

マイクロ波化学を楽しみ，本質を理解しよう！ —第1章 電気化学から見たマイクロ波化学—

松村竹子*

【初めに】

電子レンジで食物が早く温まる現象は日々の生活の中で活用されている。この作用の原理はマイクロ波（周波数 2.45 GHz, 波長 12.2 cm の電磁波）照射下で物質がその誘電的性質によって発熱する，誘電加熱に基づいている。化学合成では，外部から熱を与えて反応を促進して新たな物質を合成するのが一般的であるが，マイクロ波加熱により，迅速に合成するマイクロ波合成法は，1986年初めて有機合成化学に適用されて^{1,2)}から世界的に発展してきている。著者は，電子レンジに穴をあけて還流管を取り付けた反応装置を開発し，合成に長時間を要する貴金属の錯体合成に適用した（1989年日本化学会，1995年環太平洋国際科学会議）。通常では，数時間を要する錯体合成が15分程度で完結することを見出した^{3,4)}。その後，マイクロ波反応装置（グリーンモティーフI）の共同開発や“化学を変えるマイクロ波熱触媒”の発刊⁵⁾などの活動を通して，マイクロ波化学の普及に努めた。2005年より，マイクロ波電源に半導体を用いる半導体マイクロ波装置の開発を行い^{6,7)}，更に精密なマイクロ波反応装置を開発し

てきた。このような開発経験をもとに，マクロ波化学の基本的性質を述べる。また，次章では，機能性錯体（白金族発光錯体）の迅速・高純度合成法や，小中学生を対象に毎年行っている“ひらめきときめき”，電子レンジ de サイエンス！についても述べる。

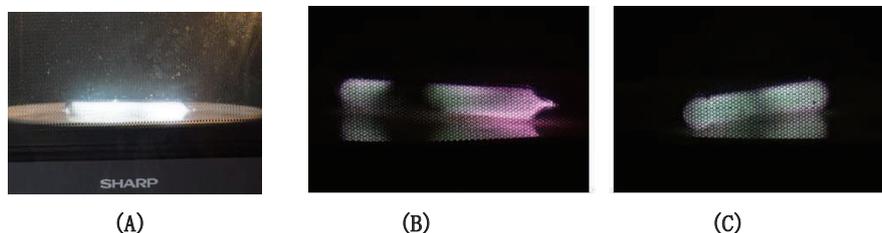
・電子レンジの中で何が起きているか？

電子レンジの中で壊れた蛍光灯が光る！プラズマが見える！電子レンジの中に電気（電磁波）がいっぱい！（図1）

【マイクロ波化学をその電氣的性質から理解してみよう】

日常生活で用いる電気には直流と交流がある。直流は電池で供給され，電気器具に流れる。コンセントから通電する交流は周波数が静岡より東では $f=50$ Herzで，西では $f=60$ Herzである。周波数 f の様々な値に対応していろいろな機能を有する電氣的な装置が作られている。

マイクロ波は波長1 m から1 mm，周波数300 MHz から300 GHzの電磁波で，このうち，工業



(A) N₂ とナノカーบอนを封入したガラス管のプラズマ放電

(B) 減圧したガラス管を電子レンジに入れたとき見られるプラズマ放電

図1. 実験例：電子レンジ中でのプラズマの発生⁸⁾

*ミネルバライトラボ取締役

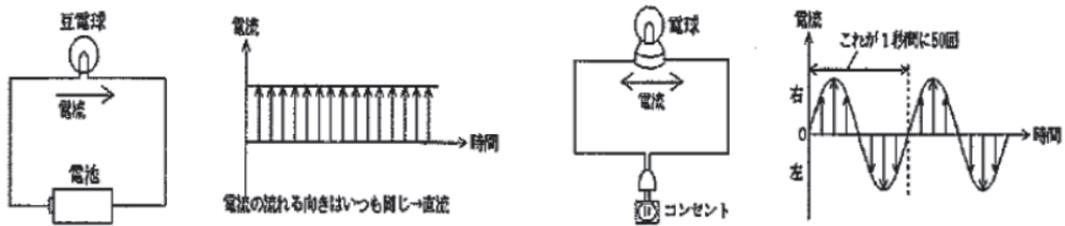


図2. 直流と交流の比較

【マイクロ波化学の基本】

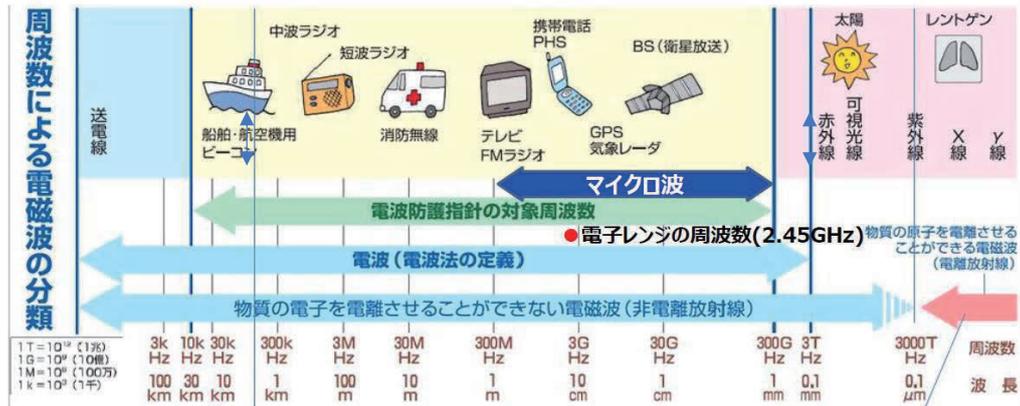


図3. いろいろな周波数 (f) で働く様々な装置

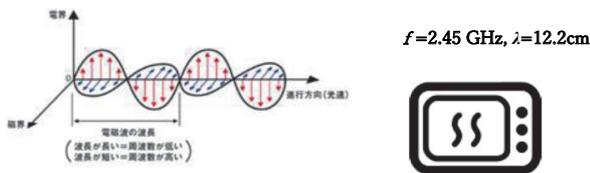


図4. 電磁波 (交流) の電氣的、磁氣的成分と電子レンジに用いられる周波数、波長

用, 化学用, 医療用を目的として割り当てられている周波数 (ISM 周波数) には, 915 MHz, 2.45 GHz, 5.8 GHz, 9 GHz, 24.5 GHz がある. この中で 2.45 GHz のマイクロ波が電子レンジをはじめ, 乾燥, 化学合成, 抽出などの化学分野, あるいは医療の領域に幅広く用いられている.

マイクロ波で, 食べ物が温まることは電子レンジの普及で周知の事実になっているが, マイクロ波による加熱の原理は誘電加熱とよばれ, 物質のミクロナ電氣的性質に依存する. 例えば, 水分子 (H₂O) を例にとると, 水分子は双極子を有する. 分子双極子をマイクロ波の電界のもとに置くと生じる電気分極が電界の動きに追従できず, 熱エネルギーとして放出される. この現象は誘電損失と

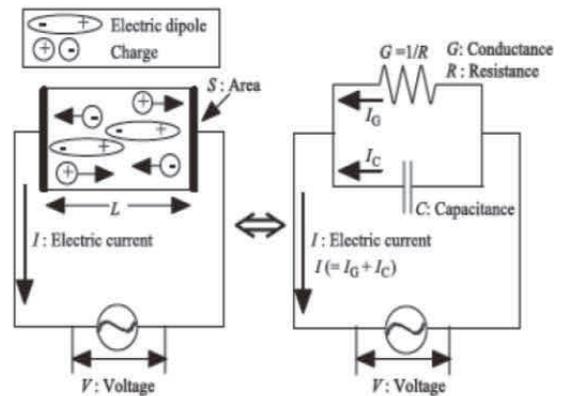


図5. イオンや双極子に電圧が付加されたモデル (左) と電気回路の等価回路 (右) の比較

呼ばれる. また, 正負のイオンも電気伝導率を示し, 電界中で発熱する. 図4に示したように交流電場には磁気成分も含まれているため, 磁性を有する物質も誘電加熱が著しい.

図5は誘電加熱のイメージを物質中のイオンや双極子に電圧が付加されたモデル (左) と電気回路の等価回路を比較したものである⁹⁾. この回路で交流インピーダンスを測定すると, 誘電加熱の情報を得ることが出来る. 物質に電気エネルギー

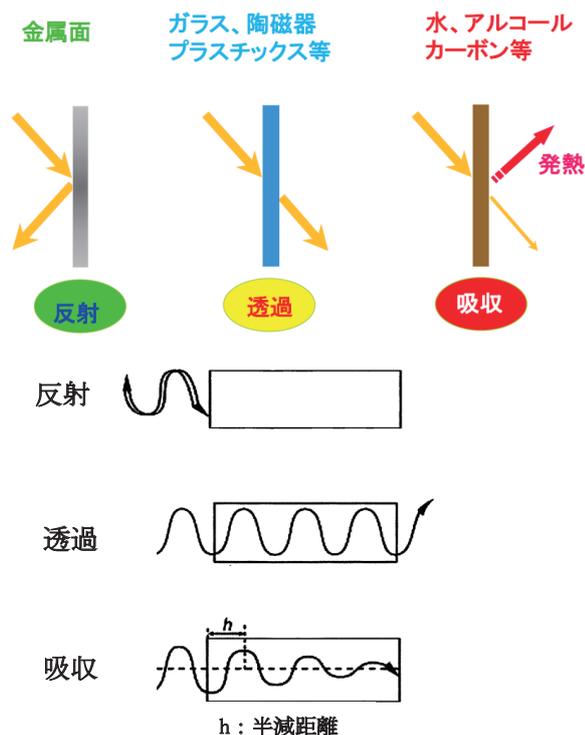


図6. マイクロ波と物質の関係(光の関係と類似させて)を与えると、交流インピーダンスの変化が生じる。この原理を化学物質に適用したのがマイクロ波加熱といわれる方法である。

電界 E および磁界 H と誘電加熱による発熱 P の関係は次の式で与えられる。

$$P = 1/2 \sigma |E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu'' |H|^2 \quad (1)$$

P[W/m³]: 単位体積当りの発熱量, |E|[V/m]: 電界の電気量, |H|[A/m]: 磁界の磁気量, f[1/sec]: 周波数, σ [S/m]: 導電率, ϵ_0 [F/m]: 真空中の誘電率, ϵ'' : 誘電損失率, μ_0 [H/m]: 真空中の透磁率, μ'' : 磁気損失率

物質とマイクロ波の相互作用は、反射、透過、吸収という物質と光の相互作用との類似で考えると理解しやすい。すなわち、金属はマイクロ波を反射する。したがって、マイクロ波で加熱されない。石英やドライアイスはマイクロ波を透過する。

表2. 固体のマイクロ波加熱

物質	温度 (°C) / 分
C	1283/1
CuO	701/0.5
NiO	1305/6.25
Fe ₃ O ₄	510/2
Fe ₂ O ₃	88/30
NaCl	83/7

一方、水やアルコールはマイクロ波を吸収する。このため、これらの物質はマイクロ波で急速加熱が可能になり、誘電加熱による分子レベルでの迅速な反応が生じる。

表1にマイクロ波照射による液体の温度上昇の実験結果とその誘電特性を示す。表中の ϵ' は液体物質の比誘電率を示し、 ϵ'' は複素誘電率で誘電損失率と呼ばれ、電気エネルギーが熱に代わる際の有用なパラメーターである。この表から ϵ'' が最も大きいエチレングリコールの温度上昇度が高く、最も小さいトルエンでは温度上昇が殆ど無いことが分かる。表2には固体のマイクロ波加熱を示している。温度上昇が著しい物質とあまり上昇しない物質が示されている。固体酸化物の温度上昇は物質の磁性と深い関係があり、マイクロ波の磁氣的成分に関係している。

これまで述べたように、マイクロ波化学はマイクロ波と分子(物質)のコラボレーションの結果、分子(物質)自身の発熱により反応が加速されることにより、通常の加熱反応に比べて、反応時間が短縮される(1/20~1/100)現象である。現在は、マイクロ波化学の領域は実験室レベルの反応から、生産レベルの反応へと対象が広がってきている。

その展開範囲は・食品の乾燥(工業規模)・マイクロ波有機合成(実験室, 工業的規模)・薬品, 溶媒などの乾燥(実験室工業的規模)・表面処理

表1. マイクロ波加熱による液体の温度変化と誘電特性

溶媒	°C / 30 秒	°C / 60 秒	誘電率 ϵ'	誘電損失率 ϵ''	沸点°C
エチレングリコール	134	176	37	49.95	198
エチルアルコール	81	85	24	22.87	78
水	62	104	80	9.9	100
トルエン	20	23	2.4	0.1	111

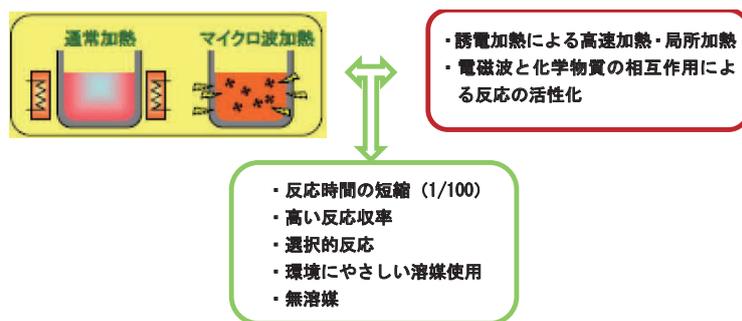


図7. マイクロ波熱触媒反応の特徴

(プラズマ)・無機材料の乾燥, 焼結, 窯業 (工業的規模)・ナノテクノロジー実験室, 工業的規模)・環境, バイオマス, リサイクル等, 広範囲の化学分野に広がっている。

【文献】

- 1) R. Gedye, F. Smith, K. Wastway, A. Humera, L. Baldisera, L. Labergeand, J. Rousell, *Tetrahedron. Lett.*, **27**, 279-282 (1986).
- 2) R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahed. Lett.*, **27**, 4945-4948 (1986).
- 3) 新居敏男, 松村竹子, 岡俊博, *化学と教育* **41**, 278-279.
- 4) T. Mastumura-Inoue, M. Tanabe, T. Minami, T. Ohashi, *Chmem. Lett.*, 1994, 2443-2446.
- 5) 柳田祥三, 松村竹子, “化学を変えるマイクロ波熱触媒” *化学同人* (2004).
- 6) 松村竹子, 藤井知, 福岡隆夫, 栗原英紀, 矢島龍彦, *ケミカルエンジニアリング*, **51**, 590, (2006).
- 7) 松村竹子, 間山暢郎, 小野英世, 藤井知, 福岡隆夫, *海洋化学研究* **21**, No. 1, 3-9.
- 8) S. Yanagida, T. Kida, T. Matsumura, IMPI (International Microwave Power Institute) **49**, 2015.
- 9) 熊谷仁, *日本食品工学会誌*, **9**, 123-134, 2008.

マイクロ波化学を楽しもう！ 第二章 ——マイクロ波加熱による反応さまざま——

松村 竹子*

前節でマイクロ波化学の基本は電磁波の作用によることを述べた。この節では、日常の生活での様々なマイクロ波化学現象について具体的な例をあげてみる。

前節で説明した、物質によるマイクロ波吸収の差を利用した実例を説明しよう！

ドライアイスとマイクロ波

例えば、CO₂分子はマイクロ波を透過するので、固体のドライアイスは短時間（1分程度）電子レンジの中に入れても、その形状は変わらず、重量変化も示さない。

ドライアイスを利用した Ru(II) 錯体の迅速合成！

このことを利用すると、電子レンジ中で還流ができる。筆者は、化学的に不活性で合成の際に長時間を要する白金族元素（Ru, Pd, Pt, Os, Ir）の錯体をマイクロ波で合成している。通常の還流合成に比べて著しく短時間に高収率で合成できる。

通常はマイクロ波反応装置で行うが、Ru(II) 錯体の還流合成をドライアイスの助けで電子レンジの中にビーカーを置いて合成することができる。

電子レンジ中での安全のため、大小2つのビーカーを用意し、小ビーカーに RuCl₃・3H₂O と配位子ビピリジン (bipyridine) を入れる。溶媒としては誘電損率が高いエチレングリコールを用いる。ビーカーを時計皿で蓋をする。外側のビーカーの時計皿の上にドライアイスをして、電子レンジのスイッチを入れる。中側の小さいビーカー中では還流が起こり、次第に赤い Ru(bpy)₃²⁺ が生じ

てくる。電子レンジでの照射時間は短くてよい。（この実験は、理科の実験の指導者と一緒におこなうのがよい！）

ドライアイス中でマイクロ波有機合成

有機化合物のマイクロ波合成で、徳島大学名誉教授の津嘉山先生はこのドライアイス法を用いて数々の有機合成物の合成法を開発、徳島産のスダチの皮からスダチチンというサプリの原料をマイクロ波抽出で大量抽出に導いた実績がある¹⁾。この方法ではマイクロ波照射時間を短くし、低温下で行うのがこつである。この後、マイクロ波抽出機は徳島工業技術研究所や高知県工業技術研究所で研究され、大型装置として市販されるまでになっている。

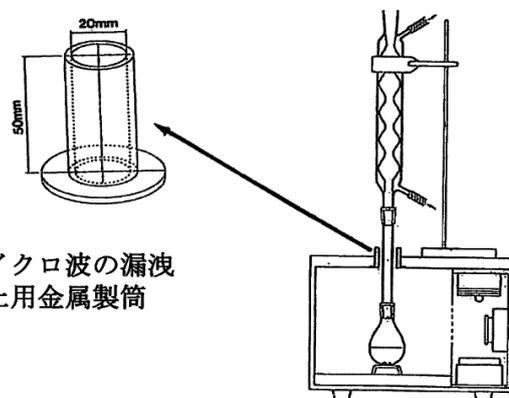


図1. 還流管付き電子レンジ

溶液反応を電子レンジ中で行うには色々工夫がある。安全面からは図1に示すような煙突状の管をつけて還流しながら反応を行わせる²⁾。

*ミネラルバライトラボ取締役

氷の中で水が沸騰！

水と同じ成分ながら氷もまたマイクロ波に対して透明であるため、氷の中で水が沸騰するという珍現象が起こる。この現象を利用して医薬品の精製などが行われている。



図2. 氷の塊中で水が蒸発する様子
写真は氷の塊中で水が蒸発する様子をしたもの。
(<http://www.pueschner.com/>)²⁾ Selective
3D-Microwave Heating of Water within an Ice Cube

金属はマイクロ波を通さない！

金属が電磁波を反射することは電子レンジの実験で、確かめられる。電子レンジの中に2つのガラス容器に同量の水を入れて片方の容器をアルミ箔でくるむ。そして電子レンジのスイッチを入れる。30秒から1分マイクロ波を当てて、容器の中の水の温度を測る。アルミ箔でくるんだ方の水の温度は上がっていない。氷の温度も上がっていない。

<実験> 電子レンジでどれが一番温まりやすいか？

1. コップの中の水
2. コップの中の水
3. アルミホイルで包んだコップの中の水



図3. 電子レンジでどれが一番温まりやすいか？

携帯電話はもうほとんどの人にとって、日常的な道具として使われているが、通信はマイクロ波受信によって行われていることを認識している人は割合少ない。

ある時、携帯電話を探そうといつもの通り、固

定電話から番号に電話を掛けた。

部屋の中にあるはずの電話の着信音がならない！ バスの時間が迫ってくる？ どこだ？ どこだ？ 心当たりを探したが、見つからない！ 机の引き出しをがたがた！「あった！あった！」携帯は引き出しの中に鎮座していた！ 金属製の引き出しは電波をさえぎっていたのだ！ 金属はマイクロ波を通さない！ ちなみに携帯電話の送電周波数は？ 700MHz~2.5GHzの範囲である。

マイクロ波吸収体の活用 (SiC, C)

SiCはマイクロ波吸収がよく800℃までの高温になる。ガラス細工のキルンの内側にはSiCが張られている。キルン内部の温度が800℃まで上がる、いろいろなガラス片を混ぜて、きれいなペンダントが20分ほどで完成する。

同じように銀もマイクロ波を吸収し、昇温すると柔らかくなる。このことを利用して銀細工が楽しめる(銀蠟細工)。



図4. ガラス細工用キルンと装飾ガラス

マイクロ波の吸収がよい例として固体物質の表から見ると、炭素(C)の吸収がよいことが分かる。炭素の π 結合による電子の自由な移動がマイクロ波の吸収をよくしていると考えられる。実際に誘電性が低く、マイクロ波を吸収しない高沸点溶媒中に入れてマイクロ波照射をして、高温にする

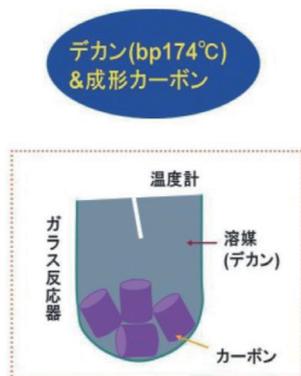


図5 カーボンと一緒にマイクロ波加熱

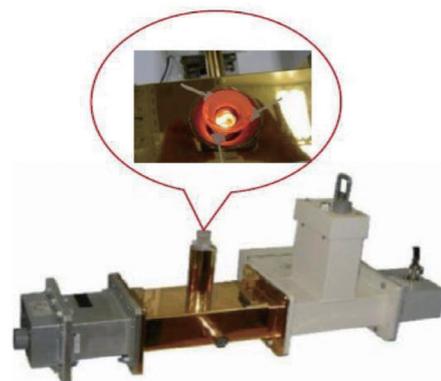
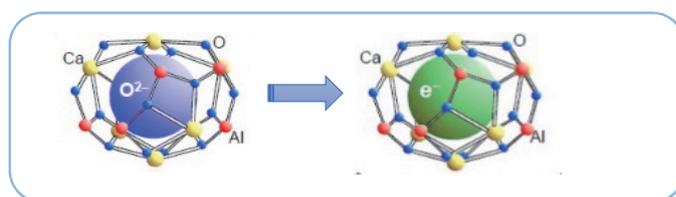
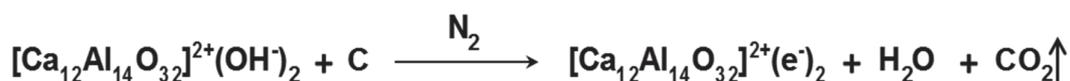


図6. マイクロ波でカーボンを灼熱 2分間で800℃に!



2.45 GHz
170 W
t: 20 min

図7. マイアナイトからエレクトロライトへ

ことができる。図はデカン (bp174℃) に成形したカーボンを入れてマイクロ波を照射した例である。

炭素はまた、高温で還元作用を示す。固体マイクロ波焼成の際に炭素を入れて反応させると還元反応と急速加熱の両方が生じるため効果的である。筆者らは、炭素のマイクロ波吸収による温度上昇と炭素の還元作用を組み合わせ、Electrolyte (固体電解質) の生成を試みた。マイクロ波吸収率が大きい炭素粒子は約800℃で灼熱される。

固体焼結用マイクロ波照射装置を用いて、AlO₃とCaOからなるマイアナイトという固体を粉状にして炭素粒と混ぜ、マイクロ波で加熱する。炭素がマイクロ波を吸収して高温状態になり、加えて炭素の還元力により、電子(e-)がかご状のマイアナイトに取り込まれてエレクトロライト(固体電解質)を生成する。通常の電気炉による加熱では1,300℃という高温で焼成する。炭素の効果で生成温度が500℃下がったことになる。

このような固体における炭素の昇温効果と還元作用は今後もその活用が期待される。更に生成し

たエレクトロライトを水(H₂O)に入れると水素(H₂)が発生するので未来材料としての可能性を有している⁴⁾。

マイクロ波照射でTiコーティング

窒化チタンは硬度が高いため、工具などへのコーティング材料として用いられるほか、金色を呈し審美性が高いため、アバットメントなどの歯科用材料への応用がなされている。

窒化チタンコーティングを行うためには、通常、スパッタリングなどの物理蒸着法、もしくはCVDなどの化学的蒸着法が用いられる。これらの方法では、蒸着を行うために系を一度高真空にする必要があり、蒸着中のプロセス管理も煩雑で、また、これらの方法では、凹凸面に三次元的に一度に均一にコーティングを行うのは困難であった。マイクロ波窒化チタンコーティング法は、これらの難点を解決できる優れた方法である。コーティングを行いたい基材をチタン粉末に埋め込み、大気中・10分程度のマイクロ波処理を行うことで、窒化チタンをコーティングが可能になる⁵⁾。マイ

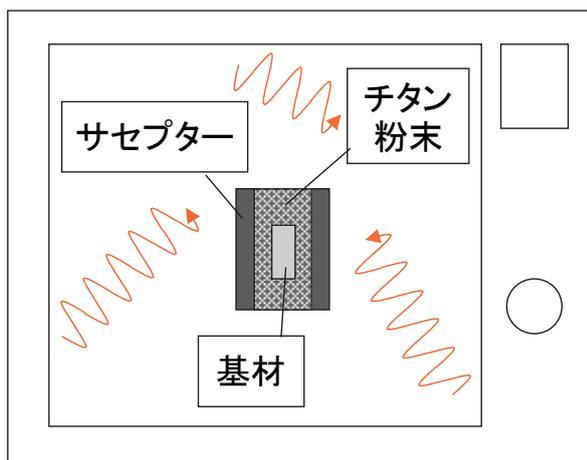


図8. マイクロ波によるチタンコーティング

クロ波照射時間をコントロールすることで、膜厚を制御することができる。

滝沢教授（東北大学）のお話

“当時の学生がチタン粉にマイクロ波を照射していたら「金ピカになる」との報告がありました。（途中略）チタン粉が金ピカになるということは窒化反応が起きていることを意味しています。つまり空気中の窒素を優先的にチタン粉と反応させることができる、すなわち、窒素ボンベが無くて、空気さえあれば窒化反応ができることを意味しているのです！！”

マイクロ波化学の特異性

このようにマイクロ波化学の仕組みは一般的な化学反応とは異なった道筋で進む。

マイクロ波誘電加熱という現象で、物質がマイクロ波電場の下でその誘電特性に変化が生じるため、誘電加熱と呼ばれている。

微視的にみると、物質の誘電性が一部熱に代わるため、誘電損失と呼ばれている。物質の誘電的性質に最初に着目したのは、ろうそくの科学で

有名なファラデー（Faraday）である。

その後マクスウェル（Maxwell）によって、理論的な説明がなされ、物質の誘電性の原理的基礎になっている。数値的な理解は交流電場の理論に基づくため、やや難解である。ここでは電気化学的に親しみのある誘電率の数値で考える。

1837年ファラデーは静電誘導と呼ばれる現象について実験を行っている。ファラデーの電磁波の誘電率の測定法を図に示した。電気分解が示すように、電解質が液体の場合はそこに電流が生じるが、固体では絶縁体になってしまう。しかし、水の表面を電極ではさみ、電地につなぐと電気は流れないものの氷の表面が帯電する。このように一般に絶縁体の表面に静電気が生じる現象を静電誘導という。ファラデーはこの原因を、絶縁体が電気的な分極を起こし、それが連結するためと考え、絶縁体の入口と出口にあたる部分が帯電し、誘電体となる。と考えた。ファラデーは図に示すような実験装置を考え、誘電率を測定した。

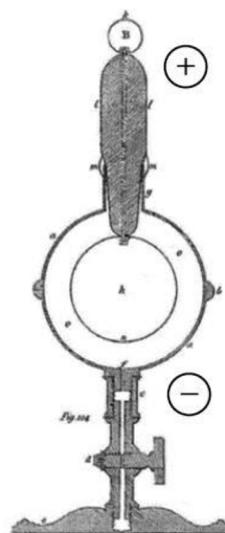


図9. Faraday が誘電測定に用いた装置
上下に+と-の電極があり、球の部分にはじめ空気を入れ、その後測定物質を入れて測定する。

現在では電場は周波数が加変な交流電場であるが、比誘電率の考えは、現在も、真空中の値に対して、求めており、考え方としては一致する。マクスウェルによって電磁誘導は数式化され、現在の電磁気学の基本となっているが、」ファラデー

の考え方は基本として分かりやすい。

はじめ空気を対象とする誘電率が測定され、いろいろな物質の誘電率が測定された。現在では真空中の誘電率に対する物質の誘電率 ϵ' が比誘電率とされている。

物質の誘電性により電磁波の下で熱に変わること誘電損失と呼び、交流の理論から複素誘電率 ϵ'' が誘電損失を表す。マイクロ波加熱で重要な誘電損失 ϵ'' と比誘電率 ϵ' の比を $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ として表す。 $\tan\delta$ はマイクロ波の吸収の程度やマイクロ波による誘電損失の大きさを示す。

マイクロ波電場のもとの誘電損失について、<https://www.microdenshi.co.jp/microwave/> に水の場合を例にした分かり易い説明がなされている。

この章のおわりに！

マイクロ波電場のもとの誘電損失に少し話が難しくなるので、今回はこの辺で終わりにします。マイクロ波化学のいろいろな事象を楽しんでください！

文献

- 1) <http://www.pueschner.com/>
- 2) M. Tsukayama *et al*, *Heterocycles*, 71, 1589 (2007)
- 3) 新居敏男, 松村竹子, 岡俊博, 化学と教育 41, 278 (1993)
- 4) Incorporation of Electrons in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Ceramics by Microwave Synthesis in H_2 production, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, H. Visbal, T. Matsumura, T. Mitani A. Kajiwara, M. Kishi, K. Hirao
- 5) マイクロ波を用いた窒化チタンコーティング法. [アグネ技術センター 金属, 83 (8), (2013), 30-35 滝澤博胤, 福島潤]
- 6) (a) 光と電磁気—ファラデーとマクスウエルが考えたこと, 電場とは何か? 磁場とは何か? 小山慶太著, (b) 物理学を変えた二人の男—ファラデー, マクスウエル, 場の発見 ナンシー・フォーブス (著), ベイジル・メイホン (著) 米沢富美子 (翻訳), 米沢恵美 (翻訳)
- 7) <https://www.microdenshi.co.jp/microwave>

マイクロ波化学を楽しもう！ 第三章 ——電子レンジで楽しむマイクロ波化学反応のいろいろ——

松村 竹子*

前章でマイクロ波化学の基本は電磁波の作用によることを述べた。この章では、日常的に使われている電子レンジで行えるマイクロ波化学反応について具体的な例をあげてみる。

電子レンジでチンする！という表現がよく用いられる。電子レンジの開発時，“チン！”という音で、調理が終わったことを知らせたことが始まりで、この便利な調理器具を世に広めるキャッチフレーズとして，“電子レンジでチン！”が同時に考えられたと云われている。この言葉は、電子レンジでチンすればたちまち料理が出来上がる便利さを一言で表したすごさがあった。しかし、電子レンジ調理のすべてはこの言葉で片付けられてしまったという非科学的な面もある。電子レンジの作用は物質の誘電的性質とマイクロ波の電氣的性質に基づく誘電加熱によっている。

日本学術振興会は毎年“ひらめきときめきサイエンス”事業を主催し、小学生、中学生、高校生に科学研究費の成果を分かり易く伝え、未来の科学者を育てようという趣旨の教育事業を行っている¹⁾。筆者はこの“ひらめきときめきサイエンス事業”に参加し、“電子レンジ de サイエンス！”の活動を通じてマイクロ波化学実験を行ってきた。その実験例を紹介し、電子レンジの中で生じているマイクロ波化学で何が起っているかをひもといてみたい。

1. 電子レンジで草木染

草木染はいろいろな植物中の色素を用いて染色する古くからの染色法で和服等の美しい模様が独特の技術で染め上げられているが、通常は染色に

長時間を要する。マイクロ波照射下で草木染を行うと短時間で染色することが出来る。ここではマイクロ波で行う草木染の実験を紹介する。

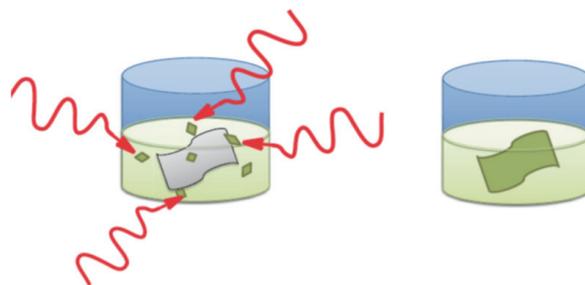
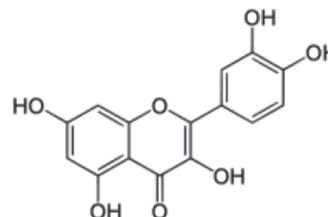


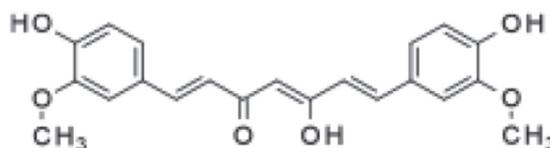
図1. マイクロ波加熱による染色

図2に主な植物色素とその化学成分を示す。

玉ねぎの皮：クエルセチン：金色



ウコン：クルクミン：カレイ粉の色



スオウ：ブラジリン、ブラジレイン：赤

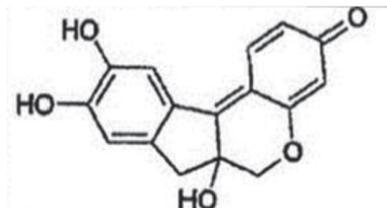


図2. 草木染料の化学成分

*ミネルバライトラボ取締役

草木染の手順



1. ハンカチ1枚にビー玉を中に入れて輪ゴムで止める。

2. 染液につける

3. 電子レンジで約!



4. 染まり具合を確認やけどに注意!

5. 水につけて冷ましてから

6. 水洗いをして広げて完成! 輪ゴムを外す。

図3. 草木染の手順

草木染染料は絹や毛糸等，タンパク質を含む繊維とは相性がよく，染まり易い．図3に示した操作で，美しい色彩の絹のハンカチやマフラーが30分以内で完成する．一方，木綿や化学繊維を染める場合は前処理剤が必要になるが，これらは染色材料店で求めることが出来る．

2. 無溶媒，無触媒マイクロ波合成反応

一般の有機化学反応は溶媒中で反応が行われ，触媒や溶媒を用いる．一方，マイクロ波合成法では無触媒，無溶媒で反応が進行する例が多い²⁾．

生じたフルオレセインをアルカリ性の溶液に入ると美しい緑色の蛍光を発する．(図参照)

フルオレセイン色素は，入浴剤や，眼科での検

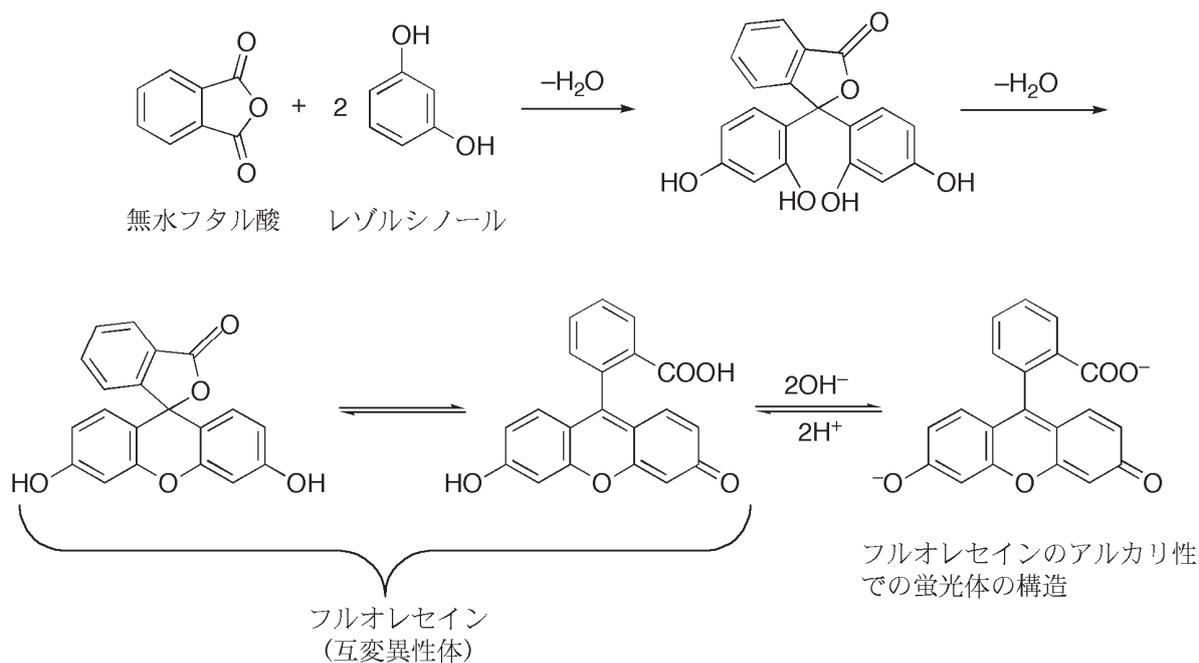


図4. フルオレセインの無触媒，無溶媒マイクロ波合成反応のスキーム



図5. フルオレセインの緑色蛍光発色

査試薬に用いられている。

子供たちの好きなスライムに合成したフルオレセインを入れると緑色蛍光スライムができる。手袋をしてスライムづくりに興じる風景は例年のひらめきときめきサイエンスの人気メニューの一つである。

同じようにフェノールフタレインは中和反応の酸塩基指示薬（変色域 pH 8.3 ~ 10.3, 塩基性側で赤紫色）として有名であるが、フェノールフタレインは無水フタル酸とフェノールから無溶媒合

成が可能である。

実験方法：原料の無水フタル酸粉末とレゾルシノール粉末をビーカーに入れる。マイクロ波加熱を行うと両方の試薬が溶融し茶色の溶融物フルオレセインが生じる。

この溶融物をアルカリ溶液に入れる（硼砂水溶液）と緑色の発光を示す。ポリビニールアルコールを入れると緑色に光るスライムが出来上がる。

3. 電子レンジで調理を楽しく！ 30分でピザ作り — 最速 35分でパン作り 村上祥子氏

さすが電子レンジ 7章から³⁾ —

・パン（ピザ）生地はなぜ膨らむ？ 小麦粉に水分を入れて温めると小麦粉に含まれる酵素が小麦粉のでんぷんをブドウ糖と果糖に分解する。そこにイーストが加わるとブドウ糖をさらに分解して炭酸ガスを発生させる。その炭酸ガスが、小麦粉のタンパク質と水分が結合して作り出す「グルテン組織」を膨らませ、ふっくらとしたパンを作り出す。マイクロ波の迅速加熱で、発酵速度が速く

光るスライムをつくらう！

無水フタル酸(A) と レゾルシノール(B)という薬品を混ぜて電子レンジにかけると化学反応が起こって温度が200°Cくらいまで上がり、褐色のねばっとした液になる。

電子レンジの中の様子

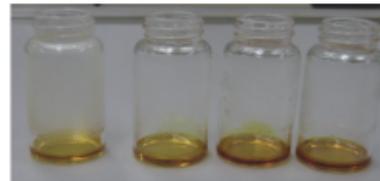
AとBを混ぜた瓶



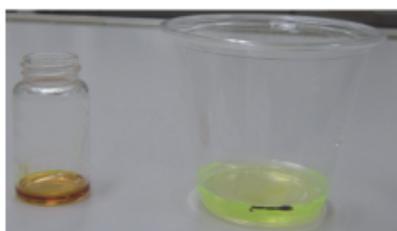
加熱前



MW照射3分



照射6分後 完成



硼砂溶液に入れる、硼砂液はアルカリ性(リトマスで検査)
⇨ 蛍光発光



ポリビニールアルコールを入れる 光るスライムの完成



図6. フルオレセインの無溶媒合成と光るスライム作成

なり、通常は2時間以上かかるイースト発酵過程が30分に短縮される。

〈調理科学実験 ピザつくりの手順〉

- ① 牛乳 85 ml, バター 8 g をボールに入れ、電子レンジ（強, 500 w）で 30 秒加熱。
- ② ドライイースト 3 g を①に入れ、よくかき混ぜる。砂糖（大さじ 1）、塩（小さじ 1/5）を加える。

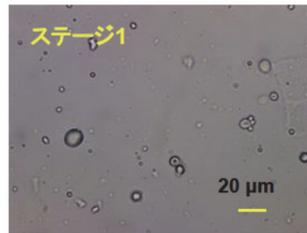
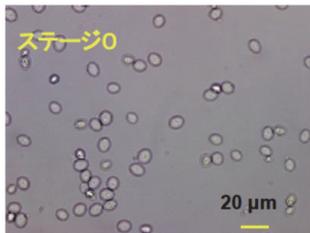
- ③ 強力粉 100 g の 1/3 量を②に加える。
- ④ 残りの強力粉をすべて加え、箸で混ぜ合わせで持ち上げて、ひとかたまりになれば OK。
- ⑤ ④に軽くふたを乗せ、電子レンジ（弱 150～200 w）で 40 秒。
- ⑥ 生地を休ませる。水で濡らしたキッチンペーパーで、軽くフタをし、温かい場所に約 10～15 分置く。生地が 2 倍に膨らんだら発酵終了。さあトッピングをしてピザを作りましょう。しっかりガス抜きをしたら、ピザのトッピングをして、電子レンジ用加熱皿で 2 分間加熱するとほかほかのピザの出来上がり！



図 7. スピーディーなピザつくり

ステージ 0: 酵母を添加
酵母のサイズは 5-7 μ m

生酵母



1: プレ発酵
分裂中の出芽状態が観察されている

2: 発酵中
多くの酵母が観察
大きく形がいびつな物は小麦粉



3: 本発酵中
多くの酵母が観察
膨れてパンが
大きく形がいびつな物は小麦粉



4: 発酵後期
膨れてパンができ上がっている
多くの酵母, 大きく形がいびつな物は小麦粉



図 8. 電子レンジ加熱によるパン酵母の発酵—顕微鏡観察—

小麦粉に含まれるタンパク質

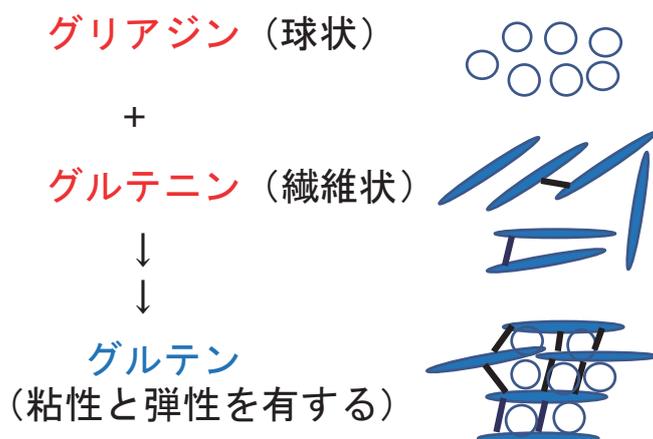


図9. パン生地中のグルテン組織の形成
—日本の伝統 発酵の科学, 中島春紫著, 講談社 (2018)⁴⁾ を改変—

パン酵母による発酵は、分子論的には、小麦粉に含まれるわずかの糖분을分解してアルコールと二酸化炭素を与える酵素反応であると捉えることができる。発生した二酸化炭素はグルテン組織の小部屋ユニットに閉じ込められ生地が膨張する。外部より糖분을加えると、膨張はさらに大きくなる。発酵の温度は、パン酵母の至適活性と関わる鍵となるファクターである。

次の工程において、上述のピザ生地の製法と同様に、パン生地をたたいて発生した二酸化炭素を排除する。ミクロな観点からは、この間に二酸化炭素の一部はグルテン組織に取り込まれ、パンがふっくらと焼き上がるための基礎組織が構築される、と捉えることができる。ガス抜きの後、パン生地をしばらく寝かせることによって、発酵をさらに進める。寝かせた後、生地を目的とする大きさ・形に切り分けて成形し焼成すると、ふっくらと焼きあがったパンができあがる。

パン生地の焼成工程で、パンに特有の香りや味が生じる。これらは発酵の副産物として有機酸やエステルが生じることによる。他方、発酵で生じたアルコールと二酸化炭素は焼成の間に生地の外部に放出される。

パン酵母に及ぼすマイクロ波の効果を、発酵の速度に及ぼす効果の観点からとともに、パンの香

りや味の成分をキーワードとして調べることも興味ぶかい。

4. 電子レンジ内での放電（マイクロ波プラズマ現象）

電子レンジの中にシャープペンシルの芯を入れると先端部で発火現象がみられる。冷凍したニンジン角の角ばった部分で同じような経験をすることもある。この現象はマイクロ波による先端放電現象で、電子レンジ内にとがった金属等を入れるのは危険で、触媒に使う金属粉末がガラスへの付着し、破損や、発火の現象を引き起こすことが初期のマイクロ波反応の報告にある⁵⁾。電子レンジ内に置かれた減圧したガラス管中での発光現象は、封管内の希薄な気体によって、プラズマ発光が生じたため、マイクロ波プラズマと呼ばれる現象で、電子レンジ内を飛び交うマイクロ波の作用が可視化された例で、子供たちはマイクロ波の不思議に惹きつけられる。

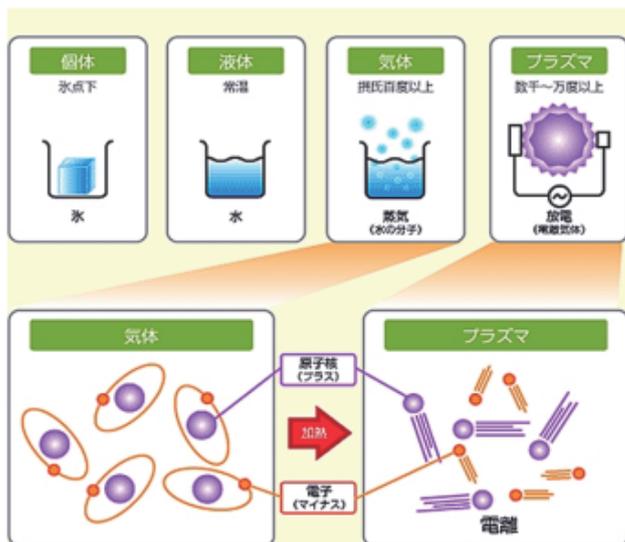
プラズマの原理⁶⁾ —いろいろなプラズマ現象—

電子レンジの中はマイクロ波で満たされており、そのエネルギーが気体をプラズマと呼ばれる状態に変化させ、プラズマが光って見える。

原子は、陽子と電子でできており、エネルギー

電子レンジでプラズマを観察しよう

- ・物質は温度が高くなると、
固体→液体→気体と状態を変えます
- ・さらに温度が上がると
「プラズマ」という電離気体になります



身近なプラズマ



プラズマの中の電子は
高いエネルギー状態にあるため
ちょっと刺激を受けると発光します

電子レンジの中のオーロラ



図 10. プラズマの原理と身近なプラズマ

が低い(小さい)場合は陽子のまわりに電子が回っている状態にある。エネルギーが高く(大きく)なるにつれて、物質の状態は固体→液体→気体と変化する。マイクロ波を照射すると気体の状態に、さらにエネルギーを与えるために、原子・分子から、電子が飛び出し、陽子(プラスイオン)と電子に分かれる。このような状態をプラズマと呼び、固体、液体、気体に続く第4の物体ともいわれている。さらに、このとき、鮮やかな光も発せられる(プラズマ発光)⁵⁾。

5. 電子レンジで行う実験に関する注意

身近な電子レンジで見られる、(実験できる)マイクロ波化学反応例を紹介したが、電子レンジの本来の目的は迅速調理であることに注意していただきたい。これらの実験は、原理をよく理解した科学者の指導の下で行うのが望ましい。

実験を行うときは電子レンジの中に 300 ml 程

度のビーカーに水を入れておくことが、安全面から推奨される。使いやすく安価な実験用のマイクロ波装置の開発が望まれる。

6. マイクロ波化学と社会

化学製品の設計段階から廃棄されるまでの全ライフサイクルにわたって、ヒトや生態系への悪影響を最小限にしながら経済的・効率的にものを作ろうという活動の指針として1994年に「グリーンケミストリー12ヶ条」が提唱された。

筆者らはマイクロ波化学の特徴とグリーンケミストリー12ヶ条を2本の樹木として比べて考えた⁷⁾(図参照)。図11から、マイクロ波化学樹はグリーンケミストリー樹と共通点があり、環境にやさしい化学技術であることが分かる。次号では、電磁波としてのマイクロ波の作用と、環境にやさしい化学プロセスへの適用例について述べる。

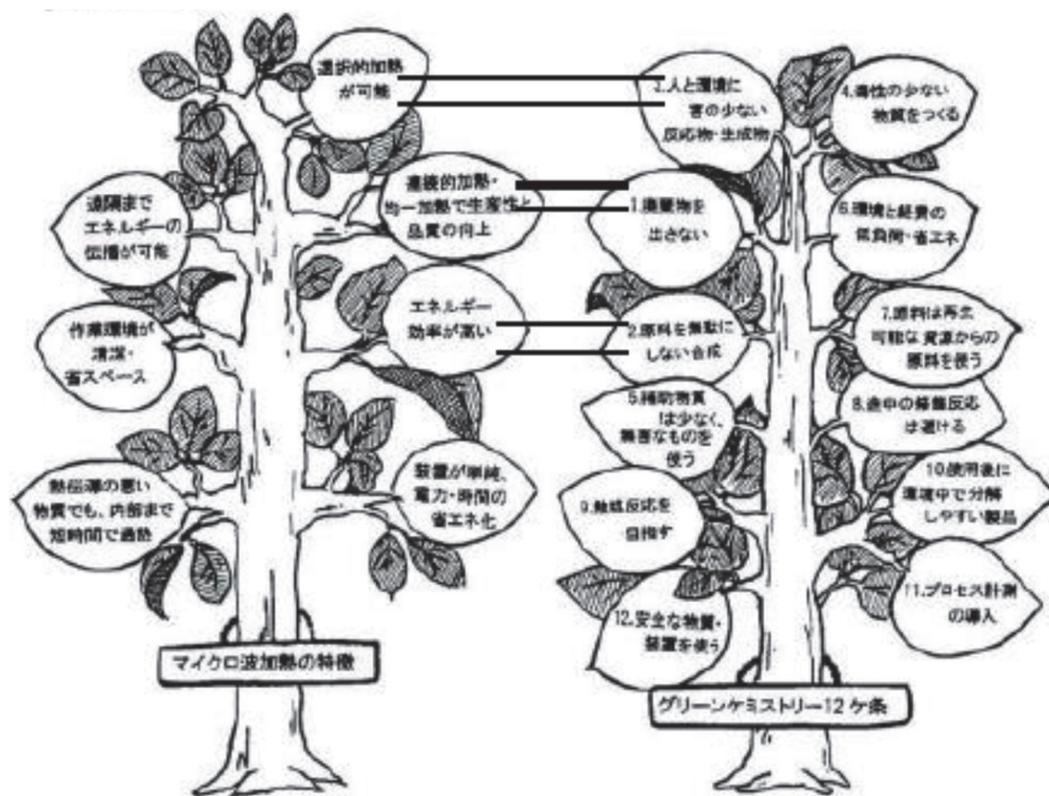


図 11. マイクロ波化学とグリーンケミストリー

謝辞：この章では日常的に使われている電子レンジを用いて、マイクロ波化学の理解を深める実験を紹介した。2012年から行った石巻青少年化学の祭典での展示実験⁵⁾、日本学術振興会の主催による“ひらめきときめきサイエンス”（2016年～2019年）で実施した実験内容に基づいている。実験には多くの講師の方、ボランティアの方々に協力いただいた。ご指導、共同実験等に謝意を表します。

文献：

1) <https://www.jsps.go.jp/hirameki/>
 2) ベーシック機器分析化学，第8版第Ⅱ部マイクロ波を用いた機器分析，p.140-142，化学

同人

3) 村上祥子他，さすが電子レンジ！料理大全集（講談社），7章最速35分でできるパン作り
 4) 日本の伝統：発酵の科学，中島春紫著，講談社
 5) 化学を変えるマイクロ波熱触媒 p.15, 化学同人
 6) <https://www.power@academy.jp/human/university/vol03/vol00100.html>
 7) 化学を変えるマイクロ波熱触媒 p.49, 化学同人
 8) 日本電磁波エネルギー応用学会機関紙1巻（2015）1号 p.6-12

マイクロ波化学を楽しもう！ 第四章 ——マイクロ波加熱の仕組みの理解——

松村竹子*・増田嘉孝**

—マイクロ波で物質が加熱される原理—

これまで、マイクロ波の下で物質が加熱される事の実例を見てきたが、これらは物質が有する誘電特性によるものである。第1章で電磁波の種類や性質について図表で示したが、電磁波の種類により、物質は様々な変化を示す。例えば、化学者に最も身近な電磁波の作用とその効果は光によるもので、遠赤外、赤外、可視光、紫外光などの領域の電磁波で、これらの電磁波の下では、発熱（赤外線ストーブ）、発光（リン光、蛍光など化学物質が発する美しい光）、紫外線による日焼けなどは日常でよく見られる現象である。

マイクロ波はこれらの光領域より長い波長域の電磁波で、日常的には、携帯電話などの通信技術に主として用いられ、現在は5G通信（第5世代）として話題を集めている。

一方、マイクロ波加熱は電子レンジの発明（1945年）以来、家庭での調理に広く使われ、産業用加熱装置としての普及も進められている。こ

れらの装置で使用する電波はISMバンド（Industry, Science, Medicine：産業科学医療用の周波数の意味）として規定されており総務省への届け出が必要である¹⁾。

マイクロ波加熱の原理—物質の誘電特性—

この節では、交流電磁波としてのマイクロ波が物質固有の性質から熱を引き出す原理について述べてみたい。マイクロ波加熱は交流電場での抵抗として表すとその理解がしやすい。交流電場の下で、物質の誘電特性に応じて電流が熱に代わると考える。第1章で示した図をここでもう一度取り上げてみる²⁾。（図1）

マイクロ波で物質が発熱する現象は、物質の誘電的性質（誘電特性）による。誘電特性を示すパラメータとして、比誘電率（ ϵ' ）、誘電損率（ ϵ'' ）、電導度（ σ ）がある。

比誘電率： ϵ' 物質はそれぞれ固有の比誘電率を有し、この値は外部から電場を与えたとき、物質の

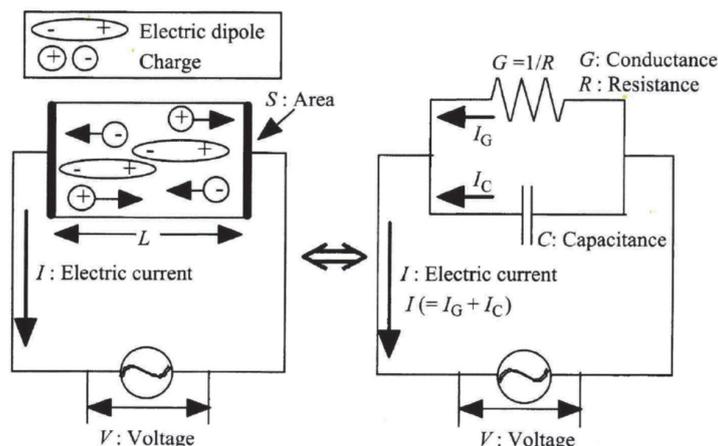


図1. イオンや双極子に電圧が付加されたモデル（左）と交流電気回路（右）の比較²⁾

*ミネラルライトラボ取締役

**ミネラルライトラボ研究員

誘電分極の仕方によって定まる。通常は真空の誘電率($8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$)に対する比率を**比誘電率**： ϵ' で示す。

誘電損率： ϵ'' 誘電体に交流電場をかけたとき、分極が周波数に追従できなくなりその遅れ分が熱エネルギーとして失われる。その量を**誘電損率** ϵ'' という。この誘電損率がマイクロ波加熱の重要なパラメータである。

誘電正接： ϵ''/ϵ' は誘電正接と呼ばれ、 $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ で示す。

電導度： σ 、イオン性の物質が電場の中に置かれた時、イオンの電荷により流れる電気量を σ として示す。

磁性物質の誘電パラメーター：磁性物質が交流電場の中に置かれたとき、同様な関係が導かれる。

比透磁率： μ' 、**透磁損率**： μ'' 、 $\tan\delta_m = \mu''/\mu'$
物質の電磁誘導現象は**Debye**によって、限界式 $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ (1)が定義され³⁾、**Cole-Cole**兄弟によって、複素平面上に ϵ' 、 ϵ'' の関係が図示された³⁾。

図2に示すように分子状態物質の**Cole-Cole**プロットは半円形上の曲線を示す。この図で、横軸は ϵ' (**比誘電率**)、縦軸は**誘電損率**(ϵ'')を示している。頂点は緩和時間の逆数を示す。分子や非イオン性物質は図2(A)のような半円を示すが、イオン性の溶液では、図2(B)右図のように低周波数領域で、イオンによる直線性を示す。

誘電特性の実際の測定：誘電測定は液体、固体など、物質の状態によって実験法が異なり、複雑である。

ここではマイクロ波加熱で反応促進が著しい錯体合成反応系についての誘電測定実験に基づいて説明する。図3に示すように、ネットワークアナライザーを用いて、電極(プローブ)で誘電測定した。図3の左の図の測定セルを用いて、右図のネットワークアナライザーで周波数(f)を100MHzから20GHzの範囲で変化させ、その時の ϵ' 、 ϵ'' を各温度で読み取る。例えば、著者らはIr(III)、Ru(II)錯体のマイクロ波迅速合成^{4,5)}

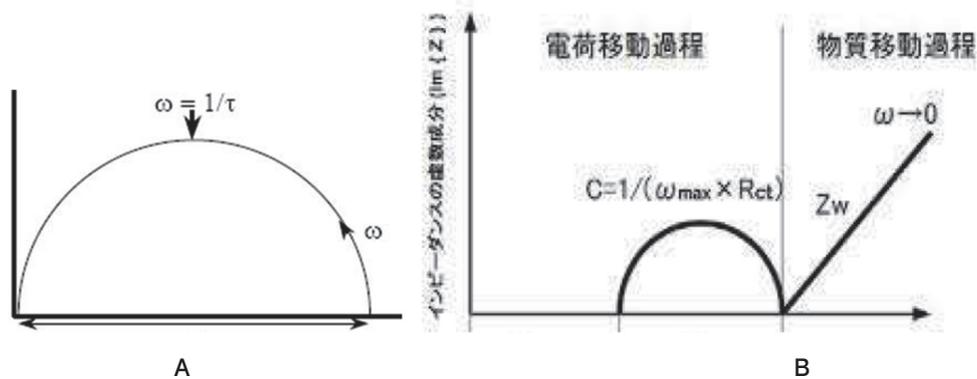


図2. 分子状物質 (A) とイオン性物質 (B) の Cole-Cole プロット

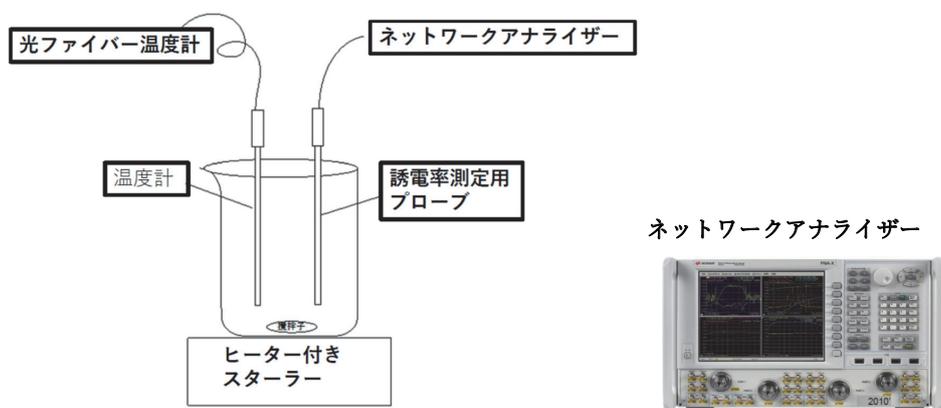


図3. 誘電測定用実験装置とネットワークアナライザー

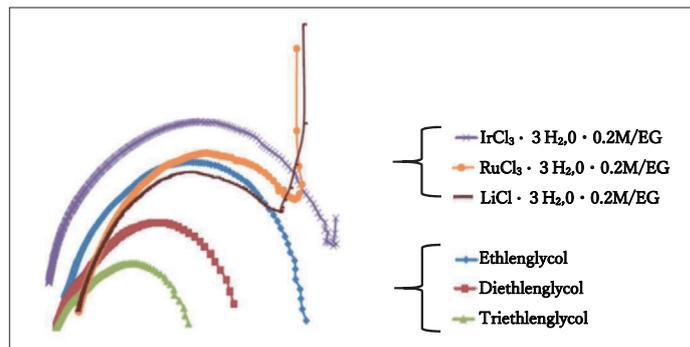


図4. 各種金属イオン溶液, 溶媒の Cole-Cole Plots (100MHz ~ 20GHz, 35°C)

に用いられた $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, および LiCl (参考) と合成用溶媒のエチレングリコール, ジエチレングリコール, トリエチレングリコールについて ϵ' および ϵ'' の測定を行った. 図4に示すように, 3種類の溶媒は図2Aのタイプの Cole-Cole plots (半円状) を示すが, 金属イオンを含むエチレングリコール溶液は図2Bのタイプの Cole-Cole plots を示し, 導電率 σ に寄与が観測された. また, Cole-Cole Plots の半径は溶媒のみの値に比べて大きく $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{LiCl}$ であった.

溶液の誘電パラメーターとマイクロ波加熱のエネルギー P との関係

$$P = 1/2 \sigma |E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu'' |H|^2 \quad (1)$$

という関係が図5に示されている. (P: 単位時間, 単位体積当たりのエネルギー)

磁気的特性を有さない化学物質については誘電加熱が電導度 σ と誘電損率 ϵ'' の関数で表される. 単位電圧 E に対する P が (2) 式から求められる.

$$P = 1/2 \cdot \sigma |E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon'' |E|^2 \quad (2)$$

実際の反応について, P の値として示されている例は少ない. P は ϵ'' 誘電損率の関数であるから, 誘電損率 ϵ'' がマイクロ波加熱の指標となる. 電導度 σ と誘電損率 ϵ'' の関係は, Debye の限界式から誘導できる. 結果として, 誘電損率 ϵ'' は次式のように求められる.

$$\begin{aligned} \epsilon'' &= C + \sigma \cdot (1/2 \pi \epsilon_0) (1/f) \\ &= C + C' \sigma (1/f) \end{aligned} \quad (3)$$

(3) 式から, 誘電損率 ϵ'' がイオン性物質の電

導度 σ の関数であり, マイクロ波加熱の重要な要素であることが分かる.

σ は実験的に, ϵ'' とマイクロ波の周波数 $1/f$ の直線関係の勾配から求めることができる.

これらのことから, 誘電損率 ϵ'' がマイクロ波による誘電加熱のエネルギー的要素として重要であること分かる. エチレングリコールはマイクロ波加熱でよく用いられる溶媒であるが, エチレングリコールの誘電損率 ϵ'' とマイクロ波照射下の温度上昇率を図6に示した⁷⁾. ϵ'' の増加とともに温度上昇率が増加している.

まとめ

マイクロ波加熱の基本的な誘電特性について説明してきた. 次ページの表1に種々の溶媒の誘電特性を示す. エチレングリコール, アルコール類がマイクロ波加熱に有効な溶媒であることが分かる. 水の ϵ'' はこれらに比べてやや小さいが, 調理の際には水の誘電特性を利用して, 迅速な調理, 電子レンジでチン! が広く行われている理由が理解できる. 一般の有機化学反応でよく使われるトルエンなど非極性の溶媒は, マイクロ波加熱での迅速加熱はできないので, 加圧等の工夫が必要である.

謝辞

この研究は京都大学生存圏研究所全国共同利用 ADAM の研究で行った. 測定機器の提供と誘電特性に関する指導に謝意を表します.

マイクロ波と物質の相互作用 誘電加熱

次に示す式で誘電加熱が示される。

電場のエネルギー (|E|, |H|) が誘電損失により熱エネルギー P に変わる。

→誘電加熱→自己発熱 (ミクロスケール)

$$P = 1/2 \cdot \sigma \cdot |E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon_r'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu_r'' |H|^2$$

イオン性物質

極性物質

磁性物質

溶液中の反応では
2つの特性が支配的

σ, ϵ_r'' の測定を行い
マイクロ波の加熱効果を
検証した

P [W/m³] : 単位体積当たりの発熱量
 $|E|$ [V/m] : 電場 $|H|$ [A/m] : 磁場
 f [1/sec] : 周波数 σ [S/m] : 電導度
 ϵ_0 [F/m] ; 真空の誘電率 ϵ_r'' : 誘電損失率
 μ_0 [H/m] : 真空の透磁率 μ_r'' : 透磁損失率

図5. マイクロ波加熱による発熱 (誘電加熱) の公式

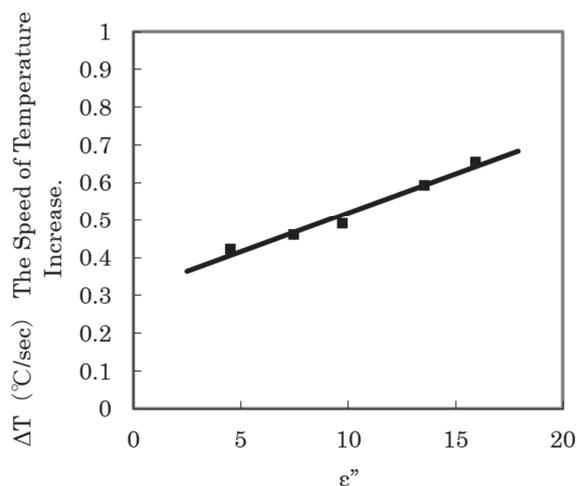


図6. エチレングリコールの誘電損失率とマイクロ波加熱による温度上昇率

表1. 溶媒の誘電特性 (誘電率 ϵ' , 誘電損失率 ϵ'' , $\tan\delta$) (2.45GHz, 25°C)

溶媒	誘電率 ϵ'	誘電損失率 ϵ''	* $\tan\delta$
グリセリン	43	27.99	0.65
エチレングリコール	37	49.95	1.35
エチルアルコール	24	22.87	0.95
メチルアルコール	33	21.44	0.64
1-プロピルアルコール	20	15.22	0.76
水	80	9.9	0.12
ジメチルホルムアミド	37	6.07	0.16
ジクロロメタン	9.1	0.38	0.04
テトラヒドロフラン	7.4	0.35	0.04
トルエン	2.4	0.1	0.04

$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ * 著者計算値

文献

- 1) <https://www.soumu.go.jp/soutsu/kinki/dempa/kousuharyou/index.html#n2>
- 2) 熊谷仁, 日本食品工業会誌, 9. 123-134, 2008
- 3) Debye Peter "Zur Theorie der spezifischen Wärmen" (German). *Annalen der Physik* (Leipzig) 344 (14): 789-839.
- 4) Cole, K.S.; Cole, R.H. (1941). "Dispersion and Absorption in Dielectrics-I Alternating Current Characteristics". *J.Chem. Phys.* **9** (4): 341-352.
- 5) T. Matsumura-Inoue, T. Tanabe, T. Minami, T. Ohashi, Chem. Lett., 2443 (1994)
- 6) N. Yoshikawa, Y. Masuda, T. Matsumura-Inoue, Chem. Lett., 2000, 1206-1209 (2004)
- 7) T. Matsumura, Y. Masuda, K. Ymashita, T. Watanabe, T. Mitani, M. Kishihara, et. al., *Ampere* 2017
- 8) B. I. Hayes, "Microwave Synthesis, Chemistry at the Speed of Light", CEM. PUBLISHING (2002) P. 33
- 9) .C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead and D. M. P. Mingos, Chem. Soc. Rev., 27, 213, 1998

マイクロ波化学を楽しもう！ 第五章

——電氣的加熱現象，マイクロ波誘電加熱と物質の電子状態——

岸原 充佳*・松村 竹子**

四章ではマイクロ波による加熱の仕組みについて、溶液を中心にマイクロ波の誘電加熱の重要なパラメータについて、測定法やその数値の意味について述べてきましたが、この章ではまず、電氣的な物質の加熱についてその基本的な仕組みを考えてみましょう。

1. 電気による現象¹⁾

現代社会では、電気は非常に身近で広く利用されています。一度立ち返って、電気によって生じる様々な現象を押さえておきましょう。

1.1. 正電気と負電気に働く電気力

世の中に正（プラス）と負（マイナス）の電気があるということは、恐らく皆さんが知っていることでしょう。ではなぜ、正と負の電気があるのかという話になると、量子論や素粒子論の話になって来ますので、ここでは述べません。

正電気と負電気の間には、図1に示すように引き合う力（電気力）が働きます。同じ正電気同士や負電気同士の場合は、互いに反発する斥力が生じます。この電気力の性質はクーロンにより定量的に調べられ、距離の2乗に反比例することやプラスとマイナス電荷の積に比例することが分かりました。今日では、クーロンの法則として知られています。距離の2乗に反比例して電気力は弱まりますが、ある場所で正電気（や負電気）を移動させれば、それに応じて宇宙の端まで電気力の変化が及ぶことになります。（ただし、瞬時に及ぶのではなく、場の変化が伝わる速さ（光速）の時間が必

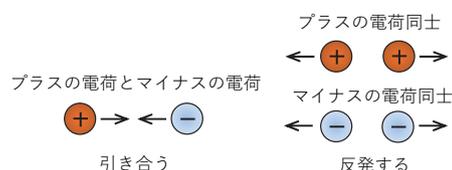


図1. 電気力

要です。) 例えば、アンテナの中で電荷が上に動けば、遠く離れたアンテナでも電荷が動くということになり、通信等にも利用できるという話になります。

1.2. 電流が作る磁気力（磁場）

正電荷の移動は電流を意味します。実際の電気回路ではマイナス電荷の電子が移動することで電流が生じるため、電流の向きと電子の移動は逆になっています。

さて、導線に電流を流すと磁気力が発生することは、小学校の理科で電磁石の実験を通して習ったことでしょう。電流の流れている導線の周りには、図2のように右回りに磁場が発生し、近くに置いた磁石には磁気力が働きます。このことは、エルステッドの実験によって確かめられました。磁場は閉曲線になっているのが特徴です。生じる磁場の強さは電流と関係します。これはビオ・サバールの法則やアンペールの法則で説明することができます。スピーカーで音が鳴るのも、電流が作る磁気力のお陰です。

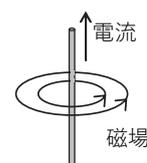


図2. 電流が作る磁場

*岡山県立大学准教授

** (有) ミネルバライトラボ

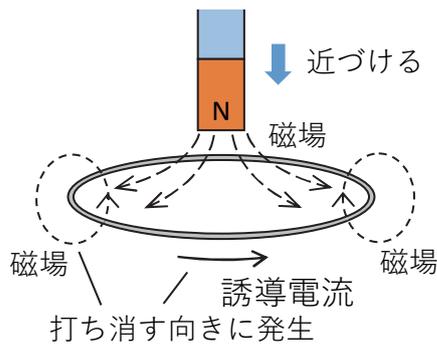


図3. 電磁誘導の説明

1.3. 電磁誘導

電流が磁場を生み出すなら、反対に磁場から電流は生じないだろうか？多くの人たちがこの疑問に取り組むも、どれも成功しませんでした。その中でファラデーは、電磁石のスイッチを入れた瞬間に電流計の針が動くことに気づきました。

図3に示すように、ループ状の導線に磁石を近づけると、その磁場の変化を打ち消すように誘導電流が生じます。ファラデーの誘導法則では、磁束（透磁率×磁場×面積）の変化で誘導起電力が発生すると説明されます。

この電磁誘導の発見により世界が変わったと言っているでしょう。発電機で電気が作れるようになったことは勿論、マイクなどもこの現象を利用しています。電子マネーなど非接触ICカードへの電源供給も電磁誘導で行われています。

2. 電気による加熱

2.1. 抵抗加熱

図4に示すような電気抵抗 R を持った導線に電流 I を流すと、電流の2乗と抵抗に比例したジュール熱が発生します。これはジュールの法則として知られています。

$$Q = I^2 R t \quad (1)$$

t は電流が流れる時間です。電気ストーブや電熱器による加熱は、この原理を利用しています。抵抗体に電流を流すと、電子が抵抗体を構成する原

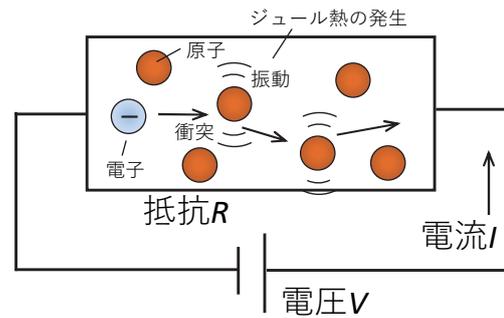


図4. 抵抗加熱の説明

子に衝突しながら移動することになり、衝突を受けた原子が振動することでジュール熱が発生します。抵抗加熱 (resistance heating) は、この熱により加熱が行われます。

2.2. 誘導加熱

コイルに電流を流すと磁場が発生して電磁石になります。このとき、図5のようにコイルの中に金属を置くと、磁場の変化をさまたげようとする方向に渦電流が流れます。渦のように輪を描いた形で電流が流れるため、渦電流と呼ばれています。電池などの直流電源を接続した場合には、磁場が一定になれば渦電流は消えます。いま、交流電源でコイルに電流を流すと、向きが交互に変わりながら磁場が発生します。すなわち、向きが交互に変わりながら渦電流が発生し続けます。

抵抗成分を持った金属に渦電流が流れると、抵抗加熱と同じ原理で電流の2乗と抵抗に比例したジュール熱が発生します。誘導加熱 (induction heating) は、この熱により加熱が行われます。IH 調理器などは、この原理を利用しています。

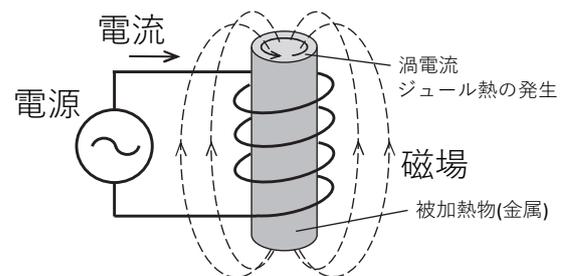


図5. 誘導加熱の説明

2.3. 誘電加熱, マイクロ波加熱

水 H_2O や塩化水素 HCl などの分子は, 分子を構成する原子や電子の正負電荷の中心が一致していないため, 有極性分子と呼ばれています. このような物質は, 図6に示すように正電荷と負電荷が極めて短い距離を隔てて置かれた状態になっており, 電気双極子を作り出しています.

水などのように各々が拘束されていない分子は, 図7のように無電場の状態ではそれぞれの電気双極子がばらばらの向きを向いています. ここにマイクロ波などの高周波電場を加えると, 電気双極子は電場から力を受けて電場の向きに揃おうとします.

各双極子が何の抵抗も受けずに向きを反転できればよいのですが, 通常は周囲の分子との間で摩擦が生じて分子に振動を起こします. このときの摩擦によるエネルギーが熱となります. 電場の変化に対して, どの程度追従に遅れが生じるかが損失(熱)の度合いに関係します. 誘電加熱(dielectric heating)やマイクロ波加熱(microwave heating)は, この熱により加熱が行われます.

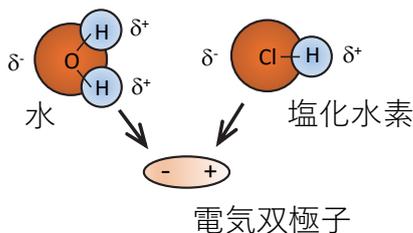


図6. 有極性分子と電気双極子

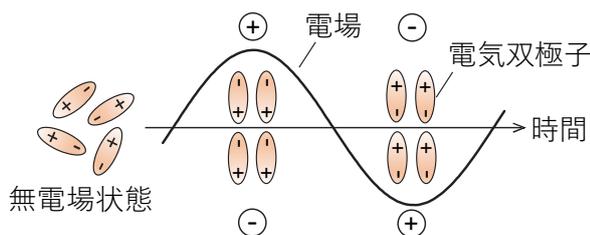


図7. 誘電加熱の説明

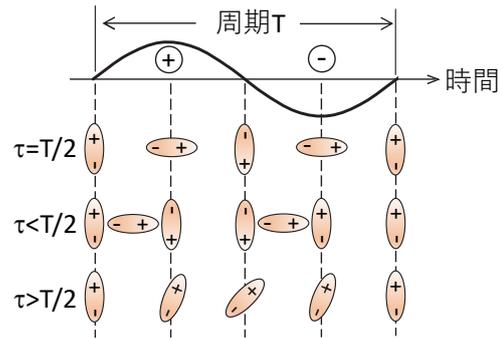


図8. 分極と誘電緩和時間の説明

2.4. 分極と誘電緩和時間

水などの有極性分子は, 電場が加えられると電気双極子の向きが加えられた電場の方向に揃おうとすると説明しました. また, 電場を切ったときにはランダムな状態へと戻っていきませんが, このとき電気双極子は, 電場の変化に遅れを伴って追従して新しい向きに落ち着きます. これに要する時間は分子によって違う値を持ち, 誘電緩和時間と呼ばれます.

いま, 図8のように, 周期 T で変動する電場中に緩和時間 τ の有極性分子が置かれたとします. $\tau = T/2$ の場合は, 電場の振動周期と緩和時間が一致した状態で, 分子は常に摩擦して誘電損(熱)を発生させます. $\tau < T/2$ の場合は, 電気双極子の向きはすぐに変化してしまうため, 摩擦の生じる時間も減り誘電損は小さくなります. また, $\tau > T/2$ の場合には, 電場の変化に追従できず, ほとんど動きません. そのため発熱も小さくなります.

2.5. 固体のマイクロ波加熱

マイクロ波による加熱は水や有機物, 溶液のような液体だけでなく, 固体物質でも生じます. 固体のマイクロ波加熱について考えてみます.

固体物質のマイクロ波加熱について, 四章で述べた誘電パラメーターとマイクロ波エネルギー P との関係式について考えてみます²⁾.

$$P = 1/2\sigma|E|^2 + \pi f\epsilon_0\epsilon''|E|^2 + \pi f\mu_0\mu''|H|^2 \quad (2)$$

マイクロ波加熱では、極性のない有機物の加熱の際、炭素粒を入れて加熱することがよくあります。また、SiC（炭化ケイ素）もよく用いられます。炭素の電子構造を考えると、多くの炭素は単体物質として、sp²混成軌道をもつグラファイト（図9）、sp³混成軌道をもつダイヤモンド（図9）が安定物質として存在しています。

ダイヤモンド以外の炭素は導電性でマイクロ波を吸収します。SiCもこれらの炭素に構造が似ており、マイクロ波をよく吸収し、マイクロ波加熱によって高温になります。これらの導電性物質は、導電損失σによって（2）式中の $1/2\sigma|E|^2$ に相当する発熱を起こすと考えられます（例：ガラス細工用キルン⁴⁾）。

また、マイクロ波は、図10のように電気的な成分と磁気的な成分を有しており、電気的成分（赤色）と磁気的成分（青色）から構成されています。

磁気的な成分を有する固体では

$$P=1/2\sigma|E|^2+\pi f\epsilon_0\epsilon''|E|^2+\pi f\mu_0\mu''|H|^2 \quad (2)$$

の式中の $\pi f\mu_0\mu''|H|^2$ の項の寄与が生じます。

したがって、磁気的な性質を有する物質は、マイクロ波によって加熱されます。

磁性を有する金属を磁性体といいます。例えば、Fe、Co、Niは鉄族金属と呼ばれ⁵⁾、最外殻のd軌道の電子配置がそれぞれ、6、7、8個で、高スピン配置を取るため、強い磁性（強磁性）を示します。これらの金属やその化合物は、マイクロ波により、磁気的成分（2）式 $\pi f\mu_0\mu''|H|^2$ に相当す

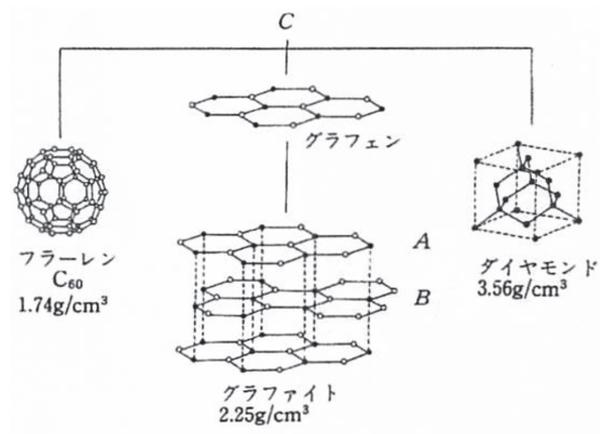


図9. 種々の炭素固体³⁾

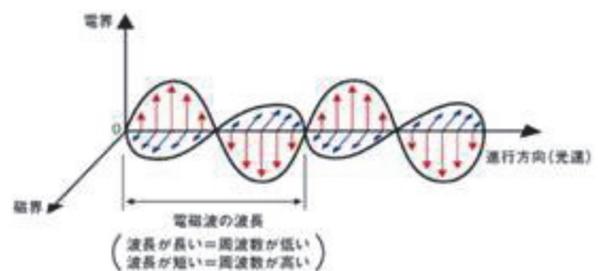


図10. マイクロ波（電磁波）の成分

る発熱が生じます。このようにマイクロ波加熱の様子が物質の電子構造によって異なることが理解できます。

参考文献

- 1) 中山正敏, 電磁気学, 裳華房, 1992
- 2) 海洋化学研究 Vol.33, 76-79, 2020
- 3) 榎敏明, 電学誌 114 巻1号, 1994
- 4) 海洋化学研究 Vol.32, 56, 2019
- 5) http://sekigin.jp/science/chem/chem_02_6_60.html

マイクロ波化学を楽しもう！第六章 ——磁性体の振る舞いとマイクロ波加熱——

岸原 充佳*・松村 竹子**

第5章ではマイクロ波加熱による発熱の公式として、導電率 σ 、誘電損率 ϵ'' 、透磁損率 μ'' の関係式を紹介しました。

$$P = \frac{1}{2} \sigma |E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu'' |H|^2 \quad (1)$$

(1) 式の第1項は導電率 σ に関する項で、イオン性溶液をマイクロ波加熱する場合には影響が大きく出ます。第2項は誘電損率 ϵ'' に起因するマイクロ波発熱項を表していますが、第3項から、透磁損率 μ'' も同様に発熱に寄与することが窺えます。物質の磁性に着目すると

$$P = \frac{1}{2} \sigma |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu'' |H|^2 \quad (1')$$

で示される部分が発熱に関係してくるでしょう。強磁性体のマイクロ波帯での発熱では、第3項の $\pi f \mu_0 \mu'' |H|^2$ が特に重要になり得ます。この章では、材料の磁性について改めて着目してみましょう。

1. 電子による磁気モーメント

磁石にはN極とS極があり、N極とS極は引き合い、同じ極同士は反発することはよく知られています。図1に示すように、N極には正の磁荷 q_m 、S極には負の磁荷 $-q_m$ が常に対になって存在

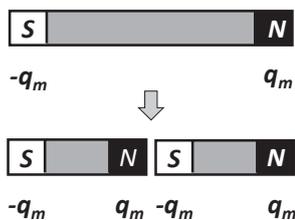


図1. 磁石と磁荷、単独の磁極はない

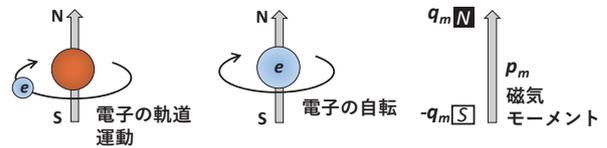


図2. 電子の軌道運動、自転（スピン）による磁気モーメント

し、単独の磁荷はありません。磁石を2つに分断しても、N極だけやS極だけにはなりません。

両磁荷の主たる原因は、微視的な立場からは原子を構成する電子の軌道運動や電子自身の自転によって生じる電流と考えることができます。図2に示すように負電荷をもつ電子が軌道運動や自転をすれば電流が流れたことに相当し、磁気が発生します。これらは軌道磁気モーメントやスピン磁気モーメントと呼ばれますが、正負磁荷 $\pm q_m$ が間隔を空けて配置された磁気モーメント p_m として考えることができます¹⁾。このことは、電荷による電気双極子と類似しています。

2. 磁性体

微視的な電子の磁気モーメントが多数集まって構成された物質には巨視的に磁氣的性質が現れます。このような物質は磁性体と呼ばれます。その中で、外部磁場がなくても磁気モーメントの方向が揃い（自発磁気分極）、大きな磁気分極を持っている物質は強磁性体と呼ばれます。例えば、鉄やニッケルが該当します。強磁性体では、図3に示すように一方向に磁気モーメントが揃った領域（磁区構造）が存在します。通常は、すべての領域で同じ方向を向いていることはまれで、様々な

*岡山県立大学准教授

** (有) ミネルバライトラボ

方向を向いた磁区がいくつも存在します。強磁性体の“容易軸方向”と呼ばれる磁気モーメントの回転し易い方向に磁場を加えると、磁区と磁区の境界が移動し、磁場と同じ向きの磁気分極 $P_m = \mu_0 \chi_m H$ の磁区が拡大します (χ_m は磁気感受率)。最終的にはひとつの磁区の飽和磁気分極と呼ばれる状態になります^{1,2,3)}。

磁場を弱めると磁区境界も元の方へ戻っていくが、磁区境界の移動には摩擦が働くと考えられ、ヒステリシス曲線を描きます。高周波では磁区境界での渦電流損が顕著となります。この渦電流損による発熱と磁気分極の非追従により、周波数が高くなると磁区の移動も無くなっていきます。

一方、困難軸方向と呼ばれる磁気モーメントの回転のし難い方向に交流磁場を加えると、磁区の移動は起きずに磁気モーメントの振動が生じます。磁気モーメントは電子の軌道運動やスピンに由来しますので、磁場下では歳差運動をしており、交流磁場に追従してその向きを変えます(磁化回転)。このとき、磁区移動の場合と同様に渦電流損を伴います²⁾。

上述のように、磁区の移動を伴う容易軸方向に

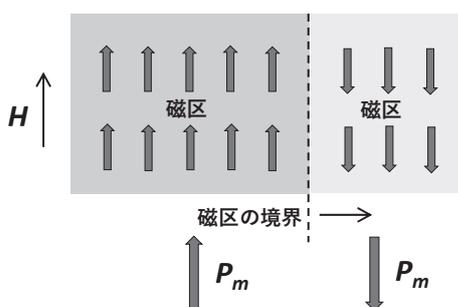


図3. 強磁性体の磁区構造と磁区の移動 (磁場は容易軸方向)

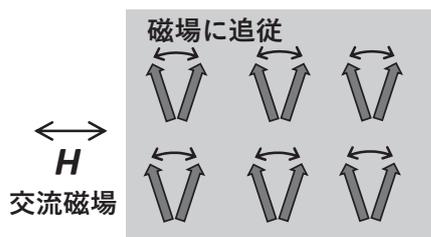


図4. 困難軸方向への交流磁場の印加と磁気モーメントの追従

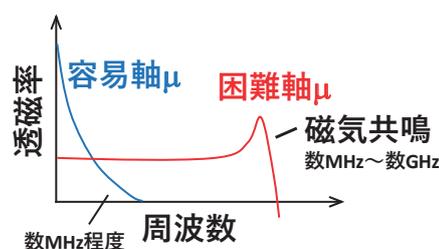


図5. 強磁性体の透磁率と周波数

磁場を印加した場合には、図5青線に示すように周波数の上昇と共に透磁率も小さくなります。この範囲は、大よそ数 MHz 程度とされています。困難軸方向については、透磁率一定の区間がありますが、周波数の高いところでピークが現れています。これは磁気共鳴が生じていることを意味し、スピン磁気モーメントの歳差運動と交流磁場の周波数が共鳴することで生じます。共鳴により吸収されたマイクロ波エネルギーは、格子振動という形で熱となります。

これまでのことより、磁性材料は、周波数帯に応じてヒステリシス損、渦電流損、共鳴損失などが存在することが分かります。これらのことは複合的な損失の要因となりますが、透磁率を $\mu = \mu_0(1 + \chi_m) = \mu_0 \mu_r$ と書けば、比透磁率 μ_r が虚部を持つことに繋がります。式(1)や第5章などで述べたように、この比透磁率虚部 μ_r'' はマイクロ波加熱に寄与し得るものと考えられます。(ただし、鉄やニッケルなどの金属磁性体は、導電損失も有しているため、それによる発熱も生じ得るものと考えられます。)

3. 金属磁性体の電子軌道

金属磁性体がなぜ強磁性を示すかは、その元素の電子軌道と深く関係しています。表1は、いくつかの遷移元素の電子配置を示しています。Fe(鉄)やNi(ニッケル)などは、3p軌道までは電子がすべて埋まっていますが、3d軌道にはそれぞれ6個や8個のみが入った状態になっています。この3d軌道の電子の持つ磁気モーメントが強磁性の原因となっています。Cu(銅)については、本来3d軌道の電子数は9ですが、4s軌道

表 1. 遷移金属の電子配置

元素	電子軌道						
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
Fe	2	2	6	2	6	6	2
Co	2	2	6	2	6	7	2
Ni	2	2	6	2	6	8	2
Cu	2	2	6	2	6	10	1



図 6. Fe (鉄) の電子配置 (↑ ↓ は電子の上向き下向きスピン)

の電子 2 個の内 1 個が 3d 軌道に入っており、強磁性を示さなくなります。

例として、Fe (鉄) の電子配置を図 6 に示しています。矢印の向きは電子スピンの方向を表しています。軌道にはエネルギー準位の低い 1s から順に電子スピン方向の異なる電子が対になって入っていきます (パウリの排他原理)。3d 軌道は電子数 6/10 ですが、フントの法則により可能な限り同じ向きのスピンを持つ電子がまず入ります。そして 6 個の電子が配置された結果、4 個の不对電子が残ることとなり、これら不对電子によるスピン磁気モーメントが外部から観測されることとなります。これが強磁性として現れます。内殻の電子は対になっているため、全体としての磁気モーメントは観測されません。なお、エネルギー準位の逆転により 3d より 4s に先に電子が入っています。

また、3d 軌道是最外殻に近く、4s 軌道と共に電気伝導に寄与しますが、このことは導電損の原因となります。3d 軌道の電子は、周囲の原子の不对電子の磁気モーメントと並行になろうとする性質があることも知られています (交換結合)^{3,4,5)}。

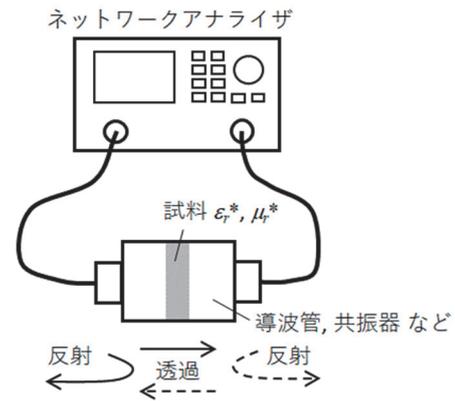


図 7. 材料定数の測定系

4. 材料定数の測定

高周波帯での比誘電率や比透磁率といった材料定数の測定方法は、方形導波管や同軸、マイクロストリップ線路などの伝送線路を用いる方法や空洞共振器法など様々なものが知られています^{6,7)}。

一般的には、図 7 に示すように試料を装荷した導波管や共振器のマイクロ波反射・透過特性や共振特性をネットワークアナライザによって測定することで行えます。これらの測定結果は、試料の比誘電率 ϵ_r^* や比透磁率 μ_r^* を反映したものになっているはずですが、そこで、試料を含んだ状態の反射・透過特性や共振特性を未定係数である ϵ_r^* や μ_r^* の値 (複素数) を含む関係式で表現しておき、いくつかの条件下で測定した反射特性などの値から方程式を解くことで、比誘電率や比透磁率を決定することができます。

誘電体材料の比誘電率を測定する場合には、比透磁率を一定とすることが多いですが、マイクロ波帯の比透磁率を評価する場合には、比誘電率と比透磁率を両方決定させる必要が出てくるでしょう。

表 2. 磁性材料の比透磁率 μ' 、比透磁率損 μ'' の例

材料	周波数 (GHz)	μ'	μ''	測定温度 (°C)
ニッケル	2.45	1.592	1.349	50
ニッケル粉末	2.45	1.59	1.35	50
カルボニル鉄	2.00	4.465	1.858	20
マンガン亜鉛フェライト	2.50	1.56	1.156	20

これら比誘電率・比透磁率といった材料定数のデータをデータベースとして利用できるような活動も行われています⁸⁾。表2には、抜粋した強磁性体やフェライトなどのマイクロ波帯での比透磁率 μ' ・比透磁損率 μ'' を示しています。

表2から、ニッケルなどの強磁性体は、2 GHz付近のマイクロ波帯においてかなり大きな比透磁率損 μ'' を持つことが分かります。マイクロ波加熱の観点からは、これらは発熱に寄与し得る非常に魅力ある材料と捉えることができます。

謝辞

物質の磁気科学的性質の基本事項について、沖田和彦氏に貴重な資料⁹⁾をお送り頂き、参考にさせて頂きました。ここにお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 中山正敏, 電磁気学, 裳華房, 1992.
- 2) 電気学会マグネティックス技術委員会, 改訂

磁気工学の基礎と応用, コロナ社, 2013.

- 3) 内山晋, 増田守男, 磁性体材料, コロナ社, 1980.
- 4) 近角聡信, 強磁性体の物理(上): 物質の磁性, 裳華房, 1978.
- 5) 井上順一郎, 伊藤博介, 日本磁気学会, スピントロニクス—基礎編一, 共立出版, 2010.
- 6) 橋本修, 高周波領域における材料定数測定法, 森北出版, 2003.
- 7) S. Yabukami, K. Kusunoki, H. Uetake, H. Yamada, T. Ozawa, R. Utsumi, T. Moriizumi, and Y. Shimada, "Permeability measurements of thin film using a flexible microstrip line-type probe up to 40 GHz," J. Magn. Soc. Jpn., 41, 25-28, 2017.
- 8) <https://permittivity.jp/table/permeability.html>
- 9) 沖田和彦, 東北大学大学院医工学研究科 学術研究員, 私信

マイクロ波化学を楽しもう！第七章 ——マイクロ波発振器について——

岸原 充佳*・松村 竹子**

これまでマイクロ波が化学物質に及ぼす様々な現象について述べてきましたが、この章では、マイクロ波発振の基本について、広く使われて来ているマグネトロン発振器と、最近開発が進む半導体発振器について述べてみます。マグネトロンは電子レンジに代表されるようなマイクロ波加熱機器の電源として既に広く使われています。一方、半導体発振器は、当初は通信技術への応用が中心でしたが、近年ではマイクロ波加熱機器の電源としての利用も研究されています。

1. マグネトロンとは

マグネトロンとは、円筒形の陽極の中心軸に陰極を置き、軸方向に強い磁界を加えてマイクロ波を発振させる二極真空管のことです。電子レンジ・レーダーなどに使用されています。磁電管とも言われます。

マグネトロンの原型は、1921年頃アメリカのHullによって発明されました¹⁾。図1(a)は、

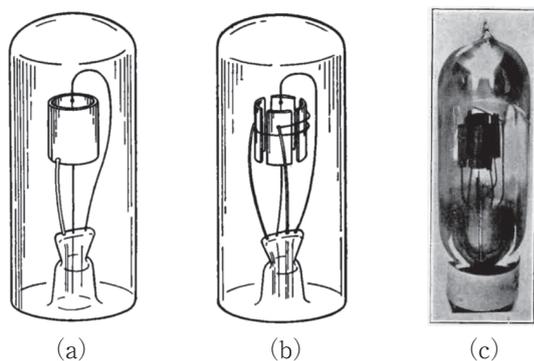


図1. 初期のマグネトロン
(a) Hullの二極真空管、(b) 岡部の4セグメントアノード(陽極)タイプと(c) その写真³⁾

Hullがマグネトロン動作の研究に使った二極真空管を示しています²⁾。中心軸の陰極(カソード)とその周りに円筒状の陽極(アノード)があります。陰極を加熱することで電子が放出され、電圧の高い陽極へと引き寄せられることで整流作用が発現されますが、この時軸に平行な方向へ磁場が印加されていると、電子は磁場からローレンツ磁気力を受けてサイクロイド状の軌跡を描く運動を始めます。

図2は、軸方向(紙面垂直方向)に磁場を掛けた時の二極真空管内の電子の運動と、それに働く力を示しています。外周の陽極(アノード)から中央の陰極(カソード)に向けて存在する電場 E によって、電子 e は $F_e = -eE$ の力を外向きに受けます。また磁場 B の中を速度 v で運動する電子は $F_m = -ev \times B$ の力を受け、進行方向が曲がっていくことになり、図中点線で描かれたサイクロイド状の軌跡を描くことになります。その際、電場や磁場の強さ、円筒の径サイズによっては、電子がアノードに到達せずに戻る場合や、アノードに達して導電電流となる場合が考えられます。

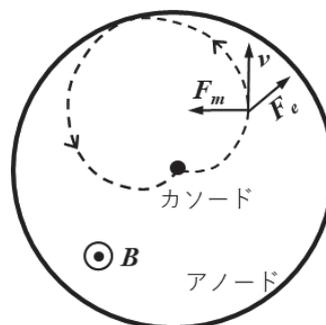


図2. ローレンツ力による電子の運動

*岡山県立大学准教授

** (有)ミネルバライトラボ

その境目の状態をカットオフ（臨界）と呼び、電子の振動を引き起こし、結果として高周波信号が発生します。実際のマグネトロンでは、電子が外向きに運動する時の半径と戻る時の半径に差異があり、これが電子に濃淡を生じさせて風車が回転するような運動になります。

もっとも、初期の二極真空管では、マイクロ波帯などの高い周波数を得るには至らないものでした。ただ、電子的な振動を発生させること自体は難しくはなく、図1 (b) (c) のようにアノードを分割すると高い周波数での発振が可能になります³⁾。実際、マグネトロン研究で知られる岡部金治郎が兎に角高電圧を与えれば発振すると記し⁴⁾、1927年に日本で強力なマイクロ波を発生させる分割陽極型マグネトロンを開発しました。更に欧米で改良が進められ、軍用レーダー・電子レンジなどとして実用化されました。なお、文献3)では、図1 (c) のマグネトロンについて、各セグメントに接続したリード線とアノードが共振回路を形成しているようだと言われています。

そして、より高い周波数、より高い出力を得るために、空洞共振回路を埋め込んだ多セグメント・アノード型へ発展していきました。図3 (a) は、AleksereffとMalearoffによる内部に空洞共振器を配置したマグネトロンの構造を示しています^{2,5)}。大きなアノードに円筒空洞が4つ設けられているのが分かります。このようなマグネトロンの典型的な断面構造を図3 (b) に示しています。

マグネトロンは直流からマイクロ波帯の交流出

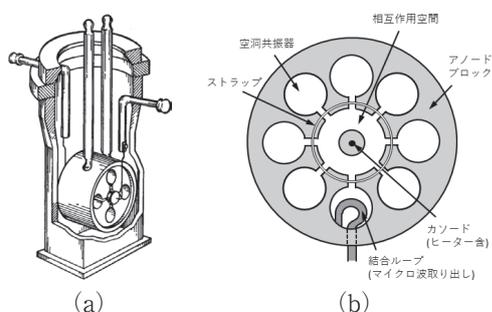


図3. 内部に共振器を持つマグネトロン
(a) Aleksereffらのマグネトロン (b) 典型的なマグネトロンの断面

力を得るものですが、この変換は柱状カソード（陰極）とアノードブロック（陽極）の間の相互作用空間で行われます。なお、図には描かれていませんが、通電中に均一な磁場が円筒の軸方向に保持されています。アノード（陽極）には円筒状の空洞共振器が軸対称に配置され、細いギャップを介して相互作用空間に面しています。図3 (b) では、共振器間の結合を補強するために導体のストラップが追加されています。マイクロ波出力は、9つある共振器の中から一つの共振器につながれた結合ループを通じて取り出すことができます。この結合ループは、金属ワイヤで作った結合ループを介して取り出すことができます。共振器にスロットを設けて取り出すこともできます。共振器を設けることで、共振周波数付近の電子の振動がマイクロ波として効率よく選択的に出力されることとなります。

2. マグネトロンの応用：電子レンジ

マグネトロンは、測距レーダーや気象レーダー装置、身近なものとしては電子レンジのマイクロ波源として応用されています。図4は、市販の電子レンジ（Haier製）のカバーを外した写真になります。中央上部にマグネトロンが設置されています。

電子レンジは食品などに含まれる水分がマイクロ波で振動されることにより生じる誘電加熱（マイクロ波加熱）を利用していますが、この効果を化学反応の促進に用いることで、本シリーズでも取り上げてきたような材料合成の迅速化や効率化

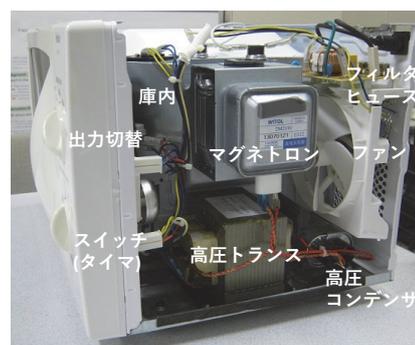


図4. 電子レンジの内部とマグネトロン

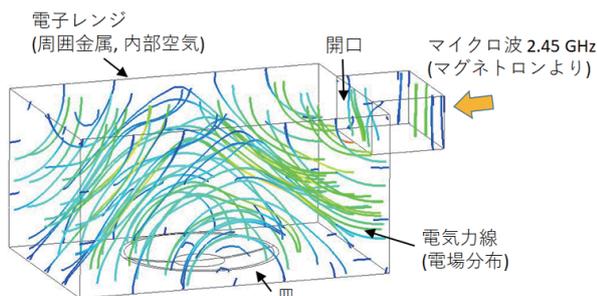


図5. 電子レンジ庫内のマイクロ波分布の様子

が期待できます。

図5は、有限要素法シミュレータ Femtet を用いて描いた電子レンジ庫内のマイクロ波分布の様子を示しています。幅30 cm 高さ15 cm 奥行20 cm の庫内において、右上の側方からマイクロ波が入る構造としています。一般的な電子レンジではこのような配置が多いようです。マグネトロンから発生した2.45 GHzのマイクロ波は、導波管を通して開口部分から庫内へ照射され、シミュレーション結果からは、図のような電気力線（電場分布）を描くことができます。図では描き切れていませんが、黄緑色が電気力線の集まる場所（電場の強いところ）を表します。庫内で、不均一ながらも全体に分布していることが読み取れます。このモデルには皿のみを置いています。料理用に用いられる電子レンジでは、回転するガラス円盤の上に、食材入れた容器を置いて、マイクロ波が均一に照射されるようになっています。これで、電子レンジでチン！が完成します。

マイクロ波を使った化学合成が試みられた初期に筆者（松村）は図6に示すように電子レンジの上部に穴をあけ、還流管を取り付けた加熱・反応させる装置を試作しました。当時の、電子レンジ

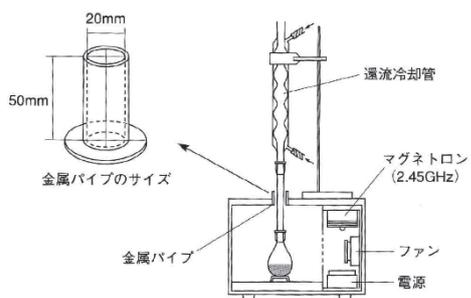


図6. 電子レンジを用いたマイクロ波合成装置⁶⁾

技術者の助言の下、マイクロ波が漏洩しないように十分な遮へいを考えて設計しました。ちなみに、機外への漏れはマイクロ波チェッカーで簡単に調べることができます。また、市販されている、専用のマイクロ波合成装置も基本的には類似の構造で、マイクロ波の照射量を調節しながら、温度調節を自動的に行えるような仕様になっています。

3. 半導体発振器, 半導体増幅器の利用

近年では、マグネトロンに代わって、マイクロ波トランジスタを用いるマイクロ波合成装置に関心が持たれています。一般的に、図7に示すような構成を取ります。この方法は、マイクロ波発振器で生成された微弱なマイクロ波信号をトランジスタで増幅して高出力を得ますが、周波数や出力の制御を行い易いことが特徴です。マイクロ波発振器としては、Gunn ダイオードなどがよく用いられていましたが、昨今は既に無線LAN子機や携帯電話などに広く使われる出力周波数が入力電圧に比例する電子発振器回路電圧制御発振器（VCO）が非常に安価なマイクロ波源として注目されています。これはバラクタダイオードと呼ばれる電圧によって静電容量Cの変化する素子を用いてLC発振などの発振周波数を変化させるものです。

増幅器としては、GaAs や LDMOS, GaN HEMTなどを部材とするマイクロ波用トランジスタが用いられます。このマイクロ波トランジスタは、以前に比べて安価になってきていますが、まだ高価であることが難点です。なお、増幅器で増幅した後はアイソレータ（一方向にのみマイクロ波を通し、逆流を防ぐ）などの部品を置き、増幅器を保護する仕組みが備わります。必要に応

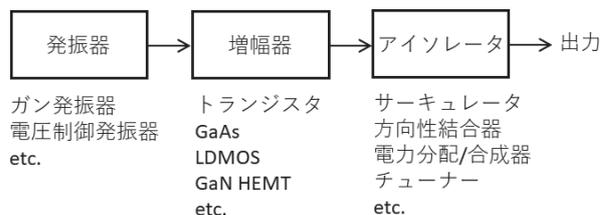


図7. 半導体方式のマイクロ波源

じて、電力分配器やチューナー（インピーダンス整合器）などの部品も用いられます。

3. ダイレクト・デジタル・シンセサイザ (DDS)

上述の電圧制御発振器（VCO）など（マグネトロンも）は、いわゆるアナログ方式の電子回路に分類されます。今日では、コンピュータの動作クロックが数GHzになって久しいですが、デジタル信号処理の行える周波数もGHzオーダーの高い回路が可能になってきました。発展途上ではありますが、数GHz程度までであれば、ダイレクト・デジタル・シンセサイザ（DDS）によって、正弦波その他の高周波波形を数値的に直接合成して出力することができるようになってきています⁷⁾。これは、デジタル音楽プレーヤーがデジタルデータからアナログの音声信号をDA変換により再生するように、正弦波などの数値データから直接時間波形を合成して出力するという方式です。正弦波一周期分の振幅をsin関数より求めてデータ化しておけば、図8で示されるように微小時間 Δt 毎に正弦波の振幅を出力していくことで、離散的な正弦波波形が生成されることになります。

これにより周波数を1 Hz単位で制御することや、振幅や位相を直接指定することも可能となり、

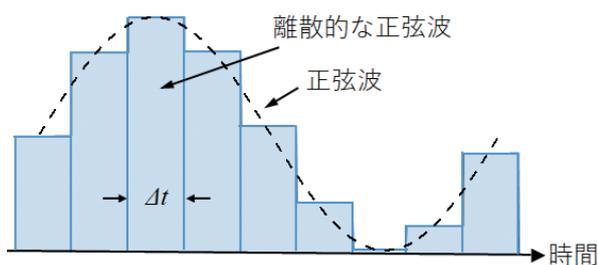


図8. DDSによる正弦波生成の原理

非常に有用な発振器となり、マイクロ波化学も飛躍的に発展することになるでしょう。

参考文献

- 1) A.W. Hull, "The effect of a uniform magnetic field on the motion of electrons between coaxial cylinders," Phys. Rev. **18**, 31, July 1921.
- 2) G.B. Collins, Microwave Magnetrons, McGraw-Hill Book Company, 1948.
- 3) H. Yagi, "Beam transmission of ultra short waves," Proceedings of the IRE, **16**, 715, June 1928.
- 4) 岡部金治郎, "マグネトロン等による超短波長電波の発生に就て", 電気学会雑誌, pp. 860-864, Aug. 1927.
- 5) N.T. Aleksereff and D.E. Malearoff, Jour. Tech. Phys. USSR, **10**, 1297, 1940. English translation in "Generation of high-power oscillations with a magnetron in the centimeter band", Proc. I.R.E., **32**, 136 (1944).
- 6) 電子レンジを用いる化学実験 (II) 新居敏男, 松村竹子, 岡俊博, 化学と教育, 278-279, 1993.
- 7) <https://www.analog.com/jp/products/ad9164.html>

真空管 内部を高度に真空にし、電極を封入した中空の管流。陰極から陽極に流れる電子を制御することによって増幅・検波・整流などはばひろくもちいたが、現在は、トランジスタ・ICなどの半導体にその座を譲り、一般用にはほとんど使われない。マイクロ波管、X線管など、特殊用途のものが残っている。

マイクロ波化学を楽しもう！第8章 半導体電源を用いるマイクロ波反応装置

西岡 将輝*・岸原 充佳**・松村 竹子***

マイクロ波発生装置について（マグネトロンから半導体素子へ）

白熱電球とLED，真空管とトランジスタ

1880年代にエジソンにより京都の竹を原料にしたフィラメントとした白熱電球が世界中で利用されるようになった。その約100年後、赤崎勇氏と天野浩氏が発明した窒化ガリウム（GaN）による青色LEDが、2000年代からのLED照明の普及につながっている。このフィラメントは、1900年代の真空管の発明につながっている。真空管は、真空中のフィラメントから発生した熱電子を、周囲に配置した電極により制御するものであり、大電力の熱電子を、小電力の電極電圧により制御できることから、増幅回路として利用された。真空中の電子の動きを、固体素子中で実現したのが半導体であり、1947年にベル研究所のショックレーらによりゲルマニウム結晶を利用したトランジスタが発明されている。トランジスタは消費電力の少なさや、寿命の長さ、軽さなどから真空管から置き換えが急速進んだ。この過程で、江崎玲於奈がトンネル効果を実証するなど、半導体デバイスの発展に大きく寄与している。

この、白熱電球からLED，真空管からトランジスタへの変遷は、現在のマイクロ波発生装置におけるマグネトロンから半導体方式への切り替わりの黎明期と言える。

・マグネトロンと半導体式

マグネトロンは真空管の一つの形式である。真空中の熱フィラメントから発生した電子は、その

周囲に配置した永久磁石の作用により円周を描く軌道をとる。電極形状を調整することで、特定の周波数帯（例えば2.4 GHz～2.5 GHz）の円周軌道を描く電子のみを取り出すことで外部にマイクロ波帯のエネルギーとして取り出すものである。そもそもの原理が真空管であることから、熱フィラメントの劣化により寿命が短いという課題があり、工業生産など連続運転の場では半年毎の交換などメンテナンスが行われている。さらには、フィラメントの温度や筐体温度によりマイクロ波の発振周波数が時間変動する。マグネトロンにより発生するマイクロ波（a）と半導体電源によるマイクロ波（b）の特徴を示すと図1および表1のようになる。半導体発振源によるマイクロ波の精密さが理解出来る。さらに反応器の形状により、精密はマイクロ波を制御することもできる。

図1に示す2つのタイプのマイクロ波発振器の比較から、マグネトロンの発振器からの波形（a）は広い波長範囲に振幅が一定でないブロードな波形を示すが、半導体電源からの波形（b）は、2.45 GHzに単一のマイクロ波を発振している。

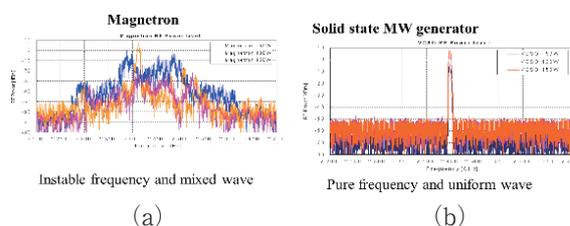


図1. マイクロ波発振の波形の違い
(a) マグネトロン発振器, (b) 半導体発振器

*みなも株式会社

**岡山県立大学准教授

*** (有) ミネルバライトラボ

表 1. マグネトロンおよび半導体によるマイクロ波発生器の比較

	マグネトロン	半導体
出力	200W~6kW	μ W~300W
出力調整範囲	30~100%	0~100%
電源効率	~70%	~70%
寿命	5000時間	10年以上
応答速度	μ sオーダ	nsオーダ
周波数安定性	~10MHz	100Hz
位相制御	特殊制御が必要	比較的容易

このような正確な周波数で発振するマイクロ波を用いると、マイクロ波装置の形状が決めやすく、精密なマイクロ波反応装置の設計が可能になる。

筆者（松村）は図2に示すような半導体同軸フローマイクロ波反応装置を開発した。

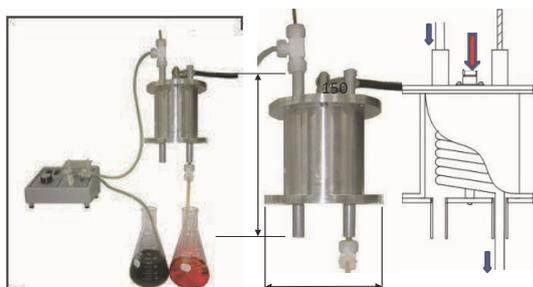


図 2. 半導体同軸マイクロ波反応装置

マイクロ波は同軸キャビティの上部から下部へと導入される。この装置は、2.45 GHz マイクロ波の波長に合わせて、長さ 12 cm の同軸の周りを直径 10 cm の金属筒で囲み、その中にらせんガラス管を通して、溶液を流通する構造になっている。外部の発振源から入力された内部のマイクロ波分布の様子が図3に示されている。

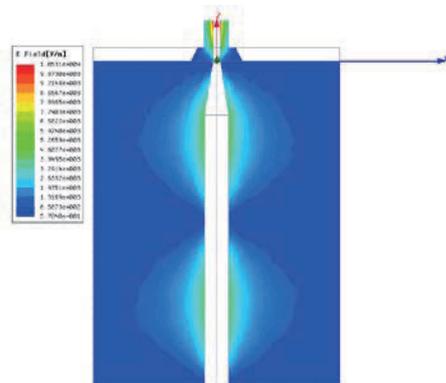


図 3. 同軸キャビティ内のマイクロ波分布（内部は空の状態）



A : Ir (ppy)₃(pic)

B : Ru (bpy)₃²⁺

図 4. 同軸フローマイクロ波反応装置による発光錯体の合成例 - A : 発光素子上で青色に光る Ir 錯体, B : 酸素センサー等, 発光分析に用いられる Ru 錯体

半導体同軸フローマイクロ波反応装置による発光錯体の迅速合成

図2に示した装置を用いて有機 EL に用いる Ir (III) 発光錯体や、分析用 Ru (II) 発光錯体の連続合成に用いることができる（図4参照）。

このような半導体マイクロ波の特徴を生かしたマイクロ波反応装置の開発が最近盛んになっている。

・精密流通型マイクロ波反応装置：TM010 型キャビティ

西岡らは、半導体マイクロ波の出力を精密に制御できる流通型マイクロ波装置 TM010 型マイクロ波反応装置を開発した。図 5.1 に TM010 型マイクロ波反応装置の外観を示している。図 5.2 にシステム図が示されている。

円筒型の TM010 モードキャビティの中心軸に沿って、テフロンチューブなど反応管を配置し反応溶液を送液すれば、反応溶液は高いエネル

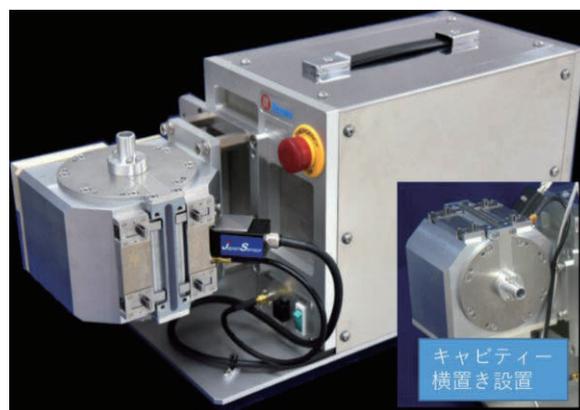


図 5.1. TM010 キャビティ

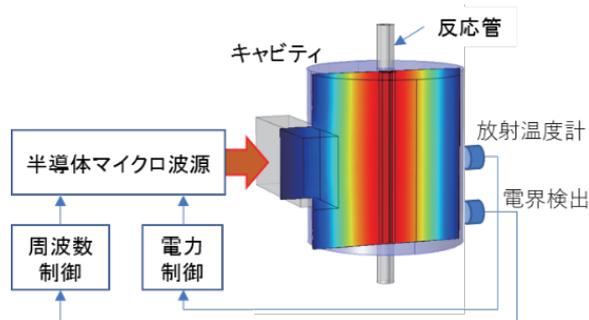


図 5.2. TM010 キャビティを用いた流通型マイクロ波反応器

ギー効率で、すべて一様な電界強中を通過しその間に加熱され反応を進行させることができる。

更に、マイクロ波周波数と電力の制御が可能な装置 (2.45 GHz 基準) を取り付けことでさらに反応追跡の精度を高めている→図 5.2

図 6 ではオンライン分光システムを取りつけて、反応のプロセスを追跡し、生成物の定量化ができるようになっている。

この装置を用いたマイクロ波精密合成例として、

1. 発光金属錯体 [Ru (2,2'-bipyridyl)₃] の高速・高純度連続合成
2. Ag ナノ粒子の連続合成
3. Pd ナノ粒子をコアとしその表面 1 原子層を白金で覆ったコアシェル型複合ナノ粒子 (Pd@Pt) の連続合成

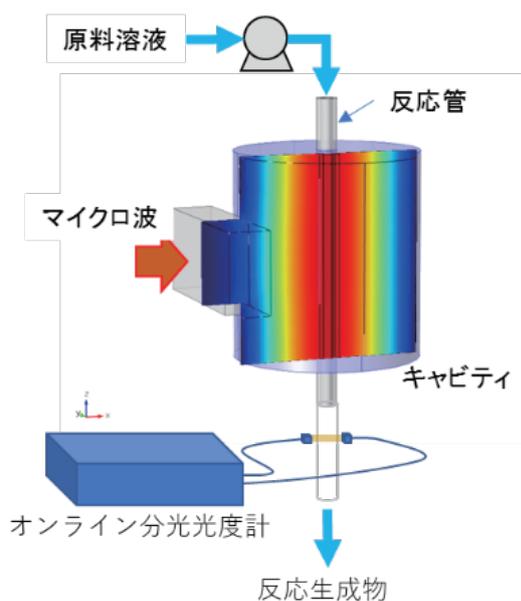


図 6. TM010 キャビティを用いた流通型マイクロ波反応器と分光測定システム

などが成功裏に行われた。

これらの装置は、電子レンジに使われる周波数と同じ周波数の 2.45 GHz の発振器を用いている。

さらに、周波数を高くしたマイクロ波装置に関しても開発研究が行われている。

24GHz 帯チップサイズマイクロ波アプリケーション

更に高い周波数になると波長が短くなることも手伝い、マイクロ波反応装置を小型化することができる。例えば 24 GHz 帯 ISM バンドを使用すれば、単純に 2.45 GHz 帯の 1/10 の波長サイズになるので、容積では 1/1000 へと小さくなり得る。図 7 (a) は、ポスト壁導波路を用いた 24 GHz 帯チップサイズマイクロ波アプリケーションの構造を示している。これは、金属円柱を配置して導波管の側壁を構成したポスト壁導波路と呼ばれる構造を上手く利用したマイクロ波アプリケーションとなっている。金属円柱の間隔は、マイクロ波にとっては十分狭い (遮断される) 一方で、その隙間にマイクロ波流路を設けることができ、溶媒を連続的に注入・取り出しが可能となる特長を備えている。図 7 (a) では、マイクロ波は同軸ポートから入力するよう描かれているが、マイクロストリップ線路を用いて平面構造にすることも可能である。24 GHz では、流路は断面 1 mm 角程度、ポスト壁導波路も 500 円硬貨程度の非常に小型な、言わばチップサイズの電子レンジである。

また、図 7 (b) は、流路に水を満たして、24 GHz、1 W のマイクロ波を入力した場合の昇温シミュレーション結果を示している。流路内の水が約 82°C まで水が昇温する結果が見られる。この装置で、金属錯体⁴⁾ や金ナノ粒子⁵⁾ の合成ができることが報告されている。

図 8 は、24 GHz 帯チップサイズマイクロ波アプリケーション (装置) の実験装置の構成を示している。DC 電源を除くと、半導体パワーアンプやマイクロ波アプリケーション自体はかなりコンパクトなサイズであることが分かる。この 24 GHz 帯マイクロ波アプリケーションは、流路に注入できる溶媒が

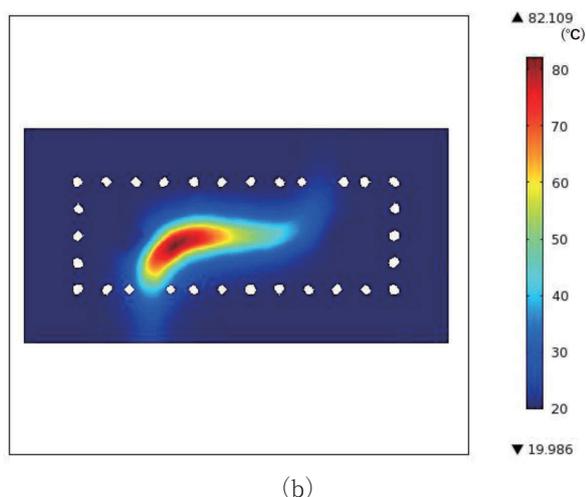
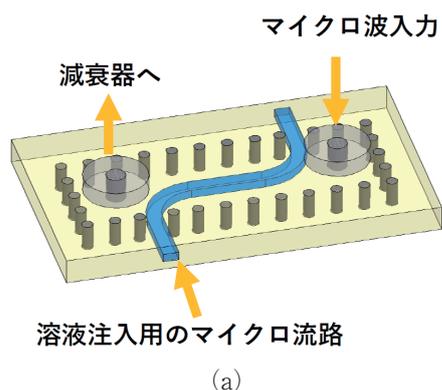


図 7. ポスト壁導波路を用いた 24 GHz 帯チップサイズマイクロ波アプリケーションの (a) 構造と (b) 昇温シミュレーション (水) による温度分布

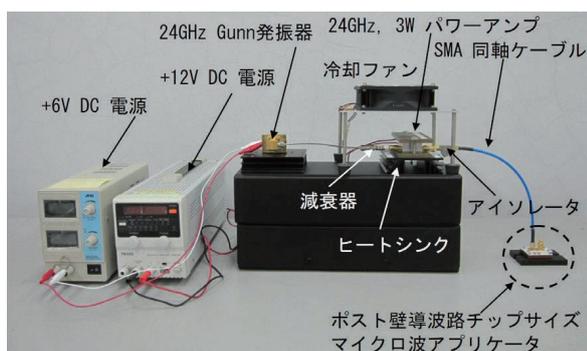


図 8. 24 GHz 帯チップサイズマイクロ波アプリケーション実験装置

数 μl 程度であるため一度に大量の生成物を得ることはできないが、他の $\mu\text{-TAS}$ デバイスと組み合わせてデスクトップサイズの化学反応システムを実現できるようになると期待されている。例えば、病院などにデスクトップサイズの装置を置き、検査薬などを欲しいときに、必要な少量だけ即座に合成するというような用途が考えられている。

文献

- 1) T.Matsumura, M.Kishihara, H. Urushihara. DEVELOPMENT OF COAXIALTYPE FLOW MICROWAVE REACTOR, 17th International Conference Microwave and High Frequency Heating, AMPERE2019.
- 2) 宮川正人, 西岡将輝, “共振器型マイクロ波加熱装置を用いた樹脂乾燥および凍結乾燥法”, 日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム講演要旨集, 14 巻, (2020) pp. 62-63.
- 3) 西岡将輝, 宮川正人, 長瀬多加子, “Development of semiflow microwave Reactor with a resonator moving system”, ACS Omega, 7, (2022) 18638-18645.
- 4) Y.Utsumi, A.Yamaguchi, T.Matsumura—Inoue, M.Kishihara, “On-chip synthesis of ruthenium complex by microwave-induced reaction in a microchannel coupled with post-wall waveguides,” Sensors and Actuators B: Chemical, **242**, (2017) 384-388.
- 5) 竹内雅耶, 岸原充佳, 福岡隆夫, 山口明啓, 内海裕一, “マイクロ波加熱によるオンチップ金ナノ粒子合成”, 電気学会論文誌 C, 140 巻, 4 号, (2020) pp. 471-475.