

総説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 81 [11], 449-458 (2008)

マイクロ波励起無電極紫外線ランプ (MDEL) を用いた環境保全

堀越 智^{*†}・阿部正彦^{**}

1. はじめに

マイクロ波は波長が1 m～1 cm (周波数が300 MHz～30 GHz) までの電磁波の総称であり、通信や食品加熱、乾燥の分野で幅広く利用されている。マイクロ波加熱の特徴は誘電損失率が高い物質ほど効率的に加熱されることから、材料合成の分野で新しい熱源として期待されている。中でも有機化学の分野では1986年に電子レンジを利用した有機合成の研究が報告されて以来¹⁾、非常に多くの基礎研究が報告され、既存の数十～数百倍の迅速合成が進むことから、消費エネルギーの低減にともなうCO₂の削減に貢献できる技術として有望視されている。ここ数年では、無溶媒や無触媒²⁾、冷却下でのマイクロ波合成³⁾など、マイクロ波独自の特殊効果についても研究が進んでいる。

筆者らは、環境浄化触媒である光触媒の活性を向上させるために、マイクロ波を利用することを見だし、水処理や土壌浄化、空気浄化の研究を進めてきた。この新しい環境保全技術を大型化するため、マイクロ波励起無電極ランプを試作してきた。本稿では、マイクロ波励起無電極ランプの特徴と環境への適用法について、筆者らが行ってきた光触媒との複合化装置を中心に紹介を行う。

2. なぜマイクロ波励起無電極ランプを必要としたか？

光触媒は“水”・“酸素”・“紫外線”があれば汚染物質の分解が進むことから、自然界のエネルギーを利用した環境触媒として注目されており、1980年代より高度酸化プロセスの(AOP)の一手段として世界中で研究が行われてきた。中でも、二酸化チタンは安定な化合物であることからさまざまな汚染物質の分解が行われており、空気清浄や防汚などに実用化されている。しかしながら、水処理に対しては、既存の処理法と比べ汚染物質の分解速度に問題があることから、あまり実用化には至っていない。

筆者らは、マイクロ波(2.45 GHz)と紫外線を二酸化チタン

へ同時に照射することで(TiO₂/UV/MW法)、光触媒の問題点である水処理時間を著しく短縮させることができることを見いだした⁴⁾。初期の実験として、ローダミンB(RhB)色素水溶液の分解実験を図-1に示す。TiO₂/UV法(図中左から3番目)に比べTiO₂/UV/MW法(図中右から3番目)は著しくRhBの分解効率が促進されることが示された。このとき、マイクロ波の照射にともない水温が上昇するため、ヒーターを用いてこれと同じようにRhB水溶液を加熱しながら光触媒反応を進めたが(TiO₂/UV/ヒーター法;右端)、分解効率は促進されなかった⁵⁾。したがって、この分解促進は熱由来ではなくマイクロ波由来であることが予想できる。また、内分泌かく乱物質の疑いのあるビスフェノールAの分解ではTiO₂/UV/MW法を用いることで、



RhB 水溶液 MW 照射 TiO₂/UV TiO₂/UV/MW UV TiO₂/UV/ヒーター

図-1 ローダミンB(RhB)水溶液の各分解法による脱色比較 (巻頭カラー写真参照)



〔氏名〕 ほりこし さとし
〔現職〕 東京理科大学総合研究機構 講師
〔趣味〕 料理, ゴルフ, 世界の郷土料理を食べる
〔経歴〕 2006～2008年上智大学理工学部化学科助教, 2008年～東京理科大学総合研究機構講師。(兼務職) 2006年～日本電磁波エネルギー応用学会理事, 2007年～東京学芸大学非常勤講師, 2008年～電気通信大学非常勤講師, 2008年～上智大学理工学部客員准教授, 2008年～材料技術研究協会理事。



〔氏名〕 あべ まさひこ
〔現職〕 東京理科大学理工学部工業化学科および総合研究機構 教授
〔趣味〕 読書, 音楽および観劇鑑賞
〔経歴〕 昭和47年3月東京理科大学大学院工学研究科工業化学専攻修士課程修了, 昭和47年4月東京理科大学理工学部工業化学科助手着任後, 実験講師, 講師, 助教授を経て平成9年より同学および同学総合研究機構教授を兼務。平成20年2月より本協会会長。

受付日: 2008年9月5日 受理日: 2008年9月24日
Environmental Protection using Microwave Discharged Electrodeless Lamp (MDEL)

Satoshi HORIKOSHI^{*†} and Masahiko ABE^{**}

^{*}東京理科大学総合研究機構
千葉県野田市山崎2641 (〒278-8510)

^{**}東京理科大学理工学部
千葉県野田市山崎2641 (〒278-8510)

[†]Corresponding Author, E-mail: horikosi@rs.noda.tus.ac.jp

紫外線のみを照射した分解法 (TiO_2/UV 法) に比べ、約2倍の分解が促進されるが、さらに水溶液を冷却しながら分解を行うと (水溶液はマイクロ波加熱と冷却により室温に保たれる), TiO_2/UV 法に比べ4倍以上の分解速度が向上した⁶⁾。光触媒反応の促進には、単なる熱ではなくマイクロ波効果が重要であり、それは触媒の表面などにあらわれるが⁷⁾、詳細なメカニズムは紙面の都合上文献を参照してほしい⁸⁾。

ところで、筆者らが提案している $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法による水処理を大型化するには光源が問題になる。二酸化チタンのバンドギャップは3.0～3.2 eVであり、387～400 nmに相当する紫外光が必要であるが、マイクロ波フィールド内へ通常のランプを設置することは放電の観点から難しい。すなわち、電子レンジ内へ金属を入れた時と同様でマイクロ波照射とともに放電してしまう。一方、マイクロ波アプリケーションに光照射用の窓を開けることは、マイクロ波の漏えいの問題から窓のサイズに制限があり、効率良く紫外線を照射することはできない。これらの問題点を克服するために、マイクロ波をエネルギー源とした電極や電線をもたない紫外線ランプの試作を行った。

3. マイクロ波励起無電極ランプの歴史

電極や電線をもたないマイクロ波をエネルギー源とするランプ (無電極放電管) の研究の歴史は古く、二十世紀初頭から原理や励起無電極メカニズムについて研究報告がある。しかしながら、マイクロ波発振器が大型なうえ、高額であったことから実用化に至った例は少なかった。その後、1960年代より分光器の光源としてさまざまな封入ガスの無電極放電管が試作され⁹⁾、マイクロ波の照射条件 (出力やパルスなど) やランプの形状について詳細に研究が進められた¹⁰⁾。近年では、マグネトロンや半導体の発振器がより高性能で小型、低コスト化が著しく進み、マイクロ波励起無電極ランプの可能性が広まった。それにともない、励起現象などの性質についても検討されている¹¹⁾。

4. マイクロ波励起無電極ランプの実用例

マイクロ波電磁界内で使用できるランプは、放電の問題から電極や電線を使用することはできないため、既存のランプとは異なった特徴を有している。その特徴を理解すれば、さまざまな分野への適用の可能性が広がる。たとえば、水銀ガスを封入したマイクロ波励起無電極ランプを用いた塗装硬化 (乾燥) 装置への応用が挙げられる¹²⁾。この技術は1970年代初頭に米国で硬化剤の進歩とともに実用化されてきた。この光硬化法は短時間でモノマー原料からポリマーコーティングが行うことができるため、熱乾燥などに見られる膜厚の減少もなく、また溶媒の気化によるVOC発生が抑制できる。マイクロ波励起無電極ランプは一定の光強度を長期間安定的に照射することができることからこの手法の実用化を大いに後押しした。現在この技術は、印刷や塗装、DVD表面のコーティング、光ファイバーのプラスチックコートなど身近な製品にも広く利用されている。

一方、硫黄を封入したマイクロ波励起無電極ランプについても、実用化が進められている¹³⁾。このランプの特徴は約370～840 nmの広い波長領域で、光を照射することが可能であり、擬似太陽光のランプとして研究が進められてきた。硫黄は電極を

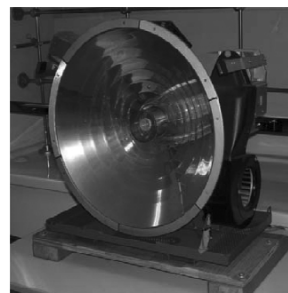


図-2 硫黄含有マイクロ波励起無電極ランプおよびスミソニアン博物館の照明 (フュージョンUVシステムズ提供) (巻頭カラー写真参照)

腐食することからランプに用いることはできなかったが、無電極ランプではその問題がないため実用化に発展した。

このランプの実用例として、スミソニアン博物館の照明 (図-2) などが挙げられる。有電極ランプ (一般的なランプ) と比べ、電極の劣化にともなうバルブ交換の頻度が少なく、メンテナンスの費用と時間の節約につながる。また、ランプから発生する紫外光の量が少ないため展示物の塗装の劣化防止にもなる。このような場所への利用はマイクロ波励起無電極ランプの利点を活かした利用例と言える。このランプは航空機格納庫用や室内照明用、工業用、植物の光合成用としても使われている。一方、腐食性ガスであるフッ素系ガスをランプに封入し、新しい紫外線ランプの開発についても進められている¹⁴⁾。強い光強度の真空紫外光を長期間安定して照射できることから、半導体表面の洗浄光源として応用が期待されている。

5. マイクロ波励起無電極ランプの特徴

マイクロ波をエネルギー源としたランプには、(i) 電界結合放電や (ii) 磁界結合放電、(iii) マイクロ波放電、(iv) 表面波放電などが知られているが¹⁵⁾、本稿ではとくにマイクロ波放電型 (マイクロ波励起無電極ランプ) に着目し解説する。このランプはマイクロ波 (電波) をエネルギー源とすることから、電極を必要とせず (無電極)、それにともない電線を使わない (ワイヤレス送電) 構造である。以下にマイクロ波励起無電極ランプの特徴を紹介する。

- (a) 電極の劣化がないためランプの寿命が著しく長い。
- (b) ランプの形状は電極に依存しないことから自由度が高い。
- (c) 金属やプラスチックに腐食性のあるガスを封入できる。
- (d) 点灯にともなう電極の温度変化がないことから点灯まで

の時間が短い。

(e) 電極の劣化などによる、光強度の低下がない。

(f) ワイヤレスに容器の外から送電ができる。

(g) 電氣的配線がないことから、ランプ交換が容易である。

6. マイクロ波励起無電極ランプを用いた化学反応への適用

光有機合成用の光源としてマイクロ波励起無電極ランプを利用した研究もある。早い時期の報告に Ward と Wishnok の報告がある¹⁶⁾。近年では、Hájek や Klán らがマイクロ波励起無電極ランプによる光有機合成反応を積極的に行っている¹⁷⁾。マイクロ波励起無電極ランプ法は、マイクロ波または紫外光を別々に照射した合成法に比べ、2倍以上の合成収率が得られることから相乗効果が期待できる。彼らはマイクロ波励起無電極ランプを用いた有機合成装置についても詳細に提案している¹⁸⁾。溶媒や溶質の誘電損失の観点を選ぶことで、マイクロ波エネルギーを光反応や光熱反応に分けて利用することができる。加えて、光化学反応に最適なランプの封入ガスについても検討している¹⁹⁾。

7. 水処理への適用

電子レンジなどで利用されているマイクロ波 (2.45 GHz) の波長は約 12.4 cm であり、光子エネルギーはおおよそ 1×10^{-5} eV であることから、分子の振動エネルギーに比べ約 5 桁小さい。したがって、化学結合を切断するほどのエネルギーは有しておらず、マイクロ波による有機汚染物質の直接分解は期待できない。したがって、マイクロ波技術を環境保全に適用した研究の多くは水の急速加熱による殺菌が多い。マイクロ波殺菌はすでに食品の分野で実用化されているが、河川などの汚水を殺菌するには、熱交換に対するエネルギー効率の観点から実用化は難しいという報告もあり²⁰⁾、実用例は少ない。

マイクロ波励起無電極ランプの研究においても、殺菌へ着目した報告が多い。たとえば、従来の水銀ランプと比較して、低波長の紫外線を効率良く発生させるマイクロ波励起無電極ランプを試作し、新しい殺菌ランプとして提案した研究がある²¹⁾。この報告では最適な装置のデザインについても詳細に検討している。一方、マイクロ波励起無電極ランプを反応容器として用いた研究も報告されている²²⁾。マイクロ波励起無電極紫外線ランプから活性酸素を発生させ、大腸菌の殺菌に用いた例もある²³⁾。一方で、マイクロ波励起無電極ランプを閉鎖式の反応容器へ導入し水質汚染物質の分解を行った研究や²⁴⁾、酸化剤 (H_2O_2) とマイクロ波励起無電極ランプを併用し、水処理を行った研究もある²⁵⁾。また、実用レベルを意識した循環式水処理装置の開発も進められている²⁶⁾。

8. 水銀封入マイクロ波励起無電極紫外線ランプ

本実験で試作したマイクロ波励起無電極ランプ (MDEL: Microwave Discharged Electrodeless Lamp) は、水銀とアルゴンガスを封入したランプが多い。通常、有電極紫外線ランプにおける水銀の基線はバルブの内圧によってコントロールすることができる (低圧: 0.1 MPa; 高圧: 0.1 ~ 0.5 MPa; 超高圧: 1 ~ 30 MPa 程度)。一方、MDEL により低圧水銀ランプと同等の光を得るには有電極低圧水銀ランプと比べ、水銀量を多く封

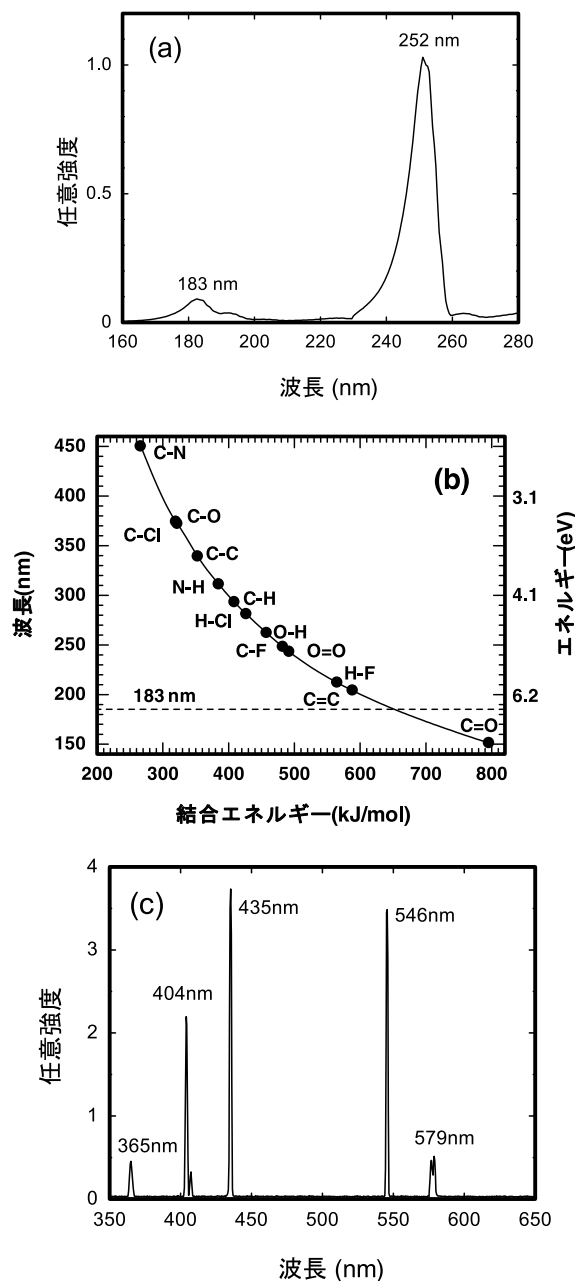
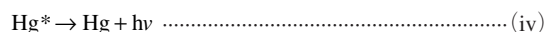
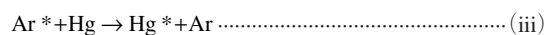
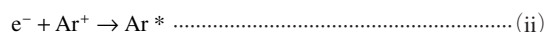
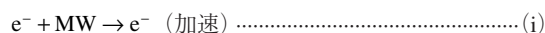


図-3 (a) 低圧 MDEL から発生する真空紫外および紫外光のスペクトル, (b) 結合エネルギーと波長の関係, (c) 中圧 MDEL から発生する紫外光および可視光のスペクトル

入する必要がある。しかしながら、MDEL から発生する紫外光のメカニズムは、通常の水銀ランプと同様であると予想される (式 (i) ~ (iv) 参照)。マイクロ波照射により加速電子が Ar ガスへと衝突し、 Ar^+ を経て Ar^* になる。この Ar^* が Hg を励起させ光を発生させる。



低圧に調整した MDEL からは青白い光が連続的に照射され、スペクトル解析から真空紫外光 (183 nm) および紫外光 (252 nm) が発生する (図-3a 参照)。多くの化学結合はこのランプから発

生する真空紫外光で切断することができるため（図-3b参照）、二酸化チタンを用いなくてもランプから発生する光だけで有機物の分解が可能である。252 nm付近の紫外光は殺菌灯として広く利用されており、これも環境保全に役立つ光である。また、MDELを中圧に変化させることで、真空紫外光に加え350 nm以上の光も発生する（図-3c参照）。一方で、このランプから発生する赤外光はランプ素材である石英の表面から放射されるため²⁷⁾、分解に熱を利用しない系では、ランプのサイズを極力小さくする必要がある。また、光反応の表面積を増大させるため、極力小さいランプを複数個反応容器へ充填し、その中へ汚染物質を流通させることで処理効率を向上させることもできる。使用する状況に応じてMDELのガスの条件やランプのサイズを決定することが重要である。

9. マイクロ波励起無電極ランプの設置法

マイクロ波励起無電極ランプは無電極・無電線であることからさまざまな形態で作ることができるが、汚染物質に対して外部設置型と内部設置型に大きく分けることができる。両者には一長一短あり、これらを理解することで最適な使用方法を選択することができると考えられる。

外部設置型の特徴として、マイクロ波が直接ランプへ照射されるため、弱い出力のマイクロ波でもランプが点灯し、効率的な光変換が行われる（図-4a参照）。また、MDELで反応容器を作ることにより、反応装置の大幅な簡素化ができる。一方、容器全体が発光することから、内側から発生した紫外線は汚染物質へ照射できるが、容器外側から発生した紫外線は分解処理には使えない欠点がある。

内部設置型の利点は、電極および電気的配線を必要としないランプの特徴を活かし、紫外線を排水や腐食性ガスの内側から照射できる点にある。とくに、真空紫外光は空気中の酸素に吸収され減衰するが、MDELは汚染物質の内部から空気を通さず直接的に照射できる（図-4b参照）。一方、排水などの誘電体中に設置する場合、排水に対するマイクロ波の浸透深さは数センチであることから、照射されたマイクロ波は排水により消費され、ランプへ到達するマイクロ波量が激減する。マイクロ波励起無電極ランプの点灯には、封入されている水銀が励起に適当な温度になるように加熱する必要があるため、過剰なマイクロ波を照射することで排水を温める必要がある。しかしながら、マイクロ波の過剰な照射では装置設計および省エネの面から適切な方法とは言えない。また、テスラーコイルなどのランプ点

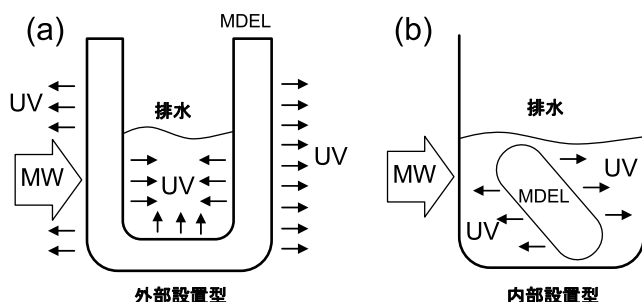


図-4 MDELの外部設置および内部設置における光照射の違い

灯のためのトリガーを用いると、装置が複雑になり本来のマイクロ波励起無電極ランプの特性が半減する。この問題点を解決する技術として、筆者らはタングステンワイヤーを接続したランプを提案している。本件に関しては後に紹介する。

10. 光触媒およびマイクロ波励起無電極ランプによる環境保全法

10.1 外部設置型マイクロ波励起無電極紫外線ランプ

筆者らが行った、外部設置型マイクロ波励起無電極ランプによるモデル汚水の分解を紹介する。図-5に、円筒形二重管のマイクロ波励起無電極紫外線ランプを用いた循環型污水处理装置の概略図を示す。ランプの中心には二酸化チタン粒子を含んだモデル排水（色素・内分泌かく乱物質・農薬などの水溶液）を循環するため、合成石英のパイプをランプ中心に通した²⁸⁾。このランプは水銀とアルゴンガスを封入しており、真空紫外光および紫外光を排水へ効率良く照射できる。このマイクロ波励起無電極ランプは、照射されたマイクロ波の一部が光触媒を含んだ水溶液へ直接照射されるように設計しており、二酸化チタン含有の排水へ紫外線とマイクロ波を同時に照射できる装置である。

二酸化チタン粒子を分散させたローダミンB (RhB) 水溶液をポンプにより循環させマイクロ波を照射させた。循環させた水溶液はマイクロ波照射にともない温度が上昇するが、マイクロ波照射下での二酸化チタンによる汚染物質の分解の多くは熱に依存していないため、アプリケーションの外に接続した冷却機により水溶液温度を20℃に維持した。この実験装置における最適なマイクロ波出力は、相対光強度とマイクロ波エネルギーの入射比から179 Wであることがわかった。

本装置を用いたRhB色素水溶液の分解を図-6に示す。約60分間のマイクロ波照射によりRhBの水溶液は完全に脱色され、白色水溶液（白色はTiO₂由来）が観測された。紫外可視スペクトルの減少率から、30分のマイクロ波の照射で82%のRhBの分解が進行した。また、全有機炭素（TOC）は60分のマイクロ波照射により80%以上の減少が観測された。

マイクロ波励起無電極ランプの分解効果を市販の有電極水銀ランプと比較した²⁹⁾。市販されている75 Wの有電極水銀ランプと同形状のマイクロ波励起無電極ランプを作製し、同じ消費電

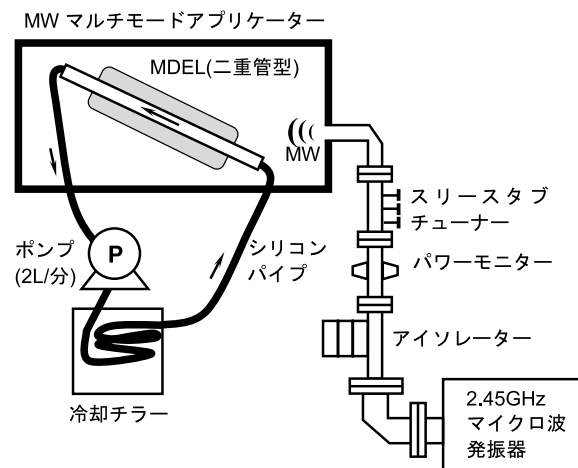


図-5 円筒形二重管MDELを用いた排水処理システム

力のマイクロ波出力で比較実験を行った。モデル反応として除草剤の一種である2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D) の分解を行った。約30分間の分解時間において、MDEL法では50%の分解が進行したが、市販水銀ランプでは33%であった。両者の360 nm付近における光強度は、MDELが約4 mW/cm²であるのに対して市販水銀ランプは約12 mW/cm²であった。MDELは同じ消費電力下において、約1/3の光強度であったにもかかわらず分解速度は1.5倍促進した。この理由として、MDEL法ではマイ

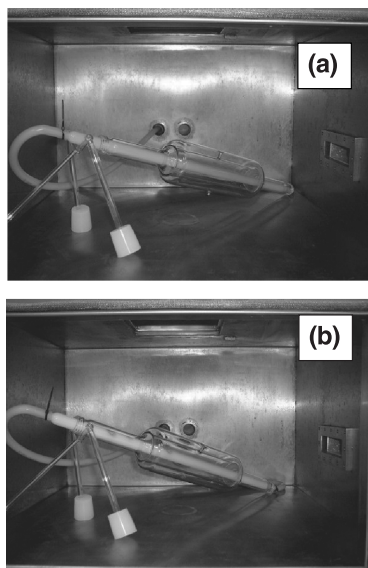


図-6 マイクロ波照射下における円筒形二重管MDELおよびTiO₂を用いたローダミンBの分解。(a) 分解前、(b) 60分間のマイクロ波照射による分解 (巻頭カラー写真参照)

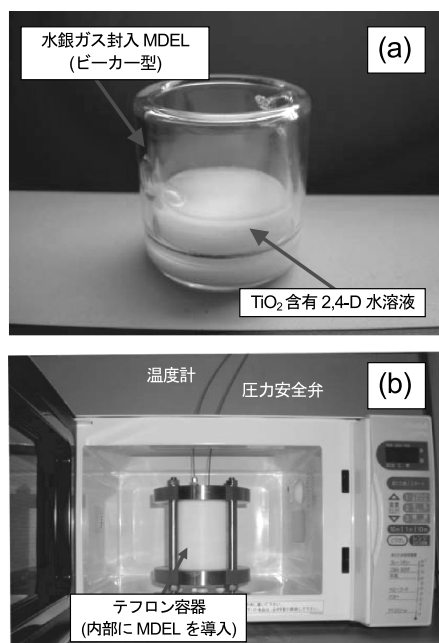


図-7 カップ型MDEL (a) および電子レンジ内に設置したピーカー型MDELを収納したテフロン容器による2,4-Dの分解 (巻頭カラー写真参照)

クロ波と紫外線を二酸化チタンへ同時に照射することができるため分解が促進されたと考えられる。本装置が新しい光触媒排水処理法として有効であることが示唆された。筆者ら以外にも、二酸化チタンとMDELを組み合わせたさまざまな水処理の研究が報告されている。詳細は文献を参照してほしい³⁰⁾。

市販の電子レンジを利用した、MDELによる2,4-Dの分解を行った。電子レンジのサイズに合わせた、ピーカー型MDELへ二酸化チタンを分散させた2,4-D水溶液を入れ (図-7a参照)、溶液の蒸発を防ぐためテフロンおよび金属製の容器で密閉した (図-7b参照)。また、蓋には圧力安全弁と温度計を取り付けた³¹⁾。市販の紫外線ランプを用いた二酸化チタンによる分解法に比べ、MDELを用いることで約2倍の分解効率の向上が認められた。家庭用電子レンジを用いても、MDELを併用することで、除草剤の分解が容易にできることが示唆された。

10.2 内部設置型マイクロ波励起無電極紫外線ランプ

内部設置型の問題点として、水処理に使用する場合、過剰な出力のマイクロ波照射が必要な点がある。そこで、弱い出力のマイクロ波照射下においても水溶液内のMDELが容易に点灯するように、ランプ両端にタングステンのアンテナを接続した³²⁾。タングステンアンテナを接続したMDELの概略を図-8aに示す。このワイヤーは石英でコーティングしており、ランプ内部の混合ガスとは接触することはない (図-8b参照)。異なった長さのワイヤーや箔を用いてタングステンの最適な形状を検討したところ、ワイヤー形状 (10 mm) のタングステンの半分をランプ内部へ入れた状態が弱いマイクロ波エネルギーで、最も点灯率が高かった。

タングステンを接続したマイクロ波励起無電極ランプ (W-MDEL) とイオン交換水をシリンダー型反応容器へ入れ、マイ

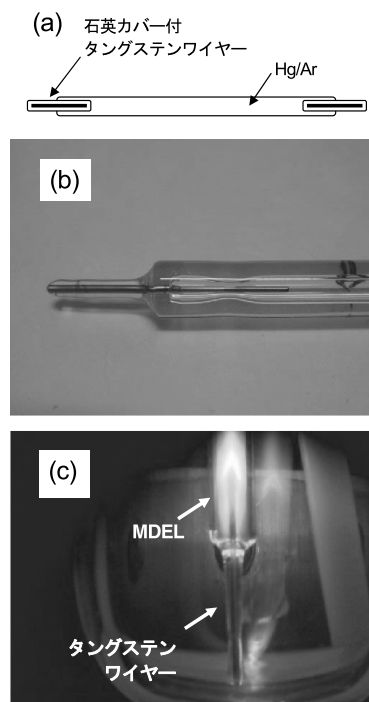


図-8 タングステントリガー付MDEL (W-MDEL) の概略 (a) および写真 (b)、水中でのMDELの点灯写真 (c) (巻頭カラー写真参照)

表-1 各分解法における2,4-Dの減少および脱塩素速度

	W-MDEL	W-MDEL/酸素	W-MDEL/TiO ₂	市販ランプ/TiO ₂
2,4-Dの分解 (10 ⁻² min ⁻¹)	7.4	9.3	18.1	0.21
脱塩素 (10 ⁻² min ⁻¹)	2.5	3.3	7.3	0.30

クロ波の照射による点灯試験を行った。W-MDELは200 Wのマイクロ波出力により容易に点灯したが(図-8c参照), タングステンを接続しないMDELでは800 Wのマイクロ波出力においても点灯が確認されなかった。さらに, W-MDELはランプ点灯後にマイクロ波の出力を100 W以下に減少させてもランプが消灯することはなかった。また, タングステンを接続していないランプは, 水温の変化により光が点滅したが, タングステンを取り付けることで光は安定して発生した。そのため, W-MDELは循環型水処理装置などにも対応できるランプと考えられる。このランプから発生する紫外線のスペクトルは, タングステンの有無にかかわらず変化は認められなかった。

W-MDELの評価を2,4-D農薬の分解により行った。シリンダー型反応容器へW-MDELと2,4-D水溶液を導入しマイクロ波を照射した。水溶液の温度上昇を防止するため, 2,4-D水溶液はポンプにより冷却循環させながら分解を行った。また, 溶存酸素や二酸化チタンの有無, 市販の低圧水銀ランプとの比較評価を行った。表-1に各分解法における2,4-Dの分解速度および脱塩素速度を示す。

W-MDEL法における2,4-Dの分解では約25分間のマイクロ波照射で完全に分解が進行した。一方, 酸素ガスを溶液へバブリングしたW-MDELでは, 分解効率がW-MDEL法に比べ約1.3倍促進した。これは, ランプから発生した真空紫外光と酸素により, 酸化活性種が発生し, 2,4-Dの光分解がより促進したものと考えられる。一方で, 二酸化チタンを加えることで, その分解速度はW-MDEL法に比べ約2倍以上速くなった。W-MDEL/TiO₂と市販の低圧水銀ランプ/TiO₂の比較から, W-MDELを用いることで分解速度は約86倍, 脱塩素速度は約24倍の差が観測された。

10.3 水銀ガスフリーの環境配慮型マイクロ波励起無電極ランプの検討

代表的な紫外線ランプは水銀を封入したものが多いが, 使用済みランプに対する水銀の処理はなされておらず, 生態圏や環境への悪影響も懸念される。代替水銀とし安全で取り扱いが容易なガス(窒素および水素, 酸素, キセノン, アルゴン, ヘリウム)によるマイクロ波励起無電極ランプの試作を行った³³⁾。図-9に環境配慮型マイクロ波励起無電極ランプの試作装置概略図を示す。アンブル型に形成された合成石英バルブ真空装置に接続し10⁻⁹ torrまで減圧した後, 内圧を厳密に調整しながら単体または混合ガスを導入した。あらかじめ石英バルブにはマイクロ波の導波管を被せておき, ガスの導入とともにマイクロ波照射を行った。ランプから発生する紫外光を導波管上部に接続された光ファイバーを通して紫外可視分光器により連続的に測定し, 内圧やガスの混合率に対する最適値を点灯性や波長, 光強度の観点から検討した。最適な条件に固定した後, パーナー

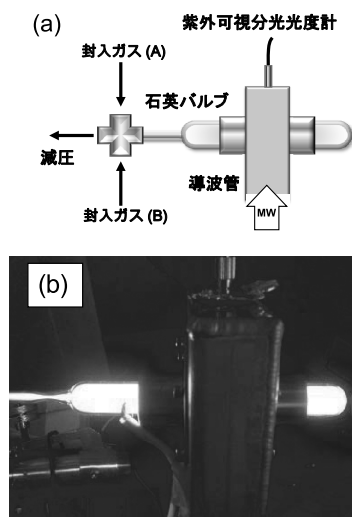


図-9 水銀フリーMDELの作製概略図 (a) および封入ガス最適化状態の決定試験の写真 (b) (巻頭カラー写真参照)

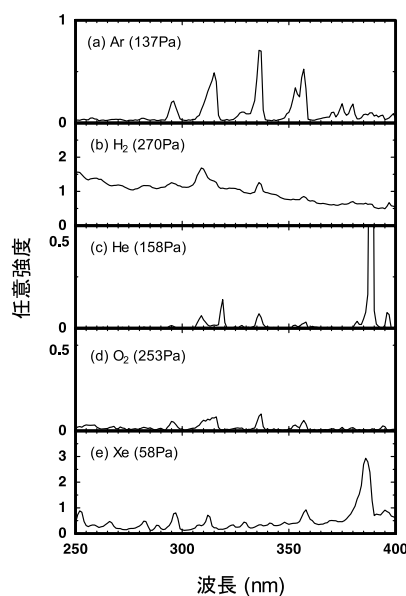


図-10 (a) アルゴンおよび (b) 水素, (c) ヘリウム, (d) 酸素, (e) キセノンガスを封入したMDELからの紫外光スペクトル

によりランプを封じ切った。

各封入ガスの紫外光スペクトルを図-10および図-11 (a) に示す。マイクロ波の照射によりすべての封入ガスから紫外光が発生したが, とくにキセノンおよび窒素ガスから非常に強い紫外

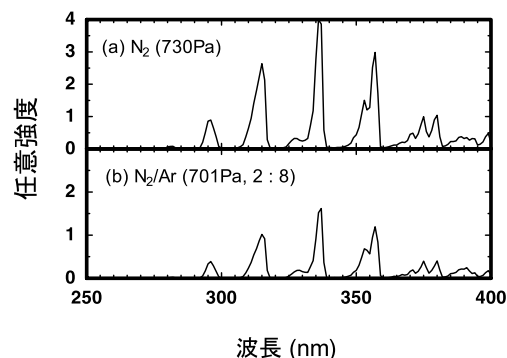


図-11 (a) 窒素および (b) 窒素／アルゴンを封入した MDEL からの紫外光スペクトル

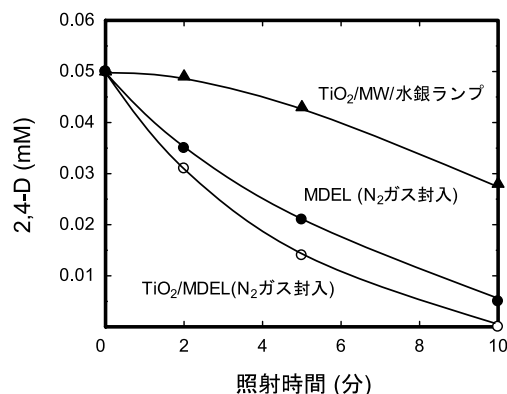


図-12 窒素およびアルゴンガス封入の MDEL を用いた 2,4-D の分解

光が観測された。両者を比較した場合、窒素ガスはキセノンガスに比べてコストや点灯性の点から MDEL に最適であると考えられた。そこで、さまざまな条件で最適化を行った結果、最大の紫外光の強度は 730 Pa の内圧で窒素を封入することで得られた (図-11 (a) 参照)。このランプの点灯性を向上させるために窒素ガスへアルゴンガスを混入させた。窒素とアルゴンの最適な混合率は 2 : 8 であり、内圧は 800 Pa であることがさまざまな条件での試験結果から示された。また、窒素ガスから発生した紫外光領域のおもなスペクトルは、アルゴンガスを加えても変化しないことがわかった。アルゴンを窒素に混入した MDEL はマイクロ波による点灯性が向上し、同時に紫外光が変化しないことから、より最適なランプであると考えられる。窒素とアルゴン混合ガスの励起メカニズムは文献を参照してほしい³⁴⁾。また、筆者ら以外にも窒素を封入した無電極紫外線発光管の研究が報告されている³⁵⁾。

窒素およびアルゴンガスを封入した MDEL の性能を 2,4-D の光触媒分解から評価した。比較として市販の低圧水銀ランプとマイクロ波を併用した光触媒分解も行った (図-12 参照)。二酸化チタンを分散させた 2,4-D 水溶液へこの MDEL を投げ込み、マイクロ波照射を行った結果、約 10 分間の照射で完全に 2,4-D が分解された。また、二酸化チタンを含まない水溶液に対しても 90 % の分解が進行した。市販の低圧水銀ランプとマイクロ波を用いた二酸化チタンによる分解では約 44 % の分解率であった。窒素を封入した MDEL でも光触媒の光源として十分に効果

表-2 MDEL および低圧水銀ランプを用いた工業廃水の分解 (初濃度 COD = 500 ppm)

分解方法	COD 値 (1 時間分解)
マイクロ波励起無電極ランプ (80℃)	160 ppm
マイクロ波励起無電極ランプ (室温)	10 ppm
低圧水銀ランプ照射 (室温)	403 ppm
マイクロ波照射 (80℃)	500 ppm

が出ることを示唆された。窒素 MDEL は水銀 MDEL と比べて光量は劣るが、生態系や環境に配慮されたランプとして有効であると考えられる。

10.4 実排水への応用

マイクロ波励起無電極ランプを設置した流通型の装置を用いて、実際の工業廃水の分解を行った。この排水中には有機物以外にも金属や無機物などの固体粉末が含まれることから、二酸化チタン粒子のろ過が困難であると考えられたため、真空紫外光が発生する水銀を封入した MDEL による光分解を試みた。効率的にマイクロ波を MDEL へ供給するため、流通型反応容器は導波管を貫くように接続し、MDEL は容器内に内部設置した。さらにマイクロ波を MDEL へ集中的に照射するために、導波管内部にガイドを接続した。

表-2 にマイクロ波集中装置に設置した MDEL による排水の化学的酸素要求量 (COD) の減少を示す。MDEL を用いた分解法では約 1 時間のマイクロ波照射により 68 % の COD が低下した。このときの水温は 80℃ に向上したことから、循環途中へ冷却機を接続しマイクロ波の照射による温度上昇を抑えたところ、COD の減少率は約 98 % に向上した。このことから、マイクロ波照射にともなう水温の上昇は COD 減少を妨げることが示唆された。一方、市販の低圧水銀ランプを用いたところ、COD 低下率は 20 % に留まった。また、MDEL を用いないマイクロ波だけの照射では、COD の低下が観測されなかったことから、この排水は加熱だけでは分解が進行しないことが示された。

11. 空気浄化への応用

11.1 MDEL および TiO₂ ペレットを用いたアセトアルデヒドガスの分解

二酸化チタンによる空気浄化はさまざまな分野へ実用化が行われている。しかしながら、その処理速度は遅く高濃度で大量の汚染物質の処理には向いていない。一方、MDEL による空気浄化の研究の報告はいくつかあるが³⁶⁾、気体に対するマイクロ波の吸収がないため、既存のランプの代替に留まっている。早い時期に、二酸化チタンと MDEL を組み合わせた空気浄化の研究として、二酸化チタンコーティング MDEL によるエチレンガスの分解がある³⁷⁾。一方、筆者らはマイクロ波効果に着目した MDEL と二酸化チタンペレットを用いた空気浄化システムを試作した。本誌ではとくにアセトアルデヒド³⁸⁾ や VOC の分解について報告する。

反応容器へ導入した二酸化チタンペレットの中心へ MDEL を詰め込み、アセトアルデヒドガス (1 ppm) を流通させた (図-13a および b 参照)。マイクロ波はアセトアルデヒドガスを二酸化チタンペレットに飽和吸着させた後に照射を開始した (図-

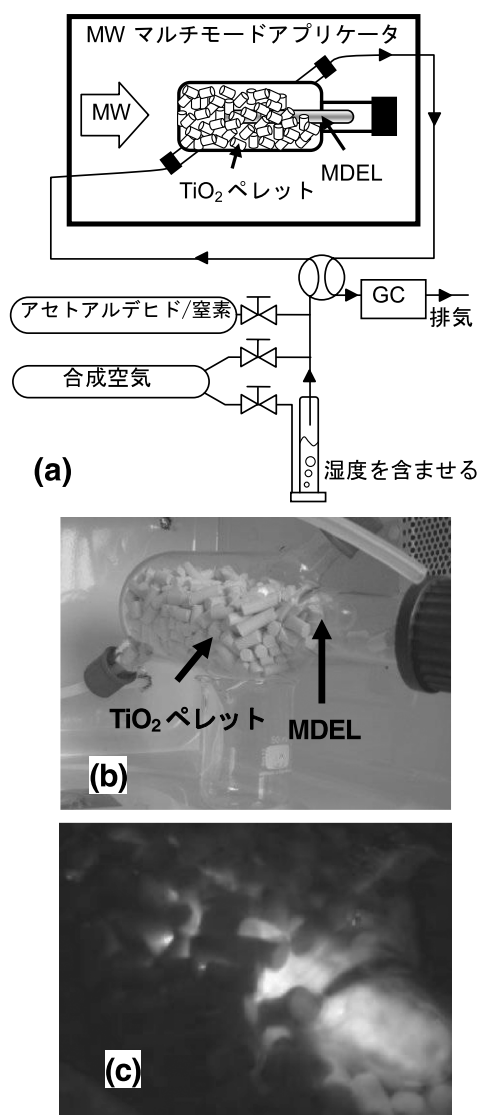


図-13 (a) 二酸化チタンペレットおよびMDELを用いたアセトアルデヒド分解装置の概略図, (b) 二酸化チタンペレットおよびMDELを含んだ反応容器, (c) マイクロ波照射にともなうMDEL点灯 (巻頭カラー写真参照)

13c参照)。分解後のアセトアルデヒドの濃度変化はガスクロマトグラフィーで定期的に自動分析を行った。また、分解の条件はJIS規格 (JIS R1701-1:2004) に準じて評価した。

二酸化チタンペレットおよびMDELを用いたアセトアルデヒドの分解を図-14aに示す。マイクロ波の照射とともに初期濃度 (1 ppm) は8.7 ppmまで上昇した。この濃度の増加は初期吸着したアセトアルデヒドが原因と考えられたため、マイクロ波照射下における二酸化チタンペレットの表面温度を放射温度計により測定した。約5分間のマイクロ波照射により二酸化チタンペレットの表面温度は200℃以上に加熱されることが観測された。初期吸着しているアセトアルデヒド分子はマイクロ波照射にともない、熱的に触媒表面から脱離し、それにともないアセトアルデヒドの濃度が上昇したと考えられる。20分以降のマイクロ波照射ではアセトアルデヒドが95%以上分解された。一方で、市販の紫外線ランプと二酸化チタンペレットを組み合わせ

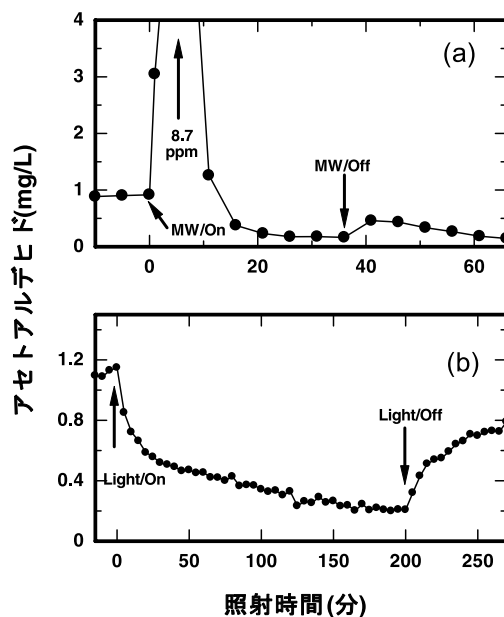


図-14 MDEL (a) または市販紫外線ランプ (b) を用いた二酸化チタンペレットによるアセトアルデヒドガスの分解

た分解法では、紫外線を200分間照射することで約80%のアセトアルデヒドの分解が観測された (図-14b参照)。MDELを用いることで、一般的な光触媒分解より10倍以上の分解時間が短縮することが可能となる。

マイクロ波励起無電極紫外線ランプを用いた分解法のメカニズムを図-15に示す。二酸化チタン表面へ初期吸着していたアセトアルデヒド分子は、マイクロ波の照射とともに触媒表面から一部が脱離する。これは触媒表面の吸脱離を促進させるため、触媒表面の活性を維持することができる。その後、真空紫外光による光分解や、二酸化チタン表面での光触媒分解が進行する。さらに、真空紫外光は空気中の酸素の分解を酸化しオゾンを生じさせる。これによりオゾン酸化も進行する。また、マイクロ波の吸収にともない二酸化チタンペレット表面での熱分解も同時に進行する。

本装置は二酸化チタンペレットを利用したことにより、複合化分解プロセスが同時に進行し、処理速度が著しく促進されたものと考えられる。さらにこの装置の利点を加えるならば、オゾンや熱、真空紫外光による電極や電線等の腐食を気にすることなく、触媒の中心に光源を設置することが可能で、すべての分解プロセスはマイクロ波照射だけで進行することから、複雑な装置設計を必要としない点が挙げられる。

11.2 MDELおよびTiO₂ペレットを用いたVOCの分解

揮発性有機化合物 (VOC: Volatile Organic Compounds) は大気中で気体状となる有機化合物の総称であり早急な分解処理が必要な物質の一つである。現在、大型の工場などにはVOCの処理装置が設置されているが、小規模の工場には高額な処理装置の設置が難しく社会的な問題にもなっている。そのため、安価で高効率な処理装置が求められていることから、MDELを用いたVOCの処理を行った。より高効率にマイクロ波をMDELへ供給するために、導波管にアンテナを接続しそのアンテナを

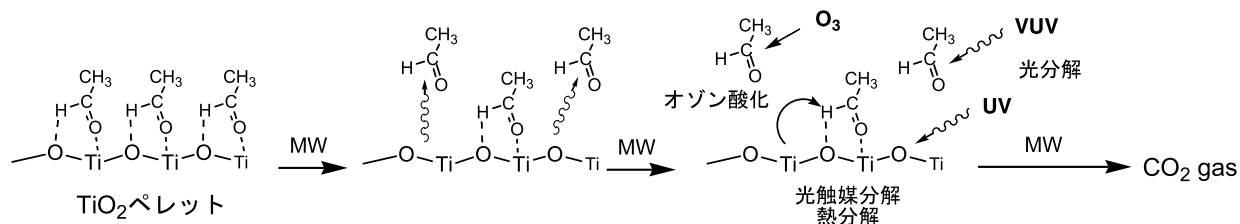


図-15 マイクロ波照射下におけるTiO₂ペレットおよびMDELによるアセトアルデヒドの分解メカニズム

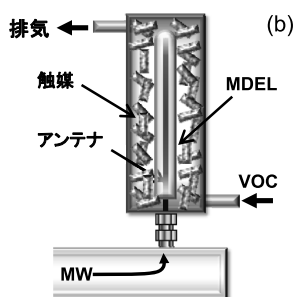
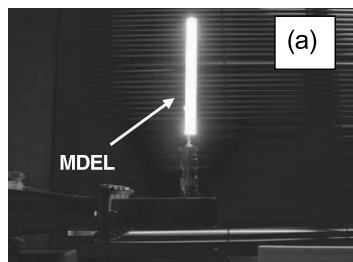


図-16 マイクロ波照射下でのアンテナ式二重管MDEL点灯写真 (a), アンテナ式二重管MDELを用いたVOCの分解処理装置概略図 (b) (巻頭カラー写真参照)

二重管のMDELで覆った。これにより10 W以下のマイクロ波出力でも非常に強い紫外線が発生することを確認した (図-16a参照)。金属製の反応容器はMDELを覆うように接続し、光触媒または金属触媒を詰めた。VOCは反応容器下部より導入し、上部から排気した。また、マイクロ波の一部は光に変換させることなく触媒に照射されることから触媒活性も同時に進行させることができる構造になっている。

代表的なVOCであるトルエンの分解を行ったところ、反応容器に導入した初濃度8 ppmのトルエンはMDELと二酸化チタンペレットにより分解され、排気口からは検出されなかった。これは、アセトアルデヒド同様に複合的な分解が反応容器内で行われ、トルエンの迅速な分解が進行したものと考えられる。

12. おわりに

マイクロ波をエネルギー源とした無電極ランプはさまざまな視点から基礎研究が進められてきた。しかしながら、環境保全分野への適用例は少なく、これからの新しい技術であると考えられる。MDELの研究は単に新しい光源の開発に留まると、既存の光源に対する効率やコストの比較だけに集中しがちであるが、触媒や酸化剤などを併用することでマイクロ波効果が期待できる。マイクロ波をエネルギー源とする利点を考えて、実用

化を視野に入れた研究を進める必要がある。今後、さまざまなアイディアの下にMDELではなくてはならない事例が増加することを願う。

文 献

- 1) R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. R. Rousell : *Tetrahedron Lett.*, **27**, 279-282 (1986). ; (b) R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan : *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4945-4948 (1986).
- 2) (a) C. O. Kappe, A. Stadler : *Microwaves in Organic and Medical Chemistry* ; Wiley-VCH Verlag : Weinheim, Germany, 2005. ; (b) A. Loupy : *Ed. Microwaves in Organic Synthesis* ; Wiley-VCH Verlag : Weinheim, Germany, 2002.
- 3) (a) S. Horikoshi, N. Ohmori, M. Kajitani, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **189**, 374-379 (2007). ; (b) S. Horikoshi, J. Tsuzuki, M. Kajitani, M. Abe, N. Serpone : *New J. Chem.*, in press.
- 4) S. Horikoshi, N. Serpone, H. Hidaka : *H. Proceedings of the 7th International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification Treatment of Water Air*, London Canada, 2000 ; p.102.
- 5) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone : *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1357-1366 (2002).
- 6) S. Horikoshi, M. Kajitani, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **188**, 1-4 (2007).
- 7) (a) S. Horikoshi, M. Kajitani, H. Hidaka, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **196**, 159-164 (2008) ; (b) S. Horikoshi, F. Hojo, H. Hidaka, N. Serpone : *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2198-2208 (2004).
- 8) (a) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **159**, 289-300 (2003) ; (b) S. Horikoshi, A. Saitou, H. Hidaka, N. Serpone : *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5813-5822 (2003) ; (c) S. Horikoshi, A. Tokunaga, H. Hidaka, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **162**, 33-40 (2004) ; (d) S. Horikoshi, A. Tokunaga, N. Watanabe, H. Hidaka, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **177**, 129-143 (2006).
- 9) (a) L. Bovey : *Spectrochim. Acta*, **10**, 432-433 (1958) ; (b) J. M. Mansfield, Jr., M. P. Bratzel, Jr., H. O. Noroordon, D. O. Knapp, K. E. Zacha, J. D. Winefordner : *Spectrochim. Acta*, **23B**, 389-402 (1968) ; (c) S. Norman Ham, A. Walsh : *Spectrochim. Acta*, **12**, 88-93 (1958) ; (d) M. D. Silvester, W. J. McCarthy : *Spectrochim. Acta B : Atom. Spectroscopy*, **25**, 229-243 (1970).
- 10) (a) J. P. S. Haaxma, G. J. de Jam, J. Agterdenbos : *Spectrochim. Acta*, **29**, 1-18 (1974) ; (b) R. G. Michel, J. Coleman, J. D. Winefordner : *Spectrochim. Acta*, **33B**, 195-215 (1977). ; (c) F. Leis, J. A. C. Broekaert, K. Laqua : *Spectrochim. Act. B : Atom. Spectroscopy*, **42**, 1169-1176 (1987).
- 11) 鈴木 量, 斉藤正人, 渡部勁二 : 照明学会誌, **72**, 74-78 (1988).
- 12) 足利一男, 河村紀代子 : 工業塗装, **201**, 40-44 (1999).
- 13) (a) J. T. Dolan, G. M. Ury, C. H. A. Wood : *The sixth*

- International symposium on the science and technology of light sources. Technical Univ. of Budapest, (1992)*; (b) D. E. Ciolkosz, L. D. Albright, J. C. Sager : *Life Support Biosphere Sci.*, **5**, 167-174 (1998); (c) C. W. Johnston, H. W. P. van der Heijden, G. M. Janssen, J. van Dijk, J. J. A. M. van der Mullen : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **35**, 342-351 (2002); (d) D. T. Krizek, R. M. Mirecki, S. J. Britz, W. G. Harris, R. W. Thimijan : *Bzotronics*, **27**, 69-80 (1998).
- 14) H. Kumagai, K. Toyoda : *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2811-2813 (1991).
 - 15) 井上昭浩 : 電学誌, **177**, 155-158 (1997).
 - 16) H. R. Ward, J. S. Wishnok : *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5353-5357 (1968).
 - 17) V. Cárkva, M. Hájek : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **123**, 21-23 (1999), P. Klán, J. Literák, M. Hájek : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **128**, 145-149 (1999).
 - 18) (a) P. Klán, M. Hájek, V. Církv : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **140**, 185-189 (2001); (b) V. Církv, L. Vlková, S. Relich, M. Hájek : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **179**, 229-233 (2006).
 - 19) P. Müllera, P. Klán, V. Církv : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **171**, 51-57 (2005).
 - 20) 佐藤誠吾 : 霞ヶ浦水質浄化プロジェクト・フェーズI研究成果集 (茨城県科学技術振興財団), (2002) p.192.
 - 21) A. I. Al-Shamma'a, I. Pandithas, J. Lucas : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **34**, 2775-2781 (2001).
 - 22) A. G. Howard, L. Labonne, E. Rousay : *Analyst*, **126**, 141-143 (2001).
 - 23) S. Iwaguchi, K. Matsumura, Y. Tokuoka, S. Wakui, N. Kawashima : *Coll. Surf. B : Biointerfaces*, **25**, 299-304 (2002).
 - 24) D. Florian, G. Knapp : *Anal. Chem.*, **73**, 1515-1520 (2001).
 - 25) P. Klán, M. Vavrik : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **177**, 24-33 (2006).
 - 26) (a) H. Bergmanna, T. Iourtchouk, K. Schöps, K. Bouzek : *Chem. Eng. J.*, **85**, 111-117 (2002); (b) UMEX GmbH Dresden home page : <http://www.umex.de/>
 - 27) 瀬尾直行 : *Jpn. Energ Technol Intelligence*, **47**, 107-110 (1999).
 - 28) (a) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **153**, 185-189 (2002); (b) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone : *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 5229-5237 (2002).
 - 29) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **159**, 289-300 (2003).
 - 30) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **161**, 221-225 (2004).
 - 31) S. Horikoshi, T. Miura, M. Kajitani, N. Serpone : *Photochem. Photobiol. Sci.*, **7**, 303-310 (2008).
 - 32) (a) Vl. Církv, H. Žabová, M. Hájek : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **198**, 13-17 (2008); (b) J. Hong, C. Sun, S.-G. Yang, Y.-Z. Liu : *J. Hazard. Mater.*, **B133**, 162-166 (2006); (c) X. Zhang, G. Li, Y. Wang, J. Qu : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **184**, 26-33 (2006); (d) Y. Liu, S. Yang, J. Hong, C. Sun : *J. Hazard. Mater.*, **142**, 208-215 (2007).
 - 33) S. Horikoshi, M. Kajitani, S. Sato, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **189**, 355-363 (2007).
 - 34) (a) V. Guerra, E. Tatarova, C. M. Ferreira : *Vacuum*, **69**, 171-176 (2003); (b) J. Henriques, E. Tatarova, V. Guerra, C. M. Ferreira : *Vacuum*, **69**, 177-181 (2003).
 - 35) (a) M. Jinno, S. Takubo, Y. Hazata, S. Kitsinelis, H. Motomura : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **38**, 3312-3317 (2005); (b) S. Kitsinelis, H. Motomura, M. Jinno : *J. Light Vis. Env.*, **30**, 9-12 (2006).
 - 36) X. Lan-Yan, G. Ding-Hong, T. Jing, D. Wen-Bo, H. Hui-Qi : *Chemosphere*, **71**, 1774-1780 (2008).
 - 37) S. Kataoka, D. T. Tompkins, W. A. Zeltner, M. A. Anderson : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **148**, 323-330 (2002).
 - 38) S. Horikoshi, M. Kajitani, N. Horikoshi, R. Dillert, D. W. Bahnemann : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **193**, 284-287 (2008).