

マイクロ波照射光触媒による迅速水処理技術

堀越 智^{*、1}

(2014年1月8日受付)

Microwave-accelerated Photocatalytic System in Wastewater Treatment

Satoshi HORIKOSHI^{*、1}

(Received January 8, 2014)

1. マイクロ波を利用した化学

今から15年ぐらい前の化学関連の学会では、化学合成の熱源としてマイクロ波を使用した研究発表は少なく、マイクロ波化学反応の研究を発表すると珍しがられた。しかし、現在ではマイクロ波化学装置を使ったことのない化学者であっても、「マイクロ波加熱＝迅速化学合成法」として認識されている。このような状況は世界的にも共通で、マイクロ波を用いた迅速有機合成の研究論文を投稿してもほとんど受理されなくなった。すなわち、マイクロ波加熱を使えば有機合成の反応時間が劇的に短縮（数～数千倍）されることが研究者の間で認知され、反応時間が短縮しても研究の独創性には繋がらなくなったためである。

マイクロ波加熱はマイクロ波エネルギーが伝熱に依存することなく、分子レベルやナノクラスターレベルに直接作用し、発熱を引き起こすため、物質の加熱機構が既存の加熱法とは大きく異なる。マイクロ波化学は既存の熱反応では見られない物質反応への特異的効果（位置選択性、規則的ラジカル反応、分子配向、高結晶化、異方性結晶、特殊固相拡散、強還元反応など）等が現れることも魅力の一つであり、ゲームチェンジングテクノロジーとして化学プロセスへの利用が期待されている。また、これ以外の化学・材料・生物分野でもマイクロ波は積極的に利用されている（図1）。より詳細なマイクロ波化学については文献を参照していただきたい^{1,2)}。

一方、化学反応の中にはマイクロ波を照射することで既存の熱反応では得ることのできない現象も観測されて

マイクロ波化学の応用分野

無機化学

- ✓ 機能性材料合成
- ✓ ナノ材料の合成
- ✓ 顔料の水熱合成
- ✓ 微粒子コーティング
- ✓ 結晶構造の制御
- ✓ 窒化物の合成
- ✓ 耐火物の乾燥
- ✓ 接合・焼成・水熱
- ✓ 炭素化
- ✓ 軽量耐火建材の高速養生
- ✓ 特殊ガラスの加熱・溶融
- ✓ 人工ゼオライト合成
- ✓ 押出し成型ハニカムの乾燥
- ✓ 砂型の乾燥硬化および接着
- ✓ ロストワックスの溶出
- ✓ 人工骨

金属化学

- ✓ 機能性材料合成
- ✓ ナノ材料の合成
- ✓ 製鉄
- ✓ 金属粉末冶金

生化学

- ✓ 酵素反応
- ✓ PCR
- ✓ 実験用ラットの脳の加熱
- ✓ DNA染色

有機化学

- ✓ 迅速合成
- ✓ 固相選択合成
- ✓ 無溶媒反応
- ✓ 無触媒反応
- ✓ 有機金属錯体の迅速合成
- ✓ 青酸の合成
- ✓ 塩素化メタンの合成
- ✓ コンビナトリアルケミストリー

高分子化学

- ✓ ゴム製品の加硫・発泡
- ✓ 高分子合成
- ✓ 加熱加工
- ✓ 分子量コントロール

触媒化学

- ✓ 不均一触媒 (Pt還元触媒など)
- ✓ 均一触媒 (鈴木-宮浦カップリングなど)
- ✓ 高品質迅速触媒合成 (ゼオライト合成など)

分析化学

- ✓ 有用成分の抽出・濃縮
- ✓ 炭化処理
- ✓ 酸・アルカリ処理
- ✓ 高速濃縮・高速分解

図1 マイクロ波化学の応用分野（基礎研究段階も含む）

いる。しかし、その多くは現象論を検討したものが多く、原理を解明した研究事例はほとんどない。筆者らは、光触媒反応において、このようなマイクロ波非熱効果（マイクロ波効果）が表れることを1990年代後半に報告し、その原理の解明と、実用化のための工夫を検討してきた。本稿では紙面の都合上、マイクロ波による光触媒の活性向上の事例とその応用について解説する。

2. 光触媒二酸化チタンと水処理

ここ数十年、白色顔料である二酸化チタンは光触媒として利用されてきた。この「光触媒」という言葉は二酸化チタンが注目される以前から使われている。日本で初めて光触媒という言葉が使われたのは、1915年に飯盛里安が東京化学会誌へ投稿した論文であるといわれてお

キーワード：光触媒, マイクロ波, 非熱効果, 水処理

* 上智大学理工学部物質生命理工学科

(〒102-8506 東京都千代田区紀尾井町7-1)

Sophia University, Department of Materials and Life Sciences, 7-1 Kioicho, Chiyodaku, Tokyo #102-8554, JAPAN

¹ horikosi@sophia.ac.jp

り、今からおよそ100年も前の話になる³⁾。その後、1971年には、二酸化チタンを光触媒として使用することで、安定的に水の光分解が進行することが発見され(本多・藤嶋効果)、一躍注目を浴びた⁴⁾。その後、二酸化チタンを光エネルギー変換材料として利用する研究が勢力的に行われるが、1980年代には環境浄化のための光触媒として、さらに脚光を浴びた⁵⁾。現在でも、空気や水中の汚染物質の分解に用いるべく、世界中で基礎や応用研究がさかんに行われている。また、光照射に伴う二酸化チタン表面の超親水性化が発見され、大きな産業に発展した⁶⁾。二酸化チタン以外の様々な光触媒が研究されているが、活性、性能、持続性、化学的安定性、安全性、コストの観点からこれに代わる物質はなく、現在でも二酸化チタンが光触媒の主流である。

二酸化チタンを用いた環境浄化法に必要な条件は“水・酸素・紫外線”であり、いずれも自然界にありふれたものである。すでに、空気清浄、防汚、殺菌などの分野では広く実用化されており、私たちの身近なものにも数多く利用されている。一方、光触媒を用いた水処理は既存法に比べ大量の水処理に時間が掛かることから不向きとされてきた。この問題を解決するため、光触媒法と別の処理法を複合化した水処理装置が提案されてきたが、光触媒活性を向上させるための根本的な解決にはなっていない。筆者らは、電子レンジにも使われているマイクロ波(2.45 GHz)を光触媒の活性向上のためのツールとして注目した。

3. マイクロ波光触媒法を用いた色素水溶液の分解

ローダミンB色素(RhB)の脱色分解を光触媒反応におけるマイクロ波効果の検証のためにモデル反応として検討した(図2)。紫外線のみを二酸化チタン懸濁

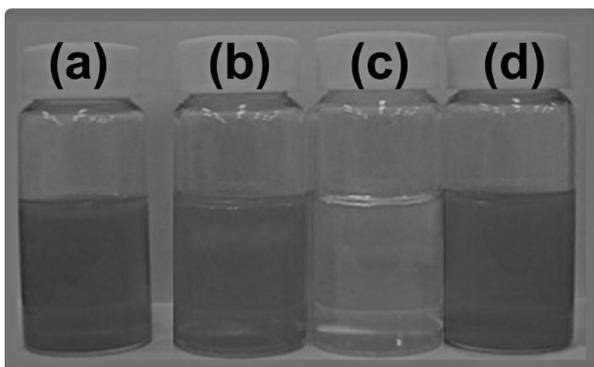


図2 各光触媒分解法によるローダミンB(RhB)水溶液の脱色比較。(a)分解前のRhB水溶液。(b)TiO₂懸濁RhB水溶液へ紫外線を照射(既存の光触媒分解法:UV法)。(c)TiO₂懸濁RhB水溶液へマイクロ波と紫外線を同時照射(UV/MW法)。(d)TiO₂懸濁RhB水溶液にヒーター加熱をしながら紫外線を照射(UV/CH法)

RhB水溶液へ照射したUV法に比べ(図2b)、マイクロ波(2.45 GHz)と紫外線を同時照射するUV/MW法では(図2c)、溶液の脱色が著しく進行し、二酸化チタン光触媒の問題点である分解時間を短縮させることに成功した⁷⁾。マイクロ波を照射するとRhB水溶液の温度が上昇する。そこでマイクロ波による熱的分解効果について討ずるために、ヒーターによる通常加熱(CH: Conventional Heating)と紫外線照射を併用した分解(UV/CH法)を比較した(図2d)。しかし、マイクロ波照射と温度条件を一致させたヒーター加熱を用いても、分解促進効果はほとんど見られなかった。マイクロ波は迅速加熱のための熱源と思われてきたが、光触媒反応におけるマイクロ波の役割は熱的効果以外の影響があることが分かった。すなわち、マイクロ波非熱効果が光触媒活性を促進させると考えられる。

光触媒二酸化チタンによる有機汚染物質の分解効率は、光触媒量、光の強度、溶存酸素量によって大きく変化する。したがって、マイクロ波による触媒活性の度合いを調べるため、これらの条件が困難な状況でRhBの分解を全有機炭素量(TOC)の減少量から評価した。

光触媒二酸化チタンの使用量を減らし、マイクロ波による触媒活性の促進効果を検討した(図3a)。60 mgの二酸化チタンを用いてUV法でRhBの分解を行った系に比べ、二酸化チタンの使用量を半分(30 mg)に減らしてもUV/MW法を用いれば分解が約1.5倍促進することが分かった。一方、UV/CH法によるRhBの分解ではUV法の分解速度と同様な結果であった。また、マイクロ波を二酸化チタンが含まれないRhB水溶液へ照射しても分解は進行しなかった。

本実験では高圧水銀ランプを用いて、紫外線を光触媒へ照射しているが、紫外線(360 nm)の光強度を変化させマイクロ波による光触媒の促進効果を検討した(図3b)。0.3 mW·cm⁻²に調整したUV/MW法と2.0 mW·cm⁻²に調整したUV法の比較より、光強度を85%程度減少させてもマイクロ波を照射することで2.5倍の分解促進効果が観測された。

光触媒二酸化チタンによる有機汚染物質の処理では、その強い酸化力によって分解が進行する。したがって、水中の溶存酸素量は有機汚染物質の分解効率を決定する重要な因子である。そこで、水中の溶存酸素量を酸素ガスのバブリングで増加させたUV法と、分解効率を低下させる窒素やヘリウムガスによるバブリングで、溶存酸素量を低下させたUV/MW法によるRhBの分解を行った(図3c)。これらの条件において、RhBの分解速度に大きな差が見られなかった。一般的に低い溶存酸素濃度

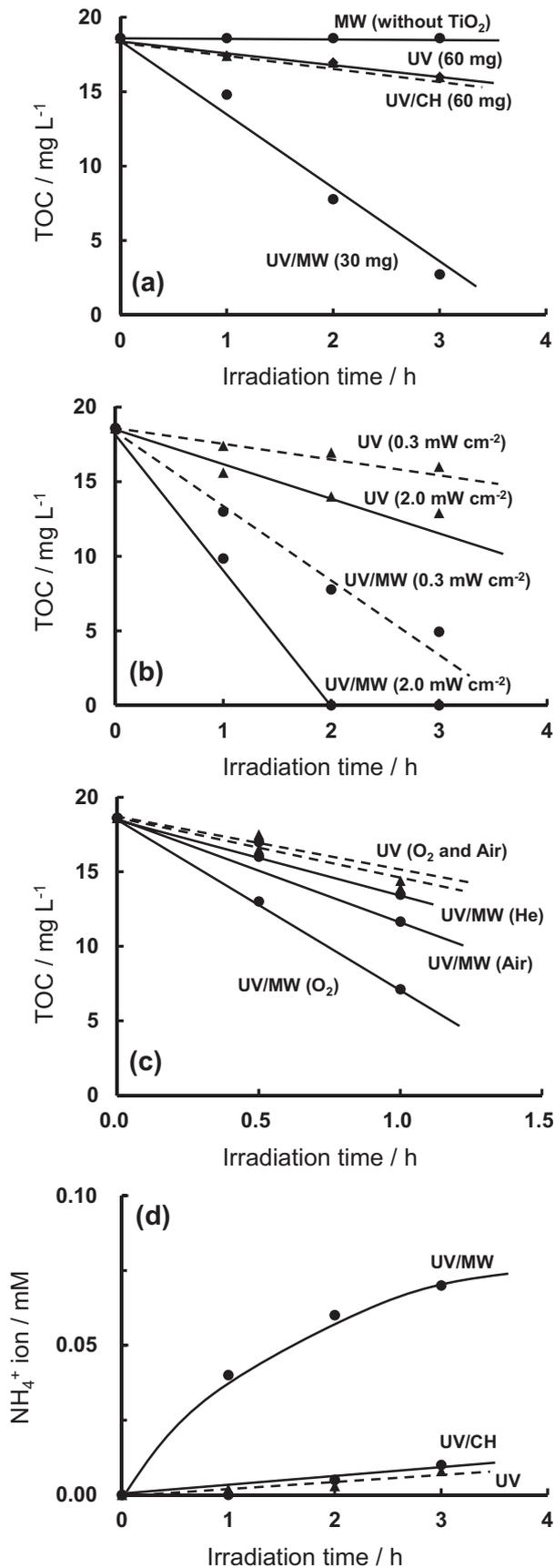


図3 UV法およびUV/MW法を用いたローダミンB (RhB)の分解に伴う全有機炭素量 (TOC)の減少 (a)触媒量の比較, (b)光強度の比較, (c)溶存酸素の比較および, (d)RhBの脱窒素に伴うNH₄⁺イオンの生成比較

条件下で光触媒による水処理を行うと、分解効率が著しく低下するが、マイクロ波を照射することで分解効率を維持できることが示された。一方、酸素バブリングによる溶存酸素濃度を増加させたUV/MW法では、UV法に比べRhBの分解が著しく促進した。光触媒を用いた水質汚染物質の分解において、触媒量、光強度、溶存酸素量の条件をマイクロ波照射により改善できるため、コスト、安全面、処理装置設計の観点から重要であると考えられる。

RhB分子構造に含まれる窒素は、光触媒分解に伴いNH₄⁺イオンに無機化される。各光触媒分解条件でNH₄⁺イオンの生成量を検討した (図3d)。UV法やUV/CH法に比べUV/MW法では、NH₄⁺イオンの生成量が多く、マイクロ波照射を併用することで脱窒素速度が促進することが分かった。

光触媒二酸化チタンにおけるマイクロ波効果は、既存の加熱方法では得ることができないため、単なる熱的效果ではなく非熱効果であると考えられる。そこで、溶液を冷媒によって冷しながらマイクロ波加熱を行い、溶液から熱を奪いながらマイクロ波照射を行った。マイクロ波加熱と冷媒による冷却を同時に行える光触媒反応容器を試作した (図4)。冷媒としてマイクロ波の吸収のないシリコンオイルを冷却チャラーで-20℃に冷やし、反応容器外表に着けたジャケットにより冷却した (UV/MW-Cool法)。冷媒を流さないUV/MW法では20分間のマイクロ波照射によって水溶液の温度は77℃に達するが、UV/MW-Cool法では約20℃に水溶液の温度が保たれるように調整した。モデル有機汚染物質としてビスフェノールA (BPA)の水溶液を用いて、BPAの濃度

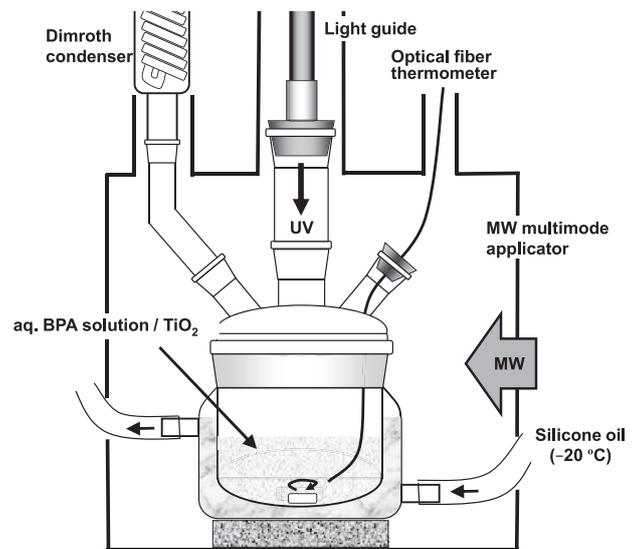


図4 冷却ジャケットを有したマイクロ波および紫外線同時照射装置

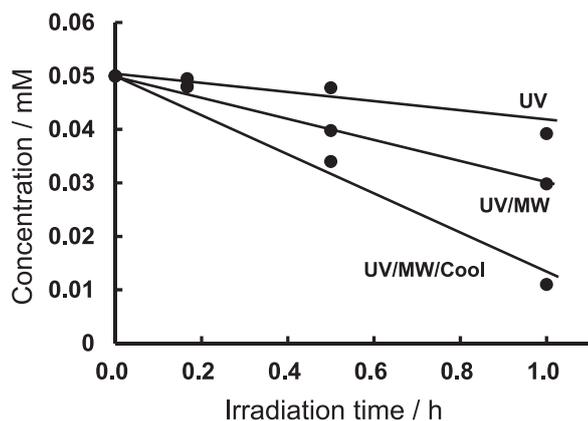


図5 UV法, UV/MW法, UV/MW-Cool法を用いたビスフェノール A (BPA) の分解

低下から分解効率を検討した (図5). UV法に比べUV/MW法は約1.9倍のBPA分解効率が示された. 一方, UV/MW-Cool法 (水溶液は20℃に保たれている) では, UV法に比べ約3.7倍の分解速度の向上が確認された. 一般的に, 化学反応におけるマイクロ波の役割は“熱”であると考えてきたが, 光触媒反応ではマイクロ波の熱が触媒活性を妨げていることが明らかとなった⁸⁾. このような結果は, ラジカル反応による有機合成においても高い合成収率が観測されている⁹⁾. 筆者らの経験から, おそらく冷却によって発現するマイクロ波の効果はラジカル反応に効果があると考えられる.

二酸化チタンは387~400 nm以下の光を吸収すると電荷分離により結晶内に電子 (e^-_{cb}) と正孔 (h^+_{vb}) が生成する. その後, 電子はTiO₂表面の格子欠損部分に捕獲され, 正孔は表面に結合している—OH基や解離吸着した水の—OH基から電子を捕獲し, その結果 \cdot OHラジカルが発生する. \cdot OHラジカルは非常に活性が高いこ

表1 UV法およびUV/MW法を用いた各TiO₂から発生する \cdot OHラジカルの定量

Method	P25	UV100	Anatase	Rutile
UV	182	45	110	110
UV/MW (3 W)	259	51	92	76
UV/MW (16 W)	369	---	---	---

とから, 光触媒反応において有機汚染物質を攻撃する酸化活性種となる. この \cdot OHラジカルの生成量をマイクロ波と紫外線を同時に照射しながら電子スピン共鳴装置 (ESR) を試作し, その場観察 (*in situ*) を行った (図6)¹⁰⁾.

二酸化チタンを分散させたイオン交換水へDMPOスピントラップ剤を加え, 速やかにESR装置に設置して測定を行った. 二酸化チタンとしてEvonik P-25 (本実験で用いている二酸化チタン), Hombikat UV100, アナターゼTiO₂, ルチルTiO₂を用いた (アナターゼおよびルチルは試薬として市販されている二酸化チタン). P-25から発生する \cdot OHラジカルの発生量は, UV法に比べUV/MW法は約1.4倍の増加が測定された (表1). また, マイクロ波の照射出力を3 Wから16 Wに上げると, \cdot OHラジカルの発生量は1.9倍に増加した. 一方, UV100ではUV/MW法を用いてもUV法の1.1倍に留まった. また, アナターゼおよびルチル結晶の二酸化チタンでは, UV/MW法を用いるとUV法より \cdot OHラジカルの発生量が低下した. これらの結果は, モデル有機汚染物質の分解速度からも同様な結果が得られた. すなわち, マイクロ波の非熱効果による有機汚染物質の促進的分解は, すべての二酸化チタン光触媒で現れるわけではなく, 一部

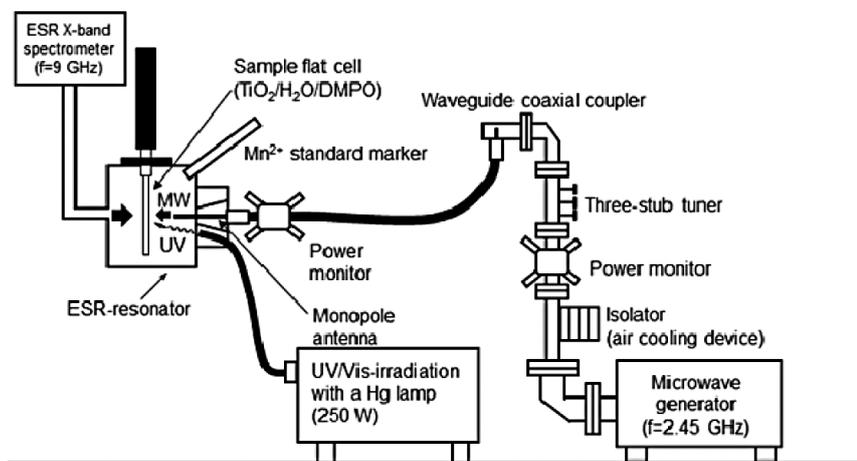


図6 マイクロ波および紫外線を同時照射しながら \cdot OHラジカルを*in situ*測定できる電子スピン共鳴装置 (ESR) 装置

の二酸化チタンに固有現象として表れることが示された。
 固有現象として現れるマイクロ波非熱効果の発生因子を確定するため、結晶系、粒径、結晶度を変えた光触媒二酸化チタンを用いて検証実験を行った。マイクロ波非熱効果の発現は、結晶系や粒径に依存しないが、結晶度を低下させた二酸化チタンに現れることが分かった。結晶度が高い二酸化チタン（固い二酸化チタン）はマイクロ波エネルギーを吸収し、それを熱に変えて発散する。すなわち、結晶度の高い二酸化チタンへマイクロ波を照射しても、既存の熱的效果と同じ現象が進行する。一方、結晶度の低い二酸化チタンへマイクロ波を照射すると、熱の発生は抑えられそのエネルギーは光触媒の活性に利用されると考えられる。

4. マイクロ波励起無電極ランプを光源としたマイクロ波光触媒法の応用

UV/MW 法による水処理装置の大型化を実現するにはいくつかの問題がある。その、主な問題点は光触媒を駆動させるために必要な紫外線光源である。二酸化チタンのバンドギャップは3.0~3.2 eVであり、387 nm~400 nmに相当する紫外光が必要であるが、本法では紫外線とマイクロ波を同時に二酸化チタン含有廃水へ照射しなければならない。しかし、紫外線ランプは電極、電線、ソケットなどが金属でできており、マイクロ波による金属放電の観点からマイクロ波照射装置内へ設置することは難しい。一方、マイクロ波照射装置に光照射用の窓穴を開けることは、マイクロ波漏えいの観点から窓のサイズに制限があり、効率よく紫外線の水溶液中の二酸化チタンへ照射することはできない。本研究では、これらの問題を克服するために、マイクロ波をエネルギー源とした電極や電線を持たない紫外線ランプであるマイクロ波励起無電極ランプ (Microwave discharged electrodeless lamp: MDEL) を試作した¹¹⁾。MDEL は合成石英製のアンブル内にマイクロ波で励起するガス (水銀、アルゴン、窒素など) を封入した単純な構造で、単にマイクロ波が照射されている場所に置くだけで、マイクロ波エネルギーを紫外線に変えることができる (図7)。また、無電極であるためランプの寿命が長く (電極の劣化がない)、複雑な形状や微小なサイズのランプの製作ができる利点がある。反応容器に入れた廃水に MDEL を入れ、マイクロ波を照射すると MDEL は廃水内部から点灯する。MDEL は無電極であるため水に対する電気的な漏えい防止のためのカバーの必要がなく、単に排水中に投げ入れれば使える。照射された一部のマイクロ波は直接的に光触媒二酸化チタンへ照射されるが、残りは MDEL によ

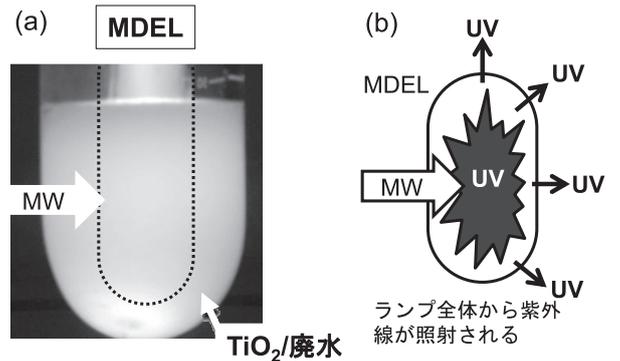


図7 水中で点灯している MDEL の (a) 写真および (b) 紫外線発光のイメージ

り紫外線に変換されるため、紫外線とマイクロ波の同時照射 (UV/MW 法) が市販の電子レンジを改造することなく利用できる。また、水中でランプを点灯することができることから、紫外線を効率よく二酸化チタンへ照射することができる。さらに、MDEL から発生する紫外線は 254 nm および 185 nm であり、これらの光だけでも有機汚染物質の分解が進行する。

2,4-D 除草剤が含まれる二酸化チタン懸濁水溶液へ MDEL を入れ、マイクロ波照射による 2,4-D の分解を行った。市販の低圧水銀ランプを光源とした光触媒二酸化チタンによる光触媒分解 (マイクロ波は照射しない) に比べ、MDEL と二酸化チタンを組み合わせた分解法は約 86 倍の分解促進が示された。また、現在までの研究から、揮発性有機化合物 (VOC) などの気体の分解に対しても、MDEL の有効性が同様に示されている。

MDEL の利点の一つとして、無電極であるため小型ランプの制作が可能なが挙げられる。そこで、10 × 5 mm サイズのビーズ状の MDEL を試作し (図8)、これを 20 個反応容器に入れ、難分解性物質であるペルフル



図8 ビーズ状 MDEL の写真



図9 太陽光駆動型ビーズ MDEL を用いた連続水殺菌装置

オロオクタン酸 (PFOA; $C_8HF_{15}O_2$) 水溶液を循環させながら分解を行った。

市販の低圧水銀ランプを用いた PFOA の分解に比べ、ビーズ状 MDEL を用いた分解では約 17 倍の分解促進が観測された。さらに、PRTR 法第 1 種指定化学物質として指定されている 1,4-ジオキサン ($C_4H_8O_2$) 水溶液の分解では、既存の低圧水銀ランプに比べビーズ状 MDEL では約 33 倍の分解促進が示された。

MDEL を用いた被災地における再生水の殺菌について、池に溜まった雨水を用いて実験を行った。実験装置はライフラインがない被災地を想定して、太陽光で駆動する装置を試作した (図 9)。殺菌装置はシングルモードマイクロ波照射装置へビーズ状 MDEL を 200 個含めた反応容器を設置し、反応容器上部から雨水を連続導入することで殺菌を行った。

反応容器は 5 cm 程度の小さなものであるが、雨水を一度通すだけで 95% 以上の殺菌が完了した。また、ポンプを用いて循環させることで 2 回の反応容器通過で完全に殺菌が進行した。さらに、この装置を用いて農薬や色素の分解を行ったが反応容器を 2~4 回通過させることで分解が完全に進行した。図 9 に示した装置は実験用であるため大型であるが、実際には市販の電子レンジでもビーズ状 MDEL で同様な水の殺菌や処理を行うことができる。したがって、MDEL を備蓄しておけば、災害時の緊急に必要な再生水の確保を行うことができる。

謝辞

この一連の研究を行うにあたり、多くの大学や企業の研究者の協力のもとで続けることができました。また、多くの実験結果は学生諸君の努力の賜物です。ここに記して謝意を表します。本解説で用いた研究データは、平成 24 - 25 年度環境研究総合推進費・補助金、平成 25 - 27 年度科研費基盤研究 C、2013 - 2014 年度上智大学学内共同研究を受けて行われましたことを記します。

参考文献

- 堀越 智, 谷 正彦, 佐々木政子: 図解よくわかる電磁波化学 (マイクロ波化学・テラヘルツ波化学・光化学・メタマテリアル), 第 1 章, 日刊工業新聞社 (2012)
- 堀越 智, 篠原真毅, 滝澤博胤, 福島 潤: マイクロ波化学, 三共出版 (2013)
- 徳丸克己: 光化学, **36** (2005) 153
- A. Fujishima, K. Honda: *Nature*, **238** (1972) 37
- N. Serpone, E. Pelizzetti, (Edit): *Photocatalysis - Fundamentals and Applications*. Wiley, New York, (1989)
- R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe: *Nature*, **388** (1997) 431
- S. Horikoshi, N. Serpone, H. Hidaka: *Proc. 7th Intern. Conf. on TiO₂ Photocatalytic Purification Treatment of Water and Air*, London, Ontario, Canada, p. 102 (2000)
- S. Horikoshi, M. Kajitani, and N. Serpone: The microwave-/photo-assisted degradation of bisphenol-A in aqueous TiO₂ dispersions revisited. Re-assessment of the microwave non-thermal effect, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **188** (2007) 1
- S. Horikoshi, J. Tsuzuki, M. Kajitani, M. Abe, N. Serpone: Microwave-enhanced radical reactions at ambient temperature Part 3: Highly selective radical synthesis of 3-cyclohexyl-1-phenyl-1-butanone in a microwave double cylindrical cooled reactor. *New J. Chem.*, **32** (2008) 2257
- S. Horikoshi, Y. Minatodani, H. Sakai, M. Abe, and N. Serpone: Characteristics of microwaves on second generation nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles and their effect on photoassisted processes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **217** (2011) 191
- 堀越 智, 阿部正彦: 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. 色材協会誌, **81** (2008) 21