

# 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、CO<sub>2</sub>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。

## ドライアイスを冷媒とする 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 RuCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 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)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 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<sup>1)</sup>。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。

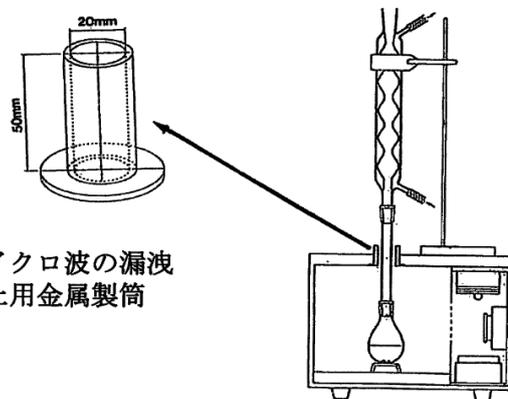


図1. 還流管付き電子レンジ

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<sup>2)</sup>。

\*ミネ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/>)<sup>2)</sup> 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 $\pi$ 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

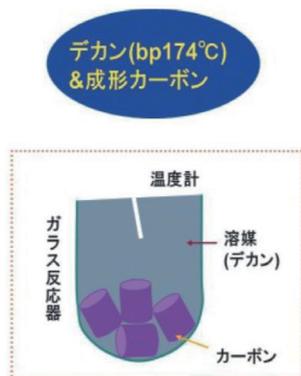


図5 カーボンと一緒にマイクロ波加熱

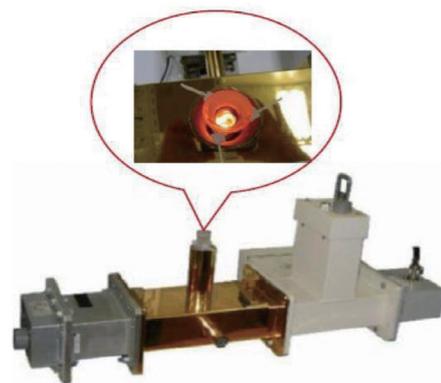
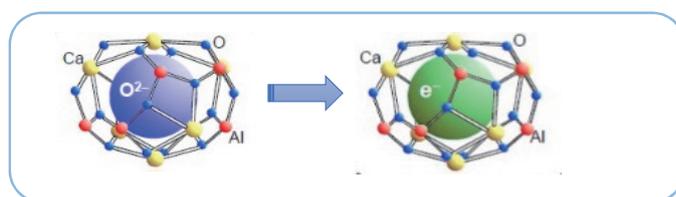
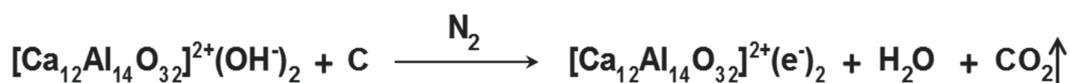


図6. マイクロ波でカーボンを灼熱 2分間で800℃に!



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、AlO<sub>3</sub>とCaOからなるマイエ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-)がかご状のマイエ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(H<sub>2</sub>O)に入れると水素(H<sub>2</sub>)が発生するので未来材料としての可能性を有している<sup>4)</sup>。

### 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<sup>5)</sup>。マイ

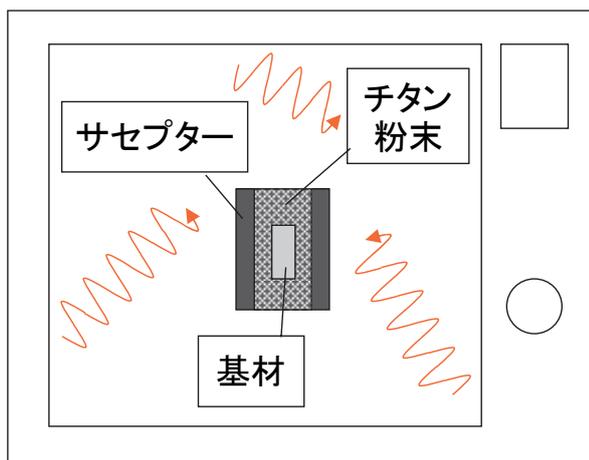


図8. マイクロ波によるチタンコーティング

マイ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。

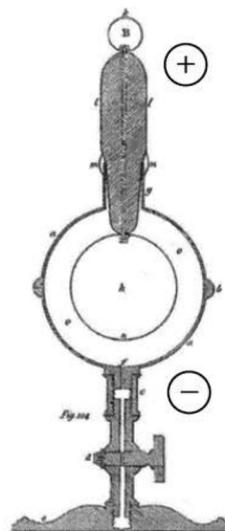


図9. Faraday が誘電測定に用いた装置  
上下に+と-の電極があり、球の部分にはじめ空気を入れ、その後測定物質を入れて測定する。

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  $\epsilon'$  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を誘電損失と呼び、交流の理論から複素誘電率  $\epsilon''$  が誘電損失を表す。マイクロ波加熱で重要な誘電損失  $\epsilon''$  と比誘電率  $\epsilon'$  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  $\text{H}_2$  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ェルが考えたこと, 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, マクスウェル, 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>