

特別企画

マイクロ波「加熱」研究の今後に関する話題



The Future of Microwave Heating Research

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 福島 潤
Department of Applied Chemistry, Graduation School of
Engineering, Tohoku University Jun Fukushima
〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07,
e-mail: jun.fukushima.d5@tohoku.co.jp

1. はじめに

マイクロ波と「熱」は切っても切れない関係にある。電子レンジの例を持ち出すまでもなく、マイクロ波を吸収する物質にマイクロ波を照射すれば材料の温度は上がるため、マイクロ波が「熱」に変わることは当たり前の現象である。あまりにも当たり前の現象であるため、マイクロ波を用いて温度を上げることをマイクロ波「加熱」と呼んでいるし、それで問題が無いようにも思える。

辞書を開いてみると、加熱とはその文字の通り「熱を加える」ことであると書いてある。果たしてマイクロ波は「熱」だろうか？マイクロ波は電磁波であるから、これは明らかに違うだろう。では、マイクロ波「加熱」という言葉は、そのまま直訳するとマイクロ波によって熱を加えるということになってしまうが、マイクロ波そのものは電磁波であるため、電磁波エネルギーを加えた結果、熱が生じたという解釈をすることになる。ただ、後でも論じるが、マイクロ波という出発点と温度が上がった物質という、最初と最後はわかるが、途中の物理現象はそれほどはっきりした描像がない。ここにマイクロ波「加熱」の難しさがあるように思う。

さらに、自己発熱、急速加熱、体積発熱、選択加熱と言ったマイクロ波加熱の特徴に関しても、明確なケースと、不明確なケースが存在する。例えば、選択加熱は cm スケールでは明らかに生じているが、mm スケール、 μm スケール、nm スケール、原子・分子スケールと考えていくと、どれだけ小さなスケールまで生じているか明確に答えられるケースは少ないのではないだろう

か？一方で化学反応は原子・分子スケールで生じる現象であり、このスケールでの選択加熱（温度を定義できるかという点も議論はある）が生じるかどうかはマイクロ波の化学を理解する上で重要な意味を持つ。

本稿では、選択加熱とマイクロ波加熱そのものを取り上げ、今後の研究に関する話題を提供したい。

2. 選択加熱のサイズ感

電子レンジで水を温めると $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ を超えるが、カップは持てる温度のままである。このとき、水とカップの間に選択加熱が生じており、その温度勾配は熱伝導則に則った形で温度差が生じている。バルクの水が $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、カップが $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ とすると、選択加熱による温度差は $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ となるが、お湯とカップの界面では連続的に温度が変化していると考えられ、その勾配全体のスケールは cm から mm のオーダーであると推測できる。単純に温度勾配は線形的であるとし、仮に 1 cm のスケールで $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度差が生じていたとすると、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm} = 6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm} = 0.006\text{ }^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$ である。つまり、 μm スケールではほぼ温度差がないと言ってよく、この温度差に起因した新しい μm スケールの現象は無いと考えられる。果たしてこれはすべてのケースに当てはまるのだろうか？

2-1. ミリスケールの選択加熱

ミリスケールの選択加熱はサーモグラフィで観測できる。ここでは一例として、 SnO_2 膜へのマイクロ波照

射時に生じるミリスケールの温度差を紹介する。

図1に、石英基板上の SnO_2 膜がマイクロ波照射により選択加熱された際の写真を示す。厚さ1 mmの石英基板を使用しているが加熱されておらず、写真では判別しづらい状態となっている。図1から分かる通り、 SnO_2 膜のみ赤熱しており、高温となっている。また、 SnO_2 膜中でも加熱温度にムラがある様子がわかる。この写真からは1 mm以下のスケールで温度勾配がついているようにも思えるが、数 μm のスケールで温度勾配が生じていると強く主張することは難しい。このスケールの空間分解能を持つサーモグラフィは市販されており、比較的簡便に温度勾配を知ることができる⁹⁾。読者の方々もこのスケールでの選択加熱は実感として存在するだろうという感触はあると思う。

2-2. μm スケールの選択加熱

それでは、 μm スケールで選択加熱は生じるであろうか。図2に、球状のアルミナ(Al_2O_3)をカーボンロッドと混合し、2.45 GHz マイクロ波照射をした際のミクロスケール温度分布を図2に示す。アルミナは2.45 GHz マイクロ波の吸収能が小さいが、カーボンは大きい。よって、典型的な選択加熱系となる。図2に示すとおり、数十 μm のスケールで温度差がついている。カラーバーから、その温度差は100 °C以上にもなりそうである。実際に、サーモグラフィの結果からは20 mm離れた場所での温度差が100 °C程度という結果が得られている。この温度差は、先に示したカップの推察値(0.006 °C/ μm)と比較して非常に大きい値である。

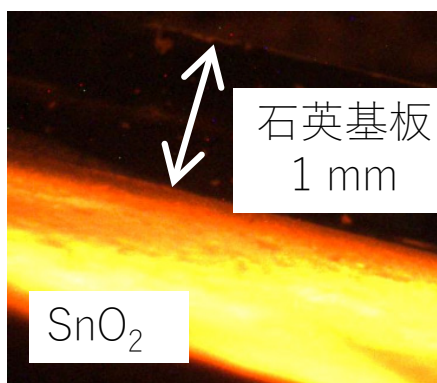


図1 石英基板上の SnO_2 膜がマイクロ波照射により選択加熱される様子

μm スケールにおける選択加熱に関して、 SiC ロッドを ZrO_2 粉末に埋め込み加熱した系でも論文が報告されている²⁾。サーモグラフィの結果から、加熱領域が繊維状の形となっており、 SiC ロッドが選択的に加熱されていることを示している。

他にも、酸化鉄の炭素熱還元における μm スケール選択加熱や Y_2O_3 - γ - Fe_2O_3 系における μm スケール選択加熱の例を学会で報告しており、このスケールでの選択加熱も存在するという証拠が積み上がっている。

ただ、このスケールの温度差を実際に測定するには条件がある。まず、 μm スケールの材料を混合している系ではその放射率を粉末毎に指定することは困難であるため、二色温度計(もしくは全色温度計)が必要である。また、石英を透過させつつ温度を測定する場合、センサーの関係で対象温度が高くなりがち(500 °C以上)である。さらに、空間分解能をより高めるために顕微レンズを導入すると、更に高温からしか测温できない。以上から、混合粉末の高温プロセッシングが興味の第一候補となるため、固相合成および固体の混合粉末加熱研究に限られているのが現状である。

一方で、熱伝導が支配的となりがちな高温系においてもこれだけの温度差が生じているとすれば、低温の系でも同様の現象が生じることが強く示唆される。マイクロ波を利用した触媒反応や有機合成、バイオの研究においても、 μm スケールでの温度勾配を考察の一つに入れると新たな発見があるかもしれない。また、非常に大きな温度勾配下における物質拡散現象はそれぞれの

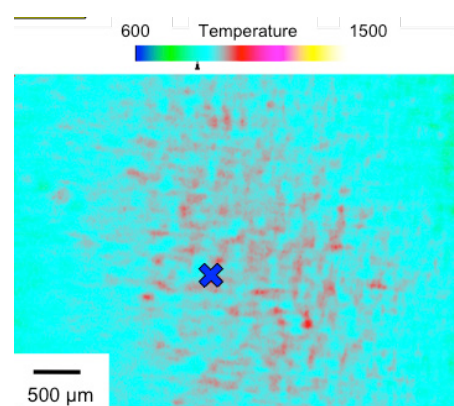


図2 カーボンロッド中に球状 Al_2O_3 を埋込みマイクロ波照射した場合のミクロスケール温度分布

もの自体が新しい科学となりうる³⁾。巨大温度勾配をもたらしモデルケースとしてマイクロ波選択加熱を活用する研究がなされることも期待する。

2-3. ナノスケールの選択加熱

それでは、ナノスケールでの選択加熱は生じるだろうか。 μm スケールまでの研究と異なるのは、サーモグラフィという直接的な手段で温度差を測定することがほぼ不可能であるということである。よって、ナノスケールでの温度測定では高度な工夫が必要となる。そんな研究をおこなっている例を2つ紹介したい。

まずは、ナノ粒子の加熱状態を検証する手法として、蛍光性有機分子（ローダミン B）の蛍光（PL）寿命が温度に敏感なことを利用した研究を紹介する⁴⁾。この研究では、チタン酸バリウムナノ粒子に纏わせたローダミン B の PL 寿命測定からナノ粒子の温度推定を試みている。予め温度とローダミン B の PL 寿命との関係を調べておいた上でマイクロ波照射を行い、比較として溶液の温度を光ファイバー温度計で測定した。溶液の温度は 130 分で 23.0 から 40.0 $^{\circ}\text{C}$ へと徐々に上昇したが、PL 寿命から算出した温度は、わずか 1 分のマイクロ波照射で 47.5 $^{\circ}\text{C}$ に達した。PL 寿命から求めた温度はばらついたもののある一定温度に落ち着き、その温度(50.4 $^{\circ}\text{C}$)は溶液温度より 10.4 $^{\circ}\text{C}$ 高かった。この結果は、マイクロ波照射によりナノ粒子が局所的に加熱されていることを示している。

次に、X 線吸収微細構造(XAFS)分光法を用いたナノ粒子の温度測定例を示す⁵⁾。この研究では、マイクロ波照射中その場 XAFS 測定により、担体に担持した金属ナノ粒子における局所的な温度を直接観測している。着眼点は、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)振動のデバワイザー因子がナノ粒子の温度と関連していることである。予め通常加熱により温度変化とデバワイザー因子変化の関係を調べておくことで、マイクロ波照射時のナノ粒子温度を算出することが可能となる。実験結果は、バルクペレットの温度とナノ粒子の温度が大きく異なり、条件によっては 200 K 以上もの差が生じていた。この結果も、マイクロ波照射によりナノ粒子が局所的に加熱されていることを強く示すものである。

2-4. 「局所」選択加熱はどのスケールまで？

先の二つの報告は、マイクロ波照射で nm スケールの選択加熱を明確に示していた。それでは、より小さな原子スケール (0.1 nm スケール) でも選択加熱は生じるであろうか？現状、否定する結果も肯定する結果もない状態だが、例えばジルコニアのマイクロ波加熱では、ドーピング（異種原子置換など、原子スケールの欠陥）を行うことでマイクロ波吸収能が劇的に改善する結果が報告されている。この理由はドーピングによる電気伝導性の向上によると考察されているが、もしかしたら「異種原子置換の選択加熱」によって温度が上昇しているのかもしれない。

また、このスケールまで到達すると統計的な集団ではなくなってくる。原子スケールでの「温度」はそもそも定義できるのか？など、興味は尽きない。現代の計測技術で解明ができるのか冷静な判断が必要だが、今後の研究の視点としては興味深いテーマであると思う。

2-5. 「局所」選択加熱のサイエンス

選択加熱の状態は熱力学的平衡状態とかけ離れており、全く新しい機能性材料の創出や、これまでに不可能であった化学反応系の構築が可能になると強く推定される。その際、選択加熱の「定量」ができないと、科学として弱い展開しかできない。温度差がどれだけ生じたときに新しい現象が生じるのか、その効果は線形的なのかしきい値が存在するのかなどについては、温度差の定量がきちんと数値で議論できることが前提となる。上記で示したような計測技術を通じて選択加熱下における様々な実験事実を積み上げることで、原子スケールから mm スケールをつなぐ選択加熱のサイエンスが確立できると信じる。

3. 「加熱」がわかれば「非熱」がわかる？

さて、上記の選択加熱においては、電磁波のエネルギーはすべて熱に変化し、温度が上昇するという前提のもとで議論をしてきた。また、 μm スケールの温度測定では、放射温度計（サーモグラフィや二色温度計など）を用いている。ここでは、その事実を出発点に、マイクロ波「加熱」を考えてみたい。

熱力学的温度の定義は、内部エネルギーを定積にてエントロピーで偏微分したものであり、統計的な物理

量である。原子・分子の運動状態をすべて測ることはできないため、間接的にそれを測定している。その手法の一つが物質から放出される電磁波を測定することである。物質からは総じてプランク放射に従った電磁波が放出されているため、ある波長の輝度と物質の放射率がわかれば、プランク放射式から温度を計算できる。二つの波長輝度、つまり二色を測定する場合、放射率を計算に入れなくて済むため、物質の表面状態や温度に依存する放射率の誤差が無くなる。

ここで、マイクロ波加熱の最初と最後を電磁波という観点で図示してみたい(図3)。図から分かる通り、私たちが自信を持って言えるのは、入力したマイクロ波の波長(2.45 GHzであれば122.4 mm)やパワーと、放射温度計で測定している波長の輝度(例えば1.5 μm を測定)である。厳密に熱なのかどうかを知るためには、振動や回転の状態分布を広範囲に測定する必要があるが、実際にはできないのでよくわからない。図より、マイクロ波は単一周波数であり、物質と相互作用してランダムな運動になるまで様々な過程があると思うが、そこがよくわかっていない、つまり「加熱」がわかっていないのである。マイクロ波加熱研究を突き詰めると、マイクロ波エネルギーが物質の熱エネルギーに変わる過程を理解する必要があるとも言え、これを正確に理解できていないことこそが、加熱を研究しなければならない理由の一つでもある。

さてここで、自己発熱があるのであれば、自己「化学反応」もあるのであるだろうか? エクセルギー的には生じうるので、定性的には理解できる。しかし、実際には、自己発熱も起こるので、その熱エネルギーによる化学

反応も生じる。さらに、化学反応ではAに加えてBも関与してくるので、それぞれの自己発熱(選択加熱はナノスケール!)と自己化学反応を分けて計測できないと説明できないだろう。これは非常に複雑である。ただもし、「加熱」のメカニズムがわかれば、上記を厳密に区別することができるのではないか。つまり、「加熱」を知ることで「非熱」も自ずとわかってくるのである。

4. おわりに

選択加熱計測は近年非常に進んだ分野であり、話題として面白いと思う。最後に示した研究は現在の計測技術で解決できるか不明だが、「加熱」研究は「非熱」的効果の研究も一挙に進めてしまうのではないかという期待を込めて今後に関する話題とした。皆様の今後の「加熱」研究の何かのきっかけとなれば幸いである。

参考文献

- 1) 佐藤夏来, 福島潤, 林大和, and 滝澤博胤. *JEMEA J.* **6**, 13–18, (2022).
- 2) K. Kashimura, J. Fukushima, T. Namioka, T. Fujii, H. Takizawa, and H. Fukushima. *Processes.* **8**(1), (2020).
- 3) 小泉雄一郎. 超温度場材料創成学. <http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/super3dp/>.
- 4) T. Ano, F. Kishimoto, R. Sasaki, *et al.* *Phys Chem Chem Phys.* **18**(19), 13173–13179, (2016).
- 5) T. Ano, S. Tsubaki, A. Liu, *et al.* *Commun Chem.* **3**(1), 2–12, (2020).

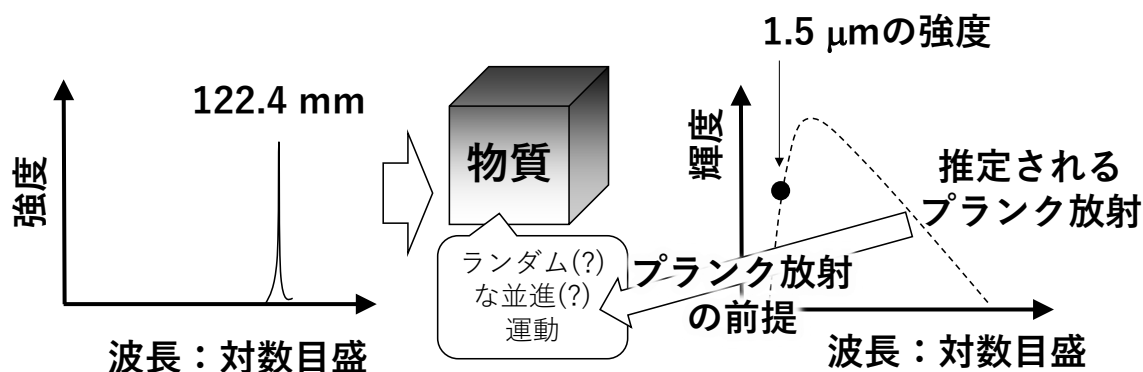


図3 マイクロ波加熱におけるマイクロ波波長と温度計測時の電磁波波長