

電子レンジを用いた物質合成

加藤雅恒・榊原健二・小池洋二

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 ㊚ 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 08

(1999年5月10日受理)

Synthesis of Materials Using a Domestic Microwave Oven

Masatsune KATO, Kenji SAKAKIBARA and Yoji KOIKE

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University
Aoba-yama 08, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579

(Received May 10, 1999)

Recently, much attention has been paid to the microwave processing in the preparation of inorganic materials. The advantages of microwave processing are uniformity of heat treatment and saving of energy and time, which are similar to those of microwave cooking. In this report, our recent research of the synthesis of High- T_c superconductors using a domestic microwave oven is described. We have succeeded in obtaining single-phase samples of the Y-123, Bi-2201 and Bi-2212 phases for several ten min without any post-heat-treatment using an electric furnace. In addition, several reports on the synthesis of other inorganic materials using a domestic microwave oven are introduced.

1. はじめに

火を使って物を煮たり焼いたりして食べるということは、大昔から今日までずっと行ってきた原始的な加熱調理法である。しかし、現在では、電子レンジを使うことにより、短時間で簡単に調理することも可能になった。電子レンジは、第二次世界大戦中、ドイツのUボートの動きをキャッチするレーダー用に開発されたマイクロ波技術を平和利用したもので、大戦後、米国で実用化された。日本では1961年に初めて商品化され、1964年に新幹線のビュッフェに装備されて以来、スピード加熱が評判になり、今や普及率は全世帯の90%に達し、特に、単身赴任のお父さんや親元離れた学生さん、最近の新米奥様には生活必需品ともいえる。また、寒い冬の夜など、「レンジでチン！」すればあっという間に熱燗ができ上がるのも大変有り難い。それはさておき、セラミックスなどの無機材料の合成においては、現在は電気炉を使って約1000-2000℃という高温で数十時間加熱して試料を得ているが、家庭料理と同じく、電子レンジを使えば短時間で簡単に試料が得られ、試料合成プロセスの簡便さ、低コスト、省エネルギーの点で実用化に役立つのではないと思われる。実際、いわゆる電子レンジの原理を用いたマイクロ波加熱は、1980年代初期に米国を中

心に始まり¹⁾、近年、セラミックスの焼結や接合への応用研究が盛んに行われてきている。電子レンジでは、庫内に多数のモードのマイクロ波が存在し、レンジ内で加熱むらが生じるため、マグネトロンから発生された周波数2.45 GHzのマイクロ波を空洞共振器（キャビティ）内の1か所に集中させるようなマイクロ波加熱装置も開発されている²⁾。また、周波数28 GHzのマイクロ波³⁾やミリ波⁴⁾を使った研究も行われている。我々は、より簡便さを求め、家庭用の電子レンジを用いて高温超伝導材料のマイクロ波合成の研究を行ってきた（Fig. 1）。ここでは、まず、マイクロ波加熱の原理を簡単に述べ、次に、我々が行っている高温超伝導材料の合成方法、そして、他の研究グループによる様々な物質の合成報告例を紹介する。

2. マイクロ波加熱の原理

一般に、絶縁体に外から電場が加えられると分極が生じる。分極には、Fig. 2に示すように、主に次の3種類がある。電場が無くても存在する永久電気双極子モーメントが電場方向に配向することにより生じる配向分極、電場がかかると、正イオンと負イオンが互いに逆方向に変位して生じるイオン分極、そして、電場により電子雲が原子核に対してわずかにずれることによって生じる電子分極である。電場の周波数を上げていった場合、マイクロ波領域ではイオン分極や電子分極は電場の変化に追

E-mail: kato@teion.apph.tohoku.ac.jp



Fig. 1 View of the domestic microwave oven.

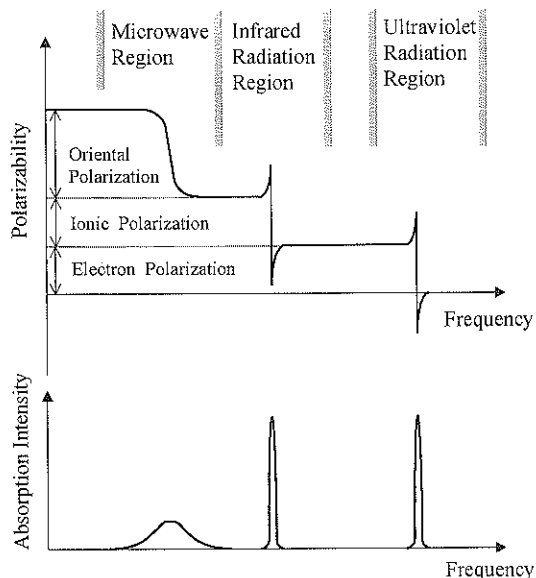


Fig. 3 Dependences of the polarizability and absorption intensity on the frequency of electromagnetic wave.

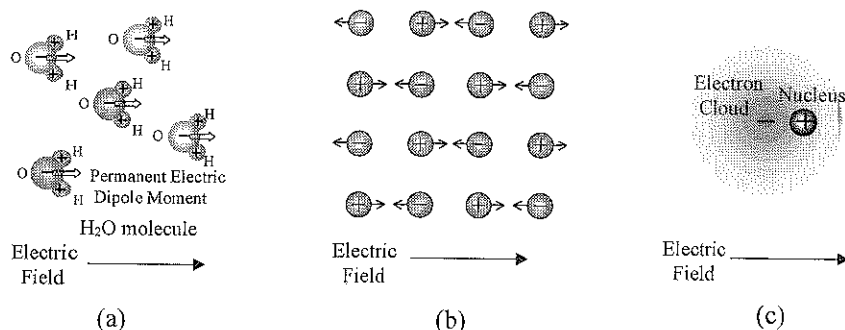


Fig. 2 Three kinds of polarization under electric field: (a) oriental polarization, (b) ionic polarization and (c) electron polarization.

いついていけるが、配向分極は液体中や固体中で分子が向きを変えるために時間がかかるので電場の変化に真先に追いついていけなくなる。この遅れのため発熱が起こる。さらに周波数を上げると、永久電気双極子モーメントはもう向きを変えようとしなくなるので発熱は起こらなくなる。この限界の周波数は物質によって異なる。したがって、 H_2O のように永久電気双極子をもち、限界の周波数が 2.45 GHz 付近であれば、家庭用の電子レンジによって効率よく加熱されることになる。さらに周波数を上げていくと、赤外線領域で格子振動に関係するイオン分極が電場の変化に追いつかなくなり、紫外線領域で電子分極が追いつかなくなる。この様子を Fig. 3 に示す。これは、言うてみれば、車に乗って両側の店をウィ

ンドウ・ショッピングするのに似ている。車の速度が十分遅いと首を左右に振ってウィンドウ・ショッピングできるが、速度が速くなると首がついていけなくなり、最後にはもう首を振らなくなる。結局、首がついていける限界の速度のところまで一番疲れる（発熱する）。

それでは、 CuO が電子レンジのマイクロ波を吸収するのは配向分極によるのだろうか？しかし、ファンデアワールス力で弱く結合した分子性結晶なら分子の反転も考えられるが、イオン結晶のような場合には、たとえ永久電気双極子を有していても反転することは無理のように思える。それゆえ、 CuO がマイクロ波を吸収するのは配向分極によるのではないだろう。強誘電体は、ふつうの格子振動の周波数（赤外線領域）に比べると格段に

低い周波数をもち、その周波数が温度に敏感に変化するような異常な格子振動のモード（ソフトモード）が存在することが知られている。これは、イオンが対称性の高い位置からわずかに変位すること起因する。 CuO は強誘電体ではないが、このようなソフトモードが存在し、そのモードのイオン分極がマイクロ波領域で電場の変化に追いつかなくなり、発熱するのかもしれない。また、マイクロ波は電磁波であるため、電場だけでなく磁場も振動する。 CuO は約 250 K 以下で反強磁性に転移することが知られており⁵⁾、 Cu^{2+} スピン ($S=1/2$) がマイクロ波領域での磁場の変化に追いつけなくなり、発熱している可能性もある。しかし、本当のところはよくわかっていない。

以上のように、マイクロ波を使った加熱法では、マイクロ波を吸収する物質を一緒に含む試料全体が内部からも一様に直接加熱されることになり、短時間（数十分）の加熱で均質な焼結試料を得ることが可能になる。一方、従来の電気炉による焼成では、まず電気炉が温められ、その後で高温の炉壁からの放射熱により試料表面がまず加熱され、熱伝導により内部が段々と高温になっていく訳だから、均質な焼結試料を得るまでにかなりの時間を要することになる。したがって、電子レンジを用いればかなりの短時間化、省エネルギー化、低コスト化が期待できる。

3. 高温超伝導材料の合成

固相反応法による合成に電子レンジを利用するには、少なくとも原料の 1 つが周波数 2.45 GHz という家庭用電子レンジのマイクロ波を吸収しなければならない。ところが、高温超伝導体の原料には不可欠である CuO が食材中の H_2O と同じく 2.45 GHz のマイクロ波を効率よく吸収することが、高温超伝導が発見された直後、Nature 誌に報告されている⁷⁾。それによると、イギリスの Baghurst らは、1-5 g の CuO に出力 500 W のマイクロ波を照射すると、1 分間で 550°C 以上にも加熱されることである。実際、この性質を利用して、高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の合成に応用している^{6, 7)}。

その後、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ^{8~10)} と $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ ($n=2, 3$)¹¹⁾ の合成についていくつか報告されている。しかしながら、いずれの場合も、何度も粉碎・混合・マイクロ波照射を繰り返したり、マイクロ波照射後に電気炉を使って焼結やアニールを行っている。これでは、せっかくの電子レンジの利点を活かしてきっていない。その原因を次のように推測した。試料の温度は確かに 800-1000°C 近くまで上がるが、試料の周りの温度が室温であるため、熱が試料表面からどんどん逃げていってしまう。そのため、試

料内が一様に加熱されているにもかかわらず、試料内に温度勾配ができ、不均質な試料になってしまったものと思われる。また、マイクロ波照射が終了すると、試料温度は急激に下がるため、特に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ においては徐冷中に酸素を取り込むというプロセスが不十分になり、マイクロ波照射だけでは超伝導性のよい試料を得ることができなかったものと思われる。

そこで、我々は試料表面からの熱リークを抑えるため、Fig. 4 に示すように、混合し加圧成型したペレット状の試料原料の周りをペレット状の試料原料と同じ組成の混合粉末で覆い、さらにグラスウールで覆った。混合粉末はペレット状の試料原料とグラスウールとの反応を防ぐために用いた。また、 CuO を含む混合粉末自身も加熱されるため、ペレットからの熱リークを抑えることにも役立っている。この改良により、我々は、電気炉を使うことなく、電子レンジによるたった 1 回のマイクロ波照射で $\text{Tc} \sim 90$ K の高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の合成に成功した。以下にその合成法を具体的に紹介したい。

出発原料として、すべて酸化物粉末 Y_2O_3 、 BaO_2 、 CuO を用いた。これらを全量 15 g となるように秤量し、十分に混合する。そのうち 1 g を 7.6 kbar の圧力で 10 mmφ のペレット状に加圧成型する。次に、Fig. 4 (A) に示すように、30 cm³ のアルミナ坩堝（日本化学陶業、SSA-HB 1 型）の内側にグラスウール（東芝モノフラックス、ジュラブランケット 100）をしっかりと詰めたその中央のスペース（15 mmφ×20 mm）に、ペレット状の試料原料を残りの原料混合粉末（14 g）で覆うようにして入

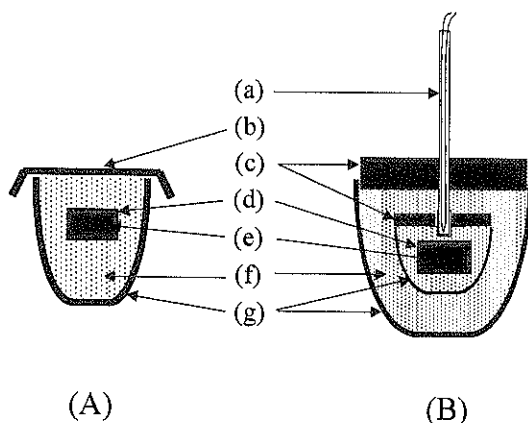


Fig. 4 Schematic diagrams of the sample environment in the case of (A) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ and (B) $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$: (a) sheathed thermocouple, (b) alumina cover, (c) fire-bricks, (d) mixed powder of the starting materials, (e) pellet of the mixed powder of the starting materials, (f) glass wool and (g) alumina crucibles.

れる。その上にもガラスウールを詰め、さらに、アルミナ製の蓋をする。このアルミナ坩堝を家庭用電子レンジ (SANYO 社製, EMP-R 51 F) のターンテーブルの中央に置いた。マイクロ波の出力 (200 W, 350 W, 500 W) と照射時間を系統的に変化させて、最良の焼結試料を得るべく実験した。照射によりアルミナ坩堝もかなり高温になるので、室温に冷えてから取り出した。ペレットの周りの粉末はサンドペーパーで軽く擦って取り除いた。

マイクロ波の出力が 350 W と 500 W の場合は、ペレットは 2 分以内で溶けてしまい、焼結温度を照射時間で制御することは難しかった。そこで、マイクロ波の出力を最低の 200 W に固定して、照射時間を変化させて合成を試みた。その結果、24 分以内の照射ではペレットはまったく反応しなかったが、25 分間の照射でペレットも周りの粉末も黒くなり、よく焼結されたペレットが得られた。このペレットを粉末 X 線回折で調べた結果、

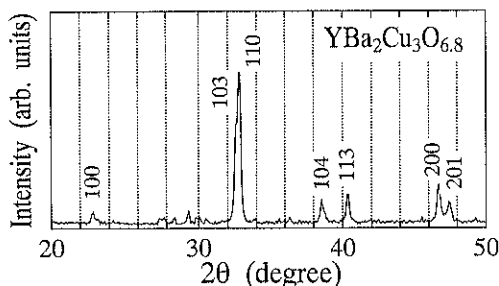


Fig. 5 Powder X-ray diffraction pattern using Cu K α radiation for YBa₂Cu₃O_{6.8} obtained through radiation at 200 W for 25 min.

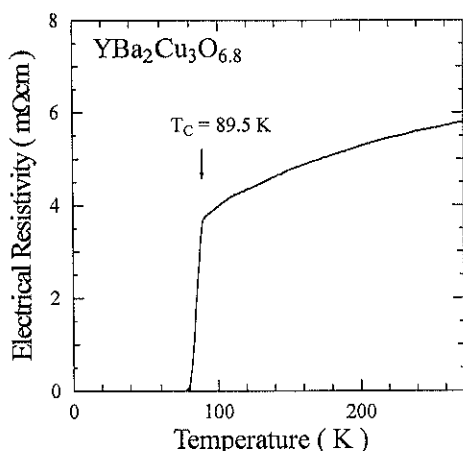


Fig. 6 Temperature dependence of the electrical resistivity for YBa₂Cu₃O_{6.8} obtained through radiation at 200 W for 25 min.

ほぼ単相の YBa₂Cu₃O_{7-x} であることがわかった (Fig. 5)。結晶構造は斜方晶で、格子定数から見積もった酸素量 7-x は 6.8 であった。この試料の電気抵抗率の温度依存性を Fig. 6 に示す。一段で鋭い超伝導転移が観測され、T_c は 89.5 K であった¹²⁾。また、26 分間の照射ではペレットは一部溶け始め、Y₂BaCuO₅ と BaCuO₂ が現れた。27 分間の照射ではアルミナ坩堝がオレンジ色に光り始めた途端、割れてしまった。試料は完全に融解していた。このように、わずか 1, 2 分の間に急激に温度が上昇することがわかった。今回は 25 分間の照射で単相試料が得られたが、照射時間は試料の量やマイクロ波の出力はもちろん、アルミナ坩堝の大きさ、ガラスウールの量や詰め方、使用する電子レンジによってもいくらか変わるので、トライアンドエラーで決定するしかない。また、一度融解してしまうと、融液が広がって周りのガラスウールやアルミナ坩堝まで汚染するので、試料スペースに小さいアルミナ坩堝をもう 1 つ入れ、融解してもこのアルミナ坩堝のみ取り換えられるようにするとよい。

また、Bi 系高温超伝導材料については、Bi-2201 相は同じ方法により、T_c=9.0 K の超伝導材料を得ることができた¹³⁾。しかし、Bi-2212, Bi-2223 相については、すでに知られているように、結晶が安定に育成される温度領域が大変狭く、また、結晶の育成に時間がかかるため、高精度の温度制御や一定時間の温度保持が要求される。そこで、Fig. 4 (B) に示すように、シース熱電対を使って試料近傍の温度をモニターし、手動で ON-OFF することにより温度制御を行った。その結果、間に粉碎、混合、ペレット成型のプロセスを入れた 2 回のマイクロ波照射により、単相の Bi-2212 相を得ることに成功した (Fig. 7, 8)¹⁴⁾。

4. 高温超伝導材料以外の合成

我々は高温超伝導材料の合成しか行っていないが、その他の物質の合成もいくつか報告されているので紹介する。高温超伝導材料と同じく CuO を含むセラミックスは当然合成できる。例えば、マイクロ波を吸収しない Fe₂O₃ とマイクロ波を吸収する CuO の混合粉末から、スピネル型 CuFe₂O₄ が 30 分間のマイクロ波照射で合成されたという報告がなされている。通常の固相反応法の 23 時間に比べ、やはり大幅に短時間化できる⁶⁾。また、CuO 以外にも周波数 2.45 GHz のマイクロ波を吸収する酸化物には、ZnO, V₂O₅, MnO₂, PbO₂, WO₃ 等がある⁶⁾。

これを利用して、KVO₃ は K₂CO₃ と V₂O₅ の混合粉末からわずか 7 分で、BaWO₄ は BaO と WO₃ の混合粉末から 30 分で合成できる。また、Validhyathan ら¹⁵⁾は、原料混合粉末に Bi₂O₃, PbO, V₂O₅ を使い、10-15 分の

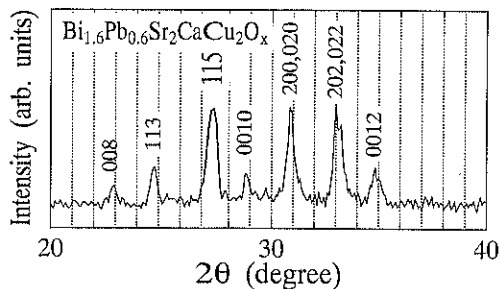


Fig. 7 Powder X-ray diffraction pattern using Cu K α radiation for $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ obtained through the twice microwave-radiation process.

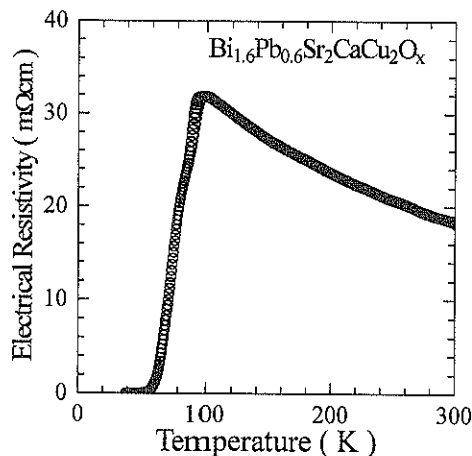


Fig. 8 Temperature dependence of the electrical resistivity for $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ obtained through the twice microwave-radiation process.

マイクロ波照射後、2時間の電気炉でのアニールを要するが、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 、 PbV_2O_6 を得ている。また、彼らはPb, Zn, Ag金属粉末とカルコゲン (S, Se, Te) の混合粉末を石英管に真空封入し、5-20分のマイクロ波照射でPbSe, PbTe, ZnS, ZnSe, AgSの合成に成功している。この合成はこれまでに述べてきた誘電加熱によるのではなく、伝導加熱、すなわち、伝導電子が振動電場の影響を受けて動いて交流電流を生じ、電気抵抗により発熱することによっている。その他に、Houmesら¹⁶⁾は混合金属粉末を石英管に入れ、これを電子レンジに挿入し、 N_2 ガスを管内に流しながらマイクロ波を照射して、TiN, AlN, $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{N}_2$ などの窒化物を短時間に合成している。また、関口ら¹⁷⁾は電子レンジを使って、水素プラズマを発生させ、酸化亜鉛を還元し紫外発光させることに成功している。これらは、やはり誘電加熱以外の電子レンジのおもしろい応用例である。

5. ま と め

高温超伝導材料をはじめ様々な無機材料の電子レンジを使ったマイクロ波合成の報告を紹介した。この合成法は、電気炉での合成法に比べて、焼成時間を大幅に短縮できるという特徴を持っている。マイクロ波合成は、始まったばかりで研究報告例はまだ少なく、内部加熱による急速加熱の効果以外にマイクロ波による拡散促進等の非加熱効果が存在するためであるかどうか、まだ明らかでない。今後、マイクロ波焼結機構解明とともに、電気炉では合成できない新物質がマイクロ波合成により可能となることを期待する。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、東北大学大学院工学研究科の滝澤博胤助教授、疋田朋幸助教授、東北大学学際科学研究センターの粕谷厚生教授には貴重なアドバイスを頂き、大変感謝いたします。また、本研究は、文部省科学研究費補助金、および、科学技術振興事業団の戦略的基礎研究推進事業 (CREST) の援助を受けて行われました。

文 献

- 1) W.H. Sutton: Ceram. Bull. **68**, 376 (1989).
- 2) 福島英沖: セラミックス **32**, 440 (1997).
- 3) T. Kimura, H. Takizawa, K. Uheda, T. Endo and M. Shimada: J. Am. Ceram. Soc. **81**, 2961 (1998).
- 4) 三宅正司: 粉体および粉末冶金 **45**, 1045 (1998).
- 5) B. Roden, E. Braun and A. Freimuth: Solid State Commun. **64**, 1051 (1987).
- 6) D.R. Baghurst and D.M.P. Mingos: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 829 (1988).
- 7) D.R. Baghurst, A.M. Chippindale and D.M.P. Mingos: Nature **332**, 311 (1988).
- 8) K.G.K. Warrier, H.K. Varma, T.V. Mani and A.D. Damodaran: J. Am. Ceramic Soc. **75**, 1990 (1992).
- 9) H.K. Varma, K.G. Warrier, V.A. Kumar, T.V. Mani, S.P. G.K. Pillai and A.D. Damodaran: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L 543 (1992).
- 10) H. Feldstein, L. Ben-Dor and V. Beilin: Physica C **235-240**, 929 (1994).
- 11) S.S. Bayya and R.L. Snyder: Physica C **225**, 83 (1994).
- 12) M. Kato, K. Sakakibara and Y. Koike: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L 1291 (1997).
- 13) M. Kato, K. Sakakibara and Y. Koike: Appl. Superconductivity **5**, 33 (1997).
- 14) M. Kato, K. Sakakibara and Y. Koike: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) in press.
- 15) B. Validhyathan, M. Ganguli and K.J. Rao: Mater. Res. Bull. **30**, 1173 (1995).
- 16) J.D. Houmes and H-C. Loe: J. Solid State. Chem. **130**, 266 (1997).
- 17) 関口隆史: 材料科学 **35**, 185 (1998).