

家庭用電子レンジを用いたセラミックス合成

平 靖之*

(2015年11月26日受理)

1. はじめに

平成25年度より本校教員らによって、中学生を対象とした「スマート・サイエンス・スクール（以下「SSS」という。）」を実施している¹⁾²⁾。理科系科目について、中学校では学習しない領域のテーマを設定し、ある程度長期間にわたり学習・実験を行っている。周辺の中学校や地域企業と連携を取りながら、理工系高等教育機関としての「高専ブランド力」を高めつつ、理工学人材・技術者の育成と高専入学志願者増を目的としている。SSSは単発のイベントではなく、中学生が群馬高専を会場として、長期的に学習・実験できることを目指している。夏休み中、土曜日、日曜日等を利用して、複数回分の講義内容を準備した。中学生には実際に群馬高専に足を運んでもらい、高専で利用している研究設備や測定機器を使用させ、中学校や普通科高等学校では体験できない内容を目指している。

著者はSSSにて、平成25年から27年の3年度にわたり中学生らと共に無機材料合成を行っている。身近なアルミニウム源である、アルミ缶とアルミホイルからルビー結晶を得ることに成功している³⁾。一般に無機化合物の合成には高い反応温度と長い反応時間が必要である。ルビーは、酸化アルミニウム (Al_2O_3) に、0.1~1%程度のクロム (Cr) が混ざった結晶である。酸化アルミニウムは融点が2072°Cと非常に高く、単結晶育成のためにフラックス法を用いた。酸化モリブデン (MoO_3) をフラックスに用いると、比較的低温の1100°Cでルビー単結晶が得られると報告があったため、その報告を参考にした⁴⁾⁵⁾。ルビーの単結晶合成は、酸化モリブデン MoO_3 フラックスを用いることで、比較的低温で単結晶を得ることが出来るが、それでも1100°Cで100時間以上の加熱が必要である。SSSは複数回にわたるイベントであるため、この様な長い時間をかけた物質合成が可能になっている。

一方でSSSにおいて、短時間での無機材料合成を行うために、家庭用電子レンジを利用している。電子レンジを用いたマイクロ波加熱を行うことで、10分程度という短時間で赤色に発光する蛍光体の $YVO_4:Eu^{3+}$ の合成が可能になる。図-1に示す様に発表者にパワーポイント成果を発表させている。しかしながら、特に家庭用電子レンジを使用した場合、試料の温度制御などが難しく、目的のセラミックスが得られないことが度々あった。そこで本稿では、家庭用電子レンジを用いた蛍光体セラミックス合成における加熱条件の検討を行ったので報告する。

2. 電子レンジを用いた合成

セラミックスの様な無機固体化合物は融点が高いため、抵抗発熱体を使用した電気炉を用いて加熱するのが一般的な合成手法である。家庭用の電子レンジを用いたマイクロ波加熱を利用したセラミックス合成が報告されている。

本校物質工学科2年次の物質工学実験IIにおいてもテーマとして扱っている銅系高温超伝導酸化物 $YBa_2Cu_3O_7$ は、酸化イットリウム (Y_2O_3)、炭酸バリウム ($BaCO_3$)、酸化銅 (CuO) を出発物質として、電気炉にて750°Cで1 h、さらに930°Cで5 h加熱し徐冷することにより得られる。ところが電子レンジを用いたマイクロ波加熱では、25分間加熱することで目的の試料が合成できることが報告されている⁶⁾。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出来るのは、 CuO がマイクロ波を効率良く吸収するためである。マイクロ波を吸収する酸化物は酸化亜鉛 (ZnO)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化マンガン (MnO_2)、酸化鉛 (PbO_2)、酸化タングステン (WO_3) などに限られており、全ての酸化物を出発物質として利用できるわけではない⁷⁾。

また、 V_2O_5 がマイクロ波を吸収することを利用して、バナジウム系蛍光体の合成が報告されている⁸⁾¹⁰⁾。

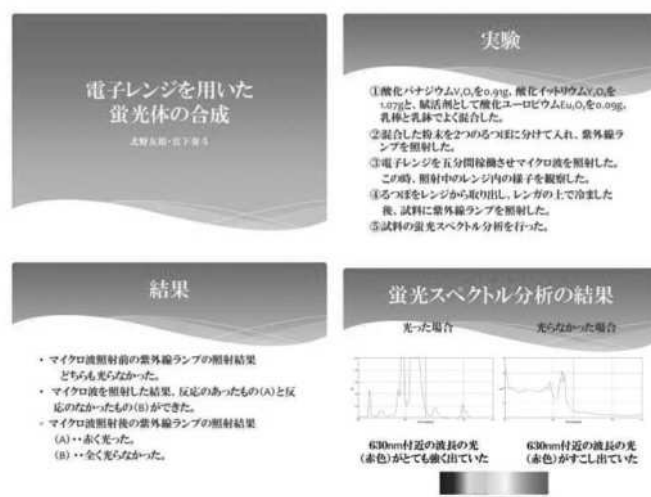


図-1 平成25年度SSS参加者による「電子レンジを用いた蛍光体の合成」の発表（抜粋）

YVO₄:Eu³⁺は紫外線を照射することにより、赤色発光を示す蛍光体として知られている。このYVO₄:Eu³⁺を出力500 Wのマイクロ波を900秒照射することにより単相で得られている。また、黄色蛍光体として知られるRbVO₃についても、同様のマイクロ波を200秒照射することで得ている。

3. SSSにおける実施状況

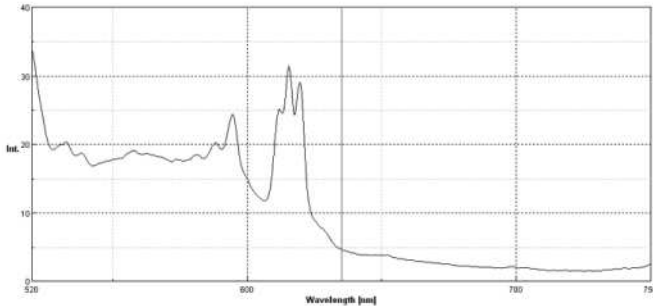


図-2 平成25年度実施における光らなかったYVO₄:Eu³⁺試料の発光スペクトル(励起波長254 nm)

SSSでは、電子レンジから発生するマイクロ波が水が吸収して、食品などが温まることを理解してもらい、マイクロ波が物質合成に利用できることを確かめた。通常のセラミックス合成は、1000°C以上の高温で、数時間から数日間の加熱が必要になる。一方でV₂O₅など、マイクロ波を吸収する物質を用いると、10分以内で蛍光体セラミックスが合成できる。参加者を2グループに分け、出発物質としてV₂O₅, Y₂O₃, Eu₂O₃を秤量し、乳棒・乳鉢を用いて30分程度混合させた。得られた混合物をアルミナするつぼに移し、電子レンジの中にセットした。平成25年度のSSSでは、1つの班は5分も経たないうちにるつぼが光り、温度が高くなっている様子が観測できた。もう一方の班は10分以上加熱しても、るつぼには変化が見えなかった。両試料に波長254 nmの紫外線を照射したところ、電子レンジ中で変化が見られた試料については、赤色の発光が見られ、もう一つの試料については発光が観測できなかった。さらに、蛍光光度分光光度計を用いて発光スペクトルを調べたところ、両試料の結果に違いが見られた。発光しなかった試料の発光スペクトルを図-2に示す。波長620 nm付近にピークが見られるが、このピーク強度は非常に低く目的の蛍光体を得られていないと考えられる。

4. 加熱条件の検討

元々は同じ試料を用いながら、異なった結果が得られたことから、その原因を明らかにするため加熱条件

の検討を行った。加熱時の形状をペレット状および粉末状にしてルツボに入れた。また、加熱時の試料の質量を1~5gと変化させた。出発物質としてY₂O₃, Eu₂O₃, V₂O₅を用いた。試料をY₂O₃:Eu₂O₃:V₂O₅ = 0.95:0.05:1の比で秤量後、乳鉢と乳棒を用いて混合した。出力730 Wの家庭用電子レンジを用いて、試料にマイクロ波を10分間照射した。生成相の同定には粉末エックス線回折測定を行い、発光を確かめるために試料に紫外線ランプを照射した。蛍光特性については蛍光分光光度計を用いて発光スペクトルを測定した。

表-1 10分間マイクロ波照射後の試料の発光

試料の質量	ルツボ	ペレット
1 g	×	△
2 g	×	○
3 g	△	○
4 g	○	○
5 g	○	○

○全体が発光した, △一部が発光した, ×発光しなかった

マイクロ波照射を行った後の試料の発光について表-1にまとめた。試料を粉末のままルツボに入れ加熱した試料について、1 g~2 gの時は試料に紫外線を照射しても発光しなかった。図-3に2 g試料のマイクロ波照射前のエックス線回折パターンを、図-4に2 g試料のマイクロ波照射後のエックス線回折パターンを示す。マイクロ波を10分間照射したにもかかわらず、両者の回折パターンはほぼ一致していた。このことから、試料2 gではほとんど未反応であることが分かる。また、試料の量が3 g程度に多くなると、紫外線を照射することで発光した。一方、ペレット状に加圧成形すると全ての試料が発光を示した。図-5にペレット状に加圧成形した2 g試料のエックス線回折パターンを示す。(a)がマイクロ

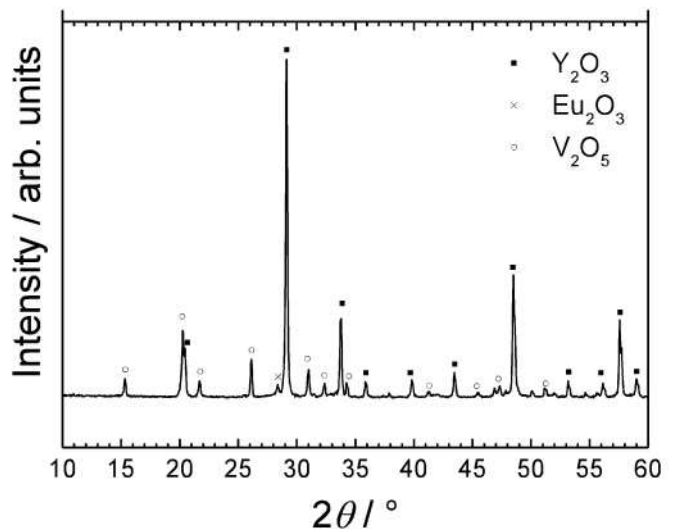


図-3 マイクロ波照射前のエックス線回折パターン(2g試料)

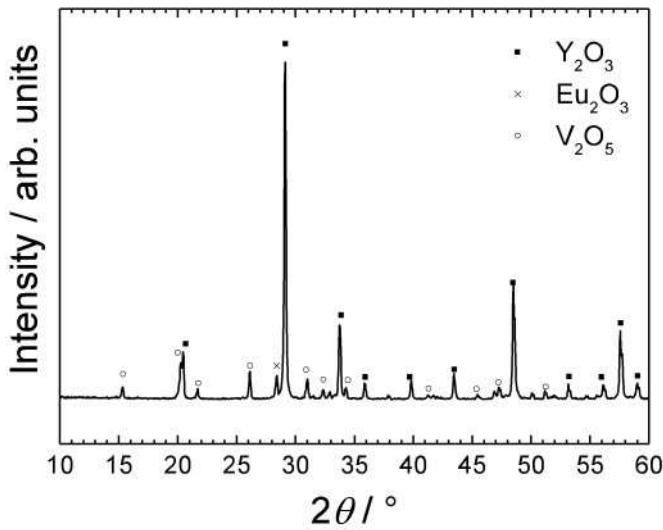


図-4 10分間マイクロ波照射後のエクス線回折パターン (ルツボ 2g 試料)

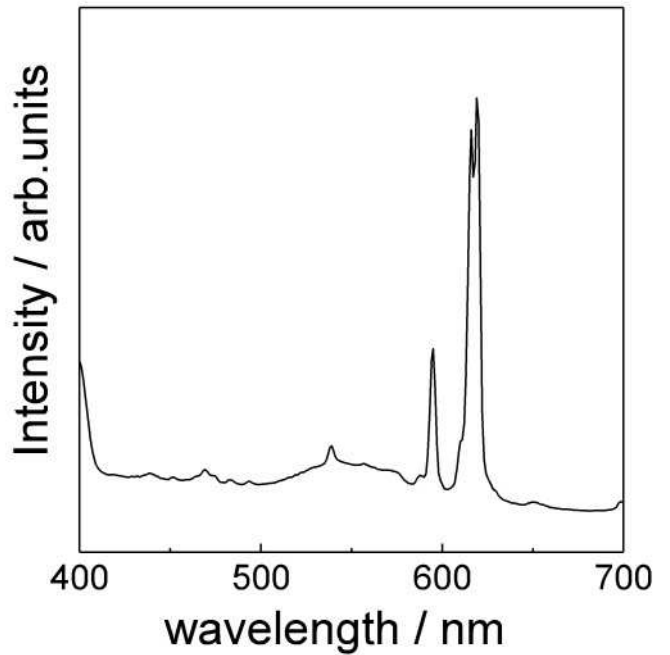


図-6 10分間マイクロ波照射後の発光スペクトル (ペレット 2g 試料, 励起波長 254nm)

波を10分間照射した試料のパターンであり、(b)がデータベースにある過去の報告である¹⁾。過去の報告と一致していることから、目的の $YVO_4:Eu^{3+}$ を単相で合成することが出来たと言える。図-6にペレット状に加圧成形した2 g試料の発光スペクトルを示す。発光スペクトルは Eu^{3+} の ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ および ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移によるものであり、図-2と比較しても、高い発光強度を示すことが分かった。

粉末試料とペレット試料とで発光と回折パターンが異なる。このことは固体粉末の反応性に関係していると考えられる。固体の拡散距離は液体や気体に比べるとかなり短く、粉末のままであると反応が進みにくい。また、マイクロ波照射により反応が進むのは、 V_2O_5 がマイクロ波を吸収して発熱するためである。試料の質

量が小さいと、発熱源の V_2O_5 量が少ないため反応が進まないのではないかと考えている。以上のことから、家庭用の電子レンジを用いて、蛍光体セラミックス $YVO_4:Eu^{3+}$ を合成するには、2 g以上の試料を用いてペレット状に加圧成形するのがよいと考えられる。

5. 今後の検討課題

小中学生向けの教材として考えると、必須ではない工程は出来る限り省略したい。詳細は述べていないが、粉末を乳棒・乳鉢で混合する工程は省略することが出来る。粉末を参加者に秤量させて、小瓶に入れて数分振り混ぜることで混合させる。単相の試料を得るためには、確実な混合が必要になるが、発光を確認する程度であれば混合は十分でなくても構わない。家庭用の電子レンジを用いて、蛍光体セラミックス $YVO_4:Eu^{3+}$ を合成するには、ペレット状に加圧成形するのがよいと結論づけたが、可能であれば加圧成形せずに行いたい。加圧成形しないとなると、大量の試料が必要になるが、 Eu_2O_3 は希土類元素の一つであり高価なため、あまり多くは使用したくない。少量で、短時間に、確実に蛍光体を合成できる方法を検討している。

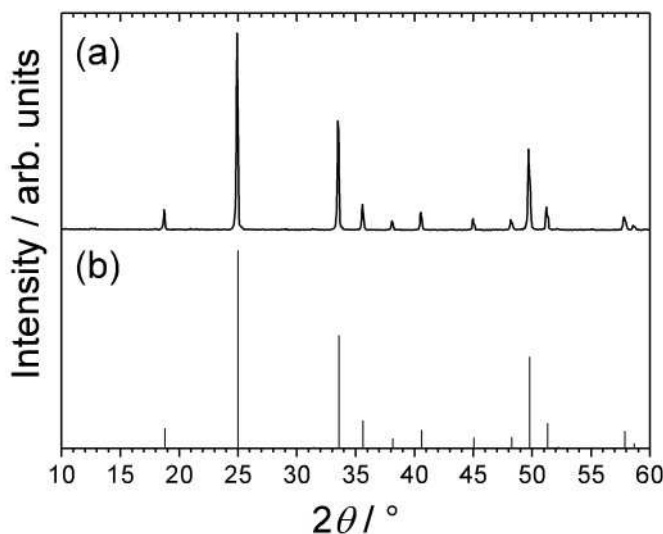


図-5 (a)10分間マイクロ波照射後のエクス線回折パターン (ペレット 2g 試料) (b)過去の報告

参考文献

- 1) 平靖之, 出口米和, 大岡久子, 太田道也, 群馬高専レビュー, **32**, 55-59 (2014).
- 2) 平靖之, 出口米和, 大岡久子, 太田道也, 論文集「高専教育」, **38**, 478-483 (2015).
- 3) 平靖之, 群馬高専レビュー, **33**, 57-60 (2015).
- 4) 手嶋勝弥, 近藤人資, 鈴木孝臣, 大石修治, *J. Ceram.*

- Soc. Jpn.*, **113**, 733-735, (2005).
- 5) 大石修治, 手嶋勝弥, 宮本亮, 宮坂晃, 鈴木孝臣, *化学と教育*, **54**, 356-358, (2006).
- 6) 加藤雅恒, 榊原健二, 小池洋二, *表面科学*, **20** 737-741, (1999).
- 7) D. R. Baghurst and D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 829-830 (1988).
- 8) K. Uematsu, A. Ochiai, K. Toda, and M. Sato, *J. Alloys Compd.*, **408-412**, 860-863 (2006).
- 9) 上松和義, *新潟大工技術部技術発表会報告集*, **4**, 12-21 (2002).
- 10) 上松和義, *新潟大工技術部技術発表会報告集*, **5**, 13-20 (2003).
- 11) B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, and L. A. Boatner, *J. Solid State Chem.*, **109**, 197-202 (1994).

Synthesis of Fluorescent Ceramics Using a Domestic Microwave Oven

Nobuyuki TAIRA

The author reports the activities and issues on the Smart Science School (SSS) for junior high students. The junior high school students have learned at National Institute of Technology, Gunma College and carried out several experiments. In this paper, synthesis of fluorescent ceramics using a domestic microwave oven is reported. The participants learned the synthesis and characterization of the fluorescent ceramics. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ fluorescent ceramics were prepared using a domestic microwave operated with 730 W. When the mixture of starting materials is a pellet form or the mass of them is larger, the desired phosphors were obtained after the irradiation of microwave. The X-ray diffraction patterns are in good agreement with those reported by other workers and the desired $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors could be prepared as single-phase materials.