究開発が盛んになってきている。マイクロ波プロセス は従来技術に比べて消費エネルギーを1桁ほど低減できる ため、将来の新しいプロセス技術や自動車用加熱源としての 利用が期待できる。今まで燃料電池の水素製造に研究開発さ れてきた改質技術は、外部から全体を加熱するため、装置が 大型複雑で始動性や効率等に問題があった。また現状では、 化石燃料から水素を製造しており、地球温暖化や化石燃料枯 渇化の問題に対して本質的な解決策になっていない。我々は バイオマス燃料であるエタノールと省エネルギー技術であ るマイクロ波加熱を組み合わせた全く新しい水素製造法の 研究を開始した。バイオマス燃料は再生可能エネルギーとし て期待されており、CO2 低減効果が大きい。一方、マイクロ 波を用いると触媒層のみを内部から短時間で加熱できるた め、始動性が良く、エネルギー効率の高い改質が期待できる。 また、マイクロ波は水やアルコールとの反応性が極めて高く、 ミクロ的に触媒粒子界面で高温状態になっていると思われ、 触媒層全体でみると、より低温で触媒を活性化できる可能性 がある。今回はマイクロ波と同一条件でヒーター加熱による 改質を行い、従来の外部加熱方式に対するマイクロ波法の優 位性について検証した。

2. 装置及び改質条件

当所で開発したマイクロ波加熱装置(2.45GHz)を用いて エタノールの水蒸気改質を行った。改質器にはエネルギーを 集中できるシングルモード共振器(キャビティ)を用い、キ ャビティ内の電界最大位置に石英管を配置し、石英管中心部 に触媒ペレットを挿入して改質を行った(Fig.1)。触媒には Rh/CeO2 系ペレット 1g(φ10×8mm)を用いた。エタノー ル/水の混合液をシリンジポンプを用いて一定速度で流し、蒸 発器で気化してから改質器内に注入した。分解・改質された 生成ガスをガスクロで分析した。また、スチーム/カーボン比 S/C の影響及びガス空間速度 SV (分解前の蒸発ガス量/触媒 量比)を上げたときの改質性能を調べ、ヒーター加熱による 従来法と比較した。エタノールを水蒸気改質するときの反応 式を以下に示す。理想的な反応として、エタノール1モルか ら水素6モルが生成される。

C2H5OH+3H2O→2CO2+6H2(188kJ/mol、吸熱反応)--(1)



Fig. 1 Schematic of microwave reforming

3. 実験結果

新規に開発したキャビティとマイクロ波吸収材を用いる ことにより、100℃/秒という極めて高速な加熱方法を見出し た¹⁾。この方法を用いることにより触媒層のみを急速に加熱 し、室温から 20 秒以内で一定量の水素を生成することが可 能となった。 Fig. 2 に各改質法で得られたH2 濃度の比較を 示す。マイクロ波法では改質温度 500℃でH2 濃度 70%が得 られ、低温域では平衡濃度計算値よりも著しく高い値が得ら れた。これに対して、従来法では高温で改質しなければH2 濃度は向上せず、700℃の高温でも計算値よりも低い値とな った。Fig.3 に水素生成量を示す。マイクロ波改質では改質 温度500℃でエタノール1モルから4.7モルの水素が得られ、 従来法の約2倍の水素生成量を示した。従来法では高温にす ると水素量は増えるが、650℃の高温にしても3.4 モルしか得 られず、同種の触媒を用いた文献値2と同程度であった。 ま た、マイクロ波法では高SVにしてもエタノール転化率(分解 率)は100%を示すのに対して、従来法ではSVを高くすると 転化率は著しく低下した。すなわち、マイクロ波法ではエタ ノール量を増加させても改質性能は変わらないが、従来法で はエタノール量が増加すると改質性能は大幅に低下した。マ イクロ波法では、エタノール水溶液 1cc/分から生成ガス量 1.3L (H2 量0.9L) が得られ、温度 500℃で改質したときの改 質器効率は約80%であった。

マイクロ波の反応促進には、活性化エネルギーの減少が大 きく影響していると言われている³⁾。各改質温度での水素濃 度から速度定数を求め、アレニウスプロットから見掛けの活 性化エネルギーを算出した。Fig.4 に各改質法の活性化エネ ルギーを示す。マイクロ波法ではガス空間速度SVによらず活 性化エネルギーは一定であった。これに対して、従来法では 低SVでマイクロ波法より活性化エネルギーが約 40%高く、 高SVではさらに著しく増大した。マイクロ波照射下では反応 場、すなわち触媒表面での活性化エネルギーが低下すること により分解反応が進行し、その結果、エタノール量が増えて も改質性能を維持でき、低温・短時間で改質が行われたと推 察される。



Fig. 2 Comparison of hydrogen concentration



Fig. 3 Comparison of hydrogen production



Fig. 4 Relation between activation energy and SV

4. まとめ

マイクロ波によるエタノール改質を行った結果、改質温度 を低くしても高い水素濃度、転化率、水素生成量が得られ、 またエタノール量を増やしても改質性能を維持でき、従来法 に対するマイクロ波法の優位性が明らかとなった。マイクロ 波を利用した水素製造法は、始動性や負荷応答性に優れ、低 温改質、高効率、小型軽量化など、従来にない多くの優れた 特徴を持ち、将来の新しい改質技術として燃料電池等への応 用が期待できる。

5. 文献

- 1) 福島ら、セラミックス協会年会予稿集、(2005) 2J12.
- 2) Deluga, G.A., et al., Science 303, (2004) 993.
- Gibson, C., et al., J. Microwave Power Electromagnic Energy, 23-1, (1988) 17.

マイクロ波による ETBE 基礎合成試験

岡部治美、伊藤鉱一 : 東京電力株式会社 技術開発研究所

当社は、自動車用バイオマス燃料として注目されている ETBE(エチル・ターシャリー・ブチル・エーテル)について、発電用としても可能性を探るため、基礎合成研究を行っている。今回、エタノールと t-ブチルアルコール (TBA)およびイソブチレンを原料として ETBE を合成した結果、従来加熱に比べ高収率となる方法が確認できたので報告する。

1. はじめに

地球温暖化対策として、バイオマス燃料が注目されている。 その1つとして有望な ETBE はエタノールと t-ブチルアルコ ールもしくはイソブチレンを酸性触媒と共に加熱して合成 される。本研究では、マイクロ波照射法と従来法(温浴)によ る ETBE 合成結果を比較した。

2. 試験に用いる化学反応式

ETBE 合成の化学反応式⁽¹⁾⁽²⁾を Fig. 1-a (原料が t-ブチルア ルコール)、Fig. 1-b (イソブチレン)に示す。

	СНЗ	CH 3
CH 3-CH2 -OH +	снз-с-он →	CH 3-CH 2-0-C-CH 3 + H ₂ O
エタノール	CH3	СН 3
	TBA	ETBE
Fig. 1−a 1Ł	学反応式(t-ブチル	~アルコール原料)
	CH 3	CH 3
CH 3-CH 2-OH	+ CH2=C _	→ CH3-CH 2-0-C-CH3
	CH 3	CH 3
エタノール	イソブチレン(II	3) ETBE

Fig. 1-b 化学反応式(イソブチレン原料)

3. 試験方法

100mL 程度の規模で試験を行った。

(1) t-ブチルアルコールを原料とした ETBE 合成試験
 エタノール、t-ブチルアルコール(TBA)、酸性触媒アンバー
 リスト 15JWET を所定比で混ぜ、攪拌下、2.45GHz のマイクロ

波を70℃の温度制御にて照射した。マイクロ波照射には市販 電子レンジ(700W)を用いた⁽³⁾。温度制御は、試料に直接挿入 した熱電対からの信号を元に、マイクロ波の電圧を増減する ことで行った。

(2) イソブチレンを原料とした ETBE 合成試験

エタノール、イソブチレン、酸性触媒アンバーリスト 15JWET を所定比で混ぜ、攪拌下、2.45GHz のマイクロ波を60℃の温 度制御にて照射した。マイクロ波照射にはCEM 社製 Discover BenchMate(300W)を用いた(Fig. 2)。装置付属の光ファイバ 一温度計で試料温度の測定と制御を行った。



Fig. 2 CEM 社 Discover BenchMate を用いた試験装置

(1)(2)とも、照射後の反応液組成は島津製作所製キャピラ リガスクロマトグラフシステム GC-2010 を用いた。対照試験 として、温浴を用いた ETBE 合成試験を実施した。

4. 結果・考察

(1) t-ブチルアルコールを原料とした ETBE 合成試験

エタノール1.0mol、t-ブチルアルコール1.0mol、触媒量 8.0g、反応温度70℃で合成試験を行った。Fig. 3にマイク ロ波加熱(触媒あり、なし)した場合と、温浴加熱した場合に おける、混合物の温度上昇曲線を示す。マイクロ波と温浴の 温度上昇傾向には殆ど差がなかった。



Fig. 3 温度上昇曲線 (t-ブチルアルコール原料)

Fig. 4に、反応時間を変化させた場合の ETBE 生成量を示す。マイクロ波方式のほうが温浴に比べ ETBE 生成量が多い。



Fig. 4 ETBE 生成量 (t-ブチルアルコール原料)

(2) イソブチレンを原料とした ETBE 合成試験

エタノール 2.7mol/L、イソブチレン 2.7mol/L、触媒量 21.6g/L、反応温度 60℃で合成試験を行った。Fig. 5 は、 マイクロ波加熱した場合と、温浴加熱した場合における、混 合物の温度圧力曲線を示している。Fig. 5 から、マイクロ 波の方が温浴に比べて温度上昇が速く、反応が速く進むこと により、圧力が下降すると思われる。



Fig. 5 温度圧力上昇曲線(イソブチレン原料)

Fig. 6 に、反応時間を変化させた場合の ETBE 合成量を 示す。マイクロ波方式のほうが温浴に比べ ETBE を速く生成 する。



Fig. 6 ETBE 生成量 (イソブチレン原料)

(2)の場合では、マイクロ波方式は温度上昇が早いが、(1) の場合では温浴と同程度である。それにも関わらずマイクロ 波方式の方が温浴よりも ETBE が早く合成された。これは、 マイクロ波が、温度上昇以外の作用を化学反応にもたらして いるためではないかと思われる。

5. まとめ

t-ブチルアルコール、イソブチレンとも ETBE 生成量がマ イクロ波方式のほうが多いことが判明した。今後は、ETBE を より高収率で合成する反応条件を、スケールアップ試験を行 って検討したいと考えている。

6. 謝辞

実験の実施にあたってご協力いただいた上田絵美氏((株) キャリアライズ)と駒澤真里氏(小沼計測サービス(有))に感 謝いたします。

7. 文献

- B. Yang et al.: Recent Res. Devel. in Chemical Engg. (1997) 27.
- (2) S. Assabumrungrat et al. :International Journal of Chemical Kinetics (2002) 34(5) 292.
- (3) Y. Umeda et al.: 第5回マイクロ波効果・応用国際シンポジウム (2005) 100.

マイクロ波照射による金属水素化物および錯体水素化物の

脱水素化反応

中森裕子、折茂慎一 : 東北大学金属材料研究所 松尾元彰、山田啓太郎 : 東北大学大学院環境科学専攻 蔦岡孝則 : 広島大学大学院教育学研究科

アブストラクト

金属水素化物 MH_nおよび錯体水素化物 MBH₄に対するマイクロ波照射効果を調べた。MH_nのうち TiH₂、VH_{0.81}、 ZrH₂、LaH_{2.48}では急激な温度上昇が確認されたが、放出水素量は 0.5mass% (全放出水素量の 29%) 以下と少量で あった。一方、MBH₄のうち LiBH₄では、380 K 以上の温度で急激な温度上昇と 13.7mass% (全放出水素量の 99%) もの水素放出が確認された。前者は金属伝導によるジュール損失が、後者は室温では誘電体であるが結晶構造 変化に伴う伝導性の変化が、短時間の温度上昇および多量の水素放出の起源であると考えられる。

1. はじめに

近年、次世代水素貯蔵材料として、従来材料の4倍以上もの水素重量密度を有する錯体水素化物の研究が世界的に進められている。しかし脱水素化(あるいは水素放出)温度が高く、反応速度が遅いという課題があった。私たちは錯体水素化物の結合性に注目し、陽イオンとして電気陰性度の大きな元素を選定することにより安定性を制御して、水素放出温度を373 K以下にまで低温化することに成功した¹⁾。 残る課題は反応速度の促進である。錯体水素化物の水素吸蔵・放出反応は不均化反応であるため、反応速度向上のためには原子の拡散を促進することが必要であるが、低温での水素放出反応と速い反応速度はトレードオフの関係にある。本研究では、マイクロ波を照射して原子の拡散を誘起し、自己発熱させることによって、水素放出反応が迅速に進行し得るか否かを系統的に明らかにする。

2. 実験方法

金属水素化物 MH_n (M = Li, Mg, Ca, Ti, V, Zr, La)および錯体 水素化物 MBH_4 (M = Li, Na, K) に対してマイクロ波照射実験 を行った。マイクロ波照射によって脱水素化反応が確認され た試料については、その起源を明らかにするために誘電率の 測定を行った。具体的な方法は以下の通りである。

循環純化型アルゴングローブボックス中で、100~400 mg

の試料を BN 坩堝に入れテフロン製の試料ホルダーに封入 した。その試料ホルダーをマイクロ波加熱装置(IDX MS1109A-001、シングルモード、400_W、2.45 GHz)の電界 強度最大の位置に入れ、10~60 min マイクロ波を照射した。 照射中の試料の温度は、K 熱電対により測定した。

マイクロ波照射前後の試料の評価は、粉末 X 線回折測定 (PANalytical X'PERT with Cu-Kα radiation)、誘電率測定 (ネットワークアナライザ; Advantest R3765G、0.1~3 GHz)、 水素分析(Horiba, EMGA-621W) により行った。

なお、試料は常に Ar 循環型グローブボックス中(露点 -90 ℃以下)で取り扱い、大気非接触にて実験を進めた。

3. 実験結果

i)金属水素化物 MH, へのマイクロ波照射

Fig. 1 に*M*H_n(*M*=Li, Mg, Ca, Ti, V, Zr, La)のマイクロ波照射 に伴う温度変化を示す。LiH および MgH₂ では試料が無い 場合の温度変化と同じであることから、マイクロ波照射効果 が認められない。CaH₂では、試料が無い場合と比べて僅かに 温度が上昇する。一方、TiH₂, VH₀₈₁, ZrH₂, LaH₂₄₈, ではマイク ロ波照射に伴い、急激な温度上昇が確認された。水素分析の 結果から求めたマイクロ波照射による水素放出量を Table I に示す。昇温したいずれの試料においても、0.5mass% (全 放出水素量の29%)以下の少量の水素しか放出されなかった。



Fig. 1 *M*H_n (*M* = Li, Mg, Ca, Ti, V, Zr, La) のマイクロ波 照射に伴う温度変化

ii) 錯体水素化物 MBH4 へのマイクロ波照射

*M*BH₄(*M*=Li, Na, K)へのマイクロ波照射の結果をFig.2に示す。NaBH₄およびKBH₄では顕著なマイクロ波照射効果が見られない。これに対し、LiBH₄では380 K 以上で急激な温度上昇が確認された。さらに、マイクロ波照射中に13.7mass%(全放出水素量の99%)もの水素が放出されることが明らかとなった。



Fig. 2 *M*BH₄ (*M* = Li, Na, K) のマイクロ波照射に伴う 温度変化

Table	Iマイ	・ク	ロ波照射に	伴う	う放出フ	水素量
-------	-----	----	-------	----	------	-----

hydrides	TiH ₂	VH _{0.81}	ZrH_2	LaH _{2.48}	LiBH ₄
obs.(mass%)	0.3	0.5	0	0	13.7
theor.(mass%)	4.0	1.6	2.2	1.8	13.8
obs./theor.	7%	29%	0%	0%	99%

iii) TiH₂およびLiBH₄の誘電特性

TiH₂、LiBH₄の比誘電率ε'_rおよび比誘電損失ε''_rの周波数 依存を Fig. 3 に示す²⁾。TiH₂のε''_rは周波数に逆比例する。 また、TiH₂は電気抵抗率が120μΩcmの金属であることから、 マイクロ波照射による温度上昇は、主にジュール損に起因 していると考えられる。昇温が確認された他の金属水素化物 も全て金属伝導を示すことから³⁾、同様の起源によって昇温 したと考えられる。一方、LiBH₄のε'_rおよびε'_rはそれぞれ5 と0で周波数に依存しない。これは誘電損失のない絶縁体の 典型的な振る舞いである。しかし、 \mathcal{E}_{r} と \mathcal{E}'_{r} は温度上昇に 伴って 380 K 付近で急激に増加し、この温度以上では \mathcal{E}'_{r} は 周波数に逆比例する。LiBH₄は 380 K で斜方晶から六方晶へ と構造変化する⁴⁾。よってこの温度以上で何らか(Li⁺あるいは H⁺イオン)の伝導が生じることが予想される。

このような昇温の起源を考慮すると、MH_nとLiBH₄の水素 放出量の違いは、侵入深さに関係している可能性がある。



Fig. 3 TiH₂およびLiBH₄の比誘電率 \mathcal{E}_r 、比誘電損失 \mathcal{E}_r の周波数依存

4. まとめ

金属水素化物 MH_n および錯体水素化物 MBH₄ に対する マイクロ波照射効果を系統的に調べた。MH_n のうち TiH₂, VH₀₈₁, ZrH₂, LaH₂₄₈,では急激な温度上昇が確認されたが、 放出水素量は0.5mass% (全放出水素量の29%) 以下と少量で あった。一方、MBH₄のうちLiBH₄では、380 K 以上の温度 で急激な温度上昇と 13.7mass% (全放出水素量の99%)もの 水素放出が確認された。現在、両系を複合化することに よって、短時間で多量の水素を放出できる材料の創製を 進めている⁵。

5. References

- 1) Nakamori, Y. et al. : Phys. Rev. B 74 (2006) 045126.
- 2) Nakamori, Y. et al. : Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 112104.
- 3) Ed. by L Schlapbach : Topics in Appl. Phys. 63 (1988).
- 4) Soulie, J-Ph. et al. : J. Alloys. and Comp. 346 (2002) 200.
- 5) Matsuo, M. et al. : This Symposium (Poster session).

material before plastics molding, under several conditions was carried out. Effect of temperature and composition on dechlorination properties was discussed.

EXPERIMENTAL

Apparatus

Schematic diagram of experimental apparatus is shown in Figure 1. The apparatus consisted of a glass tubular reactor, microwave guide tubes and a microwave generator. The microwave generator is low ripple type (IMG-2501S; IDX Corporation), so that irradiation intensity of microwave can be controlled from 100 W to 1000 W. The diameter of the glass tubular reactor is 28 mm and it has a distributor made of porous glass on the internal wall of the glass tubular reactor. The reactor is installed into the microwave guide tube vertically. Carrier gas of nitrogen was heated up to a given temperature using electric heater. Temperatures of a sample and carrier gas in the tubular reactor were measured by fiber-optic thermometers (FL-2000; Anritsu-meter). Hydrogen chloride (HCl) which was one of the decomposition products of PVC was trapped in two gas-washing bottles.



Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Sample Material

Two kinds of Pellets of polyvinyl chloride (PVC) were used as sample material. These are industrial raw materials. PVC1 is flexible PVC for electric insulating and PVC2 is rigid PVC for architectural material. Both particle diameters are about 3-5 mm. Results of proximate and ultimate analysis are shown in **Table 1**. It was found that PVC1

and PVC2 contained high levels of ash and volatile component, respectively. Therefore, chlorine accounted for about 22 wt% of PVC1, while about 44 wt% of PVC2.

Item of analysis	PVC 1	PVC 2
Moisture [wt%]	0.15	0.08
Ash [wt%]	21.71	4.63
Volatile component [wt%]	65.85	80.93
Fixed carbon [wt%]	12.44	14.44
Higher heating value [kJ/kg]	18500	20500
C [wt%]	39.3	40.9
H [wt%]	4.9	5.4
N [wt%]	0.01	0.03
O [wt%]	12.0	4.48
Cl [wt%]	22.1	44.2
Ca [wt%]	36.0	25.7
Al [wt%]	3.70	1.71
Mg [wt%]	2.63	4.37
Si [wt%]	3.69	0.63

Table1. Proximate and ultimate analysis of PVC Pellet

Thermogravimetric Analysis

To investigate thermal decomposition properties of the PVC, thermogravimetric curves of the sample were measured by using a thermogravimetric analyzer. Nitrogen gas was used as a carrier gas and heating rate was 2 K/min.

Microwave Irradiation

About 1.0 g of PVC pellets was mixed with glass beads of 30.0 g (aperture; 90 µm over, 125 µm under). The mixture was filled on the distributor of the reactor. The height of the bed was about 50 mm and the fiber-optic thermometer was inserted in the bed. After the reactor was installed in the microwave guide tube, preheated carrier gas was flowed in the reactor. When temperature of bed became stable, microwave irradiation to the reactor began. After that, generator output was controlled to hold the constant temperature of the sample. Reaction temperature was set at desired that within a range of temperature from 503 K to 543 K. Moreover, adjustable range of microwave output was from 100 W to 1000 W. While experiments on, solvent of 1 ml was collected from the first gas-washing bottle every 10 minutes. Concentration of chlorine ions in the solvents was measured by liquid chromatography (LC-VP series; SHIMADZU). When experiments were conducted without irradiation, outside of the reactor was heated up by hot air and PVC would be pyrolyzed at same temperature as microwave irradiation.

RESULTS AND DISCUSSION

Thermogravimetric analysis

Thermal decomposition properties of two kinds PVC are shown in Figure 2. Here, vertical axis means decomposition rate under dry ash-free basis (X_{daf}) and the value is defined by the following equation.

$$X_{daf} = \frac{\left[w - (x_a + x_m)w_0\right]}{\left[1 - (x_a + x_m)\right] \cdot w_0} \times 100$$
(1)



Fig. 2 Thermogravimetric curves of PVC1 and PVC2

Both thermogravimetric curves were similar. At first, these PVC were decomposed from about 500 K to 600 K. After that, the next decomposition took place from about 680 K to 770 K and the thermal decomposition was almost completed. In the previous work using a test reagent⁸, a breaking of the slope is observed around 520-530 K but there is no phenomenon under this analysis. In general, it is consider that the first stage in the decomposition between 500 K and 520 K will be dechlorination from PVC with the formation of an intermediate compound and the second stage between 520 K and 620 K would be decomposition of volatiles what are relatively low boiling temperature with the formation of an other intermediate compound and dechlorination, when a test reagent is used as a sample and heating rate is relatively slow. On the other hand, the PVC pellets include plasticizer and/or reformer and that would be the main causes of the different tendency.

Dechlorination properties using microwave

Based on the previous work, dechlorination of PVC with microwave irradiation was carried out under less than 500 K, i.e. the condition where the thermal decomposition did not take place. However, dechlorination of PVC pellets was not observed under the conditions. Therefore, microwave irradiation was carried out under more than 500 K. Here, initial temperature was set at 483 K and it took less than 10 min and 10-30 min to reach the preset temperature with microwave irradiation and without irradiation, respectively.



Fig. 3 Comparison of convection heating with microwave irradiation for dechlorination ratio of PVC1

Properties of dechlorination under microwave irradiation and non-irradiation (N.I.) are shown in Figure 3. The difference of dechlorination ratio between irradiation and non-irradiation was quite noticeable at 523 K and 543 K but both results are almost similar at 503 K. Unlike the results using a test reagent, dechlorination reaction was not observed in the some dozens of minutes following microwave especially under lower temperature irradiation, condition. On the contrary, initial reaction rate right after start of dechlorination increased with increased the temperature at non-irradiation as well as microwave irradiation and there was not so much of a difference between irradiation and non-irradiation. For definitive irradiation condition. microwave dechlorination ratios at 503 K, 523 K and 543 K were about 60 %, 80% and 85 %, respectively.

Effect of initial temperature on dechlorination

properties is shown in Figure 4. When preset temperature was less than 523 K, there was not so much of effect of initial temperature. However, dechlorination properties were quite different due to initial temperature at preset temperature of 543 K. For this case, changes in microwave output and the bed temperature with time are shown in Figure 5. From this figure, both properties of microwave output were almost similar for 20 min. After that, however, the output continued to increase under higher initial temperature, while that was constant at around 120 W under lower initial temperature. The results would indicate that the intermediate compounds formed during microwave irradiation could have different electromagnetic properties due to initial temperature and a relationship of heating rate to the results1), 5) must be investigated.



Fig. 4 Effect of initial temperature in bed on dechlorination ratio of PVC1



Fig. 5 Relationship between microwave output and temperature profile in bed at 543 K



Fig. 6 Effect of additives on dechlorination ratio (initial temperature: 483 K)

The dechlorination properties of two kinds of PVC pellets are shown in Figure 6. From this figure, remarkable difference was not observed. Therefore, there would not be so much of effect of plasticizer and reformer on dechlorination properties under this experimental condition.

REFERENCES

- Bockhorn, H. et al.; J. Analytical Appl. Pyrolysis, 50 (1999) 77-101
- Hashimoto, H. et al.; Japanese Patent Disclosure H11-12387 (1999)
- Iwasaki, I. et al.; Japanese Patent Disclosure H10-185140 (1998)
- Kashiwagi, Y. et al.; Japanese Patent Disclosure H10-235149 (1998)
- Marcilla, A. and M. Beltran; Polymer Degradation and Stability 48 (1995) 219-229
- Saeki, S. et al.; J. Mater. Cycles Waste Manag. 3 (2001) 20-23
- Ushida, K. et al.; Abstract of International Symposium on Microwave Science and Its Application to Related Fields, Takamatsu, Japan, July 2004
- Kobayashi, et al.; Proceedings of 2006 International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies, Savannah, Georgia, USA, May 2006

マイクロ波による土壌無害化技術の開発

○ 木嶋敬昌、与川慎太郎、辰巳道雄:日本スピンドル製造㈱

本開発は、これまでに開発された小型試験機におけるマイクロ波化学に基づくダイオキシン類無害化処理技術と電磁波照射 方法を基に、環境負荷を低減できる高効率で低コストな連続処理システムを製作し、汚染土壌および産業廃棄物飛灰の長期連 続処理試験を行い、操作条件の最適化を行うことを目的としている。この目的達成のため、実証試験機を設計・製作して、実 汚染物質を使用した実証試験を実施し、ダイオキシン類分解率 99.9%を低コスト処理で達成した。

1. 実証施設の規模・設置基数

以下に製作した実証試験機と既存の小型試験機の仕様を 示す。

表1	試験装置の仕様
----	---------

項目	小型: 瑪麗德(既存装置)	実証:: 武
容量	50kg/バッチ	最大750kg/バッチ(オンサイト)
型式	マイクロ波照射処理(10kw出力)	マイクロ波照射処理(61kw出力)
処理温度	200、450°C	250~430°C
設置場所	本社工場内単独設置	某種飛灰輸送プラント併設
基数	1基	1基
備考	土壌処理式験に使用	飛灰処理式験に使用

2. 処理対象廃棄物の種類

処理試験に際し、以下の物質を処理対象物とした。

① ダイオキシン類に汚染された土壌(土壌A、土壌B)

② ダイオキシン類に汚染された某産業廃棄物飛灰(飛灰)

<u>3. 試験方法</u>

土壌試料を用いて図1に示す小型試験機により、装置内 に予め装填した調整試料に対して試料の混合攪拌操作を伴 ったマイクロ波照射処理を実施し(空気雰囲気)、処理前後 の試料のダイオキシン類を含む成分分析を実施した。本試 験では、処理中に発生する排ガスおよび凝縮水を装置後段 に設置した採取装置により採取し、ダイオキシン類の挙動 を検討した。尚、各照射処理終了後は、窒素ガスにて装置 内を換気して残留する排ガスを強制排出させ、採取した。

飛灰試料を用いて図 2 に示す実証試験機を用いて、オン サイトにて長期高環境負荷装置耐久性能と処理前後のダイ オキシン類の分析を実施した。本処理では、消石灰を添加 して調整された試料が供給コンベアから装置内に供給され た後、供給弁を閉じて混合攪拌操作を開始すると同時にマ イクロ波照射処理を実施し、処理後排出弁を開いて試料を 排出するプロセスとなる。試料温度は、装置内高さ方向 3 箇所に設置した熱電対により測定した。尚、排ガスはセラ ミックフィルタ後段に設置した ACF(活性炭素繊維吸着フ ィルタ)による吸着処理後大気開放した。

3.1 調整試料

これまでのラボスケール試験で添加により分解促進効果が確認されている活性炭、消石灰を各処理対象物に適宜添加して調整試料とした。

3.2 試験装置



図1 小型試験機概観



図2 実証試験機概観

4.技術開発の成果

4.1 ダイオキシン類分解挙動

表2より、組成の異なる両土壌に対して200℃程度でも ダイオキシン類が分解しているが、450℃処理を行うことで 99.9%前後の高分解が実現できていることがわかる。処理 時に発生する排ガス量は数m³と少量であるが、土壌の種類 により、排ガス・凝縮水へ数%のダイオキシン類の揮発が 見られ、本処理においては後段にACFを始めとする吸着処 理などが必要であることがわかった。尚、土壌Aは含水率が 高かったが、混合・攪拌操作中の固化などによる粉体トラ ブルは生じず良好に操作することができた。

これまでにマイクロ波照射処理においては、処理対象物 質中の含有塩素に対して消石灰を添加することで分解効果 を向上させることを確認しており、図3より本申請にて製 作した実証試験機においても同一の傾向を得ることが実証 できた。また、250℃<350℃の順に高い分解効果が得られ ている。

表2 ダイオキシン類の分解挙動

	dyn初期濃度	200°C処理		
	(ng-TEQ/g)	総量分解率	毒性分解率	
土壤A	0.64	28.3%	21.9%	
土壤B	0.27	51.3%	48.1%	

	dxn初期濃度	450°C処理		
	(ng-TEQ/g)	総量分解率	毒性分解率	
土壤A	0.64	99.9%	99.8%	
土壤B	0.27	99.1%	99.7%	



図3 実証試験機による飛灰分解性能

4.2省エネ運転実績

表3は実証試験機と小型試験機による飛灰の 350℃処理 時における消費電力を比較したものである。これより、処 理量が多いほど、また連続処理するほど省エネが実現でき ていることがわかる。尚、バッチ連続処理とはバッチ処理 終了後、連続して次のバッチ処理を実施する処理を示す。

表3	処理に伴う消費電力比較
----	-------------

沿黄電力(kwh /kg)				
小型試驗機(50kg//ッチ処理) 実証試験機(500kg//ッチ処理) 実証試験機(500kg//ッチ連続処				
0.56	0.36	0.29		

4.3 重金属類挙動および処理後土壌の再利用化の検討 表4は、処理前後における土壌の含有重金属類を比較し たものである。これより、450℃処理において含有量はほと んど変化していないことがわかる。また、450℃処理後土壌 についての溶出試験結果から両土壌に対して第二溶出基準 未満であったため、本処理による処理後土壌は、運搬費及 び埋め戻し土の購入費等の経済的な面を考慮すると①原位 置への埋め戻し、再利用として活用するのであれば②セメ ント原料化 などが適していると考えられる。

表4 含有重金属類成分比較

	33 /子	A载士		土網		上森全大甘油店
	甲亚	初期	450°C如理後	初期	450°C如理後	工場召付室留但
Сd	mg/kg	<5	\$	₽	\$5	150
Gr	mg∕kg	<2	<2	<2	<2	250
CΝ	mg/kg	<2	<2	<2	<2	50
T-Hg	mg/kg	0.2	<0.1	<0.1	<01	15
Se	mg∕kg	<2	<2	<2	<2	150
Pb	mg∕kg	73	74	6	9	150
As	mg/kg	2	3	<2	<2	150
F	mg/kg	<50	60	<50	60	4000
В	mg/kg	5	6	<5	<5	4000

<u>5. まとめ</u>

本開発により、長期 100h 実証運転の達成、ダイオキシン 類分解率 99.9%、無害化処理に伴う消費電力 0.3kwh/kg 未 満の達成など多くの点で開発目標値を達成することができ、 特に溶融処理に代わる簡易な処理が望まれている土壌処理 に普及できるものと考える。

マイクロ波は対象となる物質によって、吸収性能が異な るため、全ての廃棄物に対して利用できるとは限らない。 本事業では土壌および飛灰に対して多くの点において、事 業化可能な性能を実証することができたが、今後他の対象 物質についても処理可能性の検討を行う予定である。

6. 謝辞

本開発は平成17年度環境省次世代廃棄物処理基盤整備事 業の補助金により実施した。ここに記して謝意を表します。

7. 参考文献

1) 木嶋ら:マイクロ波効果・応用シンポ, pp. 94-95 (2005) 2) 加茂ら:マイクロ波効果・応用シンポ, pp. 90-91 (2005) 3) マイクロ波化学プロセス技術, pp. 298-322, CMC 出版(2006) 4) 中村ら:廃棄物学会講演要旨集, PP722-724 (2003)

300 GHz CW Gyrotron を用いた高出力サブミリ波応用技術

斉藤輝雄、坂井和喜、中野智彰、星月久昇、光藤誠太郎、出原敏孝 : 福井大学遠赤外領域開発研究センター

アブストラクト

福井大学遠赤外領域開発研究センターでは、高周波ジャイロトロンの開発とその応用研究を展開している。最近 ジャイロトロンの発振周波数として当センターの持つ世界最高記録を更新し、1THz 超の発振に成功した。また、 セラミック焼結・核融合プラズマ診断・遠赤外領域超低温物性研究、DNP-NMR の手法を用いた蛋白質解析、新医 療技術開発等への応用のため、数 100 GHz から 1THz に至る CW ジャイロトロンシリーズの開発を進めている。 CW ジャイロトロンシリーズのうち、300 GHz CW ジャイロトロン FU CW I は連続出力 1.75 kW を達成している。 出力は準ガウスビームとして、水平方向に取り出される。講演では FU CW I の開発状況、動作特性および今後の 応用展開を示す。

1. はじめに

「遠赤外領域」は波長が1mmより短く、電波と光の中間に 位置する電磁波領域(サブミリ波領域を含む)であり、世界的 にも有効な光源がないため、電磁波の中で開発・応用がもっ とも遅れている。福井大学遠赤外領域開発研究センター(FIR FU)では、独自に開発した高周波高出力遠赤外光源「ジャイ ロトロン」を応用して、遠赤外領域の未開拓の研究や画期的 な新技術の開発を行っている¹⁻³。

FIR FU の研究目標は、

(1)周波数可変・高出力・サブミリ波光源(Gyrotron FU Series)の開発研究

(2) 高効率伝送系・高感度受信器等遠赤外領域の基礎 技術の開発研究

(3) ジャイロトロンを光源としたサブミリ波帯 ESR の 研究

(4) ジャイロトロンを光源としたプラズマのサブミリ 波散乱計測

(5)物性物理、天文学、生物物理、プロセシング技術、 大気圏リモートセンシング、新医療技術等高出力遠赤外 技術開発への Gyrotron FU Series の応用

(6) 高感度遠赤外分光技術の開発と分子科学、宇宙観 測への応用等である。

この中で FIR FU の中心課題の一つは高周波ジャイロトロン開発と応用である。これに向けてのセンターの取り組みとして特に重要な CW 高周波ジャイロトロンの開発および実際の応用のうち、300 GHz CW ジャイロトロン FU CW I の動作特性と今後の応用展開を示す。

2. FU CW I の設計仕様

高周波ジャイロトロンの応用研究の展開のため、連続発振 するジャイロトロンの開発が求められる。このため FIR FU では、FU CW シリーズジャイロトロンの開発を開始している。

その1号機がFUCWIである。このジャイロトロンの仕様 をTable 1に示す。周波数300 GHzで連続発振、設計定格出 力3 kW以上である。12 T液体へリウムフリー超伝導マグネ ットに装着されていて、基本波共鳴で発振する。マグネトロ ン入射型電子銃から放出される電子ビームを加速し(表のビ ーム電圧)、中空電子ビームとして空胴共振器に導く。陽極 はボディーと同電位で、電子銃は2極管として動作する。空 胴での発振モードは TE_{22,8} である。発振した電磁波はアップ テーパを通して内蔵の準光学放射器に導かれ、その後の数枚 のミラーの組み合わせによりビーム成形される。最終的に真 空窓を通して水平方向に準ガウスビーム出力が得られる。

Table I FU CW I の設計仕様

発振周波数	$300 \pm 2 \mathrm{GHz}$
発振出力	3.5 kW (nominal)
ビーム電圧	$16 \pm 1 \mathrm{kV}$
ビーム電流	$1.1 \pm 0.1 \mathrm{A}$
出力窓半径	80 mm
出力窓材	BN
発振モード	TE22, 8
出力モード	ガウスビーム

3. 動作試験の結果

FU CW I を FIR FU に設置後、性能確認試験と動作の最適化 を進めてきた⁴。

Fig.1は、真空窓直後において水負荷で測定した出力のビ ーム電流に対する依存性と出力効率を示す。ビーム電圧はほ ぼ定格の15 kV、主磁場は最適値に設定されている。ビーム 電流とともに出力は増大し、定格電流値1Aまで飽和傾向は 見られない。最高出力は1.75 kWまで到達した。このときの 出力効率は11.6%である。周波数300 GHz、完全CW動作のジ ャイロトロンとして世界最高性能である。しかし、この出力 は当初設計で期待した3 kW 以上を達成していない。今後、 さらに動作条件の最適化を進める。

Fig. 2は赤外線カメラによる出力ビームの放射パターン測 定の例である。真空窓から水平方向に放射される出力ビーム をミリ波吸収板に照射し、温度上昇の分布を赤外線カメラで 測定した。簡単な解析により、この温度上昇分布は電力分布 を反映していると考えられる。プロットからわかるように、 ほぼガウス分布でフィットできる形である。ただし、水平方 向と鉛直方向では1/e 半径に若干の違いが見られた。

発振モードを同定し、出力飽和の原因を調べるため、ビーム電圧に対する発振周波数の変化を測定した。ジャイロトロンからの出力の一部を導波管で伝送し、ハーモニックミキサーに結合する。ハーモニックミキサーには高安定の発振器出力を印加して、その逓培周波数との差周波出力(IF出力)の周波数をスペクトラムアナライザーで測定する。これから、ジャイロトロンの発振周波数が高精度で測定できる。この測定で得られた周波数から、ビーム電圧12 kV付近では確かに設計モードのTE_{22.8}で発振していることがわかった。しかし、



Fig. 1 出力と効率のビーム電流依存性

ビーム電圧 12 kV 以上の領域では競合モード TE_{19,9}が発振し ていることがわかった。現在,このモードを抑えてさらに高 出力を得るべく調整中である。

4. まとめと今後の方向

福井大学遠赤外領域開発研究センターFIR FU では、ミリ 波サブミリ波領域高周波ジャイロトロンの開発とその種々 の分野への応用研究を展開している。FIR FU では今後、各種 の応用に対して最適な高周波 CW ジャイロトロン開発を進め てゆく予定である。その中ですでに設置されている 300 GHz / CW ジャイロトロン FU CWI の動作特性を示した。このジャイ ロトロンは、300 GHz で kW 級の完全連続出力のものである。 今後、短波長・高出力・高収束特性を利用して、セラミック ス焼結、各種材料の表面改質の研究に応用する予定である。

FIR FUではさらに周波数の高いCWジャイロトロンFU CW II (395 GHz、DNP-NMR に応用)、FU CW III (1 THz、高出力 テラヘルツ技術開発に応用)の開発を進めている。高周波 CW ジャイロトロンを用いることにより、サブミリ波領域の電磁 波を利用する研究が格段に進むと期待される。

References

1) T. Idehara, I. Ogawa, S. Mitsudo et al., IEEE Trans. Plasma Sci. **27** (1999) 340.

2) T. Idehara et al., IEEE Trans. Plasma Sci. 32 (2004) 910.

 T. Idehara, T.Tatsukawa, I. Ogawa, H. Tanabe et al., Phys. Fluids B4 (1992) 267.

4) T. Saito, T. Idehara, S. Mitsudo et al., Conf. Digest of IRMMW-THz 2006, p.24.



マイクロ波実験の再現性と測定方法考察

小林伸一 : ミクロ電子株式会社

概要

化学反応におけるマイクロ波の有効性が多数報告されている。

しかし簡易的に実験を行える電子レンジはマイクロ波出力変動が大きく、機種による差も大きい。

マイクロ波電力の測定も、発振の変動や負荷の状態で測定誤差が大きくなるため、機種や場所を変えて実験を行うと違った結果が得られ、実験の再現性が悪いことが指摘されている。

そこで電子レンジを始めとするマグネトロン電源の種類と性質、マイクロ波電力の測定事例を紹介し、 再現性が悪い原因を考察。ここにマグネトロンで再現性の高い実験方法を提案する。

1. マグネトロンの駆動電源の種類

マグネトロンは一種の2 極管で、陰極から放出された電子に外部からの強力な磁場で回転運動を与え、陰極一陽極間の空洞共振器を共振させることにより、大出力のマイクロ波を得ることができる。

マグネトロンを駆動するためには数千 V の高圧電 圧が必要であり、しきい値電圧を超えて初めてマグ ネトロンに電流が流れ、発振する。

商用電源をトランスで昇圧して高圧電圧を得るが、 しきい値電圧を超えた部分だけで発振するので、図 1に示すように商用周波数のパルス的なマイクロ波と なる。



図2 電源の種類と発振波形例

このようなパルス的なマイクロ波は、平均電力が低く加熱に必要なエネルギーが得られない反面、ピーク電力が高いのでスパーク等の危険を含んでいる。

そこで駆動電源の1次または2次側にCやLを 挿入し出力を平均化する方法や、インバータ電源に より平均化する方法が取られている。

図2は電源の種類による発振波形の違いをイメージしたものである。

2. 電源の種類の違いによるマイクロ波の挙動

一例として、各種電子レンジと弊社発振源で発振出力 200W、30 秒に設定し、水 100cc を加熱し 比較した。

発振の状態は、マイクロ波可視センサでマイクロ 波の有無・強弱をモニタした。

可視センサとは、検波ダイオードと LED を基板上 で直列接続しマトリクス状に配列。強力なマイクロ 波下で LED が発光し、高感度=緑、低感度=赤で 発光する。



図3電子レンジ実験の様子

実験の結果、

- 電子レンジは「運転スイッチ」ON から数秒間 はフィラメント予備加熱のためマイクロ波は発 生していない。
- 電子レンジで謳っている200Wとは、可視セン サの光度より500W程度の間欠発振で、メー カや機種により間欠間隔は大きく異なってい た。事実、水の温度上昇値を見ても各機 種でのばらつきが大きい。
- 3) 同じ電子レンジでも 10 分間動作の後、同様 の実験を行ったところ、水の温度上昇値がよ り高くなるもの、下がるものと違いが見られた。
- 可視センサの光量より、マイクロ波波形のピー ク値も違うようである。

マイクロ波による物質の発熱が反応に効いている のか、電力ピークの影響なのか、この発振波形が重 要なファクタとなる。

このように電子レンジでの実験は、実際どれだけ の、どんなマイクロ波が照射され、加熱・反応に寄与 しているのか分からない。

電子レンジの発振出力と時間をパラメータに実験 を行う場合は、注意が必要である。

3. マイクロ波電力の測定

反応とマイクロ波出力の依存性を調べるためには 正確にマイクロ波電力を測定する必要がある。

導波管式のマイクロ波実験装置を想定し、図4の 回路を組み実験を行った。



図4 実験回路

電力の測定は、発振器とアイソレータ間の基準測 定器に対して、通過電力計=パワーモニタ、及び十 字管結合器とパワーセンサの、それぞれ測定値の違 いを調べた。

また、発振波形のリプルや変動の影響を調べるため、図 2 の波形を発生するそれぞれの発振器を用意した。

実験の結果、どの測定方法も反射とその位相の 影響を大きく受けることが分かった(図 5)



特にストリップラインとダイオードを組み合わせたパ ワーモニタは反射の影響が大きい。

次に発振波形の影響は、図 6 に示すように、マイ クロ波を熱で検出するパワーセンサと実効値演算処 理をしているパワーモニタは、波形の違いの影響が 少ないが、ダイオード検波だけのパワーモニタは、波 形により100%もの誤差が発生することがわかった。



4. マイクロ波出力との依存性を調べるために

以上のように、電子レンジを使用した実験は、同じ 電力・時間に設定しても出力や照射時間が機種に より大きく異なるので注意が必要である。

化学反応におけるマイクロ波出力との依存性を調 べるには、発振波形が明確な発振器と導波管経路 で実験装置を構築した上で、反射の少ない状態で、 且つ波形に依存しないパワーモニタを使用し、照射 電力、時間を管理する必要がある。

CWマグネトロンパルス変調マイクロ波電源

篠原己拔、遠藤治 : 日本高周波株式会社

アブストラクト

マイクロ波プラズマ放電を使用した半導体プロセスにおいて、マイクロ波出力を高速パルス変調する事で、ウェハーダメージの軽減や加工精度向上が期待できる。

今までの CW 発振用マグネトロンによるマイクロ波のパルス化は、マグネトロンに印加する高電圧を直接パルス 化する方法で行われていた。しかしさらに短パルス化を行う場合には、高電圧回路のパルス電圧波形の改善が必 要となる。そこで、最短パルス幅 1μ s 以上で、立ち上がり、立ち下がり時間 1μ s 以下の高速パルス変調可能な マイクロ波電源を開発した。(特許取得)

1. はじめに

半導体製造プロセスの新たなアプリケーションとして、CW 発振用マグネトロンによるマイクロ波の短パルス化が求められている。

このマイクロ波出力のパルス化は、ピーク電力を高く維持 しながら平均電力を下げる事が出来るため、ウェハへのダメ ージ軽減が期待できるためである。

一般にマグネトロン出力をパルス化するためには、アノード電圧を 0N/0FF する。

パルスの立ち上がり,立ち下がり時間はカソード回路の充 放電特性により決定されるため、パルスの高速化のために回 路の最良化を行った。

2. パルス変調マイクロ波電源の構成

Fig. 1にブロック図を示す。



Fig. 1 ブロック図

パルス変調マイクロ波電源は、電源部、コンデンサBOX, パルススイッチ部,発振部の4台のユニットとアイソレータ 等の導波管素子から構成されている。

パルス変調は、パルススイッチ部の充電用高圧回路(MAIN SW)と放電用高圧回路(OFF SW)の2回路をパルスコントロー ル回路で制御する事により行っている。

3. 設計方針

3.1 マグネトロンの特性

Fig. 2に2kWマグネトロンの電圧特性を示す。

マグネトロンは 4.8kV で発振を開始し、5.0kV の時 2kW 出 力となる。この特性を利用し OFF SW 用電圧を 4.8kV 以下に する事により OFF SW の耐圧を小さくしている。



Fig. 2 2kW マグネトロン電圧特性

3.2 パルスコントロール

CW 発振マグネトロンには漏洩電波減衰用に高周波フィル タがあり、このフィルタに使用しているコンデンサの影響に より高速な立ち上がり、立ち下がりを行う事は困難であった。

この対策として、立ち上がり時は充電回路で素早い充電を 行い、立ち下がり時に OFF 用トリガ信号を入力して素早い放 電を行う事で高速な立ち上がり、立ち下がりを実現した。 MAIN SW と OFF SW の2種類のタイミングを Fig. 3に示す。



Fig. 3 の破線部分が従来のマグネトロンの立ち上がり、立 ち下がりである。充放電回路を使用する事により高周波フィ ルタのコンデンサの充放電を行い、高速な立ち上がり、立ち 下がりとなった。

4. 測定結果

マイクロ波パルス波形を Fig. 4 ~ Fig. 6 に示す。



Fig. 4 マイクロ波パルス波形



Fig. 5 立ち上がり波形



Fig. 6 立ち下がり波形

Fig. 4 が今回のパルス変調マイクロ波の出力パルス波形である。

Fig. 5 は立ち上がりの拡大であるが、立ち上がり時間は高圧 充電回路の特性によって決まり 67nS である。

Fig. 6 は立ち下がりの拡大であるが、立ち下がり時間は OFF SW の付加により 319nS に改善している。

5. まとめ

従来の高圧 0N/0FF のみを行うパルス回路ではカソード回路の充放電特性が悪く高速パルス変調は困難であったが、今回開発した充放電用高圧回路を使用する事で、高速パルス変調を実現する事が出来た。

これにより、300W ~ 5kWまでの安価な工業加熱用 CWマグ ネトロンを使用した高速パルス変調マイクロ波電源の製作 が可能となった。

現在までに 1kW, 1.5kW, 2kW, 3kW, 5kW の各出力のマイクロ波 電源の製品化を行っている。