

マイクロ波光触媒による新しい 高度酸化プロセス

堀 越 智

Satoshi Horikoshi

■ 東京理科大学 総合研究機構 講師 理学博士 ■

1. はじめに

ほとんどの読者はマイクロ波を日常的に利用していることであろう。マイクロ波を利用した身近な機器として電子レンジや携帯電話などが挙げられるが、どちらも現代人の暮らしには必需品である。マイクロ波とは波長が約1 cm～1 mの電磁波の一種であり、無線通信に古くから利用されてきた。無線として利用されてきたマイクロ波を熱源に利用するというアイデアは、まったくの偶然から生まれたといわれている。アメリカのレーダー技師が機械の調整中にポケットの中のピーナッツ・クラスター・バーが溶けたことにヒントを得て、食べ物を温める技術に発展した。このできごとは、度々セレンディピティの例として取り上げられる。最初の電子レンジの販売は1947年であるといわれるが、試作段階で試された食べ物はポップコーンについて殻付き卵であったといわれている。今では常識的に卵を電子レンジで温める方はいないと思うが、当時は衝撃を受けたであろう。1965年にはデスクトップ型家庭用電子レンジが発売され、世界中で急激に普及した。

あまり知られていないが、産業分野においてマイクロ波(誘電加熱)や高周波(誘導加熱)は古くから利用されてきた。1949年頃には薬品、繊維、茶、たばこの乾燥、プラスチックの成形、木材の接着などの例が報告されている。最近では、食品乾燥やゴムの加硫、セラミックスの焼結、がん治療(ハイパーサーミア)など幅広い分野で実用化されている。

化学分野においても、セラミックスの焼結¹⁾や有機合成²⁾等に迅速加熱・均一加熱の手段として広く認知されている。マイクロ波独自の効果を期待した研究も盛んであり、今後ますますこの分野が発展すると思われる。一方、環境保全分野においては、そのほとんどが殺菌のための熱源として利用されてきたが、有害物質の抽出、放射能物質の固化、ダイオキシンの分解などの実用例も増えている³⁾。

2. 光触媒反応のデメリットを改善 するためのマイクロ波技術

1980年代より、二酸化チタン(TiO_2)を水質や空気の浄化のための環境触媒として利用する試みが世界中で行われてきた。1990年代には二酸化チタンを用いた気相中の汚染物質の分解の実用例が積極的に報告されたが⁴⁾、水中の有機汚染物質の光分解は一長一短があり、スケールアップされた例はほとんどない。実用化を妨げている大きな要因として、既存の分解処理法(オゾンや紫外線照射法など)に比べ処理速度が遅い点が挙げられる。この問題を解決するため、光触媒法とさまざまな高度酸化技術(Advance oxidation process: AOP)を組み合わせた処理法が開発されている。たとえば、オゾンと光触媒を併用した酸化分解⁵⁾や超音波キャビテーションとの併用⁶⁾などが報告されている。また、筆者らも超臨界水での光触媒の研究を行ってきた⁷⁾。これらの複合技術は光触媒との相乗効果がねらいであり、光触媒自身の活性を向上させるわけではない。したがって、光触

媒の問題点を根本から改善したわけではない。そこで、光触媒二酸化チタンの触媒活性を向上させるために、迅速加熱の手段として知られているマイクロ波(2.45GHz)に注目した。マイクロ波の波長は約12.4cmであり、その光子エネルギーは約 1×10^{-5} eVであるため化学結合を切断するほどのエネルギーは有していない。せいぜい、誘電分極による加熱が進行する程度である。そのため、光触媒の活性を促進させるというアイデアは、常識的に行われなかったと考えられる。しかし、筆者らはマイクロ波と紫外線を二酸化チタンへ同時に照射すると、水質汚染物質の分解が著しく促進することを見出した。二酸化チタン光触媒

反応におけるマイクロ波の効果は、二酸化チタン光触媒への影響と、触媒表面に対する汚染物質の吸着への影響に分けることができる。それらの中には、マイクロ波熱的效果とマイクロ波特有の効果が存在すると考えている。

3. マイクロ波および紫外線同時照射装置

筆者らが行ってきた実験装置の一例を模式図で紹介する(図1(a))。マイクロ波発生源は産業用マイクロ波発信器(2.45GHz)を用い、導波管を通してシングルモードまたはマルチモードアプリケーションによりサンプルへ照射した。導波管にはアイ

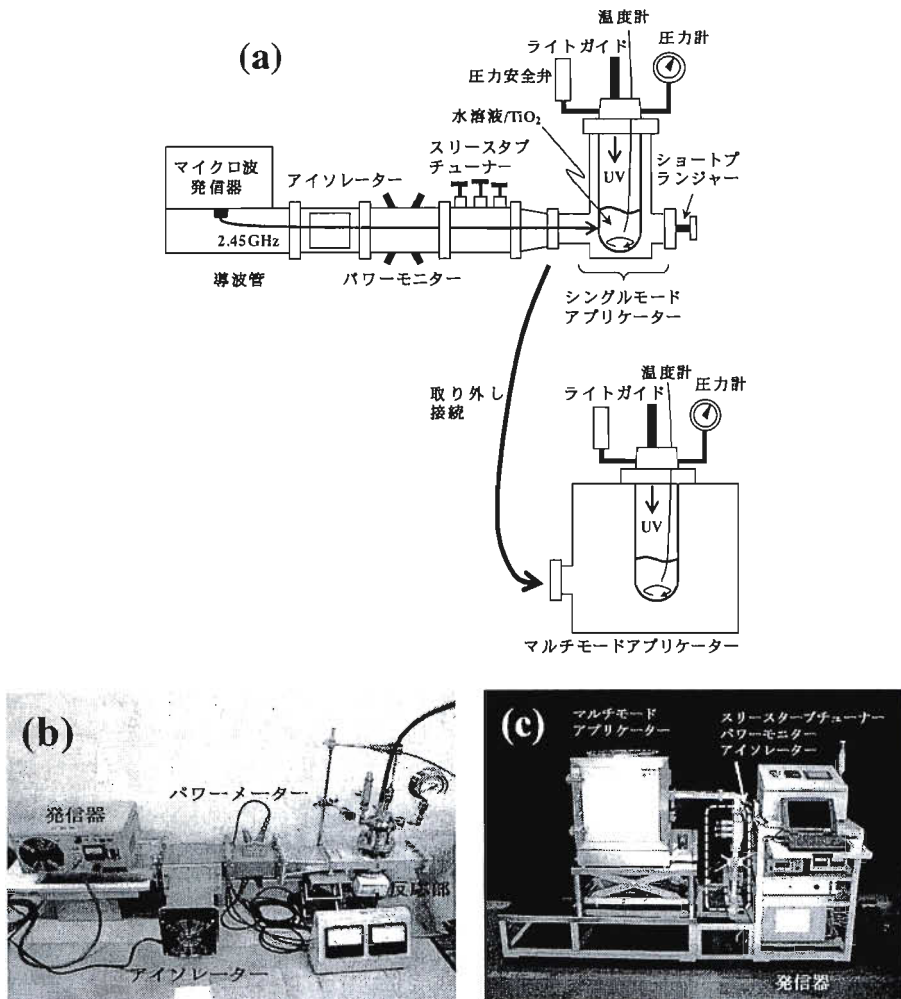


図1 シングルモードおよびマルチモードアプリケーションを接続したマイクロ波および紫外線同時照射装置 (a)概略図, (b)シングルモード, (c)マルチモード

ソレーター(反射波を熱に変換する), パワーモニター(マイクロ波入射波と反射波の出力をモニター), スリースタブチューナーを接続した。マイクロ波照射出力は 20~100 W を実験に合わせて調整した。シングルモード型アプリーケーターの実験装置を図 1(b)に示す。パイレックス製耐圧反応容器を, 導波管中央を貫くように設置し, ステンレス製の蓋で密閉できる構造にした。蓋には圧力計, リリースバルブ, 温度計(光ファイバー製または熱電対)を接続した。二酸化チタン光触媒の反応に必要な紫外線は低圧水銀ランプによりライトガイドを通してサンプルの上部から照射した。また, バッチ(最大圧力 1.5 MPa), 還流, 循環が行えるようなポートを蓋に取り付けた。反応容器の先にはショートプランジャーを接続して最適な照射条件を調整した。一方, マルチモードアプリーケーターにおいては共振箱へ反応容器を設置し, マイクロ波照射を行った。この方式は電子レンジと同じ原理である。これらのアプリーケーターの特徴として, シングルモードアプリーケーターはサンプルに対して効率的にマイクロ波照射できるが, 限られた面積にしかマイクロ波の照射ができない。一方, マルチモードアプリーケーターではさまざまなサイズの反応容器を用いることができるが, マイクロ波照射効率はや低いことが挙げられる。これらのアプリーケーターは使用用途によって使い分けた。

本実験ではマイクロ波と紫外線を同時に照射する分解法(TiO₂/UV/MW 法)に加え, 以下の比較実験も行った。

- (i) TiO₂分散水溶液へ紫外線のみを照射する方法(TiO₂/UV 法)

- (ii) TiO₂分散水溶液へ紫外線を照射しながら, ヒーター加熱を併用する方法(TiO₂/UV/CH 法)

TiO₂/UV/CH 法の実験目的として, マイクロ波の熱的効果を検討する点にある。パイレックス製耐圧反応容器の底部を金属コーティングし, そこへ電圧を印加することで水溶液の加熱を行った。TiO₂/UV/MW 法の温度上昇カーブと同じになるように電圧を調整した。それにより, TiO₂/UV/MW 法と TiO₂/UV/CH 法における温度は同じ条件になる。すべての実験において, マイクロ波だけの照射による分解も行ったが, 分解が進行した物質はなかった。

4. マイクロ波の何が光触媒を活性化させたのか?

二酸化チタン光触媒反応におけるマイクロ波の照射効果の特徴を, ローダミン B(RhB)の分解から解説する。二酸化チタンは両性の表面電荷を有する固体で, その等電点は約 pH=6.3~7 付近である。例えば, pH=6.3 より低い酸性水溶液中でカチオン系の水質汚染物質を分解しても, 二酸化チタン表面がプラスに帯電(Ti-OH₂⁺)しているため, 二酸化チタン表面とカチオン系物質の静電的な反発が生じる。固体分散系触媒の反応は触媒表面(界面)で進むことから, この静電的反発は分解速度を著しく低下させる。このような背景から, カチオン系の代表的な色素であるローダミン B(RhB)を分解しにくい化合物のモデルとして低分解性のモデルを行った(図 2)。TiO₂/UV 法に比べ, TiO₂/UV/MW 法を用いることで赤い色素水は透明の水になった。一方で, TiO₂/UV/

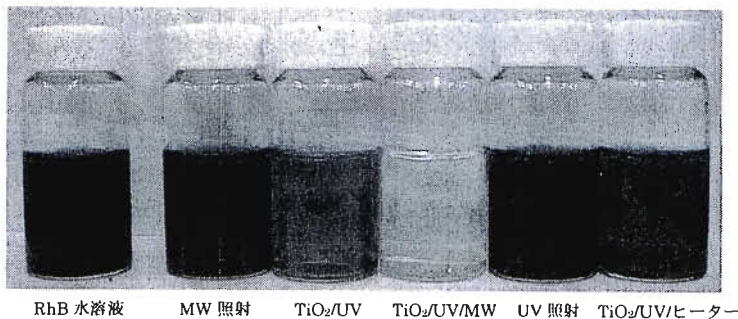


図 2 ローダミン B(RhB)水溶液の各分解法による脱色比較

CH法を試したが、RhBの分解促進は見られなかった。二酸化チタンにおけるマイクロ波効果は、既存の熱的效果では得られないことが分かった⁸⁾。以降、既存の加熱以外の効果をマイクロ波効果と示す。

マイクロ波効果による分解促進の理由として、難吸着性のRhBが容易に二酸化チタン表面へ吸着しやすくなったことが予想される。そこで、マイクロ波照射における光触媒表面状態の変化に着目し、検討した。二酸化チタン粒子表面による吸着の要因として、静電的な要素と親和的な要素が挙げられることから、それらのマイクロ波照射下におけるその場観察が可能な装置を試作した⁹⁾。

マイクロ波を照射できるユニットを試作し、そのユニットを市販のゼータ電位測定装置へ組み込んでマイクロ波照射下での二酸化チタン表面電荷を測定した。比較実験として紫外線のみ照射実験も行った。紫外線照射下での二酸化チタンの等電点はpH=6~7付近に示されたが、マイクロ波と紫外線を同時照射することで、いずれの各pHにおいても若干のプラスになった(図3)。また、マイクロ波の照射を止めると、ゼータ電位は既存の数値へ戻ることも観測された。例えば、酸性(pH=5.5)水溶液中でマイクロ波を照射すると表面電荷はゼロに近い値を示し、そのためRhBのようなカチオン系化合物でも静電的反発が進行しづらいたことが予想できる。この効果がRhBの分解を促進させた要因の一つと考えられる。さまざまなモデル化合物の分解より、二酸化チタン表面と静電的に反発のある汚染物質ほど、熱以

外のマイクロ波効果が示される傾向にある。これらからも、マイクロ波による表面電荷の乱れが関係していると思われる。

紫外線照射下での二酸化チタン表面は超親水性を示すことが知られているため⁴⁾、マイクロ波照射下における二酸化チタン表面の濡れ性を、接触率計を用いてその場観察を行った。マイクロ波および紫外線を二酸化チタンへ同時に照射しながら水の接触率を測定すると、触媒表面の親水度が低下した¹⁰⁾。そこで、RhBの分解に伴う分解中間物質をLC-MSで定性した(図4)。

TiO₂/UV法では分解初期からさまざまな分解中間物質が生成し、RhB分子に対し競争的な分解が進行する。一方、TiO₂/UV/MW法ではメチル基の分解が優先的に進行した。二酸化チタンによる分解では親和度の観点から、炭化水素鎖のような疏水的官能基の分解は進行しにくいことが知られている。しかし、マイクロ波を照射することで、一部の触媒表面の親水度が低下し、難分解な官能基の分解が進行したと考えられる。RhBにおいて、この分解が進行すると次いでアミノ基の分解が進み、その結果アンモニウムイオンが発生すると考えられる。各分解法におけるアンモニウムイオンの生成量を図5に示す。TiO₂/UV法に比べTiO₂/UV/MW法を用いることでアンモニウムイオンの生成は10倍以上促進した。一方、外部加熱を併用したTiO₂/UV/CH法では、若干の発生促進に留まった。マイクロ波を照射することにより、優先的なメチル基の分解は他の化合物からも得られている¹¹⁾。

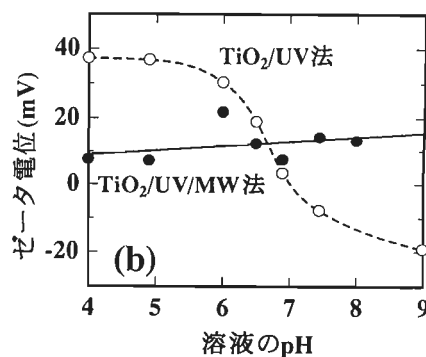
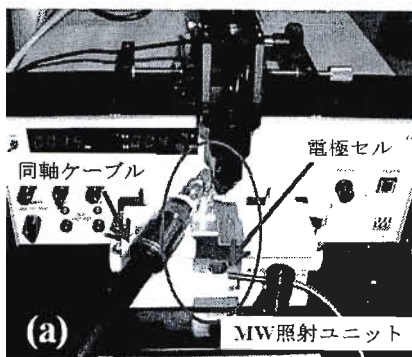


図3 (a)マイクロ波/紫外線同時照射下でのゼータ電位測定装置・(b)各pHに対する二酸化チタン粒子の表面電荷 (○紫外線照射のみ、●紫外線およびマイクロ波同時照射)

表1 紫外線または可視光照射下での各分解法を用いた RhB の分解速度

光源	分解法	TOC の減少速度 (10^{-3} min^{-1})	UV 吸収の減少速度 (10^{-3} min^{-1})
紫外線 (390 nm 以下を使用)	TiO ₂ /UV	0.6	6.9
	TiO ₂ /UV/CH	4.7	26
	TiO ₂ /UV/MW	14	58
可視光 (400 nm 以上を使用)	TiO ₂ /UV	1.6	2.4
	TiO ₂ /UV/CH	0.6	1.5
	TiO ₂ /UV/MW	0.4	1.1

した。各分解条件における、RhB の分解速度を TOC(全有機炭素量)および RhB の UV 吸収の変化から検討した(表1)。

紫外線を光源とした実験において、TiO₂/UV 法に比べ TiO₂/UV/MW 法の方が、TOC において 23 倍、UV 吸収において 8.4 倍の分解促進が示された。一方、TiO₂/UV/CH 法と比較しても 2 倍以上の分解促進が示された。可視光を光源として用いた実験では、TiO₂/UV/MW 法および TiO₂/UV/CH 法の分解方法とも、TiO₂/UV 法より分解効率が低下する結果となった。マイクロ波を照射しても色素増感による分解は進行しないことが示唆された。

これらの結果をまとめると、RhB の分解においてマイクロ波の照射効果は二酸化チタン自身の反応に参与し、それらは既存の加熱法では得ることができない。光触媒の活性向上に加えて、二酸化チタン表面への特異的な吸着が進行し、分解が促進したと考えられる。

5. マイクロ波特殊効果の解明

マイクロ波の効果が単なる熱であるなら、水溶液の温度に差がない TiO₂/UV/MW 法と TiO₂/UV/CH 法を用いても分解に差は生じない。しかし、さまざまな汚染物質の分解速度に明確な差が観測されている。そこで、マイクロ波照射による水溶液の温度上昇効率を抑制するため、反応溶液を強制的に冷却しながら光触媒反応を行った。マイクロ波加熱と並行して、冷却も進行することから水溶液温度は室温に保たれる。RhB の分解において、TiO₂/UV/MW/冷却法は TiO₂/UV 法に比べ若干分解が促進されることが示された¹³⁾。一方、内分泌かく乱物質の疑いのあるビスフェノー

ル A の分解を行うと、TiO₂/UV 法に比べ TiO₂/UV/MW/冷却法は、4 倍以上の分解促進が観測された¹⁴⁾。また、予想を反して TiO₂/UV/MW/冷却法は TiO₂/UV/MW 法に比べ 2 倍以上の分解が進行した。この結果より、マイクロ波の熱的要素を取り除くことで、分解はさらに促進することが示された。

式 a-5 に示した通り、二酸化チタンの反応では水の光酸化から生成する[•]OH ラジカルの生成量が重要な要因である。マイクロ波と紫外線を同時に照射しながら[•]OH ラジカルのその場観測ができる装置を試作した¹⁵⁾。実験には[•]OH ラジカルの寿命が短いことから DMPO スピントラップ剤を用いた(図6)。TiO₂/UV 法を用いた[•]OH ラジカルの生成量は Mn マーカー(基準物質)に対して、1.95(18℃)であった。TiO₂/UV/MW(3W)

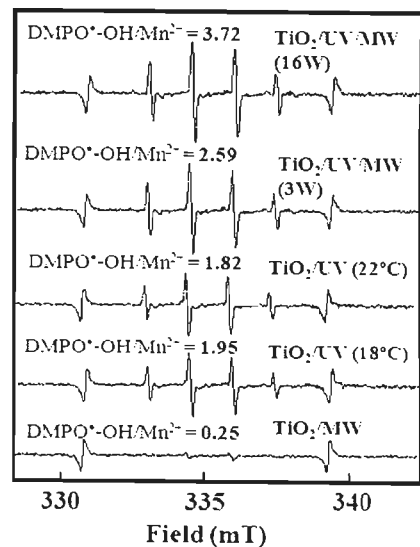


図6 各分解方法における DMPO[•]OH の定量

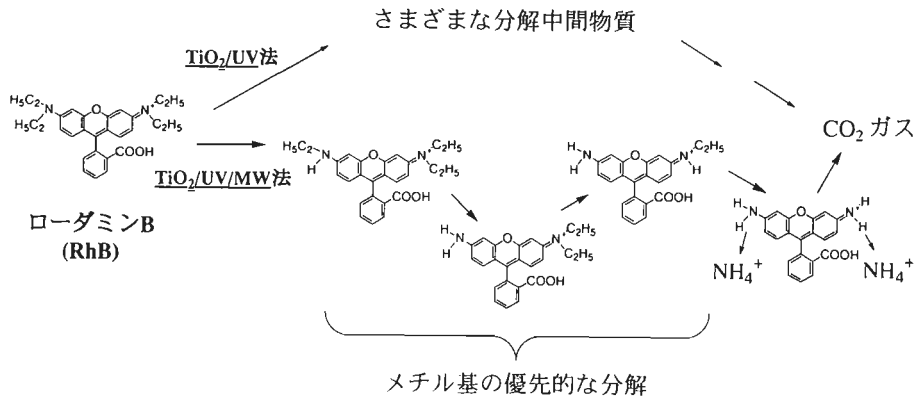


図4 TiO₂/UV法およびTiO₂/UV/MW法を用いたローダミンB(RhB)の初期分解メカニズム

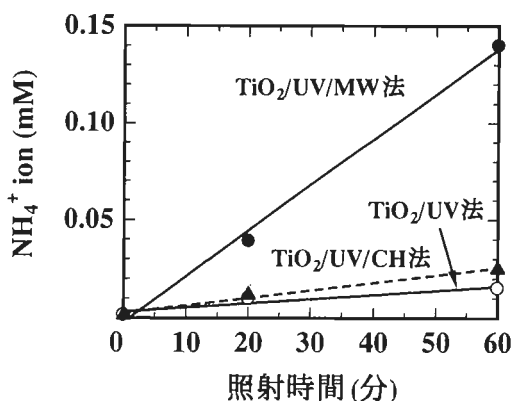
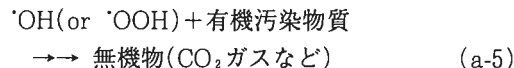
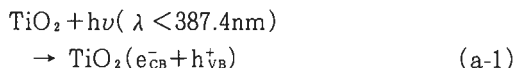


図5 TiO₂/UV/MW法, TiO₂/UV/CH法, TiO₂/UV法を用いたローダミンB(RhB)の分解に伴うアンモニウムイオンの生成

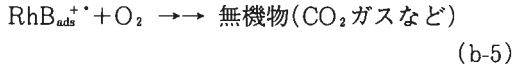
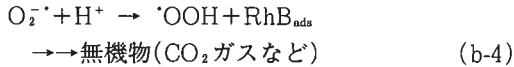
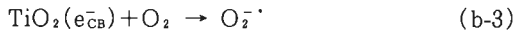
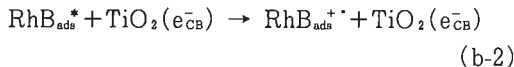
二酸化チタンを用いた色素の分解では、紫外線照射に伴う光触媒分解と可視光照射に伴う色素由来の分解が同時に進行する。これらの反応を以下に示す。

二酸化チタンは3.2eV(アナターゼ結晶)のバンドギャップを有するn型半導体であり、387.4nm以下の紫外線を吸収すると電荷分離が起こり、結晶内に電子(e_{CB}⁻)と正孔(h_{VB}⁺)を生成する(式 a-1)。h_{VB}⁺では触媒表面に結合している-OH基または解離吸着した水から電子を捕獲し、[•]OHラジカルが光酸化により生成する(式 a-2)。一方、e_{CB}⁻では溶存酸素が光還元によりO₂^{-•}となり、さらに溶液中のH⁺と反応して[•]OOHラジカルを生成する(式 a-3・a-4)。光触媒を用いた有機汚染物質の分解において、これらのラジカルが([•]OHや[•]OOH)が酸化活性種となるが、これらのライフ

タイムが非常に短いため、汚染物質の分解は触媒表面にのみ進行する(式 a-5)。汚染物質内の電子密度が高い部分にこれらのラジカルは優先的に攻撃する。

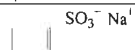
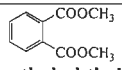
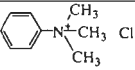
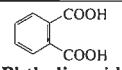
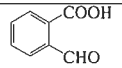
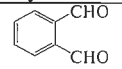
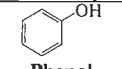

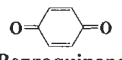

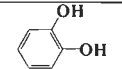
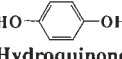
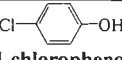
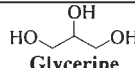


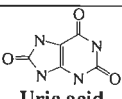


一方、可視光では二酸化チタンの反応はしないが、RhBなどの色素はそれ自身が可視光励起(λ > 470nm)するため、光分解が進行することが知られている(式 b-1)¹²⁾。可視光を吸収したRhBは、二酸化チタンを通して還元が進行し[•]OOHラジカルが発生し、分解が進行する(式 b-2 ~ 4)。また、RhBカチオンラジカルは溶存酸素などからも分解が進行する(式 b-5)。



紫外および可視光に対するマイクロ波照射の影響を検討するため、水銀ランプから発生する紫外および可視光を光学フィルターにより分けて照射

表2 続き

イオン性物質	 Sodium benzenesulfonate	C-iii		 Dimethyl phthalate	A-ii
	 Phenoltrimethyl ammonium chloride	B-ii		 Phthalic acid	A-ii
有機溶媒	CH ₃ OH Methanol	A-i		 o-formylbenzoic acid	A-i
	CH ₃ CH ₂ OH Ethanol	A-ii		 Phthaldehyde	A-ii
	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH 1-propanol	B-ii		 Phenol	A-ii
	 Ethylene glycol	A-i		 Benzoquinone	A-i
	 Acetone	A-i		 Catechol	A-i
	HCOOH Formic acid	A-i		 Hydroquinone	B-i
	CH ₃ COOH Acetic acid	A-i		 4-chlorophenol	A-i
	 Glycerine	A-i		アミノ酸類	A-i
	 DMSO	A-i		DNA	A-i
	 1,4-dioxane	A-i		 Uric acid	B-ii
文献 18, 19			生体関連		

A: TiO₂/UV/MW > TiO₂/UV; B: TiO₂/UV/MW ≈ TiO₂/UV; C: TiO₂/UV/MW < TiO₂/UV

i: TiO₂/UV/MW > TiO₂/UV/CH; ii: TiO₂/UV/MW ≈ TiO₂/UV/CH; iii: TiO₂/UV/MW < TiO₂/UV/CH

解：ピロニン B 以外の色素に対しては、TiO₂/UV/MW 法を用いることで TiO₂/UV 法や TiO₂/UV/CH 法より分解速度が著しく向上した。特に、二酸化チタンでは分解が困難なカチオン系の色素の方が分解効率が高い傾向にあった。生体関連物質の分解：アミノ酸や DNA の分解においても、マイクロ波を用いることで迅速な分解が示された。高分子の分解：ビニル鎖を有する水溶液高分子において、側鎖にアルコール、カルボニル、アルデヒドなどを有する高分子はマイクロ波効果が特に現れた。一方、重合度がマイクロ波の効果を決定する大きな要因であることも分かった。界

面活性剤の分解：界面活性剤はマイクロ波の吸収が高いものが多く、マイクロ波の照射により二酸化チタンの活性を低下させる傾向にあった。窒素含有化合物の分解：二酸化チタンを用いた窒素含有化合物の分解において、窒素の無機化ではアンモニウムイオンおよび硝酸イオンが生成する。両者の生成比は化学構造に由来することが分かっているが、マイクロ波を用いることでこの生成比が異なることが分かった。

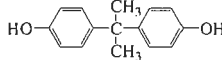
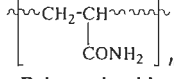
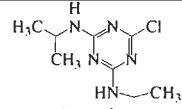
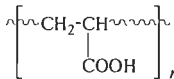
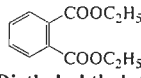
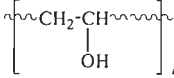
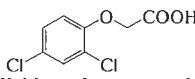
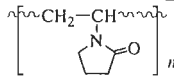
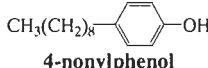
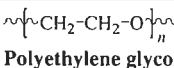
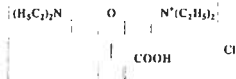
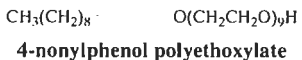
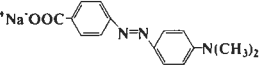
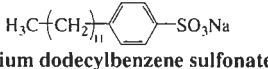
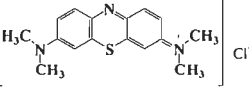
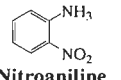
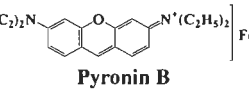
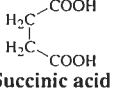
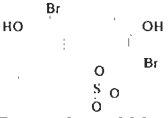
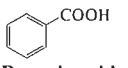
なお、これらの結果には、ビスフェノール A の TiO₂/UV/MW/冷却分解法で示した、マイクロ波の熱による分解阻害の結果は含まれていない

法では2.59であり、マイクロ波照射を行うことで $\cdot\text{OH}$ ラジカルの生成量が増加した。あらかじめ、サンプルの水温を22℃にして TiO_2/UV 法を用いても、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの生成増加は観測されなかった(1.82)。一方、マイクロ波の出力を16Wに増加させることで、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの生成量はより増加した(3.72)。酸化活性種である $\cdot\text{OH}$ ラジカルの増加は、マイクロ波の熱的効果ではなく、それ以外の効果が原因であることが予想された。

6. 各分解法におけるさまざまな汚染物質の分解速度比較

筆者らが行ってきた $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法および TiO_2/UV 法の分解比較を表2にまとめる。内分泌かく乱物質：すべての化合物においてマイクロ波による分解が促進した。しかし、一部の化合物は外部加熱との差が示されなかった。塩素系化合物の分解から、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法の特徴として還元より酸化が促進する傾向であった。色素の分

表2 各モデル汚染物質の分解における、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法、 TiO_2/UV 法、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$ 法による分解速度比較

種類	化合物	評価	種類	化合物	評価	
内分泌かく乱物質等 文献11, 16, 17	 Bisphenol A	A-ii	高分子	 Polyacrylamide	A-i	
	 Atrazine	A-i		 Polyacrylic acid	C-ii	
	 Diethyl phthalate	A-ii		 Polyvinyl alcohol	A-i	
	 2,4-dichlorophenoxyacetic acid	A-i		 Polyvinylpyrrolidone	C-ii	
	 4-nonylphenol	A-i		 Polyethylene glycol	B-i	
界面活性剤	 Rhodamine B	A-i	界面活性剤	 4-nonylphenol polyethoxylate	C-ii	
	 Methyl orange	A-i		 Sodium dodecylbenzene sulfonate	C-ii	
	色素	 Methylene blue	A-i	モデル化合物	 Nitroaniline	A-i
		 Pyronin B	C-iii		 Succinic acid	A-i
		 Bromothymol blue	A-i		文献11, 20	 Benzoic acid

ので注意していただきたい。

7. マイクロ波励起無電極ランプ

水質汚染物質の多くはマイクロ波と紫外線を二酸化チタンへ照射することで、その分解速度が向上するが、この装置をスケールアップするには光源が問題になる。二酸化チタンの反応に必要な紫外線ランプを、マイクロ波アプリケーション内に設置することは金属放電の観点から難しい。一方、アプリケーションへ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、効率よく紫外線を照射できない。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持たないマイクロ波励起無電極紫外線ランプ(MDEL: Microwave Discharged Electrodeless Lamp)を作成した。さまざまな条件のもとで内封ガスやその混合率、マイクロ波に適した合成石英を選定し、マイクロ波による点灯率や光の安定性などの観点から最適なランプの評価を行った。最適化されたMDELのUVスペクトルを図7に示す。真空紫外(183 nm)および紫外(252 nm)領域にピークが観測された。

既存の紫外線ランプ(有電極)に対するMDELの特徴を示す。このランプの最も大きな特徴は図8(a)に示すように、電極を必要とせず(無電極)、それに伴い電線を使わない(ワイヤレス送電)構造である。

- (1) 電極の劣化が無いためランプの寿命が著しく長い。
- (2) ランプの形状は電極に依存しないことから自

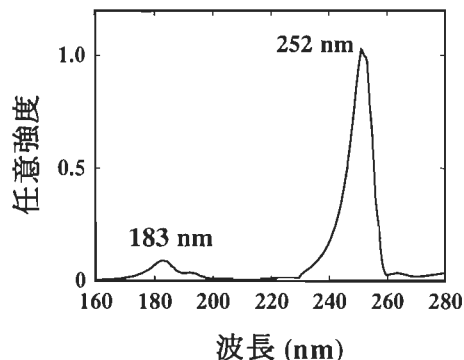


図7 MDELから発生する真空紫外光および紫外光領域のスペクトル

由度が高い。

- (3) 金属やプラスチックに腐食性のあるガスを封入できる。
- (4) 点灯に伴う電極の温度変化がないことから点灯までの時間が短く、光強度の低下がない。
- (5) メンテナンスが容易である。

マイクロ波無電極ランプを電子レンジ内で点灯させた様子を図8(b)に示す。このランプは金属放電を気にすることなく(電極が無いので)、廃水中に投げ込みマイクロ波を廃水の外から照射するだけで、MDELを水中から点灯させることができる。しかし、照射されたマイクロ波の大部分は水(誘電体)に吸収されることが予想されたため、水中でランプを点灯させるには過剰なマイクロ波の照射が必要となる。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MDELを試作した²¹⁾。このタングス

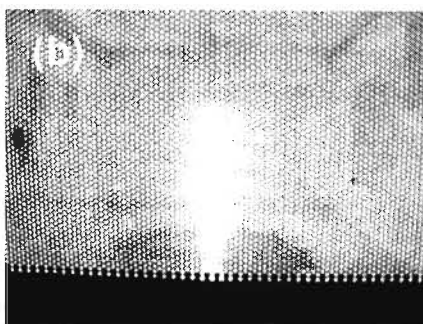
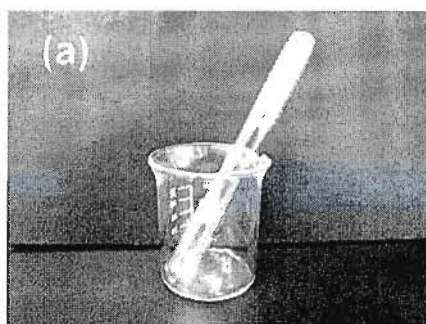


図8 (a)マイクロ波励起無電極ランプ(MDEL: Microwave Discharged Electrodeless Lamp)および (b)電子レンジ内でのMDEL点灯の様子

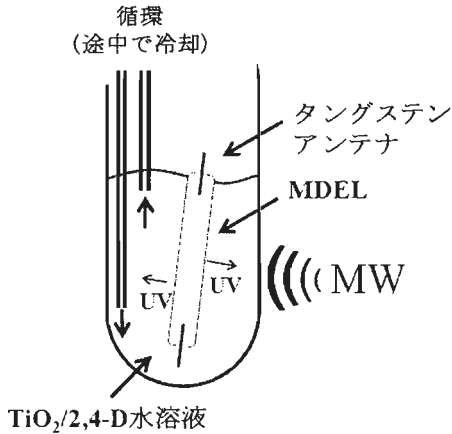


図9 TiO₂/MDEL法を用いた2,4-Dの分解

テナアンテナは石英でカバーされていて、ランプ内部の混合ガスとは接触することはない。そのため、無電極ランプとしてのメリットは保たれる。このワイヤーの接続によりマイクロ波電力の著しい省エネルギー化を行うことができた。

タングステンアンテナを接続したMDEL(W-MDEL)を用いて2,4-D農薬の二酸化チタンによる分解を行った。シリンダー型反応容器へW-MDELとTiO₂を含んだ2,4-D水溶液を入れ、マイクロ波の照射を行った(図9)。水溶液の温度上昇を防止するため、2,4-D水溶液はポンプを用いて循環冷却させながら分解を行った。比較のために市販の水銀ランプを用いた二酸化チタン光分解も行った。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。

二酸化チタンを含まないW-MDEL法を用いた光分解においても、約25分間のマイクロ波照射で2,4-Dの分解が完全に進行した。これはMDELから照射される真空紫外光により分解が進行したと考えられる。この方法に二酸化チタンを組み合わせたW-MDEL/TiO₂法では分解速度が2倍以上向上した。W-MDEL/TiO₂に対する

水銀ランプ/TiO₂法との比較より、2,4-Dの分解速度は86倍、脱塩素速度は24倍の差が観測された。W-MDEL/TiO₂法はマイクロ波がMDELによって紫外線へ変換されるが、その一部は二酸化チタンへ直接照射されるため、マイクロ波を照射するだけでTiO₂/UV/MW法が行われたことになる。また、ランプから照射された真空紫外線は空気中の酸素に吸収されることなく直接的に2,4-Dへ照射されるため、TiO₂/UV/MW法に加えて光分解も高効率に進行したと考えられる。MDELを用いた実験の詳細は文献を参照してほしい²²⁾。

8. おわりに

私たちの身の回りで利用されているマイクロ波を触媒反応の促進に利用した研究は始まったばかりである。しかし、その研究報告の数は確実に増加しており、その内容は触媒の急速加熱に加え、いわゆる摩訶不思議なマイクロ波効果の解明を目的とする研究までさまざまである。最近の研究データより、すべての光触媒にこのようなマイクロ波効果が見られるわけではなく、マイクロ波に向けた触媒の存在があることが分かった²³⁾。また、光触媒反応に対するマイクロ波の周波数効果の特徴も明らかとなった²⁴⁾。それらの特異現象は触媒内部の電子物性に関係していると思われる。多くの研究者の基礎研究のもと、“マイクロ波触媒”の存在が明確になる日が来ることを願う。

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。

表3 各分解法における2,4-Dの減少および脱塩素速度

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

参考文献

1) H.M. Kingston, S.J. Haswell, (Eds.), *Microwave-Enhanced Chemistry*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1997

2) A. Loupy, (Ed.), *Microwave in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2002

3) 堀越 智, 阿部正彦, 色材協会誌, 82, pp.69-75 (2009)

4) A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis-Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo, 1999

5) K. Tanaka, K. Abe, C.Y. Sheng, T. Hisanaga, *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp.2534-2535 (1992)

6) 澤田勝也, 平野克比古, 水処理技術, 39, pp.277-288 (1998)

7) S. Horikoshi, H. Hidaka, *Chemosphere*, 51, pp.139-142 (2003)

8) S. Horikoshi, N. Serpone, H. Hidaka : *Proceedings of the 7th International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification Treatment of Water Air*, London Canada, pp.102-103 (2000)

9) S. Horikoshi, M. Kajitani, H. Hidaka and N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem., Terenin special issue*, 196, pp.159-164 (2008)

10) S. Horikoshi, A. Saitou, H. Hidaka and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, 37, pp.5813-5822 (2003)

11) S. Horikoshi, F. Houjo, H. Hidaka and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, 38, pp.2198-2208 (2004)

12) I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B : Environ.*, 49, pp.1-14 (2004)

13) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, 36, pp.1357-1366 (2002)

14) S. Horikoshi, M. Kajitani and N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 188, pp.1-4 (2007)

15) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone, *Chem. Phys. Lett.*, 376, pp.475-480 (2003)

16) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 159, pp.289-300 (2003)

17) S. Horikoshi, A. Tokunaga, H. Hidaka and N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 162, pp.33-40 (2004)

18) S. Horikoshi, M. Abe and N. Serpone, *Appl. Catal. B : Environ.*, (2009) in press

19) 堀越 智, 梶谷正次, ニックセルフォン, 阿部正彦, 色材協会誌, 82, pp.51-55 (2009)

20) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 177, pp.129-143 (2006)

21) 堀越 智, 阿部正彦, 色材協会誌, 81, pp.21-30 (2008)

22) S. Horikoshi, T. Miura, M. Kajitani and N. Serpone, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7, pp.303-310 (2008)

23) S. Horikoshi, F. Sakai, M. Kajitani, M. Abe, A.V. Emeline and N. Serpone, *J. Phys. Chem. C*, (2009) in press

24) S. Horikoshi, F. Sakai, M. Kajitani, M. Abe and N. Serpone, *Chem. Phys. Lett.*, 470, pp.304-307 (2009)

■好評発売中■

改訂 化学装置材料耐食表

幡野 佐一著 B5判 本文 345頁 定価 7,560円

I 概説…はじめに/構造材料の内部組織と特性との関係/構造材料の機械的性質/腐食の開始/腐食環境/新しい化学装置材料/構造材料の選び方

II 材料の物理的および機械的性質表…化学装置用主要材料の代表番号表/1.鉄および銅/2.高ケイ素鋼鉄/3.高ニッケル鋼鉄/4.高クロム鋼鉄/5.マルテンサイト系ステンレス鋼/6.フェライト系ステンレス鋼/7.オーステナイト系ステンレス鋼/8. Fe-Cr-Ni 合金(特殊オーステナイト鋼)/9. Fe-Cr-Al 合金/11. 高マンガン鋼鉄/16. 銅および銅合金/17. Cu-Ni 合金/21. アルミニウムおよびアルミニウム合金/22. マグネシウムおよびマグネシウム合金/26. ニッケル/27. Ni-Cr-Fe 合金/28. Ni-Cu 合金/30. Ni-Mo-Fe-Cr 合金/31. Ni-Cr-Cu-Mo 合金/32. Ni-Si 合金/33. コバルト合金/36. 鉛および鉛合金/37. すす/38. 亜鉛/41. 貴金属、白金およびバナジウム族金属/45. タングステン/46. チタンおよびチタン合金/47. ジルコニウムおよびジルコニウム合金/48. モリブデン/49. クロム/51. ケイ酸塩類製品/52. コンクリート/53. 硫黄セメント/56. 炭素および黒鉛製品/57. アスベスト/61. 合成樹脂/62. アスファルト/66. 天然ゴムおよび合成ゴム類/許容応力図/鋼管の概略使用範囲/低温用鉄鋼材料/高温用金属材料

III 耐食表…耐食表の記号の読み方/塩酸および塩化水素/ハロゲン/ハロゲン化炭化水素/無機塩化物/フッ素/硫酸/硫化水素、亜硫酸、硫黄、その他/亜硫酸塩および硫酸塩/硝酸/硫酸/硝酸/リン酸/その他のリン酸および化合物/その他の無機酸および無機化合物/水酸化ナトリウム/アンモニア/アルカリ性化合物および物質/炭酸塩および硝酸塩/酸化剤/水に対する金属材料の耐食性/酢酸および無水酢酸/クエン酸/その他の有機酸/炭化水素/アルコール類およびフェノール/アミン類、ピリジン類/アルデヒドおよびケトン/炭水化物および食品/高温および低温/超低温冷媒と適材、ハロゲンガス/海水

IV 単位反応装置の型式と構造材料の工業的実例…アルキル化/ハロゲン化/脱ハロゲン化/エステル化/アミド化/還元によるアミド化/ニトロ化/スルホン化/酸化/水素添加/加水分解/縮合および脱水縮合/重化/発酵/その他の反応

付録(I)…金属材料の特性等 40頁 付録(II)…高分子材料の選定と適用目安等 119頁

発行/化学工業社 <http://www.kako-sha.co.jp>