

マイクロ波を用いた計測手法



榎 俊太郎

1 はじめに

マイクロ波は 300 MHz～30 GHz の電磁波の一種であり、波長では 1 m～10 cm に相当する。主に、通信 (WiFi やスマートフォンなど) やレーダー (気象用や防衛用など) に用いられる。第二次世界大戦中に米国のレーダー技師が、レーダー付近でポケットに入れていたチョコバーが溶けたことから、マイクロ波によって物質が加熱される作用が発見された。その後、電子レンジを始めとする家庭用の調理用加熱装置や、産業用の加熱装置としても広く用いられている。たとえば、乾燥装置や食品加工装置、半導体製造向けのプラズマ装置、ゴムの加硫装置などとしてすでに広く利用されてきた。

マイクロ波化学プロセスは、従来の伝熱による加熱法とは異なり、反応場に直接エネルギーを供給することが可能であり、触媒反応や材料合成プロセスにおける応用が期待されている。マイクロ波加熱の基本機構は、双極子回転による誘電加熱と、イオン伝導や電気伝導によるジュール加熱が複合的に作用する。近年、化学プロセスの脱炭素化が強く求められる中、マイクロ波化学は急速に注目を集めている。これまでに、ナノ粒子合成や廃プラスチックの触媒変換反応において、マイクロ波による反応加速効果が確認されつつある。マイクロ波による反応加速効果の存在を実証するため、さまざまな *in situ* 計測が検討されている。例えば、X 線回折、ラマン分光、小角 X 線散乱、蛍光分析、X 線吸収微細構造などをマイクロ波照射下で行い、反応中の物質の構造変化や温度分布の直接観測がなされている。近年では、マイクロ波そのものを用いた計測手法が広まりつつある。物質の複素誘電率は、酸化状態や構造に依存して変化する。これを利用して、マイクロ波照射中の物質の化学的な変化を捉えることができる。

2 複素誘電率測定

複素誘電率 (ϵ^*) は物質のマイクロ波吸収特性を表し、物質が高周波やマイクロ波の交流電場に応答して電気エネルギーを蓄え、また損失するかを示している。複素誘電率は一般的に下記の式 (1) で表される。

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、実部 ϵ' (比誘電率) は、電場に対する分極の大きさを表し、物質が電気エネルギーをどれだけ蓄えられるかを示す。一方、虚部 ϵ'' (誘電損失) は、分極の遅れや電荷移動に起因するエネルギー損失を表し、電場エネルギーが熱などに変換される度合いを示す (j は虚数単位)。両者の比で定義される誘電正接 ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$) は、材料のマイクロ波吸収の指標として広く用いられる。

複素誘電率は、周波数、温度および物質の構造に強く依存し、低い周波数では界面分極やイオン伝導、高い周波数では双極子の配向が支配的となる。マイクロ波加熱において、 ϵ' が電磁波の浸透性や電場分布を、 ϵ'' が吸収効率や発熱挙動を決定する。複素誘電率を求める方法については、以下の通りである (図 1)。同軸プローブ法は、開放端同軸の反射係数から複素誘電率を求める手法で、広い周波数帯域に対応し液体や粉体など前処理が困難な試料にも適用できる。透過法は、試料を挟んだ電磁波の透過・反射特性から複素誘電率を算出する方法で、GHz 帯からミリ波帯まで対応可能である。空洞共振器摂動法は、共振周波数シフトと Q 値変化を利用する高感度手法で、低損失材料の評価に極めて有効である (図 2)。一方、測定は離散的な周波数に限られる。また、フリースペース法は、非接触で透過や反射を測定でき、高温環境や大面積試料にも適している。

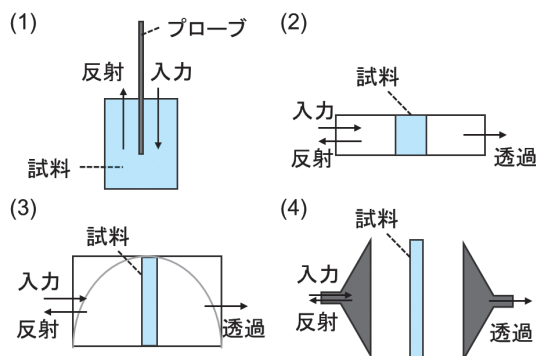


図 1 複素誘電率測定法

- (1) 同軸プローブ法、(2) 透過法、(3) 空洞共振器摂動法、(4) フリースペース法。

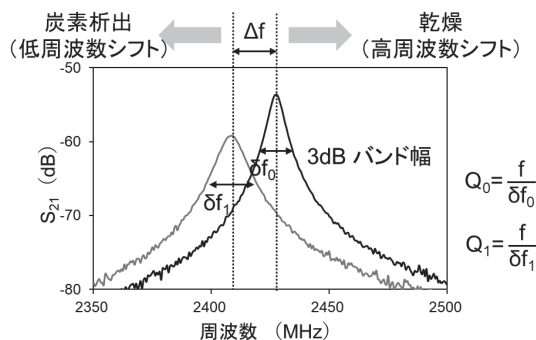


図 2 摂動法を用いた複素誘電率測定と、触媒上の炭素析出や乾燥のモニタリング

Q_0 : 空の Q 値、 Q_1 : 試料を充填した際の Q 値、3 dB バンド幅: 最大電力から 3 dB 減衰した点の周波数幅。

3 空洞共振器摂動法によるマイクロ波計測

マイクロ波加熱をシングルモード型の共振器で行う場合、空洞共振器摂動法を用いて被加熱物質の状態をモニタリングすることができる。Catalá-Civera らは、デュアルモード型の共振器を用い、片方の共振モードでマイクロ波加熱をしながら、もう一方の共振モードを用いた摂動法により、マイクロ波加熱中の複素誘電率測定を実行している¹⁾。本方法は、マイクロ波加熱中の物質の内部温度の補正や²⁾、酸化物の導電性の測定などを可能としている³⁾。

Yan らは、空洞共振器摂動法をエマルションの分散状態の非侵襲評価に用いている⁴⁾。本手法を水中油型エマルションおよび重質油エマルションに適用し、測定された誘電率から得た分散性が動的光散乱法と良好に一致することを示した。本法は簡便な評価方法として、工業的なインライン評価にも有用である。

また、ゼオライト触媒上の炭素析出量や炭素種を非侵襲に評価する手法としても適用されている⁵⁾。誘電損失(ϵ'')が炭素蓄積量を反映しており、特に脱水素化が進行し多環芳香族化した炭素ほど ϵ'' が大きくなることから、軽質の析出炭素と識別できることが示されている。さらに、ラマン分光や TGA、¹³C-NMR の結果とも一致しており、本手法が触媒の失活や炭素析出状態を迅速に把握できる有力な計測手段であることが実証されている。

Steiner は、三元触媒の主要成分である CeO₂ および Pt/CeO₂ のモデル触媒に対し、摂動法を用いて 1.2 GHz で複素誘電率を測定し、酸化還元状態による誘電特性の変化を明らかにしている⁶⁾。さらに Ce-L₃ 吸収端の *in situ* X 線吸収分光測定を行い、CeO₂ の複素誘電率の変化と化学状態の関連性を実証している。これにより、Pt が CeO₂ の低温での還元性を大きく向上し、両手法が触媒の作動条件下での酸化還元挙動の解析に有効であることを示している。

近年は、マイクロ波装置も従来のマグネトロン発振器を搭載した「電子レンジ型」から、共振器と電磁場の精密制御が可能な半導体式発振器を搭載したマイクロ波装置が普及しつつある。Nishioka らは、共振周波数に追従してマイクロ波を発振する、半導体搭載マイクロ波加熱装置を開発した⁷⁾。本装置は、ベクトルネットワークアナライザーなどの高価な電子計測装置を用いることなく、簡便に被加熱物質の誘電特性の変化を解析することができる。本装置を用いて、エチレングリコールの加熱や、シリカゲルや樹脂ペレットの乾燥中に誘電特性が変化する挙動をその場で追跡できることを実証している。さらに、共振周波数の変化から乾燥状態を判別できることを示した(図1)。

同じ装置を用いて、固体触媒上の炭素析出をリアルタイムで高感度に検出する技術にも応用している⁸⁾。反応中に触媒の比誘電率が炭素析出とともに変化し、共振周波数が低周波数にシフトすることから炭素析出量を定量的に評価できることを示した(図1)。

その他にも、マイクロ波はキャリアの計測にも用いられる。時間分解マイクロ波伝導度測定では、光励起されたキャリア濃度の計測に用いられ、有機太陽電池やハイ

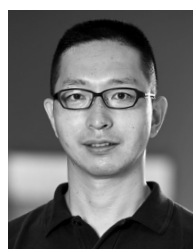
ブリッドペロブスカイト、TiO₂ ナノ粒子の評価に用いられている⁹⁾。マイクロ波と原子間力顕微鏡と組み合わせた、走査型マイクロ波顕微鏡を用いた、キャリア濃度や、比誘電率、導電率のマッピングなども可能である¹⁰⁾。これらの手法により、半導体デバイスや強誘電体、光応答材料などのキャリア濃度の空間分布の解析が可能である。

4 ま と め

以上のように、マイクロ波は加熱手段としてだけでなく、物質の状態や反応進行をその場かつ非侵襲に捉える計測ツールとしても大きな可能性を有している。特に複素誘電率に基づくマイクロ波計測は、触媒の酸化還元状態、炭素析出、乾燥挙動、キャリアダイナミクスなどの内部情報を簡便に取得できる点で極めて有用である。今後、半導体式マイクロ波発振器や計測・解析手法の高度化が進むことで、マイクロ波は化学プロセスや材料科学、エネルギー変換分野におけるインラインかつリアルタイムな計測手法として、発展が期待される。

文 献

- 1) J. M. Catalá-Civera, A. J. Canós, P. Plaza-González, J. D. Gutiérrez, B. García-Baños, F. L. Peñaranda-Foix : *IEEE Trans. Microw. Theory Techn.*, **63**, 2905 (2015).
- 2) B. García-Baños, J. J. Reinoso, F. L. Peñaranda-Foix, J. F. Fernández, J. M. Catalá-Civera : *Sci. Rep.*, **9**, 10809 (2019).
- 3) J. M. Serra, J. F. Borrás-Morell, B. García-Baños, M. Balaguer, P. Plaza-González, J. Santos-Blasco, D. Catalán-Martínez, L. Navarrete, J. M. Catalá-Civera : *Nat. Energy*, **5**, 910 (2020).
- 4) Y. Yan, S. Gonzalez-Cortes, B. Yao, D. R. Slocombe, A. Porch, F. Cao, T. Xiao, P. P. Edwards : *Chem. Sci.*, **9**, 6975 (2018).
- 5) B. Liu, D. R. Slocombe, J. Wang, A. Aldawsari, S. Gonzalez-Cortes, J. Arden, V. L. Kuznetsov, H. AlMegren, M. AlKinany, T. Xiao, P. P. Edwards : *Nat. Commun.*, **8**, 514 (2017).
- 6) C. Steiner, A. M. Gänzler, M. Zehentbauer, G. Hagen, M. Casapu, S. Müller, J.-D. Grunwaldt, R. Moos : *Top. Catal.*, **62**, 227 (2019).
- 7) M. Miyakawa, S. Kanamori, K. Hagihara, A. Itagaki, T. Nakamura, M. Nishioka : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 9153 (2021).
- 8) F. Kosaka, T. Fukushima, Y. Ando, M. Nishioka, K. Sato, K. Kuramoto : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 13147 (2019).
- 9) A. Saeiki : “*Organic Semiconductors for Optoelectronics*”, Edited by H. Naito, p. 179 (2021), (John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken).
- 10) Z. Chu, L. Zheng, K. Lai : *Annu. Rev. Mater. Res.*, **50**, 105 (2020).



椿 俊太郎 (Tsubaki Shuntaro)

九州大学大学院工学研究院(兼)カーボンニュートラルエネルギー国際研究所(〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744). 京都大学大学院農学研究科博士後期課程修了。博士(農学)。《現在の研究テーマ》マイクロ波触媒プロセスの研究。《趣味》料理、お弁当づくり。

E-mail : tsubaki.shuntaro.318@m.kyushu-u.ac.jp