

マイクロ波および紫外線照射下における光触媒を用いた迅速的水処理技術の開発

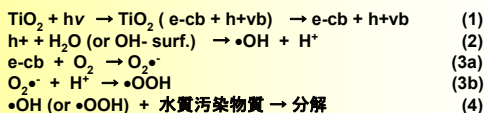
坂間弘（理工学部 機能創造理工学科）、堀越智、梶谷正次、増山芳郎（同 物質生命理工学科）

In this study, it was shown that the degradation of organic pollutants can be achieved by combining microwave radiation with a photocatalytic technique using TiO_2 particles and ultraviolet (UV) illumination. The coupled microwave (MW)-UV irradiation on TiO_2 particles led to an enhancement of the decomposition of organic pollutants relative to the conventional photocatalytic method alone. The possibility of a thermal effect by MW irradiation was ruled out.

背景

工業目的で作られた化学物質は約87,000種類あるといわれるが、生活関連化合物として身近に使われている化学物質は約15,000種類である。中でも利用した後に水質汚染物質になるものが多く、生分解処理の困難な物質や、動植物に深刻な影響を与えているものも多い。そのため、**高度酸化技術(AOP: Advanced Oxidation Process)**の開発が世界中で行われている。AOPの代表的な技術として、二酸化チタン(TiO_2)法、超臨界水酸化法、 γ 線照射法、電子ビーム法、プラズマ法、オゾン/紫外線酸化法、オゾン/過酸化水素酸化法、紫外線/過酸化水素酸化法、オゾン/紫外線/過酸化水素酸化法、超音波照射法などが掲げられる。中でも、**光触媒 TiO_2** を利用した環境浄化は新しい技術として注目されている。

光触媒 TiO_2 による水処理には、“水・酸素・紫外線”が必要であり、いずれも自然界にある物質やエネルギーである。光触媒としてよく利用される**アナターゼ型 TiO_2** は、3.2 eVのバンドギャップを有するn型半導体である。したがって、387 nm以下の紫外線を吸収することにより電荷分離が起こり、価電子帯に正孔(h^+)、伝導帯に電子(e^-)を生成する(反応1)。正孔は粒子表面に結合している水酸基または解離吸着した水(H_2O)より電子を捕獲して、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルを生成する(反応2)。同時に、溶存酸素が伝導帯より電子を受け取って $\cdot\text{O}_2^-$ ラジカルとなり、プロトン(H^+)と反応して $\cdot\text{OOH}$ ラジカルを生成する(反応3)。これら $\cdot\text{OH}$ や $\cdot\text{OOH}$ の活性酸素ラジカルが TiO_2 表面付近に存在する有機汚染物質を攻撃し、最終的には CO_2 ガスなどへ無害化される(反応4)。



光触媒 TiO_2 は高度酸化プロセス(AOP)の一手段として1980年代より世界中で研究が行われてきた。中でも、二酸化チタンは安定な化合物であることから様々な汚染物質の分解が行われており、空気清浄や防汚などにすでに広く実用化されている。一方、水質浄化についても総説が多数報告されており、洗剤や農薬、シアン化合物、メッキ廃液、高分子、色素などの水質汚染物質の光分解についての基礎研究例が非常に多く報告されている。

しかし、これらの基礎データを利用した実用化レベルでの、利用例は少ない。その理由として、幾つかの問題点が指摘されているが、**最も大きな問題点として、既存の処理法に比べ汚染物質の分解速度に問題があることが挙げられる。**

目的

申請者らは、電子レンジなどに利用されているマイクロ波(2.45GHz)と紫外線を二酸化チタンへ同時に照射することで($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法)、光触媒の問題点である水処理時間を著しく短縮させることができるを見出した。初期の実験として、ローダミンB(RhB)色素水溶液の分解実験を図1に示す。 **TiO_2/UV 法(図中左から3番目)に比べ $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法(図中右から3番目)は著しくRhBの分解効率が促進されることが示された。**

しかし、その詳細は不明であった。本研究の目的は、**マイクロ波と紫外線を二酸化チタンへ同時に照射することで分解効率が上がる理由、及び、その中で特にマイクロ波の効果を解明することである。**

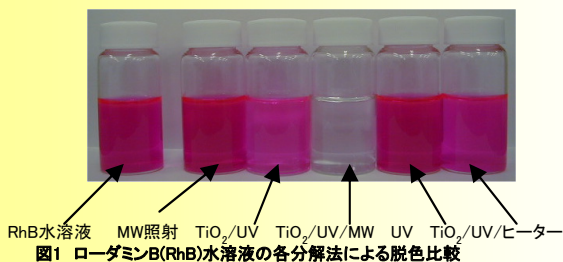


図1 ローダミンB(RhB)水溶液の各分解法による脱色比較

マイクロ波

マイクロ波は波長が1mから1cm(周波数が300MHzから30GHz)までの電磁波の総称であり、通信、食品加熱、乾燥の分野で幅広く利用されている。マイクロ波加熱の特徴は誘電損失率が高い物質ほど効率的に加熱されることから、材料合成の分野で新しい熱源として期待されている。中でも有機化学の分野では1986年に電子レンジを利用した有機合成の研究が報告されて以来、非常に多くの基礎研究が報告され、既存の数十倍数百倍の迅速合成が進むことから、消費エネルギーの低減に伴う CO_2 の削減に貢献できる技術として有望視されている。ここ数年では、無溶媒や無触媒、冷却下でのマイクロ波合成など、マイクロ波独自の特殊効果についても研究が進んでいる。

まとめ

マイクロ波と紫外線を光触媒へ同時照射することで、光触媒活性が向上することが定量的に示された。それは熱的効果ではなく、 $\cdot\text{OH}$ ラジカル発生量の増加に起因していることがわかった。**今後、新しい処理技術法として注目を浴びることは明確である。**

結果と考察

(1) マイクロ波と紫外線を同時に照射ができる光触媒分解装置の試作

マイクロ波発生源は産業用2.45GHzマグネトロン(マイクロ波発信器)を用い、導波管を通してシングルモードサンプラーへ直接照射した。導波管にはアイソレータ(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40Wを連続照射した(図2)。

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($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法)に加え、以下の比較実験も行った。

- (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 (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、マイクロ波の熱的効果を検討する点にある。バ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、そこに電圧を印加することで水溶液の加熱を行った。 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 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、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法と $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$ 法における温度の因子は同じ条件である。すべての実験において、マイクロ波だけを水溶液に照射する分解も行ったが、この条件では分解は進行しなかった。

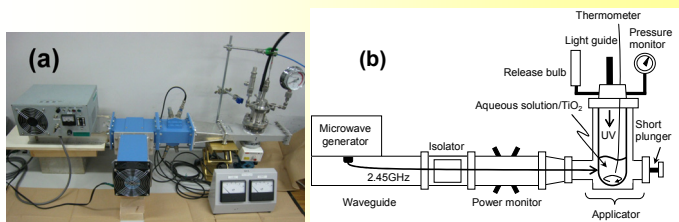


図2 マイクロ波および紫外線同時照射装置 (a)装置写真、(b)概略図

(2) 内分泌かく乱物質や農薬などの水質汚染物質の分解

代表的な汚染物質の分解を行った。ただし光触媒としては、デグサ社のP-25を用いた。モデル汚染物質として、4-クロロフェノール(4-CP)や2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)を使用した。これらの化合物は代表的な塩素系汚染物質であり、特に4-CPはダイオキシンのモデル化合物、2,4-Dはベトナム戦争時に使われた枯葉剤の一種として知られている。

各分解法を用いた4-CPの分解による濃度変化を図3に示す。120分間の分解に対する分解効率は、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$ 法は55%、 TiO_2/UV 法は65%、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法は90%の分解が観測された。**光触媒反応へマイクロ波を照射することで著しい分解効率の向上が見られた。**その促進効果は、通常のヒーター加熱では得ることができないことから、この方式でなくては得られない結果であることが示された。また、ヒーター加熱を行うと光触媒の活性が低下することから分解が低下するが、同じ温度条件下でのマイクロ波照射では分解が促進する結果となった。**これらの分解の促進効果は熱的効果ではないことが示された。**

各分解法を用いた2,4-Dの分解による濃度変化を図4に示す。初期の分解ではマイクロ波の照射効果はあまり見られないが、分解時間15分後からその効果は明確になる。分解時間に対して TiO_2/UV 法では分解が停滞するが、マイクロ波を照射することで、その分解速度に停滞は見られない。マイクロ波で見られた分解の持続はヒーター加熱からも見られた。しかし、ヒーター加熱では初期の分解が進まないため、その結果分解に差が生じた。**この化合物に対するマイクロ波の照射効果は、初期分解の促進と、分解速度の低下抑制につながる。**

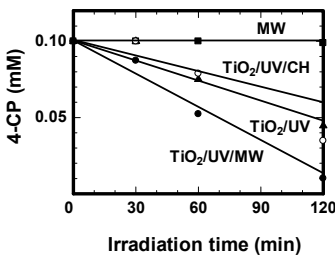


図3 各分解法を用いた4-CPの分解

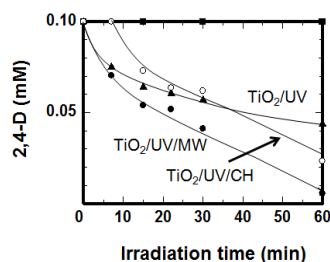


図4 各分解法を用いた2,4-Dの分解

(3) $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法による分解効率向上の起源

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($e\text{-CB}$)と正孔($h\text{vb}$)を生成する。その後、電子は TiO_2 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 $\cdot\text{OH}$ 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。

その結果、光触媒としてP-25を用いた場合、 $\cdot\text{OH}$ 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、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法における $\cdot\text{OH}$ ラジカルの増加は熱には依存していないことが示された。**即ち、マイクロ波照射による非熱的効果により $\cdot\text{OH}$ ラジカル発生量が増加することが、分解効率の向上につながっていることがわかった。**一方、このマイクロ波効果は、すべての二酸化チタンから得られるわけではないことも示された。