

二酸化チタン光触媒におけるマイクロ波効果*

堀 越 智**

1 はじめに

読者の中には二酸化チタンという名前に、なじみがある人も多いことであろう。天然には金紅石(正方晶系), 銳錐石(正方晶系), 板チタン石(斜方晶系)の主成分として産出する固体で, 古くから白色顔料として, 絵具, 釉薬, 食品添加物などに利用されてきた。二酸化チタンの国内総生産量は 245976 t (2007 年)であり, 複数の企業から大量に製造販売されている安価な物質である。

ここ数十年, この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り, 今から 90 年以上も前の話になる¹⁾。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^{2),3)}。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^{4),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。

2 なぜ光触媒へマイクロ波を照射したのか?

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, 水処理の分野では, 様々な理由から大型化に向いていないとされる。この理由として, 既存の手法に比べ汚染物質の分解速度が遅い点などが挙げられる。分解速度を向上させるには, 高い溶存酸素量や強い光強度が必要となるが, 装置やコスト面から既存法に比べデメリットが多い。著者らは, これらの問題を解消するため, 迅速加熱の手段として使われてきたマイクロ波に注目した。

赤い色素であるローダミン B(RhB)の分解結果からこの技術を紹介する(図 1)。紫外線のみを二酸化チタンへ照射した TiO_2/UV 法に比べ, マイクロ波(2.45 GHz)と紫外線を同時照射することで($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法), 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),8)}。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, 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($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$ 法)を比較実験として行った。マイクロ波照射と温度条件をそろえ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。一般的に, マイクロ波は迅速加熱のための熱源と思われがちであったが, 光触媒におけるマイクロ波の効果は熱源以上の役

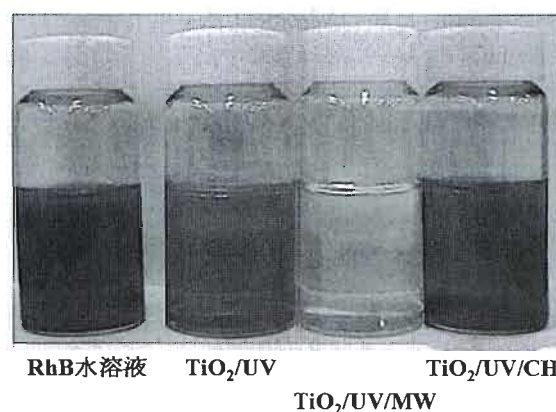


図 1 各分解法によるローダミン B(RhB)水溶液の脱色比較

* Microwave Effect in Titanium Dioxide Photocatalyst

** Satoshi HORIKOSHI

割があることを示唆した。以降、既存の加熱以外の効果をマイクロ波効果と示す。

その後、様々なモデル汚染物質化合物の分解を行い、マイクロ波の照射効果や分解速度に対する特徴を汚染物質の化学構造の面から検討した。興味深いことに、すべての汚染物質においてマイクロ波の照射効果が得られたわけではなく、化合物によっては、単なる熱的效果に留まるものもあり⁹⁾、疑問はさらに深まった。

マイクロ波は二酸化チタンによる光触媒反応へどのような影響を与えているのであろうか？本報では光触媒二酸化チタンにおけるマイクロ波の照射効果の特徴を、光触媒反応・触媒界面反応・酸化活性種・冷却促進効果・二酸化チタンの種類・周波数効果の観点から著者らの研究を中心に解説する。

3 実験方法

著者らが行ってきた実験における代表的な装置を図2aに示す。マイクロ波照射装置はマイクロ波発信器(2.45 GHz)、アイソレーター(反射波を熱に変換する)、パワーモニター(入射波と反射波をモニターする)、スリースタブチューナーで構成されており(図2b)、実験には20~300 W程度のマイクロ波を連続的に照射した。アプリケーションは反応容器に合わせ、シングルモードやマルチモード(図2c参照)を試作した。たとえば、シングルモード型アプリケーションでは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)を接続しており、加えて二酸化チタン光触媒の反応に必要な紫外線は水銀ランプによりライトガイドを通して照射した。また、バッチ(最大圧力1.5 MPa)、還流、循環が行えるポートを蓋につけた。反応容器の先にはショートプランジヤを接続し、最適なマイクロ波照射条件を調整した。

本実験で行った基本的な分解方法を以下にまとめる。

- (i) TiO_2 分散水溶液へマイクロ波と紫外線を同時照射する方法 ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法)
- (ii) TiO_2 分散水溶液へ紫外線のみを照射する方法 (TiO_2/UV 法)
- (iii) マイクロ波のみを水溶液へ照射する方法 (TiO_2/MW 法)
- (iv) TiO_2 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 ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$ 法)

$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$ 法の実験目的として、マイクロ波の加熱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に金属をコーティングし、そこへ電圧を印加することで水溶液の加熱を行った。温度および圧

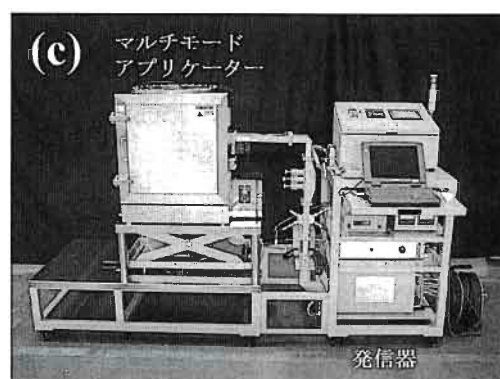
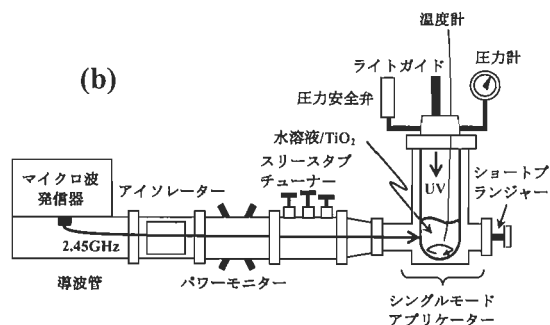
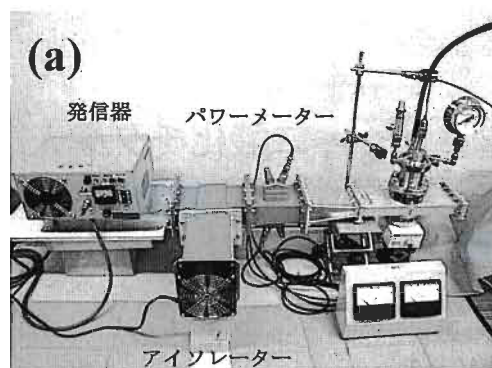


図2 マイクロ波/紫外線同時照射光触媒反応装置
(a) : シングルモードマイクロ波照射装置(スリースタブチューナーを含まない)
(b) : シングルモードマイクロ波照射装置のイラスト図
(c) : マルチモードマイクロ波照射装置

力、光強度は、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法と同じ条件になるように実験を行った。

4.1 マイクロ波照射下における光触媒反応

二酸化チタンによる水処理の効率は、触媒量、光強度、溶存酸素などの条件によって大きく変化する。これらの条件が困難な分解におけるマイクロ波の影響を調べた⁸⁾。図3に各条件を変化させたローダミンB(RhB)の分解に伴う全有機炭素量(TOC)およびUV/Vis吸収スペクトルの変化を示す。

触媒使用量の検討より、二酸化チタンの使用量を半分に減らしてもマイクロ波を照射することで分解が促

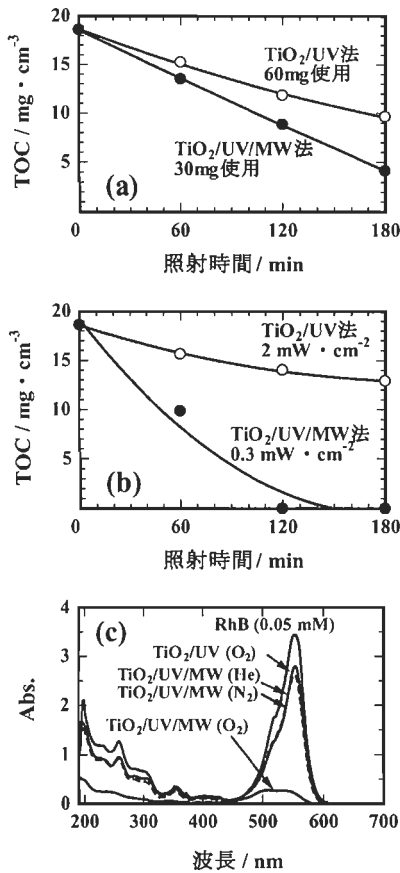


図3 TiO₂/UV法およびTiO₂/UV/MW法を用いたローダミンB(RhB)の分解
(a): 触媒量の検討, (b): 光強度の検討
(c): 溶存酸素量の検討

進することがわかった。一方、 $0.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ に調整したTiO₂/UV/MW法と、 $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ に調整したTiO₂/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著しい分解の向上が見られた。溶存酸素量の検討では、分解促進効果がある酸素ガスで置換をしたTiO₂/UV法と、分解を低下させる窒素やヘリウムガスを置換したTiO₂/UV/MW法の間には大きな差が見られなかった。また、酸素を置換したTiO₂/UV/MW法ではRhBの分解が著しく進行した。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この技術は重要であると考えられる。

マイクロ波の出力に対するRhBの分解効率を検討した。マイクロ波出力を300 Wまたは225 Wに調整し、RhBの分解をTiO₂/UV/MW法で行った。分解効率とマイクロ波出力の間に相関関係が示されたが、水温の上昇率と分解効率の間に相関関係は見られなかった。水溶液の温度上昇率により、マイクロ波効果は左右されないことが示唆された。

4・2 マイクロ波照射下における特異的触媒界面反応

光触媒活性に対するマイクロ波の促進効果は単純な熱的要因からだけではなく、マイクロ波特有の効果を引き起こしていると考えられる。いくつかの触媒反応においても、同様な考察がなされているが、その多くは実験結果に基づく現象論的な議論が多い。その理由として、マイクロ波照射下での化学反応を検出するための“その場観測”が難しい点にある。たとえば、マイクロ波照射下の液体サンプルへ直接センサーを入れることは、放電や電磁波による誤作動の観点からできない。著者らはこの問題を技術的に解決し、市販の分析装置内の試料室へマイクロ波を照射できる装置を試作してきた。光触媒二酸化チタンを用いた水処理の分解速度を決定する重要な因子として、(a)触媒と汚染物質との表面吸着、(b)光触媒粒子の凝集率、(c)バンドギャップや結晶構造、(d)酸化活性種の量が挙げられる。試作装置を用いて、これらの因子に対するマイクロ波効果について紹介する。

(a) 触媒と汚染物質との表面吸着：汚染物質の分解は二酸化チタン界面(表面)で進行することがわかっている。光触媒表面に汚染物質が吸着する要因として、二酸化チタン表面に対する親和的な吸着と静電的な吸着に分けることができる。マイクロ波導波管に接続した接触率計を用いて二酸化チタン表面に対する水の濡れ性を観察した¹⁰⁾。紫外線照射下での二酸化チタンは超親水性を示すことが知られているが、マイクロ波と紫外線を同時に照射すると、触媒表面の親水度は低下した。そこで、フタル酸ジメチルをモデル化合物とし、その分解メカニズムを解明した。TiO₂/UV法では分解初期から様々な分解中間物質が生成したが、TiO₂/UV/MW法ではメチル基の分解が優先的に進行し、初期分解中間物質としてアセチルサリチル酸が主に発生する(図4参照)¹¹⁾。一般的に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疎水的官能基の分解は進行しづらい。しかし、マイクロ波を照射することでこの点が改善された。これは、二酸化チタンの表面物性がマイクロ波によって変化し、難分解な官能基の分解が進行したと考えられる。マイクロ波照射下での優先的なメチル基の分解は、ローダミンB色素分解からも確認されている¹⁰⁾。

二酸化チタンはpH=6~7付近に等電点を示すが、それより低いpHではその表面がプラス(-Ti-OH₂⁺)に、それより高いpHではマイナス(-Ti-O⁻)に帯電する(図5(a))。二酸化チタン表面電荷におけるマイクロ波の影響をゼータ電位測定から検討した¹²⁾。マイクロ波と紫外線を同時照射することで、二酸化チタンの表面電荷は既存のカーブから外れ、若干のプラス

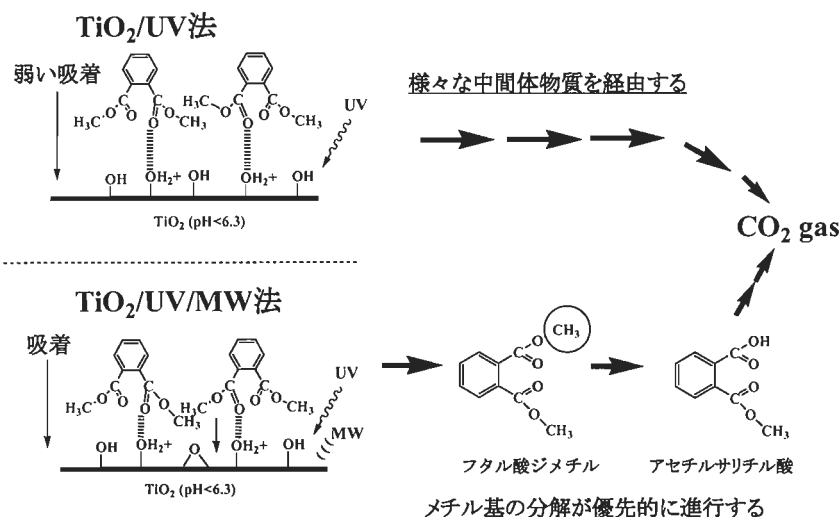


図4 フタル酸ジメチルの分解メカニズムにおけるマイクロ波の影響

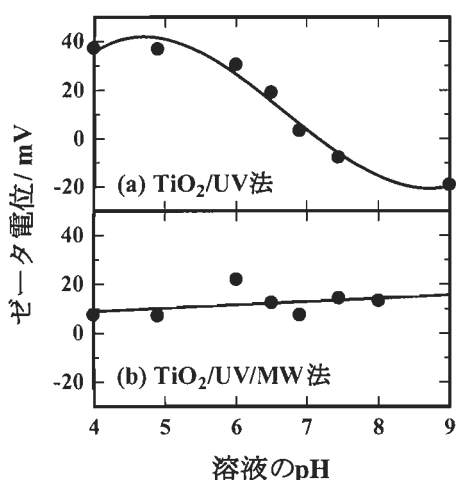


図5 各 pH に調整された水中の二酸化チタン表面電荷
(a) : 紫外線照射
(b) : マイクロ波および紫外線同時照射

を維持した(図 5(b)). このとき, マイクロ波の照射を止めると各 pH に対する既存のゼータ電位値へ戻ることが観測された. この結果から予想されることは, 酸性水溶液中でカチオン系化合物の分解を考えた場合, TiO₂/UV/MW 法を用いることで二酸化チタン表面との静電的な反発は弱まり, その結果として表面電荷に左右されることなく分解は促進される. 弱酸性水溶液中でカチオン系またはアニオン系化合物の分解を行うと, マイクロ波の照射による分解促進効率はカチオン系化合物の方が優位であることが実験からも示されている. カチオン系化合物のマイクロ波による分解効率の向上は, 触媒表面での静電的な反発が抑えられるためであると思われる.

(b) 光触媒粒子の凝集率: 二酸化チタンの一次粒子は 20~30 nm であるが, 水中では数百 nm に凝集が進行するため, 見かけの表面積を低下させる. マイクロ波照射下における二酸化チタン粒子の凝集率変化を反射型動的光散乱測定装置により, その場観察を行った¹²⁾. 初期で 253 nm に凝集した二酸化チタン粒子は, マイクロ波の照射に伴い, 最小で 30 nm まで低下した. しかし, 二酸化チタン粒子の分散は, 外部加熱からも同様な現象が観測された. したがって, この分散はマイクロ波の熱的効果により促進したものと考えられる. 分散性の向上は反応面積を増大させることから分解促進につながったと考えられる.

(c) バンドギャップや結晶構造: マイクロ波の照射による二酸化チタンの光触媒構造の変化を検討するため, バンドギャップや結晶構造を検討した¹³⁾. 積分球にマイクロ波が照射できるユニットを接続し, マイクロ波照射に伴う二酸化チタン粒子のバンドギャップ変化を観察した(図 6a). マイクロ波を連続照射しながら, 拡散反射スペクトルをモニターしたが, スペクトルの変化は観測されなかった(図 6b). また, マイクロ波の照射に伴う結晶系の変化を X 線構造解析により観察した. 水中に分散させた二酸化チタンへマイクロ波を 1 時間照射したが, ホットスポットなどによる局所的な高温場による結晶構造の変化は確認されなかった. これらの結果から, マイクロ波効果は二酸化チタンの化学構造や結晶構造の変化により発生したものではないことが示された.

(d) 酸化活性種の量: 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

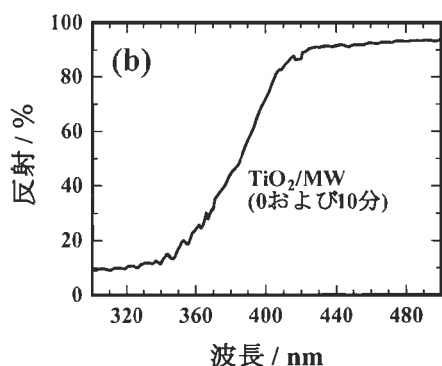
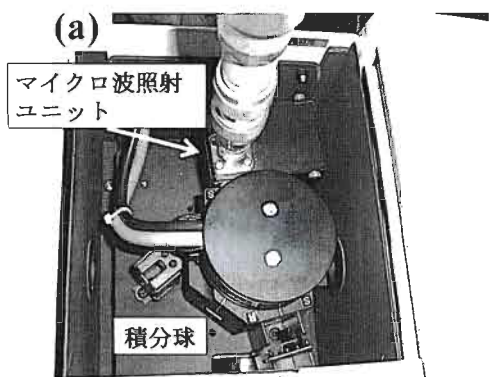


図6 (a) : マイクロ波照射装置を接続した UV/Vis 拡散吸収スペクトル装置
(b) : マイクロ波照射における二酸化チタン(P-25)の UV/Vis 拡散吸収スペクトル

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 $\cdot\text{OH}$ ラジカルが発生する。 $\cdot\text{OH}$ ラジカルは非常に活性が高いことから、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 $\cdot\text{OH}$ 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) を用いて定量した(図7)¹⁴⁾。

サンプルは二酸化チタンを分散させた水へ DMPO スピントラップ剤を加えた後、速やかに測定を開始した。二酸化チタン(P-25, アナターゼ, ルチル)から発生する $\cdot\text{OH}$ ラジカルの生成量の割合を表1に示す。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(純粋なアナターゼ結晶またはルチル結晶)を使用した。P-25の結果より、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの発生量は TiO_2/UV 法に比べ $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法は1.4倍増加した。マイクロ波出力を3Wから16Wに上げると、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの発生量は1.9倍増加した。このときサンプル温度は2°C上昇したことから、あらかじめ18°Cから22°Cに水温を上昇させたサンプルを用いて TiO_2/UV 法による熱的影響を調べた。反応温度を上げても $\cdot\text{OH}$ ラジカルの増加は見られなかったため、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法での $\cdot\text{OH}$ ラジカルの増加

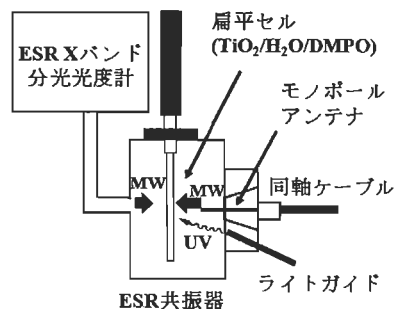


図7 マイクロ波および紫外線同時照射下における ESR 測定装置

表1 各実験条件における二酸化チタン

方法	P-25	アナターゼ	ルチル
TiO_2/MW	5	2.2	1
TiO_2/UV (18°C)	39	22	22
TiO_2/UV (22°C)	36	—	—
$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ (3 W)	52	18	15
$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ (16 W)	74	—	—

(P-25, アナターゼ, ルチル)OH ラジカルの発生量(マイクロ波照射下でのルチルからの $\cdot\text{OH}$ ラジカル発生量を1とする)

は熱には依存していないことが示された。一方、アナターゼおよびルチル結晶の二酸化チタンはマイクロ波を照射しても $\cdot\text{OH}$ ラジカルの発生量は増加しなかった。マイクロ波効果は、すべての二酸化チタンから得られるわけではないことが示された。別の市販二酸化チタン¹³⁾やプラチナを担持した二酸化チタン¹⁵⁾、酸化亜鉛¹⁶⁾などについても $\cdot\text{OH}$ ラジカルの生成量の評価を行った。詳細は文献を参照してほしい。

4・3 マイクロ波光触媒法における冷却促進効果

光触媒二酸化チタンにおけるマイクロ波の効果は単なる熱的效果ではないため、反応系を冷却しながらマイクロ波による加熱を行った(バルク水溶液の加熱を抑制する)。図8aにマイクロ波加熱と冷却が併用できる光触媒反応容器を示す。冷媒としてマイクロ波の吸収のないオイルを冷却チラーで-20°Cに冷やし、反応容器表面から冷却した($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ -Cool法)。 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法では20分間のマイクロ波照射で77°Cに達するが、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ -Cool法では約20°Cに水溶液の温度が保たれた。モデル汚染物質としてビスフェノールA(BPA)の分解を行った。 TiO_2/UV 法に比べ $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法は約2倍の分解効率が示された(図8b)。BPAの分解では、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法と $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$ 法の分解効率に差があまりないことがすでにわかっており¹⁷⁾、BPAに対してはマイクロ波

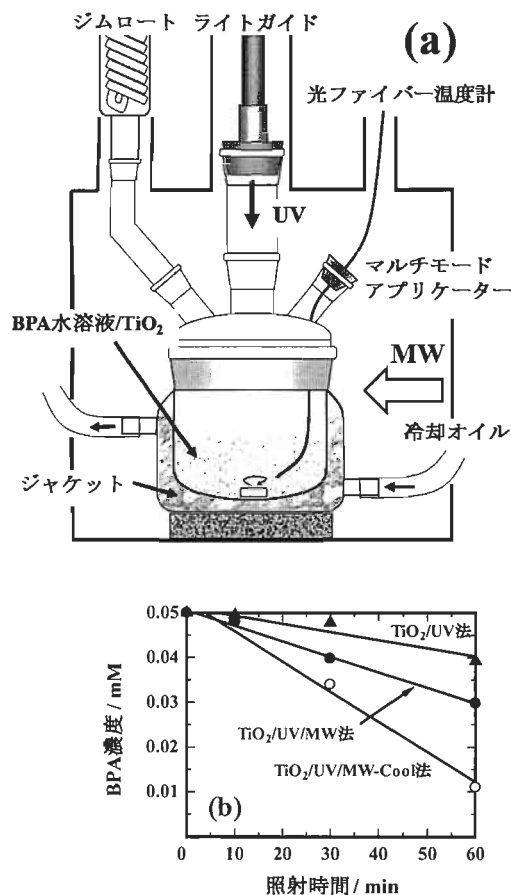


図8 (a) : 冷却ジャケットを有したマイクロ波および紫外線同時照射装置
(b) : TiO_2/UV 法, $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法, $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW-Cool}$ 法を用いたBPAの分解

の熱的要因が分解促進を引き起こしていると思われる。しかし、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW-Cool}$ 法(水溶液は室温に保たれる)によるBPAの分解では、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法に比べ約2倍の分解速度の向上が確認された。BPAの分解において $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法におけるマイクロ波の役割は“熱”であると考えてきたが、むしろマイクロ波照射に伴う熱が分解促進を妨げていることが明らかとなった¹⁸⁾。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^{19),20)}。著者らの経験から、おそらく冷却によって発現するマイクロ波効果はラジカル反応に効果があると考えられる。

4・4 二酸化チタンの種類におけるマイクロ波効果¹³⁾

現在、二酸化チタンは様々な種類が市販されているが、どの二酸化チタンが光触媒として最適なのかは未だ議論が尽きない。それは、光触媒としての活性を決定する因子が断定できない点にある。その中でもデグサ社P-25二酸化チタンは総合的に優れた光触媒であ

表2 各二酸化チタンを用いたUV法, UV/MW法, UV/CH法による4-クロロフェノール(4-CP)の分解速度

二酸化チタン	TiO_2/UV 法 (10^{-4} mM/min)	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法 (10^{-4} mM/min)	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$ 法 (10^{-4} mM/min)
P-25	1.0	2.5	1.7
Anatase	1.5	1.7	1.8
Rutile	~0.02	0.05	0.17
MAR	1.1	1.3	1.25
UV-100	0.6	1.37	1.54

り、著者らの研究でも常に使用してきた。二酸化チタンの種類に対するマイクロ波の影響を検討するため、4-クロロフェノール(4-CP)の分解速度から、各々の特徴をまとめた(表2)。P-25を用いた分解において、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法は TiO_2/UV 法より2.5倍、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$ 法より1.7倍の分解促進が認められた。一方、純粋なアナターゼ結晶の二酸化チタンやUV-100(アナターゼ結晶)において、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法は TiO_2/UV 法より分解促進が認められたが、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$ 法とは同程度の分解効率であった。これらの二酸化チタンに対するマイクロ波の照射効果は単なる熱的効果であることが示された。分解がほとんど進行しないルチル結晶の二酸化チタンでは、マイクロ波を照射しても分解に著しい増加は進行しなかった。P-25の結晶系はアナターゼおよびルチルが約8:2の割合で存在しているため、アナターゼおよびルチルを8:2の割合で混合した二酸化チタン(MAR)についても検討した。 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法と $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$ 法の間に大きな差は示されず、アナターゼによる分解の特徴と同様な傾向であった。異なった結晶系を単に混合しても、P-25のようなマイクロ波による促進効果は発生しないことが示された。また、二酸化チタンの一次粒子径や比表面積の観点からマイクロ波効果の検討も行ったが、分解効率との相関関係は認められなかった。著者らは様々な種類のラネーニッケル触媒または漆原ニッケル触媒を用いて、マイクロ波効果を検討したが、やはり一部の触媒だけしかマイクロ波効果は示されず²¹⁾、また、表面積、粒径、組成に対するマイクロ波の影響には規則性がなかった。分散系触媒反応におけるマイクロ波効果は、別の要因がマイクロ波効果を引き出していると考えられる。

マイクロ波加熱による二酸化チタン(粉末)の温度変化を図9に示す。ルチルはアナターゼに比べマイクロ波加熱の効率が低い。一方、アナターゼとルチルの混合結晶を有するP-25は、純粋なルチル結晶より著しい温度増加が観測された。しかし、P-25と同じ結晶

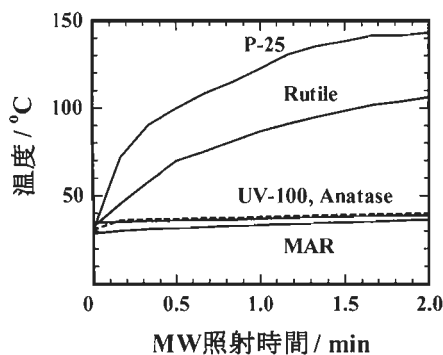


図9 マイクロ波加熱による様々な二酸化チタン粒子の温度変化

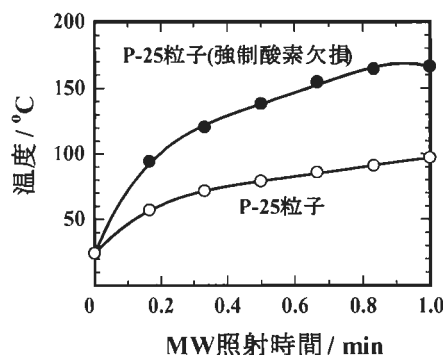


図10 強制的に酸素欠損を進行させた二酸化チタン粒子の温度変化(比較として欠陥を強制的に進行させていない二酸化チタン粒子も示す)

組成に混ぜた MAR の温度上昇はほとんど進行せず、純粋なアナターゼと同様な結果となった。これらの二酸化チタンに対する誘電損失を調べたところ、P-25 はアナターゼに対して高い値が示されたが、一方でルチルより低いことも示された。誘電損失はマイクロ波加熱(誘電加熱)を決定する因子であることから、温度測定の実験結果と矛盾する。この矛盾は誘導加熱などの他の要因が関係していると考えられる。

水素還元により強制的な酸素欠損を有した二酸化チタン(P-25)を用いて、マイクロ波加熱による温度変化を示す(図10参照)。無還元二酸化チタン(P-25)粒子に対して酸素欠損を有する二酸化チタン(P-25)粒子は、約1分間の照射で1.3倍の向上が認められた。

以上の結果をまとめると、二酸化チタンにおけるマイクロ波効果は、結晶系、形状、表面物性で決定されるわけではなく、触媒における電子物性が関与していることが予想できる。電子物性は触媒活性とも密接に関連しており、マイクロ波効果—電子物性—触媒活性の間には密接な繋がりがあると予想できる。

4・5 光触媒反応におけるマイクロ波周波数効果 情報伝達以外に工業的用途で使用できる周波数

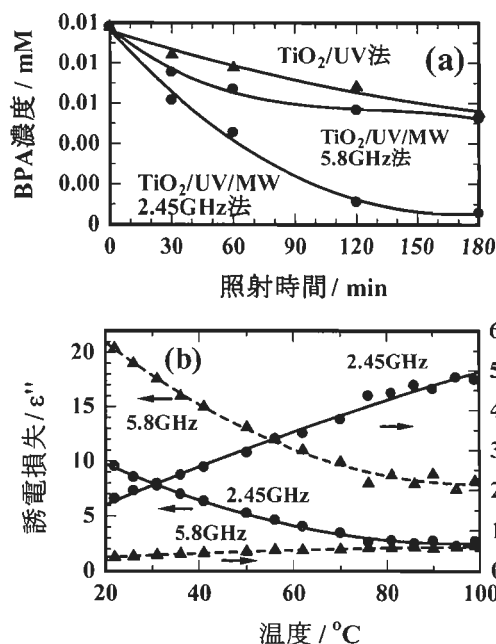


図11 (a) : 2.45 GHz および 5.8 GHz マイクロ波を用いたビスフェノール A (BPA) の $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法による分解
(b) : 水の温度変化における誘電損失および浸透深さ

(ISM: Industrial Science Medical) は電波法により定められており、日本におけるマイクロ波領域での使用は、 $2.45 \pm 0.25 \text{ GHz}$, $5.80 \pm 0.25 \text{ GHz}$, $24.125 \pm 0.125 \text{ GHz}$ になる。化学工業においてこれらの周波数を使用することは可能であるが、マイクロ波化学反応の中心は 2.45 GHz であり、周波数特性の研究はほとんど報告されていない。著者らは 5.8 GHz マイクロ波照射化学反応装置を試作し、モデル有機合成からマイクロ波の周波数効果を検討してきた²²⁾。既存の 2.45 GHz マイクロ波との比較から、無極性分子に対する加熱効率において顕著に周波数効果が見られた。これらの周波数特性は浸透深さが深く関係しており、これらを意識することで周波数効果を発揮した化学反応を進行させることができることを示唆した²³⁾。

一方、二酸化チタン光触媒の反応系についてもマイクロ波効果における周波数特性を検討した²⁴⁾。実験には 2.45 GHz および 5.8 GHz マイクロ波をシングルモードで照射した。モデル化合物として 4-CP, BPA, メチレンブルー(MB)色素の水溶液を用いた。5.8 GHz のマイクロ波を用いることで、2.45 GHz より迅速に水溶液の加熱が進行することから、熱的影響を取り除くため、同様の温度上昇率になるように、両者のマイクロ波出力を調整した。図11に 2.45 GHz および 5.8 GHz マイクロ波周波数を用いた $\text{TiO}_2/\text{UV}/$

MW 法および TiO₂/UV 法による BPA の分解を示す。

3 時間の照射時間において、マイクロ波周波数 2.45 GHz による TiO₂/UV/MW 法は 5.8 GHz の 2 倍以上の分解の促進が示された。TiO₂/UV/MW-5.8 GHz 法による分解の傾向として、分解途中(60 分付近)から、その効率が低下する傾向にある。5.8 GHz のマイクロ波を照射することで、分解が途中から減衰する傾向は、他のモデル化合物の分解からも見られた。この実験系では、水溶液の温度が 30 分で 100°C 以上に達する。温度上昇に対する水の誘電損失および浸透深さを測定したところ、沸騰した水に対する 2.45 GHz の浸透深さは、室温の水に対して 2.7 倍増加するが、5.8 GHz では 1.7 倍であった。この実験で用いた反応容器の内径は 3.7 cm であることから、5.8 GHz では容器内面付近の加熱が進行し、いわゆる TiO₂/UV/CH 法に近い温度分布になることが予想できる。

二酸化チタン粒子の温度変化を 2.45 GHz および 5.8 GHz マイクロ波照射により比較した。2.45 GHz では 4 分間の照射において 74.9°C であったが、5.8 GHz では 181°C に温度が上昇した。電界密度の高い 5.8 GHz マイクロ波は水溶液全体の温度が同じであっても、二酸化チタンを急速加熱し、そのため触媒活性が抑制されたと考えられる。このような傾向は、酸化亜鉛を用いた実験でも同様に観測されており、光触媒内部の励起電子の再結合効率に関係していると予想される。

5 最後 に

マイクロ波を光触媒二酸化チタンへ照射するアイデアから約 10 年が経過した。当初は水質汚染物質の分解速度を向上させる目的で行ってきたが、マイクロ波の影響が単なる迅速加熱だけではないことから、様々なアプローチで、マイクロ波の特有の効果を解明することにチャレンジしてきた。しかし、疑問はさらに深まるばかりである。今後は半導体としての光触媒に対するマイクロ波効果を電子レベルで検討する必要がある。それにより、新しい“熱”という概念のもとに、マイクロ波触媒の存在が明らかになるかもしれない。

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。

文 献

1) 徳丸克己, 光化学, **36**, 153-162 (2005).

- 2) A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1148-1150 (1971).
- 3) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37-38 (1972).
- 4) “Photocatalysis: Fundamentals and Applications”, Ed by N. Serpone, E. Pelizzetti, Wiley, New York (1989).
- 5) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69-96 (1995).
- 6) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature*, **388**, 431-432 (1997).
- 7) S. Horikoshi, N. Serpone, H. Hidaka, “Proc. 7th Intern. Conf. on TiO₂ Photocatalytic Purification Treatment of Water and Air”, London, Ontario, Canada (2000) p. 102-103.
- 8) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1357-1366 (2002).
- 9) 堀越 智, ケミカルエンジニアリング, **54**, 255-265 (2009).
- 10) S. Horikoshi, A. Saitou, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5813-5822 (2003).
- 11) S. Horikoshi, F. Houjo, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2198-2208 (2004).
- 12) S. Horikoshi, M. Kajitani, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem., Terenin special issue*, **196**, 159-164 (2008).
- 13) S. Horikoshi, F. Sakai, M. Kajitani, M. Abe, A. V. Emeline, N. Serpone, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 5649-5657 (2009).
- 14) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone, *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 475-480 (2003).
- 15) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **177**, 129-143 (2006).
- 16) S. Horikoshi, A. Matsubara, S. Takayama, M. Sato, F. Sakai, M. Kajitani, M. Abe, N. Serpone, *Appl. Catal. B*, submitted (2009).
- 17) S. Horikoshi, A. Tokunaga, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **162**, 33-40 (2004).
- 18) S. Horikoshi, M. Kajitani, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **188**, 1-4 (2007).
- 19) S. Horikoshi, N. Ohmori, M. Kajitani, N.

- Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **189**, 374–379 (2007).
- 20) S. Horikoshi, J. Tsuzuki, M. Kajitani, M. Abe, N. Serpone, *New J. Chem.*, **32**, 2257–2262 (2008).
- 21) S. Horikoshi, J. Tsuzuki, M. Kajitani, N. Serpone, *Chem. Comm.*, 4501–4503 (2008).
- 22) S. Horikoshi, S. Iida, M. Kajitani, S. Sato, N. Serpone, *Org. Process. Res. Dev.* **12**, 257–263 (2008).
- 23) S. Horikoshi, T. Hamamura, M. Kajitani, M. Yoshizawa-Fujita, N. Serpone, *Org. Process. Res. Dev.* **12**, 1089–1093 (2008).
- 24) S. Horikoshi, F. Sakai, M. Kajitani, M. Abe, N. Serpone, *Chem. Phys. Lett.*, **470**, 304–307 (2009).

筆者紹介

堀越 智 東京理科大学総合研究機構講師 理学博士
2006年 上智大学工学部化学科助教, 2008年 東京理科大学総合研究機構講師, 現在に至る.

連絡先 〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641(勤務先)

(2009. 3. 2 受付)

(2009. 3. 31 受理)

マイクロ波焼成炉とその応用*

尾関 文仁・宇佐美隆夫

1 はじめに

マイクロ波加熱は、食品加工分野において乾燥や加熱工程に古くから利用され、家庭用電子レンジの技術としてもよく知られている。その特徴はマイクロ波電力を被加熱物に吸収させて自己発熱させるもので、ガス燃焼や抵抗発熱体などを用いた熱伝導だけによる外部加熱に比べて効率がが高く、短時間で被加熱物全体を加熱できるなどの利点をもっている。この特徴を利用して、現在では陶磁器、ゴム加硫、木材乾燥といった広い分野で工業的に利用されている。セラミックス分野におけるマイクロ波加熱の研究は、1970年代後半から米国を中心に焼成や接合への応用から始まり¹⁾、現在ではマイクロ波焼成技術の工業化が進められている。マイクロ波加熱の工業利用においては、一般的に高い生産能力が必要とされるため複数個の製品を安定かつ均一に加熱できることが望まれるが、セラミックスの焼成などに用いられるマイクロ波焼成炉においては、比較的高い温度域まで加熱する必要があるため、自己発熱している被焼成物と焼成道具や雰囲気との間に温度差が生じやすく、工業化が難しいとされてきた。

近年、電子レンジに近い形式で焼成炉内温度の均一化を可能とする等温熱障壁の概念が提唱され²⁾、マイクロ波を利用したセラミックス焼成技術が急速に発展した。等温熱障壁を含む焼成炉用炉材は耐火物から構成されており、その性能が焼成効果や加熱効率に大きな影響を与えることがわかっている。そのため、マイクロ波焼成に適した耐火物の開発が進められ、それらを利用したマイクロ波焼成炉の実用化が進んでいる。また、マイクロ波焼成炉用耐火物をはじめとする焼成技術は、従来の熱処理や乾燥といった焼成炉以外の加熱装置にも応用が進んでいる。

本稿では、マイクロ波加熱技術を利用した焼成炉、およびマイクロ波焼成技術を応用した各種加熱技術について紹介する。

2 マイクロ波加熱とは

マイクロ波は波長が1 mm から1 m の帯域にある電磁波の総称で、300 MHz から300 GHz の周波数をもつ。家庭用電子レンジで用いられているマイクロ波の周波数は2.45 GHz で、波長は約12.2 cm である。周波数2.45 GHz のマイクロ波を発生するマグネトロンが世界的に最も普及しており、工業加熱用途としても一般的に用いられている。マイクロ波は空間を自由に伝播するが、金属などの導電体には反射し、誘電体には吸収される。マイクロ波が誘電体などの物質に作用したとき、物質の双極子あるいは荷電粒子との相互作用によってエネルギー損失が起こることにより、その物質が自己発熱を起こす。物質にマイクロ波を照射したときの単位体積あたりのエネルギー損失 P は以下の式により算出される。

$$P = \frac{1}{2} \sigma |E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon_r'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu_r'' |H|^2 \quad (1)$$

P : 単位体積あたりのエネルギー損失

σ : 電気伝導度

$|E|$: 電界強度

f : 周波数

ϵ_0 : 真空中の誘電率

ϵ_r'' : 物質の誘電損失

μ_0 : 真空中の透磁率

μ_r'' : 物質の磁気損失

$|H|$: 磁界強度

電界や磁界の強度が一定であれば、物質の電気伝導度(σ)、誘電損失(ϵ_r'')、そして磁気損失(μ_r'')が大きいほど、またマイクロ波の周波数が大きいほどエネルギー損失は大きくなり、結果的に物質の温度が上昇する。図1に電界および磁界中における物質の発熱挙動の例を示す³⁾。ZnO は電界中においてよく発熱するが、導電性を示すことから、誘電損失だけでなく電気伝導度も発熱に寄与していると考えられる。Fe は金属であることから、磁界効果により発熱する。また、磁性体である Fe_3O_4 は磁界でも電界でも発熱する⁴⁾。

* Microwave Firing Kilns and Its Application

** Fumihito OZEKI and Takao USAMI