

マイクロ波化学を楽しもう！ 第四章 ——マイクロ波加熱の仕組みの理解——

松村竹子*・増田嘉孝**

—マイクロ波で物質が加熱される原理—

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

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

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

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

マイクロ波加熱の原理—物質の誘電特性—

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

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

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

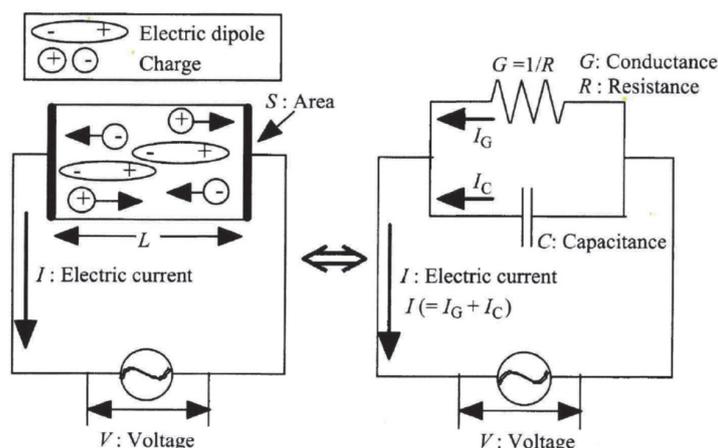


図1. イオンや双極子に電圧が付加されたモデル（左）と交流電気回路（右）の比較²⁾

*ミネラルライトラボ取締役

**ミネラルライトラボ研究員

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

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

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

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

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

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

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

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

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

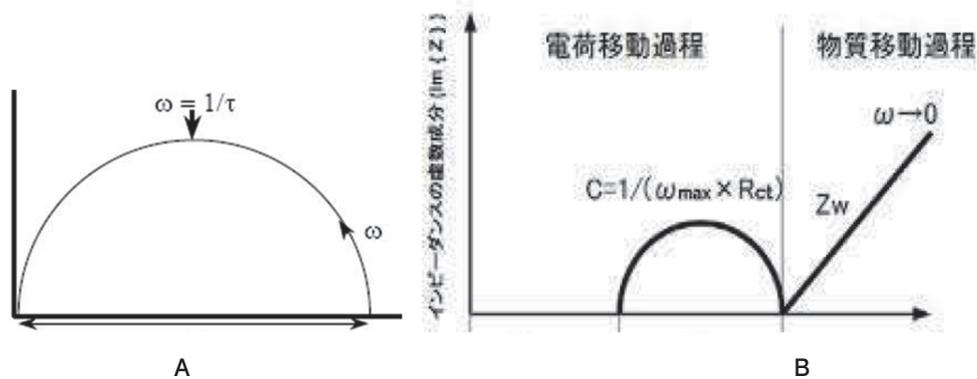


図2. 分子状物質 (A) とイオン性物質 (B) の Cole-Cole プロット

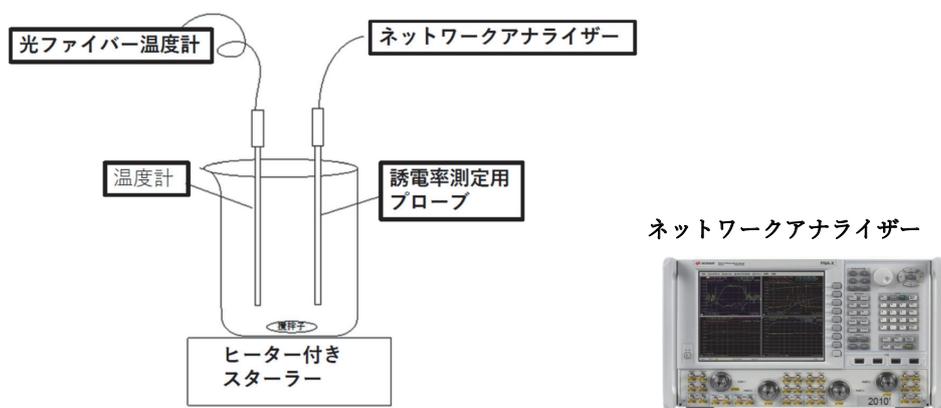


図3. 誘電測定用実験装置とネットワークアナライザー

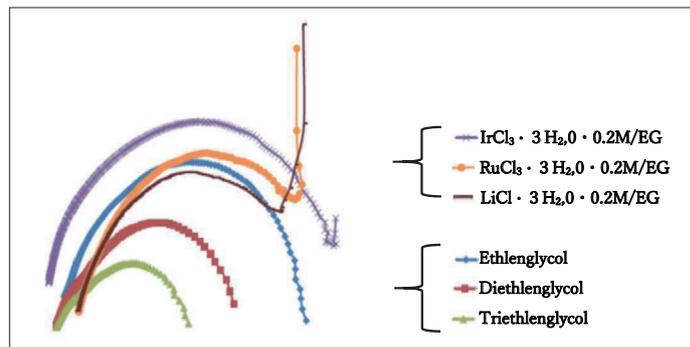


図 4. 各種金属イオン溶液, 溶媒の Cole-Cole Plots (100MHz ~ 20GHz, 35°C)

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

溶液の誘電パラメーターとマイクロ波加熱のエネルギー P との関係

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

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

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

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

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

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

(3) 式から, 誘電損率 ϵ'' がイオン性物質の電

導度 σ の関数であり, マイクロ波加熱の重要な要素であることが分かる.

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

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

まとめ

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

謝辞

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

マイクロ波と物質の相互作用 誘電加熱

次に示す式で誘電加熱が示される。

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

→誘電加熱→自己発熱 (ミクروسケール)

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

イオン性物質

極性物質

磁性物質

溶液中の反応では
2つの特性が支配的

σ, ϵ_r'' の測定を行い
マイクロ波の加熱効果を
検証した

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

図5. マイクロ波加熱による発熱 (誘電加熱) の公式

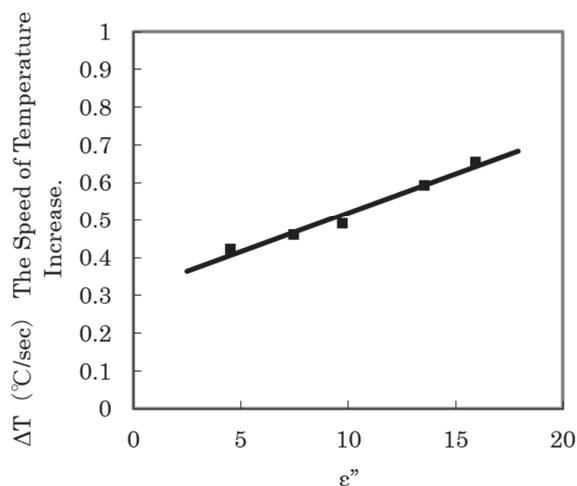


図6. エチレングリコールの誘電損失率とマイクロ波加熱による温度上昇率

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

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

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

文献

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