

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 25 日現在

機関番号：32621

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750247

研究課題名（和文）光触媒におけるマイクロ波特殊効果の直接因子の解明

研究課題名（英文）Investigation of key factor of microwave specific effect in photocatalytic reaction

## 研究代表者

堀越 智（HORIKOSHI SATOSHI）

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：50424784

研究成果の概要（和文）：光触媒へ紫外線と同時にマイクロ波を照射することで、触媒活性が促進することを発見した。本手法を用いることで多くのモデル汚染物質の分解が促進することを報告してきた。本申請研究ではマイクロ波効果(非熱効果)が与える光触媒反応の促進において、その直接因子を検討した。光触媒結晶構造内における不純物や酸素欠損に着目し、マイクロ波効果を検討した。さまざまな実験より、結晶の歪みの大きさに比例してマイクロ波効果が発生することが分かった。

研究成果の概要（英文）：We discovered some time ago that the photocatalyst's activity can be improved when both UV and microwave (2.45 GHz) radiations are used simultaneously in TiO<sub>2</sub> photocatalysis. It has reported that the photodegradation of many model pollutants was promoted by using this technique. The key factor of the promoted photocatalytic reaction by the microwave effect (non-thermal effect) was examined in this research. The microwave effect was investigated from the impurities and the oxygen deficit in crystal. It turned out that the microwave effect occurs in proportion to the crystal distortion from various experiments.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：環境保全技術、光触媒、マイクロ波、ラマン分光光度計

## 1. 研究開始当初の背景

高度酸化処理法(AOP: Advanced Oxidation Process)の代表的な手法である光触媒二酸化チタンは、環境触媒として多岐にわたる基礎および応用研究が進められている。しかし、二酸化チタンを用いた水処理では、既存の処理法に比べ処理速度は遅く、実用例は少ない。私たち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。

光触媒 TiO<sub>2</sub> を用いた環境浄化に対する問題点として、汚染物質の分解速度が挙げられ

る。私たちは電子レンジなどに熱源として使われているマイクロ波(2.45GHz)と、紫外線を同時に TiO<sub>2</sub> へ照射することで、水質汚染物質や空気の汚染物質の分解速度が数倍から数十倍へと促進することを発見した。さらに、その効果を汚染物質の化学構造に対する、分解メカニズムや速度論の違いを体系化し、その特徴を明らかにした(図 1)。このような光触媒活性の促進は既存のヒーター加熱では得ることができず、マイクロ波には熱的效果に加え、マイクロ波効果(特殊効果)も存在す

ることを示唆した。この効果は、触媒表面に対する汚染物質吸着の最適化や、OH ラジカルの生成量増加などを引き起こすことも分かった。現在までの研究からマイクロ波の様々な**特殊現象はすでに明らかになっている**。一方、**マイクロ波を照射することで光触媒に何が起きているのか?**の疑問に対する、いわゆる**原理・原則の解明**についても並行して研究を行ってきた。現在までに分かったことは、(i) 様々な種類の  $\text{TiO}_2$  や  $\text{ZnO}$  に対するマイクロ波効果を検討した結果、既存の熱では得ることができないマイクロ波効果が現れる光触媒は一部であることが分かった。(ii) 既存の 2.45GHz マイクロ波発生装置とは異なった周波数 (5.8GHz) を発生できる装置を試作し、光触媒反応へ適用した。その結果、光触媒活性を促進させるためには、最適な周波数があることを示唆した。(iii) 電磁波であるマイクロ波を磁場成分と電場成分に分けることに成功し、光触媒における磁場または電場の応答性を明らかにした (平成 21・22 年度科研費で報告)。



図1 マイクロ波光触媒法の研究背景

## 2. 研究の目的

本申請研究では**マイクロ波が光触媒に作用する直接因子**を明確にする。この目的の達成には、マイクロ波(および紫外線)を照射しながら分析が可能な装置の開発が不可欠である。また、現在まで積み重ねてきた実験結果と申請研究で得られた結果を体系化し、それから導き出される原理・原則を明確にする。

## 3. 研究の方法

### (1) 光触媒サンプルの調整

光触媒サンプルとして、マイクロ波効果が強く現れるデグサ P-25 と、マイクロ波を照射しても既存の熱と同じ効果しか現れない石原産業 ST-01 を用いた。これらの光触媒に

酸素欠損の処理や異種元素(窒素)をドーブした構造の  $\text{TiO}_2$  サンプルも調整した。酸素欠損の生成法として、 $\text{TiO}_2$  を詰めた流通式容器内へ水素ガスを連続導入し、ヒーター加熱を行った。一方、窒素ドーブの方法として、尿素を  $\text{TiO}_2$  に混合し電気炉加熱を行った。各手法の最適条件は温度や加熱時間をスクリーニング的に探索した。

調整した  $\text{TiO}_2$  の物性評価として、バンドギャップを紫外可視反射スペクトルから、結晶構造や結晶歪みを粉末 X 線回折、窒素のドーブ量を X 線光電子分光分析装置、粒子の形状変化を透過型電子顕微鏡マイクロ波に対する応答変化をネットワークアナライザーで測定した。

### (2) 光触媒結晶格子の振動測定

市販の顕微ラマン分光光度計で利用できるマイクロ波/紫外線同時照射ユニットを開発した。既存の顕微ラマン分光光度計ステージは 3x3cm 程度のスペースしかないため、そのサイズに合致するマイクロ波照射箱を試作した。ごく微量の  $\text{TiO}_2$  粉末サンプルへ 12.24cm (=2.45GHz) の波長のマイクロ波を限られたスペースで照射することが必要であるため、既存の導波管を用いることはできない。そこで、アンテナ型のマイクロ波ユニットを新規開発した。また、アンテナやアプリケーションの最適化は電磁界シミュレーターを用いて計算した。

### (3) 光触媒内の電子移動速度の検出

マイクロ波による  $\text{TiO}_2$  内部における電子移動速度を検討するため、マイクロ波を照射しながら過渡吸収スペクトルを測定できる装置を開発した。過渡吸収スペクトルは既存の装置を利用し、マイクロ波導波管内にサンプルをセットし、導波管側面に開けた穴からレーザー光をサンプルに照射し、吸収スペクトルを観察した。 $\text{TiO}_2$  は石英版にディップコーティングした薄膜を利用した。

## 4. 研究成果

### (1) 光触媒サンプルの調整

窒素ドーブ  $\text{TiO}_2$  の調整法として、尿素を  $\text{TiO}_2$  粉末に混ぜ、攪拌を行い、電気炉で加熱を行った。さまざまな条件(尿素的混合率、混合方法、加熱時間、昇温速度、加熱温度)を検討した結果以下の条件が最適であることが分かった。P-25 への窒素ドーブ条件として、尿素は重量比で 2:1 の割合で加え、乳鉢を用いて 30 分間細かく粉砕した。また、電気炉での加熱は 400 °C を 1 時間が最適であつ

た。このときの昇温速度は  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  とした。一方、ST-01 では、尿素を重量比 1:2 で混合し、そのまま電気炉で  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、3 時間加熱した(昇温速度は  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )。焼成後のサンプルは超純水を用いて洗浄し真空乾燥した。乾燥後のサンプルは黄色に変色していることが目視で観測され、これは窒素ドーピングによる吸収波長の可視光化を表している(図 2)。

酸素欠損を有した  $\text{TiO}_2$  の調整法においてもさまざまなスクリーニング実験から最適値を決定した。その結果として、直径 8mm の石英製パイプに  $\text{TiO}_2$  粉末を詰め、パイプの下部から水素ガスを連続的に流した。石英パイプの周りにはマントルヒーターを設置し、 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  で P-25 は 3 時間、ST-01 は 6 時間加熱を行った。



図 2 窒素ドーピングを行った  $\text{TiO}_2$  の目視観察 (a) 未調整 P-25, (b) 窒素ドーピング P-25, (c) 未調整 ST-01, (d) 窒素ドーピング ST-01

## (2) 光触媒結晶格子の振動測定

ラマン分光光度計を用いて  $\text{TiO}_2$  の結晶の振動を観測した。測定中にはマイクロ波を照射しながらその場観察を行い、マイクロ波の影響を調べた。

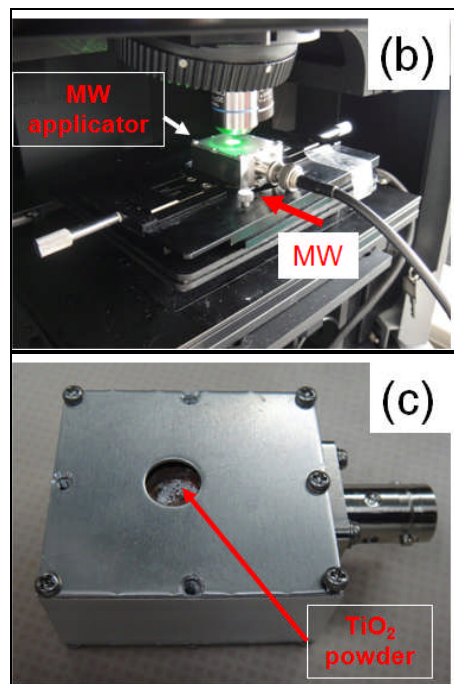
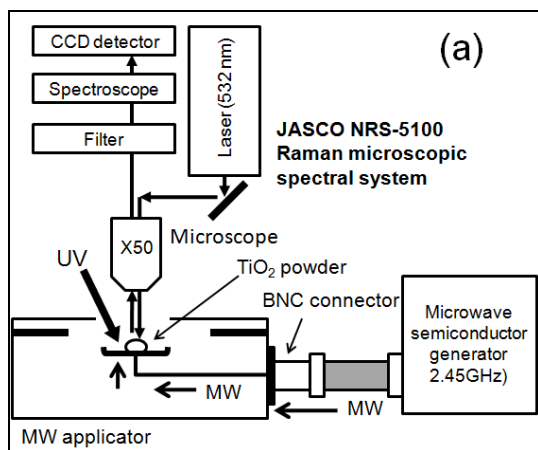


図 3 マイクロ波/紫外線照射下におけるラマン分光測定の概略図とそのユニット

金属製の照射箱 (34x20x37 mm) に BNC カプラーを取り付け、照射箱内に銅製のアンテナおよびサンプル皿 (8mm) を配置した(図 3)。マイクロ波は N 型ケーブルを用いてアンテナに供給した。種々の  $\text{TiO}_2$  パウダー (0.1mg) をサンプル皿に置き、35.2 ワットのマイクロ波を連続照射しながらラマン分光分析を行った。マイクロ波発信器として 2.45GHz のマイクロ波半導体発信器を用いた。事前に、サンプル皿へ水置き、温度が上昇することからマイクロ波が照射されていることを確認した。一方、 $\text{SiO}_2$  の結晶 (マイクロ波の吸収がない) を置き、加熱が進行しないことも確認した。このユニットは顕微式レーザーラマン分光光度計 (日本分光製) の顕微鏡ステージに設置し、上部の穴から微弱な紫外線を連続照射しながらブランクテストを行ったが、スペクトルの乱れなどは観測されなかった。また、予備実験としてアナターゼ結晶 (および ST-01) の  $\text{TiO}_2$  は  $142\text{ cm}^{-1}$ 、 $397\text{ cm}^{-1}$ 、 $514\text{ cm}^{-1}$ 、 $638\text{ cm}^{-1}$  (各ピーク強度比: 1 : 0.06 : 0.05 : 0.11) に強い格子振動モードが観測され、ルチル結晶では  $55\text{ cm}^{-1}$ 、 $143\text{ cm}^{-1}$ 、 $238\text{ cm}^{-1}$ 、 $446\text{ cm}^{-1}$ 、 $610\text{ cm}^{-1}$  (各ピーク強度比: 0.16 : 0.22 : 0.46 : 1 : 0.90)、P-25 は  $144\text{ cm}^{-1}$ 、 $397\text{ cm}^{-1}$ 、 $516\text{ cm}^{-1}$ 、 $639\text{ cm}^{-1}$  (各ピーク強度比: 1 : 0.09 : 0.09 : 0.13) に指紋ピークが現れることが分かった。

マイクロ波照射を行うことで、各光触媒に

におけるラマンピーク強度の変化を検討した。P-25 において、マイクロ波を照射しながらラマン測定を行っても、ピーク強度に大きな変化が観測されなかった。また、窒素をドープした P-25 に対しても、マイクロ波の照射有無においてラマンスペクトルの強度変化は観測されなかった。一方、ST-01 はマイクロ波の照射とともにピーク強度が向上し、結晶格子内の振動がマイクロ波によって誘発されていることが観測された。また、ST-01 は窒素をドープすることでラマンピーク強度の変化が弱まる傾向であった。これらの結果から、マイクロ波効果の現れる光触媒(P-25)は、マイクロ波を照射しても結晶格子が振動しないことが示された。また、マイクロ波効果が表れない  $\text{TiO}_2$  はマイクロ波が結晶格子の振動を誘発することが示された。結晶格子振動は最終的に熱として緩和されることから、光触媒において熱的な影響しか発生しないと考えられる。

次に、酸素欠損処理を行った P-25 や ST-01 についてラマンスペクトルを測定した。P-25 においては酸素欠損処理を行ってもラマンピーク強度に大きな変化は観測されなかった。一方、ST-01 は窒素ドープ同様にピーク強度の変化度が低下した。異種元素や酸素欠損にマイクロ波効果が発現することが予想されたが、P-25 ではいずれも大きな変化がなく、別に要因である可能性を示唆した。

異種元素のドープや酸素欠損は、結晶構造を歪ませることが予想されるため、 $\text{TiO}_2$  の結晶歪みに対するマイクロ波効果について検討した。また、X線結晶構造解析より P-25 は ST-01 に比べ高い結晶の歪みを有していることが分かり、これも結晶歪みが重要因子であることを予想した根拠となった。4-クロロフェノール(4-CP)の水溶液をモデルとしその分解速度から  $\text{TiO}_2$  のマイクロ波効果を検討した。図4に示す4-CPの分解装置を用いて、光触媒分解におけるマイクロ波の影響を調べた。比較実験として紫外線のみでの分解も行った。

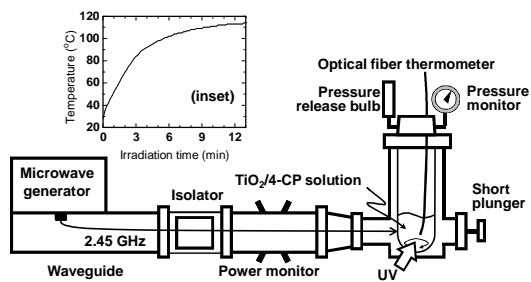


図4 マイクロ波および紫外線同時照射光触媒分解装置

酸素欠損処理を行うことで、P-25 および ST-01 の結晶歪みは大きくなることが X 線結晶構造解析より分かった。また、これらの  $\text{TiO}_2$  を用いて 4-CP の分解実験を行ったところ、結晶歪みが向上した P-25 ではマイクロ波効果が 1.25 倍、ST-01 では 1.85 倍向上することが示された。一方、空气中で P-25 を加熱すると結晶が締り、結晶歪みが低下するが、結晶歪みを低下させた P-25 を用いて 4-CP の分解を行うと、マイクロ波効果は著しく低下した。したがって、結晶歪みがマイクロ波効果を誘発する重要因子であることが示唆された。

### (3) 光触媒内の電子移動速度の検出

光触媒の活性を決定する要因として、光触媒内部の電子の移動とキャリアへの電子の授受が知られている。マイクロ波によって光触媒内部の電子移動速度の促進について、その可能性を検討した。図5には、マイクロ波を  $\text{TiO}_2$  薄膜サンプルに照射させながら過渡吸収スペクトルを測定できる試作装置を示す。照射されたレーザー光源は導波管側面に空けた穴を通り、内部の  $\text{TiO}_2$  へ照射される。その後透過した光を導波管の逆側から取り出し測定を行った。

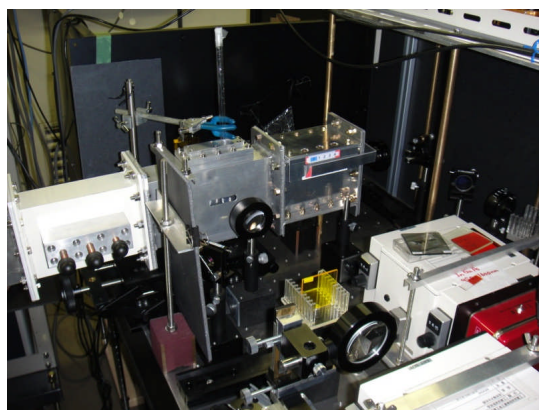


図5 マイクロ波照射下での光触媒の電子移動を測定するための過渡吸収スペクトル装置

マイクロ波照射の有無にかかわらず、過渡吸収スペクトルの形状に大きな変化は見られなかった。したがって、光触媒内部の電子移動へマイクロ波は影響を与えないことが予想された。

本申請研究からは、マイクロ波が光触媒に作用する因子として、結晶の歪みが重要であることが示された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 30 件)

- 1) S. Horikoshi, A. Osawa, S. Sakamoto, N. Serpone, Control of Microwave-generated Hot Spots. Part V. Mechanisms of Hot-spot Generation and Aggregation of Catalyst in a Microwave-assisted Reaction in Toluene Catalyzed by Pd-loaded AC Particulates, Appl. Catal. A: General, 査読有, in press, 2013
- 2) S. Horikoshi, S. Sakamoto, N. Serpone, Formation and Efficacy of TiO<sub>2</sub>/AC Composites Prepared Under Microwave Irradiation in the Photoinduced Transformation of the 2-Propanol VOC Pollutant in Air, Appl. Catal. B: Environ., 査読有, in press, 2013
- 3) T. Sumi, S. Horikoshi, Microwave's synthesis, extraction, improvement and degradation in oil chemistry, J. Oleo Sci., 査読有, in press, 2013
- 4) S. Horikoshi, T. Sato, N. Serpone, Rapid synthesis of Gemini surfactants using a novel 915-MHz microwave apparatus, J. Oleo Sci., 査読有, Vol. 62, 2013, pp. 39-44
- 5) S. Helali, F. Dappozze, S. Horikoshi, T. H. Bui, N. Perol, C. Guillard, Kinetics of the photocatalytic degradation of methylamine: Influence of pH and of UV-A/UV-B radiant fluxes, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 査読有, in press, 2013
- 6) S. Horikoshi, S. Matsuzaki, T. Mitani, N. Serpone, Microwave frequency effects on dielectric properties of some common solvents and on microwave-assisted syntheses: 2-Allylphenol and the C<sub>12</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> Gemini surfactant, Radiation Phys. Chem., 査読有, Vol. 81, 2012, pp. 1885-1895  
10.1016/j.radphyschem.2012.07.011
- 7) S. Horikoshi, T. Sumi, N. Serpone, Unusual effect of the magnetic field component of the microwave radiation on aqueous electrolyte solutions, J. Microwave Power Electromagnetic Energy, 査読有, Vol. 46, 2012, pp. 215-228
- 8) 堀越 智, 固体触媒を用いたマイクロ波化学の特徴, ケミカルエンジニアリング, 57 巻, 2012, 73-78
- 9) S. Horikoshi, Y. Suttisawat, A. Osawa, C. Takayama, X. Chen, S. Yang, H. Sakai, M. Abe, N. Serpone, Organic syntheses by microwave selective heating of novel metal/CMC catalysts - The Suzuki-Miyaura coupling reaction in toluene and the dehydrogenation of tetralin in solvent-free media, J. Catalysis, 査読有, Vol. 289, 2012, pp. 266-271  
10.1016/j.jcat.2012.02.019
- 10) N. Serpone, A. V. Emeline, S. Horikoshi, V. N. Kuznetsov, and V. K. Ryabchuk, On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s, Photochem. Photobiol. Sci., 査読有, Vol. 11, 2012, pp. 1121-1150  
10.1039/C2PP25026H
- 11) 鷺見卓也, 堀越 智, マイクロ波加熱を利用したナノ粒子合成の特徴 (総説), 色材協会誌, 査読有, 85 巻, 2012, 327-338
- 12) Y. Suttisawat, S. Horikoshi, H. Sakai, P. Rangsunvigit, M. Abe, Microwave effect in the dehydrogenation of Tetralin and decalin with a fixed-bed reactor, Inter. J. Hydrogen Energy, 査読有, Vol. 37, 2012, pp. 3242-3250  
10.1016/j.ijhydene.2011.10.111
- 13) Y. Suttisawat, P. Rangsunvigit, H. Sakai, M. Abe, S. Horikoshi, Enhanced conversion of tetralin dehydrogenation under microwave heating: Effects of temperature variation, Fuel Process. Technol., 査読有, Vol. 95, 2012, pp. 27-32  
10.1016/j.fuproc.2011.11.006
- 14) 堀越 智, 環境化学に利用されるマイクロ波, 電気学会誌, 査読有, 132 巻, 2012, 23-25
- 15) 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, 環境浄化技術, 査読有, 10 巻, 2011, 34-38
- 16) S. Horikoshi, A. Osawa, M. Abe, N. Serpone, On the generation of hot-spots by microwave electric and magnetic fields and their impact on a microwave-assisted heterogeneous reaction in the presence of metallic Pd nanoparticles on an activated carbon support, J. Phys. Chem. C, 査読有, Vol. 115, 2011, pp. 23030-23035  
10.1021/jp2076269

- 17) S. Horikoshi, A. Tsuchida, H. Sakai, M. Abe and N. Serpone, Microwave discharge electrodeless lamps (MDELs). VI. Performance evaluation of a novel microwave discharge granulated electrodeless lamp (MDGEL)-Photoassisted defluorination of perfluoroalkoxy acids in aqueous media, J. Photochem. Photobiol A: Chem., 査読有, Vol. 222, 2011, pp. 97-104  
10.1016/j.jphotochem.2011.05.007

#### 他 13 件

〔学会発表〕(招待講演:計6件・学会発表:22件)

- 1) 堀越 智、マイクロ波化学の基礎、第6回日本電磁波エネルギー応用学会ショートコース、2012/10/3-2012/10/6、京都(招待講演)
- 2) S. Horikoshi、Microwave-Driven Chemistry (Organic synthesis - Environmental protection)、World Congress on Oleo Science & 29th ISF Congress、2012/9/30-2012/10/3、長崎(招待講演)
- 3) 堀越 智、固体触媒を用いたマイクロ波化学の特徴と問題点、ゼオライト学会、2012/6/15-2012/6/15、東京(招待講演)
- 4) S. Horikoshi and N. Serpone, Microwave frequency effects in organic synthesis、Microwave and Flow Chemistry Conference、2012/2/27-2012/3/2、Lanzarote、Spain(招待講演)
- 5) S. Horikoshi、Microwave frequency effects in organic synthesis、中国科学院科学研究所学会、2011/9/14-2011/9/14、中国北京(招待講演)

#### 他 23 件

〔図書〕(計5件)

- 1) Satoshi Horikoshi, Nick Serpone, Eds., Microwaves in Nanoparticle Synthesis - Fundamentals and Applications、Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2013.
- 2) S. Horikoshi and N. Serpone、Photo-Electrochemistry & Photo-Biology for the Sustainability、Chapter 4 (2013) (Editor: S. Kaneco)、Union publisher.
- 3) S. Horikoshi, N. Serpone, Microwaves in

Organic Synthesis, 3<sup>rd</sup> edition, Chapter 9, pp. 377-423 (2012) (Editors: A. de la Hoz and A. Loupy)、Wiley-VCH Verlag, GmbH, Weinheim, Germany.

- 4) 堀越 智 (編著)、谷 正彦、佐々木政子、図解よくわかる電磁波化学(マイクロ波化学・テラヘルツ波化学・光化学・メタマテリアル)、第1,2および5章、pp. 1-73, 144-178 (2012) 日刊工業新聞社出版.
- 5) 堀越 智、マイクロ波化学プロセス技術(監修:和田雄二/竹内和彦)、第2および4章、pp. 8-29 (2012) シーエムシー出版.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計2件)

名称:熱硬化性プラスチック材料の高周波誘導加熱装置、及び熱硬化性プラスチックの成形方法

発明者:株式会社サンルックス・堀越 智

権利者:加藤住雄

種類:特願

番号:2012-86560

出願年月日:2012年5月10日

国内外の別:国内

他 1 件

○取得状況 (計1件)

名称:紫外線光源及び化学反応促進装置

発明者:堀越 智・佐藤 進・有屋田 修

権利者:堀越 智・佐藤 進・有屋田 修

種類:特公

番号:5049004

取得年月日:2012年7月27日

国内外の別:日本

〔その他〕

ホームページ等

<http://pweb.cc.sophia.ac.jp/horikosi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀越 智 (HORIKOSHI SATOSHI)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号:50424784