

特 集

次世代の触媒プロセスを支えるマイクロ波

触媒反応における電磁波エネルギーの利用
—エネルギー，環境，生物を例に—

堀 越 智*

マイクロ波は品質の高いエネルギーであり、マイクロ波の照射条件を制御して使用することで、魅力的な触媒反応を引き出すことができる。熱触媒および電磁波触媒においてマイクロ波エネルギーだけが成し遂げられる現象がある。これらの現象について、エネルギー、環境、生物分野における実例を用いて紹介をする。

1. はじめに

マイクロ波を用いた触媒反応の研究は、有機合成、環境浄化、エネルギーなどの広範囲にわたり報告されてきた¹⁾。そのほとんどは、マイクロ波を用いることで数倍から数百倍の反応促進が認められ、産業界の期待は高い。著者もマイクロ波化学の研究をはじめた1999年ごろ、「マイクロ波を化学に利用するには触媒反応が最適だ」と直感的に感じた。本解説では、マイクロ波を用いた触媒反応における醍醐味を、熱触媒への利用と電磁波触媒への利用に分けて解説する。

2. 熱触媒への利用

熱エネルギーを物質へ伝導するヒーター加熱と電磁波エネルギーを物質へ直接印加するマイクロ波加熱では、何が違うのであろうか？ ヒーター加熱では、試料や反応容器の熱伝導係数によって加熱や放熱の効率が決定される。また熱の移動も固体触媒を含んだ試料全体を、反応容器を通して、熱源から伝熱によって進む。この時の温度分布は「巨視的」であり、当然ながらミクロな反応場だけを選択的に加熱することはできない。一方でマイクロ波加熱では、物質とマイクロ波の相互作用が温度分布を支配し、その領域も数十 μm 以下の「微視的」な熱の分布を作り出すことができる。例えば、媒質がマイクロ波の吸収の低い物質（無極性溶媒や気体）と、活性炭などのマイクロ波発熱効率の高い触媒担体を用いた固体触媒を組み合わせると、バルク内で固体触媒だけを選択的に加熱することができる。また、一方で溶媒にエチレングリコールのような極性の高いものを使用すると、マイクロ波によってバルク全体を加熱することもできる。この様子を電磁波および電熱解

析を組み合わせたシミュレーションで可視化した²⁾。シクロヘキサン中に活性炭粒子（AC）を分散させ、マイクロ波を照射すると、シクロヘキサンはマイクロ波を吸収しないため、マイクロ波吸収の視点からは、何もない空間にACがふわふわ浮いているように見え、これを加熱していることになる（Fig. 1a）。マイクロ波によって発熱したACはシクロヘキサンに熱を伝導するが、加熱速度が放熱速度を大きく上回り、結果的にACの選択加熱が持続する。一方で水にACを分散させマイクロ波照射を行うと、水の誘電加熱とACのジュール加熱が並走し、その温度差は小さく、触媒の選択加熱はほとんど進行しない（Fig. 1b）。ただし、水温が95 $^{\circ}\text{C}$ 以上になると、水の誘電損失の低下からマイクロ波による水温上昇がほとんどなくなり、今度は

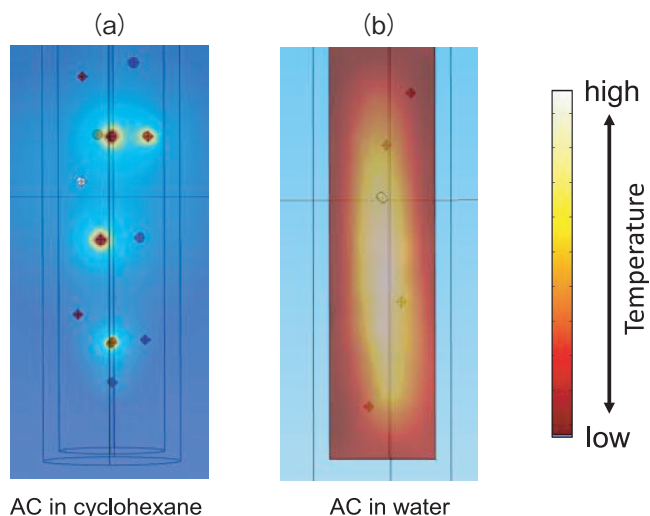


Fig. 1 Simulated temperature distribution in water and cyclohexane solvents in the presence of the Pt/activated carbon (AC) catalyst under microwave irradiation (2.45 GHz). (a) cyclohexane/AC, (b) water/AC.

*上智大学理工学部物質生命理工学科

ACの選択加熱が進むことになる。このような選択加熱はマイクロ波を用いる大きな利点であり、その実践例を次に解説する。

水素社会を作るために様々な研究開発が進んでいるが、水素は常温で気体であることから輸送や貯蔵において体積や安全面の問題を抱えている。この問題を解決する技術の一つとして、有機ハイドライド法が注目されている。これは、水素を液体有機分子に化学結合させることで液化し、貯蔵や移動の問題を解決する技術である。既存の石油インフラをそのまま使える利点もあり、実用化の期待が高まっている。具体的には、メチルシクロヘキサン (MCH: C_7H_{14}) を水素キャリア分子とし、触媒を利用した脱水素反応で必要な水素 ($3H_2$) を取り出した後、残ったトルエン (C_6H_6) は次の水素を添加してMCHに戻すことでリサイクルをする。しかしMCHの脱水素反応は吸熱反応であり、MCH溶液に分散させた貴金属触媒を高温に加熱しなければならず、エネルギーを消費しながら化学エネルギーである水素を取り出すことになる。しかし、エネルギーの収支が低いため、反応に必要な熱を焼却場などの排熱から取り出すことが検討されている。筆者らは、省エネ型の有機ハイドライド法を確立するため、触媒加熱にマイクロ波選択加熱を利用した。MCHやトルエンは無極性溶液であり、マイクロ波を照射してもエネルギーの損失はない(発熱しない)が、Pt担持活性炭触媒 (Pt/AC) 粒子を分散させると、触媒だけが選択加熱され、反応場だけを選択加熱することができる。このため大幅な省エネ効果があると考えた (Fig. 2a)。一方で既存の伝熱加熱では系全体を加熱しなければならないため (Fig. 2b)、反応場以外の熱は無駄になってしまう。この戦略を持って有機ハイドライドの

課題である脱水素に必要な加熱エネルギーの省エネ化に挑戦した。

実験を行うとマイクロ波照射直後から急速に水素が発生する様子が観測された。しかし、運転を続けると水素発生率は激減することも分かった。この原因を解明するため、ハイスピードカメラを用いて反応中のPt/ACを観察したところ、その映像には目視では見ることのできないマイクロプラズマが、触媒表面で多数発生していた (Fig. 3a)³⁾。また、このマイクロプラズマの発光色からPt/AC表面が瞬間的に600~1200℃の非平衡な高温場 (ホットスポット) になっており、この熱でナノサイズのPt触媒が失活 (凝集) していることも分かった (Fig. 3b)。その後、様々な要因検討を重ね、このマイクロ波特有の問題点であるホットスポット発生を抑制することに成功した⁴⁾。

ホットスポットが発生しないマイクロ波加熱 (MWH法) 装置を試作し、Pt/AC触媒を固定化した反応容器を用いて、流通式のMCH⇌トルエン系による連続式水素発生実験を行った。比較としてセラミックヒーター (CH法) と断熱材を併用した既存の加熱による実験も同様の諸条件で比較した。MCHから発生する水素最大発生量に対して、その95%以上の量が各方法ともに観測されたが、CH法では加熱のための消費電力が120 W必要であったが、それに対してMWH法は15 Wに留めることができ、マイクロ波選択加熱を用いることで1/8に省エネ化できることが分かった。この理由として、MWH法ではMCHの温度が340℃に達するには、Pt/AC粒子が557℃に選択加熱されていることが電熱解析より分かった。このように選択加熱によって省エネ化を達成できたが、加えてMWH法は触媒加熱のための余熱時間が10秒以内に収めることができ (Fig. 4)、

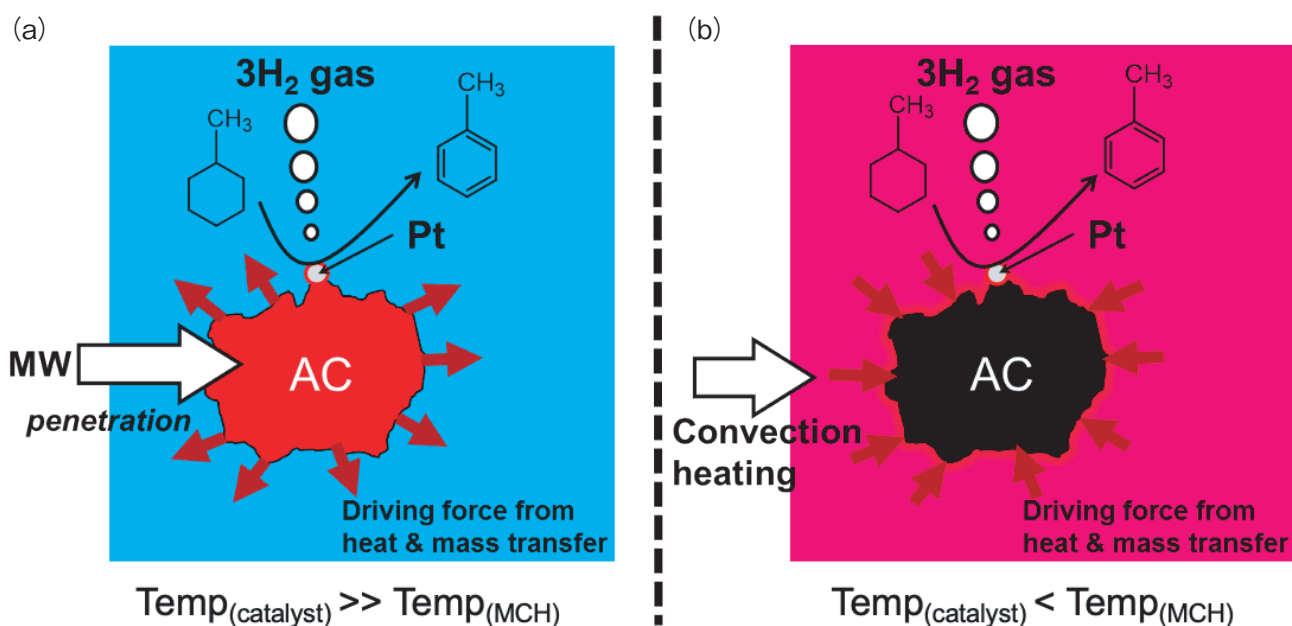


Fig. 2 Cartoon illustrating the heat distribution and dehydrogenation of methylcyclohexane (MCH) occurring on the Pt/AC catalyst subjected to (a) microwave heating or (b) conventional heating.

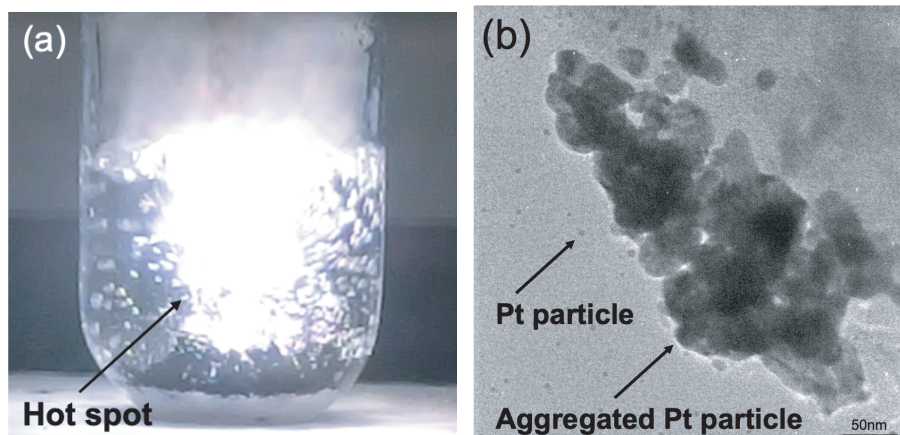


Fig. 3 (a) High-speed camera photograph of hot spots generated from dispersed Pt/activated carbon catalyst in methylcyclohexane under microwave irradiation, (b) TEM image of Pt catalyst aggregated by generation of hot spots.

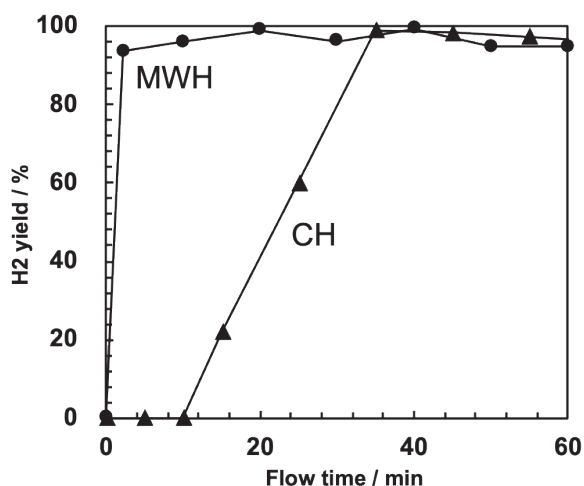


Fig. 4 Continuous conversion of methylcyclohexane to hydrogen gas and toluene over the Pd/AC catalyst surface with under microwave heating (MWH) and conventional heating (CH) with a ceramic heater.

マイクロ波照射を止めるとすぐに冷却できることも分かった。このことは、水素を水道の水のように、必要に応じて出/止ができると考えられる。また、本実験で実証した結果をもとに、30倍にスケールアップすることで家庭用エネファーム (700 W) の最大発電量をまかなえることも理論上分かった。

3. 電磁波触媒への利用

環境触媒として知られている二酸化チタン (TiO_2) 光触媒は、空気清浄のための触媒として様々な応用が進められてきた⁵⁾。しかし、例外的に水処理装置としての産業利用はほとんどない。その理由として、 TiO_2 光触媒はナノ粒子であるため、水中に分散させると回収が難しく、固定化が必須とされている。しかし、固定化によって水中の汚染物質と光触媒の接触効率が低下し、実用化に適した汚染物質の分解速度を得ることができない。筆者らは、この問題を

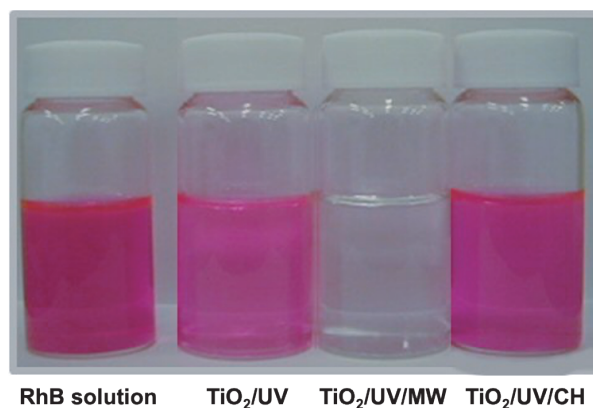


Fig. 5 Visual comparison of color fading in the degradation of RhB solutions (0.05 mM) subsequent to being subjected to various degradation methods for 150 min. From left to right: initial RhB solution; TiO_2/UV , photo-assisted degradation; $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$, integrated microwave-/photo-assisted degradation; $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$, thermal- and photo-assisted degradation.

解決するため、光触媒反応に必要な紫外線 (UV) に加え、マイクロ波を同時に照射する実験を行った。最初に得られた実験結果である、ローダミンB色素 (RhB) 水溶液の脱色実験を Fig. 5 に示す⁶⁾。二酸化チタン粒子を懸濁した RhB 水溶液へ UV とマイクロ波 (2.45 GHz) を同時照射 (UV/MW 法) すると、UV だけを照射した分解方法に比べ (UV 法)、ごく短時間で RhB 水溶液が脱色できることが分かった。このことから、UV/MW 法は二酸化チタン光触媒の問題点である分解時間を短縮できることが分かった。そこで、この促進効果の理由を検証するため、ヒーター加熱 (Conventional Heating) と UV 照射を併用した分解 (UV/CH 法) を行った。同じ温度条件にもかかわらず UV/MW 法のような脱色の促進は観測されなかった。また、マイクロ波だけを光触媒に照射しても反応が開始されないことから、マイクロ波は、同じ電磁波である光を用いた触媒反応

の補助をする役割があり, これは熱エネルギーでは得ることのできない電磁波独自の効果 (電磁波効果) によるものであることが分かった。

光触媒における電磁波効果とは何か? この問いを明確にするため, 様々な市販の光触媒を用いて汚染物質の分解実験をUV/MW法で行った。その結果, ほとんどの光触媒はマイクロ波による分解促進効果がないことが分かった。これらの光触媒の様々な物性と効果を体系化して比較したところ, マイクロ波による分解促進効果は, 光触媒の酸素欠損率や結晶度に関係することが分かった。また, マイクロ波を照射しながらラマン分光のその場観察を行うと, マイクロ波によって分解促進する光触媒は, マイクロ波エネルギーを吸収しているにもかかわらず, 格子振動がほとんど観測されていなかった (熱にはなっていない)^{7,8)}。さらに, マイクロ波を照射しながら過渡吸収スペクトルを用いて, 電子移動のその場観察を行うと, マイクロ波照射によって光触媒内の電子の再結合が抑制されることが分かった⁹⁾。

電磁波である光で駆動する触媒反応を, 同じ電磁波であるマイクロ波が補助する現象は, 光触媒だけに限ったことであろうか? それは植物の光合成反応においても現れることを2018年に偶然発見した。この発見は, 微弱な出力のマイクロ波をごく短時間, 植物の成長段階で1度照射するだけで, 植物の成長, 機能, 品種を変えることができる。例えば, シロイヌナズナを播種し, 第一本葉が出たあ

たりの14日目に, マイクロ波を数十秒照射すると, その後は通常の栽培をしても, 花序径の長さがマイクロ波未照射の植物体と比べ, 約2倍の成長促進がある (Fig. 6)。これはシロイヌナズナの生殖成長期への移行がマイクロ波エネルギーによって促進し, それに伴い序茎の成長が大きく促進されたためである。

マイクロ波育成法は成長促進だけではなく, それ以外の様々な植物の変化を与えることができることが分かった。例えば, 植物は高温条件での生存は困難であるが, マイクロ波を照射しておくくと44℃の温度環境下でも植物の生存率が30%以上向上することが分かった。この結果は, 植物の育成に適していない土地での農業や, 砂漠の緑地化などに応用できる。また, 害虫の忌避物質の発生が増加することも分かっている。例えば, 予めマイクロ波照射をした小松菜の種子を用いて露地栽培すると, 害虫による影響を10倍以上減らすことができた。さらに, マイクロ波照射を予め行った種や苗では, 発芽率が向上し, 照射条件によって植物の形態, 生体重, 味も変えることができることが分かった。本方式の利点は, 植物育成の生涯にわたりマイクロ波を照射する必要はなく, 畑や植物工場内部にマイクロ波装置を設置する必要もない。このように, 植物に良い影響を与えることのできるマイクロ波の役割は, 電磁波源または熱源なのか? この問いに対してさらに研究を進めてきた。例えば, 播種後14日目のシロイヌナズナへ最適条件のマイクロ波を1時間照射し, その温度変化を物理

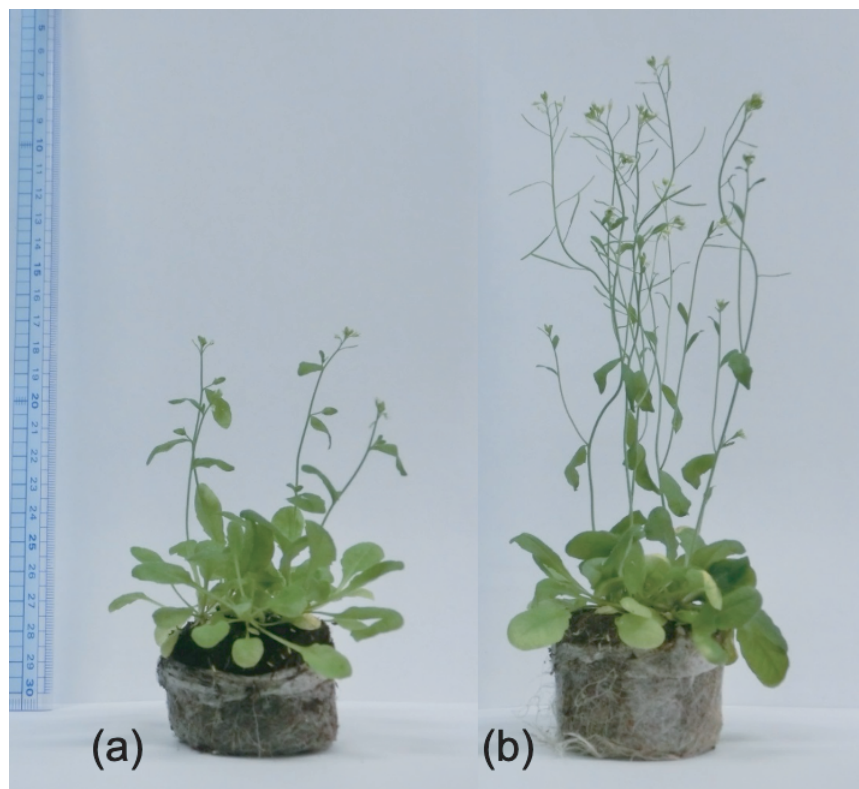


Fig. 6 Growth situation of *Arabidopsis thaliana* 38-days after sowing (a) unirradiated microwave (control) and (b) irradiated microwave.

的・生物的観点からモニターした。物理的变化として、光ファイバー式蛍光温度計やサーモグラフィを複数台用い、マイクロ波照射下での温度をモニターすると、1時間のマイクロ波照射によって最大の温度変化が1.4℃に留まり、マイクロ波照射によって熱的影響はないことが示唆された。またマイクロ波を1時間照射した後のシロイヌナズナの熱応答遺伝子であるヒートショックプロテイン(HSP)および、その制御因子であるHSFの発現を分析したが、どちらも変化がなかった。すなわち、本実験の条件では、マイクロ波照射を行っても、巨視的および微視的にシロイヌナズナ植物体の温度は上昇していないことが分かった。

次に、マイクロ波が植物のどこに影響を与えたかについて探索を行った。遺伝子やタンパク質、ホルモンなどを網羅的に解析したところ、光によって影響される現象と類似の結果を得ることができた。そこで光合成に対する影響を調べるため、播種後14日目のシロイヌナズナへマイクロ波照射を行った直後に、クロロフィル自家蛍光を観測した。マイクロ波処理した植物体はコントロールと比較して、クロロフィル自家蛍光の強度が高くなった。クロロフィル自家蛍光は、光合成に利用されない余剰分のエネルギーを散逸するシステムであるが、マイクロ波が照射されると、エネルギーを逃がす傾向にあることが分かった。一方で集光アンテナであるクロロフィルは、マイクロ波のエネルギーを捕集することができないため、マイクロ波は光合成に関係する何らかの影響を与えたことが分かった。

4. 最 後 に

マイクロ波加熱は家庭や産業分野で広く普及し、これは半世紀以上続いたこれらの分野の技術革新の成果である。現在ではマイクロ波は成熟した技術に位置付けられており、その技術者の数は年々減っている。しかし、触媒分野における電磁波としてのマイクロ波利用は、潜在的な可能性を秘めており、これから広がる新しい学術・産業・文化を牽引すると考える。本稿がそれらに繋がる「ヒント」になれば幸いである。

本研究は企業や様々な大学などの研究者らによる支援とアドバイスにより、遂行できたことを感謝の念とともにこへ記す。

文 献

- 1) S. Horikoshi, N. Serpone (Eds. and Authors), *Microwaves in catalysis—Methodology and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2016)
- 2) S. Horikoshi, N. Serpone, *Chem. Rec.*, **19**, 118 (2019)
- 3) S. Horikoshi, M. Kamata, T. Sumi, N. Serpone, *Inter. J. Hydrogen Energy*, **41**, 12029 (2016)
- 4) S. Horikoshi, N. Serpone, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 1197 (2014)
- 5) S. Leong, A. Razmjou, K. Wang, K. Hapgood, X. Zhang, H. Wang, *J. Membrane Sci.*, **472**, 167 (2014)
- 6) S. Horikoshi, N. Serpone, H. Hidaka, Proc. 7th Intern. Conf. on TiO₂ Photocatalytic Purification Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 102 (2000)
- 7) S. Horikoshi, Y. Minatodani, H. Tsutsumi, H. Uchida, M. Abe, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **265**, 20 (2013)
- 8) S. Horikoshi, M. Abe, S. Sato, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **220**, 94 (2011)
- 9) S. Horikoshi, H. Tsutsumi, H. Matsuzaki, A. Furube, A. V. Emelinec, N. Serpone, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 5958 (2015)

Utilization of Electromagnetic Energy in Catalytic Reaction—Examples by Energy, Environment, and Biology—. Satoshi HORIKOSHI (Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioicho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan)

Microwaves are high-quality energy, and an attractive catalytic reaction can be brought out by controlling the microwave irradiation conditions. There is a phenomenon in which only microwave energy can be achieved in thermal catalysts and electromagnetic wave catalysts. These phenomena will be introduced by using actual examples in the fields of environment, energy and biology.

Key-words: Electromagnetic effect, Non-thermal effect, Photocatalyst, Hydrogen energy, Plant



堀越 智 (ほりこし さとし)

上智大学理工学部物質生命理工学科教授、東京理科大学客員教授、東京学芸大学非常勤講師

[最終学歴] 1999年明星大学大学院理工学研究科博士課程修了。博士(理学)。

[趣味] 世界の料理を食べること、作ること、The best or nothingを感じながらドライブすること、ゴルフ。[連絡先] 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町7-1 E-mail: horikosi@sophia.ac.jp (勤務先)

(©2020 Catalysis Society of Japan)