

— 修士論文 —

PCB 分解反応における マイクロ波非熱的効果の検証

Nonthermal Effect of Microwave Irradiation
on Dechlorination Process of PCBs

2010 年 2 月 8 日提出

指導教員： 日高 邦彦 教授
熊田 亜紀子 准教授

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻

086472 岡崎 洋平

内容梗概

PCB(Polychlorinated Biphenyls, ポリ塩化ビフェニル) はコンデンサや変圧器など極めて多くの電力機器の絶縁媒体として用いられてきた。後に非常に有毒な物質である事が判明したが、その有効な処理法はほとんどなく多くが廃棄できずに保管されてきた。このような背景のもと、近年、マイクロ波 (2.45GHz) を用いて PCB を脱塩素化することにより、無害化するといった処理法が開発されている。この手法は従来の方法とは異なり、有害な副生成物の生成が無く、かつ高効率な処理法である。これはマイクロ波の照射によって化学反応が促進されるためであると考えられているが、詳しいことは未だ解明されていない。そこで、本研究ではマイクロ波照射による PCB の脱塩素反応促進機構の解明を目的とする。特にマイクロ波照射の非熱的効果を対象として、具体的には以下の項目について実験的に検証を行った。

まずマイクロ波照射により触媒を入れたセルが帯電する知見に着目し、帯電による触媒の吸着力向上の仮説のもと、Pd/C 触媒からの電子放出電流と PCB 分解反応過程における反応液の帯電量を計測した。マイクロ波照射下において、絶縁油-IPA 混合溶液中で触媒からは電界電子放出電流が流れる。IPA 濃度を 20% まで増加させると、溶液の伝導電流が大きくなりすぎ電子電流の正確な測定は困難であった。PCB 分解過程における溶液の帯電量変化は、電子放出電流によって説明できることがわかった。すなわち、加熱方法によって溶液の帯電量は大きく異なり、その量は電子放出電流量より見積もられる値とよく一致した。

次に、50Hz の交流電界を反応液に印加し、マイクロ波の電界が脱塩素化反応に影響を与えるか検証実験を行った。その結果、「電界」そのものが直接的に脱塩素反応に寄与している可能性は低いことがわかった。

さらに、マイクロ波照射中の触媒表面の発光スペクトル測定を試み、触媒表面における放電現象とそれに伴う紫外発光が脱塩素反応に寄与する可能性を検証した。マイクロ波の電界により、触媒表面で紫外発光を伴う放電が発生していることが確認できた。この紫外光のエネルギーにより、PCB 分子から塩素分子が切り離され、脱塩素反応が進行していると考えられる。また、マイクロ波照射下における触媒周囲の電磁界分布を解析した結果、触媒の Pd 部表面の電界は数 MV/m と電子放出や放電現象が起こりうる強度になることがわかった。つまり、マイクロ波照射下においては、触媒表面で電子放出や放電が生じ、その紫外光および電荷が PCB 脱塩素化反応に非熱的に寄与していると考えられる。

目 次

1	序論	1
1.1	研究背景	1
1.2	研究目的	4
2	マイクロ波効果	6
2.1	マイクロ波とは	6
2.1.1	マイクロ波の基礎	6
2.1.2	マイクロ波技術の応用	7
2.2	固相反応	8
2.2.1	固相反応の概要	8
2.2.2	固相のマイクロ波吸収	9
2.2.3	選択加熱	9
2.2.4	マイクロ波侵入深さ	10
2.3	液相反応	10
2.3.1	液相反応の応用	10
2.3.2	マイクロ波による液体の加熱	10
2.3.3	スーパーヒートとヒートスポット	11
2.3.4	マイクロ波による特殊効果	12
2.3.5	マイクロ波による反応促進効果	13
2.4	PCB 分解に寄与し得るマイクロ波効果	14
3	Pd/C 触媒の電子放出電流測定	17
3.1	目的	17
3.2	電子放出機構	17
3.3	実験装置	18
3.4	実験条件	20
3.5	結果	20
3.5.1	絶縁油	20

3.5.2	IPA1%混合絶縁油	23
3.5.3	IPA20%混合絶縁油	24
3.6	差動電流実験装置	25
3.7	差動電流実験装置を使用した測定結果	26
3.8	静電界印加時の触媒周囲の電界	29
4	ファラデーカップを用いた溶媒帯電量測定	31
4.1	目的	31
4.2	測定装置	31
4.3	実験方法	31
4.4	実験条件	32
4.5	実験結果	32
4.6	電子放出量と帯電量の関連について	34
5	電界印加試験	36
5.1	目的	36
5.2	実験装置	37
5.3	結果	39
5.3.1	高濃度溶液	39
5.3.2	低濃度溶液	39
6	触媒の放電現象	40
6.1	目的	40
6.2	放電発光撮影	40
6.2.1	実験方法	40
6.2.2	側面部からの撮影結果	43
6.2.3	上部からの撮影結果	46
6.2.4	紫外線透過フィルタを使用した撮影結果	47
6.3	紫外線の PCB 分解への寄与	58
6.4	放電発光の分光測定	61
6.5	電磁界中の触媒周囲の電界	63
6.5.1	電磁界中の孤立球周囲の電界分布	63
6.5.2	電磁界中の複数球周囲の電界分布	67
6.5.3	Pd/C 触媒を模擬した微小球周囲の電界分布	72

7	結 論	79
7.1	ま と め	79
	謝 辞	81

第 1 章

序論

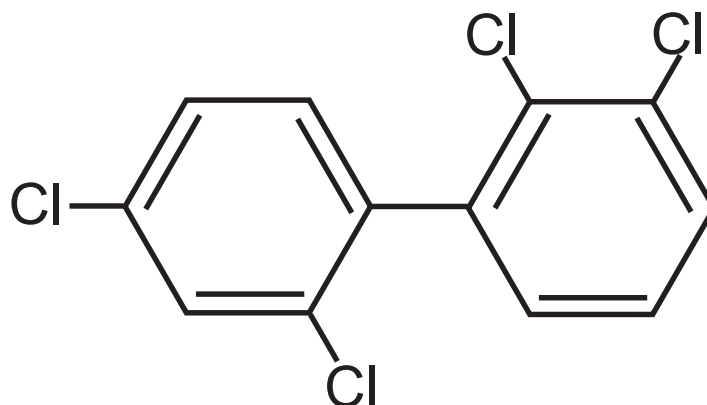
1.1 研究背景

ポリ塩化ビフェニル類 (PCB) とは、図 1.1 に示すようなビフェニルを塩素化した構造を持つ塩素化芳香族化合物の部類であり、塩素の付く位置と数によって、その異性体は 209 種類存在し、それらを総称して PCB と呼ぶ。PCB は 1881 年にドイツのシュミットとシュルツによって初めて合成され、1929 年にスワン社によって工業化 (商品名「アロクロール (Ar)」) され、日本では鐘淵化学工業が 1954 年に「カネクロール (KC)」の商品名で、三菱モンサントが 1969 年に「アロクロール (Ar)」の商品名で生産を開始した [1]。PCB はその熱安定性と、酸、塩基、およびその他の化学薬剤に対する抵抗性、ならびにその優れた絶縁特性から極めて多くの用途に用いられてきた。具体的には、誘電冷却液 (コンデンサ、変圧器)、工業用流体 (油圧系統、ガスタービン、および真空ポンプで使用)、燃焼抑制剤、可塑剤 (接着剤、織物、表面被覆、シーラント、印刷、コピー用紙) などである。また、かつて日本における推定生産量は年間およそ 2,600 万ポンドであり、その内訳は、40-50% がコンデンサ用、15% が変圧器油用、10-15% が伝熱流体用、5% が可塑剤用、15% がカーボン紙不要複写紙、5-10% が輸出用であった。

このように幅広い用途に用いられてきた PCB だが、現在では国内における製造・輸入は試験・研究目的以外禁止され、廃棄や取り扱いについても厳しい規制が設けられている。というのは、PCB には強い毒性があるということがわかったためである。人体における毒性でいえば、重症の場合には肝臓の黄色萎縮、皮膚炎、および常習的曝露の場合には肝臓の脂肪変性を惹き起こす可能性がある。さらに、PCB はその化学的安定性によって環境中に蓄積されやすく、生物濃縮性が高いことも特徴として挙げられる。

ここで、PCB の物性について特徴を簡単にまとめると以下のようなになる [2]。

- 不燃性で、しかも加熱・冷却しても性質が変わらない。
- 絶縁性、電気的特性に優れている。
- 化学的に安定で、酸・アルカリに侵されない。



2,2',3,4' - tetrachlorobiphenyl

図 1.1 PCB の構造例

- 水に溶けないが有機溶媒によく溶ける。
- 粘着性に優れている。
- 個々のクロロビフェニルの大部分は室温では固体であるが、市販の混合物は、構成成分相互の融点降下作用により、流動性の油あるいは粘着性樹脂になっている。また、流動点以下ではほとんどが樹脂状になる。
- 誘電率は高塩素化物ほど小さくなる傾向にある。

また、カネクロールの物理的、化学的性質を表 1.1、いくつかの Aroclor の電気的性質を表 1.2 にそれぞれ示す。

PCB は非常に有毒な物質であるが、その有効な処理法はほとんどなく、多くが廃棄できずに保管されてきたのだが、近年マイクロ波 (2.45GHz) を用いて PCB を脱塩素化することにより、無害化するといった処理法が研究されている [3]。この手法は、従来の方法と異なり、有害な副生成物の生成が無く、かつ高効率な処理法である。2.4 節で詳細は述べるが、PCB : 絶縁油混合液に IPA および KOH 液を添加したものを、Pd/C 触媒存在下で加熱し、PCB 分子の脱塩素化反応を起こすものである。ここで、PCB 分解について、リボンヒータ加熱とマイクロ波加熱とを比較したグラフを図 1.2 に示す。これはマイクロ波の照射によって化学反応が促進されるためであると考えられているが、詳しいことは未だ解明されていない。そこで、本研究では、マイクロ波照射による PCB 類の脱塩素反応促進機構の解明を目的とする。その化学反応促進メカニズムがわかれば、より効率的な装置の開発や応用が広がっていくことが考えられ、PCB 分解処理法だけでなく、様々な分野でのマイクロ波利用に大きく貢献できるだろう。

表 1.1 カネクロールの物理的、化学的性質 [4]

種類	主成分	塩素含有量 (%W/W)	比重 (100 °C)	粘度 (cS、 75 °C)	蒸留範囲 (°C、 760mmHg)	蒸気圧 (35 °C、 mmHg)	溶解度 (室温、 ppm)
KC-200	二塩化ビフェニル	32	1.223~ 1.243	2~ 3	270~ 360		
KC-300	三塩化ビフェニル	42	1.310~ 1.322	3.5~ 4.4	325~ 360	0.001	0.14
KC-400	四塩化ビフェニル	48	1.376~ 1.389	5.4~ 7.3	340~ 375	0.00037	0.042
KC-500	五塩化ビフェニル	54	1.460~ 1.475	12~ 19	365~ 390	0.00006	0.008
KC-600	六塩化ビフェニル	60	1.539~ 1.555	46~ 87	385~ 420		0.002
KC-1000	KC500+ 三塩化ベンゼン		1.452~ 1.463	2.2~ 2.9	210~ 390		
KC-1300	KC-300+ 二塩化ベンゼン 四塩化ベンゼン		1.330~ 1.370 (15 °C)	0.7~ 1.3			

表 1.2 いくつかの Aroclor の電氣的性質 [1]

Aroclor	Dielectric constant at 1000 cycles ^a		Volume resistivity, ^b 8 cm at 100°C 500 V, de	Dielectric strength, ^c kV	Power factor, ^a 100°C, 1000 cycles, %
	25°C	100°C			
1232	5.7	4.6			
1242	5.8	4.9	above 500 x 10 ⁹	>35	<0.1
1248	5.6	4.6	above 500 x 10 ⁹	>35	<0.1
1254	5.0	4.3	above 500 x 10 ⁹	>35	<0.1
1260	4.3	3.7	above 500 x 10 ⁹	>35	<0.1
1268	2.5				
5442	3.0	4.9	above 500 x 10 ⁹		
5454	2.7	4.2			
5460	2.5	3.7			
4465	2.7	3.3			

^aASTM D-150-47T

^bASTM D-257-46

^cASTM D-149-44

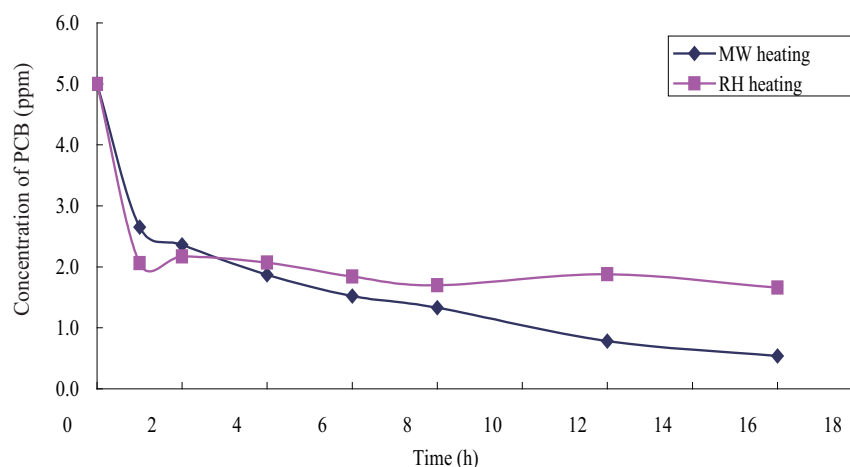


図 1.2 マイクロ波加熱とリボンヒータ加熱との比較

1.2 研究目的

本研究の目的はマイクロ波照射による PCB 類の脱塩素反応促進機構の解明である。従来の加熱とマイクロ波による加熱との違いには、熱的な効果の他にもマイクロ波による特殊効果 (非熱的效果) があるという見方がある。しかし、この特殊効果の存在ははっきりと証明されていない。この理由として、マイクロ波による熱的效果と特殊効果を区別することが非常に困難であることが挙げられる。本研究の対象である PCB 分解処理において、熱的效果だけでなく特殊効果も寄与しているのではないかと考えた。その検証のためにこれまでに以下のような実験を行っている。

- PCB 類の 2.45GHz 付近の複素誘電率を測定することにより、マイクロ波吸収と反応促進効果との相関を検証
- 赤外線カメラを使用したマイクロ波照射時における触媒表面の温度分布測定
- PCB 分解過程における高濃度反応液の帯電量を測定することで、触媒の吸着力向上性を検証
- マイクロ波が触媒に与える影響を検証する為、触媒の ζ 電位測定

これらを受けて本研究では以下の実験とシミュレーションを行った。

- Pd/C 触媒の電子放出電流測定
- 低濃度反応液の帯電量測定

- マイクロ波電界の反応への影響の検証
- 放電発光撮影
- 分光器を使用した放電発光スペクトルの計測
- 触媒表面付近の電界強度計算

第 2 章

マイクロ波効果

2.1 マイクロ波とは

2.1.1 マイクロ波の基礎

マイクロ波は現代社会において、携帯電話をはじめとする無線通信技術や放送、レーダなどの計測分野を含んだ幅広い分野になくてはならないものとなっている[5]。これに加え、マイクロ波は工業、医療、科学のあらゆる分野でクリーンな加熱を行うためのエネルギー源としてもきわめて広い範囲で用いられている。

加熱のためのエネルギー源として用いられる身近な例に電子レンジが挙げられるが、食品加熱のみならず、食品乾燥、滅菌に至る分野で工業的に応用されている。さらにマイクロ波は工業製品の加工は言うに及ばず、医療分野でも診断や治療に応用され、医療廃棄物を安全に処理する装置にまで応用されている。原子力分野においてもマイクロ波は核廃棄物を安全に処理するためのエネルギー源として注目されている。また、最近ではマイクロ波を化学反応に用いることにより反応速度が著しく高速になることが明らかになり、化学反応・合成などの分野で新たな柱となりうるエネルギー源として着目されている。

マイクロ波は厳密な定義がされてはいないが、おおむねその周波数は1GHz以上3THz以下とされている。なお、マイクロ波の下限周波数はしっかりと決まっているわけではなく、300MHz以上のUHF帯以上の周波数をマイクロ波と呼ぶこともある。また、マイクロ波周波数の中で、30GHz以上の周波数は特にミリ波と呼ばれる。ここで、電波の各周波数帯での名称とその利用例を図2.1に示す。

マイクロ波加熱に使用される典型的な周波数である2.45GHzのマイクロ波の波長は、12.2cmであり、この周波数はISM周波数帯として最大放射許容値の制限がない周波数となっており、工業用、科学用、医療用、家庭用または類似目的のために無線周波エネルギーを発生、または局部的に利用するように設計された装置、器具のために開放されている。

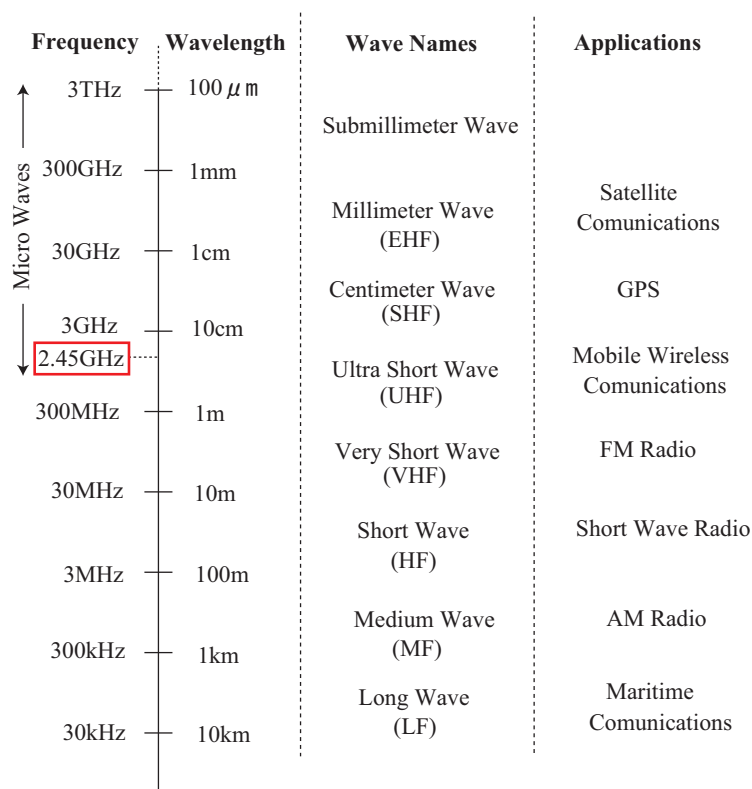


図 2.1 マイクロ波の周波数と利用例

2.1.2 マイクロ波技術の応用

これまでの化学工業では外部から熱を加えるため、反応部の温度に比べ、外部の温度が高く、また、内部温度が目標温度に達するのに時間を要し、熱が外部に漏洩していた。このため熱損失を最小限にとどめた効率の良い熱利用が大きな課題であった。

一方、マイクロ波法は内部の吸収性物質の存在部位が加熱され、急速に温度上昇して、反応が促進する。発生した熱はただちに周りの物質に伝達され冷却される。それ故、局所的な急速加熱・急速冷却が実現され、バルク温度が低いにもかかわらず、反応部位の温度が高くなり、反応が著しく進行するものである。すなわち、マイクロ波法では反応させたい物質を直接加熱でき、外部への漏洩を防ぐだけで、最適な利用が可能となる。マイクロ波法では局所的な急速加熱・急速冷却ゆえ表 2.1 のような様々な効果が現れる。

マイクロ波はすでに通信の他、ゴムの加硫、木材の乾燥、食品の調理・膨化・加工、医療、診断などの分野で幅広く用いられてきている。これまでの応用は従来の加熱に代わる迅速加熱法として応用分野を拡大してきた。近年、急速加熱過程において化学反応が著しく加速されることによる収率や選択性の向上などの効果が見出され、様々な分野への応用が期待されている。さらに、これらの技術を実用化するためには基礎的なデータの蓄積、装置やプロセスの開発など多くの開発課題があり、マイクロ波技術に関わる基礎的な事項として、各種物質の誘電損失係数およびそ

表 2.1 マイクロ波を利用することによって期待できる効果

1. 反応時間の著しい短縮 (1/2~ 1/1000)
2. 収率、純度の向上 (80~ 100%)
3. 反応条件の緩和 (低温、低圧化など)
4. 工程の簡略化
5. 新規物質 (構造、結晶形) の合成
6. 選択性の向上 (位置、立体的選択性)
7. 新材料の開発
8. 新規プロセスの開発
9. 廃棄物量の削減、溶媒の削減
10. プラントの小型化
11. 作業環境の改善
12. 著しい省エネルギー化 (1/2~ 1/数 10)

の温度依存性、分子構造との関わり、周波数との関係などを明らかにしていく必要がある。

2.2 固相反応

2.2.1 固相反応の概要

マイクロ波加熱は種々の固相プロセスに応用されている。代表的なものには固体間反応による無機合成、セラミックスの焼結・接合への応用がある。固相反応や焼結反応は拡散過程が支配的であるため、気相や液相反応と比べ進行が遅い。固体中の物質移動の尺度である拡散係数は、温度上昇に伴い指数関数的に増大するため、固相プロセスは 1000 °C を超える高温で長時間の熱処理を要するのが一般的である。電気炉を用いた通常の外部加熱方式では多大な熱エネルギーの投入を要することから、自己発熱による内部加熱や急速加熱といった特徴を活かしたマイクロ波プロセスの利用が検討されてきた。

欧米では、1980 年代初期からセラミックスの接合・焼結反応にマイクロ波加熱を応用する試みが始まり、焼結反応において従来の外部加熱法に比べて低温かつ短時間で緻密な焼結体が得られたという報告が多くなされた。このマイクロ波加熱による「固相拡散促進効果」の存在が急速加熱や内部加熱といったマイクロ波加熱の熱的效果 (thermal effect) によるものなのか、あるいは交番電磁界中での反応に起因する非熱的效果 (non-thermal effect) なのか、そのメカニズムについても未だ様々な議論が行われている。

焼結反応のみならず、無機固相合成においてもマイクロ波加熱は多彩な特徴を持つ。マイクロ波吸収の強さが物質によって異なることを利用した選択加熱や、マイクロ波浸透深さを考慮した

反応設計など、従来の合成法では得られない新物質・構造・組織の実現が期待できる。

2.2.2 固相のマイクロ波吸収

固相と電磁波の相互作用は「透過」、「吸収」、「反射」に分けられる。マイクロ波吸収による固体の発熱現象は、物質内におけるエネルギー損失に起因する。そのメカニズムには電界との相互作用として分極と荷電粒子による伝導、磁界との相互作用としてヒステリシス損失、渦電流損失がある。また、発熱現象への寄与は小さいが磁気共鳴現象も起こる。分極には電気双極子の再配列による配向分極の他、原子分極、電子分極がある。電子レンジによる水の加熱で説明されるように、極性分子のマイクロ波加熱は分極機構によるものであるが、固相においては分極のみならず、伝導によるジュール損失、渦電流損失が起こり、物質の発熱挙動は複雑である。

マイクロ波吸収の強さは、マイクロ波照射下における物質の温度上昇プロファイルの計測から知ることができる。適当な断熱を施した条件下において、物質からの放熱を考慮せず、すべてのマイクロ波吸収エネルギー P が物質の温度上昇に寄与していると考え、マイクロ波照射下における昇温速度に対して式 (2.1) が成立する。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{A}{\rho C_p} P \quad (2.1)$$

ここで A は定数、 ρ は物質の密度、 C_p は熱容量である。

遷移金属酸化物はおおむね強いマイクロ波吸収を示すのに対し、希土類金属酸化物のマイクロ波吸収は弱い。しかし、希土類金属酸化物でも半導体性を示す Tb_4O_7 や、非化学量論性により酸化物イオン導電性を示す CeO_2 は強いマイクロ波吸収を示す。典型金属酸化物では、 MgO や SiO_2 がマイクロ波を透過し、ほとんど吸収を示さない。したがって、これらの物質はマイクロ波プロセッシングにおける反応容器や断熱材として適している。一方、 In_2O_3 と SnO_2 は強いマイクロ波吸収を示し、照射後数分以内に 1000°C 程度の高温に達する。両者はともに格子欠陥の生成に基づく高い電気伝導性を示す酸化物であり、電気伝導による損失がマイクロ波吸収の主因であることを示している。このように、固体のマイクロ波吸収においては、荷電粒子 (電子、イオン) による伝導が重要である。非酸化物においても、導電率の高い黒鉛や半導体であるシリコン、ゲルマニウム、ホウ素、炭化ケイ素などが強いマイクロ波吸収を示す。伝導機構を主とした固体のマイクロ波吸収においては周波数依存性が小さく、種々の無機固体物質において 2.45GHz と 28GHz の周波数で類似の吸収特性を示す。

2.2.3 選択加熱

マイクロ波吸収の強さは物質によって異なるため、2成分以上の構成要素を含む反応系へのマイクロ波照射においては、通常の外熱式加熱下における反応には見られない特異な現象が起こる。この現象は選択加熱 (selective heating) と呼ばれ、反応系の特定成分が他成分に比べ高温になるこ

とにより、固相反応における拡散機構(相互作用、一方拡散)に外熱式と比べ顕著な違いが生じる。マイクロ波吸収の差に起因する局所的な温度勾配の発生が、等温下における通常の拡散とは異なる拡散機構を生じさせ、熱的非平衡状態で一方向拡散が進行することがある。

2.2.4 マイクロ波侵入深さ

マイクロ波プロセスのもう1つの特徴に、マイクロ波侵入深さ (penetration depth) に依存して反応層の厚みが影響を受ける点が挙げられる。マイクロ波が物質に侵入するに従い、物質内部における電界強度は指数関数的に減少する。これは物質によるマイクロ波吸収ならびに電界の遮断による結果であるが、特に導体では表皮効果 (skin effect) によるマイクロ波電界の遮断が顕著である。表皮効果を考えた場合、物質内部へのマイクロ波侵入深さ δ は式 (2.2) で与えられる。

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad (2.2)$$

ここで、 f はマイクロ波周波数、 μ および σ は物質の透磁率と電気伝導度である。非磁性でかつ電気伝導度の低い物質では、バルク体内部まで十分にマイクロ波が侵入するが、波長の短いミリ波を導電性物質に応用する場合は特に注意を要する。例えば、28GHz のマイクロ波を金属伝導体に照射する場合、侵入深さは数 μm 程度と見積もられる。この特徴を利用すると、バルク素材の表面改質に有効であるばかりでなく、薄膜形成や傾斜機能材料などへの応用も可能であろう。

2.3 液相反応

2.3.1 液相反応の応用

マイクロ波オープン中に水のような極性溶媒を入れて照射すると急速に温度が上昇し、短時間に沸点以上の温度に加熱されるが、ベンゼンやシクロヘキサンのような無極性溶媒はほとんど加熱されない。また、マイクロ波加熱ではバルクや外壁などに比べ、内部の物質の温度が高くなるが、通常の加熱法では物質の熱伝導性が悪く、短時間では内部温度はほとんど上がらず、内部温度を高くするためには長時間を要する。このマイクロ波による内部急速加熱性を利用することにより、反応時間の大幅短縮や収率・選択性の向上など様々な効果が現れることが知られているが、これらの反応促進効果については未解明の部分が多く、様々な解釈が提案されている。

2.3.2 マイクロ波による液体の加熱

マイクロ波のエネルギーは紫外線などに比べて小さく、直接電子をたたき出して化学反応させるエネルギーを有してはいない。マイクロ波による加熱の原理としては表 2.2 に示すような作用が考えられる。マイクロ波の作用は電界と磁界の2つの要素が考えられる。加熱には電界の誘電緩和機構と伝導性機構が主な作用である。

表 2.2 種々の物質におけるマイクロ波加熱原理

1. 電界効果	
誘電緩和	極性を有する有機・無機物質
界面分極	誘電係数および伝導度などの異なるヘテロな相の相互作用
電子伝導	無機物と半導体、導電性と導電体を充填したポリマー
イオン電導	無機と有機、フリーなイオンを含む溶液、ポリマー電解質
2. 磁界効果	
磁気緩和現象	磁性物質
磁気共鳴現象	磁性物質
磁気ヒステリシス	磁性物質
強磁性ヒステリシス	無機、高分子強磁性物質
渦電流現象	強磁性物質と合金

マイクロ波を物質に照射すると水のように双極子モーメントを有する物質は回転・振動運動を起こす。溶液系では他の分子の存在により抵抗があり、この抵抗は溶液の粘性や周波数、温度によって変化する。この抵抗によって熱が内部から発生することとなる。反応容器の熱伝導性などに関係なく、内部の物質が直接加熱され、熱は外部に向かって移動する。これに対し、通常のオイルバスやヒータによる加熱では反応容器の外部から加熱され、伝導や対流によって熱が物質に伝わるため、内部温度より外壁温度の方が高くなる。マイクロ波加熱法では、マイクロ波吸収性物質の内部から急速に加熱されるため、内部の温度が外壁などの温度より高くなる。双極子モーメントの大きい水やアルコール類はマイクロ波によって急速に加熱され、1分で沸点以上に加熱されるが、非極性のベンゼン、シクロヘキサンやヘキサンなどはほとんど加熱されない。

イオン性物質を含む溶液では電界の作用によってイオンが動いて加熱される。例えば、蒸留水と水道水をシングルモードのマイクロ波キャビティ中で、同一出力、同一時間加熱すると、最終的な温度は水道水の方が高くなる。すなわち、イオンを含む溶液中では電界の影響でイオンが動き、その衝突により熱エネルギーに変化する。それゆえ、イオンが存在する場合は双極子機構で発生する熱に加えて導電性機構での熱が加わるので、水道水の温度の方が高くなる。

2.3.3 スーパーヒートとヒートスポット

物質に電界がかかっているとき、その電界を切ると分子が元の状態に戻っていく。これに要する時間を緩和時間という。この緩和時間 τ は電界を切ったときに1個の分子が元の状態の $1/e$ に戻るまでの時間で定義されている。 τ には温度依存性があり、温度が高くなるにつれ減少する。誘電率 ϵ' と誘電損失係数 ϵ'' は両方とも τ に依存しているため、マイクロ波エネルギーを熱に変換できる溶媒の能力は周波数のみならず、温度にも影響される。2.45GHzのマイクロ波照射における緩

和時間が 65ps 以上である有機溶媒は誘導加熱され、温度が上昇する。溶媒の加熱速度が沸騰核の生成速度より大きくなると、温度が沸点よりも高くなる。この現象はスーパーヒート (過加熱) と言われており、溶媒の沸点より 20℃ 以上も高い温度で沸騰することもある。純粋溶媒の系では、マイクロ波照射中、高い沸点が保持される。溶媒中に基質やイオンが存在すると沸騰核の形成を手助けし、溶媒の沸点は通常の沸点に戻ってくる。このスーパーヒート現象が大気圧下の溶液系におけるマイクロ波化学反応において著しい反応速度向上の原因のひとつと考えられている。

マイクロ波オープン中ではエネルギー分布が均一になるように設計されているが、吸収体や反射体があるとエネルギー分布が不均一となり、加熱ムラが生じ、他よりも温度の高い部分が発生する。これはヒートスポットと呼ばれている。初期の研究では家庭用の電子レンジが用いられていたため、温度計測が不確かであり、かつムラが多いために、ヒートスポットが生じて再現性の悪いデータが認められ、このことからマイクロ波効果を疑問視する研究者もいる。近年、シングルモードの集中型の装置を用いることで、温度分布が均一で、再現性の良いデータが得られている。これらの装置を用い、通常加熱法と同一条件で実験を行った結果、特別なマイクロ波効果はなかったとする報告もある。

マイクロ波加熱法の特徴はマイクロ波吸収性物質を局所的に急速加熱するため、バルクの温度よりもかなり高温の分子が生成し、これにより急速に反応が進行するものと推察される。一方、発生した熱はブラウン運動などにより急速に伝播するため、バルク全体の温度は低くなる。すなわち、見かけ上の温度が低いにもかかわらず、異常な反応促進効果が認められるのは、分子レベルでのヒートスポットの生成が反応促進の大きな原動力となっているためと考えられている。従来の加熱法では外部から加熱し、熱は輻射、対流、伝導によって内部まで運ばれるため、内部温度は外部周辺温度より低くなる。一方、マイクロ波加熱では内部の吸収体から熱を発生し、外部へ熱が移動し、外周辺部から発散するため、内部温度の方が外周辺部の温度よりかなり高くなる。すなわち加熱したい部分を必要な温度に高くすることができるため、バルク温度は従来法に比べ低く、基本的に省エネルギー加熱法である。このように短時間に内部温度が著しく高くなるため、著しい反応促進効果が発生するものと推察される。

2.3.4 マイクロ波による特殊効果

マイクロ波照射法では無機・有機合成において著しい反応促進効果が見出されている。すなわち、反応速度の著しい高速化、反応収率、生成物純度および選択性 (化学的、位置的、立体的) の向上、反応条件の緩和、反応経路の変更 (簡略化) が認められ、多くの論文に報告されている。この効果の要因としては、急速加熱などによる熱的な効果と局所的な熱効果が主たるものである。それ以外に、非熱的な効果の存在が多く研究者によって指摘されている。

非熱的な効果の1つとして、分子の衝突や振動に関わる Arrhenius 則 $k = A \exp(-\Delta G/RT)$ に関連するものがある。この式の各項目における変位が関わっていると考えられている。

ひとつの考え方は、指数前の関数 A は分子の衝突の頻度を表し、この衝突効率¹は反応に関係している極性分子の互いの向きによって大きく影響され、速い拡散速度は活性化エネルギーにおける変化を伴わない関数 A の増加によって説明されるというものである。

もうひとつの考え方は、活性化エネルギー ΔG の減少が影響していることが主たる因子であるとの考え方である。エンタルピーとエントロピーの項 $\Delta G (= \Delta H - T \Delta S)$ の値への貢献が大きく、古典的な加熱と比較して、 $-T \Delta S$ の大きさはマイクロ波誘起反応において増大するものと予測している。そのため、見かけ上の活性化エネルギーが大きく減少し、反応速度が速くなるというものである。

また、双極子を有するグループはマイクロ波エネルギーを吸収する部位であり、その吸収したエネルギーを分子運動と衝突により素早く放出し、自分自身と最近接の分子がスーパーヒートする。それが急速にブラウン運動してシステム内の温度を平衡化させる。ブラウン運動の速度が増すと系の測定される温度は低くなり、マイクロ波加熱では温度が低いにもかかわらず、反応速度が大きくなる原因と考えられている。すなわち、連続的に発生するサブミクロンサイズからミクロンサイズにおける非常に速いホットスポットの遷移に関係づけるもので、各々のホットスポットの中における化学反応は、温度が平衡になる前に周りの媒体中より非常に速く短時間に進行し、その結果、全体の反応速度が非常に速くなると考えられている。

一方、これまでの実験ではほとんどが家庭用の電子レンジが用いられていたため、温度制御および温度分布が均一・正確ではなく、再現性が悪かったこともあり、非熱的なマイクロ波特殊効果はないとの意見もある。N. Kuhnert は、通常の加熱法とマイクロ波法とを注意深く比較すると、加熱速度および反応温度を同一にするとマイクロ波法でも通常の加熱法でも反応速度の差は認められず、通常加熱法とマイクロ波加熱法とにより反応速度や収率に差が出るのは、マイクロ波法においてより反応温度が高くなる場合に認められるのであって、マイクロ波加熱法において基本的には特別な非熱的效果はないと結論づけており、マイクロ波による反応速度の向上や収率の向上は、急激な温度上昇によるスーパーヒーティングあるいは濃縮効果に起因するものであるとしている [6]。

マイクロ波照射による反応促進効果が熱的效果あるいは局所的熱効果や非熱的效果の貢献なのかについてまだ議論のあるところであるが、マイクロ波照射の優れた加熱速度が化学プロセスの反応促進に大きく寄与していることは明白であり、マイクロ波加熱の優れた利点を多くの工業的目的のために利用することが重要である。

2.3.5 マイクロ波による反応促進効果

(1) 反応速度・収率の向上

化学反応にマイクロ波加熱を応用した場合、反応速度が著しく向上 (1~ 3 ケタ) し、収率が著しく高くなることなどが報告されている。マイクロ波加熱では反応試薬近傍などの内部温度が高く

なり、見かけ上の温度が低いにもかかわらず、著しく反応速度が向上することがある。媒体および反応試薬などのマイクロ波吸収性を考慮すると、局所的急速加熱などが関わるものと考えられる。

マイクロ波加熱法では収率が高く、生成物の分離精製が不要な場合があり、多段反応を1つの容器中で行うワンポット合成が可能となる。収率の向上については、マイクロ波加熱法では、反応試薬近傍が局所的に高温となり反応が促進するが、バルクへの熱移動により急速冷却され、生成物が安定化するためであると考えられる。

(2) 反応選択性の変化(化学的選択性、立体的選択性、位置的選択性)

通常加熱法とマイクロ波加熱法とでは化学的、位置的、立体的選択性が大きく変化する可能性があることが報告されている。選択性が変化するのには加熱速度や冷却速度が影響していることが推察される。異性体が生成する速度が異なる場合、反応速度を上げるとその差が顕著になることにより、一方の異性体が主として生成すると考えられている。

(3) 反応経路の変更、反応の簡素化

マイクロ波加熱法による反応促進の重要な効果は反応経路の変更、プロセスの改良に利用することである。特に、通常加熱で過酷な条件、すなわち、長時間反応や高温が必要なときなどに有効である。また、分解しやすい反応物が生成する場合や反応温度が上昇して反応生成物が分解するような場合もマイクロ波加熱法を用いることが有効である。

さらに、通常加熱法では反応が進行しない系にマイクロ波を照射すると、反応が著しく進行する例が多く報告されている。例えば、1-(4-bromophenacyl) azoles は無溶媒下マイクロ波照射で合成されているが、この反応は通常過熱法では起こらない。また、プロパン1オールによるアニリンのN-アルキレーションをRaney nickel触媒存在下でマイクロ波照射すると、91%の高収率で目的生成物が得られたことが報告されている。この反応は通常加熱では同じ温度で24時間加熱しても反応しないことから、実験を行った研究者は非熱的效果と考えている。このような通常加熱法では生成しない反応がマイクロ波照射下で著しく進行する例が数多く報告されており、非熱的效果とする考えもあるが、局所的スーパーヒートによって反応が進行したとも考えられ、詳細な研究が必要である。

2.4 PCB 分解に寄与し得るマイクロ波効果

ここで、本研究の対象であるPCB分解反応促進に寄与し得るマイクロ波効果を考えてみる。しかし、その前にどのようなシステムを用いてPCB分解試験を行っているかを説明しておく。PCBを含む液体試料をポンプで循環し、マイクロ波照射装置内に設置された触媒入りのカラムに通す。そこにマイクロ波を照射することによってPCBを分解する。液体試料の基本的な構成は、PCB物質、イソプロピルアルコール(IPA)、水酸化カリウム(KOH)である。また、触媒としてPd/C(パラジウムを粒状活性炭に担持させたもの)を用いている。この反応式を図2.2に示す。最終的には、

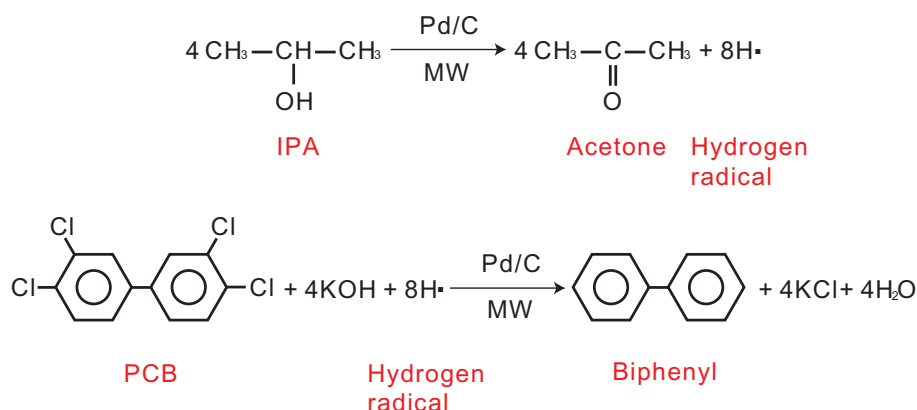


図 2.2 PCB 分解反応式

PCB はほとんどすべてがビフェニルとなり、脱塩素化される。この反応がリボンヒータ加熱時よりもマイクロ波加熱時の方が促進されるのである。この差を生み出しているマイクロ波効果として、以下のようなものが考えられる。

(1) PCB を含む液体試料と触媒への作用

PCB を含む液体試料自身は誘電損失を持つため、マイクロ波を吸収する。それにより、液体の温度が上昇し、反応速度が速くなることが見込まれる。また、触媒に PCB 分子が吸着し、ホールドされ、交番電界が C-Cl 結合をねじ切るような働きをしていることが考えられる。

(2) 液体試料と触媒の帯電による触媒の吸着力向上

基本的に系の温度が上がると反応速度は速くなるが、その反面、触媒の吸着力は落ち、反応速度は遅くなる。マイクロ波を照射することによって、液体試料と触媒に互いに逆極性の帯電が起これば、その間にクーロン力が働き、PCB 分子と触媒との吸着力が高まり、反応速度が速くなることが予測される。実際、マイクロ波を照射することで触媒に放電が起きていれば、帯電が起きている可能性は十分に考えられる。

(3) 触媒のヒートスポット現象

本研究で用いる Pd/C 触媒はマイクロ波を吸収し、発熱する。際限なくマイクロ波を照射し続けると、触媒の温度は上がり続け、熱暴走を起こしてしまうため、カラム側面に熱電対温度計と光ファイバ温度計を設置し、その温度が 60℃ となるよう PID 制御によってマイクロ波照射装置の出力を制御している。この温調方式はリボンヒータ加熱による PCB 分解の場合も同じである。にもかかわらず、マイクロ波加熱の方が PCB をより効率よく分解することができる。

その理由のひとつとして、マイクロ波加熱法では、触媒上に部分的に温度の高いヒートスポットができており、その部分での反応速度が速くなっていることが考えられる。外部加熱方式であるリボンヒータ加熱では、そのようなヒートスポットは発生しないため、その差が PCB 分解効率の差となっているのではないかと推測される。

(4) 触媒の放電現象

粒状活性炭をマイクロ波にそのままさらすと、激しい火花放電が生じる。活性炭はグラファイトに類する炭素素材で電氣的に見れば導電体とみなせる(抵抗率は $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \text{m}$)。導電体は通常、電波をほとんど反射するが、抵抗値がある程度値を持つと内部に浸透する。この電波浸透深度はグラファイトではミクロンオーダーであり、このため表層に高電界が集中し、接点近傍で火花放電を起こしたものと考えられる。同様の現象がPCB分解中の触媒上でも起こっている可能性がある。実際、マイクロ波の出力を上げると、カラム内で放電が観測されることがある。出力が低い場合でも、このような放電により、PCBが分解されている可能性が考えられる。

(5) PCB クラスターの崩壊

PCB分子は通常10~15分子が集まってクラスターを形成していると考えられている。マイクロ波はそのクラスターを崩壊させ、触媒への吸着性能を向上させているという考えもある。

仮説(1)、(3)については過去に当研究室で検証されており、複素誘電率測により、PCBやIPAといった反応に関係する物質がマイクロ波を吸収しやすいことが分かっている[7]。また、赤外線カメラでマイクロ波照射時の触媒表面を観察することで、実際にヒートスポットを確認することができ[8]、これらの事実が反応促進の一因になっていると考えられている。

上記2つの研究は熱的效果の検証にあたる。本研究からは非熱的效果に着目し、(2)、(4)の仮説について取り扱う。(2)の仮説はマイクロ波照射によるPCB分解処理中に液体試料と触媒が帯電し、それによってPCB分子と触媒との吸着性が高くなることで反応促進に寄与しているのではないかという仮説である。PCB分解処理時に用いている触媒であるPd/Cはマイクロ波照射によって温度がかなり上昇する。これは、粒状活性炭がマイクロ波を吸収しやすく、大きく発熱するためである。一般的に、反応系の温度が上がると、化学反応速度は速くなるが、触媒の吸着性は低くなる。しかしPdは表面が針状である為にマイクロ波による電界が集中し、電界強度が強くなる。これによりPdが電子を放出することで+に帯電し、触媒にPCB分子が吸着しやすくなり、触媒上での分解反応がより促進されるのではないかという仮説を立てた。この現象についての検証のため、触媒に静電界を印加し、電子放出量の測定を行った。また、マイクロ波加熱によるPCB分解中の触媒の帯電量とリボンヒータ加熱によるPCB分解中の溶液の帯電量を比較することにより、大きな違いが見られないか検証した。さらに、PCB分解中に50Hzの電界をかけ、反応速度を比較することで、マイクロ波の電界そのものが反応に関与しているか検証した。以上の実験について、3章、4章、5章にてそれぞれ報告する。

(4)の仮説は、マイクロ波照射によってPd/C触媒間に放電が起こり、これが反応に何らかの影響を与えているのではないかという仮説である。この仮説の検証としてマイクロ波照射中の触媒周囲の様子をイメージインテンシファイアを用いて撮影を試みた。また、PCB分解の手法として紫外線分解と触媒分解を併用したものが報告されている[9]。そこで、紫外線フィルタを使用した撮影と放電発光中のスペクトルの取得を試み、紫外線が反応に寄与しているか検証した。これらの実験については6章で報告を行う。

第 3 章

Pd/C 触媒の電子放出電流測定

3.1 目的

静電界印加時の Pd/C 触媒の電子放出電流を測定し、帯電によって反応が促進されるという仮説の検証を行う。また触媒周囲の電界分布の計算も行う。

3.2 電子放出機構

電子放出の機構として、ショットキー放出と電界放出の 2 種類が考えられる [10]。

ショットキー放出とは、印加電界が高くなると、電極から電子が放出するのに必要な仕事関数が減少することで電子が放出する現象である。一般に電極から液体中へ放出される熱電子電流密度 i_t は次のリチャードソン-ダッシュマンの式 (3.1) で与えられる。

$$i_t = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right) \quad (3.1)$$

ここで、 A は定数である。また、 Φ_0 は電極材料の仕事関数と液体中の電子の電子親和力で決まる。

高電界になると、エネルギーバリアが実効的に低下し次式に従って電流が急増する。

$$i_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right) \exp\left\{\frac{4\pi}{T}\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)^{1/2}\right\} \quad (3.2)$$

ここで、 ε は液体の誘電率である。

また、電界放出とは、高電界で電子が陰極からトンネル効果で液体に注入される現象である。この時放出される電流 i_f には、ファウラー・ノルドハイムの式に従い、以下のような関係がある。

$$i_f = AE^2 \exp\left(-B\frac{\Phi_0^{3/2}}{E}\right) \quad (3.3)$$

ここで、 A および B は定数である。

したがって、電子放出がショットキー効果に従うならば、 $\ln(i_s)$ と $E^{1/2}$ を図示すると正の傾きの直線関係となり、電界放出に従うならば $\ln(i_f/E^2)$ と $1/E$ を図示すると負の傾きの直線となることがわかる。

3.3 実験装置

実験装置を図 3.1、写真を図 3.2 に示す。半径 100mm、極板間距離 20mm の電極に直流電圧を印加した。電極は絶縁油及び絶縁油と IPA の混合液に浸し、中心電極上には、Pd/C 触媒を乗せ、放出される電流をエレクトロメータで計測した。中心電極は 10mmφとなっている。また IPA 混合溶液中で測定を行う際には、放電による IPA 蒸気への引火の危険を避けるために、容器をビニール袋で覆い、窒素でパージしながら測定を行った。

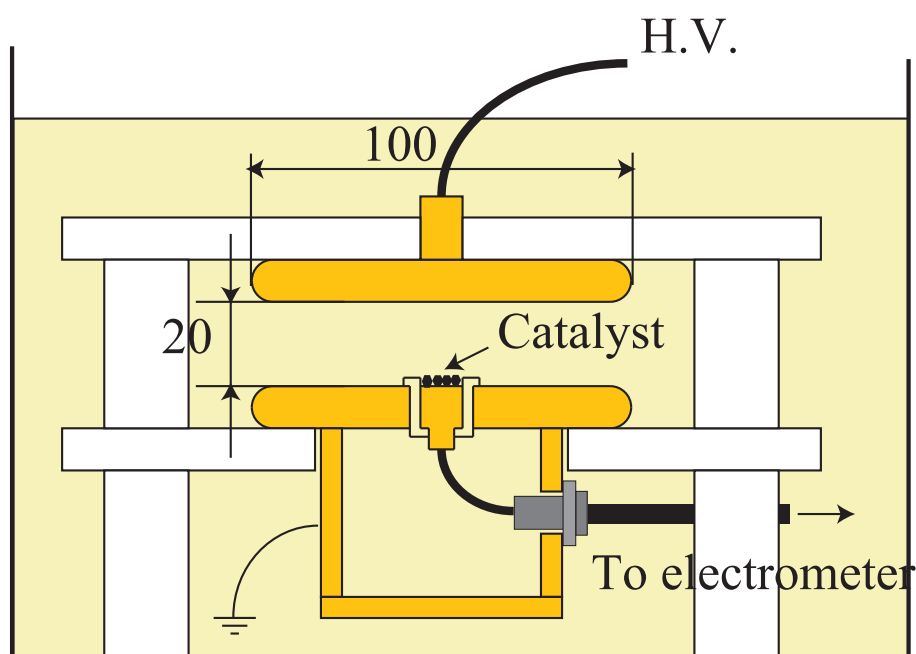


図 3.1 実験装置

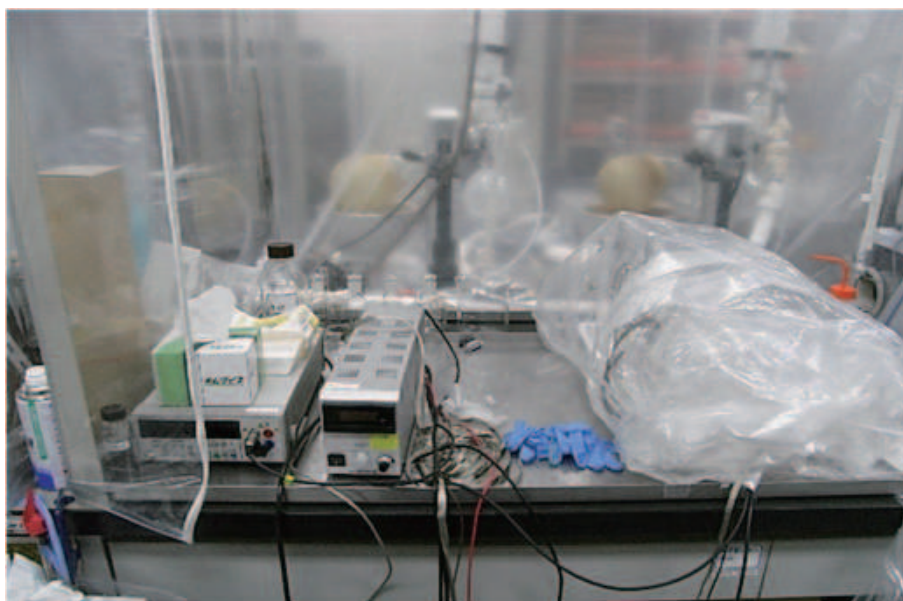


図 3.2 装置外観

3.4 実験条件

印加直流電圧の極性は正負両方とした。測定値はエレクトロメータの数値がほぼ安定する、電圧を印加し始めてから 5 分後の数値とした。また、信頼性を向上させるために、測定値は同条件で複数回取得し、平均値を結果とした。装置を浸す液体は、液性による電子放出量の差異を比較するため、絶縁油、IPA1%混合絶縁油、IPA20%混合絶縁油の 3 種類で計測を行った。使用した触媒は 0.06g とした。

3.5 結果

3.5.1 絶縁油

図 3.3 に絶縁油中の測定結果を示す。触媒を乗せた方が測定される電流が大きくなっていることがわかる。図 3.4 に正極性での触媒を乗せたときの電流値と触媒を乗せないときの電流値の差を示す。この数値が触媒からの電子放出による電流値であると考えられる。図 3.5 にファウラー・ノルドハイムプロット、図 3.6 にショットキープロットを示す。図 3.5 では高電界側でプロットが負の直線状になっており、図 3.6 ではプロットが全体的に正の直線となっている。よって、触媒は低電界でショットキー放出、高電界で電界放出をしていると考えられる。

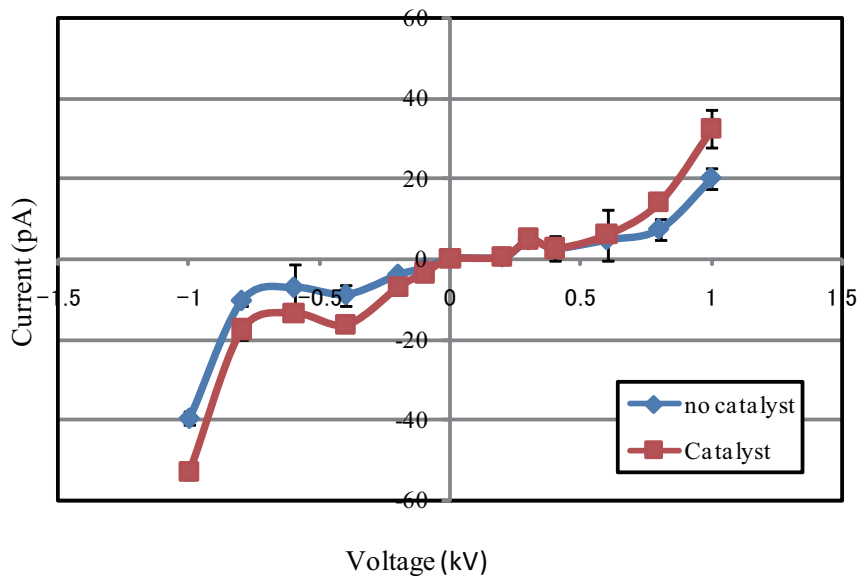


図 3.3 絶縁油の測定結果

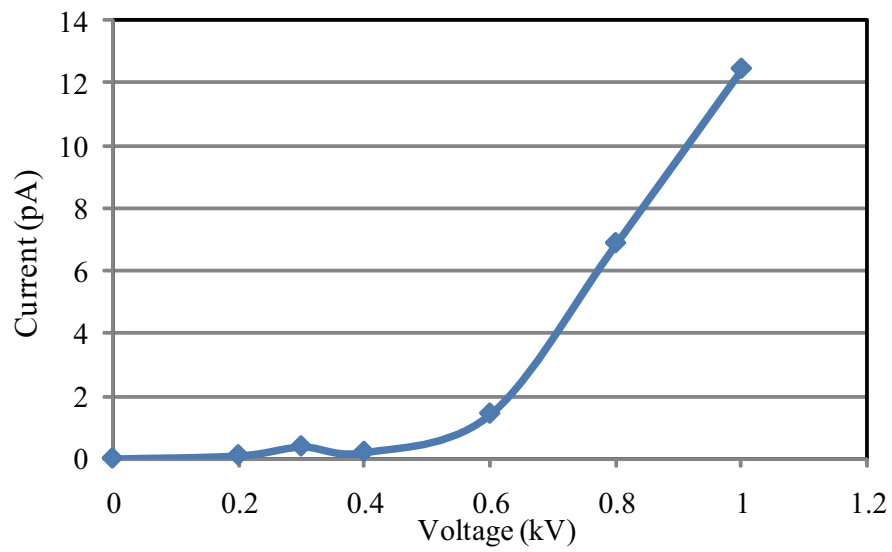


図 3.4 触媒からの電子放出

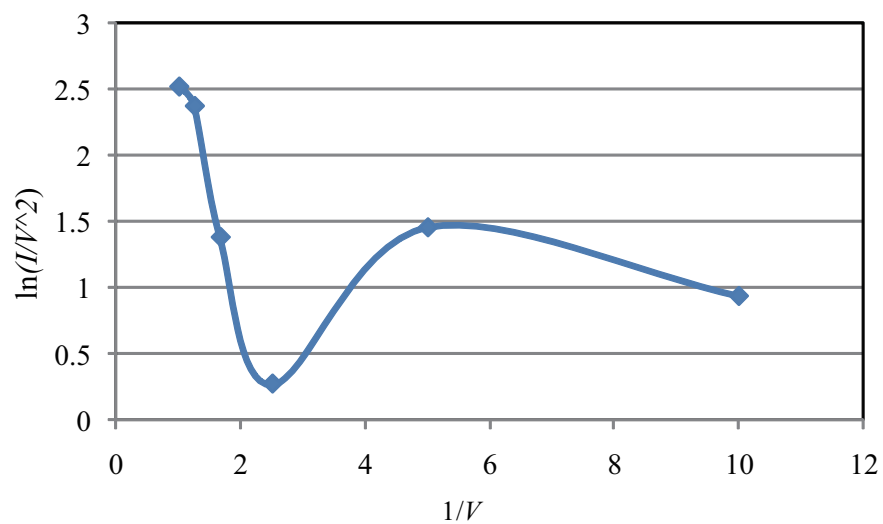


図 3.5 F-N プロット

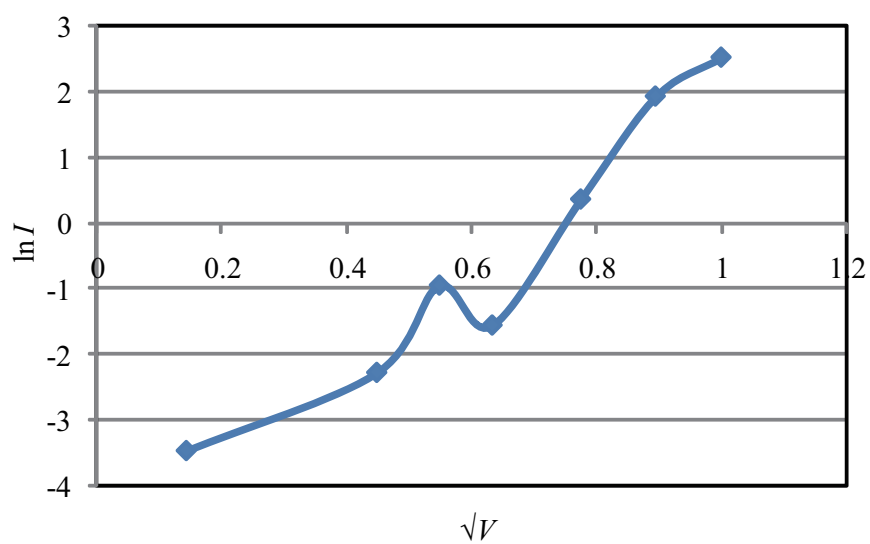


図 3.6 ショットキープロット

3.5.2 IPA1%混合絶縁油

図 3.7 に IPA1% -絶縁油 99%の混合液の測定結果を示す。得られた数値は絶縁油 100%のときと近いオーダをとり、IPA を混合したことによる電子放出特性の顕著な変化はみられなかった。1 回目と 2 回目で数値が違ふのは絶縁油の酸化の度合いの差によるものと考えられる。図 3.8 に正極性での触媒を乗せたときの電流値と触媒を乗せないときの電流値の差を示す。

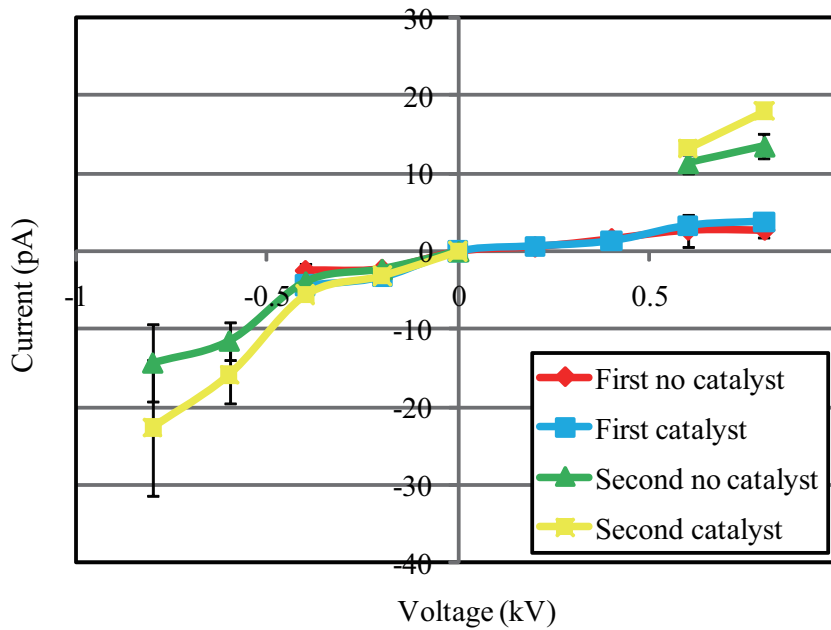


図 3.7 IPA1%の測定結果

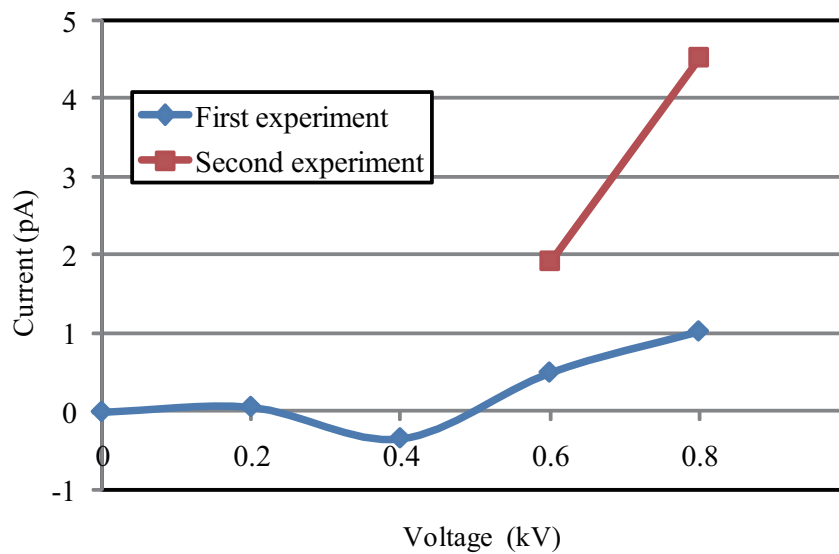


図 3.8 触媒からの電子放出

3.5.3 IPA20%混合絶縁油

図 3.9 に IPA20% -絶縁油 80%測定結果を示す。絶縁油と比較して 10000 倍程度の電流が流れていることがわかった。これは IPA を混合した結果、イオン電流が大きくなったためだと考えられる。また、触媒を乗せた方が乗せない方よりも値が小さいという結果になった。

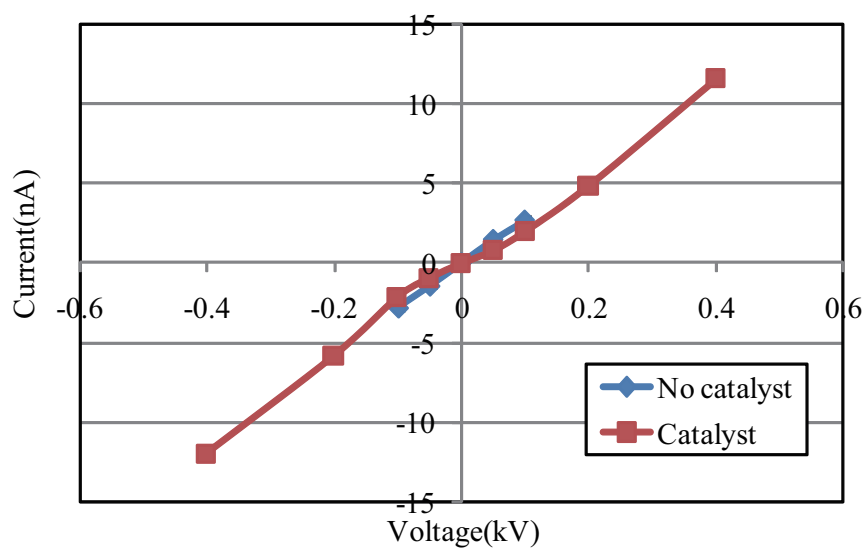


図 3.9 IPA20%での測定結果

3.6 差動電流実験装置

高 IPA 濃度で電子放出を測定するため、実験装置の改良を試みた。改良した実験装置を図 3.10 に示す。これは、中心電極を 2 つ用い、電圧の差動を計測することで、イオン電流の影響を打ち消すことを考えたものである。検出抵抗として $1\text{G}\Omega$ の抵抗を使用している。また、抵抗の一方に可変抵抗を挿入することで、高精度にイオン電流を打ち消すことが可能となっている。測定の方法としては、触媒の電子放出が十分小さいと思われる 0.2kV で可変抵抗器を用い電圧の表示を 0 に調整し、高電圧領域での測定値を触媒の電子放出とみなした。液体は、絶縁油、IPA1%混合絶縁油、IPA5%混合絶縁油 IPA20%混合絶縁油の 4 種類で計測を行った

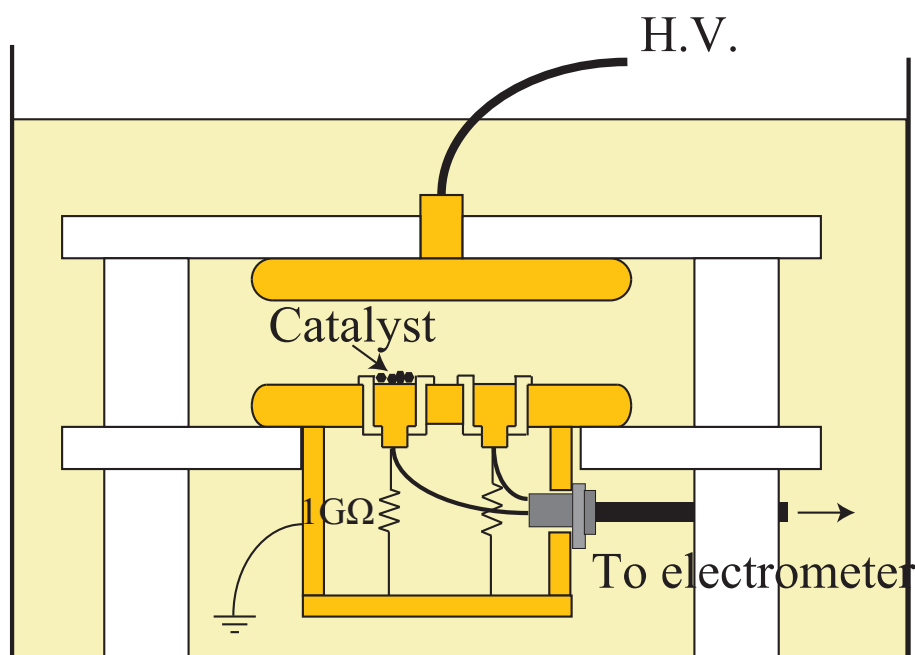


図 3.10 差動電流実験装置

3.7 差動電流実験装置を使用した測定結果

絶縁油中の結果を図 3.11 に示す。赤い線は触媒を乗せない時の数値を表わしているが、ほぼ 0 を示している。つまり、電極からの電子放出の影響をうまく打ち消していることがわかる。測定された触媒からの電子放出電流は装置改良前とほぼ同じオーダーを示している。

IPA1%混合絶縁油の結果を図 3.12 に示す。触媒を乗せた時と乗せない時で誤差バーが大きい、有意差は確認された。しかし数値が正負にまたがっているため、電子放出の形態を決定することはできなかった。

IPA5%混合絶縁油の結果を図 3.13 に示す。IPA1%の時と同様に触媒を乗せた時と乗せない時で誤差バーが大きい、有意差は確認された。この条件の時も数値が正負にまたがっているため、電子放出の形態を決定することはできなかった。

IPA20%混合絶縁油の結果を図 3.14 に示す。この場合は触媒を乗せていないにもかかわらず大きな電流が流れてしまい、触媒の電子放出の測定は困難だと思われる。

以上より、IPA5%までは電子放出電流が測定できたと考えられるが、IPA20%ではこの実験装置では測定は困難であると考えられる。

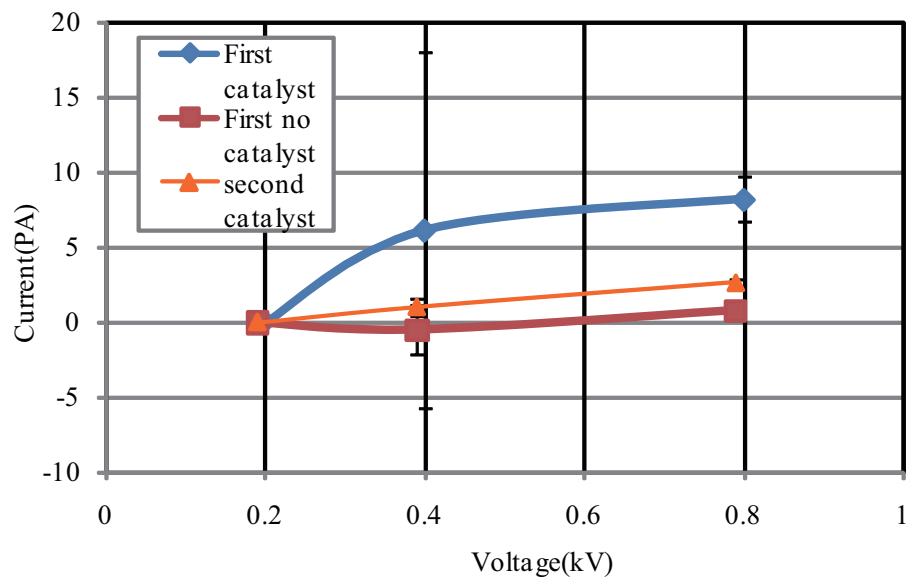


図 3.11 絶縁油の測定結果

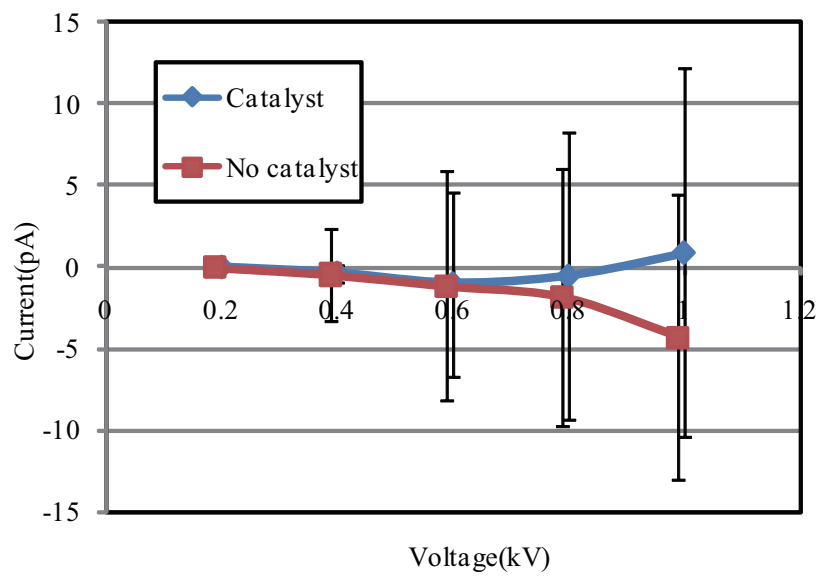


図 3.12 IPA1%の測定結果

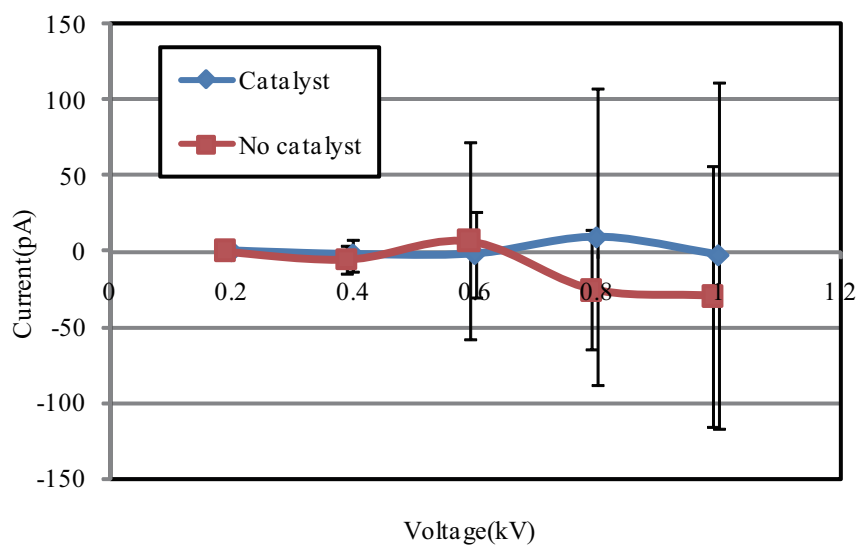


図 3.13 IPA5%の測定結果

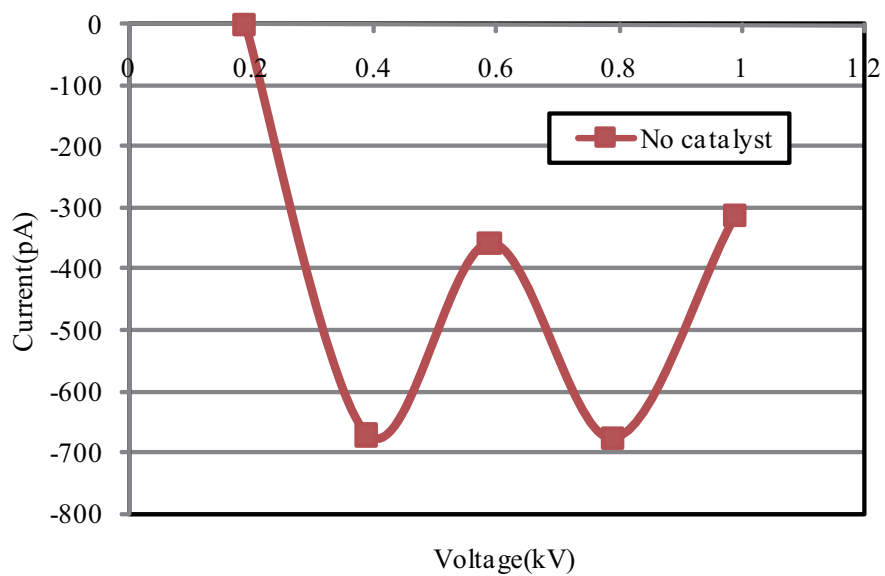


図 3.14 IPA20%の測定結果

3.8 静電界印加時の触媒周囲の電界

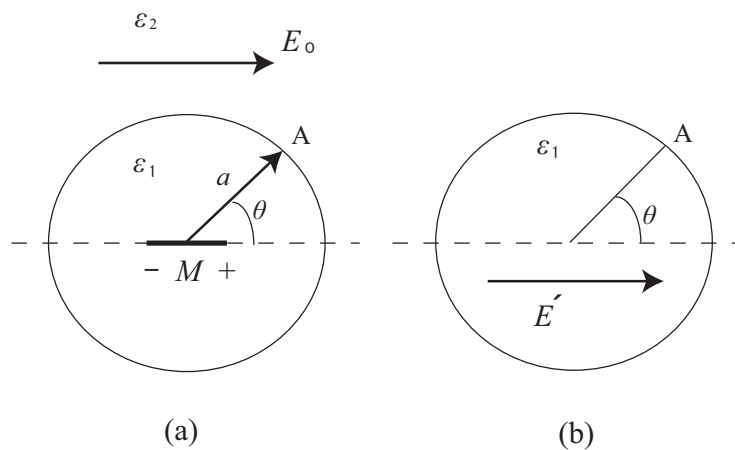


図 3.15 静電界中の球

静電界印加時の触媒周囲の電界分布を、触媒を誘電体球に模擬することで求めた。誘電率 ϵ_2 の媒質中に大きさ E_0 の一様な電界が作られているところに、誘電率 ϵ_1 、半径 a の誘電体球を置くとする。

球外の電界を考えると図 3.15(a) のように平等電界に球の中心に置いた双極子 M から作られる電界を重ね合わせたものとし、球内の電界を考えると図 3.15(b) のように平等電界 E' であるとする。そうすると電界の接線成分と電束密度の法線成分が等しいという境界条件から

$$M = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} E_0 \quad (3.4)$$

$$E' = \frac{3\epsilon_2}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} E_0 \quad (3.5)$$

となる [11]。ここから電界分布を求めることができる。

球の半径が 1mm の時の結果を図 3.16 に示す。ここでは、球の誘電率を変化させ、球周囲の電界の最大倍率を求めている。球の誘電率が大きくなるほど、電界が大きくなっていることがわかる。触媒の比誘電率を 10 とした時の電界分布を図 3.17 に示す。図中の原点に半径 1mm の誘電体球を配置しており、 z 軸は印加電界にたいする電界の最大値を表わしている。電界の最大値は印加電界の 2.5 倍ほどまで上昇することがわかった。反応装置において、マイクロ波の出力電界は、1V/mm である。マイクロ波の電界を静電界として取り扱くと、触媒の幾何学形状により電界集中が起こってもせいぜい 2 倍の 2V/mm にとどまり、電子の電界放出や気泡の電離を起こすような電界強度には達しないことがわかる。印加マイクロ波の周波数は 2.45GHz と高い周波数である

ため、触媒周囲の電界を求めるには、静電界近似は成立せず、電磁界解析が必要であるといえる。触媒近傍の電磁界解析結果については、第 6 章において後述する。

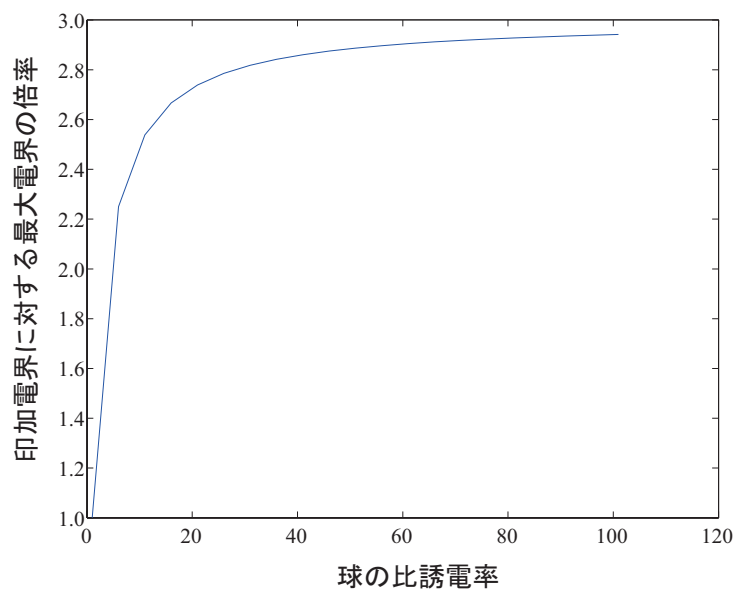


図 3.16 マイクロ波の電界を静電界として扱った場合の触媒近傍電界の最大値

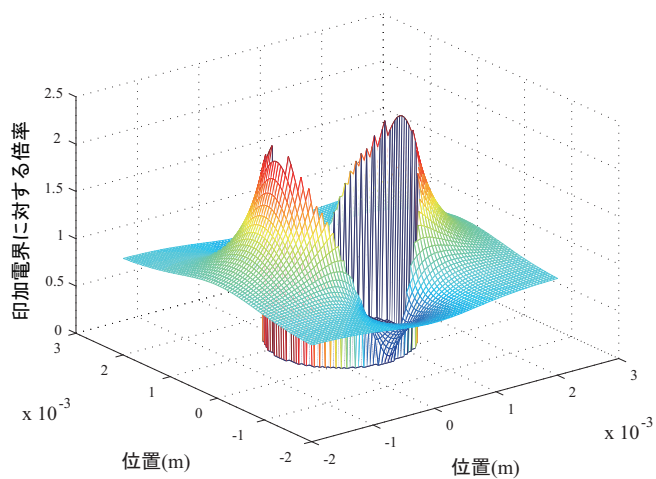


図 3.17 比誘電率が 10 の場合の電界分布

第 4 章

ファラデーカップを用いた溶媒帯電量測定

4.1 目的

PCB 分解後、マイクロ波照射加熱と従来加熱で帯電量に差が生じるのか検証する。また 3 章の電子放出電流の測定値から帯電量を推定し、溶液の帯電と電子放出の関連性も検証を行う。

4.2 測定装置

全体の構成は図 4.1 のようになっている。PCB を含む液体試料をポンプで循環し、マイクロ波照射装置内に設置された触媒入りのカラムに通す。マイクロ波加熱の場合は、カラムにマイクロ波を照射することによって PCB を分解し、リボンヒータ加熱の場合は、カラムの側面に巻いたリボンヒータで加熱することによって PCB を分解する。通常 PCB を分解する装置の仕組みはこれだけだが、今回はその液体の帯電量を測定するため、循環の途中に設けたコックからファラデーカップに液体を採取し、液体の帯電量を測定する。ファラデーカップは ADVANTEST 社製 TR8031 ファラデー・ケージを用いた。

4.3 実験方法

本測定システムは、ファラデーカップとエレクトロメータによって帯電量の測定を行う。エレクトロメータの値は GPIB 経由で PC に取り込み、時間とともに記録している。マイクロ波加熱の場合はカラムの側面につけている熱電対温度計が 60℃となるようにマイクロ波照射装置の出力を PID 制御し、リボンヒータ加熱の場合にも、同じくカラムの側面につけている熱電対温度計が 60℃となるように、スライダックにより手動でリボンヒータの温調を行った。液体試料をファラデーカップに滴下するのには四方コックを用い、滴下した量だけポンプで IPA を補充することで流量を一定にし、より精度の良い帯電量計測を行えるようにした。

4.4 実験条件

試料はPCBを絶縁油 100ml、アルコール (IPA) 20ml で希釈し、アルカリ物質として KOH を 0.6g 加えたものを用い、総量は 150ml とした。触媒として Pd/C を 24g 用いた。PCB の濃度は 5ppm とし、マイクロ波による加熱とリボンヒータによる加熱の二つの方法で 60 度に加熱し、帯電量を計測する。加熱前に 1 時間ほど溶液を還流させ、溶液の帯電を安定させた後に加熱を開始した。加熱時間は 16 時間である。

4.5 実験結果

試料の体積電荷密度と処理時間の関係を図 4.2 に示す。傾向として、リボンヒータ加熱時は帯電量は変化せず、マイクロ波照射時は時間とともに減少しており、帯電量が触媒の電子放出電流と関連している可能性があるといえる。これについては次節で定量的に検討する。図 4.3 は PCB 濃度と処理時間の関係である。マイクロ波照射時とリボンヒータ加熱時の PCB 分解速度に大きな差はでなかった。これは絶縁油として新しいものを使用したためだと考えられる。これらの結果は、サンプル数が少ないので、再現性の確認も含め今後も検討していく必要があるであろう。

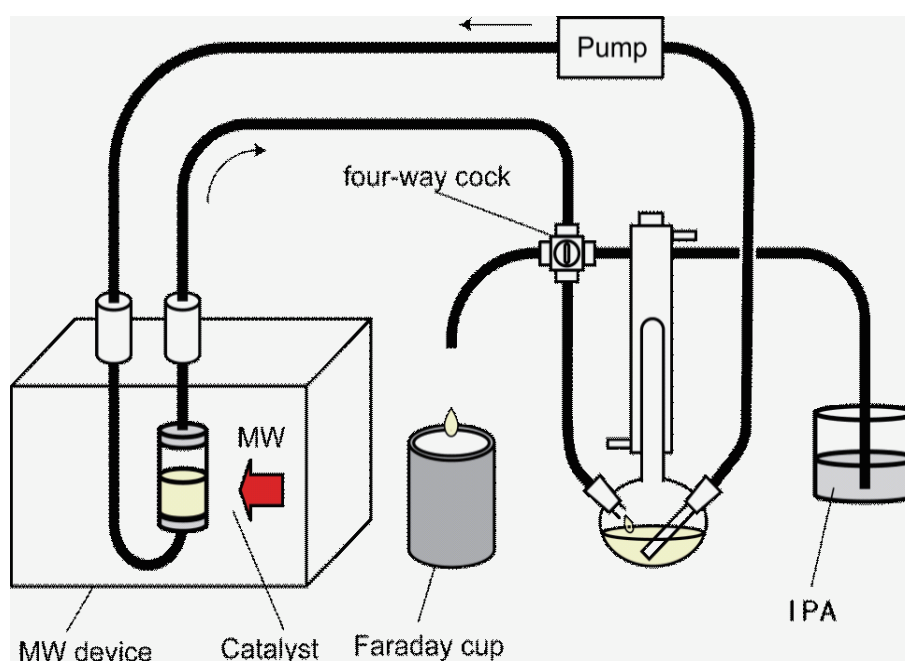


図 4.1 帯電量測定装置

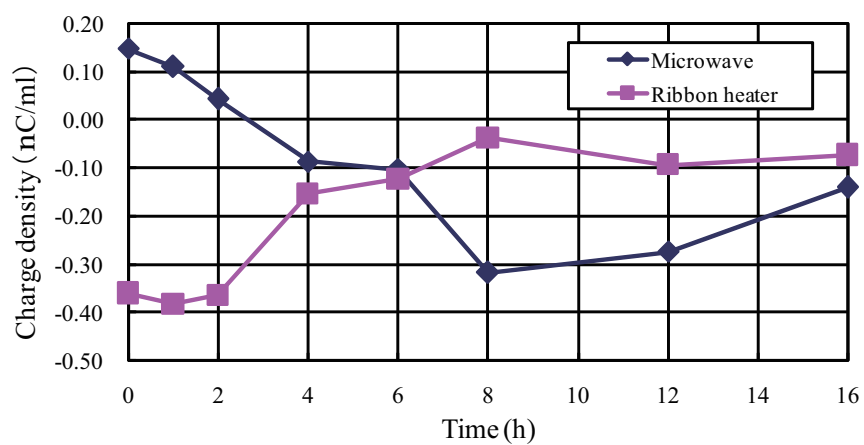


図 4.2 帯電量の測定結果

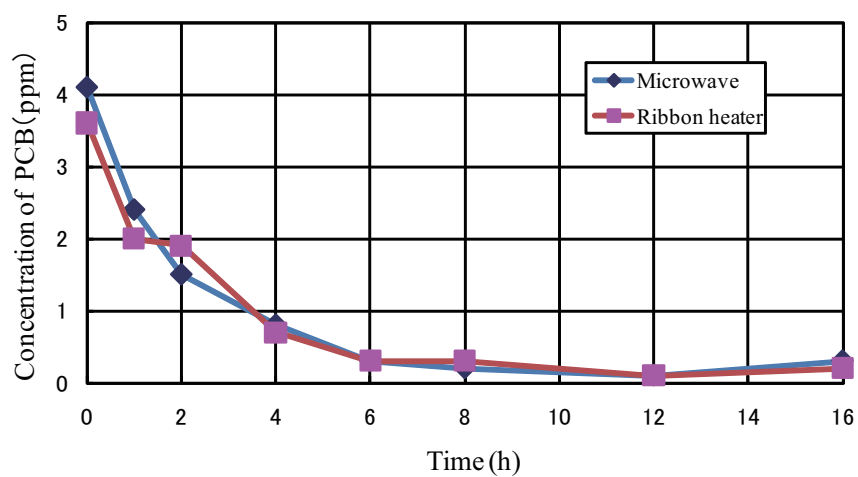


図 4.3 PCB 濃度の測定結果

4.6 電子放出量と帯電量の関連について

本節では 3 章での電子放出電流測定値から、マイクロ波照射時の電子放出量を予想し、4 章の帯電量測定の結果との比較を行う。また、過去に測定した高濃度試験での帯電量との比較も行う。マイクロ波の電界を 1V/mm とすると、図 3.4 の結果を補間することで、触媒の重さが 0.06g のときには 0.03pA の電流が流れることになり、単位重さあたりの触媒の電子放出量は 0.5pA/g となる。また、図 4.2 の加熱開始から 4 時間のデータから、帯電量測定時に、マイクロ波照射により、1 時間あたり負に 0.06nC/ml 帯電したとする。このとき、触媒の電子放出量から予想される帯電量 Q_{the} は、実験条件より 1 時間あたり

$$Q_{the} = \int idt = 0.5 \times 24 \times \frac{2}{\pi} \times \frac{1}{2} \times 3600 \times 10^{-3} = 14\text{nC} \quad (4.1)$$

となる。

一方、実際の帯電量 Q_{exp} は、

$$Q_{exp} = 0.06 \times 150 = 9\text{nC} \quad (4.2)$$

となった。

次に高濃度試験での帯電量を求める。過去の測定の結果、高濃度試験での帯電量は図 4.4 のようになっている [13]。

50000ppm のときの結果から、溶液が 1 時間あたり 0.04nC/ml 負に帯電したとする。このとき帯電量 Q_{exp} は

$$Q_{exp} = 0.04 \times 150 = 6\text{nC} \quad (4.3)$$

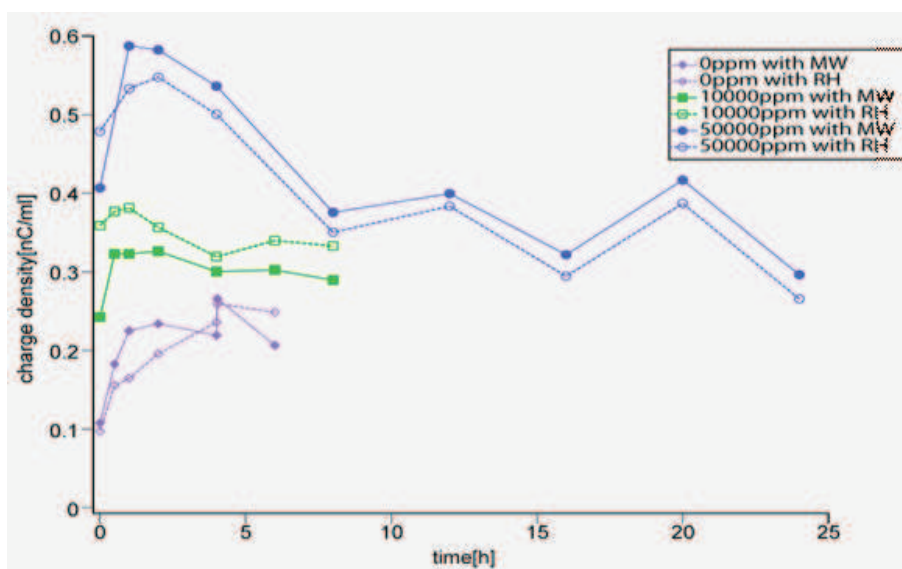


図 4.4 高濃度試験の結果

となった。

これらの結果を表 4.1 にまとめる。低濃度試験時の結果は、実験値と推定値に近い値をとり、溶液の帯電はマイクロ波の電界による触媒の電子放出によるものだという可能性が高い。しかし、電子放出測定と帯電量測定では液性が違うため、液性を統一して検討する必要があるといえる。また高濃度試験と低濃度試験での結果を比較すると、高濃度試験の方が帯電量が少ないといった結果となった。

表 4.1 帯電量の比較

	低濃度	高濃度
実験値	9nC	6nC
推定値	14nC	

第 5 章

電界印加試験

5.1 目的

50Hz の電界を印加した時にマイクロ波を照射したときのような反応促進効果が得られるかの検証を行う。このことにより、マイクロ波の電界が反応に影響を与えるのかを確かめられることが期待できる。図 5.1 に IPA20ml と絶縁油 100ml を混合し、KOH を 0.6g 加えた反応溶液での水素発生量を示す。マイクロ波照射を行った方が水素発生速度が速くなっていることが分かる。よって、以下の実験では水素発生速度を反応速度の指標とする。

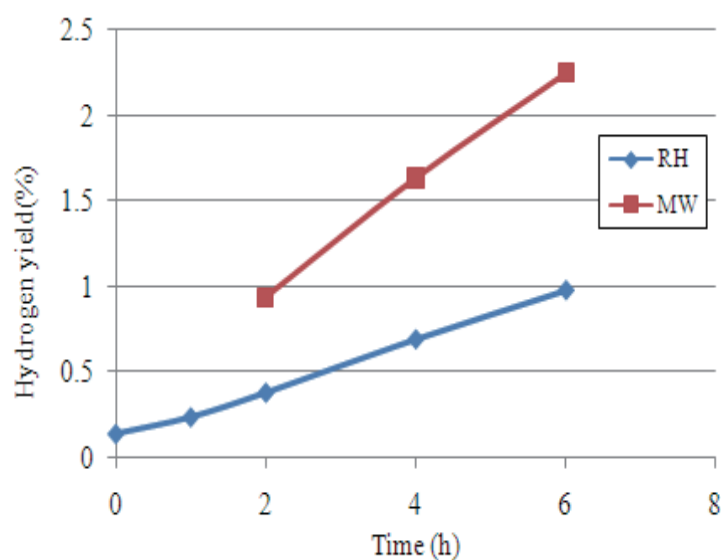


図 5.1 水素発生量

5.2 実験装置

実験装置を図 5.2、写真を図 5.3 に示す。液体試料はポンプで還流される。触媒を入れたカラムはウォーターバスで加熱された温水によって温度がほぼ 60℃に保たれている。また、カラムにはアルミニウムテープの電極が貼られており、50Hz の電圧を印加することができる。液体試料は以下の 2 種類を用意した。

1. IPA120ml+KOH11.45g
2. IPA20ml+絶縁油 100ml+KOH0.6g

ここで便宜的に溶液 1 を高濃度溶液、溶液 2 を低濃度溶液と呼ぶことにする。水素発生量はガスクロマトグラフで測定をした。

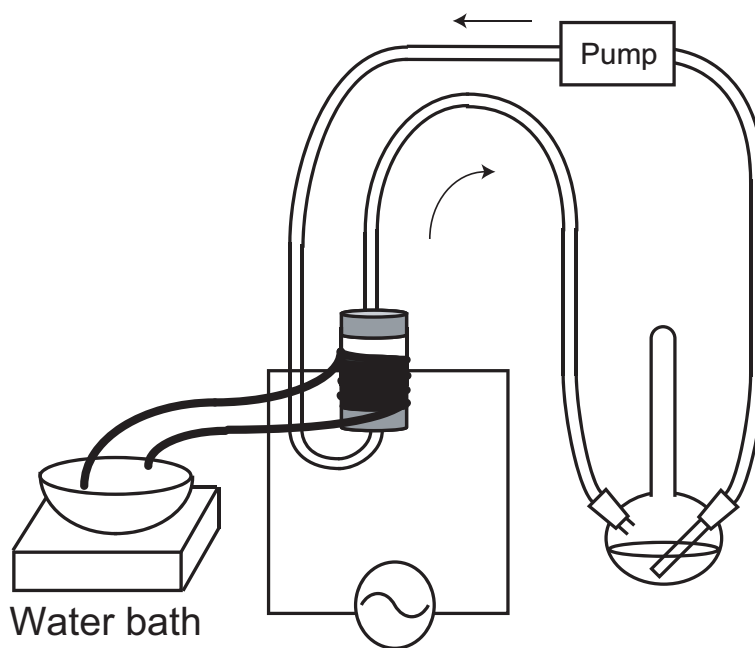


図 5.2 実験装置



図 5.3 装置外観

5.3 結果

5.3.1 高濃度溶液

液体試料として、IPA120ml に KOH を 11.45g 溶解させたものを使用した。印加電圧は 2 時間 30 分までは 0V、その後 20 分おきに 50V、100V、300V とした。電界計算ソフト UTEFC でそれぞれの電圧におけるカラム内電界を概算したところ、50V で 2.5V/mm、100V で 5V/mm、300V で 15V/mm となることが分かった。

結果を図 5.4 に示す。電界印加後に水素発生量に大きな変化は見られなかった。

5.3.2 低濃度溶液

液体試料として、絶縁油 100ml に IPA20ml、KOH を 0.6g 溶解させたものを使用した。印加電圧は 2 時間 10 分までは 0V、その後 20 分おきに 50V、100V とした。

結果としては、電界印加の有無にかかわらず水素は検出されなかった。

以上より、今回行った条件では、50Hz の電界を印加したことによる反応促進効果は観測できなかった。

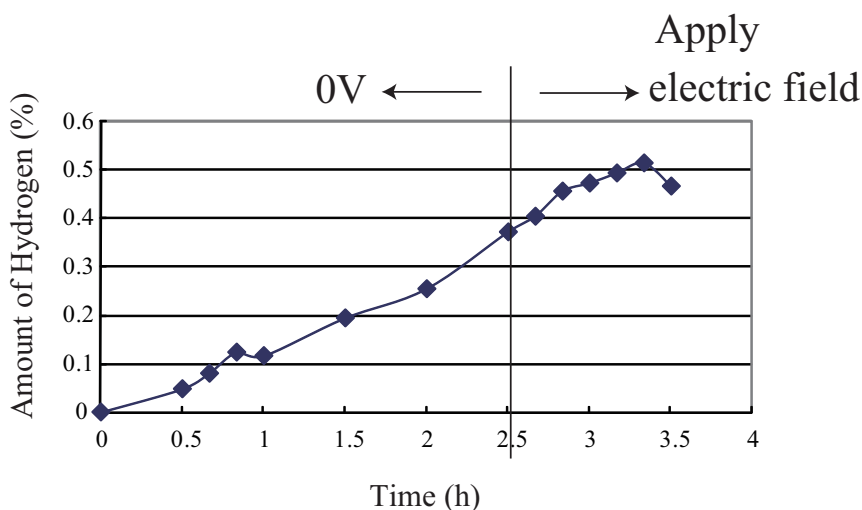


図 5.4 水素発生量

第 6 章

触媒の放電現象

6.1 目的

Pd/C 触媒の放電現象を検証するため、イメージインテンシファイアを用い撮影を行う。また紫外線が PCB 分解に有効であることが報告されているため [9]、発光に紫外線が含まれているのかも検証する。また、電磁界中におかれた触媒周囲の電界分布の計算も行い、マイクロ波によって放電が生じる妥当性についても検証を行う。

6.2 放電発光撮影

6.2.1 実験方法

触媒を液体中に浸した容器を電子レンジ中に置き暗幕で覆った上で、側面部および上部に設けたスリーブからイメージインテンシファイアを用いて撮影を行った。

側面部から撮影を行うときは図 6.1 のように、触媒はカラムに入れ、溶液はポンプで還流した。装置内は発生した水素が火花で印火しないように、窒素でパージしながら実験を行った。液体試料は以下のものを用意した。

- 絶縁油
- IPA20%
- IPA50%
- IPA50%+KOH1g
- IPA100%

液体は ON-OFF 制御で 60℃ に保っている。

上部から撮影を行うときは図 6.2 のように、触媒はバイアル瓶に入れ、液体は絶縁油とした。

また、発光に紫外線が含まれているか検証するため、紫外線透過フィルタを使用した撮影も行った。撮影はシングルモードマイクロ波照射装置の側面部から行った。液体試料としては以下のものを使用した。

- 絶縁油
- IPA80%
- IPA80%+KOH0.2g
- IPA100%
- IPA100%+KOH0.2g

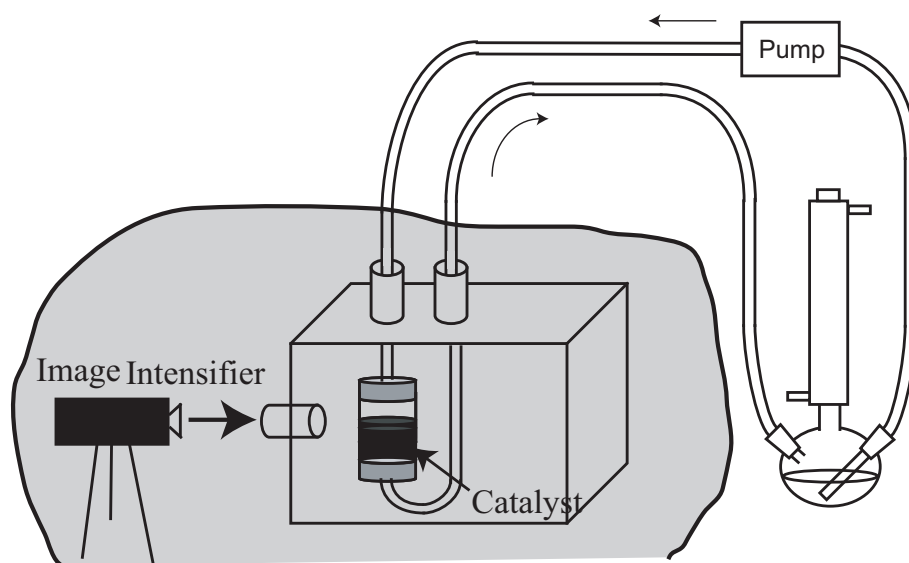


図 6.1 側面部からの撮影

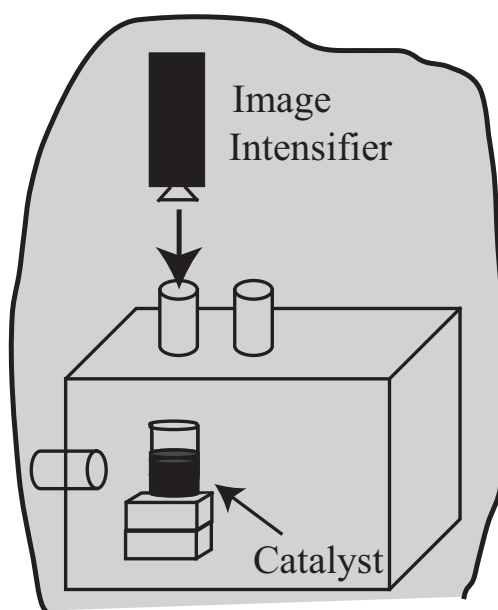


図 6.2 上部からの撮影

6.2.2 側面部からの撮影結果

図 6.3~ 図 6.7 に側面から撮影した結果を示す。溶液としては絶縁油と IPA50%、IPA50%+KOH が多くの光が観測された。

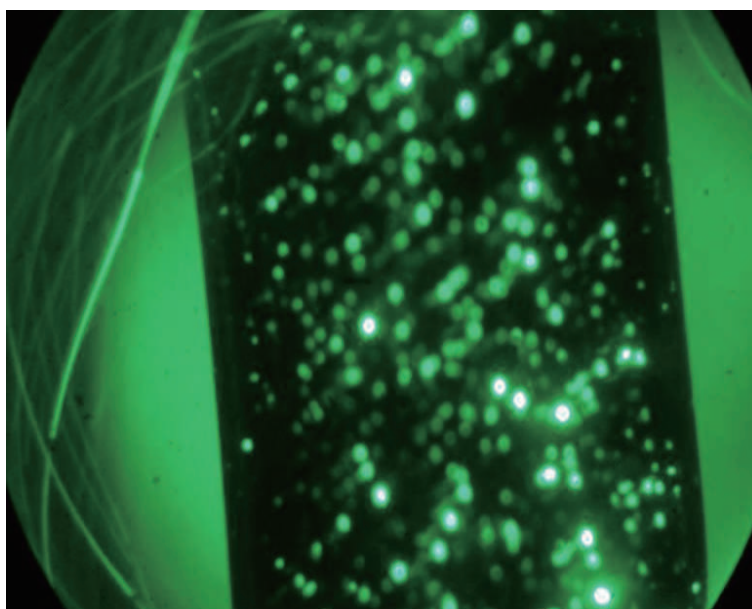


図 6.3 絶縁油での撮影結果

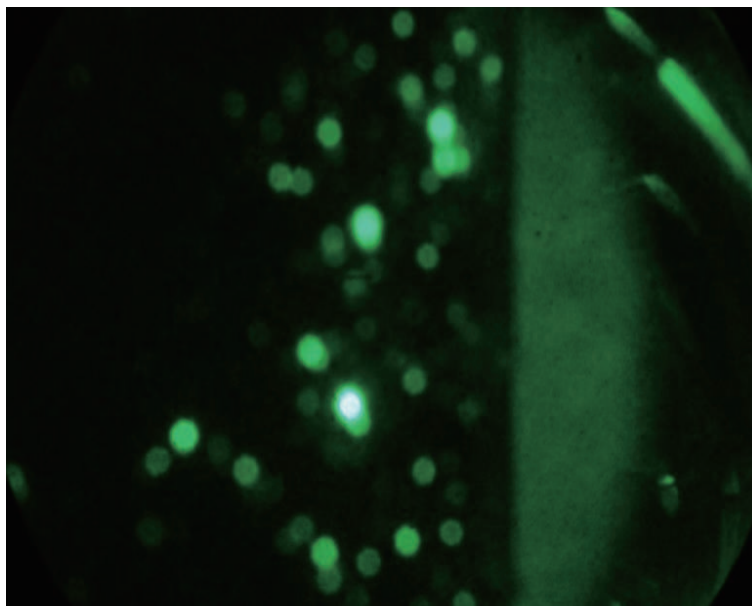


図 6.4 IPA20%での撮影結果

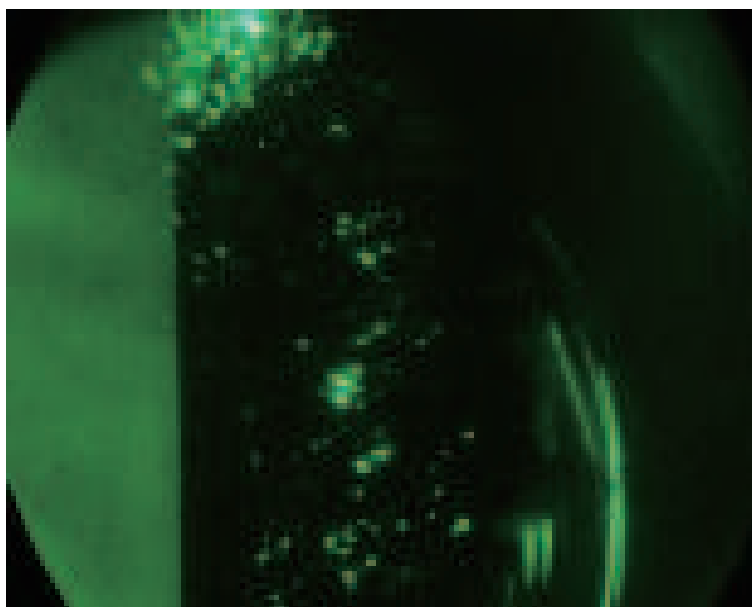


図 6.5 IPA50%での撮影結果

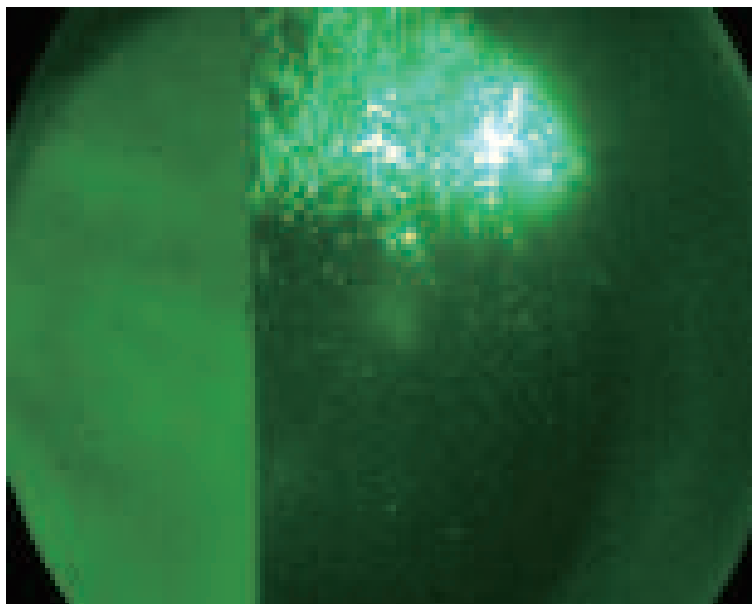


図 6.6 IPA50%+KOH1g での撮影結果

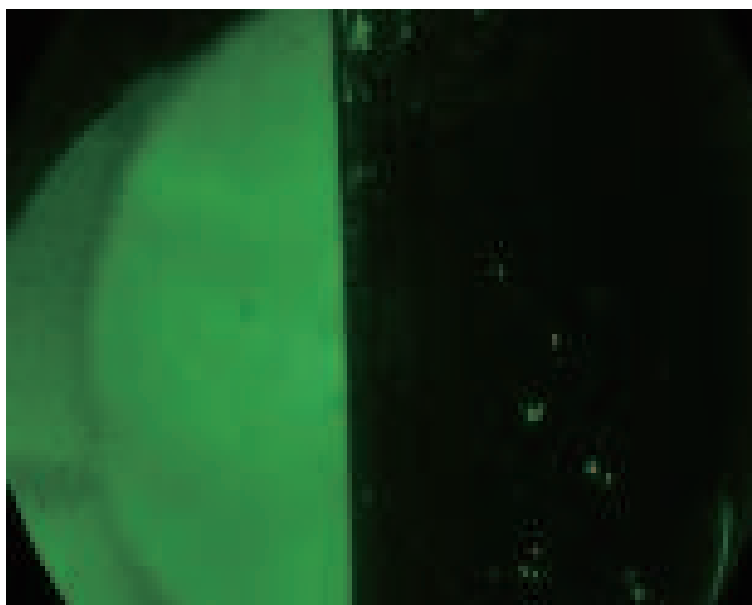


図 6.7 IPA100%での撮影結果

6.2.3 上部からの撮影結果

図 6.8、6.9 に上部から撮影した結果を示す。液体としては絶縁油を用い、レンジ底部からの触媒上面の高さを 12cm、7.5cm としてある。上部からも光が観測され、ガラスではなく触媒表面が光っていることがわかる。高さ 12cm のほうが光が強く、これはレンジ内の位置によって、マイクロ波の強度が変化しているためだと考えられる。

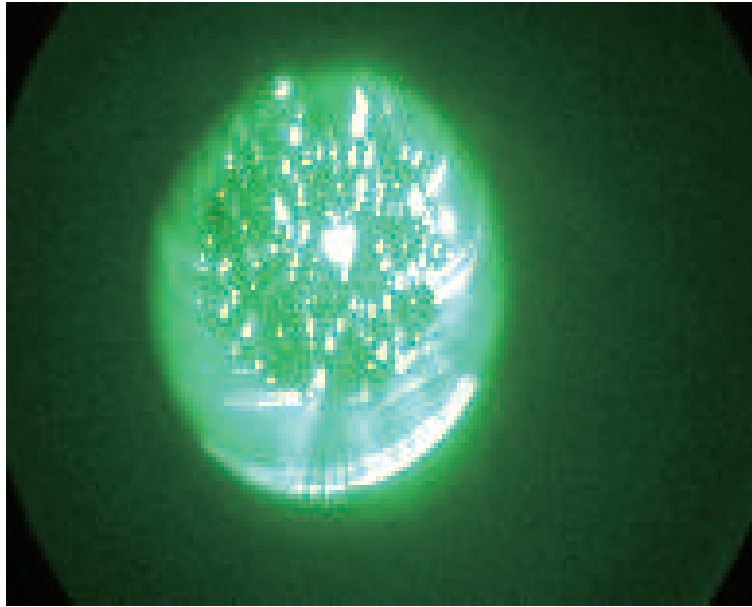


図 6.8 高さ 12cm の撮影結果

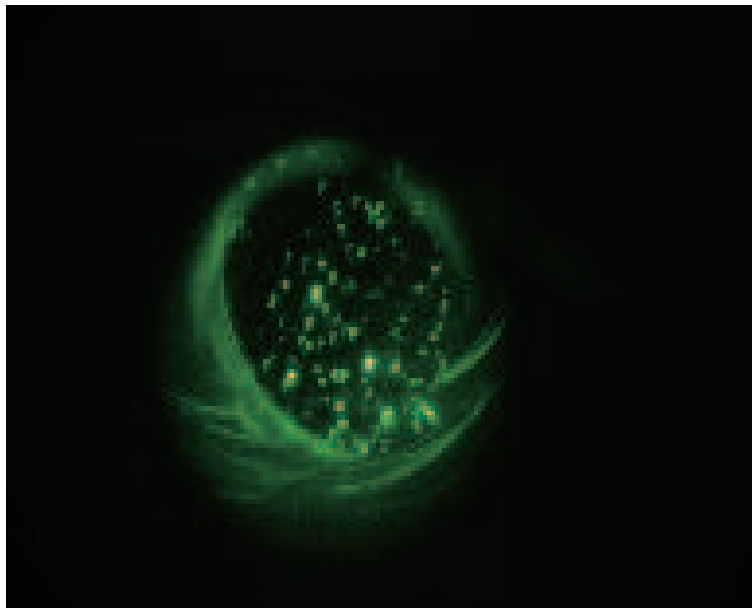


図 6.9 高さ 7.5cm の撮影結果

6.2.4 紫外線透過フィルタを使用した撮影結果

シグマ光機製紫外線透過フィルタ UTVAF-33U、UTVAF-34U、UTVAF-36U を使用して撮影を行った。フィルタの透過特性を図 6.10 に示す [14]。これらのフィルタは 700nm 付近の波長も透過するため、近赤外カットフィルタも挿入し、可視光が透過しないようにした。

結果を図 6.11~ 6.25 に示す。ほとんどの液体試料で 3 種類のフィルタ全てで発光が確認され、全てのフィルタを透過する 300nm~ 380nm の紫外線は観測できたと考えられ、またそれ以外の波長が含まれている可能性もある。これは液体に吹き込んでいる窒素分子のスペクトルである可能性が高い。今後は発光波長を絞るため、干渉フィルタを用いて撮影を行う必要がある。

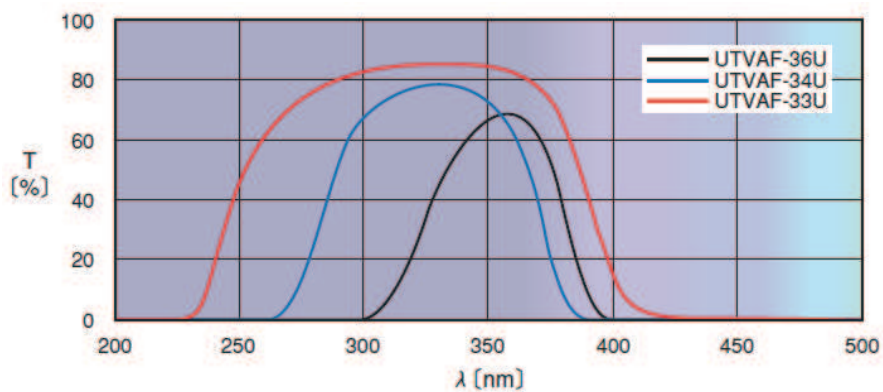


図 6.10 紫外線透過フィルタの特性

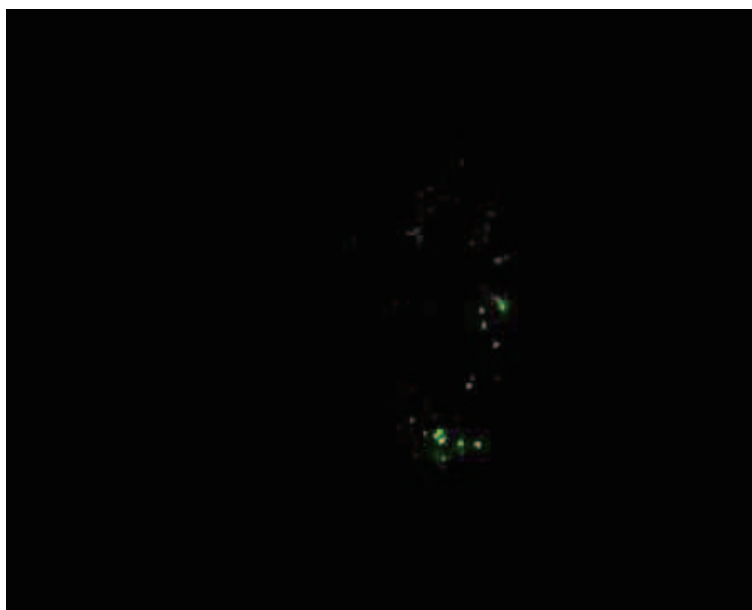


図 6.11 液体試料を絶縁油とし、UTVAF-33U を使用して撮影した結果

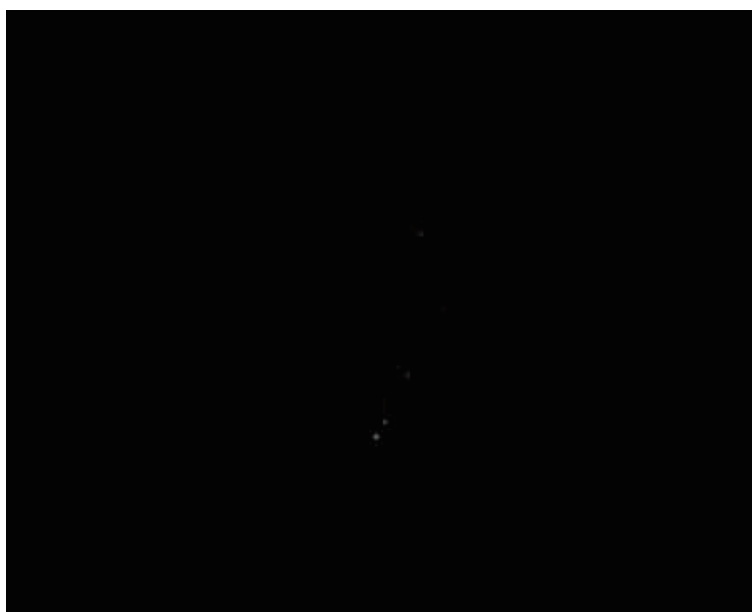


図 6.12 液体試料を絶縁油とし、UTVAF-34U を使用して撮影した結果

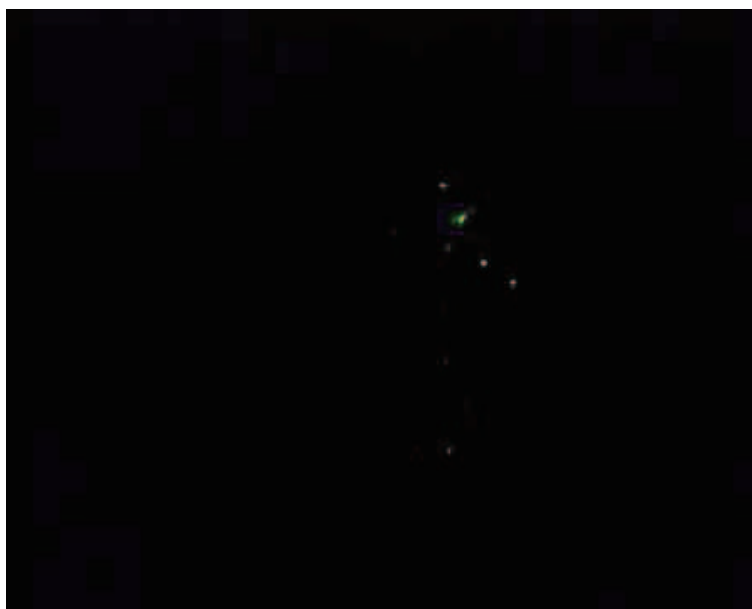


図 6.13 液体試料を絶縁油とし、UTVAF-36U を使用して撮影した結果

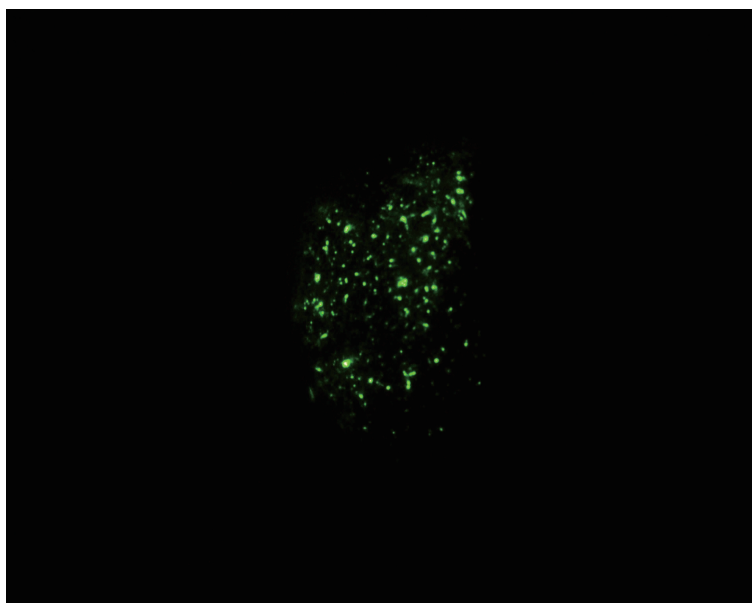


図 6.14 液体試料を IPA80%溶液とし、UTVAF-33U を使用して撮影した結果

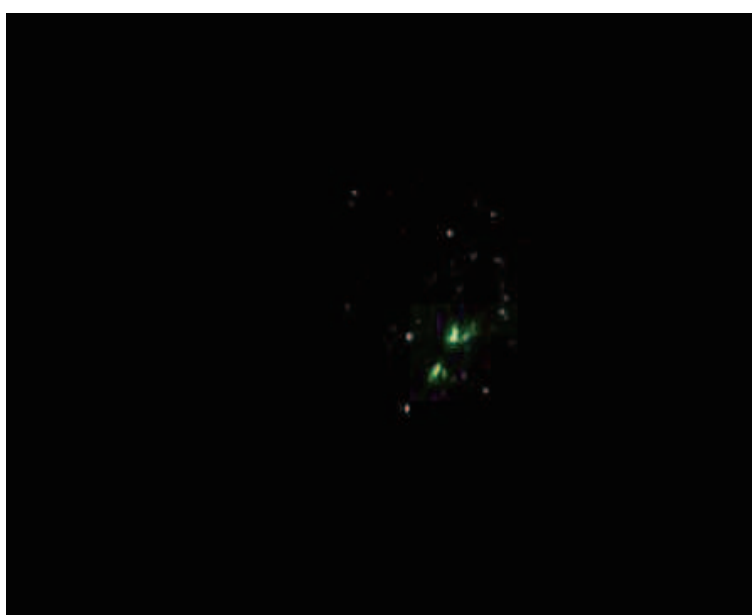


図 6.15 液体試料を IPA80%溶液とし、UTVAF-34U を使用して撮影した結果

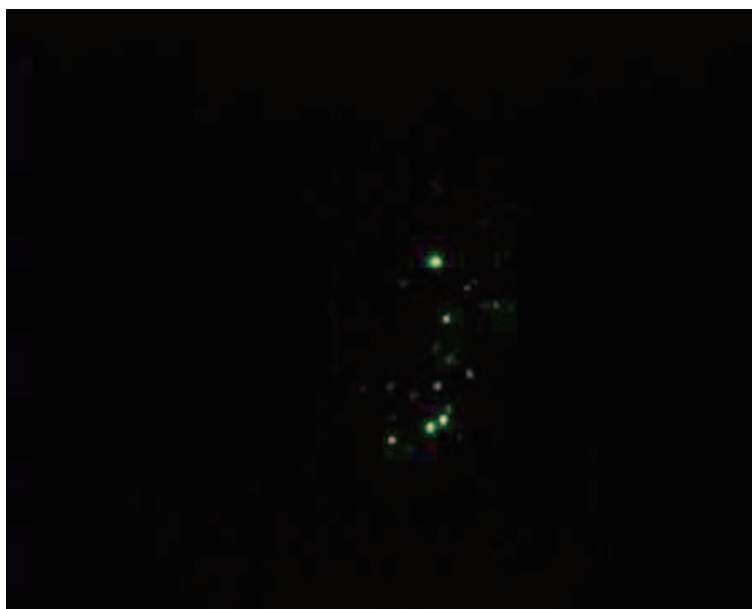


図 6.16 液体試料を IPA80%溶液とし、UTVAF-36U を使用して撮影した結果

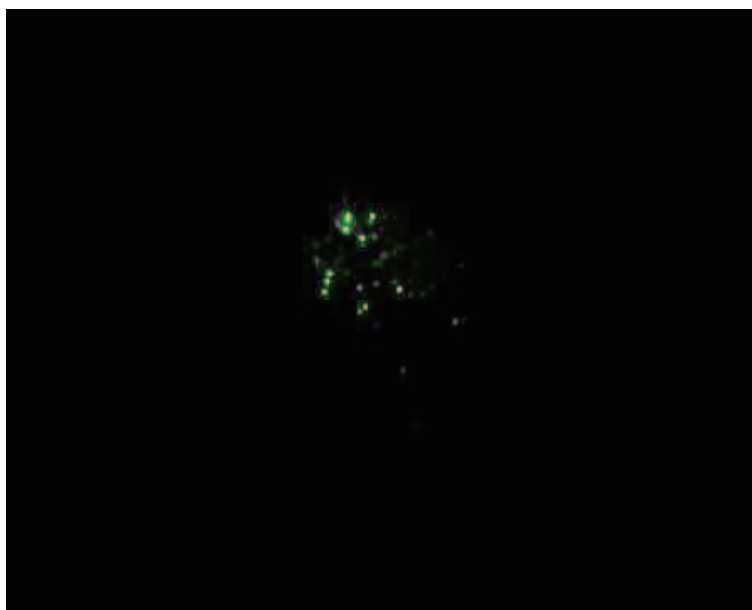


図 6.17 液体試料を IPA80%+KOH0.2g 溶液とし、UTVAF-33U を使用して撮影した結果

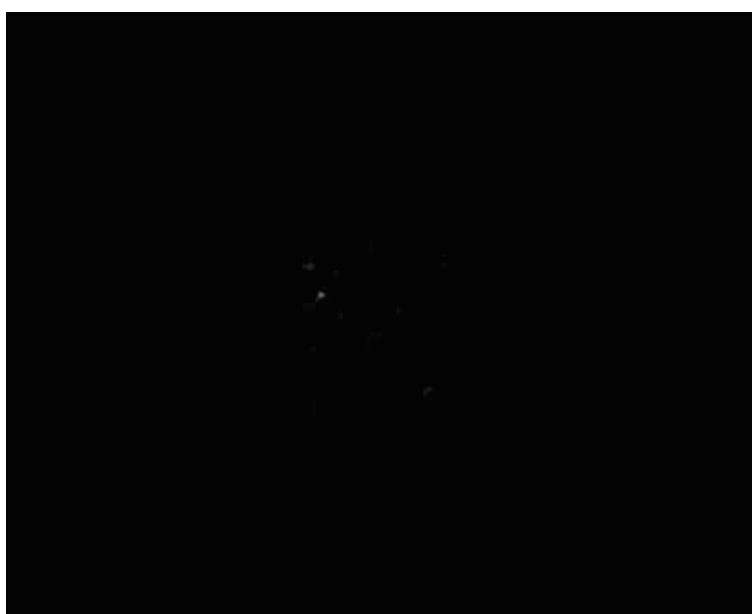


図 6.18 液体試料を IPA80%+KOH0.2g 溶液とし、UTVAF-34U を使用して撮影した結果

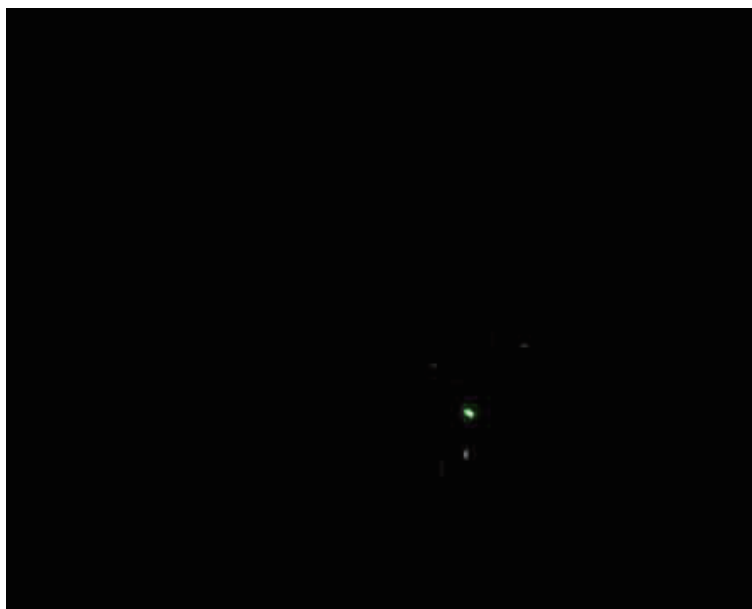


図 6.19 液体試料を IPA80%+KOH0.2g 溶液とし、UTVAF-36U を使用して撮影した結果

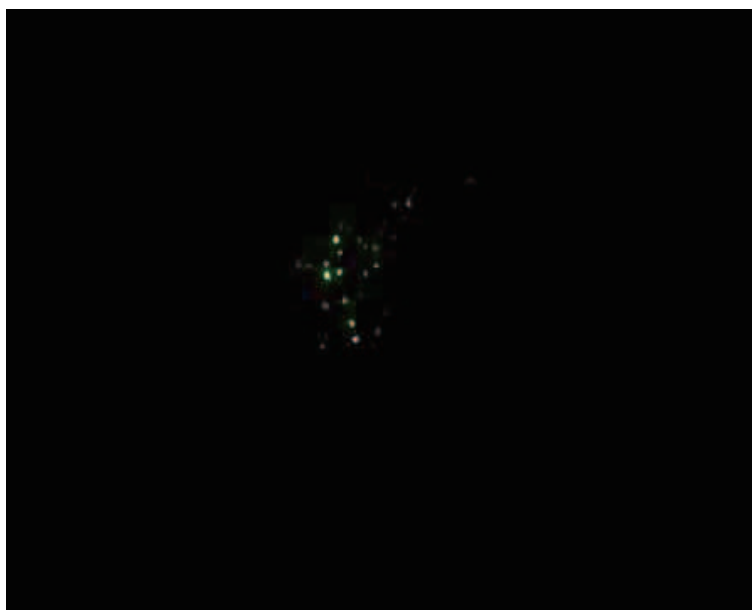


図 6.20 液体試料を IPA100%溶液とし、UTVAF-33U を使用して撮影した結果

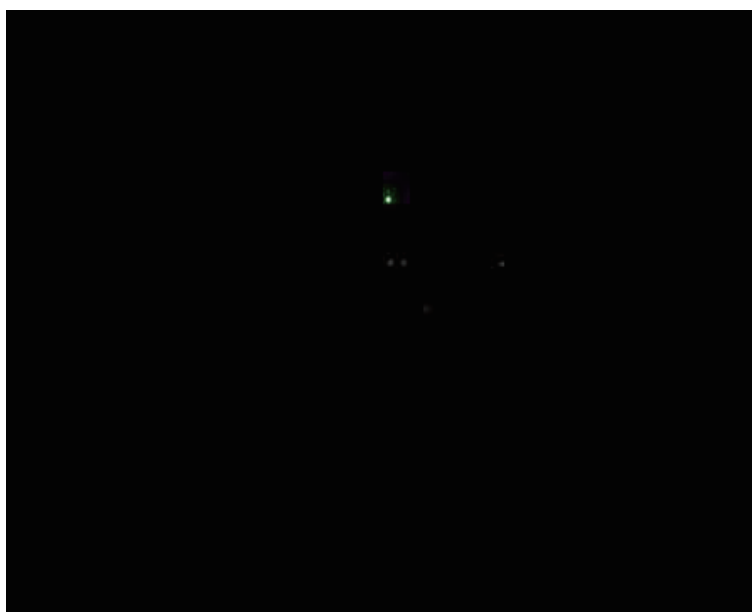


図 6.21 液体試料を IPA100%溶液とし、UTVAF-34U を使用して撮影した結果



図 6.22 液体試料を IPA100%溶液とし、UTVAF-36U を使用して撮影した結果

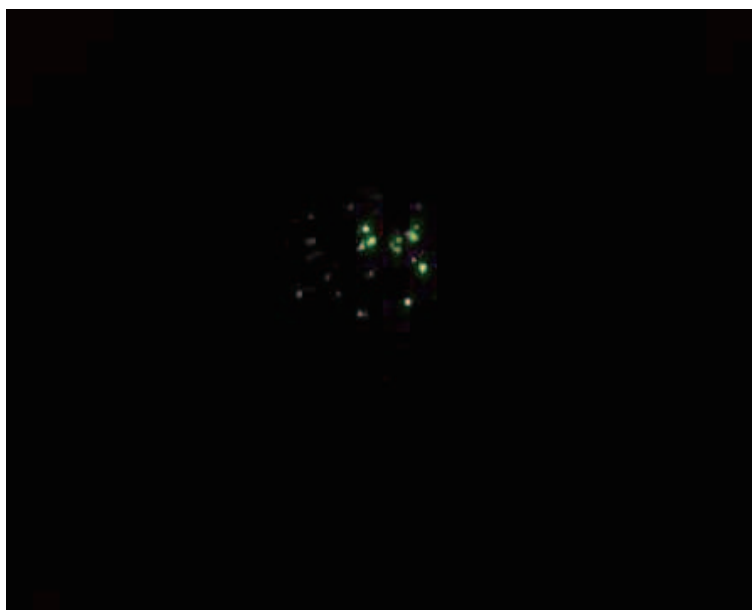


図 6.23 液体試料を IPA100%+KOH0.2g 溶液とし、UTVAF-33U を使用して撮影した結果

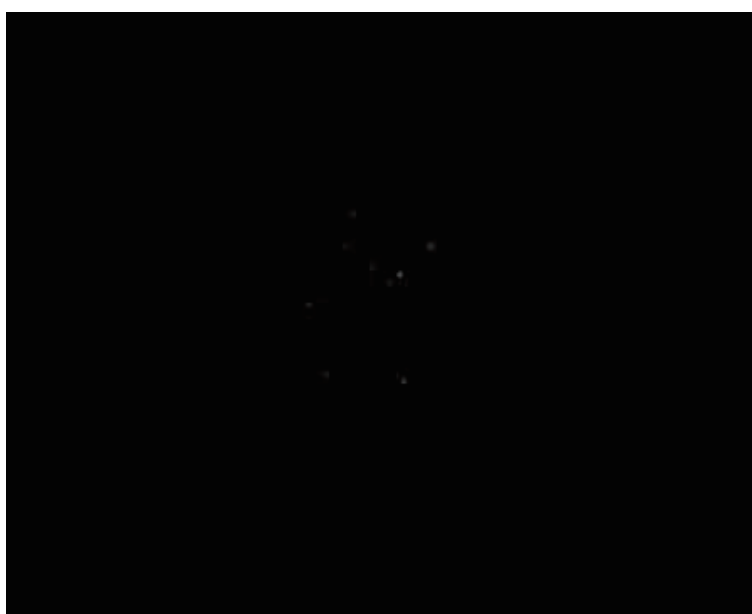


図 6.24 液体試料を IPA100%+KOH0.2g 溶液とし、UTVAF-34U を使用して撮影した結果

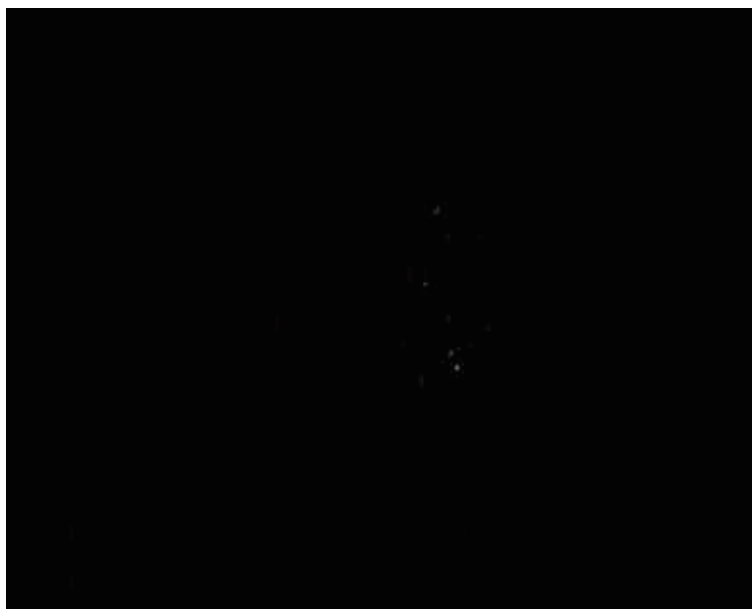


図 6.25 液体試料を IPA100%+KOH0.2g 溶液とし、UTVAF-36U を使用して撮影した結果

6.3 紫外線の PCB 分解への寄与

図 6.26 に PCB のエネルギー準位の計算結果を示す[15]。PCB は 254nm 以下の紫外線を吸収することによって励起され、脱塩素化の活性化エネルギーが低くなることが分かった。つまりマイクロ波照射によって発生した放電発光中に紫外線が含まれていれば反応が促進されている可能性があると言える。

発光している部位は、放電の生じやすい液体試料の気泡中であると考えられる。発光している物質としては、PCB 分解中に発生する水素と、水素に印加しないようにパージしている窒素が考えられる。

水素中の放電による発光スペクトルとしては、水素原子のバルマー系列の発光がよく知られている。バルマー系列は可視領域にあり、その波長は 410nm、434nm、486nm、656nm となっている。また水素原子の紫外領域の発光としてはライマン系列があり、その波長は 122nm、103nm、97nm、95nm となっている[16]。

一方で窒素分子の発光スペクトルは幅広い帯域に現れることが知られている。図 6.27 に窒素分子のエネルギー準位を示す[17]。PCB 分解に寄与すると考えられる 254nm 以下の波長も含まれており反応に影響を与えている可能性がある。

図 6.28、6.29 に水素と窒素のスペクトルの測定例を示す。この測定条件では 300nm 以下のスペクトルは取得できていないが、両者の特徴がよく表れている。

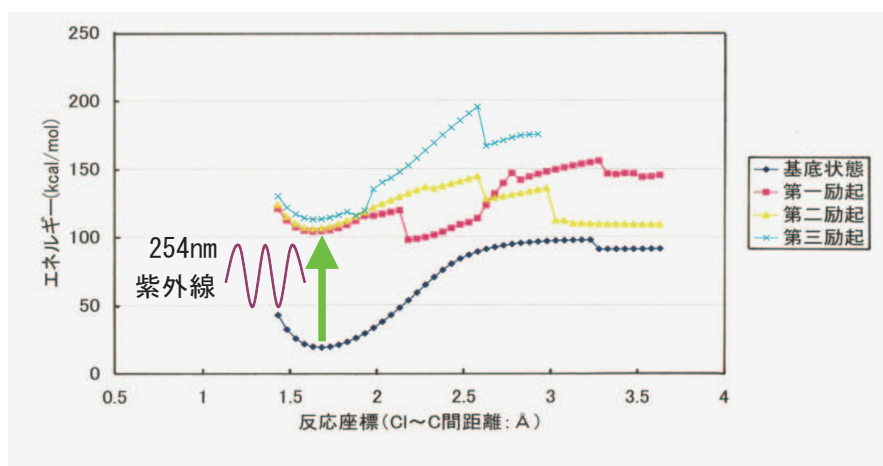


図 6.26 PCB のエネルギー準位

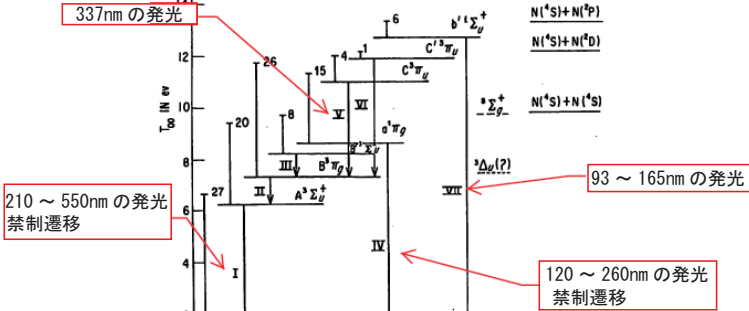


図 6.27 窒素のエネルギー準位

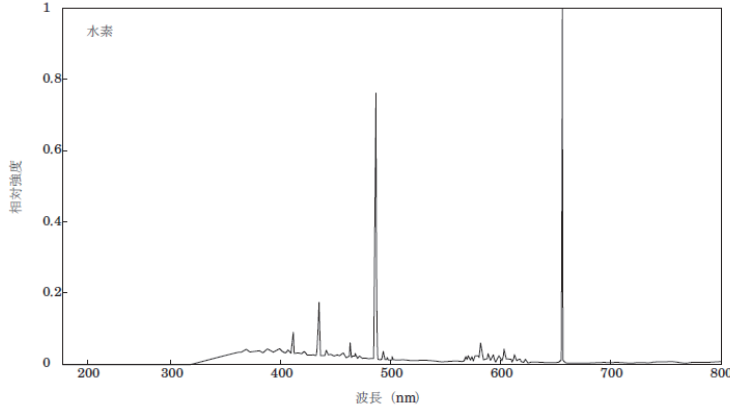


図 6.28 水素のスペクトル

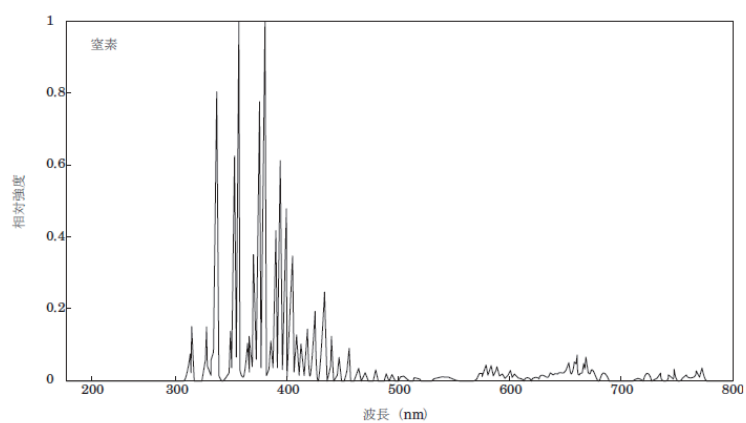


図 6.29 窒素のスペクトル

6.4 放電発光の分光測定

StellarNet 社製小型分光器 BLACKC-100 を用いて放電発光のスペクトルの測定を試みた。マイクロ波発生装置としては、シングルモードタイプと電子レンジでの 2 種類を利用した。2 つの実験においてレンズを使用しているが、特性としては 40mm ϕ で焦点距離が 50mm となっている。

シングルモードマイクロ波照射装置での測定は図 6.30 のように横から測定を行った。ファイバ位置は焦点距離に厳密に合わせたわけではなく、集光された光が確実に測定できるよう、焦点距離より少し内側に設置した。サンプルとしては IPA+絶縁油中に Pd/C 触媒を入れたものを使用した。

電子レンジでの測定は図 6.31 のように上部にレンズを置き測定を行った。この場合もファイバ位置は焦点距離に厳密に合わせたわけではなく、集光された光が確実に測定できるよう、焦点距離より内側に設置し、レンズ底部からおよそ 3cm 程度となっている。サンプルとしては絶縁油中に Pd/C 触媒を入れたものを使用した。触媒上面はレンジ上部からおよそ 3cm で、液面高さは触媒上部から 2mm ほどまでとなっている。

結果としては、どちらも光を検出することはできなかった。これについてはさらに感度の良い分光器を用いて測定を行う必要がある。

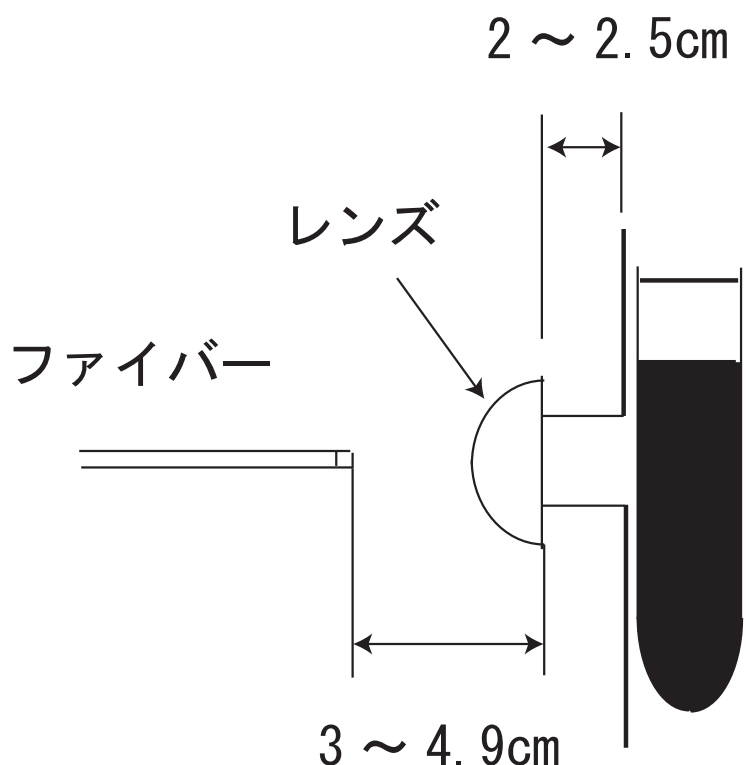


図 6.30 シングルモードでの測定条件

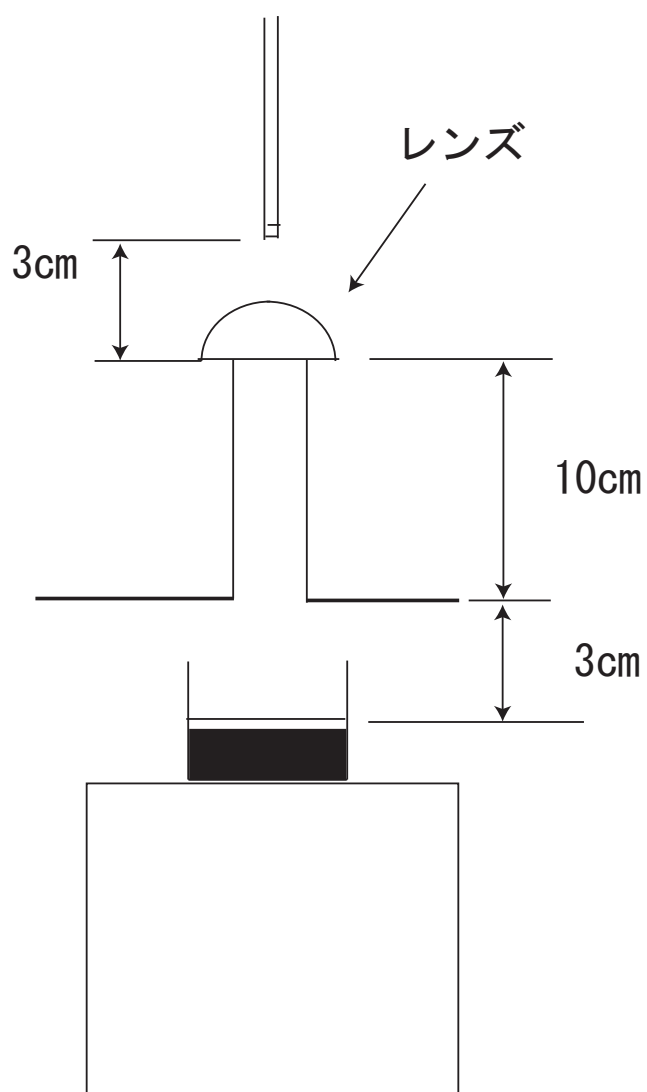


図 6.31 電子レンジでの測定条件

6.5 電磁界中の触媒周囲の電界

触媒表面付近での電界の変化を調べるため、触媒を誘電体球に模擬し、理論値と数値計算から電界計算を行った。印加する電界は、マイクロ波の周波数である 2.45GHz の電磁界とした。また、誘電体球は無限に広い空間に置かれているとした。

6.5.1 電磁界中の孤立球周囲の電界分布

電磁界中に球が一つある時は、理論値 [12] から計算を行った。

等方媒質中での電磁界をあらわすベクトル \mathbf{E} 、 \mathbf{B} 、 \mathbf{D} 、 \mathbf{H} などと同じ微分方程式を満たす。 \mathbf{C} をこのようなベクトルとすると、これは

$$\nabla^2 \mathbf{C} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{C}}{\partial t^2} - \mu\sigma \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = 0 \quad (6.1)$$

を満たす。 \mathbf{C} の時間因子を $e^{-i\omega t}$ と仮定し、 $\nabla^2 \mathbf{C} = \nabla \nabla \cdot \mathbf{C} - \nabla \times \nabla \times \mathbf{C}$ を考慮すると、式 (6.1) は

$$\nabla \nabla \cdot \mathbf{C} - \nabla \times \nabla \times \mathbf{C} + k^2 \mathbf{C} = 0 \quad (6.2)$$

となる。ただし $k^2 = \varepsilon\mu\omega^2 + i\sigma\mu\omega$ である。この方程式から以下の 3 つの独立解が得られる。

$$\mathbf{L} = \nabla \psi \quad (6.3)$$

$$\mathbf{M} = \nabla \times \mathbf{a}\psi \quad (6.4)$$

$$\mathbf{N} = \frac{1}{k} \nabla \times \mathbf{M} \quad (6.5)$$

ただし、 \mathbf{a} を単位長の固定ベクトル、スカラー関数 ψ を方程式

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (6.6)$$

の解とする。

式 (6.6) の特解は一つの関数群を形成するが、その一つを ψ_n とする。それぞれの ψ_n に応じてベクトル解 \mathbf{L}_n 、 \mathbf{M}_n 、 \mathbf{N}_n が存在する。任意の波動関数は \mathbf{L}_n 、 \mathbf{M}_n 、 \mathbf{N}_n の一次結合で表すことができる。

ベクトルポテンシャル \mathbf{A} が以下のように表されたとする。

$$\mathbf{A} = \frac{i}{\omega} \sum_n (a_n \mathbf{M}_n + b_n \mathbf{N}_n + c_n \mathbf{L}_n) \quad (6.7)$$

そうすると、 $\mu \mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$ より

$$\mathbf{E} = - \sum_n (a_n \mathbf{M}_n + b_n \mathbf{N}_n) \quad (6.8)$$

$$\mathbf{H} = - \frac{k}{i\omega\mu} \sum_n (a_n \mathbf{N}_n + b_n \mathbf{M}_n) \quad (6.9)$$

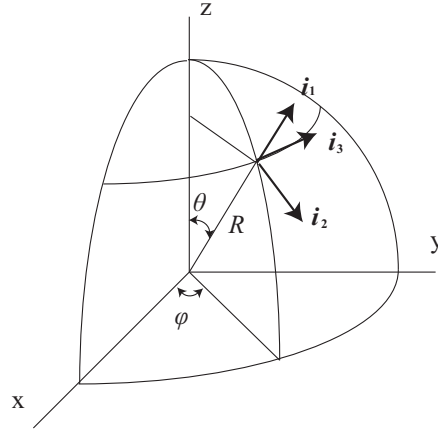


図 6.32 球座標

と表せる。

球座標の場合は、 $\psi_{\epsilon mn} = f_{\epsilon mn} e^{-i\omega t}$ と置き、

$$f_{\epsilon mn} = \frac{\cos}{\sin} m \phi P_n^m(\cos \theta) z_n(kR) \quad (6.10)$$

となる。ただし、 P_n^m は陪ルジャンドル関数、 z_n は球ベッセル関数か球ハンケル関数で、境界条件によって使い分ける。図 10 に球座標を示す。

これより、 \mathbf{a} に半径方向のベクトル \mathbf{i}_1 を用い、式 (6.10) を式 (6.3) ~ (6.5) へ代入し $\mathbf{M} = \mathbf{m} e^{-i\omega t}$ 、 $\mathbf{N} = \mathbf{n} e^{-i\omega t}$ とすると以下の式が得られる。

$$\mathbf{m}_{\epsilon mn} = \mp \frac{m}{\sin \theta} z_n(kR) P_n^m(\cos \theta)_{\cos}^{\sin} m \phi \mathbf{i}_2 - \frac{\partial P_n^m}{\partial \theta} z_n(kR)_{\sin}^{\cos} m \phi \mathbf{i}_3 \quad (6.11)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_{\epsilon mn} &= \frac{n(n+1)}{kR} z_n(kR) P_n^m(\cos \theta)_{\sin}^{\cos} m \phi \mathbf{i}_1 + \frac{1}{kR} \frac{\partial}{\partial R} [R z_n(kR)] \frac{\partial}{\partial \theta} P_n^m(\cos \theta)_{\sin}^{\cos} m \phi \mathbf{i}_2 \\ &\quad \mp \frac{1}{kR \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial R} [R z_n(kR)] P_n^m(\cos \theta)_{\cos}^{\sin} m \phi \mathbf{i}_3 \end{aligned} \quad (6.12)$$

\mathbf{i}_2 は θ 方向の単位ベクトルで、 \mathbf{i}_3 は ϕ 方向の単位ベクトルである。

ここで、半径 a で伝播定数 k_1 の球が伝播定数 k_2 の等方媒質中にあるとする。そして x 方向に偏波された平面波が z 方向に伝播してくるとする。

入射波の展開は以下のように表せる。

$$E_i = E_0 e^{-i\omega t} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{m}_{o1n}^{(1)} - i \mathbf{n}_{e1n}^{(1)}) \quad (6.13)$$

$$H_i = -\frac{k_2 E_0}{\mu_2 \omega} e^{-i\omega t} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{m}_{e1n}^{(1)} + i \mathbf{n}_{o1n}^{(1)}) \quad (6.14)$$

入射波の強制振動により、球から球外に発生する電磁界は以下のように表せる。

$$E_r = E_0 e^{-i\omega t} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \times (a_n^r \mathbf{m}_{o1n}^{(3)} - i b_n^r \mathbf{n}_{e1n}^{(3)}) \quad (6.15)$$

$$H_r = -\frac{k_2 E_0}{\mu_2 \omega} e^{-i\omega t} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \times (b_n^r \mathbf{m}_{e1n}^{(3)} + i a_n^r \mathbf{n}_{o1n}^{(3)}) \quad (6.16)$$

球内の電磁界は以下のように表せる。

$$E_t = E_0 e^{-i\omega t} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \times (a_n^t \mathbf{m}_{o1n}^{(1)} - i b_n^t \mathbf{n}_{e1n}^{(1)}) \quad (6.17)$$

$$H_t = -\frac{k_1 E_0}{\mu_1 \omega} e^{-i\omega t} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \times (b_n^t \mathbf{m}_{e1n}^{(1)} + i a_n^t \mathbf{n}_{o1n}^{(1)}) \quad (6.18)$$

$m_{o1n}^{(1)}$ 等の右肩の添え字は (1) のとき z_n に球ベッセル関数 j_n を、(3) の時に球ハンケル関数 h_n を用いることを表している。

$R = a$ における境界条件は

$$\mathbf{i}_1 \times (\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_r) = \mathbf{i}_1 \times \mathbf{E}_t \quad (6.19)$$

$$\mathbf{i}_1 \times (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_r) = \mathbf{i}_1 \times \mathbf{H}_t \quad (6.20)$$

となる。これらの式より、

$$a_n^r = \frac{-\mu_1 j_n(N\rho) \{\rho j_n(\rho)\}' + \mu_2 j_n(\rho) \{N\rho j_n(N\rho)\}'}{\mu_1 j_n(N\rho) \{\rho h_n(\rho)\}' - \mu_2 h_n(\rho) \{N\rho j_n(N\rho)\}'} \quad (6.21)$$

$$b_n^r = \frac{-\mu_1 j_n(\rho) \{N\rho j_n(N\rho)\}' + \mu_2 N^2 j_n(N\rho) \{\rho j_n(\rho)\}'}{\mu_1 h_n(N\rho) \{N\rho j_n(N\rho)\}' - \mu_2 N^2 j_n(N\rho) \{\rho h_n(\rho)\}'} \quad (6.22)$$

$$a_n^t = \frac{\mu_1 j_n(\rho) \{\rho h_n(\rho)\}' - \mu_1 h_n(\rho) \{\rho j_n(\rho)\}'}{\mu_1 j_n(N\rho) \{\rho h_n(\rho)\}' - \mu_2 h_n(\rho) \{N\rho j_n(N\rho)\}'} \quad (6.23)$$

$$b_n^t = \frac{\mu_1 N j_n(\rho) \{\rho h_n(\rho)\}' - \mu_1 N h_n(\rho) \{\rho j_n(\rho)\}'}{\mu_2 N^2 j_n(N\rho) \{\rho h_n(\rho)\}' - \mu_1 h_n(\rho) \{N\rho j_n(N\rho)\}'} \quad (6.24)$$

$$(6.25)$$

が得られる。ただし $k_1 = Nk_2$ 、 $\rho = k_2 a$ 、 $k_1 a = N\rho$ である。

計算結果を図 6.33、6.34 に示す。パラメータは文献値を参考にし、パラジウムは半径 1nm、 $\varepsilon_r = 1$ 、 $\mu_r = 1$ 、 $\sigma = 9.5 \times 10^6 / \text{m}\Omega$ 、触媒は半径 1mm、 $\varepsilon_r = 10$ 、 $\mu_r = 1$ 、 $\sigma = 0.061 \times 10^6 / \text{m}\Omega$ とした。また、グラフの z 軸は印加電界に対する倍率を示している。どちらの場合も印加電界の 3 倍程度までしか電界強度の上昇が見られなかった。

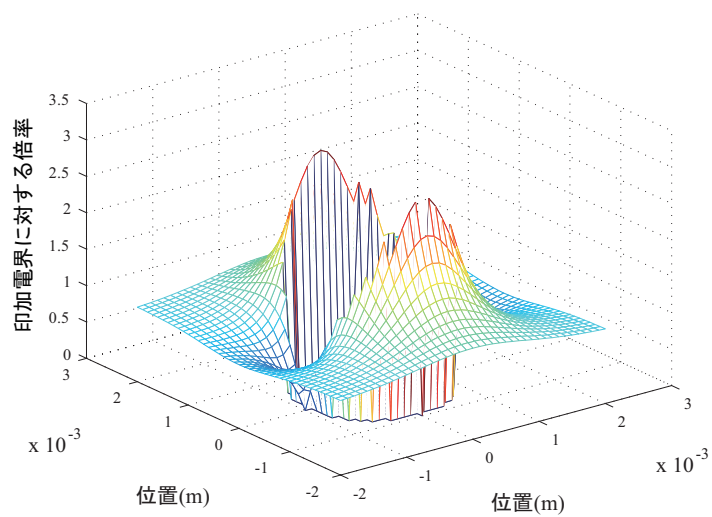


図 6.33 C を模擬した結果

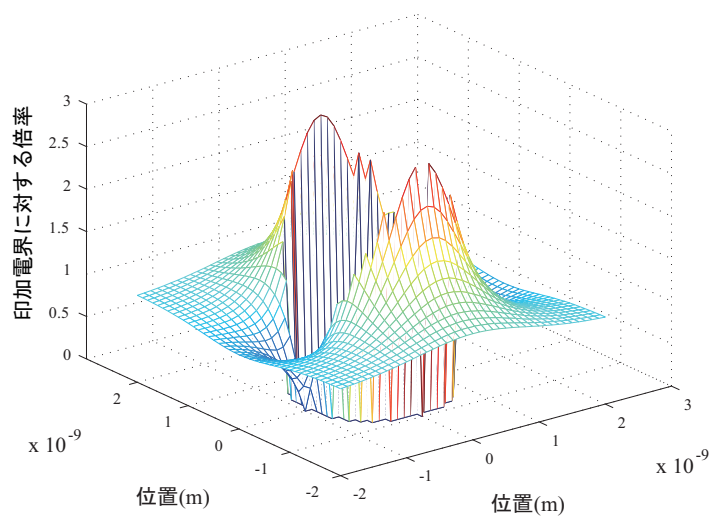


図 6.34 Pd を模擬した結果

6.5.2 電磁界中の複数球周囲の電界分布

球が複数ある時は、電磁界解析ソフト FEKO suite 5.5 を用いて計算を行った。2つの球は Pd/C 触媒の Pd を模擬する場合と C を模擬する場合の 2 条件を以下で検証する。Pd を模擬するときは半径を $30\mu\text{m}$ とし完全導体であるとした。C を模擬するときはパラメータは半径 1mm 、 $\epsilon_r = 10$ 、 $\sigma = 0.061 \times 10^6 \text{S/m}$ 、比重 2.25 とした。周囲の空間は絶縁油を模擬し、 $\epsilon_r = 2.3$ 、 $\tan \delta = 0.025$ 、比重 0.906 とした。球の配置は図 6.35 のようになっており、電磁界の進行方向は z 軸方向、電界の偏波方向は x 軸方向となっている。印加電界は 1kV/m で、周波数は 2.45GHz とした。

結果を図 6.36~ 6.41 に示す。2つの球の間隔が小さくなるほど球表面の電界が大きくなる傾向があり、その数値は数 10kV/m 程度となった。また、パラジウムを模擬した球のほうが若干最大電界が大きい傾向にある。印加電界と比較すると、数 10 倍まで電界強度が上昇するといった結果となった。

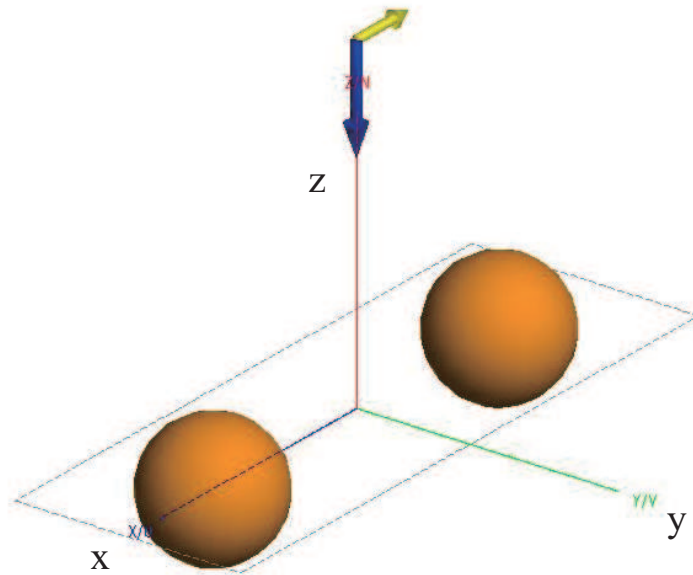


図 6.35 球の配置

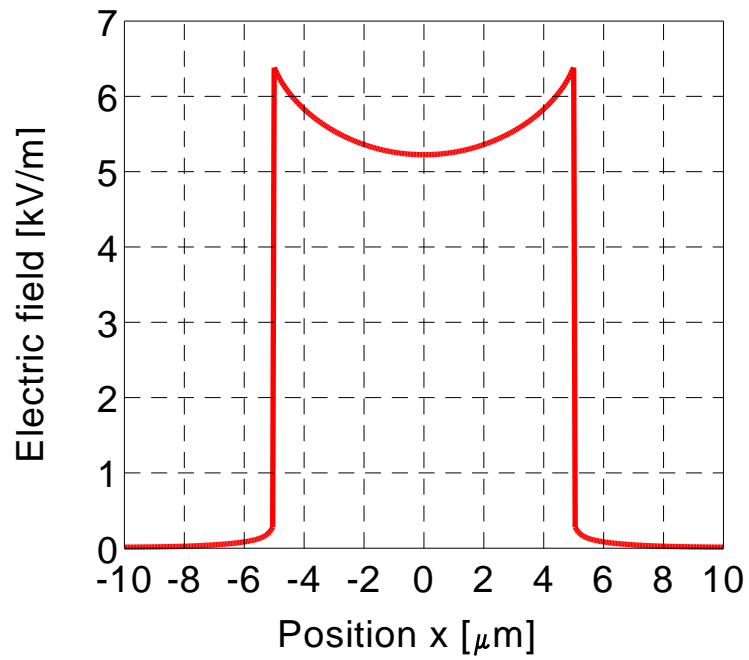


図 6.36 Pd を模擬し、間隔が 10 μm

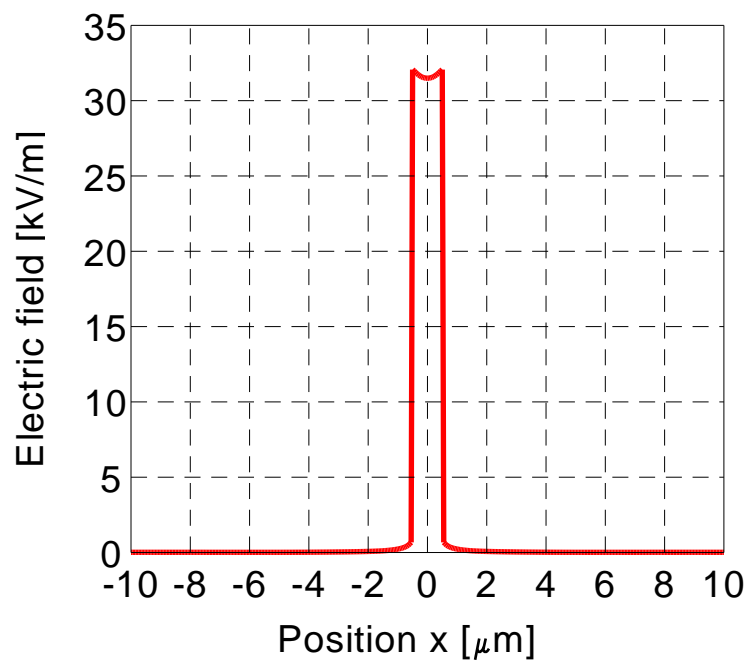


図 6.37 Pd を模擬し、間隔が 1 μm

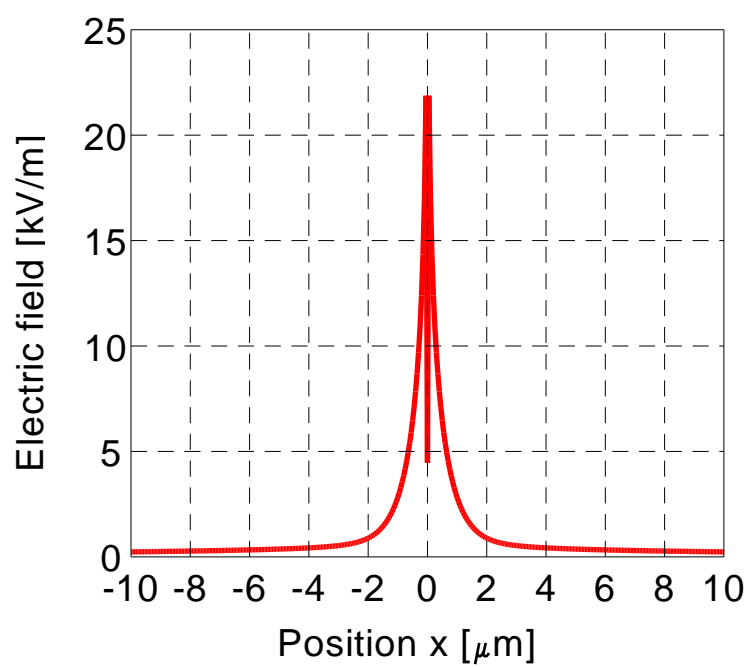


図 6.38 Pd を模擬し、間隔が $0\mu\text{m}$

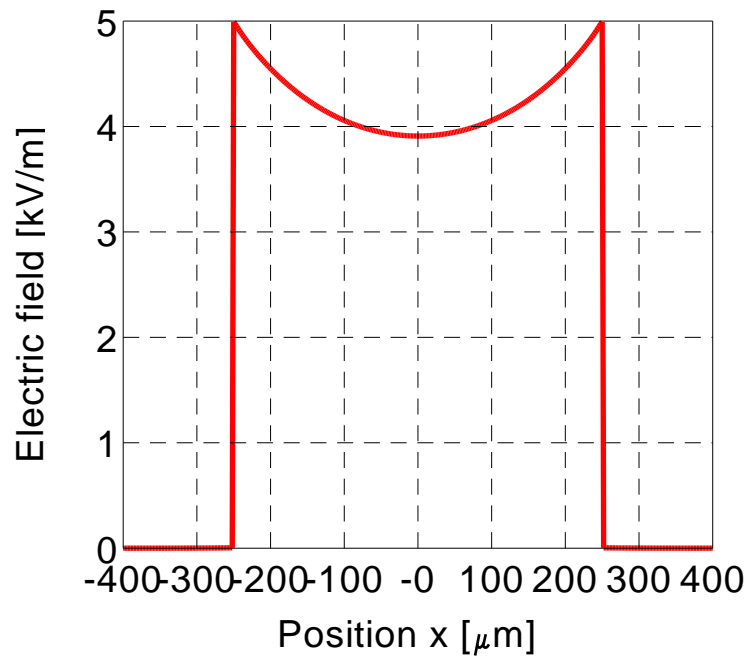


図 6.39 C を模擬し、間隔が 0.5mm

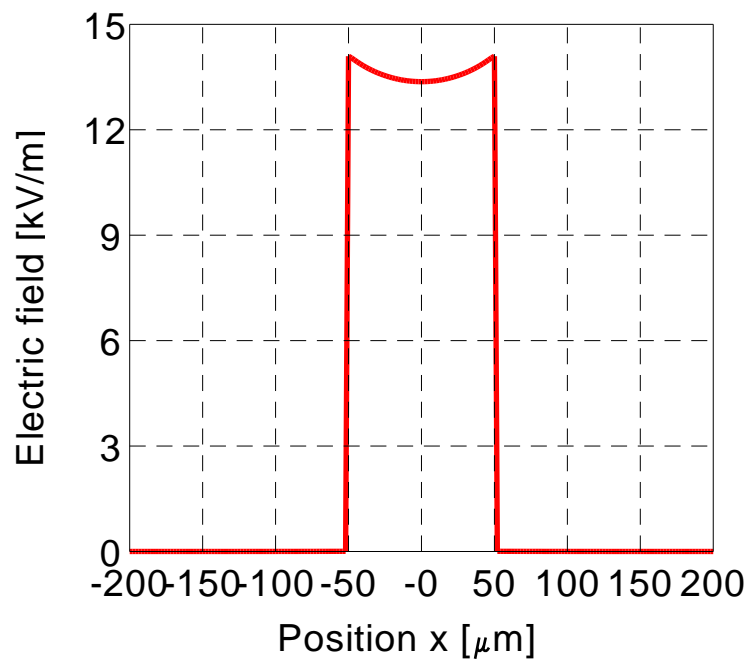


図 6.40 C を模擬し、間隔が 0.1mm

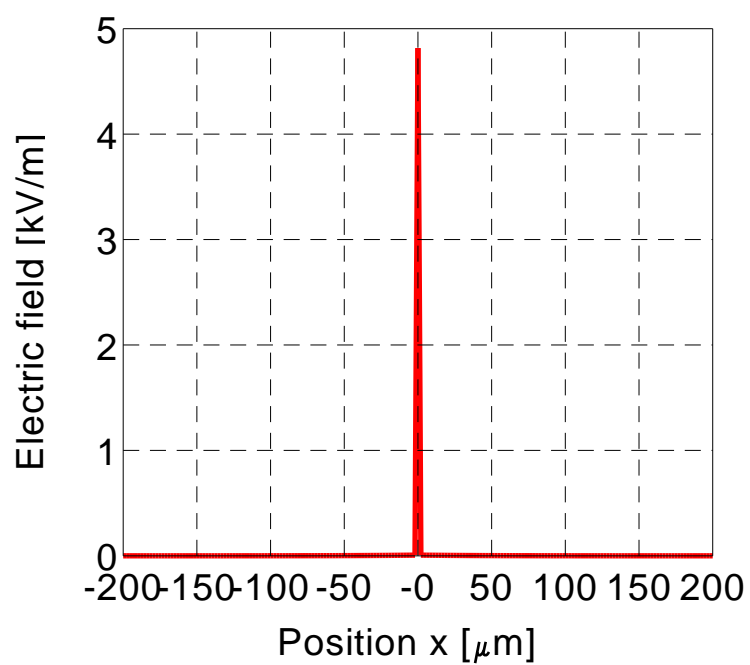


図 6.41 C を模擬し、間隔が 0mm

6.5.3 Pd/C 触媒を模擬した微小球周囲の電界分布

実際の触媒に近い形状での計算を行うため、図 6.42 のように、C を模擬した球に Pd の微小な球が接しているとして Pd/C 触媒を模擬し、それらが向かい合っているとした。Pd を模擬するときは完全導体であるとした。C を模擬するときはパラメータは半径 1mm、 $\varepsilon_r = 10$ 、 $\sigma = 0.061 \times 10^6 \text{ S/m}$ 、比重 2.25 とした。周囲の空間は絶縁油を模擬し、 $\varepsilon_r = 2.3$ 、 $\tan \delta = 0.025$ 、比重 0.906 とした。電磁界の進行方向は z 軸方向、電界の偏波方向は x 軸方向となっている。印加電界は 1kV/m で、周波数は 2.45GHz とした。触媒の間隔を変化させて計算を行った。

結果を図 6.43~ 6.52 に示す。Pd 表面では電界が数 100MV/m~ 数 GV/m まで上昇し、電子放出や放電が十分に起こりうると考えられる。図 6.53 に Pd 間の平均電界を示す。平均電界は Pd 間の電界を積分し、Pd 間距離で割ることで求めた。60 μm の時が最も平均電界が高く、間隔と線形な関係は見られなかった。

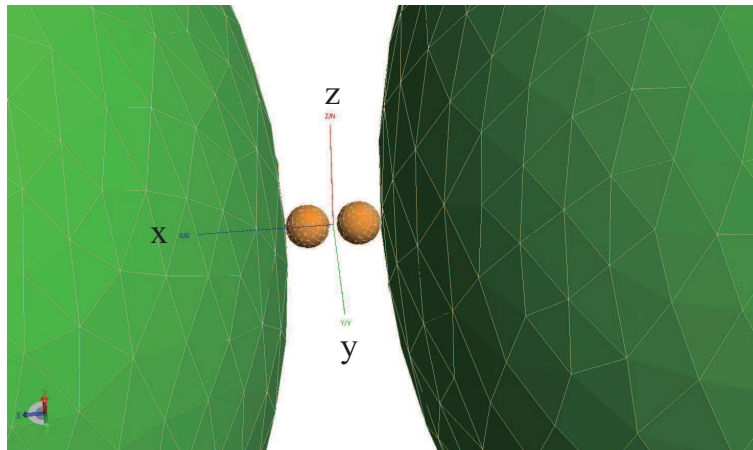


図 6.42 球の配置

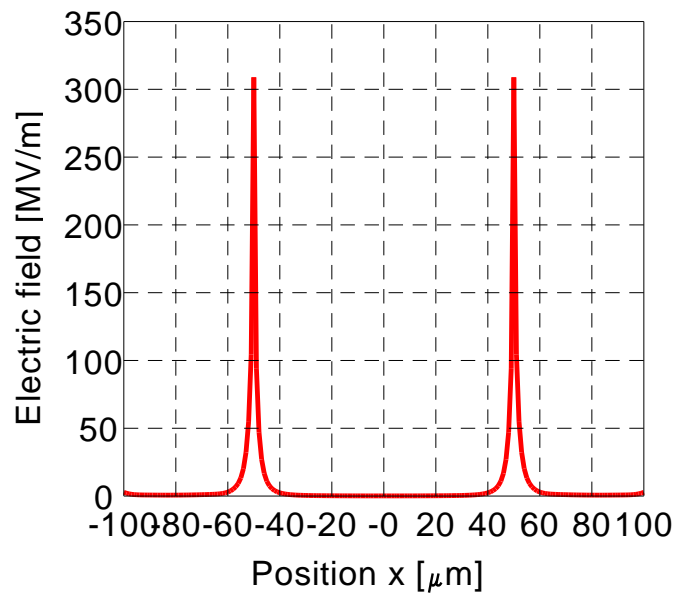


図 6.43 触媒間隔 $100 \mu\text{m}$

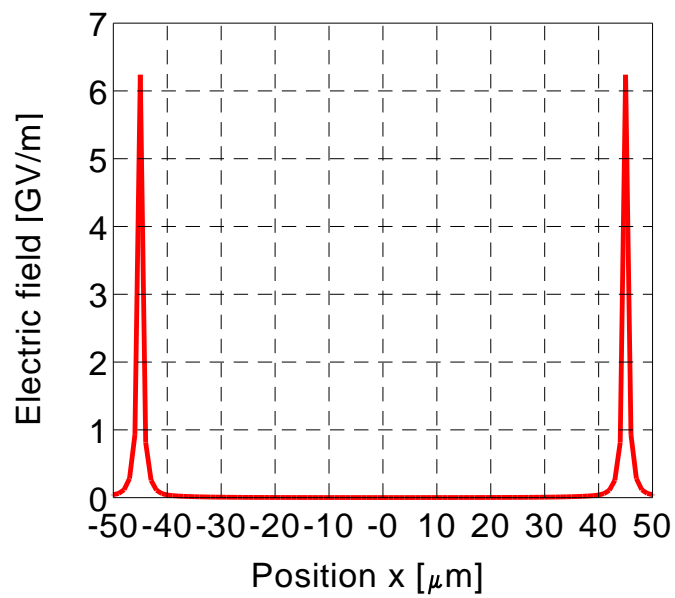


図 6.44 触媒間隔 $90 \mu\text{m}$

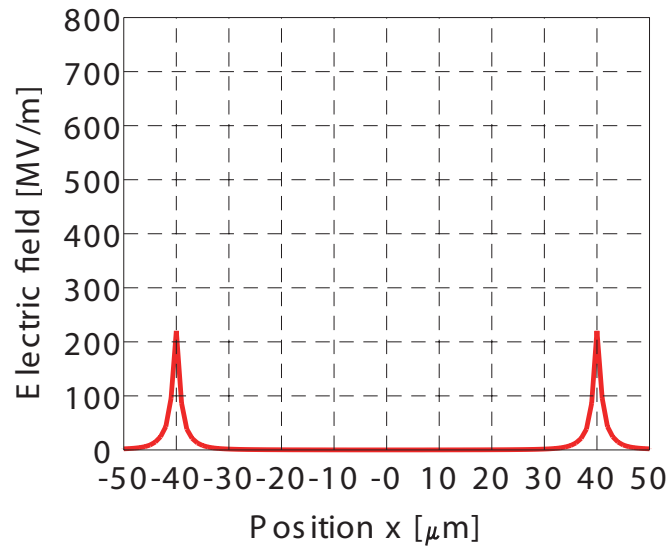


図 6.45 触媒間隔 $80 \mu\text{m}$

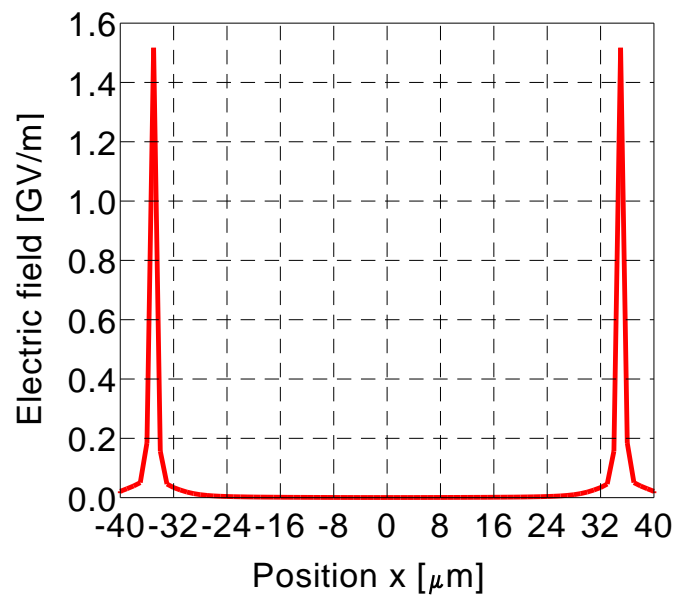


図 6.46 触媒間隔 $70 \mu\text{m}$

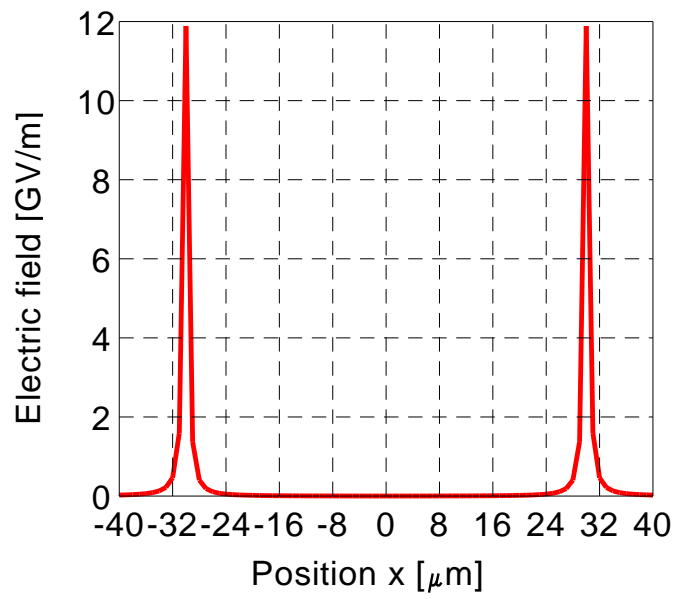


図 6.47 触媒間隔 60 μm

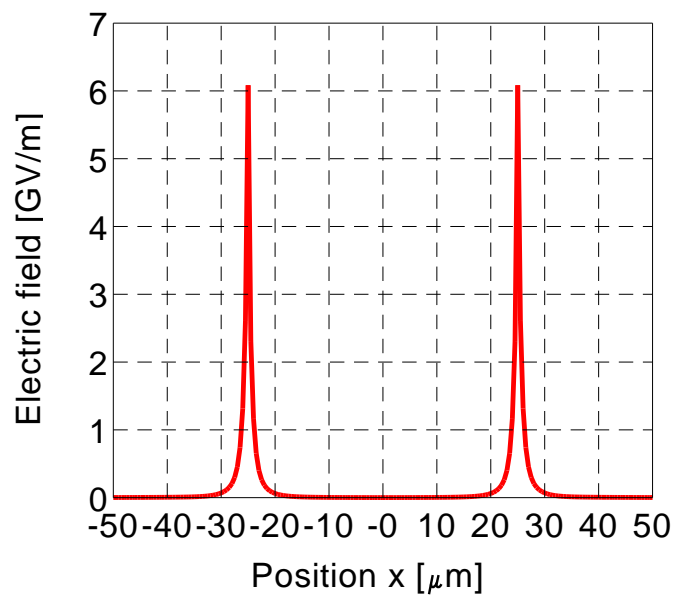


図 6.48 触媒間隔 50 μm

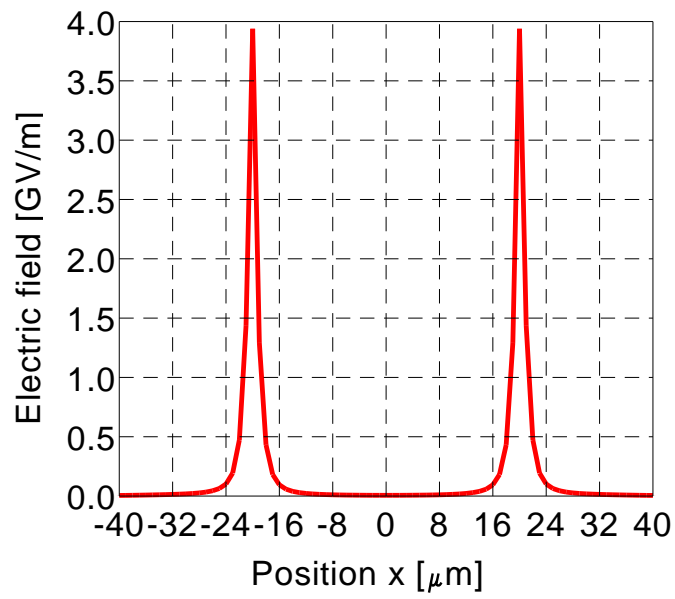


図 6.49 触媒間隔 40 μm

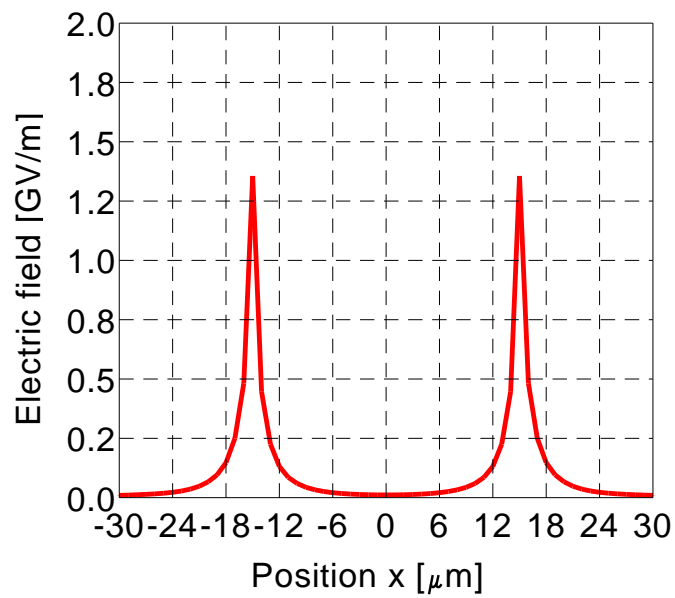


図 6.50 触媒間隔 30 μm

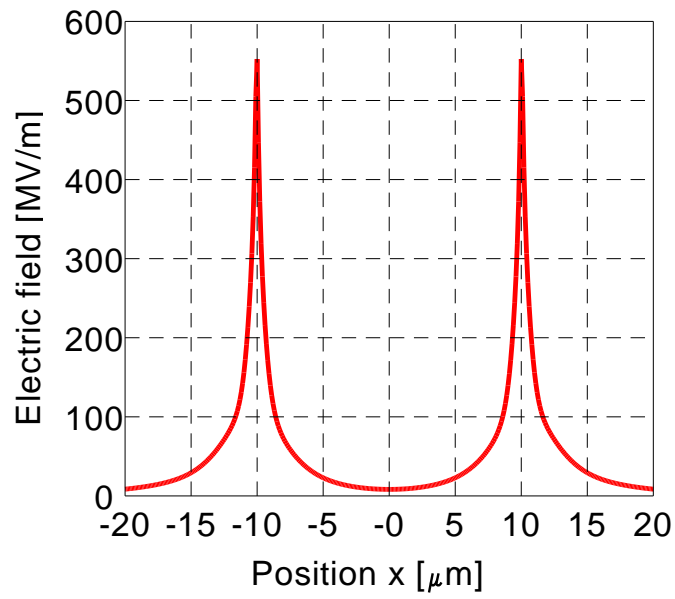


図 6.51 触媒間隔 $20\mu\text{m}$

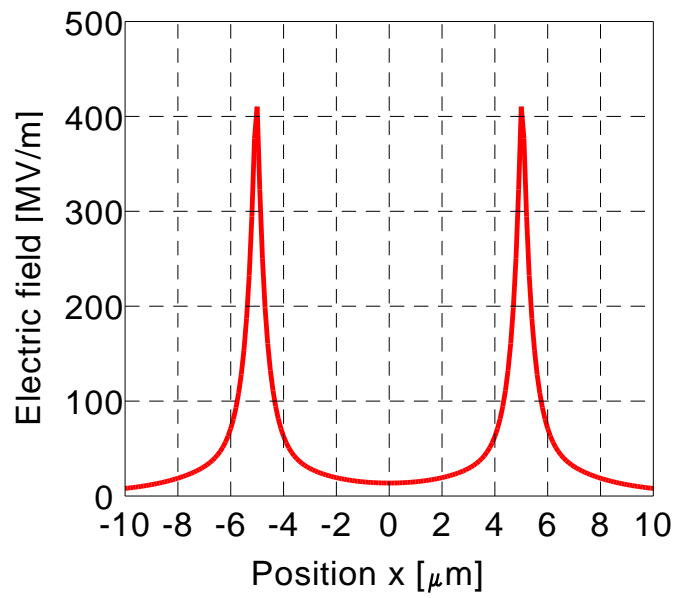


図 6.52 触媒間隔 $10\mu\text{m}$

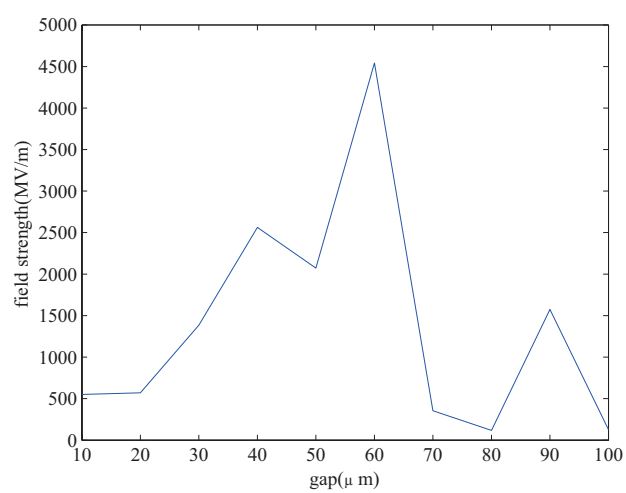


図 6.53 平均電界

第 7 章

結論

7.1 まとめ

本論文ではマイクロ波照射による PCB 類の脱塩素反応促進機構の解明のため様々な検討を行った。結果を以下にまとめる。

(1) Pd/C 触媒の電子放出電流測定

- 絶縁油中で Pd/C 触媒は低電界でショットキー放出、高電界で電界放出をしていると考えられる。
- 装置の改良後、IPA5%までは電子放出電流とみられる電流が観測された。しかし、誤差が大きく、電子放出がショットキー放出であるのか、または電界放出であるのかは決定できなかった。
- IPA20%ではイオン電流が過大となるため、電子放出電流の測定は困難であった。
- 静電界中の触媒を 1 つの誘電体球で模擬すると、最大電界は印加電界の約 2.5 倍になることが分かった。

(2) ファラデーカップを用いた溶媒帯電量測定

- 帯電量測定の結果マイクロ波加熱とリボンヒータ加熱で帯電の仕方に違いが生じた。
- PCB 分解速度を比較すると、マイクロ波照射時とリボンヒータ加熱時に大きな差はでなかった。これは絶縁油として新しいものを使用したためだと考えられる。
- 帯電量を Pd/C 触媒からの電子放出電流測定値から推定すると実測値と近いオーダーをとり、帯電と電子放出電流の相関は高いと考えられる。

(3) 電界印加試験

- 50Hz 電界印加中に高濃度液体試料からの水素発生量を測定したが、電界印加による反応促進効果は得られなかった。
- 低濃度液体試料でも同様の試験を行ったが、やはり水素発生量に変化はみられなかった。

(4) 触媒の放電現象

- マイクロ波照射下で触媒表面の撮影を行い、発光が観測された。また、容器の上部から撮影を行い、ガラス容器ではなく触媒そのものが発光していることを確認した。
- 紫外線フィルタを使用した撮影でも発光が確認され、発光に紫外線が含まれていると考えられる。
- 分光器で発光スペクトルの取得を試みたが、光量が不足していたため測定はできなかった。
- 球 2 つで Pd/C 触媒を模擬し、それが向き合っているとすると、Pd 表面で電界は数 100 MV/m ~ 数 GV/m まで上昇し、電子放出や放電は充分起こりうると考えられる。

Pd/C 触媒の電子放出測定とファラデーカップを用いた溶媒帯電量測定から、溶液の帯電と電子放出の相関が高いことがうかがえる。また電界印加試験の結果から、マイクロ波の電界自体は反応に直接的には寄与していないのではないかと考えられる。触媒の放電現象の検討から、マイクロ波照射時に発光が確認され、発光には紫外線が含まれていると考えられる。今後は発光波長を絞るため、干渉フィルタを使用した撮影と、発光スペクトルを取得するために、感度の高い分光器を使用して測定を行う必要がある。

謝辞

指導教員である日高邦彦教授には、研究方針、研究課題に関する多くの御指導、御助言をいただきました。また、どんな考えも否むことなく丁寧に相談に応じて戴いただけでなく、寛大な心で私の研究を見守って下さいました。本当にお世話になりました。

熊田亜紀子准教授には、研究に関する具体的なことから実験結果の検討や課題の解決法にいたるまで、適切かつ丁寧に御指導、御助言いただき、研究全般にわたって大変お世話になりました。

松岡成居助手には、実験装置の工作を行う際に様々なアドバイスを頂きました。また、松岡助手のサポートのおかげで、日々の研究室生活を不自由なく送ることができました。

博士課程3年の松本洋和氏、Deng Jumbo氏、博士課程2年武田敏信氏、博士課程1年田中大樹氏には、研究室生活において分からないことを尋ねる場面が多かったと思いますが、的確な助言をいただくことができ、研究がスムーズに進んだと思います。

修士課程2年の老田友紀氏、道念大樹氏とは、同期ということでもともに行動することが多く、お互い助け合う事ができたのではないかと思います。来年度から社会人となりますが、頑張っていきたいと思います。

修士課程1年の稲田優貴氏、杉本敬哉氏、Fatima Rezaeifar氏、卒論生の飯田潤基氏、伊藤朋央氏、岩渕大行氏、作田真理子氏とは共に研究室生活を送れたことをうれしく思います。これから様々な道に進まれるようですが、健闘を祈ります。

東京電力株式会社の伊藤鉦一氏、天野耕治氏、アミルの永井和大氏には特に東京電力での実験においてお世話になりました。またマイクロ波応用実験室の方々は一貫して個性豊かな方が多く、東京電力での実験を気兼ねなく行う事ができました。共に実験を行う中で、企業ならではの研究の進め方、ものの見方を学ぶことができました。

修士課程の2年間で数多くの貴重な経験ができたと思います。改めて皆様に御礼申し上げます。

参考文献

- [1] O. Hutzinger, S. Safe, V. Zitko: “The Chemistry of PCB's”, CRC Press, pp. 1-13, 1974.
- [2] 磯野直秀, 「化学物質と人間-PCB の過去、現在、未来」, 中央公論社, 1975.
- [3] K. Amano, J. Ogawa and K. Itoh, “De-chlorination of polychlorinated biphenyls using 1.5kW microwave”, Proceedings Book 10th International Conference on Microwave and High Frequency Heating, pp. 60-63, 2005
- [4] 日本化学会編: 「PCB」, 丸善, 1980.
- [5] マイクロ波応用技術研究会: 「初歩から学ぶマイクロ波応用技術」, 工業調査会, pp. 82-96, 2004.
- [6] Nikolai Kuhnert: “Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis - Are There Any Nonthermal Microwave Effects?”, Angew. Chem. Int. Ed. 41, No.11, pp. 1863-1866, 2002.
- [7] A. Kumada, K. Hidaka, K. Amano, K. Itoh: “Dielectric Loss of PCBs Leading to Microwave Heating,” IEEJ Trans. on Electrical and Electronic Engineering, vol.4, pp. 297-299, no.2, 2009
- [8] A. Kumada, K. Hidaka, K. Amano, K. Itoh: “Surface Temperature of Pd/C Catalyst under Microwave Irradiation in Dechlorination of PCBs,” IEEJ Trans. on Electrical and Electronic Engineering, vol.4, pp. 133-135, no.1, 2009
- [9] 渡辺 敦雄, 小原 敦, 田嶋 直樹, 村松 武彦, 迫田 章義: 紫外線分解法と触媒分解法の組み合わせ方式による PCB 無害化処理装置の最適化, 化学工学論文集, 第 29 巻, 第 6 号, pp. 769-777, 2003
- [10] 吉野勝美, 山下久直, 鎌田譲, 室岡義広, 「液体エレクトロニクス」, コロナ社, pp. 54-55, 1996
- [11] 電気学会通信教育会, 「電気磁気学」, オーム社, pp. 116-118, 1950
- [12] ストラットン, 「電磁理論」, 生産技術センター新社, pp. 481-483, 1976
- [13] 森本悠嗣, 「マイクロ波照射による PCB 分解反応促進機構」, 東京大学卒業論文, 2008
- [14] <http://www.sigma-koki.com/pdf/jp/B030302.pdf>
- [15] 東京電力廃棄物ソリューション G, 2009 年度第 5 回東京大学-東京電力共同研究打ち合わせ資料, 2010 年 1 月 19 日
- [16] G. H. Dike: “The Molecular Spectrum of Hydrogen and Its Isotopes,” Journal of Molecular Spectroscopy, vol.2, pp. 494-517, 1958
- [17] A. Nelson, and A. Winkler: ACTIVE NITROGEN, ACADEMIC PRESS, pp.13-15, 1968

発表文献

- [1] 岡崎 洋平, 松岡 成居, 熊田 亜紀子, 日高 邦彦, 天野 耕治, 伊藤 鉦一, 「PCB 分解反応における Pd/C 触媒の電子放出測定」, 2008 年度放電学会年次大会, A-2-5, pp18-19, 2008, 11 月
- [2] 岡崎 洋平, 熊田 亜紀子, 日高 邦彦, 天野 耕治, 伊藤 鉦一, 「マイクロ波照射による PCB 分解反応促進機構」, 2008 年度電気学会全国大会, 2-072, pp83-84, 2009, 3 月
- [3] 岡崎 洋平, 熊田 亜紀子, 日高 邦彦, 天野 耕治, 伊藤 鉦一, 「マイクロ波照射による PCB 分解反応促進機構」, 2009 年度電気学会 基礎・材料・共通部門大会, O-77-II, pp.228-233, 2009, 9 月

- [4] Youhei Okazaki, Akiko Kumada, Kunihiro Hidaka, Kouji Amano, Kouichi Itoh, "Decomposition Process of PCBs by Microwave Irradiation", 2009 Korea-Japan Joint Symposium on Electrical Discharge and High Voltage Engineering, OD-4, 2009, 11 月