

識別番号 P 1 5 2008 年度完了学内共同研究
研究課題 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
研究代表者 坂間弘（機能創造理工学科）
共同研究者 梶谷正次、増山芳郎、堀越智（物質生命理工学科）
Summary 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-UV irradiation inside the reactor led to an enhancement of the decomposition of organic pollutants relative to the conventional photocatalytic method alone. The possibility of a thermal effect by microwave radiation was ruled out.

1. 目的、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。その中でも、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 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。

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ことを見出した。 TiO_2/UV 法に比べ $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法は著しく RhB の分解効率が促進されることが示された。このとき、マイクロ波の照射に伴い水温が上昇するため、ヒーターを用いてこれと同じように RhB 水溶液を加熱しながら光触媒反応を進めたが($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{ヒーター}$ 法; 右端)、分解効率は促進されなかった。したがって、この分解促進は熱由来ではなくマイクロ波由来であることが予想できる。光触媒 TiO_2 の分解反応の問題点を改善できただけでなく、それが単なる熱ではない現象を明確にした。

2. 研究結果、考察

研究課題 1: マイクロ波および紫外線を同時に照射ができる光触媒分解装置の試作を行う。

マイクロ波を照射できる安価で簡便な装置として電子レンジが挙げられる。しかし、電子レンジでは、実験における安全面や、一定の割合でマイクロ波が照射できないことから

再現性が取れず、実験には不向きである。そこで、この実験に適した装置を試作した。

マイクロ波発生源は産業用 2.45GHz マグネトロンを用い、導波管を通してシングルモードサンプルへ直接照射した。導波管にはアイソレーター、パワーモニター、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 60W を連続照射した。マイクロ波の照射方式にはシングルモードとマルチモードアプリケーターがあり、電子レンジと同じ原理であるマルチモードアプリケーターではマイクロ波照射効率およびマイクロ波照射エネルギーに対する分解効率が算出できないことから、本実験ではシングルモードアプリケーターを利用した。

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($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 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、マイクロ波の熱的效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。 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 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ていたが、この条件では分解は進行しなかった。

本装置の性能評価をマイクロ波照射効率の観点から検討した。25W～150W の入射出力に対して、その反射波は 5%～30%であった。特にマイクロ波の出力を強くすることで、反射波が大きくなる傾向であった。これは、水に対してマイクロ波照射が飽和に達しているためである。マイクロ波出力 1W に対する水の温度上昇率を計算したところ、マイクロ波出力 40W が最適であることが分かった。マイクロ波加熱による水の加熱では、容器中心の水に比べ容器付近の水の温度は低い(内部加熱)。したがって、マイクロ波加熱と容器表面からの放熱のバランスが重要である。マイクロ波出力の決定には、この要因も含めた。

研究課題 2：最適な光触媒を決定する。

試作した装置を用いて内分泌かく乱物質の疑いがあるビスフェノール A(BPA)の分解を行った。マイクロ波だけを照射した方法(MW 法)では BPA の分解は進行しないことから、TOC の低下も観測されなかった。紫外線のみを照射した分解法(TiO_2/UV 法)は 90 分間の光照射で 60%以上の分解が進行した。 TiO_2/UV 法にマイクロ波を照射した $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法では、90 分間の紫外線とマイクロ波同時照射により、90%以上の分解が進行した。マイクロ波を照射することで、BPA の分解速度は 1.5 倍促進した。

各光触媒を用いた、マイクロ波の照射効果を検討した。二酸化チタンの種類に対するマイクロ波の影響を、各触媒を用いたマイクロ波の照射の有無による分解速度の差から比較した。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 TiO_2 や $\text{TiO}_2\text{-UV100}$ (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效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 TiO_2 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。申請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なかった。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い。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。

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 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 $\bullet\text{OH}$ ラジカルが発生する。 $\bullet\text{OH}$ 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 $\bullet\text{OH}$ 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。

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。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、 $\bullet\text{OH}$ 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、 $\bullet\text{OH}$ 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℃上昇したことから、あらかじめ 18℃から 22℃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。反応温度を上げてても $\bullet\text{OH}$ 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 $\bullet\text{OH}$ 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。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 $\bullet\text{OH}$ 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やプラチナを担持した二酸化チタン、酸化亜鉛などについても $\bullet\text{OH}$ ラジカルの生成量の評価を行った。それらの総合的な結果からも、マイクロ波光触媒法は $\text{TiO}_2(\text{P-25})$ が最適であることが示された。

研究課題 3：内分泌かく乱物質や農薬などの水質汚染物質の分解を行う。

マイクロ波照射出力や触媒が決定されたため、これらの条件で汚染物質の分解を行った。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。

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。このときの反応速度定数は、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$ 法 ($k \sim 0.01 \text{ min}^{-1}$) $\approx$ TiO_2/UV 法 ($k \sim 0.01 \text{ min}^{-1}$) $<$ $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法 ($k \sim 0.02 \text{ min}^{-1}$)であった。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、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效果ではないことが予想された。

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。

3. まとめ

マイクロ波を光触媒へ照射することで、単なる熱反応からは得ることのできない触媒活性にくわえ、分解速度や効率、二次汚染の観点からマイクロ波が有効であることが示された。これらからの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。