

*Journal of Japan Society of
Electromagnetic Wave Energy Applications*

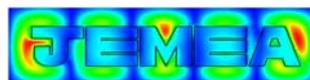
Vol.2, September 2018

日本電磁波エネルギー応用学会 論文誌
第2巻 2018年9月



特定非営利活動法人 日本電磁波エネルギー応用学会
(JEMEA)
Japan Society of Electromagnetic Wave Energy Applications

<http://www.jemea.org/>



Journal of Japan Society of Electromagnetic Wave Energy Applications

Vol.2, September 2018

PAPERS

Continuous syntheses of carbon-supported Pd@Pt core-shell nanoparticles using frequency synchronized microwave reactor (Symwave reactor)1

Masato MIYAKAWA*, Hidekazu KODA, Kenichi WATANABE, Norihito HIYOSHI, Hideki. KUNIGAMI, Hiroshi KUNIGAMI, Akira. MIYAZAWA, Masateru NISHIOKA

Synthesis of a π -Conjugated Polymer via Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polycondensation of 3,4-Ethylenedioxythiophene with Dibromofluorene: Effect of Different Microwave Heating Systems on the Polycondensation10

Kaoru UEGAKI, Shotaro HAYASHI*, Hiroki SHIMIZU, Shin-ichi YAMAMOTO, Toshio KOIZUMI*

5.8 GHz and 2.45 GHz Microwave Applicators Using Post-Wall Waveguide18

Yuu NISHIE, Mitsuyoshi KISHIHARA* Akinobu YAMAGUCHI, Yuichi UTSUMI

Thermo-upconversion mechanism for novel understanding of Microwave and radio frequency heating of water26

Shozo YANAGIDA

A New Trend in Atmospheric Pressure Microwave Plasma: Characteristics and Application of Atmospheric Pressure Microwave Plasma Generated between Carbon Felts32

Tatsuhiko YAJIMA

Corresponding author*

日本電磁波エネルギー応用学会 論文誌

第2巻 2018年9月

論文

- 周波数同期マイクロ波リアクター(Symwaveリアクター)を用いた
カーボン担持Pd@Ptコアシェル粒子の連続合成1
宮川正人*、甲田秀和、渡辺健一、日吉範人、国上秀樹、国上溥、
宮沢哲、西岡将輝
- 3,4-エチレンジオキシチオフェンとジプロモフルオレンのパラジウム
触媒直接的アリール化重縮合による共役系高分子合成：マイクロ波
合成装置の重縮合に対する影響10
上垣 薫、林 正太郎*、清水 弘樹、山本 進一、小泉 俊雄*
- ポスト壁導波路を用いた 5.8 GHz および 2.45 GHz マイクロ波
アプリケーション18
西江 裕、岸原 充佳*、山口 明啓、内海 裕一
- 水のマイクロ/ラジオ波加熱の理解を深める “Thermo-upconversion
mechanism” の提案26
柳田 祥三
- マイクロ波プラズマの新展開
ーカーボンフェルト間大気圧マイクロ波プラズマの特徴と応用ー32
矢嶋 龍彦

執筆責任者*

学術論文

周波数同期マイクロ波リアクター (Symwave リアクター) を
用いたカーボン担持 Pd@Pt コアシェル粒子の連続合成
Continuous syntheses of carbon-supported Pd@Pt core-shell nanoparticles using
frequency synchronized microwave reactor (Symwave reactor)

宮川正人¹、甲田秀和²、渡辺健一²、日吉範人¹、
国上秀樹²、国上溥²、宮沢哲¹、西岡将輝^{1*}

1. 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門、2. (株) 新光化学工業所
1. 〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1, 2. 〒343-0012 埼玉県越谷市大字増森 1544-19

1. *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST,*
4-2-1, Nigatake, Miyagino-ku, Sendai, 983-8551, Japan
2. *Shinko-Kagaku Co. Ltd.*
1544-19, Mashimori, Koshigaya-shi, Saitama, 343-0012, Japan

corresponding author*, e-mail address : m-nishioka@aist.go.jp

キーワード: マイクロ波反応器、シングルモードマイクロ波、固体素子、連続合成、ナノ粒子
Keywords: microwave reactor, single-mode microwave, solid-state device, continuous synthesis, nanoparticles

Abstract

Continuous syntheses of carbon-supported Pd and Pd@Pt core-shell nanoparticles were performed by microwave-assisted flow reactor with frequency synchronized microwave (Symwave) devices. Pd nanoparticles were homogeneously dispersed on the carbon support, and the particle size became larger as the Pd concentration increased. Carbon-supported Pd nanoparticles synthesized by the 915 MHz apparatus suitable for mass production showed the same particle size as those synthesized by the 2.45 GHz apparatus. The synthesis of core Pd nanoparticle followed by direct coating of Pt shell was performed, and the core-shell structure was confirmed by TEM-EDS elemental mapping. It was concluded that the homogeneous Pt shell was formed by the evaluation of durability.

1. 緒言

ナノ粒子化された金属は、バルク状態とは異なる新規な物理的・化学的性質が発現されることから様々な用途が期待され、バイオ標識材料や燃料電池用電極、太陽光発電材料、配線材料などとして実用化、あるいは今後の幅広い応用が見込まれる材料といえる。更な

る応用展開においては、ナノ粒子の連続合成プロセスの確立が重要となる。プロセス化においては、粒子径分布を制御するなどの品質面、産業利用に適したコストでの生産、さらには市場規模に見合った大量合成が可能であるかがポイントとされる。液相法によるマイ

クロ波加熱合成は、これらの要求を満たす有効な合成法の一つであり、2000年頃から盛んに研究が行われてきた[1-9]。

マイクロ波加熱合成の特徴は、反応系全体の均質な加熱が可能であり、一般的には、反応時間の大幅な短縮や、収率や選択率の高い化学反応の促進が可能とされる。マイクロ波加熱による湿式法でのナノ粒子合成の優位点としては、反応溶液全体の急速・直接加熱により、核発生および粒子成長が一樣に進行し、均一な粒子径のナノ粒子製造が可能となる点が挙げられる。ただし、従来型のマイクロ波合成装置の工業利用には、いくつかの課題や工夫が必要であった[10-16]。具体的には、均一照射が困難である点や、バッチ型装置にほぼ限定されていたため、攪拌機構を付与することが前提となり、流通型反応器への展開が難しかった。さらには、マイクロ波の浸透深さの制約からバッチ型装置でのスケールアップにも制約が生じやすいなど、工業生産用途への応用が阻害されていた。近年、これらの課題解決に向けた装置開発が加速し[17-30]、我々のグループも流通型に適したマイクロ波均一加熱技術の開発[21, 22, 24, 25]および、装置特性を活かした反応例として、様々な金属ナノ粒子の連続合成へと展開してきた[17, 31-33]。

流通型反応器に適したマイクロ波均一加熱技術に関して、円筒型の共振空洞を用いた TM_{010} モードの定在波を形成する電界集中型マイクロ波反応装置を構築した (Fig. 1a)。円筒中心軸に定在波が形成されるように円筒内径を設計し、Fig. 1bに示す電界シミュレーションより、中心軸に電界が集中し、軸上の電界強度は均一になることを確認している。マイクロ波発生器として従来のマグネトロンを用いると、温度上昇などによる反応管内部の誘電率変化に伴い、 TM_{010} モードの電界分布は維持できなくなるが、周波数可変型の半導体式マイクロ波発生器を用いることで、電界分布を維持し、精緻に反応管温度を制御することができる。これを周波数同期マイクロ波照射技術 (Frequency synchronized microwave irradiation: Symwave) と名付け、本技術をベースに、均一なマイクロ波加熱を担保した化学プロセスの開発に成功した。

これまでに実施した金属ナノ粒子合成例を挙げると、

ポリオール法による Ag ナノ粒子合成の場合、エチレングリコールに硝酸銀を溶解させた溶液と、粒子サイズを制御するための保護剤である、ポリビニルピロリドン(EtOH)をエチレングリコールに溶解させた溶液とを反応場直前でミキシングし、マイクロ波加熱を行うことで、均質な粒子径の Ag ナノ粒子が合成できることを明らかにした[17]。同様に、Pt や Cu ナノ粒子での合成法も確立している[22, 32]。標準的な 2.45 GHz 装置でのマイクロ波出力は 100 W であるが、反応溶液の工夫により、一日あたり金属重量で約 300 g の生産が可能となるケースも確認している。

単一金属ナノ粒子の他に、先の Ag ナノ粒子をコアとして、その周囲をシリカで被覆するコアシェル型金属ナノ粒子の合成も実施した[31]。流通型マイクロ波加熱装置を二段繋げて、一段目で Ag ナノ粒子を合成し、その次にミキシングする機構を付与し、シリカ原料のテトラエトキシシラン、反応触媒のジメチルアミンと水を加えることで、二段目のマイクロ波加熱にて加水分解反応が生じ、コアシェル型粒子が合成された。

金属ナノ粒子はカーボンやアルミナなどの担体に担持して触媒として利用するケースが多いため、本研究では流通型マイクロ波加熱装置での担体担持金属ナノ粒子の連続合成を試みた。今回は燃料電池電極向けのカーボン担持 Pd@Pt コアシェル粒子に着目した。従来的には、導電性が高く表面積が大きいカーボン上に Pt ナノ粒子が担持されてきたが、Pt は希少かつ高価であ

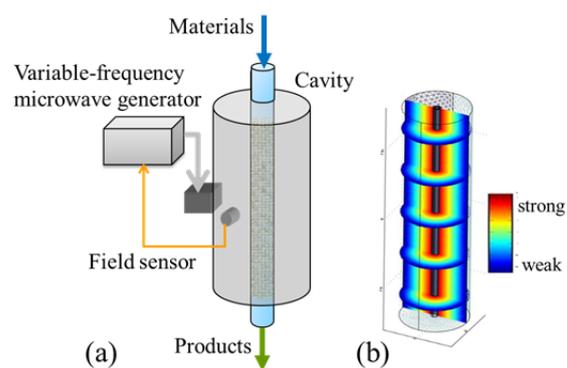


Fig. 1: (a) Schematic showing of the frequency synchronized microwave reactor (Symwave reactor) system. (b) Electric field distribution depicted by simulation on the COMSOL Multiphysics Program.

るため、コアシェル構造として表面にのみ Pt を用いることで Pt 使用量を削減し、さらには、コア金属と Pt 間の電子的・構造的な相互作用による電気化学的な特性向上への期待も加わり、ここ 10 年程度、盛んに研究がなされてきた材料である[34-40]。

本研究では、まず流通型マイクロ波加熱装置を用いてカーボン担持 Pd 粒子の合成を実施し、合成時の温度安定性の確認および、合成された粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。加えて、ナノ粒子の産業利用においては大量合成が重要となるため、装置面からのアプローチとして、反応管の大口径化に好適な 915 MHz 帯のマイクロ波発生器を用いた装置での合成も実施した。カーボン担持 Pd ナノ粒子に Pt 原料を加えて合成された、カーボン担持 Pd@Pt コアシェル粒子の評価には、TEM およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いた。さらに、均質な Pt シェルが形成されているかを確認するために、酸性溶液中にてコアシェル粒子の耐久性評価を行った。

2. 方法

2-1. 流通型の周波数同期マイクロ波リアクター (Symwave リアクター) の概略

Fig. 2 に 2.45 GHz 帯のマイクロ波発生器を内蔵した流通型の周波数同期マイクロ波リアクターの外観写真を示す。マイクロ波リアクターは、主に円筒型の空洞共振器 (Cavity) と周波数可変な半導体デバイスによるマイクロ波発生器から構成される。

本装置では、空洞共振器内の中心軸上に均一なマイクロ波を形成するために TM_{010} のシングルモードを用いている。 TM_{010} モードの定在波を形成する場合、空洞共振器の円筒半径 a (cm) は式 1 のように表される[41, 42]。

$$a = \frac{11.5}{\sqrt{\epsilon\mu \cdot f}} \quad (1)$$

ϵ および μ は空間内の比誘電率と比透磁率であり、 f (GHz) は定在波形成時の共振周波数に相当する。なお、 ϵ および μ は空洞共振器内の空間、反応管、反応溶液全体の合成された比誘電率および比透磁率である。このため、実際の空洞共振器の円筒半径 a を求めるには、

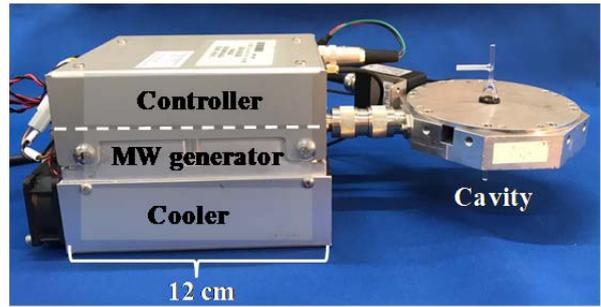


Fig. 2: The photograph of the 2.45 GHz-type Symwave reactor system.

電磁界シミュレータを用いた。Fig. 3 のブロック回路図で示されるように、本装置では、この共振周波数を微調整できるという観点から、VCO (Voltage-Controlled oscillator : 電圧制御発振器) を用い、マイクロ波増幅器によって出力を増幅する機能を有している。また、空洞共振器内で発生する反射波の影響を抑制し、マイクロ波発生器を保護するためのアイソレーターを内蔵し、さらにマイクロ波の進行波、反射波を計測できるように、マイクロ波発生器内に方向性結合器、パワーメータを内蔵している。本研究では、これらが一つの筐体に収まった、マイクロ波発生器を用いた。本発生器は外部からのアナログ信号により、周波数、マイクロ波電力を任意のタイミングで変更できるものである。

本発生器から出力されるマイクロ波は、外付けの整合器 (Fig. 2 には示していない) を介し、空洞共振器内部側壁に取り付けたループアンテナを用いて共振器内に照射した。ループアンテナにより円筒側壁付近に励振された磁界により、空洞共振器内に定在波が形成される。 TM_{010} モードの共振周波数に一致した周波数のマイクロ波を照射すると、共振器内部に定在波が形成され、円筒中心軸において電界強度は最大となり、この中心軸上に反応管を設置することで、反応溶液の均一かつ高効率な加熱が可能となる。

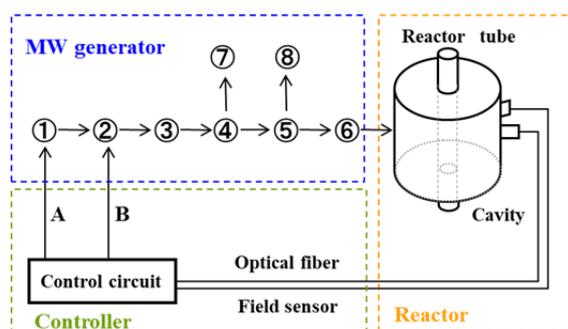
共振周波数のフィードバック回路に関して、空洞共振器内の中心軸上で電界が最大の時、共振器側壁付近では磁界が最大となる。この磁界変化を検知するループアンテナとダイオードによる検波器を壁面に設置することで、共振器内での定在波の形成状態を検知することができる。この変化をフィードバックしてマイク

ロ波照射を行うことで、反応溶液の誘電率等が変化した際も、常に共振周波数に一致する周波数のマイクロ波を照射し続け、 TM_{010} モードの定在波を形成し続けることができる。同時に温度計からのフィードバックにより、マイクロ波出力の調整がなされる。この制御アルゴリズムは、12 cm×9 cmのマイコンボード上に制御回路とともに構築しており、マイクロ波発生装置と一体型のモジュール構造（凌和電子製 MWRS-H100）とした（Fig. 2）。

本実験では2種類のマイクロ波リアクター（ 2.45 ± 0.1 GHz, 最大出力 100 W あるいは、 915 ± 15 MHz, 最大出力 300 W）を用いた。電界が集中する円筒中心軸上にテフロン製あるいは石英製の反応管を配置し、内部に反応溶液を流通させた。反応管の表面温度を放射温度計にて測定し、反応溶液の温度とした。反応管の内径は、2.45 GHz 装置では 1 mm を使い、915 MHz 装置においては 6 mm を使用した。

2-2. カーボン担持 Pd ナノ粒子およびカーボン担持 Pd@Pt コアシェル粒子の合成

合成方法の概略図を Fig. 4 に示す。カーボン担持 Pd 粒子合成に関して、カーボン担体 Ketjen Black EC-300J（0.1 wt %）をエチレングリコールに分散させ、引き続きテトラクロロパラジウム酸ナトリウム $Na_2[PdCl_4]$ （2, 4, 5 mM）を溶解させた後、5 M の水酸化ナトリウム水



- | | |
|---------------------------------|----------------------|
| ① Voltage controlled oscillator | A: Frequency control |
| ② Variable attenuator | B: Power control |
| ③ High power rf amplifier | |
| ④ Circulator | |
| ⑤ Directional coupler | |
| ⑥ Impedance matching device | |
| ⑦ Dummy load | |
| ⑧ Power meter | |

Fig. 3: Block diagram of the Symwave system.

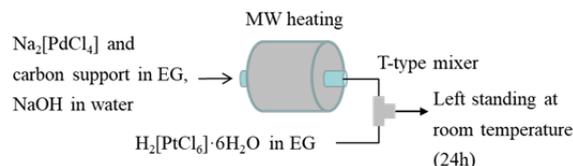


Fig. 4: Schematic showing continuous synthesis of carbon-supported Pd and Pd@Pt core-shell nanoparticles.

溶液を加えてアルカリ性（pH 試験紙にて pH 11）に調整した。溶液の調整条件は、以前に我々が行った Pd@Pt コアシェル粒子の合成結果に基づき、Pt シェル形成反応が生じやすいと予想される条件とした[33]。この溶液をシリンジポンプあるいはダブルプランジャーポンプにて 100-700 ml/h で送液し、90 °C でマイクロ波加熱することでカーボン担持 Pd ナノ粒子を得た。この溶液にエチレングリコールに溶解させたヘキサクロロ白金酸六水和物 $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ （10 mM）を T 型ミキサーにて混合し、室温にて 24 時間静置することでカーボン担持 Pd@Pt コアシェル粒子を得た。

2-3. 合成された粒子の分析

合成された粒子の観察には、主に TEM (FEI 製 Tecnai G2) を用いた。コアシェル構造の観察には高分解能な TEM-EDS (JEOL 製 JEM-ARM200F) を用いた。カーボン担持 Pd ナノ粒子の合成収率およびコアシェル粒子の耐久性評価において、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES、SII 社製 SPS3100) を用いて溶液の組成分析を行った。

3. 結果と考察

3-1. カーボン担持 Pd ナノ粒子の連続合成

Fig. 5 にカーボン担持 Pd ナノ粒子合成時におけるテフロン製反応管の表面温度と共振周波数の経時変化を示す。2.45 GHz のマイクロ波発生器を搭載した装置を用い、反応管はテフロン製内径 1 mm（反応部長さ：100 mm）を用いた。設定温度は 90 °C であり、流速は 100 ml/h（滞留時間 3 s）である。加熱開始から数秒で設定温度に到達し、30 分間の連続合成において温度は ± 2 °C にて安定的に推移した。加熱中の反応管を目視にて観察し、カーボン含有溶液のマイクロ波加熱で懸念され

るスパークの発生は確認されなかった。また、共振周波数の変動もほとんど見られず、合成後の反応管内に金属析出等は見られなかった。なお、連続合成時のマイクロ波出力は平均 25 W であった。

Fig. 6 に、得られた合成液の TEM 像を示す。半透明状として観察されるカーボン担体上に、数ナノメートルサイズの Pd ナノ粒子が均質に分散していることを確認した。合成収率を確認するために、合成液を遠心分離機にて担持触媒と上澄み液に分離し、上澄み液の ICP-AES 測定を行った結果、原料溶液中に含まれる 98% 以上の Pd 成分がカーボン上に担持されていることが確認された。

さらに Pd 濃度を変えた条件にて合成を行った結果、Pd 濃度が高くなるにつれて Pd ナノ粒子の平均粒子径は大きくなる傾向を示し (Fig. 7)、粒子径は 2 nm から 4 nm の範囲で制御可能であることを確認した (Fig. 8)。TEM 観察において、カーボン担体から遊離した Pd ナノ粒子は皆無であったことから、カーボン表面を起点として核発生および粒子成長が進行したと推察される [43]。以上より、本装置構成にてカーボン担持 Pd ナノ粒子の連続合成は可能であるといえる。

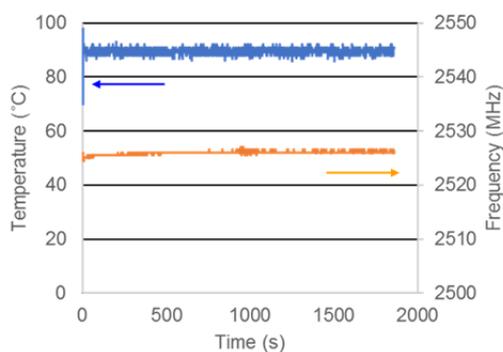


Fig. 5: Time profile of the temperature and the resonance frequency during continuous synthesis of carbon-supported Pd nanoparticles. The concentration of $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ was 4 mM. Flow rate 100 ml/h.

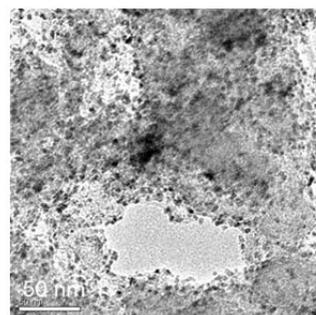


Fig. 6: TEM image of carbon-supported Pd nanoparticles synthesized using the Symwave reactor. The concentration of $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ was 4 mM. The particle size was 3.8 ± 0.8 nm.

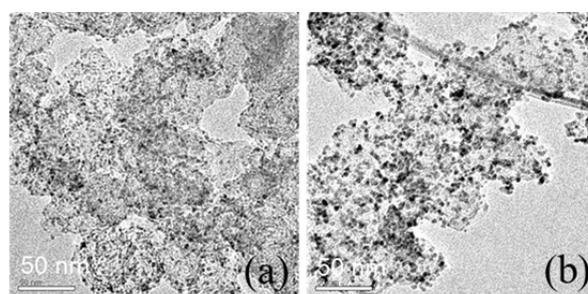


Fig. 7: TEM image of carbon-supported Pd nanoparticles synthesized using the Symwave reactor. The concentrations of $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ were (a) 2 mM and (b) 5 mM. The respective particle sizes were (a) 2.3 ± 0.6 nm and (b) 4.1 ± 0.9 nm.

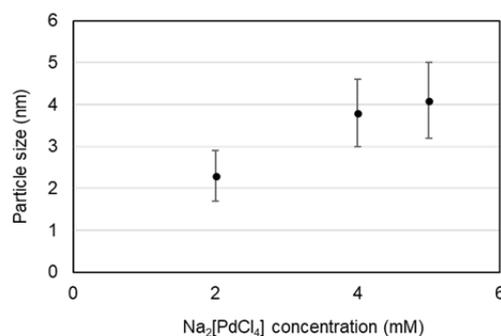


Fig. 8: $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ concentration dependence of Pd nanoparticle size.

3-2. カーボン担持 Pd ナノ粒子の大量合成

2.45 GHz 装置の場合、エチレングリコールを主とした反応溶液にて定在波を形成させるためには、反応管内径は 2 mm 程度に制限される。カーボン担体を流通させた場合、凝集した粒子が一時的に反応管を閉塞させ、その部分にマイクロ波が集中し、反応管を破損するトラブル等のリスクがある。工業利用で求められる大量生産の観点も踏まえて、反応管内径を大きく出来る可能性のある 915 MHz 装置において合成を行った。

Fig. 9 は 915 MHz と 2.45 GHz 装置に対応する円筒共振器の外観写真、Fig. 10 は 915 MHz 装置一式の外観写真である。式 1 に基づいて共振器を設計することで、915 MHz 装置では円筒半径が 2.45 GHz 装置よりも 3 倍程度大きくなった。ただし、共振器の厚さを薄く設計することで、従来の 915 MHz 装置と比べてコンパクトな装置となっており、一般的なドラフト内で実験可能な大きさとなっている。

本共振器にて内径 6 mm (反応部長さ: 20 mm) の石英製反応管を用い、カーボン担持 Pd ナノ粒子の合成を行った。本実験での設定温度は 90 °C であり、流速は 700 ml/h (滞留時間 3 s) とした。設定温度にて安定した時のマイクロ波出力は平均 80 W であった。Fig. 11 に合成されたカーボン担持 Pd ナノ粒子の TEM 像を示す。2.45 GHz 装置と同様、平均粒子径 3.8 nm の Pd ナノ粒子が分散性良く担持されていることを確認し、本装置においても連続合成は可能であることが実証された。

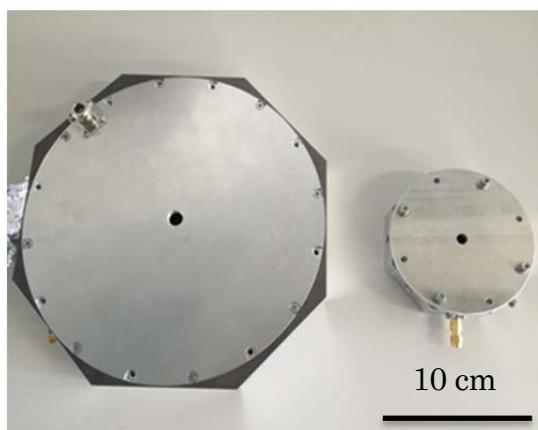


Fig. 9: Photograph of the TM₀₁₀ single-mode cavity. Left is 915 MHz-type, right is 2.45 GHz-type.

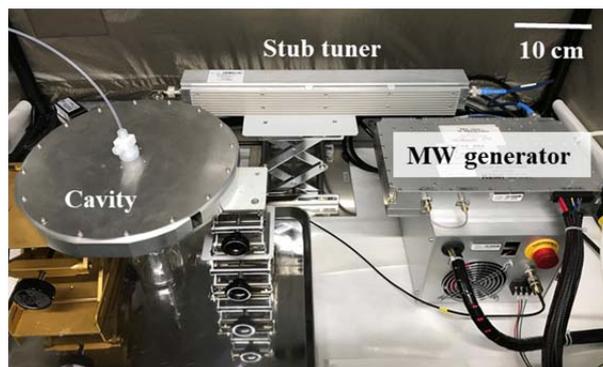


Fig. 10: Photograph of the 915 MHz-type Symwave reactor system.

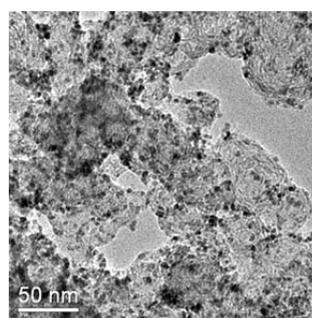


Fig. 11: TEM image of carbon-supported Pd nanoparticles synthesized using the 915 MHz-type Symwave reactor. The concentration of Na₂[PdCl₄] was 4 mM. The particle size was 3.8 ± 0.8 nm.

3-3. カーボン担持 Pd@Pt コアシェル粒子の連続合成および粒子の耐久性評価

カーボン担持 Pd ナノ粒子の合成に引き続き、Pd と Pt 原料の混合モル比が 3:1 となる組成にて、T 型ミキサーを用いて塩化白金酸 H₂[PtCl₆]·6H₂O 溶液を混合した。混合後 24 時間静置した合成液の TEM-EDS 像を Fig. 12 に示す。粒子の EDS 元素マッピング像より、粒子表面に Pt 元素は存在することから、Pd 粒子表面に Pt シェルは形成されているといえる。Pd と Pt の元素比は 80 : 20 であり、Pt 原子 1~2 層に相当する Pt シェルが形成されていると推察された。

Pd 粒子表面に Pt シェルが均質に形成されているかを評価するために、粒子の耐久性評価を実施した。粒子を過塩素酸(HClO₄)水溶液中に浸漬して、24 時間室温にて攪拌後、遠心分離して得られた上澄み液の Pd 成分を ICP-AES にて測定した。カーボン担持 Pd@Pt コアシ

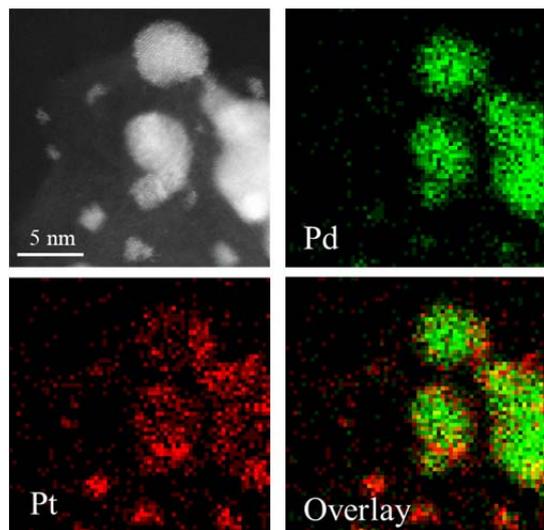


Fig. 12: TEM image and elemental mapping images of Pd@Pt core-shell nanoparticles, where Pd and Pt elements are displayed as green and red colors, respectively. The EDS atomic ratio of Pd : Pt was 80 : 20. The synthesis condition of Pd nanoparticles was as follows; $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ (4 mM) and Ketjen Black EC-300J (0.1 wt%). The molar ratio of $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4] : \text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was 3 : 1.

Table 1: Durability evaluation for carbon-supported Pd and Pd@Pt core-shell nanoparticles.

Sample	HClO_4 concentration (M)	Ratio of eluted Pd component (%)
Pd@Pt core-shell	1	< 2
	0.1	< 2
Pd nanoparticle	1	57
	0.1	18

エル粒子の場合、燃料電池の電気化学測定で用いられる標準的な過塩素酸濃度 0.1 M の溶液、さらには加速試験として行った 1 M のいずれの溶液においても、Pd 成分の溶出は見られなかった (Table 1)。一方、比較のためにカーボン担持 Pd ナノ粒子を含む溶液にて同様の実験を行った結果、過塩素酸濃度 0.1 M の条件においても Pd 成分の顕著な溶出が見られた。以上より、Pd ナノ粒子表面は Pt 原子にて均質に被覆されているといえる。

4. 結論

本研究では、流通型のマイクロ波加熱装置 (Symwave リアクター) を用いて、カーボン担持 Pd ナノ粒子および Pd@Pt コアシェル粒子の連続合成を試みた。Pd 粒子はカーボン担体上に均質に分散し、Pd 濃度により Pd 粒子径は 2 nm から 4 nm の範囲で制御できることが明らかになった。大量合成に適した 915 MHz 装置において、2.45 GHz 装置と同等水準のカーボン担持 Pd ナノ粒子が合成され、工業利用に適する合成法であることを実証した。コアシェル粒子の EDS 像より、Pt 元素は Pd 粒子表面に存在し、Pt シェルが形成されていることを確認した。酸性溶液中での粒子の耐久性評価より、均質な Pt シェルが形成されていると結論づけられた。

5. 謝辞

本研究で用いたマイクロ波加熱装置は、凌和電子株式会社と共同で装置化致しました。ここに謝意を表します。

引用文献

- (1) Komarneni, S.; Pidugu, R.; Li, Q. H.; Roy, R. *J. Mat. Res.* **1995**, *10*, 1687–1692.
- (2) Wada, Y.; Kuramoto, H.; Sakata, T.; Mori, H.; Sumida, T.; Kitamura, T.; Yanagida, S. *Chem. Lett.* **1999**, *7*, 607–608.
- (3) Komarneni, S.; Li, D.; Newalkar, B.; Katsuki, H.; Bhalla, A. S. *Langmuir* **2002**, *18*, 5959–5962.
- (4) Yin, H.; Yamamoto, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *83*, 66–70.
- (5) Tsuji, M.; Hashimoto, M.; Nishizawa, Y.; Kubokawa, M.; Tsuji, T. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 440–452.
- (6) Gerbec, J. A.; Magana, D.; Washington, A.; Strouse, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15791–15800.
- (7) Bilecka, I.; Niederberger, M. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1358–1374.
- (8) Nadagouda, M. N.; Speth, T. F.; Varma, R. S. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 469–478.
- (9) Baghbanzadeh, M.; Carbone, L.; Cozzoli, P. D.; Kappe, C. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*,

- 11312–11359.
- (10) Ferguson, J. D. *Mol. Diversity* **2003**, *7*, 281-286.
- (11) Bagley, M. C.; Jenkins, R. L.; Lubinu, M. C.; Mason, C.; Wood, R. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7003-7006.
- (12) Glasnov, T. N.; Kappe, C. O. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 395-410.
- (13) Moseley, J. D.; Woodman, E. K. *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 967-981.
- (14) Dressen, M. H. C. L.; van de Kruijs, B. H. P.; Meuldijk, J.; Vekemans, J. A. J. M.; Hulshof, L. A. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 351-361.
- (15) Bergamelli, F.; Iannelli, M.; Marafie, J. A.; Moseley, J. D. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 926-930.
- (16) Glasnov, T. N.; Kappe, C. O. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11956-11968.
- (17) Nishioka, M.; Miyakawa, M.; Kataoka, H.; Koda, H.; Sato, K.; Suzuki, T. M. *Nanoscale* **2011**, *3*, 2621-2626.
- (18) Öhrngren, P.; Fardost, A.; Russo, F.; Schanche, J. -S.; Fagrell, M.; Larhed, M. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1053-1063.
- (19) Patil, N. G.; Hermans, A. I. G.; Benaskar, F.; Meuldijk, J.; Hulshof, L. A.; Hessel, V.; Schouten, J. C. *AIChE J.* **2012**, *58*, 3144-3155.
- (20) Morschhäuser, R.; Krull, M.; Kayser, C.; Boberski, C.; Bierbaum, R.; Püschner, P. A.; Glasnov, T. N.; Kappe, C. O. *Green Process. Synth.* **2012**, *1*, 281-290.
- (21) 竹内和彦, 和田雄二監修 : マイクロ波化学プロセス技術II, シーエムシー出版, (2013), 142-150.
- (22) Nishioka, M.; Miyakawa, M.; Daino, Y.; Kataoka, H.; Koda, H.; Sato, K.; Suzuki, T. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 4683-4687.
- (23) Horikoshi, S.; Sumi, T.; Serpone, N. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2013**, *73*, 59-66.
- (24) 吉川昇編 : 最新マイクロ波エネルギーと応用技術, 産業技術サービスセンター, (2014), 295-299.
- (25) Nishioka, M.; Sato, K.; Onodera, A.; Miyakawa, M.; Tanaka, D. A. P.; Kasai, M.; Miyazawa, A.; Suzuki, T. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 1073-1078.
- (26) Patil, N. G.; Benaskar, F.; Rebrov, E. V.; Meuldijk, J.; Hulshof, L. A.; Hessel, V.; Schouten, J. C. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 1400-1407.
- (27) Marques, T. L.; Wiltche, H.; Motter, H.; Nobrega, J. A.; Knapp, G. *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, *30*, 1898-1905.
- (28) Estel, L.; Poux, M.; Benamara, N.; Polaert, I. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2017**, *113*, 56-64.
- (29) Zhu, H.; Ye, J.; Gulati, T.; Yang, Y.; Liao, Y.; Yang, Y.; Huang, K. *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *123*, 1456-1461.
- (30) He, W.; Fang, Z.; Zhang, K.; Tu, T.; Lv, N.; Qiu, C.; Guo, K. *Chem. Eng. J.* **2018**, *331*, 161-168.
- (31) Nishioka, M.; Miyakawa, M.; Kataoka, H.; Koda, H.; Sato, K.; Suzuki, T. M. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1204-1206.
- (32) Nishioka, M.; Miyakawa, M.; Daino, Y.; Kataoka, H.; Koda, H.; Sato, K.; Suzuki, T. M. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1327-1329.
- (33) Miyakawa, M.; Hiyoshi, N.; Nishioka, M.; Koda, H.; Sato, K.; Miyazawa, A.; Suzuki, T. M. *Nanoscale* **2014**, *6*, 8720-8725.
- (34) Lim, B.; Wang, J.; Camargo, P. H. C.; Jiang, M.; Kim, M. J.; Xia, Y. *Nano. Lett.* **2008**, *8*, 2535-2540.
- (35) Sasaki, K.; Naohara, H.; Cai, Y.; Choi, Y. M.; Liu, P.; Vukmirovic, M. B.; Wang, J. X.; Adzic, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8602-8607.
- (36) Taufany, F.; Pan, C. -J.; Rick, J.; Chou, H. -L.; Tsai, M. -C.; Hwang, B. -J.; Liu, D. -G.; Lee, J. -F.; Tang, M. -T.; Lee, Y. -C.; Chen, C. -I. *ACS Nano* **2011**, *12*, 9370-9381.
- (37) Zhang, H.; Jin, M.; Xia, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 8035-8049.
- (38) Lim, Y.; Kim, S. K.; Lee, S. -C.; Choi, J.; Nahm, K. S.; Yoo, S. J.; Kim, P. *Nanoscale* **2014**, *6*, 4038-4042.
- (39) Khateeb, S.; Guerreo, S.; Su, D.; Darling, R. M.; Protsailo, L. V.; Shao, M. J. *Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, F708-F713.
- (40) Zhang, L.; Zhu, S.; Chang, Q.; Su, D.; Yue, J.; Du,

- Z.; Shao, M. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3428-3432.
- (41) 中島将光：マイクロ波工学—基礎と原理—，森北出版, (1975).
- (42) Sheen, J. J. *Appl. Phys.* **2007**, *102*, 014102.
- (43) Beard, K. D.; Van Zee, J. W.; Monnier, J. R. *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 185-193.

Manuscript

Received: June 7, 2018

Revised: July 23, 2018

Accepted: July 25, 2018

学術論文

3,4-エチレンジオキシチオフェンとジブロモフルオレンのパラジウム

触媒直接的アリール化重縮合による共役系高分子合成：

マイクロ波合成装置の重縮合に対する影響

Synthesis of a π -Conjugated Polymer via Palladium-Catalyzed Direct Arylation

Polycondensation of 3,4-Ethylenedioxythiophene with Dibromofluorene:

Effect of Different Microwave Heating Systems on the Polycondensation

上垣 薫¹、林 正太郎^{1*}、清水 弘樹²、山本 進一¹、小泉 俊雄^{1*}

1. 防衛大学校 応用化学科、2. 産業技術総合研究所 生命工学領域生物プロセス研究部門

1. 〒239-8686 横須賀市走水 1 丁目 10 番 20 号、 2. 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

1. Department of Applied Chemistry, National Defense Academy, 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa 239-8686, Japan

2. Life Science and Biotechnology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2-17-2-1, Tsukisamu-Higashi, Toyohiraku, Sapporo, Hokkaido 062-8517 Japan

corresponding author*, e-mail address : shayashi@nda.ac.jp, tkoizumi@nda.ac.jp

キーワード: マイクロ波加熱合成、パラジウム、直接的(C-H)アリール化反応、重縮合、共役系高分子

Keywords: microwave heating synthesis, palladium, direct C-H arylation reaction, polycondensation, conjugated polymers

Abstract

Palladium-catalyzed direct C-H arylation polycondensation of 3,4-ethylenedioxythiophene with 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene was carried out under oil bath heating and microwave heating conditions. The polycondensation [Conditions: Pd(OAc)₂, PivOH, K₂CO₃, DMAc (0.3 M), 1 h] at various temperatures (80-120°C) gave an alternating copolymer, poly(3,4-ethylene-dioxythiophene-*alt*-9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl). Although the microwave heating was effective for the polymer synthesis, we found that the polymerization efficiency depended on the apparatus used. Namely, the molecular weights (the values of M_w and M_n) of resulting polymer from 3,4-ethylenedioxythiophene and 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene were different when the polycondensation was performed at 80-120 °C by CEM (Discover) or Anton Paar (Monowave).

1. 緒言

パラジウム (Pd) 触媒クロスカップリング反応、例えば鈴木・宮浦クロスカップリング反応 ($\text{Ar}^1\text{-BR}_3 + \text{Ar}^2\text{-Br} \rightarrow \text{Ar}^1\text{-Ar}^2$) や Stille クロスカップリング反応 ($\text{Ar}^1\text{-SnR}_3 + \text{Ar}^2\text{-Br} \rightarrow \text{Ar}^1\text{-Ar}^2$) は医薬や有機エレクトロニクスなどの様々な分野における材料合成法の一つとして注目されている[1-3]。このクロスカップリング法の利用は低分子合成に限らず、高分子の合成、すなわち重縮合や高分子反応にも活発に利用されており[4,5]、我々も様々なクロスカップリング反応とその重縮合による高分子合成法を開発してきた[6-8]。一方、有機ホウ素や有機すずを使用しないクロスカップリング反応として直接的 C-H アリール化反応 ($\text{Ar}^1\text{-H} + \text{Ar}^2\text{-Br} \rightarrow \text{Ar}^1\text{-Ar}^2$) が近年注目されている[9-12]。この反応は C-H を直接活性化するため、反応基質のコストや原子利用効率の面で利点を有している。この反応を高分子合成へ発展させた直接的アリール化重縮合は、 π 共役系高分子を合成する上で従来の金属触媒重縮合[4,5,13,14]や電解重合法[15-19]などと比べ、反応コストが低く生成物の純度が高いという利点から活発に研究されている[20-29]。 π 共役系高分子は光吸収、発光性、半導性の観点から、フレキシブル機能薄膜としての応用が期待されているため、その合成法の開拓は注目されている[30-33]。この高分子の性質は有効共役長と分子の絡み合いに依存するため、分子量に左右される[34]。したがって、直接的アリール化反応の効率を高めることによって高分子量の π 共役系高分子が合成できることは重要である。

マイクロ波合成は高分子合成分野でもしばしば報告されており、パラジウム触媒クロスカップリング重縮合においては、良好な結果、すなわち高分子量の π 共役系高分子が得られることが報告されている[35,36]。一般的に、分子量値を増大させるためにはモノマーを適した触媒環境 (反応系) で反応させることが重要であるため、その条件検討を中心とした研究が多くを占めるが、最近マイクロ波加熱を利用したパラジウム触媒直接的アリール化重縮合が有効な方法のひとつとして認知されてきた[37]。しかし、有機合成分野でも特に高分子合成 (重合) においては結果 (分子量) が重視されるため、再現性や汎用性に問題があるとされるマ

イクロ波加熱による重縮合は十分に研究されているとは言えない。そもそも、マイクロ波加熱といっても様々な装置が市販され、その特徴 (利点) は大きく異なる。しかし、異なるマイクロ波装置によって同じ重合系 (重縮合) の結果を比較した研究はない。したがって、同じ合成条件で同じ反応を異なる装置で検証することはマイクロ波加熱高分子合成において重要な知見になると考えられる。

直接的アリール化反応に適したモノマーとしてフルオロアレーン[38-43]やチオフェンに代表されるヘテロール[44-50]などがある。特に、EDOT (3,4-エチレンジオキシチオフェン) は π 共役系高分子合成分野でも最も注目度の高い芳香族モノマーの一つであり、直接的アリール化に適した C-H を有している。したがって、これまでに様々な報告[37, 51-55]がされており、我々も EDOT とジプロモアレーンのオイルバス加熱における直接的アリール化重縮合を検証してきた[56-60]。また、EDOT とジプロモカルバズールにおけるオイルバス加熱とマイクロ波加熱による結果の比較も行なっており[61]、モノマーによってはマイクロ波加熱合成が常に有効な結果が得られるわけではないことを示した。一方、パラジウム触媒クロスカップリング重縮合においては CEM 社製の装置 (Figure 1, top) が用いられた報告のみで[37,59]、他の装置を用いて検証した例は我々の知る限りない。そこで、この CEM 社製の装置と、有機合成分野で幅広く利用されている Anton Paar 社製の装置 (Figure 1, bottom) との比較を行うことは十分に興味深いと考えた。本研究では、3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) とジプロモフルオレンの直接的 C-H アリール化重縮合を CEM と Anton Paar のそれぞれのマイクロ波合成装置を用いて行い、得られた高分子の分子量情報から各装置を利用した際のクロスカップリング重縮合に対する差異を検討した。

2. 方法

2-1. 試薬

ピバル酸 (TCI)、炭酸カリウム (Kanto)、酢酸パラジウム (Wako)、2,7-ジプロモ-9,9-ジオクチルフル

オレン (TCI)、EDOT (TCI)、脱水 *N,N*-ジメチルアセトアミド (Wako) は購入後そのまま使用した。

2-2. 装置

核磁気共鳴スペクトル (NMR) は JEOL AL-300 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75.45 MHz) を用いて測定した。分子量測定は Tosoh HLC-8220 GPC system を用いてテトラヒドロフラン (THF) を流出液、ポリスチレンを標準試料として行った。マイクロウェーブ加熱合成は、Discover (CEM 社) と Monowave (Anton Paar 社) を用いて行った (Figure 1)。反応容器は専用の 10 mL ガラス製容器を用い、密閉系で反応を進め、温度は付属の IR センサーにて随時測定した。



Fig. 1: Microwave synthesis (heating) systems. (top) CEM. (bottom) Anton Paar.

2-3. 反応条件

幅 2 cm のキャップ付きガラス反応管にピバル酸 (9.2 mg, 0.09 mmol)、炭酸カリウム (124 mg, 0.90 mmol)、酢酸パラジウム (1.7 mg, 0.0075 mmol)、2,7-ジブロモ-9,9-ジオクチルフルオレン (165 mg, 0.30 mmol)、EDOT (43 mg, 0.3 mmol) を入れ、アルゴン気流下で *N,N*-ジメチルアセトアミド (1.0 mL) を加えた。キャップで密閉し、1 時間加熱した後、濾過によって無機塩を取り除いた。濾液を大量のメタノールに滴下することで析出した沈殿物を吸引ろ過で回収した。ろ紙上に残った黄色の固体を採取し、真空乾燥を行った後、1 mg/mL の THF 溶液を作製し、固体 (高分子) の相対分子量を GPC で分析した。NMR による構造解析は高分子試料を重クロロホルムに溶解させて行った。

PEDOTF8: ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 , ppm): 0.79 (br, 6H, CH_3), 1.11 (br, 24H, CH_2), 2.06 (br, 4H, CH_2), 4.46 (br, 4H, CH_2), 7.46-7.80 (br, 8H, ArH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 14.04, 22.55, 23.75, 29.20, 30.02, 31.79, 40.35, 55.17, 64.69, 119.67, 120.28, 125.11, 131.80, 138.52, 139.52, 142.59, 151.42.

3. 結果

直接的アリアル化重縮合はこれまでの反応条件検討 [56-60] を踏まえて、ピバル酸と炭酸カリウムをカルボキシレート配位子源とし、酢酸パラジウムを触媒源とした (Fig. 2)。溶媒は直接的アリアル化反応に多く用いられ、極性の高い *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) を使用した。重縮合の結果を Table 1 に示す。EDOT とジブロモフルオレン (**F8**) の直接的アリアル化重縮合をオイルバスを使用した通常加熱 (120°C, 1 h) で行うと分子量 (M_n) 11200 の交互共重合体 **PEDOTF8** が分子量分布 (M_w/M_n) 10.2 で得られた。それに対し、CEM を使用し、同じく 120°C で重縮合を行うと分子量 (M_n) 18600 の **PEDOTF8** が分子量分布 (M_w/M_n) 3.4 で得られた。温度を 100°C で行なっても数平均分子量 (M_n) 18900、分子量分布 (M_w/M_n) 2.3 で得られた (M_w は重量平均分子量)。温度を 80°C で行うと分子量 (M_n) 21100、分子量分布 (M_w/M_n) 4.0 の僅かに分子量が高い **PEDOTF8** が得られ、各温度において同程度の分子量の高分子が得られることがわかった。

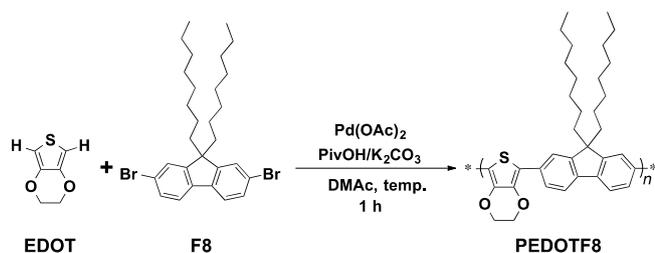


Fig. 2: Direct arylation polycondensation of EDOT with F8.

一方、Anton Paar を使用してマイクロ波加熱 (120°C, 1 h) を行うと分子量 (M_n) 22800 の PEDOTF8 が分子量分布 (M_w/M_n) 3.8 で得られた。温度を 100°C で行なうと分子量 (M_n) 14000、分子量分布 (M_w/M_n) 2.9 で得られた。また、温度を 80°C で行くと分子量 (M_n) 5100、分子量分布 (M_w/M_n) 2.1 となった。CEM での合成実験と異なり、設定温度によって得られる高分子の分子量に違いが現れた。

Table 1: Results of Polycondensation

Entry	Device	Temp./°C	M_n	M_w/M_n
1	Oil bath	120	11200	10.2
2	CEM	120	18600	3.4
3	CEM	100	18900	2.3
4	CEM	80	21100	4.0
5	Anton Paar	120	22800	3.8
6	Anton Paar	100	14000	2.9
7	Anton Paar	80	5100	2.1

Anton Paar は装置内部の反応管を対象とした動画観察が可能である。Figure 3 に EDOT と F8 の直接的アリール化重縮合における反応液の変化を示す。加熱前はパラジウム触媒由来のオレンジ色に呈色し、加熱時間 30 秒で緑がかった黒色へ変化した。これは、触媒反応が起こることで、共役系が拡張された化合物とパラジウム触媒が液中で混合した時の色である。この時、白いスジ状に見えるのは炭酸カリウムの粒が攪拌されているためである。反応時間が 60 秒、7 分、10 分と経過すると粘性の向上に伴い攪拌が効率的に行えなくなり、徐々に上層の高分子ゲルの層が出来上がってきた。すなわち、反応液は不均一になっていることがわかる。

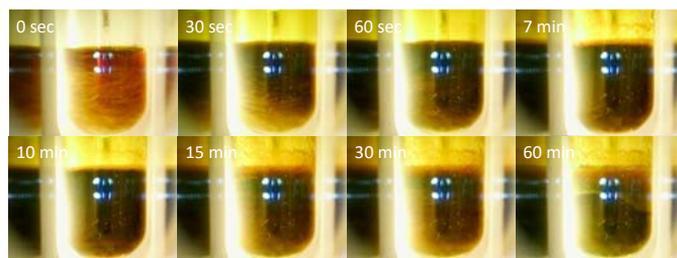
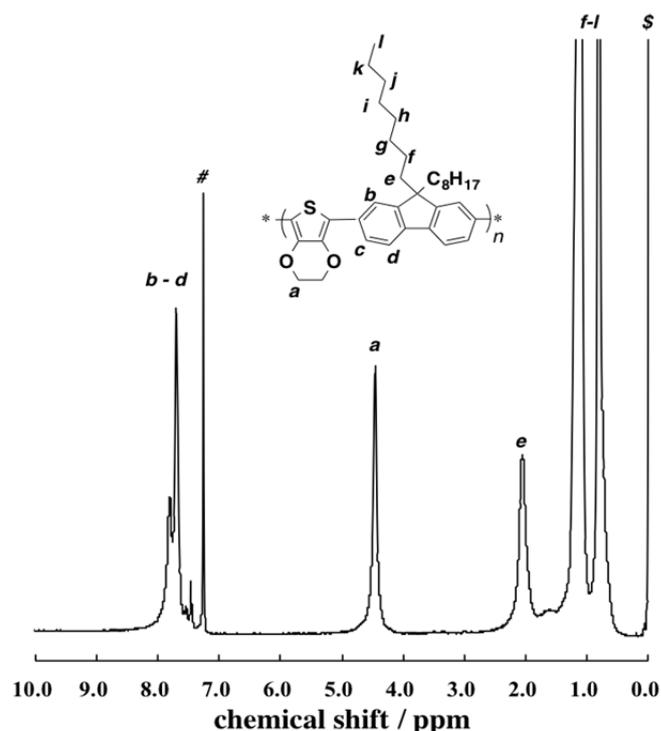


Fig. 3: Photograph of direct arylation polycondensation in case of using Anton Paar.

4.考察

直接的アリール化重縮合によって得られた PEDOTF8 の ^1H NMR スペクトルを Figure 4 に示す。 ^1H NMR スペクトルからは 7.4 から 8.0 ppm にわたってフルオレン由来のシグナル (*b-d*) が、2.1 ppm にブロードな α メチレンプロトン由来のシグナル (*e*) が観測された。また、4.3 ppm に EDOT のメチレンプロトン由来のシグナルが観測され、シグナル *a* と *e* の積分比がほぼ 1:1 となった。これらのスペクトルはこれまでの結果とよく一致している[56-59]。また、この NMR からホモカップリングに由来するシグナルは観測されなかった。したがって、パラジウム炭素を触媒源にした直接的アリール化重縮合で目的とする交互共重合体が得られたと言える。

Fig. 4: ^1H NMR spectrum of PEDOTF8. #: CHCl_3 . S: TMS.

オイルバスでの通常加熱と CEM でのマイクロ波における加熱 (120°C, 1 h) を比較することで、EDOT とジブromofluorenの直接的アリアル化重縮合においてマイクロ波加熱が有効であることが示された (Table 1, entries 1 and 2)。また、通常加熱によって得られた高分子の分子量分布 (10.2) はマイクロ波加熱で得られた **PEDOTF8** の分子量分布 (3.4) と比べ非常に広がった。これは加熱むらが生じていたことを示唆している。CEM でのマイクロ波加熱からは (Table 1, entries 2-4)、80, 100, 120°C それぞれの重縮合により分子量、分子量分布ともに大きな違いはない。

Anton Paar を使用してマイクロ波加熱合成を行なった場合、オイルバスでの通常加熱とマイクロ波における加熱 (120°C, 1 h) を比較することで、CEM の結果と同様に、**EDOT** と **F8** の直接的アリアル化重縮合においてマイクロ波加熱が有効であることが示された (Table 1, entries 1 and 5)。一方で、得られた高分子の分子量は設定温度に影響を受けることが示された (Table 1, entries 5-7)。

CEM と Anton Paar それぞれにおけるマイクロ波加熱の効果を調べるために、反応時に計測した反応器内の温度と圧力変化を時間に対するプロットを示す (Figure 5)。各温度プロファイルは IR を検出器とした反応器外部からの温度検出に基づいている。CEM でのマイクロ波加熱を 120°C 設定で行うと、迅速に温度上昇が起こり、約 30 秒で設定温度に到達した。130°C までオーバーシュートした後、設定温度の $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度で安定した。圧力は加熱によって上昇し、最大 15 bar 程度まで上昇してから徐々に下がっていった。加熱設定温度を 100°C とした場合も設定温度 $+10^\circ\text{C}$ のオーバーシュートが見られ、設定温度の $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度で安定した。圧力も 10 bar 程度まで上昇した。80°C 設定で加熱を行うと、迅速に温度上昇が起こり、約 30 秒で設定温度に到達した。明確にオーバーシュートが起こったとは言えないが、温度上昇の後、設定温度の $+5 \pm 5^\circ\text{C}$ 程度で安定した。圧力も 100°C と同様に 10 bar 程度まで上昇した。

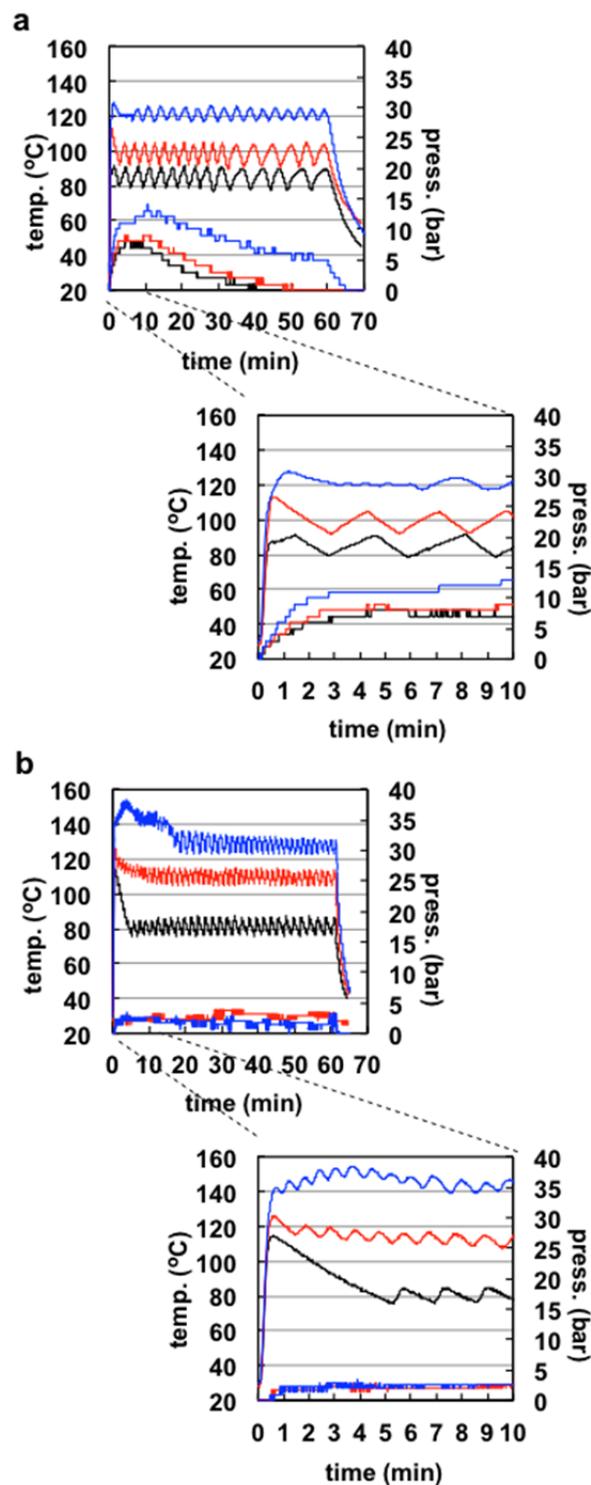


Fig. 5: Plots of temperature and pressure on time. (a) CEM. (b) Anton Paar. black: 80°C, Red: 100°C, blue: 120°C.

Anton Paar では IR 検出器に加えてルビーセンサーによって二重の温度検出が可能であるが、CEM との結果を比較するためここでは IR 検出器の方に注目した。マイクロ波加熱を 120°C 設定で行うと、迅速に温度上昇が起こり、約 20 秒で設定温度に到達した。140°C までオーバーシュートした後、設定温度まで直ぐには下がらず、最大 155°C まで上昇し、20 分程度経過してから設定温度+10±5°C 程度で安定した。圧力は加熱によってわずかに上昇し、最大 2 bar 程度まで上昇した。加熱設定温度を 100°C とした場合も設定温度+23°C の大きなオーバーシュートが見られ、10 分経過してから設定温度+10±5°C 程度で安定した。圧力も 3 bar 程度まで上昇した。80°C 設定で加熱を行うと、迅速に温度上昇が起こり、約 10 秒で設定温度に到達した。114°C までオーバーシュートが起こり、約 4 分で設定温度の±5°C 程度で安定した。圧力の上昇は 2 bar 程度であった。

CEM の場合、100°C 以上の設定温度ではほぼ設定通りの温度範囲で推移したが、低い温度では設定より高めで推移する傾向にあることが示唆された。しかし、設定温度に対して概ねそれが反映された反応温度を実現できていると考えられる。一方で、Anton Paar の場合、100°C 以上の設定温度では設定より高めの温度範囲で推移したが、80°C の低い温度では設定温度通り推移する傾向にあることが示唆された。Anton Paar も CEM 同様、設定温度に対して概ねそれが反映された反応温度を実現できていると考えられる。しかし、各装置で観測されるオーバーシュートがパラジウム触媒の失活を招き、得られた高分子の分子量 (M_n と M_w/M_n) に影響を与えているといった可能性が考えられる。

また、反応容器内の温度分布の差も一因として考えられる。温度は、同じ IR センサー測定しているが、CEM は容器底を、Anton Paar は容器下方側面で測定している。IR センサーは反応容器の温度を測定しており反応液温度を直接観測できていない可能の他にも、本反応系では高分子化が進めば粘度の上昇と PEDOTF8 の析出による不均一化が進む。その際、反応容器内で温度分布が不均一になり、測定位置によって温度差がでるといった可能性が十分にある。したがって、温度、圧力などの表示データと実際のデータ間に相違があると考えられる。両者の間でデータの差異が見られた圧力

は、両社とも密栓して栓の部分で圧力をモニタリングしているが、その詳細は仕組みや感度の違いまで把握できていない。しかし、DMAc の沸点 (165°C) を考えると、反応温度 80~120°C としているにもかかわらず、CEM で 5 気圧以上観察されている。このことから、CEM の方は表示温度より大きく加熱されている可能性が否定できない。

今後、同じ有機合成反応や高分子合成 (重縮合) を異なる装置で検証することで、より明確な反応への影響とその理由について調べることができ、マイクロ波合成装置を適材適所で使用できると考えられる。更に、圧力、 M_n と M_w/M_n の結果、IR 測定位置と粘度の上昇などのパラメーターから、各社装置の温度がどれだけ正確に測定できているかを検証してから、より詳細な議論する必要がある。

5. 結論

本論文では EDOT と F8 の直接的アリアル化重縮合を通常の加熱法に対して、2つのマイクロ波合成装置による加熱効果と比較した。マイクロ波加熱合成は通常のオイルバスを使用した加熱合成と比べ効率的であったが、CEM 社の装置と Anton Paar 社の装置を比べると重縮合の結果に違いが現れた。したがって、高分子合成 (重縮合) においてはマイクロ波合成装置の特徴を踏まえて行うことが奨励される。

6. 謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金 (基盤研究 B: no. 18H02052, 新学術領域: no. 17H05171, 基盤研究 C: no. 17K05891) の補助によって行われた。

引用文献

1. N. Miyaura and A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 866.
2. E. Negishi and D. E. vanHorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 3168.
3. K. Tamao, K. Sumitani and M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 4347.
4. 林正太郎, 小泉俊雄, 高分子論文集, 第 69 巻, 第 6 号, (2012) 309-312.

5. S. Inagi, N. Kaihatsu, S. Hayashi and T. Fuchigami, *Synth. Met.*, **187** (2014) 81-85.
6. N. Nishioka, S. Hayashi and T. Koizumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012) 3682-3685.
7. S. Hayashi, N. Kasuya, J. Machida and T. Koizumi, *Tetrahedron Lett.*, **58** (2017) 2429-2432.
8. S. Hayashi, N. Nishioka, H. Nishiyama and T. Koizumi, *Synth. Met.*, **162** (2012) 1485-1489.
9. S. I. Gorelsky, D. Lapointe and K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 10848-10849.
10. O. René and K. Fagnou, *Org. Lett.*, **12** (2010) 2116-2119.
11. J. Roger, F. Požgan and H. Doucet, *Green Chem.*, **11** (2009) 425-432.
12. F. Požgan, J. Roger and H. Doucet, *ChemSusChem*, **1** (2008) 404-407.
13. B. Carsten, F. He, H.-J. Son, T. Xu and L. Yu, *Chem. Rev.*, **111** (2011) 1493-1528.
14. T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83** (2010) 431-455.
15. S. Hayashi and T. Koizumi, *Polym. Chem.*, **3** (2012) 613-616.
16. S. Hayashi and T. Koizumi, *Electrochemistry*, **84** (2016) 570-573.
17. S. Hayashi and T. Koizumi, *Electrochemistry*, **81** (2013), 340-342.
18. S Hayashi and T Koizumi, *Chem. Lett.*, **41** (2012) 979-981.
19. S. Inagi, T. Yamaguchi, S. Hayashi, K. Koseki and T. Fuchigami, *Electrochem. Commun.*, **12** (2010) 661-663.
20. 林正太郎、高分子論文集、第74巻、第5号、(2017) 375-395.
21. L. G. Mercier and M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.*, **46** (2013) 1597-1605.
22. A. E. Rudenko and B. C. Thompson, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **53** (2014) 135-147.
23. S. Kowalski, S. Allard, K. Zilberberg, T. Riedl and U. Scherf, *Prog. Polym. Sci.*, **38** (2013) 1805-1814.
24. T. Bura, J. T. Blaskovits and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (2016) 10056.
25. X. Wang and M. Wang, *Polym. Chem.*, **5** (2014) 5784.
26. Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi and T. Kanbara, *ACS Macro Lett.*, **1** (2012) 67.
27. J. Dou, Z. Chen and C. Ma, *Synth. Met.*, **196** (2014) 117.
28. A. E. Rudenko, C. A. Wiley, S. M. Stone, J. F. Tannaci and B. C. Thompson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50** (2012) 3691.
29. R. Matsidik, H. Komber and M. Sommer, *ACS Macro Lett.*, **4** (2015) 1346.
30. H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **26** (2014) 1319-1335.
31. Y. Liang, L. Yu, *Acc. Chem. Res.*, **43** (2010) 1227-1236.
32. H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **26** (2014) 1319-1335.
33. P. M. Beaujuge and J. R. Reynolds, *Chem. Rev.*, **110** (2010) 268-320.
34. S. Hayashi, S. Yamamoto and T. Koizumi, *Sci. Rep.*, **7** (2017) 1078.
35. R. C. Coffin, J. Peet, J. Rogers and G. C. Bazan, *Nature Chem.*, **1** (2009) 657-661.
36. E. Chauveau, C. Marestin, V. Martin and R. Mercier, *Polymer*, **49** (2008) 5209-5214.
37. S. J. Choi, J. Kuwabara and T. Kanbara, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **1** (2013) 878-883.
38. W. Lu, J. Kuwabara and T. Kanbara, *Macromolecules*, **44** (2011) 1252-1255.
39. M. Wakioka, Y. Kitano and F. Ozawa, *Macromolecules*, **46** (2013) 370-374.
40. 小島督央, 外川雪, 林正太郎, 小泉俊雄、高分子論文集、第72巻、第8号、(2015) 524-527.
41. S. Hayashi, Y. Togawa, Y. Kojima and T. Koizumi, *Polym. Chem.*, **7** (2016) 5671-5686.
42. S. Hayashi, Y. Togawa, J. Ashida, K. Nishi, A. Asano and T. Koizumi, *Polymer*, **90** (2016) 187-192.
43. S. Hayashi, Y. Togawa, S. Yamamoto, T. Koizumi, K. Nishi and A. Asano, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **55** (2017) 3862-3867.

44. M. Sévignon, J. Papillon, E. Schulz and M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.*, **40** (1999) 5873.
45. S. Hayashi, Y. Kojima and T. Koizumi, *Polym. Chem.*, **6** (2015) 881-885.
46. R. Matsidik, H. Komber, A. Luzio, M. Caironi, and M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 6705-6711.
47. S. Hayashi, Y. Kojima and T. Koizumi, *Polymer*, **113** (2017) 214-220.
48. 林正太郎、小泉俊雄、高分子論文集、第 74 卷、第 6 号、 (2017) 584-587.
49. S. Hayashi, A. Asano, N. Kamiya, Y. Yokomori, T. Maeda and T. Koizumi, *Sci. Rep.* **7** (2017) 9453.
50. S. Hayashi, S. Yamamoto and T. Koizumi, *Chem. Lett.*, **46** (2017) 200-203.
51. K. Yamazaki, J. Kuwabara and T. Kanbara, *Macromol. Rapid. Commun.*, **34** (2013) 69-73.
52. J. Kuwabara, T. Yasuda, S. J. Choi, W. Lu, K. Yamazaki, S. Kagaya, L. Han and T. Kanbara, *Adv. Funct. Mater.*, **24** (2014) 3226-3233.
53. J. Kuwabara, T. Yasuda, N. Takase and T. Kanbara, *ACS Appl. Mater. & Interface*, **8** (2016) 1752-1758.
54. F. Grenier, B. R. Aich, Y.-Y. Lai, M. Guérette, A. B. Holmes, Y. Tao, W. W. H. Wong and M. Leclerc, *Chem. Mater.*, **27**, (2015) 2137.
55. J. F. Ponder Jr., S. L. Pittelli, J. R. Reynolds, *ACS Macro Lett.*, **5** (2016) 714.
56. S. Hayashi and T. Koizumi, *Polym. Chem.*, **6** (2015) 5036-5039.
57. S. Hayashi, A. Takigami and T. Koizumi, *ChemPlusChem*, **81** (2016) 930-934.
58. Y. Kojima, S. Hayashi and T. Koizumi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **55** (2017) 1183-1188.
59. 林正太郎、清水弘樹、小島督央、山本進一、小泉俊雄、高分子論文集、第 74 卷、第 6 号、 (2017) 588-593.
60. 林正太郎、防衛大学校理工学研究報告、第 54 卷、第 1 号、 (2016) 85-86.
61. 林正太郎、清水弘樹、小島督央、山本進一、小泉俊雄、高分子論文集、第 74 卷、第 6 号、 (2017) 588-593.

Manuscript received: June 8, 2018

Revised August 17, 2018

Accepted August 24, 2018

学術論文

ポスト壁導波路を用いた 5.8 GHz および 2.45 GHz

マイクロ波アプリケーション

5.8 GHz and 2.45 GHz Microwave Applicators Using Post-Wall Waveguide

西江 裕¹、岸原 充佳^{1*}、山口 明啓²、内海 裕一²

1. 岡山県立大学 情報工学部 情報通信工学科、2. 兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所
1. 〒719-1197 岡山県総社市窪木 111, 2. 〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-1-2

1. Faculty of Computer Science & System Engineering, Okayama Prefectural University,
111, Kuboki, Soja-shi, Okayama, 719-1197 Japan
2. Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo,
3-1-2, Koto, Kamigori-cho, Ako-gun, Hyogo, 678-1205 Japan

corresponding author*, e-mail address : kishihara@c.oka-pu.ac.jp

キーワード: マイクロ波、マイクロ波加熱、ポスト壁導波路、アプリケーション

Keywords: microwave, microwave heating, post-wall waveguide, applicator

Abstract

Microwave application technologies such as microwave heating, microwave assisted chemistry, etc. are of the innovative green technologies. In the field of microwave engineering, a waveguide whose sidewalls are replaced with densely arranged metallic posts has been proposed. This guide, called the post-wall waveguide, can easily realize the circuit patterns by arranging metallic posts periodically in a parallel-plate waveguide or a grounded dielectric substrate. In this paper, 5.8 GHz and 2.45 GHz microwave applicators of medium size are proposed based on the post-wall waveguide structure. The 5.8 GHz applicator is allowed to irradiate microwaves to solvent of several milliliters and to flow the heated solvent out continuously. The validity of the 5.8 GHz applicator is examined numerically and experimentally with microwave power sources of about 5 W. Furthermore, the designing of a 2.45 GHz microwave applicator using the same structure is shown.

1. 緒言

近年、マイクロ波自身が有用なエネルギー源として捉えられ、マイクロ波無線電力伝送のみならず材料合成や化学反応などへ積極的に応用されている[1]。特に、マイクロ波加熱やマイクロ波励起化学などのマイクロ波応用技術は、革新的なグリーンテクノロジーのひとつと考えられる。

商業的に利用可能なマイクロ波加熱装置では、主として高出力マイクロ波源と共に2.45 GHz帯のISMバンド(Industrial, Scientific and Medical band)が利用されるため、方形導波管系やマルチモードキャビティが多く採用されている。これは、初期のマイクロ波加熱の研究において、簡単なマイクロ波アプリケーションを構築する

ために商用電子レンジやその関連部品を改造したものが用いられた背景と関係している。最近、本マイクロ波加熱分野で要求される装置の傾向としては、マグネトロンを用いたマイクロ波電源から固体半導体アンプを用いた精密制御が可能なもの、および 2.45 GHz 帯とは異なる周波数帯の利用にある。マイクロ波エネルギーを最も効果的に吸収する周波数は材料によってそれぞれ異なっているため[2]、2.45GHz 帯 ISM バンドのひとつ上の利用可能帯域である 5.8GHz 帯 ISM バンドへの期待が高まっている。

ところで、密に並べた金属柱(ポスト)で方形導波管の側壁を置き換えた構造の導波路が提案されている。本導波路は、上下面を金属とする平行平板または誘電体基板に金属ポストを連続的に配置することで回路パターンを容易に実現することができる。このような導波路は、ポスト壁導波路(Post-wall Waveguide)[3]や SIW (Substrate Integrated Waveguide)[4]として知られており、特にミリ波帯におけるアンテナ給電部や漏洩波アンテナ、 90° ハイブリッド回路[5]、十字形方向性結合器[6]などへ応用されている。ポスト壁導波路は、マイクロ波・ミリ波コンポーネントやサブシステムの高密度集積化を低コストで可能にする。

一方、著者らはポスト壁導波路によるチップサイズの連続マイクロ波照射構造を提案している。これは、24.125 GHz 帯 ISM バンドを利用し、約 1~3 W のマイクロ波電力によって数マイクロリットルの溶媒の温度を上昇させることができる[7]。例えば、ルテニウム錯体のオンチップ合成へ応用することが可能である[8]。この構造は、マイクロ (スモール) スケール化学などで使われるマイクロリアクタやマイクロ流体デバイスとマイクロ波加熱装置を一体化するのに有効である[9]。

本論文では、ポスト壁導波路構造に基づいた 5.8 GHz 帯の中型マイクロ波アプリケーションを提案している。このアプリケーションは、ポスト壁導波路と金属柱の間に設けたマイクロ流路から構成される。ポスト壁導波路を用いると、マイクロ波を導波路内部に閉じ込めた状態を保ちつつ、金属柱間の隙間にマイクロ流路を埋め込むことができるという特長がある。5.8 GHz 用に設計されるマイクロ波アプリケーションは、数ミリリットルの溶媒を扱うことができ、約 5 W のマイクロ波電力で溶媒

の温度を上昇させることができる。これは、24.125 GHz 帯のアプリケーションが数マイクロリットルの溶媒を扱うチップサイズであったのと比較すると、ややスケールアップしており、取り扱える溶媒の量が増えている。本論文では、まず 5.8 GHz で動作するポスト壁導波路を設計している。そして、マイクロ波照射下における水の昇温特性について電磁界シミュレータを用いて調査している。さらに、本アプリケーション構造を 2.45 GHz 帯 ISM バンドへ適用した場合についても検討を行っている。最後に、設計結果に基づき 5.8 GHz 帯のポスト壁導波路型マイクロ波アプリケーションを試作して、水およびエチレングリコールの昇温特性を測定している。これにより、本アプリケーションの有効性を確認している。

2. 構造

Fig.1 は、ポスト壁導波路の直線区間を用いて構成したマイクロ波アプリケーションの構造を示している。上下の平行平板導体間には比誘電率 ϵ_r の誘電体材料が満たされ、半径 r の円形金属柱が幅 a_f 、間隔 s で配置されている。ポスト壁導波路の幅 a_f と間隔 s を適切に配置すれば、側壁を構成する金属柱の隙間から外部へのマイクロ波放射は極めて低く抑えることができる。一般的に、ポスト壁導波路の高さは $1/2$ 波長より十分小さい値が用いられ、高さ方向には一定の構造をしていることから、通常の金属導波管の TE_{10} モードと類似した TE_{10} -like モードが伝搬する。

加えて、Fig.1 の構造は、ポスト壁導波路の外側から内部に流入する流路が設けられている。この流路は、マイクロ波エネルギーを導波路内に閉じ込めた状態を保ちつつ、金属柱間の隙間を利用して導波路に容易に

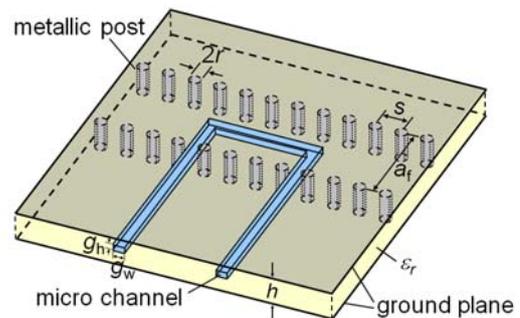


Fig. 1: Basic structure of microwave applicator by post-wall waveguide with embedded micro channel.

組み込むことができる。これにより、以下の機能を連続的に実現することができる。

- 1) 溶媒など液体を流路に注入する。
- 2) ポスト壁導波路内でのマイクロ波照射。
- 3) 照射後の液体をポスト壁導波路から取り出す。

ポスト壁導波路は、金属柱を並べるだけで容易に製作することができるため、直線以外の絞り窓や共振器構造などといった電磁界を集中させることのできる構造も容易に用いることができる。同様に流路自体も、誘電体材料に溝を掘ることで曲がりのある流路や溜りなどのさまざまな構造を実現することが可能である。

3. 設計および数値シミュレーション

3-1. 設計

5.8 GHz 帯マイクロ波アプリケーションの設計は、まず 5.8 GHz 帯で単一モード動作するポスト壁導波路を設計することから始まる。本論文では、誘電体材料として PTFE (polytetrafluoroethylene, $\epsilon_r = 2.04$, $\tan\delta = 0.0001$) を想定する。これはテフロンとして知られているが、優れた電気的特性(低誘電損失)、熱的特性、化学特性を持つため、マイクロ波導波路材料および有機溶媒のための流路材料として適していると考えられる。ガラス基板や PMMA などを用いてポスト壁導波路および流路を形成することも可能である。

ここでは、金属柱の半径 r は、後の試作を考慮して 1.5 mm を選択する。そして、遮断周波数が 4 GHz 付近、減衰定数が 0.1 Np/m ($\cong 0.87$ dB/m) 以下となるように寸法調整を行った。ポスト壁導波路の幅 a_f と間隔 s

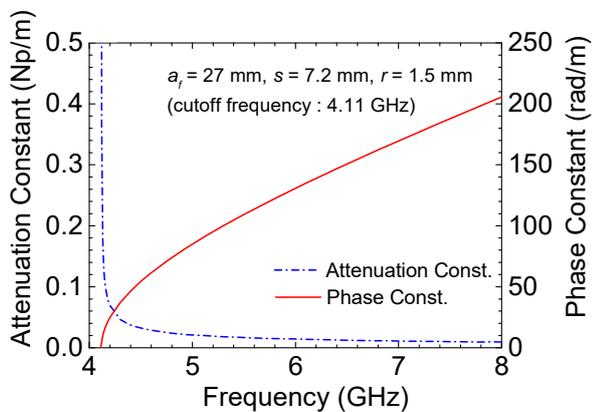


Fig. 2: Frequency characteristics of phase constant and attenuation constant for 5.8 GHz-band post-wall waveguide.

の値として 27 mm と 7.2 mm を選択すれば、上記を満足する 5.8 GHz 帯単一モード伝搬のポスト壁導波路を得ることができる。導波路の高さ h は、設置する流路の断面寸法を勘案して 8.0 mm と決定している。本論文では、ポスト壁導波路の遮断周波数(位相定数)および減衰定数を平面回路法により導出した[10]。得られたポスト壁導波路の位相定数および減衰定数を Fig. 2 に示している。この場合、TE₁₀-like モードの遮断周波数は 4.11 GHz で、5.8 GHz 近傍での減衰は約 0.05 Np/m に収まっており、放射のない良好な導波特性が期待できる。また、本論文では、断面寸法 $g_h = 4$ mm, $g_w = 3$ mm の流路を、 $h/2$ かつ $a_f/2$ の位置に設置する。

ポスト壁導波路への TE₁₀-like モードの励振は、同軸線路から行う。入出力ポートに、Fig.3 に示されるような同軸線路-ポスト壁導波路変換構造を実装する。これは、一般的な同軸-導波管変換器と同様の構成原理に基づいた構造である。同軸線路は、SMA 規格(内導体半径 0.635 mm, 外導体半径 2.1 mm で PTFE 充填)の 50 Ω 線路を仮定する。このとき、ポスト壁導波路の両端は、ポスト壁で終端(短絡)される。同軸線路とポスト壁導波路の整合は、同軸線路の中心導体長さ l_c と導波路端からの距離 l_d を中心周波数 5.8 GHz で調整することで達成できる。本論文では、電磁界シミュレータ HFSS を使って調整を行い、 $l_c = 6.5$ mm, $l_d = 7.5$ mm を決定した。なお、設置する流路の形状、溶媒(負荷)の種類・量によって整合状態は変化してしまうため、実用上は、外部に整合器を設けることが望ましいと考える。

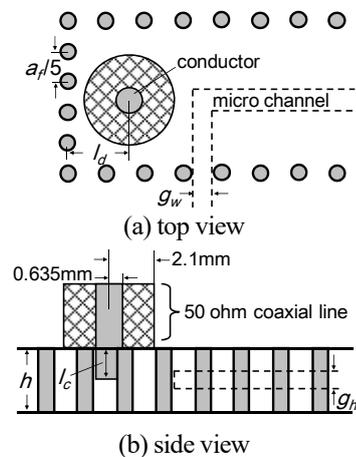


Fig. 3: Excitation structure using coaxial transmission line to post-wall waveguide transformer.

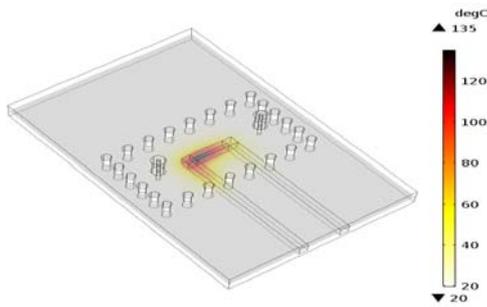


Fig. 4: Simulated temperature distribution of water under microwave irradiation (5.8 GHz, 5 W, 300 s).

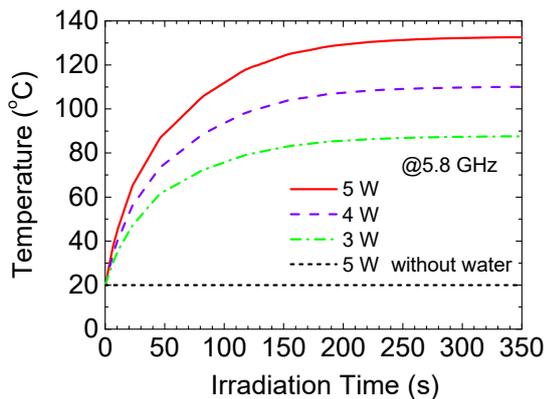


Fig. 5: Simulated temperature-time profiles of water under microwave irradiation.

3-2. 水の昇温シミュレーション

Fig.4 は、汎用シミュレータ COMSOL Multiphysics を用いて得たマイクロ波照射下の水の温度分布を示している。シミュレーションでは、水の複素比誘電率 $72-j20$ [2]、熱伝導率 0.615 W/(mK) 、比熱容量 4.2 kJ/(kgK) を仮定し、周囲温度 20°C の環境で周波数 5.8 GHz のマイクロ波電力 5 W を同軸ポートから入力している。このときの加熱に用いられる水の量は、ポスト壁内側の流路部分に約 0.5 mL 、そのうち直線区間に約 0.2 mL である。なお、ポスト壁外側の流路部分まで含めると、本モデルの場合は約 1.5 mL である。加熱の中心では、水の温度は理論上 135°C まで上昇することが分かる。ただし、本シミュレーションでは相変化が考慮されていないため、沸点温度を超えた結果が示されている。

Fig.5 は、COMSOL を用いて計算したマイクロ波照射下における水温の時間変化を示している。実線は 5 W 、破線は 4 W 、一点鎖線は 3 W のマイクロ波 (5.8 GHz) を入力した場合の温度変化である。初期温度 20°C から最初の約 150 秒で急速に昇温するマイクロ波加熱の

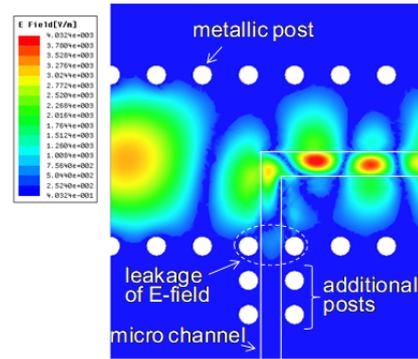


Fig. 6: Electric field distribution of applicator (5.8 GHz). Additional metallic posts are placed to avoid leakage of microwave.

特徴が見られ、約 200 秒が経過した後はそれぞれの定常温度 132°C 、 110°C 、 87°C に達している様子が確認できる。また、点線は水の無い状態で 5 W のマイクロ波を入力した場合の温度変化を示している。ポスト壁導波路を形成する PTFE は加熱されず、初期温度 20°C からほとんど変化しないことが確認できる。

3-3. 流路設置部のマイクロ波遮へい

ところで、ポスト壁導波路を用いる本アプリケーションは流路を金属柱間に設置するが、溶媒の比誘電率が高い場合には、溶媒中を通過するマイクロ波の波長が縮む。例えば水の比誘電率は 5.8 GHz で 72 程度であることから、PTFE 媒質中と比較して 0.17 倍程度に縮む。これにより、等価的に金属柱間が広がった状態となり、流路設置部からマイクロ波の漏洩が起きる可能性がある。そこで、本論文ではこのマイクロ波の漏洩を防ぐために、Fig. 6 に示すような遮へい金属柱を付加した構造を採用することにする。Fig.6 は 5.8 GHz におけるアプリケーションの電界分布を HFSS でシミュレーションを示したものであるが、流路設置部では金属柱の外側に電界分布が広がろうとしている様子が確認できる。ここでは、ポスト壁導波路外側の流路両側に金属柱を 2 段付加する構造で、マイクロ波の漏洩を防止できるようにした。付加金属柱の配置間隔は $a_p/5 = 5.4 \text{ mm}$ としている。同図より、電界分布は付加した金属柱の内側、即ちアプリケーション内に留まっていることが分かる。

3-4. 2.45 GHz 帯への適用

これまで周波数 5.8 GHz をターゲットとするポスト壁導波路型マイクロ波アプリケーションについて述べてきたが、 2.45 GHz 帯 ISM バンドにおいても本構造でマイ

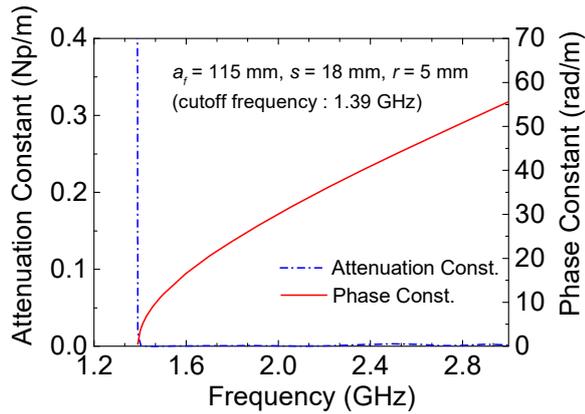


Fig. 7: Frequency characteristics of phase constant and attenuation constant for 2.45 GHz-band post-wall waveguide.

クロ波アプリケータを構成できる。ここでは、2.45 GHz を動作帯域とするポスト壁導波路の設計例と、それを用いたマイクロ波アプリケータの設計及び昇温シミュレーション結果を示す。

上述の 5.8 GHz 帯ポスト壁導波路では導波路内部を PTFE で充填し、それを支持物として利用して流路を設けていた。2.45 GHz 帯では波長が長くなることから、ポスト壁導波路の寸法も比較的大きくなる。また、比較的大きなマイクロ波電力を入力することが予想されるため、ここではポスト壁導波路の内部を空気($\epsilon_r = 1$)とした場合の検討を行った。Fig.7 は、2.45 GHz で動作するように導波路幅 a_f 、金属柱の半径 r および配置間隔 s を調整することで得られたポスト壁導波路の位相定数および減衰定数を示している($a_f = 115$ mm, $s = 18$ mm, $r = 5$ mm)。導波路の高さ h は、 a_f の半分程度になる 50 mm を選択している。遮断周波数は 1.39 GHz、減衰定数は動作帯域でほぼ 0 を示しており、マイクロ波漏洩の少ない 2.45 GHz で十分動作する中空のポスト壁導波路寸法が得られていることが分かる。

ポスト壁導波路に組み込む流路の寸法は、任意に変更可能である。本研究では、容量が計算しやすい 1 辺 10 mm の正方形流路を $h/2$ かつ $a_f/2$ の場所に設けることとした。なお、実際に製作する場合には、ガラス管やチューブで流路を構成し、中空に浮かせる工夫が必要になる。この正方形流路を金属柱間の隙間を利用して配置する場合、隙間寸法 $s - 2r = 8$ mm では流路幅 10 mm に足りない。そこで Fig.8 のように、流路両側の金

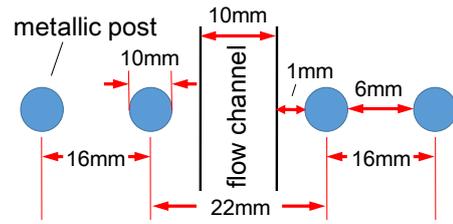


Fig. 8: Shifting of metallic posts for arrangement of flow channel.

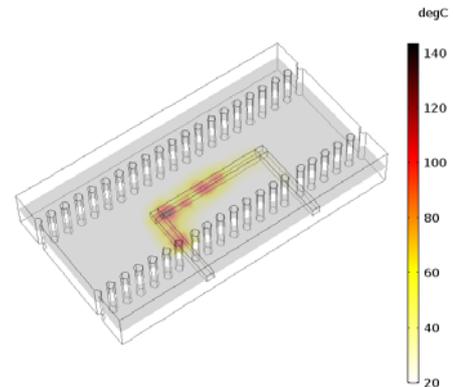


Fig. 9: Simulated temperature distribution of water under microwave irradiation (2.45 GHz, 100W, 60 s).

属柱 2 本の間隔を 2 mm ずつ広くして隙間が 1 mm 空く状態で流路を通した。COMSOL Multiphysics による水の昇温シミュレーション結果を Fig.9 に示している。シミュレーションでは、水の複素比誘電率 $78 - j9$ [2]、熱伝導率 0.615 W/(mK)、比熱容量 4.2 kJ/(kgK)、周囲温度 20 °C の環境で、2.45 GHz のマイクロ波 100 W を 60 秒間入力した。Fig.9 より、相変化を無視すれば、加熱の中心付近では理論上 140 °C 程度まで水温が上昇すると見られる。なお、このときの加熱に用いられる水の量は、ポスト壁内側の流路部分に約 26.7 mL、そのうち直線区間(8s 区間)に約 16.2 mL である。これより、2.45 GHz 帯でも同様のポスト壁導波路型マイクロ波アプリケータを構成できるものと考えられる。

4. 実験

設計および数値シミュレーション結果の妥当性を確認するために、ポスト壁導波路を用いた 5.8 GHz マイクロ波アプリケータを試作し、マイクロ波照射下の水およびエチレングリコールの昇温特性を測定した。Fig.10 に、試作したアプリケータの写真を示す。本実

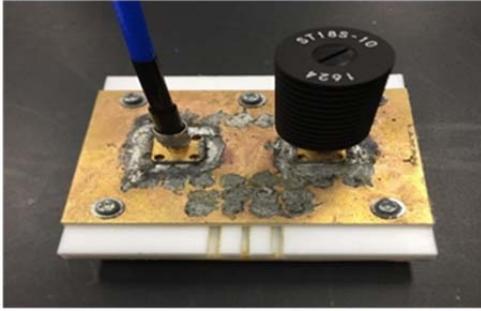


Fig. 10: Fabricated microwave applicator for experiment (5.8 GHz).

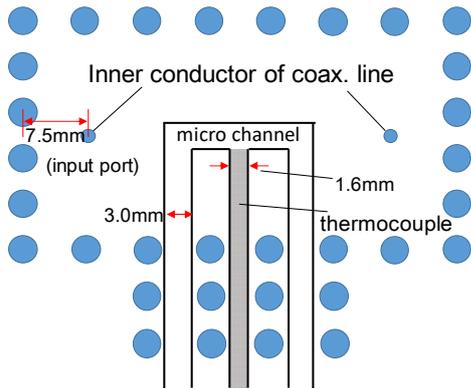


Fig. 11: Inner structure of fabricated microwave applicator.

験では、2枚の PTFE シート(厚さ : 6.0 mm、2.0 mm)を重ね合わせることで流路を形成した。流路自体は、厚さ 6.0 mm の PTFE シートに掘り込んで、厚さ 2.0 mm の PTFE シートで蓋をする形になっている。そして、両側から厚さ 0.3 mm の真鍮シートで挟み、これをポスト壁導波路の平行導体板としている。最後に、半径 $r = 1.5$ mm の丸棒(鉄製)を挿入して流路を埋め込んだポスト壁導波路構造を完成させた。Fig.11 に、試作したアプリケーションの内部モデルを示している。前節で述べたように、幅 3.0 mm の流路が円形金属柱の間隙を利用して設置され、ポスト壁導波路中央部に長さ 17.4mm (= 2s + 3.0 mm)の直線区間を設けている。また、流路設置部からのマイクロ波漏洩を防止するため、2 段の金属柱が付加されている。なお、温度測定用の熱電対プローブを差し込めるように、ポスト壁導波路の側方から流路内まで幅 1.6 mm の挿入孔を設けている。

ポスト壁導波路へのマイクロ波入力には前述の同軸-ポスト壁導波路変換構造を介して行い、出力側は 50 Ω の終端器(最大 10 W)で終端する。本アプリケーションは、非共振型の導波路構造を採用しているので、溶媒によ

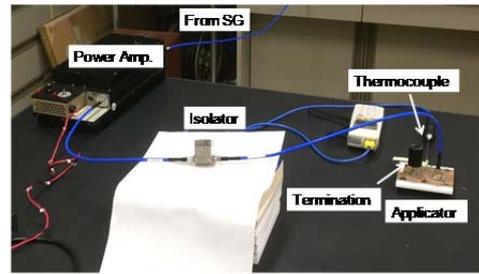
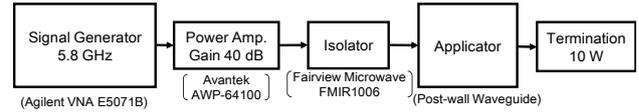


Fig. 12: Experimental setup consisting of VNA (signal source), power amplifier, isolator, and applicator.

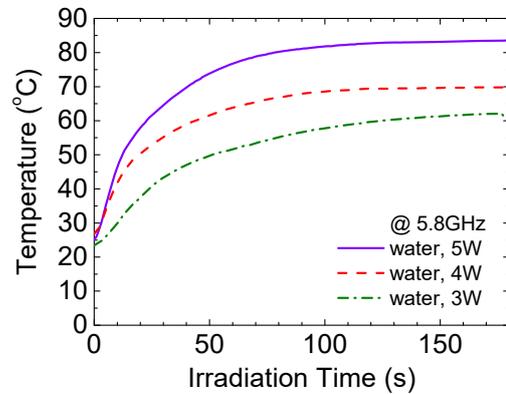


Fig. 13: Experimental results of temperature-time profiles of water under microwave irradiation.

って吸収されなかったマイクロ波の電力を終端器で消費させる必要があるためである。入出力端子としては、SMA コネクタを用いている。

Fig.12 は、実験系を表す概略図である。本実験では、ベクトルネットワークアナライザ(Agilent E5071B)を 5.8 GHz 信号源として使用し、その出力をパワーアンプ (Avantek AWP-64100)で 5 W まで増幅させる。マイクロ波電力がパワーアンプ側へ戻って来ないようにするため、アンプ出力とポスト壁導波路照射構造との間にアイソレータを別途挿入している。

周波数 5.8 GHz において、それぞれ 3 W、4 W、5 W のマイクロ波照射下における水の昇温実験を行った。実験では、1 mL の水をマイクロ流路へ注入した。Fig.13 にマイクロ波照射を行った水の温度変化測定結果を示す。3 W のマイクロ波が入力された場合、水温は 24 °C から 61.0 °C まで上昇していることが分かる。また、4 W

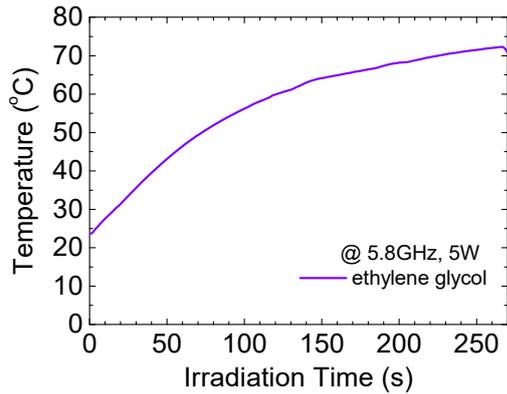


Fig. 14: Experimental result of temperature-time profile of ethylene glycol under microwave irradiation.

および5 Wを入力した場合には、それぞれ69.8 °Cと83.6 °Cまで上昇していることが確認できる。

Fig. 5 の計算結果では、例えば3 W 入力の場合87 °Cまで上昇しているが、本実験結果では61.0 °Cになっている。この違いの原因としては、試作アプリケーションの工作精度に加えて、シミュレーションで考慮していない外部支持構造物への熱流出が影響して、計算結果との違いが生じているものとする。特に、マイクロ波入力部は溶媒のない状態で整合するよう設計されているため、不整合状態による実効入力電力が低下したものと推察される。水温の上昇速度を比較すると、シミュレーションでは150秒程度でほぼ定常値に達するが、実験の構造でも100~150秒程度の時間がかかっている。従って、測定値は数値シミュレーションより低い温度であるが、本マイクロ波アプリケーションの有効性を確認することができる。

また、エチレングリコールを用いて同様の昇温実験を行った。Fig.14 は、5 W のマイクロ波電力を照射したエチレングリコールの温度変化を示すグラフである。水の場合と比較すると温度上昇にやや時間がかかるが、270秒後には72 °Cまで到達していることが分かる。これより、5 W もしくは10 W 程度までのマイクロ波電力を用いることで、エチレングリコールについても十分加熱できるものとする。

5. 結論

ポスト壁導波路構造に基づく5.8 GHzマイクロ波アプリケーションを提案し、マイクロ波照射下の水の温度変

化を数値シミュレーションおよび実験により確認した。また、エチレングリコールの昇温実験を行った。本アプリケーションは、数ミリリットルの溶媒を加熱するのに適した中サイズのアプリケーションであり、実験結果から判断すると、5~10 W程度のマイクロ波電力で実用的な加熱が可能と推測できる。

引用文献

1. 和田雄二、竹内和彦、マイクロ波化学プロセス技術、シーエムシー出版、(2006).
2. J. Barthel, K. Bachhuber, R. Buchner, H. Hetzenauer, "Dielectric spectra of some common solvents in the microwave region. Water and lower alcohols," *Chemical Physics Letters*, **165**, (1990) 369-373.
3. J. Hirokawa, M. Ando, "Single-layer feed waveguide consisting of posts for plane TEM wave excitation in parallel plates," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, **46**, (1998) 625-630.
4. D. Deslandes, K. Wu, "Integrated microstrip and rectangular waveguide in planar form," *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, **11**, (2001) 68-70.
5. E. Moldovan, R. G. Bosisio, K. Wu, "W-band multipoint substrate-integrated waveguide circuits," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **54**, (2006) 625-632.
6. M. Kishihara, I. Ohta, K. Okubo, "Design of a broadband cruciform substrate integrated waveguide coupler," *IEICE Transactions on Electronics*, **E94-C**, (2011) 248-250.
7. 岸原充佳、山島芸、内海裕一、"ポスト壁導波路を用いたチップサイズ連続マイクロ波照射構造"、電気学会論文誌E、**133**、(2013) 365-371.
8. 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.
9. S. Cabrini, S. Kawata, *Nanofabrication Handbook*, CRC Press, (2012).

10. M. Kishihara, I. Ohta, K. Okubo, J. Yamakita,
“Analysis of post-wall waveguide based on H-plane
planar circuit approach,” *IEICE Transactions on
Electronics*, **E92-C**, (2009) 63-71.

Manuscript received: June 8, 2018
Revised August 18, 2018
Accepted August 24, 2018

解説論文

水のマイクロ/ラジオ波加熱の理解を深める

“*Thermo-upconversion mechanism*”の提案

Thermo-upconversion mechanism for novel understanding of Microwave and radio frequency heating of water

柳田祥三

大阪大学名誉教授 柳田祥三
〒565-0871 吹田市山田丘 2-1, FRC

1. Emeritus Professor, Osaka University, FRC, 2-1, Yamada-oka, Suita, Osaka
565-0871, Japan

e-mail: yanagida@mls.eng.osaka-u.ac.jp

キーワード: 密度汎関数理論、コンピュータ分子モデリング、誘電損失、赤外・遠赤外線吸収スペクトル

Keywords: density functional theory, computer molecular modeling, dielectric loss, IR/FIR spectroscopy

Abstract

For theoretical understanding of the microwave and radio frequency heating of water and for comparison to dielectric loss under microwave and radio-frequency irradiation, computational molecular modeling of water hydrogen-bonding aggregates, $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$ is carried out on the basis of density-functional theory (DFT) using the B3LYP exchange-correlation functional and the 6-31G(d) basis set with Spartan 16 (Wavefunction, Inc. Irvine, CA) (DFT-based molecular modeling, DFT/MM). The DFT/MM-based IR/FIR spectrum of the water aggregates verifies that all aggregates absorb and dissipate of wide ranges of electromagnetic wave energy, i.e., giving not only infrared (IR, $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) but also far infrared (FIR, $500\text{-}0\text{ cm}^{-1}$) spectra. Absorption peaks in IR can recognize bond vibration, and absorption peaks in FIR recognize intermolecular vibration of aggregated molecules. On the basis of intermolecular vibration of absorption and dissipation spectra at FIR ($0\text{-}500\text{ cm}^{-1}$), which correspond to radio frequency of KHz and MHz, GHz(MW), THz(IR) region, and bond-stretching vibration spectra at IR ($500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), we propose here that the radio and MW frequency heating may be explained as due to thermo-upconversion mechanism, i.e., final thermal dissipation at IR absorption at O-H stretching ($3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) caused by up-conversion of radio frequency energy absorbed by $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$.

1. 緒言

本研究論文は、第 11 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウムで発表した研究「水分子が関わる電磁波エネルギー吸収現象：電波・マイクロ波吸収の Thermo-upconversion 機構による赤外線吸収・熱放散の検証」¹⁾ について詳しく記述するものである。

水分子(H₂O)_n (n=2~6)会合体の混合物質として捉え、それぞれの会合体の表面に分布する電子(density)を、密度汎関数理論(density functional theory, DFT)によるコンピュータ分子モデリング(DFT/MM)によってそのエネルギー構造を解析、それぞれの水会合体の赤外 (IR 波数(1/λ) 4000~500 cm⁻¹)・遠赤外(FIR)領域(波数(1/λ) 500~0 cm⁻¹)の計算スペクトルにおけるピーク吸収波数値における分子振動モードを帰属・確認した。

一方、Chaplin らによって報告されている水の MW, 無線周波数(ラジオ波 RF)(波数(1/λ) 100cm⁻¹から 0.1 cm⁻¹)の誘電体スペクトル(dielectric spectroscopy)に示された誘電損失(dielectric loss)結果²⁾との相関を解析した。水のマイクロ波(MW)エネルギー吸収は、MW 領域のエネルギー吸収・反射によって IR 領域に増幅、とりわけ OH 伸縮振動(波数(1/λ)3000 cm⁻¹, 波長(λ)3.3μm)近辺の強いエネルギー吸収が、熱(IR)エネルギーとして発散するとの解釈である。

2. 誘電損失(dielectric loss)機構

誘電体の電磁波吸収による熱出力(P)式、 $P = 1/2\sigma|E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon_r'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu_r'' |H|^2$ が示すように、ラジオ波~MW 領域の電磁波エネルギー(振動数(f))は、伝導性(σ)、物質の誘電損失(ε_r''), 磁気損失(μ_r''), 誘電体にかかる電界(E)に比例して、熱(P)に変換される。導電性と磁性を有しない純水の場合は誘電損失(dielectric loss) ε_r''がその変換効率に大きく影響をすることを示す。

誘電損失(dielectric loss)によるマイクロ波加熱を論じた Chaplin らの水の dielectric spectroscopy を Fig. 1 に示す。

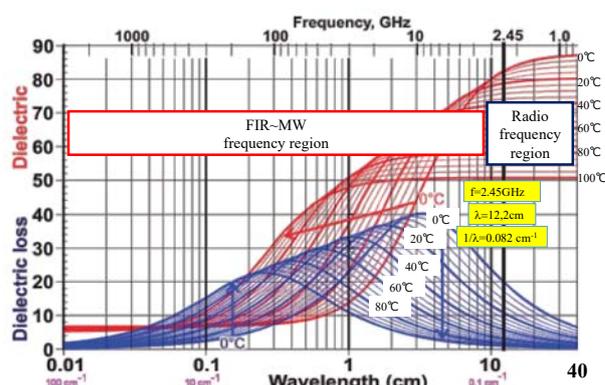


Figure 1. Dielectric permittivity and dielectric loss of water between 0°C and 100°C, (from H. Chaplin "Water Structure and Science")

0°Cから100°C波長0.01~40cm(波数温度での Dielectric loss, ならびに誘電率(dielectric)変化を dielectric spectroscopy instrument によって求め、外部電界が水の electric dipole と charge に相互作用してエネルギーが貯められた結果としている。しかし、MW(f=2.45GHz, 1/λ=0.082 cm⁻¹)では、0°Cの水では dielectric loss が大きく、100°Cの水では dielectric loss が小さい。このことは温度の上昇とともに加熱が停止することになる。

なおまた、今から約50年前、松尾・関らはシクロヘキサノールがRFエネルギーで昇温することを解析し、誘電損失、すなわち、分子ダイポールの配向が電界で歪められるが、瞬時にダイポールが元の配向に戻る時にそのエネルギーを放出し、熱(赤外線)を発生すると解釈した³⁾。すなわち、分子の結晶化の過程での発熱と同じ、分子集合体のエントロピー変化に伴う発熱と説明された。しかし、MW加熱の昇温速度と温度域の広さが理解しがたい。

筆者らは、密度汎関数理論に基づくコンピュータ分子モデリング(DFT/MM) (Spartan, B3LYP, 6-31G*)を水素結合で会合した水分子系に適用、DFT/MMで容易に求めることができるIR/FIR spectraを解析し、水のマイクロ波加熱とはMW~FIR~IRエネルギーの吸収・反射・伝搬で、IR領域のO-H伸縮振動へ増幅される結果であることを検証できた。フェムト秒レーザー光2段励起で観測される短波長発光は、photon-upconversionと呼ばれている。MWエネルギーのIR波領域へのエネルギー変換は、thermo-upconversionとして AMPERE NewsletterのMetaxasらの編集者に認めていただいたと

考えている¹⁾。

3. Thermo-upconversion mechanism

3-1. 水(H₂O)_nのコンピュータ分子モデリング

水分子(H₂O)_nは、水素結合に基づき強く会合している。DFT/MMは、その会合体の安定なエネルギー構造を決定する。注目すべきはDFT/MMによって、RF波、MW波、FIR、IR領域の会合系の吸収スペクトルが容易に求められることである。なおまた、吸収波数をクリックすると、水素結合した(H₂O)_n分子のO-H伸縮振動、O-H変角振動、水会合体(H₂O)_n全体の動きが観察でき、その振動モードを知ることができる。

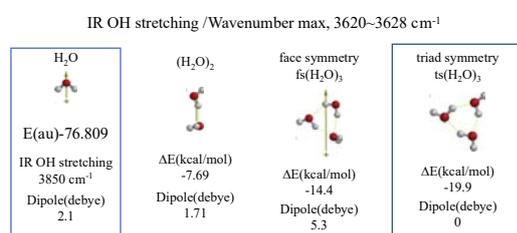


Figure 2. H₂O aggregates at high-temperature liquid state, ~100°C. (H₂O)_n(n=2~3), IR OH stretching, 3620~3628 cm⁻¹;

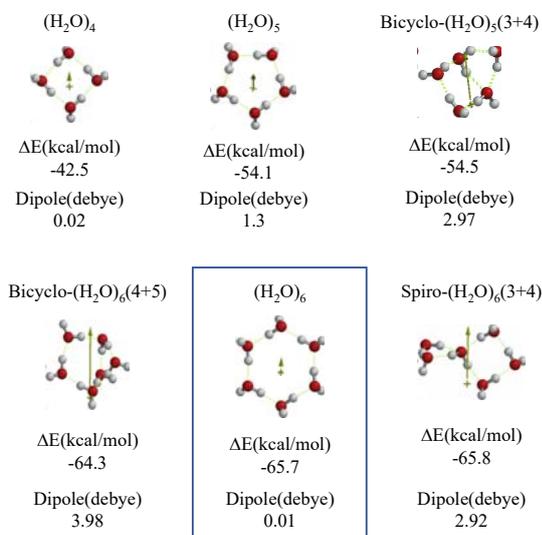


Figure 3. H₂O aggregates at ambient liquid state (H₂O)_n(n=4~6), IR OH stretching, 3317~3325 cm⁻¹

DFT/MMによって求めた(H₂O)_n構造に対するIR spectraを解析、波数(1/λ)3000 cm⁻¹近辺にあるO-H伸縮振動位置から、H₂O会合Ball and spokeモデル構造を三つに分類した。高温状態(~100°C)の水会合体(H₂O)_n(n=1,2,3)はFig. 2に、室温状態の水会合体(H₂O)_n(n=4~6)はFig. 3にまとめた。各3次元構造は、

その生成熱、ΔE(kcal/mol)全てが発熱的であり、いずれも安定に存在する水素結合による会合構造と判断した。なお、dielectric lossと関わるdipoleも求めたが、後述するIR/FIR吸収スペクトルとの相関は認められない。

さらに、低温状態(4°C~氷結温度)の会合体[(H₂O)₆]_m(n=1~2)はFig. 4に示した。図中のpiled-[fs-(H₂O)₃]₂構造は、そのコンパクトな構造から判断して、密度のもっとも高い4°Cの水構造に相当するのではないかと思われる。また、piled-[(H₂O)₃]₆は、氷の結晶構造の2量体ユニットに相当する⁴⁾。分子中心に空洞を持つことで、比重が1より小さいことを検証している。

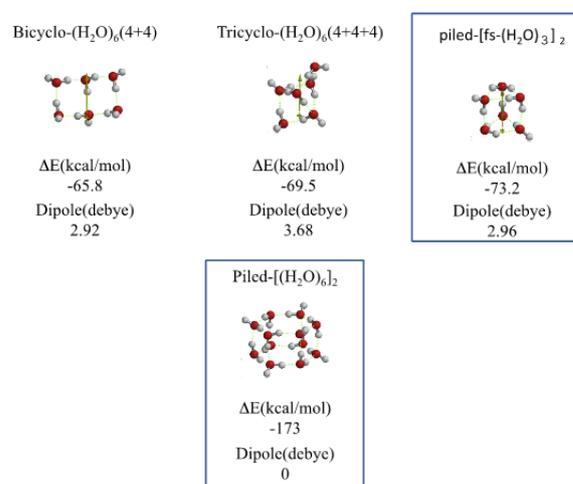


Figure 4. H₂O aggregates at low-temperature state (H₂O)₆ and [(H₂O)₆]₂ IR OH stretching, 3157~2997 cm⁻¹

3-2. 水会合構造の計算IR/FIR吸収スペクトル解析

会合水分子(H₂O)_n構造をBall and spokeモデル構造に加えて、space filling (CPK)モデル構造とその分子のelectrostatic potential mapを表記し、3量体ts-(H₂O)₃(Fig. 5)、環状6量体(H₂O)₆(Fig. 6)、もっとも密度が高いpiled-[fs-(H₂O)₃]₂(Fig. 7)、そして、氷結晶ユニットpiled-[(H₂O)₆]₂(Fig. 8)を選び、それらのIR(4000~500 cm⁻¹)/FIR(500~0 cm⁻¹)とMW~RF領域の拡大スペクトルを、ピーク波数位置とそのintensityと共に示した。

静電ポテンシャルマップ(Electrostatic potential map)は表面電子に電位4~5eV存在し、RF~MWエネルギーに感応することを示す。

高温状態の水構造を代表する環状3量体ts-(H₂O)₃のMW領域の吸収ピーク数、ならびにO-H伸縮振動領域

(3623, 3624 cm^{-1})の振動強度は、20~40°C状態の水構造を代表する環状6量体 (H_2O)₆ (Fig. 6) と比較してピーク数が少なく、強度も低い。Fig. 1 に示した水の dielectric spectrometry でも、高温 80~100°C状態の水物質に対する顕著な dielectric loss は高波数領域にシフトして観測され、その極大位置での intensity は低下している。

環状6量体 (H_2O)₆ (Fig. 6) の FIR 領域の吸収・反射に関して、波数 26 cm^{-1} からの吸収 (会合 H_2O 全体の振動) 反射に始まる 79~489 cm^{-1} 領域に、連続吸収・反射スペクトルが検証された。また、3256 cm^{-1} の O-H 伸縮振動の強度も 3081 と桁違いに大きく、Fig. 1 の dielectric loss の位置と強度の傾向と一致する。IR/FIR 領域の数多くの吸収極大値の存在は、そのエネルギー差が微小であるために、電磁波エネルギーとして IR 領域に、高効率に伝搬・増幅されると理解できる。

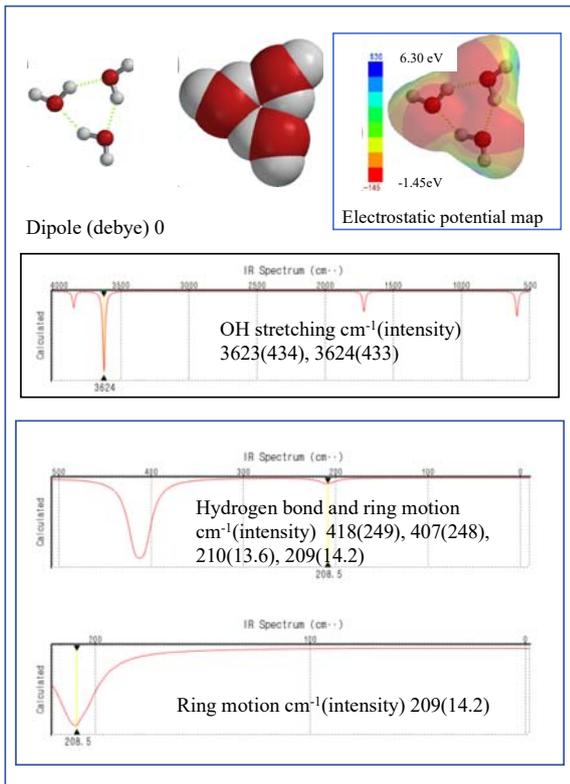


Figure 5. IR/FIR spectra of triad symmetry (H_2O)₃; ts-(H_2O)₃

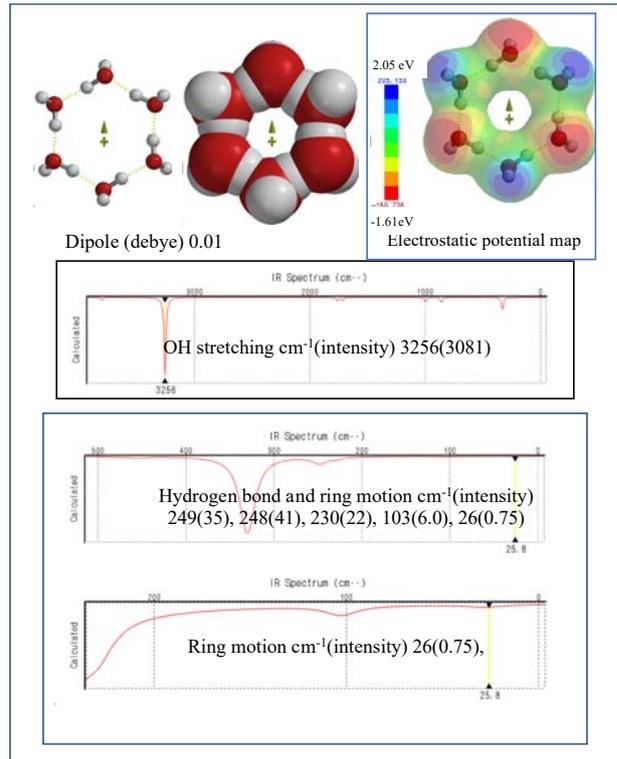


Figure 6. IR/FIR spectra of liquid (H_2O)₆

Fig. 7 と Fig. 8 に示したもっとも密度が高い4°C会合体と想定した piled-[fs-(H_2O)₃]₂ と氷の結晶モデル piled-[(H_2O)₆]₂ 構造に関して、次の事柄が検証できた。いずれの構造に対して RF~THz 領域(0-200 cm^{-1})でベースラインが立ち上がり、その領域での弱いエネルギー吸収と反射を検証する。事実、electrostatic potential map で示される電子密度の広がり、単量体(H_2O)₆ のそれと比べて大きく、RF/MW の吸収/放出に適した電子密度分布を検証している。特に piled-[fs-(H_2O)₃]₂ 構造では、FIR 領域に数多くの intensity の大きな波数の吸収・放出を示すピークを有することが示されている。

以上の事柄は、Fig. 1 における 0°Cでの MW 領域の dielectric loss 値の大きさと相関する。なおまた、氷構造の piled-[(H_2O)₆]₂ の計算 FIR スペクトルの低波数からの立ち上がりは、凍結した水の解凍には、900MHz 領域の MW エネルギーが適していることを検証している。

以上、水会合体(H_2O)_n は RF・MW エネルギーを吸収・伝搬することによって、IR 領域の熱エネルギーへの伝搬・放出によって、最終的に OH 伸縮振動への吸収・伝搬・放出プロセスで赤外線発熱、すなわち、thermo-upconversion プロセスが検証できた。この MW

の熱変換を“thermo-upconversion mechanism”とすることを提案する。

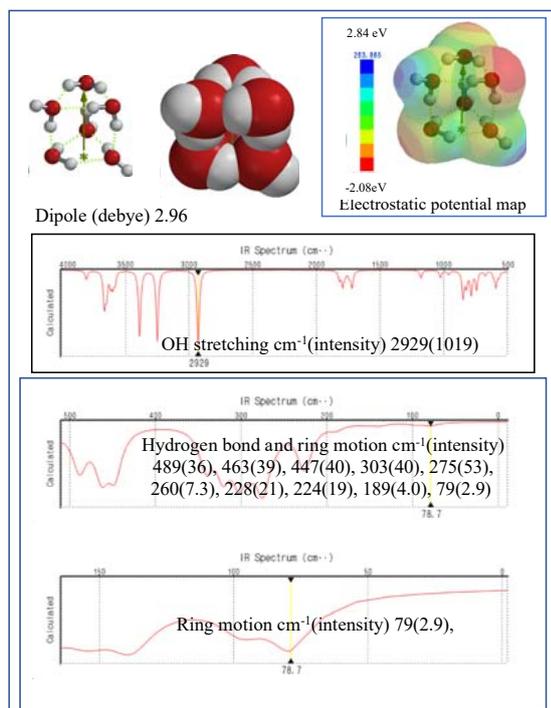


Figure 7. IR/FIR spectra of piled-[fs-(H₂O)₃]₂

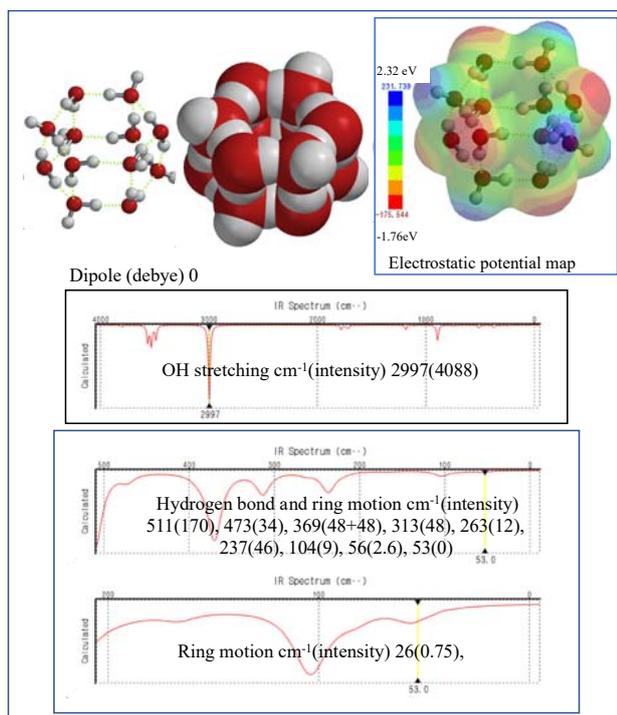


Figure 8. IR/FIR spectra of piled (H₂O)₆ dimer of piled-[(H₂O)₆]₂

4. 結論

Thermo-upconversion とは、分子サイズのアンテナによる共振と捉えることができる。2.45 GHz の MW の波

長は 12.2 cm である。その半波長 ($\lambda/2$) ダイポールアンテナでは 6.1 cm, 接地型 $\lambda/4$ モノポールアンテナは 3.05 cm となる。O-H 伸縮振動の波長(λ)は平均 3.3 μm であるので, MW エネルギーが, 水分子の O-H 伸縮振動を共振, 熱エネルギーとして効率よく放出させることになる。電磁波は基本周波数の他に, その整数倍の周波数の振動がいくつも生じるので平均波長 3.3 μm 近辺の O-H 伸縮振動 (周波数 90.7 THz) とマッチングして共振できよう。水 6 分子程度の会合体の Electrostatic potential map においても, MW とマッチングする誘電体・分子構造アンテナとして振る舞うことが理解できた。電子密度表示の水会合構造と RF・MW とのアンテナの相互作用が, 瞬時の水会合分子系での熱発生に繋がる。

パーソナルコンピュータにインストールされた計算ソフト“Spartan”による実験科学者自ら行える DFT/MM は, van der Waals & Coulomb interactions に基づく会合分子の表面電子密度のエネルギー構造を容易に求めることができる。すなわち, 物質の電磁波吸収スペクトル (UV/Vis, IR/FIR, Raman, NMR) を予見し, これまでの物理理論をわかりやすく検証・説明することが可能である。DFT/MM とは人工化学知能と呼べるものと確信している⁵⁾。筆者らの DFT/MM による会合分子の表面電子密度のエネルギー構造解析に関する研究論文は, key words, Shozo Yanagida, DFT, Spartan を用いた website 検索で, 無料で download できる。それらも合わせて, ご一読いただければ幸いである。

参考文献

1. Shozo Yanagida, Takeko Matsumura, AMPERE NEWS Letter, Issue 95, 2018.
2. M. Chaplin, Water structure and science, <http://www1.lsbu.ac.uk/water/> (2018/7/12)
3. T. Matsuo, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39, 1827 (1966).
4. J. C. Palmer¹, F. Martelli, Y. Liu, R. Car, A. Z. Panagiotopoulos, P. G. Debenedetti¹, *Nature* 510, 385 (2014).
5. (a) A. Jain, Y. Shin, K. A. Persson, *Nature Review Materials* 1, 1 (2016). (b). S. Yanagida, S. Yanagisawa, M. Yanagida, H. Segawa, *J. Electrochem. Soc.* 164 (11) E3598-3605 (2017).

Manuscript received: June 9, 2018
Revised July 19, 2018
Accepted July 24, 2018

解説論文

マイクロ波プラズマの新展開ーカーボンフェルト間

大気圧マイクロ波プラズマの特徴と応用ー

**A New Trend in Atmospheric Pressure Microwave Plasma:
Characteristics and Application of Atmospheric Pressure Microwave
Plasma Generated between Carbon Felts**

矢嶋 龍彦

埼玉工業大学先端科学研究所ものづくり研究センター
〒369-0293 埼玉県深谷市普濟寺 1690

Tatsuhiko Yajima*

Manufacturing Research Center, Advanced Science Research Laboratory, Saitama Institute of Technology
1690 Fusaiji, Fukaya, Saitama 369-0293, Japan

Corresponding author*, e-mail: yajima@sit.ac.jp

キーワード: カーボンフェルト、マイクロ波、熱電子、熱輻射、プラズマ温度、非平衡大気圧プラズマ

Keywords: carbon felt, microwave, thermal electrons, thermal radiation, plasma temperature, non-equilibrium atmospheric pressure plasma

Abstract

Carbon felt (CF) is a carbon material composed of graphite fibers with random orientation and heated mainly by conductive heating when subjected to microwave irradiation. Recently, it was found that when two pieces of carbon felts arranged in parallel with a predetermined distance were irradiated with microwave, thermal electrons and thermal radiation were emitted from their surfaces facing with each other and the temperature at the gap between them increased rapidly to reach the thermal equilibrium temperature over 1000 °C. Furthermore, the thermal state was developed to a plasma which we referred to as the carbon felt atmospheric pressure microwave plasma (CF-AMP) when the thermal electrons were sufficiently accelerated to ionize atoms and molecules through collisions under the induced alternative high voltage between carbon felts. In this paper, the spectroscopic observations revealed that the CF-AMP is a non-equilibrium plasma and the properties and some applications of CF-AMP were introduced.

1. はじめに

近年、熱源にマイクロ波 (MW) を用いたマイクロ波加熱 (MWH: microwave heating) が注目さ

れている。周波数 2.45 GHz の MW を誘電体に吸収させてその内部から自己発熱させる方法で

ある。この手法は、熱伝導や輻射による従来の外部加熱方式に比べ均一かつ急速な加熱が可能で、また、系外界の加熱にともなう熱エネルギーの損失がないので熱効率が高く、かつ短時間で加熱処理が行えるため、加熱技術として、プラスチック業界や繊維業界をはじめ食品、ゴム、医療などの産業界や一般家庭に至るまで、幅広い分野で利用されている[1]。

一方、大気圧マイクロ波プラズマ (AMP: atmospheric pressure microwave plasma) は、表面洗浄、エッチング、塗料や接着剤などの接着性向上のための表面改質、化学合成など産業上の広範な分野で利用されている。

著者らはこれまで、フェルト状の炭素繊維であるカーボンフェルト (以降 CF と表記する) を一定の間隔を空けて平行に配置し、マイクロ波を印加することにより CF 間で発生する大気圧マイクロ波プラズマ (Carbon felt atmospheric pressure microwave plasma, 以降 CF-AMP と表記する) に関する研究を進めてきた[2-8]。CF-AMP が発生すると、同時に CF 間は、数 10~100 s の短時間で 1000 °C を超える高温の熱平衡状態となる[2]。本節では、このような CF-AMP の特徴と応用について紹介する。

2. カーボンフェルト間大気圧マイクロ波プラズマ

2-1. カーボンフェルト

カーボンフェルト (CF: carbon felt) は炭素繊維から成るフェルト材料であり、空隙率が高く、断熱材として用いられている。2000~2500 °C の高温で焼成するとグラファイト化が進行し、電気伝導性 (ca. 50 mΩ cm) や表面積 (1.6 m² g⁻¹) が増大し、マイクロ波の吸収効率が向上する。Fig. 1 に示すように、CF 表面には繊維状突起が多数存在し、コロナ放電を起こし易い。CF 内の炭素繊維の配向はランダムであり、誘電損失が大きくマイクロ波の熱への変換効率が低い。このような特徴を有する CF にマイクロ波を印加すると発熱し、放電を起こし、真空下では容易にプラ

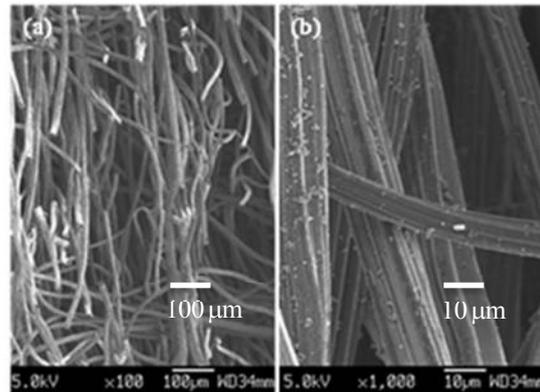


Fig. 1. SEM images of a cross section of CF as received: (a) magnified by 100, and (b) magnified by 1,000 at the acceleration voltage of 5.0 V (JEOL, type JMS-6330F).

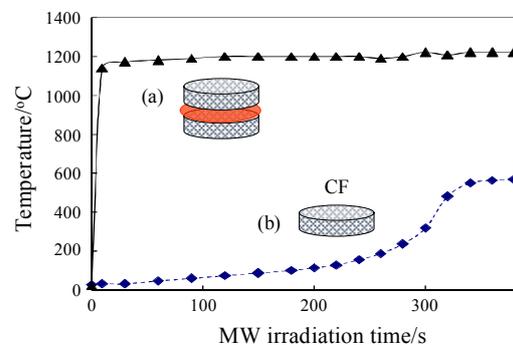


Fig. 2. Microwave irradiation and temperature changes: (a) two CFs arranged in parallel, (b) a single body of CF.

ズマ状態へと発展する。また、大気圧下においてもガスの種類やマイクロ波出力など条件によっては容易にプラズマ状態となる。特に、複数の CF 片を数 mm の間隔をあけて平行に配置し、マイクロ波を印加すると大気圧気流下 CF 間で強い発光が観測され、CF 間は短時間 (数 10~100 s) で 1000 °C を超える高温の熱平衡状態になる。

2-2. カーボンフェルトのジュール熱効果

一般に、電磁界とエネルギー損失 P_{loss} [J m⁻³ s⁻¹] の関係は、次の式 1 に従うことが知られている。

$$P_{loss} = \frac{1}{2} \sigma E_0^2 + \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' E_0^2 + \frac{1}{2} \omega \mu_0 \mu_r'' H_0^2 \quad (1)$$

ここで、 σ は電気伝導率 [Sm⁻¹]、 ϵ_0 は真空の誘

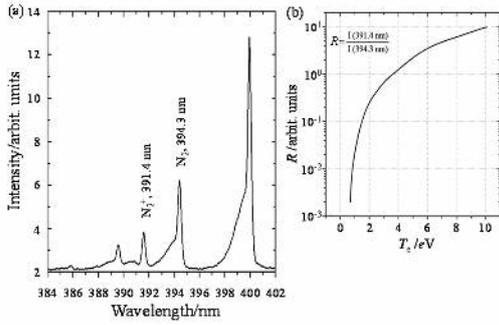


Fig. 6. Electron temperature (T_e) estimation: (a) N_2 AMP emission spectrum used for estimating T_e , and (b) relationship between T_e and the peak intensity ratio at 391.4 nm and 394.3 nm when a Maxwellian distribution is assumed, adapted from Ricard, 1996 [11].

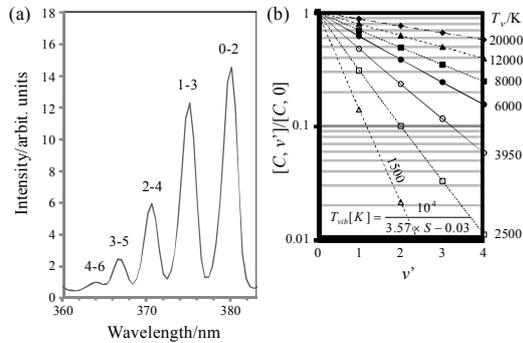


Fig. 7. Vibrational temperature (T_v) estimation: (a) N_2 AMP emission spectral peaks used for T_v estimation, and (b) calculated Boltzmann curves for N_2 (C, v) vibrational distribution at T_v ranged from 1000 to 20000 K along with the relationship between T_v and absolute value of Boltzmann slope S in log-scale, adapted from Britun et al., 2007 [12].

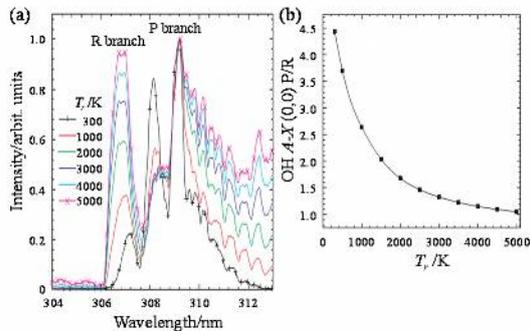


Fig.8. Rotational temperature (T_r) estimation: T_r is a function of R/P intensity ratio of OH ($A,0-X,0$) rotational band, adapted from Laux et al., 2003 [13].

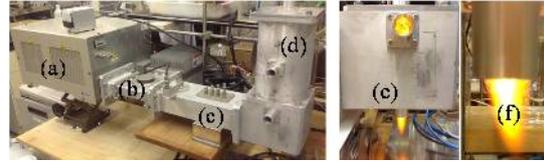


Fig. 9. 2.45GHz microwave magnetron source manufactured by IDX Co. Ltd., type IMG-2502: (a) microwave generator, (b) isolator, (c) tuner, (d) TE10n single mode resonator, and (e) and (f) CF-AMP jet.

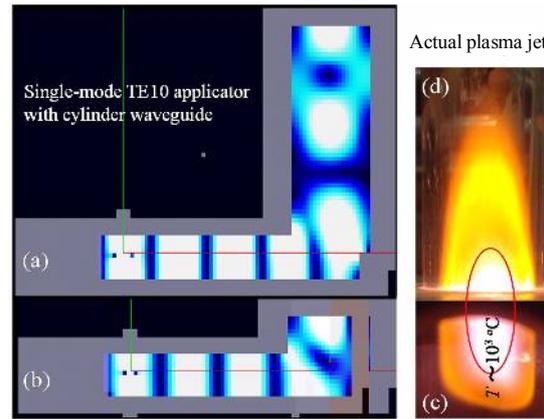


Fig. 10. Simulation of electric field intensity distribution using JEMEA VMW208 (2016): (a) a single-mode TE10 applicator with long cylinder waveguide, (b) a single-mode TE10 applicator with short cylinder waveguide, (c) inside in a short cylinder waveguide and (d) plasma jet upper stream.

で観測される発光は向かい合う CF 表面からの熱輻射に起因するものであり、CF 間気相で観測された発光(b)は CF 表面からの熱輻射の反映であることを示唆している。(a)、(b)いずれのスペクトルも、減圧下でのスペクトル (Fig. 5) とは明らかに異なり、 N_2 分子の電子励起やイオン化にともなう発光スペクトルピークが観測されず、この事実は、大気圧 N_2 気流中、比較的低出力のマイクロ波条件下では、CF 表面から放出される電子のエネルギーは不十分であり、電子衝突にともなう N_2 分子の電子励起やイオン化は起こらず、従って、プラズマは発生しないことを示唆している。マイクロ波の印加により、CF 間に高周波高電圧が生じ、この高電圧により向かい合う

CF 表面からの電子の放出が起こるが、大気圧下では平均自由行程が極めて短いため、放出された電子は N_2 の電子励起やイオン化に必要な十分なエネルギーを獲得することができず、逆転電位により再びCFに吸収されると推察される (Fig. 3)。このような電子の放出・吸収の過程で、向かい合う CF 表面は急速にかつ極めて高温の熱的平衡状態に至ると考えることができる。

熱平衡温度や、プラズマ発生の有無は、印加するマイクロ波の出力やガスの種類、圧力などに依存する。放出された熱電子が十分なエネルギーをもつことができれば、近傍の気体分子と衝突してイオン化や励起を引き起こし、プラズマが形成されると考えられる。

3. CF-AMP の分光学的特性と温度

プラズマの特徴を評価する上で、プラズマ中に発生する活性種やプラズマ温度に関する情報を内包するプラズマ発光スペクトルを観測することは重要である。

3-1. 発光スペクトルと温度測定

発光スペクトルの観測データから、Boltzmann プロット法[10] や、 $N_2^+(B, 0-X, 0)$ バンド (391.4 nm) と $N_2(C, 2-B, 5)$ バンド (394.3 nm) のピーク強度比による方法 (Fig. 6) [11] を用いて電子温度 (T_e) を推算することができる。

また、 $N_2(C, B)(\Delta v=-2)$ バンド法 (Fig. 7) を用いて振動温度 (T_v) [12]、さらに、 $OH(A, 0-X, 0)$ バンド法 (Fig. 8) を用いて回転温度 (T_r) [13] を推算することができる。

3-2. マイクロ波装置

2.45 GHz マグネトロンとアイソレータを搭載した出力 100-1500 W の IDX Co. Ltd 製 IMG-2502 型マイクロ波発振装置 (Fig. 9) を用いた。マイクロ波は、導波管を通して円筒型空洞共振器へ伝送された。Fig. 10 の (a)、(b) には、マイクロ波シミュレーションソフト VMW208 によるマイクロ波電界強度分布を示す。また、(c)、(d) には、実際のプラズマジェットの様子を示す。

4. CF-AMP の発生と応用

4-1. プラズマトリガー

マイクロ波放電プラズマを発生させるためのトリガーとして、従来の金属の代わりに CF を用いることができる。表面積を拡大してマイクロ波吸収量を増大させると同時にエッジを増やして電子放出量を増大させるため、鋸歯状ジグザグに加工したものをトリガーとして用いた。CF は、ランダムに配向したグラファイト繊維でできているので、共振空洞内に置かれたとき、2.45 GHz のマイクロ波を強く吸収し、高温に加熱され熱電子を放出する。近傍にある原子や分子は熱により振動励起されると同時に、十分なエネルギーをもった高速熱電子による衝突を受け、高度に励起あるいはイオン化され、プラズマが発生し、プラズマ発光が観測される。

4-2. CF トリガーによる CF-AMP の発生と特徴

円筒型空洞共振器に石英管 (内径 15 mm、長さ 500 mm) を装填し、プラズマ点火には、CF トリガーを用いた。アルゴン (Ar) 気流下でマイクロ波を印加すると、Ar CF-AMP が容易に発生した。しかし、高温に加熱された CF から僅かながら炭素が気化し、プラズマは 589 nm に、 C^+ イオンに起因する強度の大きなピーク (CII) をもち、かつスペクトルのベースラインがもち上がったダストプラズマの様相を呈した。このような、炭素による汚染を解消するため、CF-AMP を発生させた後、CF 片をキャビティから取り外すことを試みた。CF 片をキャビティから取り外しても AMP は安定に持続することを見出した。さらにその後、プラズマガスの種類を Ar から空気 (Air)、窒素 (N_2) あるいは酸素 (O_2) などに置換しても、AMP は安定に持続した。Fig. 9 の (e)、(f) は、 $5.0 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (1 bar, 298 K) の Ar 気流下、CF トリガーを用いて発生させた Ar CF-AMP ジェットから CF トリガーを系外に取り除いた後の Ar AMP ジェットの様子を示している。プラズマジェットは、CF トリガーを取り除いた後も安定に持続していることがわかる。

飽和水蒸気を含む Ar 気流下では、C 原子およ

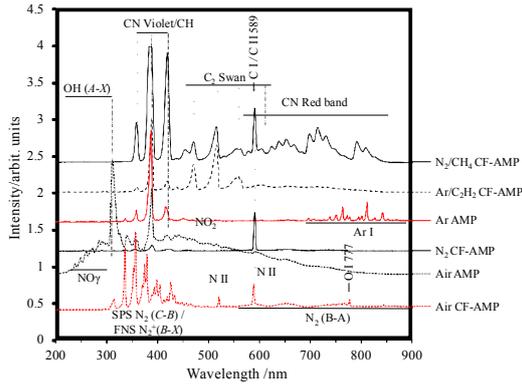


Fig. 11. CF-AMP emission spectra of various working gases.

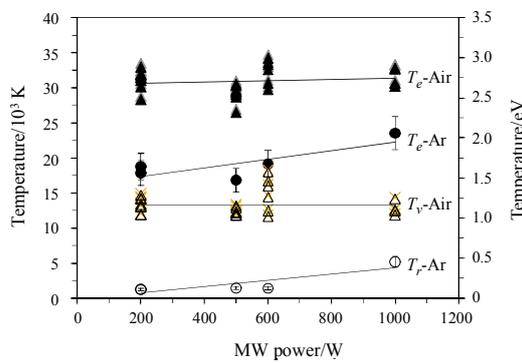


Fig. 12. Plasma temperatures (T_e , T_V and T_r) of Ar AMP and Air AMP at various microwave powers.

びC⁺イオンに起因するC IおよびC IIピークのほか、OH(A-X)に起因するピークが観測された。

4-3. プラズマ発光の観測

Fig. 11 には、Ar および N₂ の純ガスおよびこれらを希釈ガスとした混合ガス (N₂/CH₄、Ar/C₂H₂ および Air) の CF-AMP、またはトリガーを除いた後の AMP 発光スペクトルの測定結果を示す。Fig. 12 には、これらの発光スペクトルから推算した Ar AMP および Air AMP のプラズマ温度、すなわち T_e , T_V および T_r をマイクロ波出力に対してプロットした。Air AMP の T_e は Ar AMP より 0.7~1 eV 高いことが明らかとなった。また、プラズマ温度およびガス温度 (T_g) の間に $T_e > T_V \gg T_g$ の関係があることから、AMP は非平衡プラズマであることが明らかとなった。

5. CF-AMP の応用

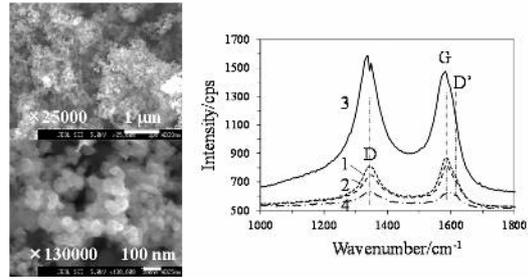


Fig. 13. SEM images and Raman spectra of carbon black formed from Ar/C₂H₂ CF-AMP at 500W.

Table 1. Calculation of diameters of graphite fine particles.

Run ^a	I_D / I_G		I_D / I_G	L_g / nm^b
	1349 cm ⁻¹	1584 cm ⁻¹		
1	811	870	0.932	21
2	744	818	0.909	21
3	1511	1470	1.028	19
4	630	615	1.02	19

^a $\lambda_{\text{Laser}} = 532.03 \text{ nm}$. ^b $L_g / \text{nm} = 2.4 \times 10^{-10} (\lambda_{\text{Laser}} / \text{nm})^4 (I_D / I_G)^{-1.14}$

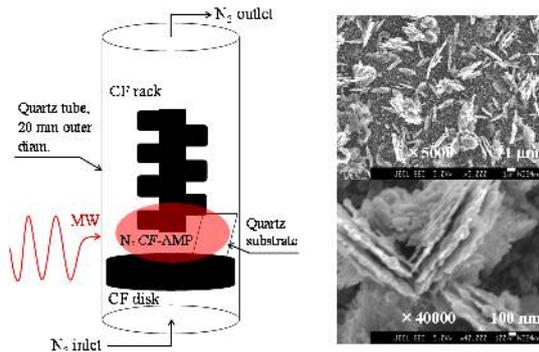


Fig. 14. N₂ CF-AMP deposition of graphite particles on quartz substrate.

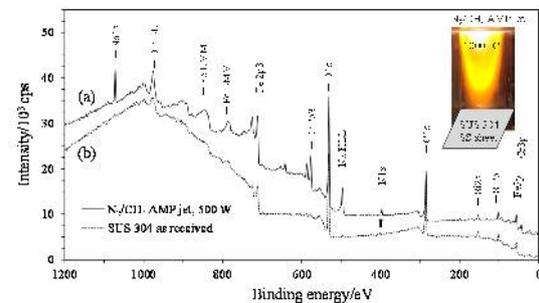


Fig. 15. XPS wide survey spectra of SUS 304: (a), carbonitriding using N₂/CH₄ AMP; and (b), as received.

5-1. カーボンブラックの合成

Ar/C₂H₂ 混合ガスの CF-AMP を用いてカーボンブラックを合成した。Fig. 13 には、その走査電子顕微鏡像とラマンスペクトルの測定結果を示す。直径 30 ~ 80 nm の炭素微粒子から成る構造と D および G ピークから成るラマンスペクトルのパターンは典型的なカーボンブラックであることを示している。Table 1 には、Pimenta らの式[14] による粒子径の推算値を示す。

5-2. グラファイト微粒子の調製

ディスク状の CF と CF トリガー間で N₂ CF-AMP を発生させることにより、グラファイト微粒子を発生させ石英基板上に堆積させることができた (Fig. 14)。

5-3. SUS 304 表面の浸炭窒化

CF トリガーを用いて発生させた Ar CF-AMP から順次 Ar AMP、N₂ AMP、N₂/CH₄ AMP として安定に得られた N₂/CH₄ AMP を用いて SUS 304 表面の浸炭窒化を行った。処理 (a) および未処理 (b) の SUS 304 表面の X 線光電子分光スペクトル測定の結果、N₂/CH₄ AMP 処理により試料表面への N 原子と C 原子の結合導入が示唆された (Fig. 15)。

6. 結論

CF はランダムに配向したグラファイト繊維から成り、その単体はマイクロ波の照射を受けると、主に伝導加熱効果により加熱される。一方、CF を一定の間隔をあけて配置し、不活性ガス気流下、マイクロ波を印加すると、向かい合う CF 表面から熱電子および熱放射が放出され、CF 間は数 10 s から 100 s の短時間で 1000°C を超える高温の熱平衡状態となる (迅速高温加熱)。さらに、熱電子が加速され十分なエネルギーを獲得すると衝突により原子や分子を励起、イオン化し、プラズマ状態へ発展する (CF-AMP)。本稿では、分光学的観測から、CF-AMP は非平衡プラズマであることを述べ、その特徴と応用の一端を紹介した。

7. 謝辞

本稿執筆にあたり、大学院生の鈴木明裕氏および Nguyen Dan Hai 氏に協力頂いた。茲に、謝意を表す。

引用文献

1. H. Fukushima, H. Mori, T. Hatanaka and M. Matsui; J. Ceram. Soc. Jpn., **103**, 10, (1995) 1011-1016.
2. H. Kurihara, T. Yajima, J. Surf. Finish. Soc. Jpn.; **57**, (2006) 895-900.
3. H. Kurihara, T. Yajima, Chem. Letters. **36**, 4, (2007) 526-527.
4. H. Kurihara, T. Yajima; Chem. Lett., **36**, 7, (2007) 870-871.
5. H. Kurihara, T. Yajima, S. Suzuki; Chem. Lett., **37**, 3, (2008) 376-377.
6. H. Kurihara, T. Yajima; Bull. Chem. Soc. Jpn., **81**, 5, (2008) 656-658.
7. M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima; J. Surf. Finish. Soc. Jpn., **62**, 10, (2011) 516-520.
8. M. Inamoto, H. Kurihara and T. Yajima; Materials, **6**, 10, (2013) 4514-4522.
9. A. Suzuki, H. Kurihara, T. Yajima, J. Surf. Finish. Soc. Jpn., **69**, 6, (2018) 245-246.
10. H. R. Griem, Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill, (1964), New York, USA.
11. A. Ricard, "Reactive plasmas", Doctoral Thesis (1996).
12. N. Britun, M. Gaillard, A. Ricard, Y. M. Kim, K. S. Kim and J. G. Han, J. Phys. D: Appl. Phys., **40**, (2007) 1022-1029.
13. C. O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, R. N. Zare, Plasma Sources Sci. Technol., **12**, (2003) 125-138.
14. M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito, Phys. Chem. Chem. Phys., **9**, (2007) 1276-1291.

Manuscript received: June 23, 2018
Revised August 11, 2018
Accepted August 27 2018



Journal of Japan Society of
Electromagnetic Wave Energy Applications
日本電磁波エネルギー応用学会 論文誌
Vol.2, September 2018 第2巻 2018年9月

発行日	2018年9月7日 初版発行
ISBN	ISBN978-4-904068-72-4 C3043¥0E

定価	0円(税込み)
----	---------

編集	特定非営利活動法人 日本電磁波エネルギー応用学会
----	-----------------------------

発行者	特定非営利活動法人日本電磁波エネルギー応用学会 〒154-8515 東京都世田谷区世田谷4丁目28番1号 (国士舘大学 7号館 714 研究室内) 〒155-0033 東京都世田谷区代田5丁目13番17号(事務局) Tel & Fax 03-3414-4554 Email: office@jemea.org http://www.jemea.org/
-----	--

本会に無断で転載・掲載をすることを禁じます。

ISBN978-4-904068-72-4

C3043 ¥ 0E