

固体触媒を用いたマイクロ波化学の特徴

堀 越 智

Satoshi Horikoshi

上智大学理工学部物質生命理工学科 准教授 博士(理学)

1. はじめに

よく、マイクロ波化学と聞くと物理や電気の分野と思われがちで敬遠する方も多いと思われる。また、電波は「見たり、聞いたり、触れたり」できないため化学者からはマイクロ波が遠い存在に聞こえるようである。しかし、実際には化学反応や化学分析で昔から使われている光と同じ電磁波の一種であり、その違いは波長(周波数)だけである。また、私たちは日常的に電子レンジを使っていることから、決して遠い存在ではない。電子レンジは軍用レーダーを設計販売していた米国レイセオン社のレーダー技師である P.L. センサーが機械の調整中に偶然発見したとされ、この話はセレンディビティ(偶発力)を説明するときによく使われている。日本でも 1961 年には販売が開始され、現在では世帯普及率が 98% の冷蔵庫や洗濯機に次ぐ代表的な家電に成長した。マイクロ波は加熱に加え携帯電話などの通信にも広く使われている。また、宇宙技術においても、2005 年に小惑星 ITOKAWA に着陸した、探査機はやぶさに搭載されているイオンエンジン源がマイクロ波である。

電磁波の一種であるマイクロ波は光速で移動し、複雑な形状の容器に入れたサンプルでも瞬間的に加熱することができるため熱伝導の時間が不要となる。したがって、既存の熱エネルギーに代わる新エネルギーとして、環境、医療、インク・塗装、食品、フィルム・紙、農業、木材などの分野で古くから利用されている¹⁾。また、半導体の表面加工やダイヤモンド合成などに使うプラズマ

発生源、化学で使われる電子スピン共鳴(ESR)もマイクロ波を用いた分光光度計の一種である。

2000 年頃より、余分なものは使わず、欲しいものだけを合成する、いわゆる Green Chemistry が化学プロセスの分野で提唱されてきた。20 世紀まで続いてきた高い合成収率と選択性を求めた物質製造から、省エネルギーで溶媒や添加物を使わない(ゴミの出ない)、ものづくりが求められている。マイクロ波はこれを可能にする有力な手段であると期待され、ここ数十年の間、マイクロ波を有機・無機合成に利用する試みが盛んになった。その中でも固体触媒を用いたマイクロ波化学反応は、マイクロ波の特徴を生かすことのできる反応系として知られている。本稿では、マイクロ波触媒化学に注目し、特に筆者らの研究を中心に紹介する。

2. マイクロ波均一触媒反応

ノーベル賞を受賞した鈴木-宮浦クロスカップリング反応において、2003 年にマイクロ波を使うとパラジウム(Pd)触媒を使わなくても数分間で合成できるといった内容の論文が報告され世界中が驚いた²⁾。鈴木-宮浦クロスカップリングは 21 世紀のテクノロジーを支える材料の合成には欠かせない有機合成法である。これを無触媒で行うことができれば、化学産業は一変する。原料中に Pd が 1 ppt(1 兆分の 1 グラム)含まれていたことがその後の研究で報告された。無触媒合成ではなかったが、マイクロ波を用いることで触媒の使用量を著しく低下させることが可能となった。現在では、広範囲にわたって均一触媒反応における

マイクロ波利用が検討されており、触媒量の著しい削減と短時間化が世界中で報告されている。

3. マイクロ波不均一触媒反応

固体触媒は有機合成や環境浄化触媒などに広く利用されてきたが、近年ではグリーンケミストリー的な視点で使用を試みる動きも活発に行われている。一方、マイクロ波を用いた固体触媒による反応事例は、20年以上前から報告されておりさまざまなデータが蓄積されてきた。近年では、マイクロ波特有の加熱である選択加熱を利用した、不均一固体触媒反応も報告されている。

3.1 選択加熱

お弁当を電子レンジで温めるとご飯やおかずは温まるが容器は温まらない。マイクロ波加熱は電気双極子を有する誘電体やイオンを含んだものだけが選択的に加熱されるため、プラスチック容器に入った食品加熱に適しているといわれている。有史以前から人類が行ってきた加熱法は、熱源に最も近い場所から「伝導、対流、放射」に則って、熱が分散する。しかし、マイクロ波加熱では吸収(損失)の度合いが加熱効率を決定する。混合サンプルでも加熱されるものと加熱されないものがあることから、これを選択加熱と表現する。選択加熱はさまざまな分野の産業ですでに利用されている。例えば、ダイレクトメール等の圧着ハガキや宅配便の配送伝票の糊付けもその一つである(図1参照)。既存の加熱を用いると、ハガキや伝票全体が加熱されるため、紙のよれやインクの劣化が進むが、マイクロ波や高周波のような電波によ

る選択加熱を使用することで、糊だけが選択的に急速加熱し、その結果として紙やインクの品質を変えることなく高速に連続加熱処理を行うことができる。

また、原子炉に使われるコンクリートの粉碎などにも、マイクロ波選択加熱が検討されている。原子炉に使われているコンクリートは放射線で汚染されているため、人力による粉碎作業は難しい。また、機械的な粉碎では装置の放射能汚染が著しく進むため、容易にメンテナンスをすることができない。そこで、マイクロ波照射装置が設置された遠隔操作ロボットの開発が進んでいる。コンクリートはマイクロ波の吸収率が低いため、そのほとんどが透過するが、コンクリート内部に含まれている微量な水分が選択的にマイクロ波を吸収する。その結果、コンクリート内部で水の急速加熱が進み、周囲との温度差を生じるために熱応力による歪みが生じ、コンクリートの粉碎が進む。マイクロ波は電波による加熱(非接触)であるため放射能による汚染が最低限に抑えられる。

3.2 選択加熱を利用した固体触媒反応

各有機溶媒におけるマイクロ波の加熱効率を図2に示す³⁾。すべてのサンプルは、同様の実験器具や加熱条件で行った。極性溶媒に比べ無極性溶媒はマイクロ波による加熱効率が低いことが分かる。また、水はマイクロ波加熱に適していると考えられるが、極性溶媒の中ではあまり効率的でない。極性溶媒の中でもエチレングリコールはマイクロ波加熱効率が高く、高沸点であるのでマイクロ波有機合成のための溶媒としてたびたび用いられている。一方、無極性溶媒を用いたマイクロ波有機合成を行おうとしても加熱がほとんど進まないため、反応が進行しないことが知られている。

マイクロ波加熱効率が高い活性炭などに金属触媒を担持し無極性溶媒中に分散させると、マイクロ波は触媒だけを選択的に加熱する。すなわち、選択加熱を利用した固体触媒反応である。例えば、トルエン中に活性炭を分散させマイクロ波を照射させると、トルエンは加熱されないが活性炭が選択的に発熱し、その熱でトルエンが温まる。反応は触媒表面で進行するため、触媒担体上の金属触媒だけを加熱することができれば、わずかなエネ

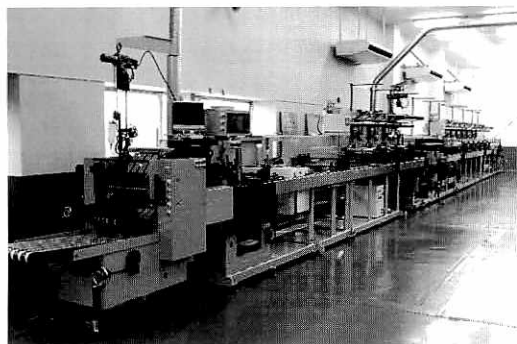


図1 圧着はがき糊付け装置(富士電波工機提供)

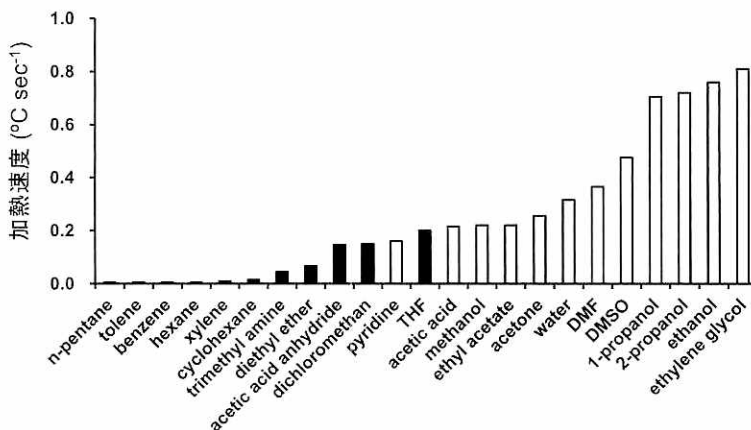


図2 共振型シングルモードマイクロ波照射装置(出力 10 W)による有機溶剤や水のマイクロ波加熱速度比較(白棒:極性溶媒;黒棒:無極性溶媒)³⁾

ルギーで触媒反応を行うことができる。一方、極性溶媒中で固体触媒反応を行っても反応系全体が加熱されてしまうため、熱の分布は既存の加熱と大きくは変わらない。

3.3 マイクロ波固体触媒反応による水素エネルギー獲得

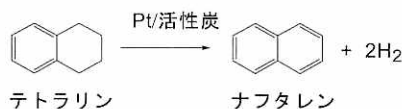
わが国は石油資源のほとんどを海外に依存していることから、石油代替エネルギーへの転換を国策として進められてきた。その中で、水素エネルギーは、石油代替エネルギーとして注目が集まっており、生産や移動の技術が世界中で研究されている。常温でガス状態である水素を輸入するには輸送量の観点から問題があり、液化技術が求められる。水素ガスを液化するには -250°C 以下の低温にする必要があり大量輸送には向いていない。

この解決法として、水素ガスを安定な有機物(主に有機溶媒)に化学結合させ、常温液化状態で輸送し、インフラ設備で水素を取り出すことが提

案されている。この手法の利点は、有機溶媒を輸送することから石油類の運搬法である、タンカーや石油トレーラーをそのまま使うことができ、新しい設備投資が最低限で済む点にある。化学の分野では、金属担持触媒を用いて芳香族化合物(ベンゼン、トルエン、ナフタレン等)に水素を添加する技術(水添)や、水素が添加したこれらの芳香族化合物(シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等)から水素を取り出す(脱水素)プロセスは古くから行われてきた。筆者らは、この水素添加や水素獲得のための触媒反応を、マイクロ波選択加熱を利用して行った。

プラチナ(Pt)担持活性炭を金属担持触媒とし、水素貯蔵材料であるテトラリンから水素獲得を行った。比較のために、同じ温度条件でヒーター加熱による実験も検討した⁴⁾。表1に各条件におけるテトラリンの変換率と水素発生量を示す。同じ反応時間や温度条件においてもマイクロ波を用いることで2倍以上の変換率と水素発生量が観測

表1 マイクロ波および通常加熱を用いたテトラリンからの水素発生



| 加熱法 | 反応時間(分) | 溶媒の温度($^{\circ}\text{C}$) | テトラリンの変換率(%) | 水素発生率(mmol) |
|---------|---------|-----------------------------|--------------|-------------|
| ヒーター加熱 | 60 | 207 | 14.5 | 3.2 |
| マイクロ波加熱 | 60 | 207 | 30.5 | 6.7 |

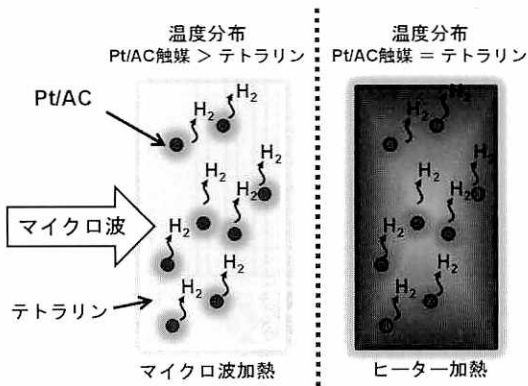


図3 Pt/活性炭触媒を用いたテトラリンから水素獲得反応のイメージ図：(左)マイクロ波加熱・(右)ヒーター加熱

された。この理由として、テトラリンはマイクロ波の吸収がないことから、ほとんど加熱は進行しないが、テトラリン中に分散させた Pt/活性炭(Pt/AC)触媒は、マイクロ波による選択加熱が進行し(図3左)、触媒表面温度が短時間で数百度に上昇する。実際に水素が発生する場所は触媒表面であり、マイクロ波加熱では選択的に触媒だけを加熱することができるため、効率的に水素の獲得を行うことができる。一方、既存の方法では反応系全体を加熱しなければならないため(図3右)、非常に効率が悪い。さらに、同じ量の水素を獲得するために必要な消費電力を、マイクロ波加熱を用いることで40%以上省エネできることが分かった。

電波吸収材として知られているカーボンマイクロコイル(CMC)は(図4(a))、マイクロ波領域の電波を強く吸収することから、高いマイクロ波発熱が期待できる。筆者らは、活性炭のかわりにCMCを触媒担体として利用した⁵⁾。Pt担持後の

カーボンマイクロコイル表面のTEM観察より、約4 nmの粒径のPtが分散担持しているが分かった(図4(b))。マイクロ波加熱によるPt/CMC法は、Pt/ACに比べ1.5倍、オイルバスによるPt/CMCに比べ8.3倍の水素獲得率が確認された。また、CMCを触媒担体として用いることで、活性炭と比べより低いエネルギーのマイクロ波で同様な加熱を行うことができた。

3.4 ホットスポット

マイクロ波を用いた有機合成において、不思議な現象の一つにホットスポット存在が予想されてきた。筆者らはハイスピードカメラを用いて、固体触媒反応におけるホットスポットの撮影に成功した⁶⁾。例えば、活性炭に担持させたPd触媒を用いてトルエン中で鈴木-宮浦カップリングを行うと、トルエンのマイクロ波加熱が進行しないことから、触媒だけがマイクロ波によって選択加熱されることが分かる。しかし、高出力のマイクロ波を照射すると短時間で触媒だけが高温になるため、無極性溶液との間に高い温度勾配が発生する。この条件下では、触媒表面でホットスポット(マイクロプラズマ)が発生する。ホットスポットは微視的な高温場であることから、高い合成効率が期待できるが、活性炭表面に分散しているPd粒子がホットスポットによって凝集または合一することが観測された。Pd触媒の凝集は反応場の比表面積が小さくなることから、合成効率が低下する。

モデル反応とし、トルエン中にPd/活性炭(AC)不均一触媒を分散させ、鈴木-宮浦カップリングによる4-methylbiphenylの合成を行った(反応式

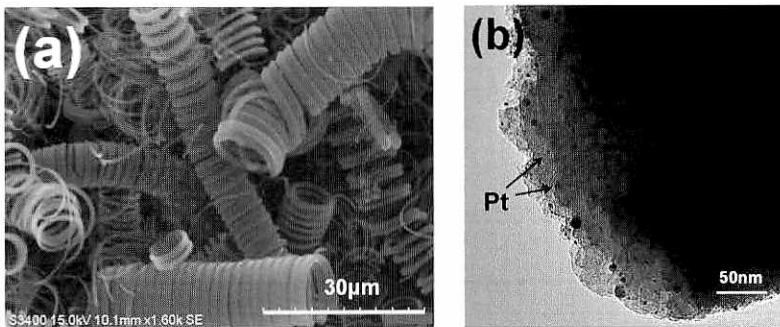


図4 Pt/CMCの全体像とCMC表面のPtの担持の様子⁵⁾

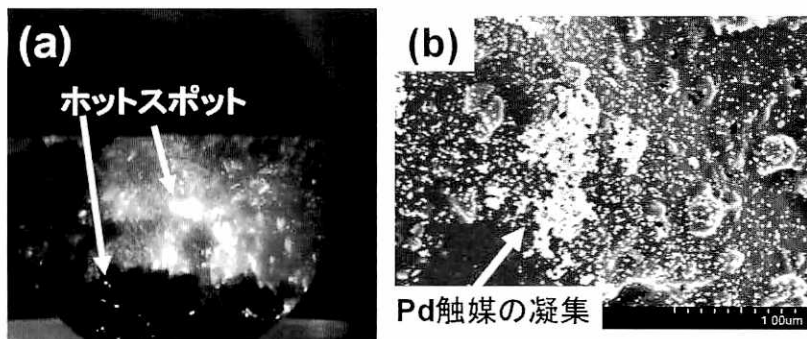
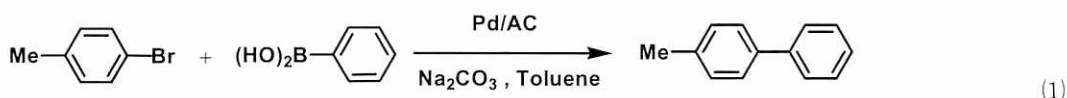


図5 (a) ハイスピードカメラによる Pd/活性炭触媒上のホットスポット観測(マイクロ波電場照射下)・(b) ホットスポット発生後の活性炭表面上の Pd の凝集観測⁶⁾



(1). ホットスポットを意識的に発生しながら合成を進めると、4-methylbiphenylの合成収率は半分に低下した⁶⁾。

無極性溶媒中でのマイクロ波による固体触媒の選択加熱は、既存法では見ることのできない効果を得ることができるが、過剰な出力のマイクロ波照射下ではホットスポットが発生し、反応性を低下させてしまうこともある。一方、このホットスポットは環境浄化などには高い効果を示すこともある。したがって、ホットスポットは状況に応じて制御することが重要である。ホットスポットの制御には、①触媒担体の形状効果(CMCではホットスポットが発生しにくい³⁾、②マイクロ波周波数を変える³⁾、③マイクロ波の磁場加熱を用いる⁶⁾、などが効果的であることを報告してきた。

3.5 マイクロ波光触媒法を用いた水処理

数十年前までは、水処理の分野でマイクロ波の利用は加熱殺菌が主であったが、ここ数年の間、固体触媒などと組み合わせることで汚染物質の分解などができることが分かり、これからの新しい環境保全技術としても期待されている。1980年初頭より、二酸化チタン(TiO₂)を光触媒として利用する試みが盛んに行われている。二酸化チタンを環境浄化光触媒として利用するには「水・酸素・紫外線」が必要であるが、いずれも自然界にありふれた物ばかりであり、空気清浄、防汚、殺

菌などの気相浄化システムとして広く実用化されている。一方、水処理の分野では、分解速度の問題から大型化には向いていないことが知られている。筆者らは、この問題を解決するべく、マイクロ波を光触媒活性の向上に利用してきた^{7,8)}。

各分解法を用いたローダミン B(RhB)色素水溶液の脱色比較を図6に示す。分解前の RhB 水溶液(図6(a))に比べ、既存の光触媒反応である紫外線のみを二酸化チタンへ照射する分解法では(図6(b))、若干の脱色が観測された。一方、マイクロ波と紫外線を同時照射した複合法では(図6(c))、RhBの脱色が著しく進行し透明になった。すなわち、マイクロ波を用いることで二酸化チタン光

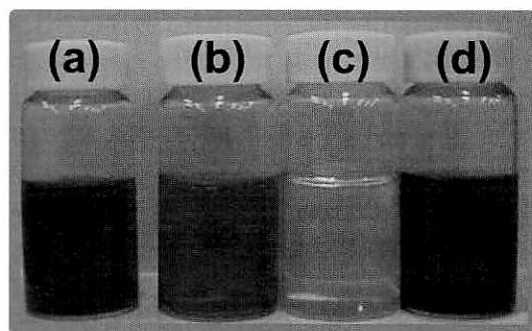


図6 各分解法によるローダミン B(RhB)水溶液の脱色比較 (a) 分解前の RhB 水溶液, (b) TiO₂ へ紫外線を照射(既存の光触媒分解法), (c) TiO₂ へマイクロ波と紫外線を同時照射, (d) ヒーターで加熱をしながら TiO₂ へ紫外線を照射

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。ここで、マイクロ波の照射は水溶液の水温を上昇させることから、市販ヒーターによる加熱と紫外線照射を併用し、RhBの分解を行った(図6(d))。このとき、マイクロ波照射と同じ温度条件でヒーター加熱を行ったが、二酸化チタンの触媒活性を促進させることはできず、既存の熱源では得ることのできない効果がマイクロ波にはあることを示唆した。

マイクロ波と紫外線を二酸化チタンへ照射すると水質汚染物質の分解が著しく促進することが分かった。しかし、この装置をスケールアップするには紫外線光源が問題になることが予想された。例えば、紫外線ランプをマイクロ波照射装置内に設置するとランプの電極がマイクロ波による金属放電を起こし、使用することができない。こ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を開発し、これをマイクロ波励起無電極ランプ(Microwave discharged electrodeless lamp : MDEL)とした^{9,10)}。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)を封入した構造になっており、電極や電線を必要としない。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。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。

除草剤が含まれる水溶液へ二酸化チタン粉末を分散させ、MDELをこの水溶液に投げ込み、マイクロ波を照射した(図7)。照射されたマイクロ波は二酸化チタン光触媒の活性促進とMDELの点灯に利用される。MDELはランプ全体から紫外線(254 nmおよび185 nm)が二酸化チタンや汚染水へ照射されるため、光触媒分解と光分解が同時に進行する。本方式は既存法に比べ約86倍の分解促進が示された。また、本方式はVOCやアルデヒドなどの気体の分解に対しても有効であることが分かっている。

4. 最後に

すでに半世紀以上の間、熱源として利用されて

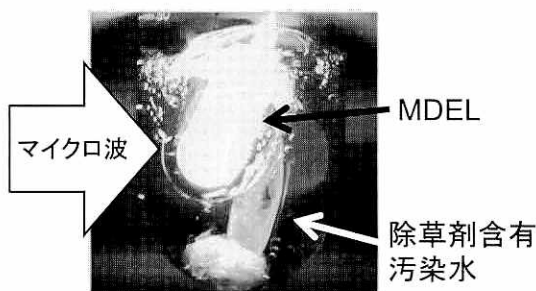


図7 マイクロ波励起無電極ランプ(MDEL)を用いた除草剤含有汚染水の分解実験

きたマイクロ波はすでに成熟した産業技術であり、今後更なる異分野への利用が求められている。その中で、最も期待されている分野が化学反応への利用である。しかし、迅速加熱を利用した代替熱源としての利用報告が多く、マイクロ波の本来の実力を引き出しているとは思えない。マイクロ波の特徴を理解し、それを利用することで、化学プロセスにおけるゲームチェンジングテクノロジーにつながる技術と考え、さらなる飛躍が期待できる。そのためには、さまざまな分野の研究者や技術者がマイクロ波を利用し、その特殊事例を共有する必要がある。本稿がその手助けになれば幸いである。

文 献

- 1) 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, 日刊工業新聞社 (2012)
- 2) N.E. Leadbeater, M. Marco, *Angew. Chem.*, **115** (2003) 1445
- 3) S. Horikoshi, N. Serpone, in: *Microwaves in Organic Synthesis*, 3rd edition, Eds. A. de la Hoz and A. Loupy, Wiley-VCH Verlag, GmbH, Weinheim, Germany, ISBN: 3-527-33116-6, (2012)
- 4) Y. Suttisawat, H. Sakai, M. Abe, P. Rangsunvigit, S. Horikoshi, *Inter. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 3242
- 5) S. Horikoshi, Y. Suttisawat, A. Osawa, C. Takayama, X. Chen, S. Yang, H. Sakai, M. Abe, N. Serpone, *J. Catal.*, **289** (2012) 266
- 6) S. Horikoshi, A. Osawa, M. Abe, N. Serpone, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 23030
- 7) 堀越 智, 阿部正彦, 色材協会誌, **82** (2009) 69
- 8) S. Horikoshi, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **10** (2009) 96
- 9) 堀越 智, 阿部正彦, 色材協会誌, **81** (2008) 21
- 10) S. Horikoshi, M. Abe, N. Serpone, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **8** (2009) 1087