

令和 6 年 4 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04781

研究課題名（和文）複素誘電率解析によるマイクロ波誘起非平衡反応場における化学反応機構解明

研究課題名（英文）Study on microwave-induced non-equilibrium chemical reaction by complex permittivity analysis

研究代表者

藤井 知 (Fujii, Satoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・電子・光機能材料研究センター・NIMS特別研究員

研究者番号：30598933

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,700,000 円

研究成果の概要（和文）：酸化物触媒上にマイクロ波照射を行う化学反応では反応速度の向上や酸化物と還元材を混合した圧粉体にマイクロ波照射すると還元反応温度などの低下が知られている。これらの化学反応は触媒や圧粉体の粒子界面にて局所加熱や急速加熱と知られている。本研究では複素誘電率測定を行うことで、電磁波損失メカニズムを明らかにすることである。3000S/m以上の導体が薄膜や粒子と試料中に存在する場合、大半、ジュール損失である。また、複素誘電率測定ではその試料の導電率が大いことやマイクロプラズマが存在する場合、見かけ上の誘電率損失が小さくなり、測定できないことが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロ波照射を触媒反応に用いる場合、触媒に形成した白金などのナノ金属に対してその導電性から非常に加熱されることが実験及び理論示すことが出来た。マイクロ波照射下における局所・高速加熱のメカニズムの一つとして提案できた。

研究成果の概要（英文）：Microwave irradiation on oxide catalysts has been shown to increase reaction rates and reduce reduction temperatures. These effects result from local or rapid heating at the particle interface between the catalyst and the pressed powder. This study aims to elucidate the mechanism of electromagnetic wave loss by measuring complex permittivity. Notably, this loss is primarily due to Joule loss in samples containing conductors with a conductivity exceeding 3000 S/m, particularly in thin films or particles. Additionally, complex permittivity measurements face challenges when sample conductivity is high or microplasma is present, leading to reduced apparent permittivity loss.

研究分野：マイクロ波化学

キーワード：マイクロ波化学 マイクロ波化学 複素誘電率測定 誘電損失 共振器

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、マイクロ波を利用した化学反応プロセスの研究が、有機合成、無機合成、セラミックプロセス、触媒化学分野などで急速に展開され始めた。その理由は、内部加熱・急速加熱・選択加熱などの自己発熱現象を活かし、反応速度・収率の著しい向上や高効率転換・合成が効果的に実現されているからである。マイクロ波照射下では、固体表面がマイクロ波によって誘起される非平衡状態、例えば、特定成分や特定領域が優先的にマイクロ波を吸収し選択的もしくは局所的に高温に発熱する選択・局所加熱やマイクロ波と電子雲との相互作用などマイクロ波特殊効果が起こるとされている。例えば、マグネタイト触媒を用いた固定床流通系の 2-プロパノール脱水素反応（反応温度 200~250°C）は、電気炉加熱の活性化エネルギー 28 kJ/mol に対し、マイクロ波照射の場合 79 kJ/mol と大幅に低減することを見出されている。また、同じ固定流通系を用いたエチルベンゼンの脱水素反応にて電気炉とマイクロ波照射を比較し、500°Cにおける反応速度としてマイクロ波照射の方が 36%大きい結果が得られている。一方、金属酸化物の還元反応では還元反応度が下がる現象を局所加熱として報告されている。そこで本研究ではマイクロ波により誘起された非平衡場がマイクロスケールの複素誘電率測定から反応メカニズムについて検討を行った。

### 2. 研究の目的

マイクロ波照射下にて触媒や還元反応にて反応速度が向上するメカニズムを、マイクロ波照射下や高温下の複素誘電率系を用いて明らかにすることである。

### 3. 研究の方法

マイクロ波照射下における個体触媒の電場・温度依存の複素誘電率を測定でき装置を新規に構築し、誘電率や損失にて評価を行った。本研究ではマイクロ波発振器とパワーアンプ、設計したマイクロ波共振器を用い、実際に、電磁波損失について検討を行った。

### 4. 研究成果

マイクロ波照射装置や測定装置を構築するために、その照射系となるマイクロ波共振器について有限要素法のシミュレータを用いて設計を行い、その試作と検証を行なった。検証の結果、室温測定においては、石英にて校正することで、任意の材料が測定できることを確認した。また、マイクロ波加熱もできることが必要であることから、共振器とアンテナのカップリングについて着目し、パッチアンテナにおける給電ポイントの設計を 3次元に拡張したインピーダンスマッチングの理論的な考察を行い、その設計を行なった。また、試作も繰り返したところ設計精度と試作精度の違いから 50 Ωからずれることが明らかになり、機械的に微調整が出来る共振器を考案し、試作した。本共振器により投入エネルギーを Q 値からどの程度理論的に投入されているのか見積もることが可能となり、誘電損失について温度変化から算出できることが原理的に分かった (図 1)。次に、実際の温度測定については従来のものから 2色温度測定装置に変更し、温度による放射率の変化など避けることが出来、正確な温度測定が可能となった。これにより温度上昇から誘電損失を算出できるようになった。

また、金属粉末と誘電体の圧粉体ペレットに高出力マイクロ波照射中の複素誘電率測定ではプラズマが発生することがしばしばあり、測定の大きな障害になった。逆に、プラズマの発生する条件を調べたところ、真空下で金属ロッドに磁場モードキャビティにマイクロ波投入すると、安定的にプラズマが発生し、固体からダイレクトにプラズマを発生させる全く新しい方法を見つけることが出来た (図 2)。

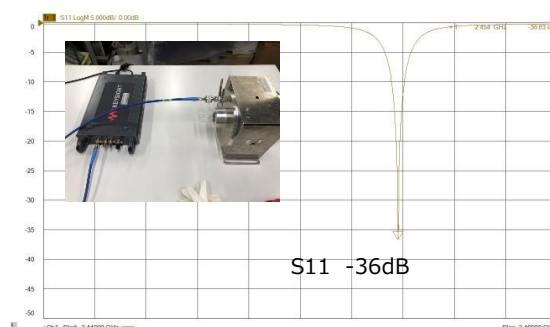


図 1 アンテナ可動によるインピーダンスマッチング

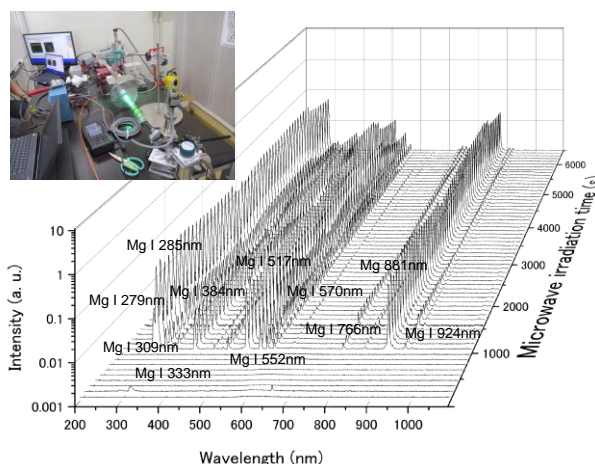


図 2 金属直接励起プラズマ (AIP-advances Featured Article, 2023)

最終年度では電磁波の損失の理論考察を行った。電磁波の損失は大きく二つあり、①誘電体中の電場と磁場の位相差により生じるもの、②3000S/m以上の導電率を持つ導体物質でのジュール損失（電場と磁場が同位相）もの、がある。①と②を区別し実験を単純化するため、粉体ではなくバルク結晶であるシリコンやダイヤモンドを用い、電子線照射により格子欠陥を増やすことや導電層を形成するなどを行い、その誘電損失と加熱特性について調べた。その結果、電子線照射された試料はマイクロ波照射では殆ど加熱されない。また、導電性層を形成された試料では同じ投入電力に対し高い温度上昇が見られた（図3）。これは薄膜中のジュール損失と推定される。また、導体や金属粉がある粉体にマイクロ波照射を行ったところ、同様にQが大きくなり見かけ上の損失が小さくなるものの、電磁波が大きく損失する。この場合、分光測定を行うとマイクロプラズマが発生しており、誘電損が小さくなるのはこのプラズマが原因であることが分かった。誘電体中の位相遅れにより加熱生じるメカニズムだけでなく、導体薄膜や導体粉の影響がマイクロ波の損失に影響を与えている。単純に誘電体誘電損だけではなく導電率も重要であることが明らかになった。

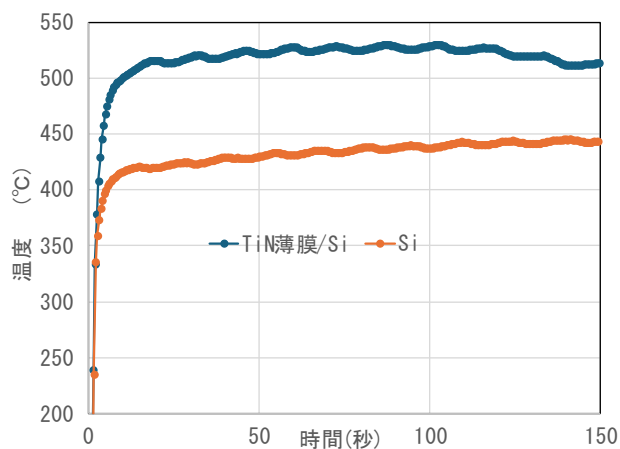


図3 60Wのマイクロ波投入電力の加熱状況の違い

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 FUJII Satoshi、FUKUSHIMA Jun、TAKIZAWA Hirotsugu	4. 巻 E106.C
2. 論文標題 Mg Ion Plasma Generated by a High Magnetic Field in a Microwave Resonator	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 IEICE Transactions on Electronics	6. 最初と最後の頁 707～712
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1587/transele.2023MMP0001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Moyuki、Kurokawa Hodaka、Fujii Satoshi、Makino Toshiharu、Kato Hiromitsu、Kosaka Hideo	4. 巻 134
2. 論文標題 Low-temperature characteristics of an AlN/Diamond surface acoustic wave resonator	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 215104-1～7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0165383	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujii Satoshi、Fukushima Jun	4. 巻 13
2. 論文標題 Metal ion plasma generation under strong magnetic field in microwave resonator	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 015320～015320
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0134071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 藤井 知、福島 潤	4. 巻 43
2. 論文標題 マイクロ波化学の非鉄金属分野への展開	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 エレクトロヒート	6. 最初と最後の頁 12～18
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujii Satoshi, Yamamoto Masahiro, Haneishi Naoto, Tsubaki Shuntaro, Fukushima Jun, Takizawa Hirotsugu, Wada Yuji	4. 巻 11
2. 論文標題 Reduction of metal oxides using thermogravimetry under microwave irradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 065207 ~ 065207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0050907	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 藤井知、椿俊太郎、和田雄二、福島潤、滝澤博胤	4. 巻 92
2. 論文標題 マイクロ波照射による金属酸化物の還元	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 金属	6. 最初と最後の頁 39, 45
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Satoshi Fujii, Jun Fukushima, Yuya Okawa, Tomoaki Miyazawa
2. 発表標題 Al-Sc Alloy Production using Metal Ion Plasma
3. 学会等名 19th International Conference on Microwave and High-Frequency Applications (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤井 知、福島 潤、大川 裕也、宮澤 智明
2. 発表標題 金属プラズマによるAl-Sc合金の製造
3. 学会等名 第17回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤井 知
2. 発表標題 マイクロ波化学による高付加価値金属製錬
3. 学会等名 マイクロウェーブ展 MWE2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤井 知 , 福島潤
2. 発表標題 TM110モード共振器を用いたMgプラズマ発生
3. 学会等名 日本電磁波応用学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤井 知 , 福島潤
2. 発表標題 マイクロ波化学の非鉄金属分野への展開
3. 学会等名 エレクトロヒートシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Fujii, J. Fukushima, H. Takizawa
2. 発表標題 Smelting Metal by Microwave Irradiation
3. 学会等名 2022 Asia-Pacific Microwave Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Fujii, J. Fukushima
2. 発表標題 Study on smelting metal by microwave irradiation
3. 学会等名 Material Oceania (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Fujii, Y. Odo, H. Nishizato
2. 発表標題 Development of Minimal RF-magnetron Sputtering Machine
3. 学会等名 The 11th IIAE International Conference on Industrial Application Engineering 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤井 知 , 椿俊太郎 , 和田雄二
2. 発表標題 マイクロ波シングルモードアプリーケータの設計手法(II)
3. 学会等名 第15回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoshi Fujii
2. 発表標題 Novel Process of Smelting Metal by Microwave Irradiation
3. 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoshi Fujii, Shuntaro Tsubaki, Jun Fukushima, Hirotsugu Takizawa, Yuji Wada
2. 発表標題 Study on novel metal smelting process by microwave irradiation
3. 学会等名 PACIFICHEM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoshi Fujii, Haruki, Tonoé, Yasunori Shiba
2. 発表標題 Diamond SAW resonators
3. 学会等名 The 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 マイクロ波反応装置及び調整機構	発明者 藤井知、板垣篤、金盛信哉	権利者 物質材料研究機構・凌和電子株式会社
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-178679	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 反応装置及び酸化物試料の還元物の製造方法	発明者 藤井知、福島潤、滝澤博胤、大川裕也、宮澤智明	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2022-14599	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------