マイクロ波および紫外線同時照射下での光触媒による 色素の高速処理技術

堀越 智*・日高久夫*

1. 始めに

工業および商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、その内、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。これらの化学物質は、使用後に水質汚染物質になるものも多く、生分解処理の困難な化学物質や、動植物の生態系に深刻な影響を与えている化合物もある。AOT は 80 年代初頭より、欧米を中心に広く世界中で行われてきた技術である。AOT とは高度酸化技術 (Advanced Oxidation Technologies) の略称であり、光触媒法・生分解法・紫外線酸化法 (UV/H₂O₂, 真空紫外, 光フェントン)・非熱的プラズマ法・化学的酸化法 (オゾン, 過酸化水素, フェントン反応, 過マンガン酸塩など)・触媒焼却を含む熱酸化法・紫外線殺菌法・化学殺菌法・電気放電酸化法・電気化学的酸化法・ガンマ線照射法および電子ビーム法などの方法がある。AOT の有効な手段として、光触媒である二酸化チタン (TiO₂) を用いた有機汚染物質の光分解による研究が盛んに行われており、多くの総説が報告されている¹⁻⁷⁾。

TiO₂ を用いた気相系での分解反応は広く実用化されているが、水系での有機汚染物質の光分解は一長一短であり、応用されている例は少ない。大規模な化学工学プラントとして、ヨーロッパ共同体 (EU) の研究機関であるアルメリア (スペイン) の農薬処理プラントや、ブラジルで行われているクラリファイヤー式の装置以外に報告は少ない。大型化されない理由として、(a) 気相反応系と比較し、分解対象の有機汚染物質の濃度が高い・(b) 親水および疎水性物質が混在した系が多く、TiO₂ 表面との吸脱着が安定化しない・(c) 水質汚染物質は分子構造や分子量サイズが大きく異なり、全ての条件に対して万能な光触媒分解技術の確立は難しい・(d) 汚染水の多くは濁っており光の透過率が低い・(e) 汚染水処理後の光触媒微粒子をろ過する操作が必要がある・(f) 固定化光触媒では比表面積が低くなり、また高い光触媒能や保持率が望めない、などの多くの問題点が挙げられる。

これらの問題を解消するため、筆者らは、光触媒による分解に新しい技術を併用し、対象となる有機汚染物質が、より短時間で

効率良く分解処理ができるように研究を進めてきた。たとえば、超臨界水やソルボサーマル中で光触媒を用いて有機汚染物質の処理を行うことにより、殺虫剤であるアトラジンなどの酸化分解ができない物質でも処理が可能となった⁸⁾。

カチオン系の汚染物質を酸性水溶液中で、TiO₂ による光分解を行うと、TiO₂ 表面は水中のプロトンによりプラスの電荷 (Ti-OH₂⁺) を有するため、TiO₂ 表面とカチオン系物質の電気的な反発が生じ分解効率がいちじるしく低下する。また、TiO₂ は水中で光分解を進行させると、水の光酸化から生成するプロトンにより、溶液自体が酸性側へシフトする傾向にあるため、カチオン系物質の TiO₂ による処理には不向きである。

マイクロ波は波長 1 m 以下の電磁波の総称で、家庭用電子レンジなどをはじめ、工業用加熱や乾燥装置、通信技術 (無線 LAN など) として使用される以外に、化学への利用も応用され始めている。化学反応系にマイクロ波を照射することにより、通常反応 (加熱など) と比較して、反応速度が数段促進される。マイクロ波と光触媒などのナノ粒子間の相互作用として、熱的効果以外

〔氏名〕 ほりこし さとし
〔現職〕 明星大学地球環境保全センター (文部科学省フロンティア推進事業) 特別研究員
〔趣味〕 ゴルフ・スキー・ドライブ
〔経歴〕 1999 年 明星大学大学院・理工学研究科化学専攻博士課程修了。同年から、明星大学地球環境保全センター (文部科学省フロンティア推進事業) 特別研究員
2002 年 都立科技大・非常勤講師

〔氏名〕 ひだか ひさお
〔現職〕 明星大学理工学部化学科主任教授・大学院理工学専攻科教授
〔趣味〕 テニス・ジョギング・読書
〔経歴〕 1966 年 東京理科大学大学院理学専攻科卒業
1975 年 明星大学理工学部助教授
1981 年 明星大学理工学部教授および大学院教授
1983-85 年 スイス・ローザンヌ連邦工科大学 (EPFL) 客員教授
1997 年 東工大・非常勤講師
1997 年 国立公衆衛生院・客員研究員
1997 年 地球環境保全センター代表者
1997 年 中国科学院・感光化学研究所・客員教授

平成 10.7.10 受理

Enhanced Remediation of Dyes Under Simultaneous Illumination of UV and Microwave in Aqueous TiO₂ Dispersions
Satoshi HORIKOSHI and Hisao HIDAKA

* 明星大学地球環境保全センター

東京都日野市程久保 2-1-1 (〒191-8506)

の反応が予想され、これらの新規な反応に大変興味がある。われわれは、これまでこれらの新技術を環境保全技術に応用できるように研究を行ってきた。本稿では、通常の紫外線照射下での光触媒にマイクロ波を同時に照射して、カチオン系色素の分解を行い、そのマイクロ波の分解促進効果について解説する⁹⁾。とくに分解効率が低い汚染物質の分解速度の向上と、併用による相乗効果について検討する。また、紫外線の光源として、電極ランプをマイクロ波励起型の無電極ランプに置き換え、マイクロ波照射のみで、紫外線およびマイクロ波の同時照射が可能な実験装置の試作も行った¹⁰⁾。この装置によるカチオン系色素の分解についても触れる。

2. 二酸化チタンの光分解過程

TiO₂ は 3.2 eV のバンドギャップを有する *n* 型半導体であり、387.4 nm 以下の光を吸収すると、180 fs 以内で電荷分離が起こり、結晶内に電子 (e⁻_{CB}) と正孔 (h⁺_{VB}) を生成する (式 1)¹¹⁾。

その後、電子は TiO₂ 表面の格子欠損部分に捕獲され、正孔は表面に結合している -OH 基または解離吸着した水の OH⁻ から電子を 30 ps 以内で捕獲する^{12,13)}。伝導体の電子を酸素分子が捉える速度は ns 単位であり 1/1000 以上遅い。また 1~10 ns の間に光励起によって生成した多くのチャージキャリアの一部 (e⁻ および h⁺) は、TiO₂ 内で再結合が起こり消失する。水の光分解によって生成した H⁺ により反応溶液の pH が低下すると同時に、 $\bullet\text{OH}$ や $\bullet\text{OOH}$ ラジカルの生成が観測される (式 2)。 $\bullet\text{OOH}$ ラジカルは溶存酸素が伝導帯より電子を受取り O₂^{•-} となりさらに溶液中の H⁺ と反応して生成する (式 3・4)。反応性の高い $\bullet\text{OH}$ ラジカルは DMPO スピントラッピング法により ESR で確認されている¹⁴⁾。これら $\bullet\text{OH}$ や $\bullet\text{OOH}$ の活性酸素ラジカルのライフタイムが短いため TiO₂ 表面に接近または吸着した有機汚染物質を優先的に攻撃し酸化分解する (式 5)。芳香環などの π 電子や分子内の電子密度が高い部分は、正孔により電子を捕獲されカチオンラジカルの中間体が生成する場合も考えられる (式 6)。分解にともないヒドロキシル化合物、過酸化物の誘導体などの中間体を生成する。その後、さらなる光酸化および自動酸化によってアルデヒドやカルボン酸を経て二酸化炭素に無機化される。

3. 実験方法

カチオン系色素のモデル汚染物質として東京化成の Rhodamine B (RhB) を用い、また、分解メカニズム解明のために、Pyronin B (PyB) 色素および安息香酸を使用した。

光触媒 TiO₂ は Degussa の P-25 を用いた (比表面積: 53 m² g⁻¹, 粒子径: 20-30 nm, アナターゼ: 83%, ルチル: 17%)。TiO₂ は結晶構造 (anatase・rutile) や粒径、比表面積、表面処理などにより光分解速度に大きく影響を与える。われわれは

1983 年から有機系 {合成洗剤, 農薬, 高分子, 内分泌かく乱物質} や無機系 {シアン化合物, メッキ廃液} 汚染物質の光分解を行ってきた¹⁵⁻¹⁸⁾。異なる製法で合成された 20 種類以上の TiO₂ や、その他の半導体光触媒 (ZnO, WO₃, etc) などを試したが、Degussa の P-25 が総合的に有機汚染物質の分解速度や触媒活性の維持などの点で優れており、本稿内のすべての実験において使用した。

3.1 マイクロ波および紫外線同時照射を備えた光触媒分解装置

マイクロ波照射装置は、芝浦メカトロニクス製のマイクロ波発信機 (2.45 GHz, 最大出力 1,500 W) を装備した四国計測製の電解集中型マイクロ波発生装置を使用した。また、この装置には、外部からシリンダー式反応容器へ紫外線が照射できるように水銀ランプを配置した (図-1 参照)。

本実験で使用したマイクロ波の出力は 300 W を連続で使用し、水銀ランプは 0.3 mW/cm² (360 nm 付近) の非常に弱い光強度で照射した。パイレックス製耐圧シリンダー (250 mL, $\phi = 45 \times 290$ mm) 中へ、30 mL の RhB 水溶液 (0.05 mM, pH=5.5) および、TiO₂ を 60 mg 導入し、装置へ設置した。マイクロ波は装置正面の右側から、紫外線は後側から溶液へ同時照射した。密閉式の反応容器中の気相は、常温圧 (空気) で実験を始めた。マイクロ波発信機から反応容器までの導波管には、芝浦メカトロニクス製のアイソレーター、チューナー、パワーモニターを配置し、水溶液の温度はファイバー温度計で測定した。温度および圧力、マイクロ波の入反射のエネルギー値は、反応時間に対してモニターした。TiO₂ を含んだ RhB 水溶液を入れたシリンダーを装置にセットした後、マイクロ波の反射エネルギーが約 2% 以下になる

Fig. 1 Experimental setup available for the simultaneous radiation of both UV and microwave in the cylindrical reactor system.

ように、チューナー補正を行った。

本実験で使用した各分解方法を以下に示す。

- (1) TiO_2 (Degussa P-25) を溶液へ分散させ、紫外線 (0.3 mW/cm^2) とマイクロ波 (300 W) を同時照射する方法 (PD/MW と省略する)
- (2) TiO_2 分散水溶液へ紫外線のみを照射する方法 (PD と省略する)
- (3) マイクロ波のみを溶液へ照射する方法 (MW と省略する)
- (4) TiO_2 分散水溶液へ紫外線を照射し、外部加熱をヒーターにより行う方法 (PD/TH と省略する)

PD/TH 法の実験目的として、内部加熱と外部加熱の分解効果にある。すなわちマイクロ波を水溶液に照射すると、内部加熱により水溶液の温度は上昇する。そのため、PD/TH 法では内部と外部加熱を比較するため、メタルコートをしたシリンダーに電圧を印加し、水溶液の外部加熱を行った。メタルコートはシリンダーの底部の半面のみに行い、逆側のコートのしていない面から紫外線を照射した。温度および圧力、光強度は、PD/MW 法と同じ条件になるように実験を行った。

4. マイクロ波および紫外線同時照射下での TiO_2 による Rhodamine B の分解

4.1 RhB の分解比較

カチオン系色素である Rhodamine B (RhB) の分解にともなう UV/Vis 吸収スペクトルの減少を図-2 に示す。マイクロ波のみを照射した MW 法では、RhB 内のベンゼン環の開環は進行しなかった。紫外線のみを照射した TiO_2 による光分解 (PD 法) では、RhB の極大吸収である 197 nm, 256 nm, 354 nm そして 550 nm に対して平均で約 50%, マイクロ波照射を併用した TiO_2 光分解 (PD/MW 法) では、ほぼ 100% の吸収が3時間の照射において減少した。熱的影響を検討するために行った PD/TH 法での吸収の減少は、あまり観察されず、 TiO_2 に紫外線とマイクロ波を同時照射することにより効果があることが示唆された。各吸収に対する減少速度の比率から、PD 法では $k_{197\text{nm}} : k_{256\text{nm}} : k_{354\text{nm}} : k_{550\text{nm}} = 1 : 1.3 : 1.1 : 1.3$, PD/MW 法では $1 : 1.5 : 1.2 : 2.0$ と算出された。とくに PD 法の各吸収に対する比率は、平均的に減少したが、PD/MW 法では異なった。すなわち、550 nm の減少速度が他の吸収より速く、198 nm の減少速度は遅かった。

分子軌道法による4つの UV/Vis 吸収に対する RhB 分子内の位置の予測から、198 nm の吸収は、RhB 分子内の 2-carboxyl-phenyl 基に帰属され、550 nm はそれを含まない RhB の残りの部位に帰属される。そこで 198 nm に寄与するモデル化合物として安息香酸を、550 nm のモデル化合物として pyronin B を使用し、これらの物質の各方法による分解を行った。安息香酸の分解において PD/MW 法を用いることにより PD 法より分解効率が向上した。一方、pyronin B の分解では PD 法より PD/MW 法のほうが逆に分解速度が低下した。

マイクロ波の照射効果による TiO_2 の量的関係を図-3 (a-1, -2) に示す。MW 法による RhB の分解において、TOC の減少はほとんど観測されなかった。PD 法または PD/MW 法による RhB の分解比較では、PD/MW 法の分解効率の方が高いことが示さ

Fig. 2 Temporal absorption spectral patterns following the degradation of the aqueous RhB (0.05 mM) against of 30, 60, 120 and 180 min irradiation.

れた。また、 TiO_2 量を 60 mg から 30 mg に減らした PD/MW 法による TOC の減少率は、60 mg の TiO_2 を用いた PD 法より分解効率が大きい。光強度の強弱によるマイクロ波の照射効果を、 0.3 および 2 mW/cm^2 の異なった光強度を用いて検討した (図-3b 参照)。PD 法および PD/MW 法の比較から、 0.3 mW/cm^2 の光強度下で PD/MW 法を用いて分解を行った方が、 2 mW/cm^2 の光強度下で PD を行ったものより分解速度がいちじるしく向上した。さらに、マイクロ波のエネルギーを 300 W から 225 W に減少させ RhB の分解を行うと、マイクロ波のエネルギーを 225 W に弱めることにより分解速度は低下した。RhB の脱色速度 (554 nm の吸収の減少率) とマイクロ波のエネルギーの関係は、 $(300 \text{ W}/225 \text{ W}=1.3) = (90\%_{(554\text{nm})}/67\%_{(554\text{nm})}=1.3)$ となり、マイクロ波のエネルギーと脱色効率は相関関係にある。しかし、その時の、熱や圧力との関係は、 $(90\%_{(554\text{nm})}/67\%_{(554\text{nm})}=1.3) < (123^\circ\text{C}_{(148^\circ\text{C}-25^\circ\text{C})}/55^\circ\text{C}_{(80^\circ\text{C}-25^\circ\text{C})}=2.2) < (0.32 \text{ MPa}/0.05 \text{ Mpa}=6.4)$ であり、熱や圧力との相関はあまり無いと考えられる。

TiO_2 を用いた窒素含有化合物の無機化分解では、塩素や硫黄、リン含有化合物と異なり、 NH_4^+ イオンまたは NO_3^- イオンが選択的に生成する¹⁹⁻²¹⁾。その分解メカニズムは、有機化合物の分子構造に由来する点が多い。各方法による RhB 内の窒素の無

Fig. 3 Decrease of total organic carbon (TOC) in the decomposition of RhB solution (18.6 ppm). (a-1) by microwave irradiation (MW), photocatalyzed oxidation (PD) at TiO_2 loadings of 30 mg and 60 mg. (a-2) thermal-assisted photocatalyzed oxidation (PD/TH) with TiO_2 , and integrated microwave-assisted photocatalyzed degradation (PD/MW) at TiO_2 loadings of 30 mg and 60 mg. (b) The temporal evolution of the TOC decrease in the degradation of RhB solution at light irradiance of 0.3 and 2 mW/cm^2 . Temporal evolution of the formation of NH_4^+ (c) and NO_3^- (inset-c) ions in the decomposition of RhB using the PD and PD/MW methods.

機化にともなう NH_4^+ イオンおよび NO_3^- イオンの濃度変化を図-3c に示す。PD 法または PD/MW 法により多くの RhB 内の窒素は NH_4^+ イオンへ無機化される。マイクロ波を併用することで NH_4^+ イオンの生成量は 7 倍増加し、TOC や UV/Vis 吸収より、窒素の分解において、マイクロ波の照射効果が確認された。PD/MW 法における、RhB 内の 2 つの窒素は、3 時間の紫外線およびマイクロ波の照射で、 NH_4^+ イオンに 80%、 NO_3^- イオンへは 7% が無機化された。

4.2 マイクロ波照射に対する溶存酸素の影響

TiO_2 を用いた水処理では溶存酸素が分解速度を決定する重要な因子である。溶存酸素が少ないと、 TiO_2 の光還元で生じる $\bullet\text{OOH}$ ラジカルの生成が低下し、同時に光酸化反応も停止する。しかし装置の大型化を考えた場合、過剰な酸素の供給は大変むずかしく、より低い酸素濃度でも分解効果が見られることが好まし

Fig. 4 Absorption spectra in the degradation of RhB under different atmospheres of various gases.

い。そこで、溶液を含んだシリンダー内を減圧後、光分解を低下させる窒素ガスやヘリウムガスを導入して実験を行った。また、分解促進効果が期待される酸素ガスの置換も行い、マイクロ波の照射効果を検討した (図-4 参照)。

分解促進効果がある酸素ガスを置換した PD 法と、分解を阻害する窒素ガスやヘリウムガスで置換した PD/MW 法での UV/Vis 吸収の減少比較では、分解効率にあまり大きな差が生じなかった。さらに、酸素置換した PD 法より、空気中で PD/MW 法による RhB の分解を行った方が、効率が高いことがわかった。酸素を置換した PD/MW 法では、UV/Vis 吸収の減少がいちじるしく進行した。これらの結果は TOC の減少率からも同様な結果を確認することができた。

4.3 MW の内部加熱の影響

マイクロ波 (2.45 GHz) を水溶液に照射することで、誘電加熱により溶液温度はいちじるしく上昇する。すでに、マイクロ波による効果は PD/MW 法と PD/TH 法の比較より、熱的效果だけではないことが示された。そこで、さらにマイクロ波効果を検討するために、溶液を冷却しながらマイクロ波照射を行った。実験方法として、シリンダーをマイクロ波の吸収が無いドライアイスとヘキサン内に入れ、冷却を行いながらマイクロ波を照射した。その時の溶液の温度は 25°C に保ち (ドライアイスによる減温とマイクロ波照射による加温)、実験を進めた (PD/MW₂₅ 法と省略する)。光源は 250 W の水銀ランプを使用し、シリンダー上部より直接光ファイバーにより照射した (装置図および結果は図-5 参照)。

15 分間の照射による分解初期では、PD 法にくらべ、PD/MW₂₅ 法の UV/Vis 吸収の減少の方が若干低い。しかし、照射 35 分後の分解では逆の結果となり、マイクロ波の照射効果が見られた。常温に調整した反応系でもマイクロ波の効果が確認された。この結果より、一般的な TiO_2 による光分解メカニズムとはマイクロ波を照射することにより異なることが推察された。

4.4 マイクロ波照射による安息香酸の分解メカニズムの変化

RhB の分解において、マイクロ波照射を添加した PD/MW 法では、主に RhB 分子構造内の 2-carboxylphenyl 基の分解速度に特徴があらわれた。そこで、この基のモデル化合物として安息香酸の分解を試みた。各方法による安息香酸の分解にともなう

Fig. 5 Temporal absorption spectral patterns at 15 min or 35 min of irradiation for RhB solutions by the various methods indicated while maintaining the temperature fixed at 25°C in a slushy bath of dry ice and hexane.

Fig. 6 (a) Decrease of the UV-spectral band intensity at 196 nm and 226 nm during the decomposition of benzoic acid. (b) Temporal evolution of the TOC decrease in the degradation of aqueous benzoic acid solution.

UV 吸収の低下および TOC の減少率を図-6 に示す。

安息香酸の UV 吸収は、198 nm および 226 nm であり、2 時間

の照射において各方法の 198 nm の減少順位は PD=PD/TH ≥ PD/MW である。しかし、90 分間の照射で、それらの差はほとんど確認されなかった。30 分の照射における 226 nm の減少の順位は、PD/TH=PD/MW ≥ PD である。初期の溶液 0.1 mM に対し、TiO₂ を加え、光やマイクロ波の照射を行わない系では (0 時間)、198 nm において 9%、226 nm では 21% の吸収の減少が確認された。これらの減少は TiO₂ 表面へ吸着が原因である。その後、PD 法において 226 nm の UV 吸収は、0 時間の UV 吸収の値より増加した。TiO₂ 表面へ吸着した安息香酸が、光照射により脱離していることが予想され、この脱離は TiO₂ 表面への吸着性の高い物質の分解初期に多く見られる挙動であるが、PD/MW 法では、この脱離は確認されなかった。TiO₂ 表面と RhB の界面挙動がマイクロ波の照射により変化した。TOC の減少率は、30 分の照射により PD/MW 法では 37.3% の損失、PD 法では 13.8% の損失、PD/TH 法では 16.9% の損失であった。しかし、2 時間の照射により、これらの減少率の差はなくなった。UV 吸収の減少に関してマイクロ波の分解効果は、主に熱的要因が多く、また分解中間体の無機化にはマイクロ波の熱的要因以外の効果が関与していると推論される。各方法による安息香酸の分解メカニズムを Scheme 1 に示す。

Scheme 1

ベンゼン環の優先的な分解にともない、コハク酸を初めブチルアルデヒド ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$) およびアクリル酸 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) などの中間体が生成する。コハク酸は PD 法および PD/MW 法において生成の大きな差は確認されなかった。PD/MW 法においてブチルアルデヒドおよびアクリル酸は分解初期に、PD 法では分解後半に生成された。その後、PD/MW 法では酢酸が、PD 法ではギ酸が生成した。ギ酸および酢酸の生成はコハク酸から発生し、マイクロ波照射の有無により生成が決定される。また、コハク酸自身の分解においても同様な傾向が見られた。

4.5 TiO₂ へのマイクロ波の照射の影響

TiO₂ の一次粒子は 20~30 nm であるが、弱酸性の水溶液中では凝集により 412 nm 程度に単分散することを動的光散乱により検出している。外部加熱を行った系では、300~1,500 nm に凝集粒径が多分散化するが、マイクロ波を照射した内部加熱では粒径が 308 と 3,320 nm に多分散化し、さらに 8 μm 以上まで凝集粒径は増加する。TiO₂ の凝集率は溶液の pH による TiO₂ の表面電荷や粒子形状に大きく左右されるが、マイクロ波の照射により凝集形態が変化していると考えられる。

Table 1 Formation of $\bullet\text{OH}$ radicals in aqueous media under various radiated condition at the fixed temperature of 26°C.

Degradation method	DMPO-OH (peak intensity against Mn^{2+} marker)
H_2O	0
$\text{H}_2\text{O}/\text{MW}$ (MW method)	0
$\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{MW}$ (without UV-irradiation)	0.067
$\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{UV}$ (PD method)	0.396
$\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ (PD/MW method)	0.432

TiO_2 粒子自身へのマイクロ波の吸収の有無を検討するため、 TiO_2 粉末（水を含まない）へ15分間のマイクロ波照射を行った。 TiO_2 粉末の温度は、25°Cから60°Cへ上昇するが、この温度上昇は主に TiO_2 表面に吸着した物理吸着水などが原因であると考えられる。

TiO_2 は紫外線照射により水の光酸化から $\bullet\text{OH}$ ラジカルを生成し、この $\bullet\text{OH}$ ラジカルにより有機汚染物質の分解が促進される。MW 法や PD 法、PD/MW 法による $\bullet\text{OH}$ ラジカルの生成を、DMPO スピントラップ剤を用いて ESR により分析した。また、水中に TiO_2 を分散させ、マイクロ波のみを照射した系も検討した。DMPO は熱に対して不安定な物質であり、そのため図-1に示す実験装置のシリンダー容器を循環式反応容器に変えて、 TiO_2 を分散させ溶液を循環させながら実験を行った。溶液循環ポンプ付近に低温用ジャケットを配置し、マイクロ波を照射しても温度が20°C以上にならないように溶液温度を保った。DMPO を入れた水 250mL の中に TiO_2 粒子 250 mg を分散させ、2 L/min の流速で1分間照射後、ESR により測定を行った。各 DMPO-OH のシグナルは、標準 Mn^{2+} マーカーにより相対強度を求めた（表-1 参照）。

PD 法に対して PD/MW 法による $\bullet\text{OH}$ ラジカルの生成効率が高いことがわかる。また、PD 法と MW/ TiO_2 法の総和が PD/MW 法と一致せず ($0.396_{\text{PD}} + 0.067_{\text{H}_2\text{O}/\text{MW}/\text{TiO}_2} > 0.432_{\text{PD/MW}}$)、紫外線照射下での TiO_2 からの $\bullet\text{OH}$ ラジカルの生成と、マイクロ波による生成が PD/MW 法に対して相関がないことが予想された。

5. マイクロ波エネルギーを用いた DQCPP による RhB の分解

5.1 実験装置

マイクロ波および紫外線を同時照射する PD/MW 方法では、マイクロ波の放電により、電界内に紫外線ランプまたは金属製の光ファイバーなどを設置することはむずかしく、溶液内の TiO_2 粒子へ効率よく光照射をするには、反

応容器またはチャンバーの形状が大きく制限される。そこで、より反応装置を簡略化するため、マイクロ波プラズマにより光を発生する反応容器を試作した。マイクロ波プラズマは、高分子や半導体材料の表面改質や加工などの分野の研究（たとえば文献22や23など）が広く行われているが、光触媒の効率を向上させるために使用した例はない。試作した反応容器は、石英製二重管の中に、水銀を主とした混合ガスを封じ込めた反応容器一体型の無電極ランプである。この反応容器を DQCPP (Double Quartz Cylindrical Plasma Photoreactor) と省略する。

DQCPP のサイズは、長さ19 cm、外形7 cm、内径1 cmであり、オープン式マイクロ波チャンバー内に設置した。この DQCPP の中心に貫通させた石英管にテフロンチューブ ($\phi=9$ mm, $L=2$ m) を接続し、 TiO_2 粒子 300 mg を含有した 0.05 mM の RhB 水溶液 (pH=5.1, 150 mL) をポンプにより循環させ（流速 2 L/min）、マイクロ波のみを照射して実験を行った。RhB 水溶液はマイクロ波照射にともない温度が上昇するが、チャンバーの外に接続したクーラーにより、溶液温度を20°Cで維持した（図-7 参照）。

この装置のメリットは、外部からのエネルギー源がマイクロ波のみであり、電極を用いた一般的なランプと異なり、ランプ自体の寿命がない。また、照射されたマイクロ波が全て光に返還されるわけではなく、PD/MW 法の効果も期待できる。また、マイクロ波の吸収がないプラスチックやテフロンの外からもマイクロ波を照射できるので、隔離された場所でも使用が可能である。

マイクロ波の出力を 74~621 W まで、約 5 W 刻みで向上させ、

Fig. 7 (a) Experimental setup of a double quartz cylindrical photoreactor (DQCPP) for the photocatalytic decomposition of RhB dye in aqueous TiO_2 dispersions under integrated UV/Visible and microwave (MW) radiations

Fig. 8 Ultraviolet and visible spectra emitted with the microwave-powered electrodeless DQCPP lamp having applied MW powers of 178.9~621 W and with a common 250-Watt Hg-lamp.

(i) マイクロ波の出力に対する相対光強度, (ii) マイクロ波エネルギーの入射と反射の差に対する相対光強度, (iii) DQCPP に対し水を循環させた場合と DQCPP のみの効率低下度などの点から最適なマイクロ波の出力を検討した。その結果, 本条件では 178.9 W が最適なマイクロ波エネルギーがあることが算出された。DQCPP に水を循環させた場合の 250 nm 付近の光強度は 0.013 mW/cm^2 , 360 nm 付近では 0.015 mW/cm^2 であった。水を含まない DQCPP 自身の光強度に対して, 250 nm からは 28 %, 360 nm からは 41 % の光強度の低下が確認された。これらの低下は, マイクロ波の水への吸収が原因である。

250 W の水銀ランプおよび DQCPP ランプの UV/Vis スペクトラを図-8 に示す。電極式の水銀ランプの極大波長は, 313 nm および 334 nm, 365 nm, 405 nm, 436 nm, 546 nm, 577 nm であった。一方 DQCPP の極大波長は, 365 nm および 404 nm, 435 nm, 546 nm, 579 nm が観測された。DQCPP の 5 個の波長は, マイクロ波のエネルギーを増加させることにより, 主に 365 nm の光強度が相対的に増加する傾向にある。光への変換効率を考慮しなければ, より高いエネルギーを DQCPP へ照射した方が TiO_2 のバンドギャップである 387 nm (3.2 eV) 以下の紫外線照射には適している。水銀ランプと DQCPP の極大波長の違いは, 313 nm および 577 nm にあり, また, 高波長側に対する短波長側の光強度の割合は電極式の水銀ランプの方が高く, TiO_2 による光分解に適している。しかし, 本報で紹介している色素の分解では, 色素増感による可視光による分解も可能である²⁴⁾。すなわち, 式 i から vii に示すように, 可視光照射により, 励起した RhB よりコンダクションバンドへのエネルギー変換があり, 可視光下でも色素の分解が可能になる方法である。

Fig. 9 (a) Temporal UV/visible spectral patterns in the degradation of the aqueous RhB solution (0.05 mM) in aqueous TiO_2 dispersions by the TiO_2 /DQCPP/MW system after irradiation for 15, 30 and 60 min. (b) Decrease of the UV/visible spectral patterns in the degradation of RhB using the TiO_2 /Hg-lamp and TiO_2 /Hg-lamp/MW systems under irradiation of 60 min.

この方法の問題点は, 色素の分解と共に, 光増感物質である色素自身が減少するため, 増感作用が低下し, 完全な無機化ができないことである。しかし, DQCPP からは紫外線も発生しているため, 完全な分解が可能であると考えられる。

5.2 DQCPP を用いた RhB の分解

マイクロ波のみの照射下で, DQCPP による RhB の分解 (TiO_2 /DQCPP/MW) にともなう UV/Vis の減少を図-9 に示す。比較のために, 光源を 250 W の電極式水銀ランプを用いチャンパー外部から照射した TiO_2 による光分解 (TiO_2 /Hg-lamp) や, 同水銀ランプおよびマイクロ波 (178.9 W) を同時照射した方法 (TiO_2 /Hg-lamp/MW) でも分解を行った。水銀ランプは, 図-7 中の装置上部に設置した Thermograph と同じ位置に取り付け, 直径 1 cm の光ファイバーにより内部の石英管へ直接照射を行った。石英管に照射される光強度は, 250 nm 付近において 1.298 mW/cm^2 , 360 nm 付近においては 1.969 mW/cm^2 であった。

RhB の UV/Vis 吸収である 198 nm および 256 nm, 354 nm,

Table 2 Comparison of the degradation for organic pollutants by the PD and MW methods.

Sample	Chemical structure	Degradation rate
Dyes		
Rhodamine B (cationic dye)		PD/MW≫PD
Methyl orange (anionic dye)		PD/MW>PD
Methylene blue (cationic dye)		PD/MW≫PD
Polymers		
Polyacrylamide		PD/MW>PD
Polyacrylic acid		PD>PD/MW
Polyvinylalcohol		PD/MW≫PD
Endocrine disruptors and precursor compounds		
4-nonylphenol polyethoxylate (NPE-9)		PD/MW=PD (before 1 hr) PD/MW<PD (after 1 hr)
Atrazine		PD/MW>PD (by LC/MS, TOC and UV abs.)
Bisphenol A		PD/MW>PD by TOC PD/MW>PD by UV abs.
Diethyl phthalate		PD/MW≫PD (after 1 hr) PD/MW≫PD (after 1.5 hrs)

550 nm の平均の減少率は, $\text{TiO}_2/\text{DQCPP}/\text{MW}$ を用いた場合, 15 分のマイクロ波照射により約 51% が観測された。さらに, 30 分および 60 分のマイクロ波の照射で 82% および 87% が減少した。しかしながら, $\text{TiO}_2/\text{Hg-lamp}$ や $\text{TiO}_2/\text{Hg-lamp}/\text{MW}$ では, 60 分の照射でおおの 32% および 29% の減少であった。また TOC の減少率から, 初濃度 (18.6 ppm) に対して, $\text{TiO}_2/\text{DQCPP}/\text{MW}$ を用いた場合, 60 分のマイクロ波の照射により, 3.68 ppm (80% 損失), $\text{TiO}_2/\text{Hg-lamp}$ では 12.6 ppm (32% 損失), $\text{TiO}_2/\text{Hg-lamp}/\text{MW}$ では 13.5 ppm (28% 損失) であり, TOC の結果からも $\text{TiO}_2/\text{DQCPP}/\text{MW}$ 法が優れていることが示

された。とくに DQCPP および Hg-lamp のランプの分解特徴として, UV/Vis 吸収と TOC の減少率の関係にある。すなわち一般的な TiO_2 による光分解では, 分解初期で芳香環などの開環から UV/Vis 吸収の減少が進行し, 中間体が生成する。その後, 最終的に CO_2 ガスなどへ無機化され, 溶液内の TOC の減少が進む。したがって, UV/Vis 吸収と TOC の減少率の関係は, $\text{UV/Vis} > \text{TOC}$ の関係であるが, $\text{TiO}_2/\text{Hg-lamp}$ や $\text{TiO}_2/\text{Hg-lamp}/\text{MW}$ を用いた場合, $\text{UV/Vis} \leq \text{TOC}$ であった。本条件では $\text{TiO}_2/\text{Hg-lamp}$ や $\text{TiO}_2/\text{Hg-lamp}/\text{MW}$ は効率良く拡散および分解が進行していない。しかし $\text{TiO}_2/\text{DQCPP}/\text{MW}$ は $\text{UV/Vis} > \text{TOC}$ であり, 拡散および中間体の分解が効率よく行われていることが予想される。DQCPP の高効率性は, 光強度が Hg-lamp より劣るが, TiO_2 への照射範囲が広いことがあげられる。また, マイクロ波照射による TiO_2 の分散などの作用により, この広範な照射はより有効になる。

6. マイクロ波および紫外線の同時照射下での TiO_2 光触媒による有機汚染物質の分解

TiO_2 光触媒分解へのマイクロ波の照射による有機汚染物質の分解促進の一例を表-2 にまとめた。紫外線照射下での TiO_2 による分解効率が遅い有機汚染物質の方が, マイクロ波の照射効果が示された。しかしながら, 全ての分解にマイクロ波を添加しても, 分解が促進されるわけではなく, 目的の有機物に合わせて使用することが重要である。また, 光やマイクロ波のエネルギーを始めとした多くの因子により, マイクロ波の効果は大きく変化する。

7. 最後に

本研究の方法は難分解性の水質汚染物質の浄化処理に有効であることが示された。 TiO_2 による光分解が困難なカチオン系の色素でもマイクロ波を併用することで分解効果があらわれ, さらに, 光が弱く酸素濃度が低い条件下でも分解が進行することがわかった。また, TiO_2 の量を減少させても分解効率の向上が期待できることが示唆された。マイクロ波技術とナノ粒子との反応は未知な部分が多く, その相互作用は環境保全のみならず多くの新技術への転換が期待されるであろう。

謝辞

本研究を進めるにあたり、文部科学省フロンティア推進事業による研究費援助をいただいた。さらに、マイクロ波の装置作成に際し、高温高压流体技術研究所・加藤俊作博士および四国計測工業㈱の方々に厚く深謝する。

文 献

- 1) E. Pelizzetti, C. Minero and V. Maurino : *Adv. Colloid Interface Sci.*, **32**, 271 (1990).
- 2) D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, eds. : *"Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air"* : Elsevier, Amsterdam (1993).
- 3) M. A. Fox and M. T. Dulay : *Chem. Rev.*, **93**, 341 (1993).
- 4) N. Serpone and E. Pelizzetti, eds. : *"Photocatalysis-Fundamentals and Applications"* : Wiley Interscience : New York (1989).
- 5) D. W. Bahnemann, in : E. Pelizzetti and M. Schiavello eds. : *"Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy"*, Kluwer, Dordrecht, 251 (1991).
- 6) R. W. Matthews, in : E. Pelizzetti and M. Schiavello eds. : *"Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy"*, Kluwer, Dordrecht, 427 (1991).
- 7) D. F. Ollis, in : E. Pelizzetti, M. Schiavello eds. : *"Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy"*, Kluwer, Dordrecht, 593 (1991).
- 8) S. Horikoshi and H. Hidaka : *Chemosphere*, to be submitted.
- 9) S. Horikoshi, N. Serpone and H. Hidaka : *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1357 (2002).
- 10) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone : *Environ. Sci. Technol.*, to be submitted
- 11) Jr. D. P. Colombo, K. A. Roussel, J. Saeh, D. E. Skinner, J. J. Cavaleri and R. M. Bowman : *Chem. Phys. Lett.* **232**, 207 (1995).
- 12) N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov and E. Pelizzetti : *J. Phys. Chem.*, **99**, 16655 (1995).
- 13) N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov : *J. Phys. Chem.*, **95**, 5261 (1991).
- 14) H. Hidaka, J. Zhao, E. Pelizzetti and N. Serpone : *J. Phys. Chem.*, **96**, 2226 (1992).
- 15) 日高久夫, 堀越 智, 趙 進才 : オレオサイエンス, **1**, 55 (1991).
- 16) H. Hidaka, H. Jou, K. Nohara and J. Zhao : *Chemosphere*, **25**, 1589 (1992).
- 17) 堀越 智, 渡辺奈津子, 日高久夫 : 日本油化学会誌, **49**, 631 (2000).
- 18) S. Horikoshi, H. Hidaka, Y. Hisamatsu and N. Serpone : *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 4010 (1998).
- 19) K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti and N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **102**, 265 (1997).
- 20) S. Horikoshi and H. Hidaka : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **141**, 201 (2001).
- 21) S. Horikoshi, N. Watanabe, M. Mukae, H. Hidaka and N. Serpone : *New J. Chem.*, **25**, 999 (2001).
- 22) M. Boulos : "RF induction plasma spraying : State-of-the-art review", *J. Thermal Spray Technol.*, **1**, 33 (1992).
- 23) M. I. Boulos : "The inductively coupled radio frequency plasma". *High Temp. Mater. Process.*, **1**, 17 (1997).
- 24) G. Liu, X. Li, J. Zhao, S. Horikoshi, and H. Hidaka : *J. Mol. Catal., A. Chem.*, **153**, 221 (2000).