

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750210

研究課題名(和文) 光触媒におけるマイクロ波磁場効果および電場効果の解明に関する研究  
 研究課題名(英文) Research on clarification of microwave magnetic/electric field effects in photocatalytic reaction

研究代表者

堀越 智 (HORIKOSHI SATOSHI)

東京理科大学・総合研究機構・研究部・准教授

研究者番号：50424784

研究成果の概要(和文)：マイクロ波の電場および磁場を分離照射できる装置を開発し、光触媒に与える電場および磁場の影響を検討した。マイクロ波は磁場または電場/磁場混合の条件で紫外線と共に、4-クロロフェノール(4-CP)水溶液に懸濁させた TiO<sub>2</sub> および ZnO へ同時照射し、各条件における 4-CP 水溶液の分解速度から触媒活性を算出した。TiO<sub>2</sub> における触媒活性を促進するマイクロ波効果は、電場/磁場成分であることが示された。一方、ZnO では磁場成分が触媒活性を誘発することが分かった。

研究成果の概要(英文)：The device that was able to do the separate irradiation of the electric field and the magnetic field of the microwave was developed. The influence of the electric field and the magnetic field given to the photocatalyst was examined with TiO<sub>2</sub> and ZnO. The microwave effect that promoted the catalytic activity in TiO<sub>2</sub> was electric/magnetic field element. On the other hand, the magnetic field element causes the catalytic property in ZnO.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・無機工業材料

キーワード：環境技術・光触媒・マイクロ波

### 1. 研究開始当初の背景

我が国が誇る高度酸化技術として、光触媒二酸化チタンが知られており、多岐にわたる基礎および応用研究が進められてきた。しかし、二酸化チタンを用いた水処理では、既存法に比べ、処理速度は遅くいため実用例は少な。申請者らはこの問題を解決すべくマイクロ波を利用し改善を試みた(図 1)。



図 1 研究背景(マイクロ波および紫外線同時照射による光触媒活性の向上)

電子レンジや通信などに利用されてきたマイクロ波を有機合成の熱源に用いる試みは1986年に報告されて以来、既に論文数は3500報以上発表されている。マイクロ波合成の特徴は、同じ温度条件の通常加熱と比較して、反応時間の劇的な減少、反応収率の増加、高い選択性などが知られている。しかし、ほとんどの研究は化学反応の現象論から討論されており、実験データによる原理(メカニズム)の解明には至っていない。それどころか、マイクロ波を用いた化学反応に対して未だ懐疑的な討論が世界中で続いており、ほとんどの研究は照射効果に対する現象論の議論にとどまっている。すなわち、マイクロ波化学全般において、そのマイクロ波の特殊効果の解明は明確にされておらず、早急に取り掛からなければならない。その理由の一つとして、マイクロ波効果の本質(磁場や電場効果)が議論されていないためである。

## 2. 研究の目的

本研究の最終目標は、“マイクロ波による光触媒活性の要因の解明”であり、目標達成のために、本申請研究は光触媒反応に対するマイクロ波成分(磁場と電場)の影響を検討する。そのため、技術的に困難とされてきた、マイクロ波を磁場と電場に分けて照射できる装置を試作し、それらの照射下における特異的な光触媒反応を体系化する。マイクロ波特殊効果に対する原理の解明は、マイクロ波効果を最大限に光触媒へ利用し、今まで利用が難しかった分野への光触媒応用の進出を後押できる可能性があると考えられる。また、化学反応においてマイクロ波の磁場効果および電場効果を明確にした研究報告はほとんどなく、一般的にはその現象すら分かっていないとされている。そのために、本研究の遂行は、光触媒の発展に留まらず、マイクロ波駆動の化学反応全体の向上に貢献できると考えられる。

## 3. 研究の方法

### (1) 装置の試作

マイクロ波照射装置構成は、半導体マイクロ波発信器、アイソレーター、パワーモニター、チューナー、アイリス、シングルモードアプリアケーター、ショートプランジャーで構成した。アプリアケーター内に反応容器を設置し、紫外線はアプリアケーター側面から紫外線を照射した。マイクロ波照射により、サンプル内部の温度が急激に向上することから、サンプルの蒸発を防ぐため、サンプル上部を風冷した。導波管内部の電場(E)および電場磁場(E/M)が最大となる箇所サンプル容器(内径4mm)を設置した。サンプル温度は、放射温度計を用い石英容器内部の温度をモニターした。放射温度計による温度誤差が懸念された

ため、光ファイバー温度計を用いて事前に温度差が1°C以下であることを確認した。

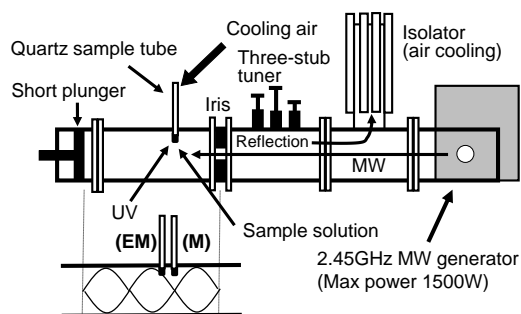


図2 磁場および電場分離型マイクロ波照射装置概略図

### (2) 試作装置を用いた光触媒における電場・磁場効果の解明

二酸化チタン(デグサ P-25)および酸化亜鉛(和光純薬製)を使用した。モデル汚染物質として和光純薬製の4-クロロフェノール(4-CP)水溶液(0.02mM)を用いた。各光触媒(6mg)は4-CP(2mL)中に分散させ、石英製反応容器内に導入した。サンプルは、試作したマイクロ波シングルモードアプリアケーター内に設置し、導波管側面から紫外光を照射しながら、各条件でマイクロ波(20W)を連続照射した。照射時間に対する4-CPの分解率の算出は、HPLC—UV(JASCO)により4-CPの濃度変化を、HPLC—IC(JASCO)により脱塩素率を測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 装置の試作

試作した電場および磁場分離装置はアイリスによってアプリアケーター内で共振構造になるように設計した。設計には電磁界シミュレーター(Comsol Inc. Multiphysics software)を用い、まず最適な共振構造を予想した後に製作に取り組んだ。試作後2つの問題点が認められ、それらの改善を行った。

**問題1**：水を入れた石英反応容器をアプリアケーター内に設置すると、水の温度上昇に伴い誘電因子が大きく変化するため、位相が大きくずれることが判明した。この改善のために、可動式ショートプランジャーをアプリアケーター出口に接続することで、位相位置を変動的に設定できるように工夫した。しかし、この操作には、サンプル位置における電界強度を厳密にモニターする必要があるため、本実験条件で利用できる市販装置はない。そのため、ショットキーダイオードを用いた電界強度モニターを開発した。これにより、実験に伴い変化する電場位置をモニターし、最適な位相に補正することが可能になった。

**問題2**：位相のずれはマイクロ波発信器のマグネトロン安定性からも確認された。この

問題を解決するため、半導体式のマイクロ波発生装置を開発した。このマイクロ波発信器を用いることで、マイクロ波の周波数を最大で $\pm 0.01\text{GHz}$ 以内に抑えることが可能となった。これにより、厳密な周波数の固定とそれに伴う位相の固定が実現できるようになった。

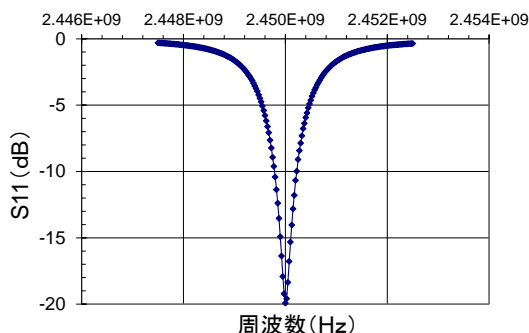


図3 無負荷のQ値測定

2011年現在でも、電場および磁場を分離できる装置はほとんど報告されておらず、新規的な装置であると考えられる。更に、その問題点を列挙し改善したことで、より精度の高い装置になったと考えられる。本装置は国内外の学会や講演等で報告したが多岐にわたる分野の研究者から多くの問い合わせを受けた。様々な議論が続いてきた、マイクロ波効果を解明できることのできる装置になることが外部の反応から予想できる。

## (2) 試作装置を用いた光触媒における電場・磁場効果の解明

試作した装置を用いて、マイクロ波成分の電場(E)および磁場(H)に対する光触媒活性を、二酸化チタンおよび酸化亜鉛を用いて検討した。光触媒活性の促進効果を評価するため、各光触媒を分散させた4-クロロフェノール(4-CP)水溶液を用いて実験を行った。石英容器に入れた光触媒分散4-CP水溶液は、磁場(UV/M)または電場・磁場の混合(UV/EM)の位置へ設置し、紫外線を同時照射しながら分解実験を行った。また、比較のために紫外線のみを照射した既存の光触媒分解法(UV法)や、電場を照射した温度条件と同様な条件でヒーター加熱と紫外線照射を併用した方法(UV/H)も行った。

各分解法を用いた $\text{TiO}_2$ による4-CPの分解を図4aに示す。UV/EM法はUV法に比べ8.3倍、UV/H法に比べ2.4倍の分解促進が示された。一方、UV/EM法はUV/M法に比べても2.2倍の触媒活性が示された。 $\text{TiO}_2$ の触媒活性には磁場と電場の両成分が必要であるが、磁性を有さない $\text{TiO}_2$ に対しても、マイクロ波の磁場が影響を与えることが分かった。

紫外線を照射せず、マイクロ波のみを照射し、4-CPの分解を $\text{TiO}_2$ で行ったが、各マイ

クロ波の成分の効果は観測されなかった。したがって、紫外線による光触媒反応をマイクロ波の磁場および電場が相乗的に促進させたと考えられる。

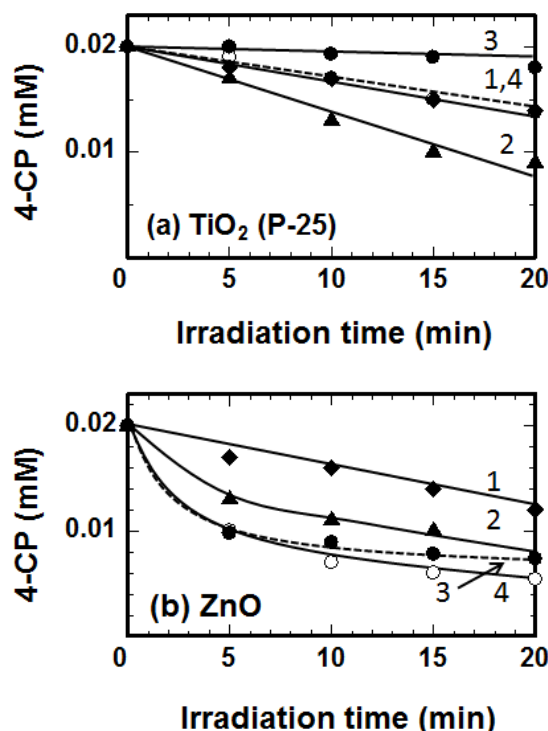


図4 (a) $\text{TiO}_2$ および(b) $\text{ZnO}$ を用いた4-CPの分解。1: UV/H法、2: UV/EM法、3: UV法、4: UV/M法

各分解法を用いた $\text{ZnO}$ による4-CPの分解を図4bに示す。 $\text{TiO}_2$ とは異なり、最も分解効率が高い方法は、UV/M法であり、UV/EM法やUV/H法はUV法より分解効率が低いことが示された。これらの結果から、 $\text{TiO}_2$ と同様に磁性を有さない $\text{ZnO}$ もマイクロ波の磁場により分解効率が向上した。また、 $\text{ZnO}$ におけるマイクロ波の電場成分は、二酸化チタンのそれとは異なり、触媒活性を低下させる結果となった。UV/EM法とUV/H法の比較から、同様な温度条件にもかかわらず、UV/EM法による分解効率が高い結果が得られた。この分解効率の差から、 $\text{ZnO}$ においてマイクロ波の熱因子は触媒活性を低下させるが、マイクロ波の磁場の因子によりUV/EM法とUV/H法の差が発生した原因であると考えられる。したがって、光触媒活性の向上にはマイクロ波の磁場成分が大きく影響しており、単なる熱伝導ではないことが示唆された。

マイクロ波の熱が負の因子であることを明確にするため、冷却したシリコンオイル(マイクロ波の吸収はない)にサンプルを浸け、UV/EM法により4-CPの分解を行った。すなわち、マイクロ波によるサンプル水溶液の発熱を冷却シリコンオイルによって取り除くことでマイクロ波の負の因子を断定した。

UV 法や UV/EM 法に比べ冷却を行うことで、分解効率が高いことが示された。マイクロ波の負の因子を取り除くことで、本来のマイクロ波効果が明確に発現し、ZnO の触媒活性を引き出せることが分かった。

紫外線およびマイクロ波は物質に対して物理的振る舞いが大きく異なる。二酸化チタンは紫外線由来の電子分極に伴う電子励起と、マイクロ波由来の配向分極(格子振動)が同時に進行する。一般的に、電子分極は分子の極性に左右されないが、配向分極は同調された分子にのみ発現することが知られている。本実験で使用した光触媒はこれらが同調し、正の干渉を起こした結果、触媒活性の促進につながったと考えられる。これは、一種のメタマテリアル現象に類似した現象が現れたため引き起こされたとも考えられる。

化学反応における電場成分の役割は、極性物質などの誘電加熱による物質の加熱であるが、磁場成分の役割は無視されてきた。本実験により、今までに重要視されてこなかった磁場効果も、触媒活性を促進できることが明らかにされた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 32 件)

- ① S. Horikoshi, Y. Minatodani, H. Sakai, M. Abe, N. Serpone, Characteristics of microwaves on second generation nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their effect on photoassisted processes, J Photochem. Photobiol. A: Chem., 査読有, 217 巻, 2011, 191-200
- ② N. Serpone, S. Horikoshi, A.V. Emeline, Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications, J. Photochem. Photobiol. C: Review, 査読有, 11 巻, 2010, 114-131
- ③ S. Horikoshi, A. Matsubara, S. Takayama, M. Sato, F. Sakai, M. Kajitani, M. Abe, N. Serpone, Characterization of microwave effects on ZnO and TiO<sub>2</sub> semiconductors. delineating magnetic and electric field effects, Appl. Catal. B: Environ, 査読有, 91 巻, 2010, 362-367
- ④ S. Horikoshi, N. Serpone, Photochemistry with Microwaves. catalyts and environmental applications, J. Photochem. Photobiol. C: Review, 査読有, 10 巻, 2009, 96-110
- ⑤ 堀越 智, マイクロ波光触媒による新しい高度酸化プロセス, ケミカルエンジニアリング, 査読有, 4 巻, 2009, 255-265
- ⑥ 堀越 智, 二酸化チタン光触媒における

マイクロ波効果, 無機マテリアル学会, 査読有, 16 巻, 2009, 251-259

- ⑦ 堀越 智, マイクロ波の周波数効果を利用した有機合成, 材料技術研究協会誌, 査読有, 27 巻, 2009, 124-130
- ⑧ S. Horikoshi, M. Abe, N. Serpone, Influence of alcoholic and carbonyl functions in microwave-assisted and photo-assisted oxidative mineralization, Appl. Catal. B: Environ., 査読有, 89 巻, 2009, 284-287
- ⑨ S. Horikoshi, F. Sakai, M. Kajitani, M. Abe, A.V. Emeline, N. Serpone, Microwave specific effects in various TiO<sub>2</sub> specimens. Dielectric factors and degradation of 4-chlorophenol, J. Phys. Chem. C, 査読有, 113 巻, 2009, 5649-5657
- ⑩ S. Horikoshi, F. Sakai, M. Kajitani, M. Abe, N. Serpone, Microwave frequency effects on the photoactivity of TiO<sub>2</sub> Dielectric factors and the degradation of 4-chlorophenol, bisphenol A and methylene blue, Chem. Phys. Lett., 査読有, 470 巻, 2009, 304-307
- ⑪ 堀越 智, 梶谷正次, ニック セルフォン, 阿部正彦, マイクロ波光触媒法を用いた 1,4-ジオキサンの迅速分解メカニズムの解明, 色材協会誌, 査読有, 82 巻, 2009, 51-55

[学会発表] (計 27 件)

- ① 堀越 智, マイクロ波による先導的環境保全技術, 日本塗装技術協会 平成 22 年度第 2 回講演会, 2010 年 10 月 8 日, 東京
- ② 堀越 智, マイクロ波/光触媒法を用いた水中 1,4 ジオキサンの分解, メガセミナー, 2010 年 9 月 30 日, 東京
- ③ 堀越 智, マイクロ波光触媒法による新しい環境保全技術, 表面技術協会 ナノテク部会 第 37 回講演会, 2010 年 7 月 29 日, 東京
- ④ S. Horikoshi, Microwave effects on metal-oxide nanomaterials: ZnO, First generation TiO<sub>2</sub> and second generation N-doped TiO<sub>2</sub>, Specimens, The 15<sup>th</sup> International Conference on TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Fundamentals and applications, November 15-18, 2010, San Diego
- ⑤ 堀越 智, in-situ ラマンスペクトルを用いた分散系光触媒におけるマイクロ波効果の解明, 第 4 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 2010 年 11 月 17 日-19 日, 九州大学
- ⑥ 湊谷勇哉, 可視光応答性二酸化チタン光触媒反応におけるマイクロ波の影響, 第 4 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 2010 年 11 月 17 日-19 日, 九州大学

- ⑦ 鷺見卓也, マイクロ波電場および磁場を用いた液体加熱の特徴, 第4回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 2010年11月17日-19日, 九州大学
- ⑧ 酒井太, 二酸化チタン光触媒反応におけるマイクロ波効果, 第3回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 2009年11月19日, 東京理科大学
- ⑨ 堀越 智, 二酸化チタン光触媒反応におけるマイクロ波効果の解明, 色材協会発表会, 2009年10月23日, 大阪

[図書] (計2件)

- ① S. Horikoshi, N. Serpone, Bentham Science Publishers, Ltd, UAE, Photo-Electrochemistry & Photo-Biology for the Sustainability (Editor by S. Kaneco, B. Viswanathan, H. Katsumata) Chapter 4, 2011
- ② 堀越 智, 実用材料の表面機能化設計テクノロジー(監修:小石 眞純), 第1章第15節, 第4章第8節, (産業技術サービスセンター) 2010

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

堀越 智 (HORIKOSHI SATOSHI)  
東京理科大学・総合研究機構・研究部  
准教授  
研究者番号: 50424784