

家庭用電子レンジを用いた無機化合物の合成

環境工学技術系

上松 和義

1.はじめに

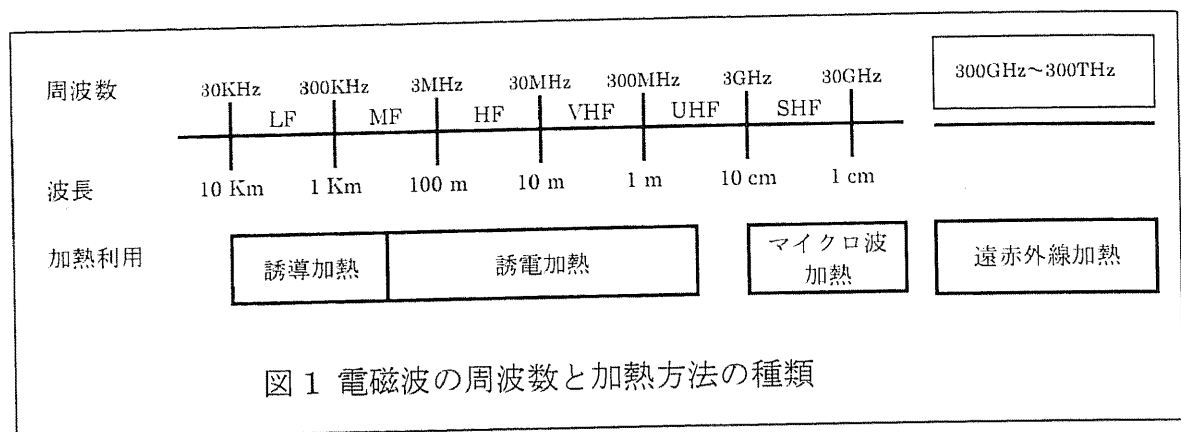
無機化合物は一般に融点が高く、その合成には大きなエネルギーを必要とする。通常、実験室規模で無機化合物を合成しようとする場合は加熱源として抵抗発熱体（ニクロム線、炭化珪素発熱体など）を使用した電気炉を用いる。例えば、酸化物高温超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ は Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO を原料として通常の電気炉を利用した過熱方法では 850°C , 最低 2 時間の加熱を 2 回行い, 2 回目は 4 時間以上の時間をかけて徐冷する必要がある。ところが, 家庭用の電子レンジを用いたマイクロ波加熱ではわずか 25 分間の加熱で合成されることが報告されている¹⁾。

このようにマイクロ波加熱により反応時間を極端に短くすることができるが, 加熱される物質, つまり, マイクロ波を吸収する物質は限られている。現在, 家庭用電子レンジの周波数 2.45GHz のマイクロ波を効率よく吸収する酸化物としては ZnO , V_2O_5 , MnO_2 , PbO_2 , WO_3 , CuO などが知られているに過ぎない²⁾。合成しようとする化合物がこれらのうちいずれかを含む原料を出発物質とするものでなければならない。先ほど例をあげた高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の場合は原料のうち主に CuO がマイクロ波を吸収し, 発熱し, 反応したと考えられている。また, 金属粉末を原料としたカルコゲン化物の合成³⁾や窒化物の合成⁴⁾の報告も見られるが, この場合は金属粉末による誘導加熱を利用していると考えられる。マイクロ波加熱は短時間で反応を完了させる反面, とくに家庭用電子レンジを使った場合, 温度制御が難しく, 最適加熱条件の範囲が極めて狭い^{1,2)}。

ここではまず, マイクロ波加熱の原理について簡単に述べる。つぎに, マイクロ波加熱を手軽に利用する方法として家庭用の電子レンジ (500W タイプ) を用い, 試料を直接加熱する方法と庫内に置いた針金の先端から発生する放電のエネルギーを利用する方法の 2 つを用いて, Rb_2VO_3 蛍光体の合成と着色ガラスの熔融実験を行った結果を報告する。

2.マイクロ波加熱の原理

マイクロ波加熱は周波数 300MHz – 30GHz 付近の電磁波を利用して対象物を加熱しようとするものである。電磁波を利用した加熱方法としてはこの他に, 遠赤外線加熱法, 誘導加熱法, 誘電加熱法がある。電磁波の周波数とその利用



を図1に示した。以下に簡単に各加熱法の特徴を挙げる。

2-1 遠赤外線加熱法

遠赤外線加熱は $4\mu\text{m}$ – 1mm 程度の波長領域の赤外線を抵抗発熱体に配した遠赤外線ヒーターによって発生させ、これを対象物が吸収することによって加熱される。通常の抵抗発熱体を利用した場合と異なる点は、熱が伝導や対流で伝わるのではなく、放射によって被加熱物質が直接加熱されることである。これは電磁波を利用した他の加熱方法についても同様に言えることである。遠赤外線の波長領域では水、油、有機物等の格子振動により効率よく吸収される。よって、水分の乾燥や塗料の乾燥などに利用されている。また身近な例では家庭用の赤外線ストーブやコタツの熱源に利用されている。

2-2 誘導加熱

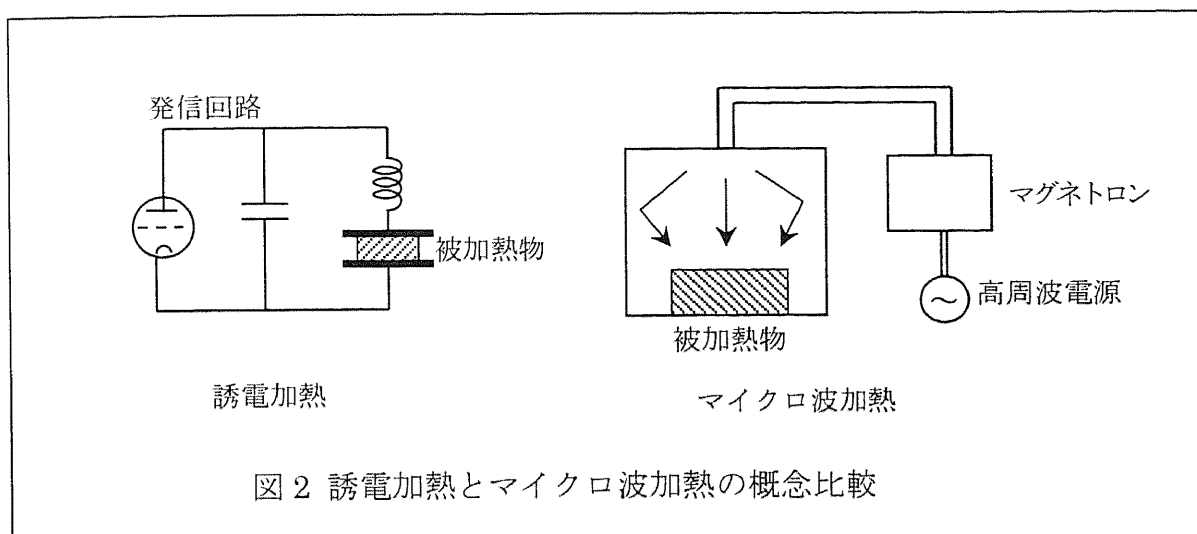
誘導加熱は、コイルに周波数数十 KHz–1MHz 程度の交流電流を流したとき発生する磁力線がコイル内においた被加熱物に渦電流を誘導し、この渦電流がジュール熱を発生し、被加熱物が加熱されるものである。この原理からわかるように被加熱物は電導体でなければならない。工業的には金属の加熱（焼き入れ、熔融など）や配管の保温などに利用されている。身近な例としては家庭用の電磁調理器に利用されている。

2-3 誘電加熱

誘電加熱は 1–80MHz 程度の電磁波を用いて加熱するものである。2 枚の電極の間に被加熱物を置き（一種のコンデンサーを形成させる）、高周波電圧を印加すると、被加熱物内部に持っている電子やイオンなどの荷電体が電界の方向に向きを変えようとする（双極子の配列）。しかし、高周波による電場は 1 秒間に何万回も向きを変えるので双極子はその速度に追従できず、摩擦熱を発生することになる。プラスチック材料の加熱や食品の加熱に利用されている。

2-4 マイクロ波加熱

マイクロ波加熱は上記の誘電加熱よりも高い周波数領域 300MHz–30GHz



（波長では 1m-1cm）を利用している。加熱原理は誘電加熱法と同様、双極子の分極によるものであるが、周波数の違いにより対象となる被加熱物の種類が異なる。また、電磁波の伝播の性質も異なってくるため、装置の機構も違ってくる。そこで、誘電加熱とマイクロ波加熱の概念図を図 2 に、またそれぞれの特徴の比較を表 1 に示した。

誘電加熱あるいはマイクロ波加熱により物質が加熱される程度を推定するのに、損失係数（ロスファクタ）が使われる。損失係数 ϵ'' は、

$$\epsilon'' = \epsilon' \times \tan \delta$$

で表わされる。ここで、 ϵ' は誘電体（被加熱物）の比誘電率、 $\tan \delta$ は誘電正接である。 ϵ' も $\tan \delta$ も周波数とともにその値が変化するので、損失係数の周波数に対する変化は複雑なものとなっている。家庭用の電子レンジの周波数は 2.45GHz と定められているが、この付近の周波数で水の ϵ' と $\tan \delta$ の積が最も大きくなっている。つまり、食品加熱用に適した周波数が定められたものと思われる。

この家庭用電子レンジを使って無機化合物を合成する場合、その原料のうち一種類以上が 2.45GHz のマイクロ波を効率良く吸収する必要がある。しかし、

表 1 誘電加熱とマイクロ波加熱の特徴比較

項目	誘電加熱	マイクロ波加熱
被加熱物の形状	平板状 電極形状により小部分も可	任意 小部分の加熱には不適
加熱の深さ	半減深度大	半減深度小
加熱効率	やや低い（周波数に比例）	高い
マッチング調整	やや面倒	容易
電波漏えい防止	面倒	容易
設備費	安価	高価

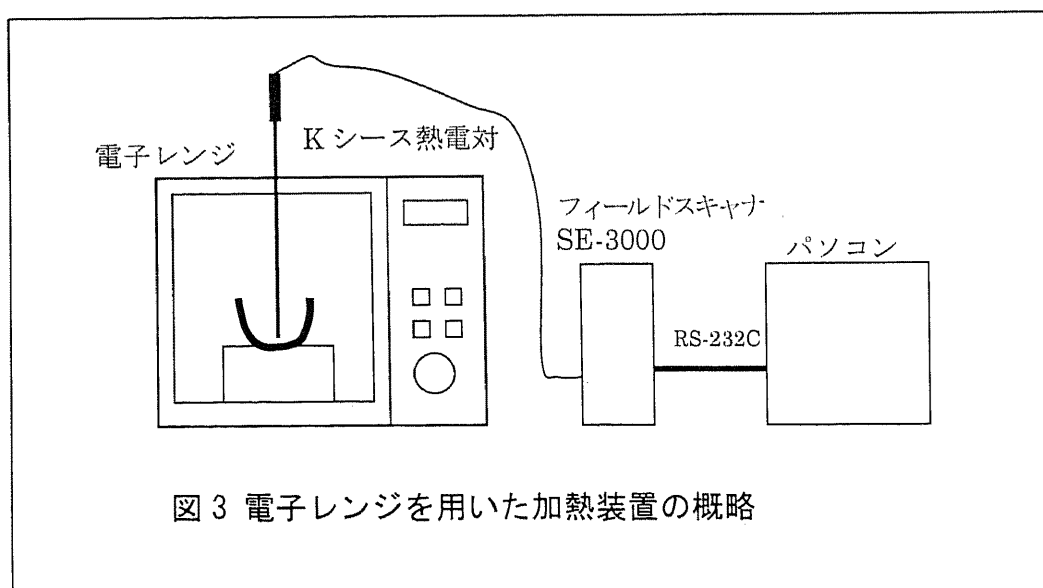
先に例に挙げた高温超伝導体の原料である CuO はイオン結晶性が強く、通常の加熱原理である配向分極は考えにくい。これについては、格子振動の周波数（通常は赤外線領域）が温度に敏感に変化するような異常な格子モード（ソフトモード）の存在や磁場の変化に Cu^{2+} スピン ($s=1/2$) が追いつけなくなり発熱している可能性などが指摘されている¹⁾。つまり、無機化合物の場合はその加熱機構が確定されておらず、今だ試行錯誤の段階であり、今後の研究に待たなければならない。

3.実験

3-1 装置

電子レンジにはシャープ(株)製 RE-T55（発振周波数 2.450GHz，定格高周波出力 500W）を使用した。試料温度を正確に測定するため、レンジの庫内中央上部に直径 2mm の穴をあけ、そこから K シース熱電対を挿入した。熱電対の信号は(株)チノー製の AD 変換装置（フィールドスキャナ SE3000）を使用してパーソナルコンピュータの RS-232C 端子へ接続しデータ収集を行った。装置の概略を図 3 に示した。

使用した電子レンジには「レンジ」と「解凍」の 2 種類の出力切換えがついているが、「解凍」における出力の記載が無かった。そこで、水の加熱能力から出力の推定を行った。正確に温度を測定した 15℃前後の水 200ml を入れたビーカーをレンジ庫内の中央、高さ 65mm の耐火レンガの上に置き「レンジ」あるいは「解凍」で 1 分間の加熱を行った。加熱後、水を攪拌して再び温度を測定した。レンジ加熱前後の水の温度変化から 200ml の水の得たエネルギーを計算し、それを単位時間あたりのエネルギー W（ワット）を算出した。その結果、「レンジ」では 383W、「解凍」では 134W という結果を得た。高



周波出力 500W に対しこの条件下では 77%の効率で水が加熱されたことになる。また、「解凍」は「レンジ」の 35%程度の出力であることがわかった。以降、それぞれの出力を「強レンジ」、「弱レンジ」と表わすこととする。

3-2 試料を直接加熱する方法

図 3 に見られるように、レンジの庫内に高さ 65mm の耐火レンガと、その上に試料の入ったルツボを置く。レンジ上部にあけた穴から K シース熱電対を挿入し、試料に直接差し込む。マイクロ波加熱はルツボは加熱せずに試料のみ加熱しようとするものであるため、熱電対の先端はルツボの底から 2-3mm 離し、ルツボからの温度の影響を抑えた。

3-3 ワイヤの先端から放電するエネルギーを利用する方法

レンジ庫内にワイヤ（導電性のある細いもの）を置きマイクロ波を照射するとワイヤのある一部分が赤熱する現象が見られる。これは上記で説明してきた誘電加熱によるものではなく、ワイヤの中の伝導電子が高周波磁場の影響を受けて振動し、電流を生じ、ジュール熱（抵抗加熱）により発熱しているものと思われる。ところが、ワイヤの長さとその置く場所を適当に選ぶことによりワイヤの一端から激しい放電が起こることがわかった。この放電エネルギーを利用して試料の加熱を行った。

ワイヤの材質には、銅線、タングステン線、抵抗発熱体であるニクロム線およびカンタル線について検討した。その結果、銅線は放電とともに直ちにその先端部分が熔融し、数秒で 10mm 程度短くなった。タングステン線は放電とともに先端部から白い煙を発生し消耗した。これは、放電により高温になったタングステンが空気中の酸素と反応し、酸化タングステン WO_3 になりこれが飛散したものと思われる。金属タングステンの融点は 3387°C と十分高いが空気中では酸化しやすく、また、生成した WO_3 は昇華性があるため白煙となって飛散したものであろう。ニクロム線は銅線に比べ耐放電性はあるが、徐々に熔融した。そこで、鉄-クロム-アルミニウム系合金発熱体であるカンタル線を用いたところ、放電とともに先端が少しずつは消耗して行くが、耐放電性が最も良好であった。

放電現象はワイヤの大きさにも大きく影響を受けた。まず、ワイヤの直径については細い方が明かに放電が現れやすかった。直径 1.4mm では放電が不安定（場所、サイズが同じであっても放電する場合としない場合があった）であったが、直径を 0.5mm に細くすると確実に放電が観測された。長さについては、安定した放電を得るためにはマイクロ波の波長（12.2mm）の 1/2 以上必要であった。

電子レンジの庫内は多数の電磁界モードが存在するマルチモード共振器となっているため、場所によるマイクロ波密度の分布には大きな偏りがあるといわれている。つまり、ワイヤを設置する場所により放電現象の有無が生じることになる。さらにその分布はレンジ庫内に置いた物質の影響も受ける。つまり、金属体を置いた場合はマイクロ波が反射されたり誘導電流を流したりして分布が変化する。また、庫内に絶縁体を置いた場合はその誘電作用により電荷の分布、つまりマイクロ波の密度が変わる。最も効率よく放電が起こる場所を見出すため、直径 0.5mm、長さ 61mm ($\lambda/2$) のカンタル線を図 4 のように耐火断熱レンガで作った台に垂

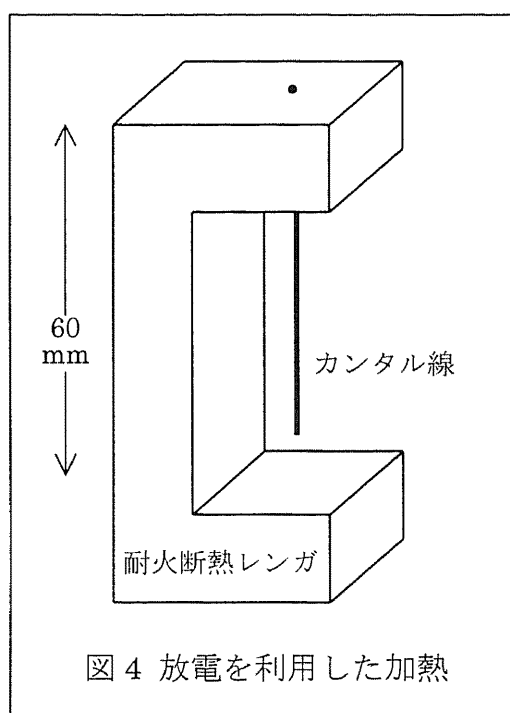


図 4 放電を利用した加熱

直に固定し、この台を少しずつ移動させながらマイクロ波密度の高い場所を探した。マイクロ波密度の粗密は、「強レンジ」でマイクロ波照射後 30 秒以内に放電するか否かで判断した。その結果、レンジ庫内の手前右角（前面より 55mm、右壁より 50mm）のワイヤの下端が底面より 65mm の位置で 2-3 秒以内にワイヤの下端から放電を起こすことがわかった。なお、この位置から 10mm 程度ずれるだけで放電しなくなるかあるいは放電までに 20-30 秒を要し、マイクロ波密度の高い領域はかなり局在していることを示していた。

4. 結果と考察

4-1 蛍光体 RbVO_3 の合成

RbVO_3 は構成元素自体が蛍光を示す自己付活型蛍光体であり、比較的容易・安価に合成することができるため化学システム工学科応用化学コース 2 年生の無機化学学生実験にその合成と蛍光スペクトル測定を採用している。この蛍光体をより迅速に合成するため、電子レンジによる加熱を試みた。原料の Rb_2CO_3 と V_2O_5 を全量で 2g になるよう定量比に採取し、メノウ乳鉢で十分混合した後、粉末のままアルミナルツボに入れ電子レンジの中にセットした。「強レンジ」でマイクロ波照射スタート後、数十秒でルツボが赤熱している様子が観測された。試料温度の時間変化を図 5 に示した。また、原料それぞれのマイクロ波の吸収を調べるため、 Rb_2CO_3 あるいは V_2O_5 を 2g 採取して同様にマイクロ波加熱したときの温度変化も同時に載せた。 Rb_2CO_3 の温度はマイクロ波照

射とともに緩やかに上昇し、約 400 秒後において 190℃程度に達した。それに対し V_2O_5 の温度はマイクロ波加熱直後から急激に上昇し、100℃付近で変曲点を示した後さらに急激な温度上昇が見られ、約 50 秒後には 838℃に達した。その後少し下がって 770-800℃で安定した。 V_2O_5 の融点は 690℃であることから、マイクロ波加熱後 50 秒以内に完全な熔融状態になっていると考えられる。事実、冷却後ルツボを取り出したところ、

試料はガラス状になっており、熔融-再結晶したことがわかった。 $RbVO_3$ の組成になるよう混合した Rb_2CO_3/V_2O_5 混合物はマイクロ波照射と同時に試料温度が上がり始め、約 200℃で変曲点を示した後急激な温度上昇が見られた。その後、750℃と 850℃付近でプラトーが見られるが加熱開始後約 120 秒程度で試料温度は 1033℃に達した（試料温度はさらに上昇すると思われたが、熱電対保護のため、1033℃で加熱を中止した）。750℃と 850℃付近のプラトーは Rb_2CO_3 の分解温度 740℃と融点 837℃に対応しているのかも知れない。先程の V_2O_5 は約 100℃に、この Rb_2CO_3/V_2O_5 混合物は約 200℃に変曲点が見られたが、これは、この温度付近で試料によるマイクロ波の吸収率が高くなったことによると思われる。つまり、一般にセラミックスの誘電損失は常温では小さいが、温度の上昇に伴って指数関数的に大きくなることが知られており⁵⁾、これにより試料温度は、最初は緩やかに上昇するが、ある温度以上になるとマイクロ波を効率良く吸収し、急激に温度上昇したのと思われる。

200 秒間のマイクロ波加熱で得られた蛍光体は熔融固化した状態でルツボの底に張り付いていた。緑がかった淡い黄色を帯び、紫外線ランプの光でかなり強い黄色の蛍光が観察された。ルツボに張り付いた試料は少しの衝撃で簡単に分離できた。生成した化合物の定性を行うため、試料をメノウ乳鉢で粉碎後

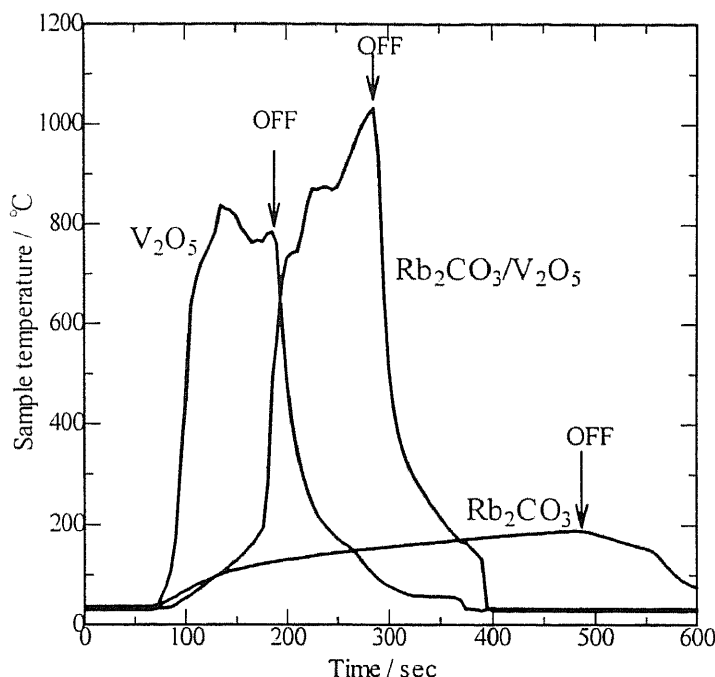


図5 マイクロ波加熱にともなう $RbVO_3$ 蛍光体およびその原料の温度変化

粉末 X 線回折装置（マックサイエンス製，MX Labo）により X 線回折測定を行った．その結果を図 6 に示した．わずかな不純物は認められるが，ほぼ目的の化合物が得られていることがわかった．

通常の電気炉加熱の方法で RbVO_3 蛍光体を合成しようとする場合， 750°C ，2 時間程度を必

要としていた．それに対しマイクロ波加熱法ではわずか 200 秒間の加熱で RbVO_3 蛍光体を得られることがわかった．さらに通常の方法では，高価な白金ルツボを使用する必要があった．これは，この蛍光体の成分である V_2O_5 は高温でアルミナと反応し，アルカリ金属である Rb は高温でシリカと反応するため，通常使われるアルミナルツボや石英ルツボが使用できなかったためである．それに対しマイクロ波加熱では，石英ルツボやさらに安価なうわぐすり付きの磁性ルツボの使用が可能であった．これは，マイクロ波加熱では容器であるルツボは加熱せずに目的の試料のみを極めて短時間加熱するため，試料温度が上がってもルツボの温度はそれほど上がらず，容器との反応が抑えられたものと思われる．

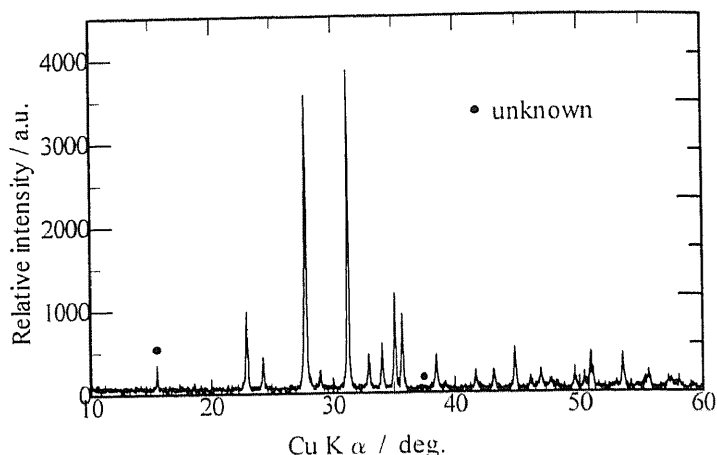


図6 電子レンジで合成した RbVO_3 のX線回折図

4-2 着色ガラスの熔融実験

ガラスの中に Mn, Co, Ni などの金属イオンをわずかに溶解させると紫色，青，緑などの着色ガラスを作ることができる．代表的な着色ガラスの組成は一酸化鉛 PbO 6.7g，二酸化けい素 SiO_2 1.3g，ほう酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 4.0g であり，鉛入り低融点ガラスである．ここに各種金属の酸化物を 0.001-0.01g 程度添加して着色ガラスとする．上述の蛍光体と同様にアルミナルツボに入れてマイクロ波を照射したが，混合物が熔融するまでの温度上昇には至らなかった． PbO と $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ単独でレンジ庫内にいれてマイクロ波を照射したところ，10 分間の照射で PbO は 150°C 程度まで， $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ も 600°C までしか温度が上がらず，この組成ではマイクロ波による直接加熱の方法は適していないと判断された．そこで，ワイヤの先端から放電するエネルギーを使って熔融させる実験をこなった．

十分混合した着色ガラス組成の粉末を直径 10mm，圧さ約 2mm に加圧成

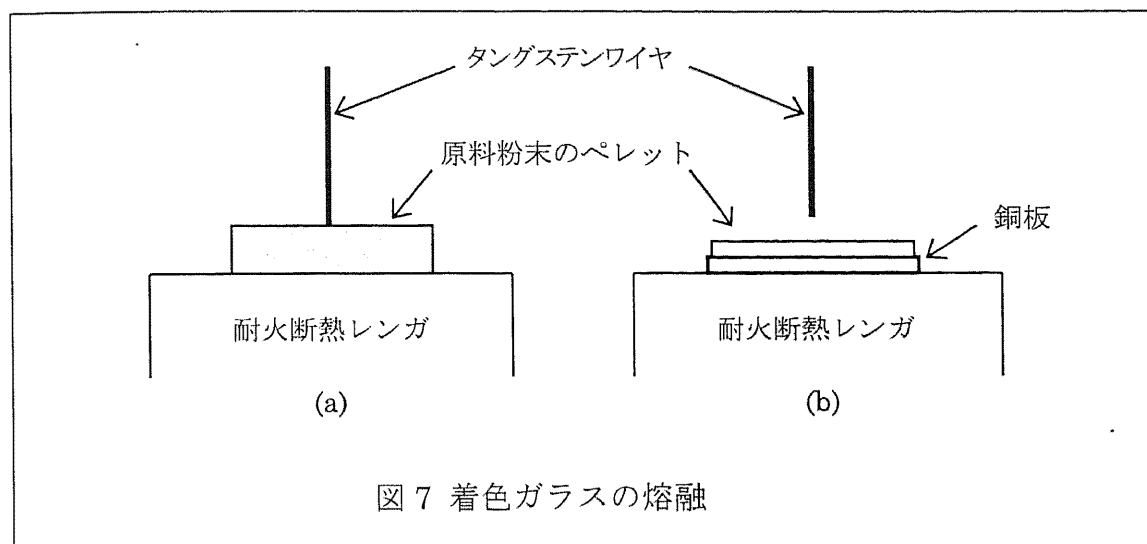


図 7 着色ガラスの熔融

型し、図 4 に示した耐火断熱レンガの台上に置き、カンタル線の先端を成型体の上に接触させた（図 7 (a)）。レンジ庫内に入れて「強レンジ」でマイクロ波を照射したところ約 10 秒経過後カンタル線の下端から激しい放電が起こり、その後すぐに放電は収まったが、カンタル線先端の周囲の試料が赤熱状態を維持した。45 秒間マイクロ波を照射した後、放冷してから取り出したところ、カンタル線が接触していた部分を中心にして直径約 5mm の範囲に渡って熔融ガラス化していた。「弱レンジ」では放電エネルギーが弱く、カンタル線先端のごく狭い範囲が熔融するのみであった。

つぎに、金属板上にガラスが流れるようにしてより大面積のガラスの作成を試みた。直径 10mm、圧さ約 1mm に加圧成型した着色ガラス組成の粉末を銅板（10x10x0.5mm）上に載せ、図 4 で示したレンガの台の上に置いた。カンタル線の先端は成型体に接触させずに 2-3mm の間隔を開けて固定した（図 7 (b)）。「強レンジ」で 2 分間マイクロ波を照射した。その間、カンタル線下端から激しく放電が起り、その放電は持続した。冷却後取り出したところ、銅板上にガラスが均一に流れて密着しているのが観測された。

つぎに、同様の実験を市販の七宝焼き用ガラス粉末（クリヤー、いちご赤透明、極淡黄の 3 色）を用いて試みた。その結果いずれも、上記鉛ガラスと同様に銅板上に密着性のよいガラス層を形成できることがわかった。これら 3 種類のガラスを電子線マイクロアナライザー（島津製作所製、EPMA-8705）を用いて定量分析を行ったところ、いずれも鉛 Pb とけい素 Si が主成分であり、鉛ガラスであることがわかった。

5.まとめ

無機化合物の合成に市販の電子レンジの使用を試みた。レンジ庫内にシース熱電対を挿入する事により、試料温度の測定が可能となり、反応状況の判断に

非常に有利になった。マイクロ波を吸収する原料を用いた合成反応は従来の電気炉による加熱に比べ、極めて短時間で進行することがわかった。これは、内部加熱による急速加熱効果以外にマイクロ波による拡散促進等の非加熱効果の存在の可能性も指摘されている²⁾が、その詳細は明らかになっていない。また、マイクロ波による内部加熱方法以外に、誘導起電力による放電を利用した加熱によっても試料を急速に加熱できることがわかった。但しこの方法では被加熱物自体の内部から加熱するというマイクロ波の特徴を生かしてはいないが、家庭用の電子レンジで簡単に高温を得られるという点では、今後、高融点化合物等の急速合成にも利用できるものと思われる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、新潟大学工学部の佐藤峰夫教授、新潟大学大学院自然科学研究科の戸田健司助教授には貴重な助言をいただき感謝いたします。本研究の一部は平成 13 年度科学研究補助金奨励研究 (B) (課題番号 13915018) の援助を受けて行われました。

文 献

- 1) 加藤雅恒, 榊原健二, 小池洋二. 表面科学 20, 737-741 (1999)
- 2) David R. Baghurst, D. Michael P. Mingos, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 829-830 (1988)
- 3) B. Vaidhyanathan, Munia Ganguli, K. J. Rao, Materials Research Bulletin 30, 1173-1177 (1995)
- 4) Joel D. Houmes, Hans-Conrad zur Loye, J. Solid State Chem. 130, 266-271 (1997)
- 5) 福島英冲, セラミックス 32, 440-444 (1997)