



廃棄物を有効活用でき、 高い光フェントン効果を示す触媒

首都大学東京 大学院
理学研究科 化学専攻
准教授 久富木 志郎

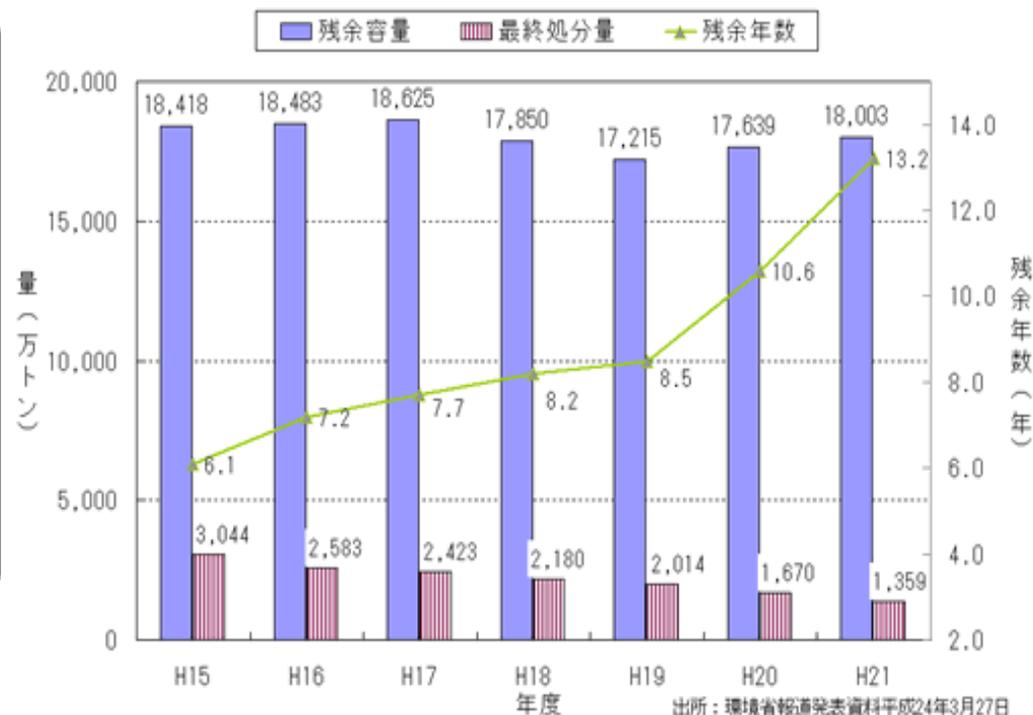
2019年7月30日

従来技術とその問題点

- 1) 廃棄物処理の問題
- 2) 水質汚染の問題
- 3) 光触媒の開発

廃棄物処理の問題

- ◆ 経済協力開発機構 (OECD)加盟国から廃棄される年間の地方自治体の廃棄物の総量 = 622 Mt = **0.58 t/人**
- ◆ 日本の廃棄物最終処理場の残余年数は産業廃棄物で**13.2年**、一般廃棄物で**19.3年**。

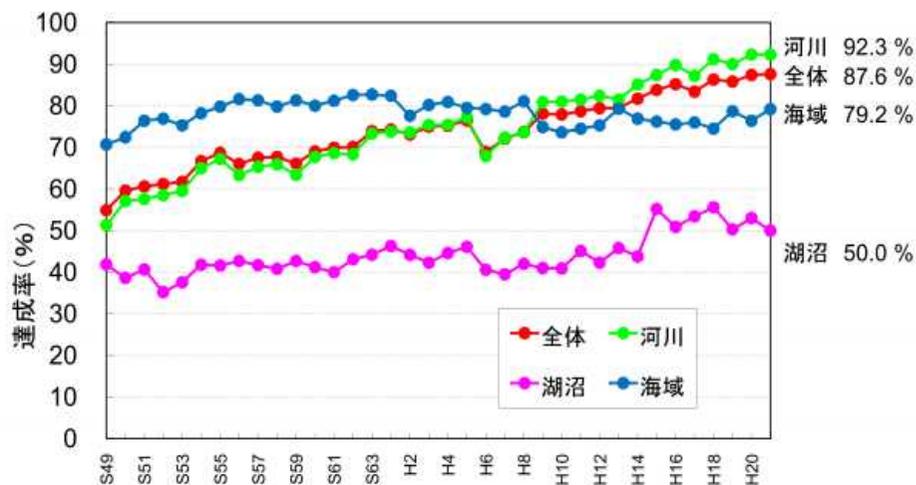


3R (減量(Reduce), 再使用(Reuse), 再利用(Recycle))による廃棄物量の減少が急務。

水質汚染の問題

- ◆ 水質汚濁物質 ⇒
閉鎖性水域を富栄養化
⇒ 公害
- ◆ 化学的酸素要求量 (COD)
環境基準 < 8 mg L⁻¹
- ◆ 生物学的酸素要求量(BOD)
達成率 → 80%以上
- ◆ 湖沼などの閉鎖性水域の
COD達成率 → **約50%**

COD達成率(%) =
(環境基準達成水域数
÷ 測定水域数) × 100



光触媒の開発

◆ 光触媒

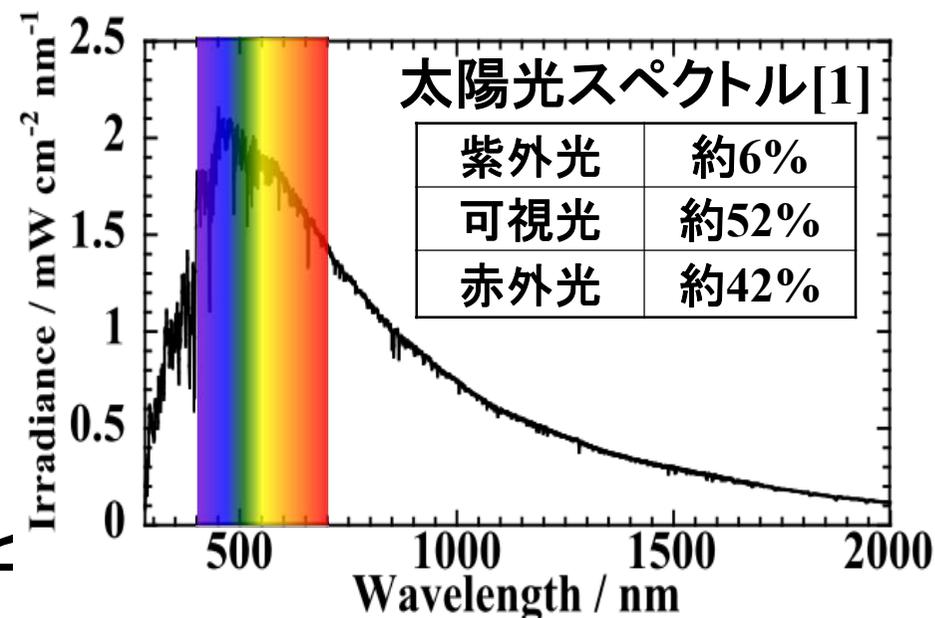
TiO₂(anatase型)が主流、**紫外光**により活性化。



可視光応答型光触媒の開発が期待。



環境浄化材、太陽電池用電極としての応用



[1] National Renewable Energy Laboratory <http://rredc.nrel.gov/solar/spectr>

◆ 酸化鉄の利用(当研究室でのアプローチ)

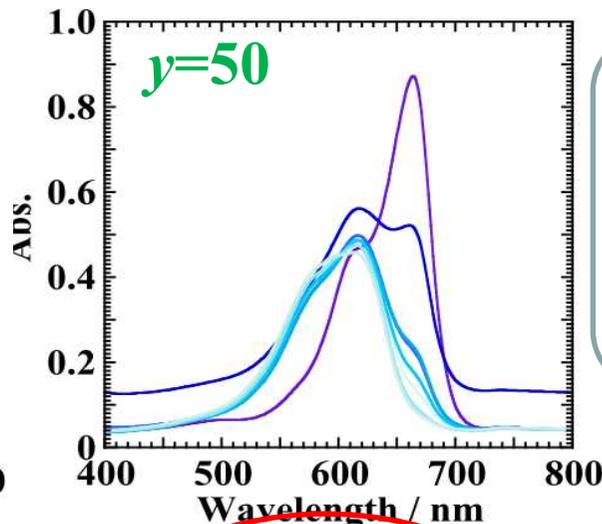
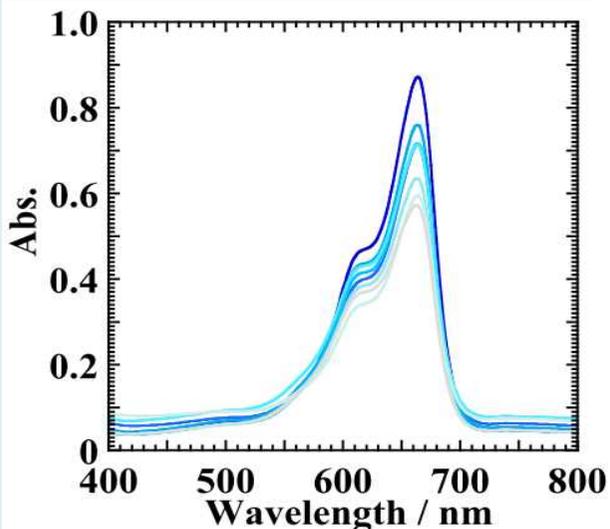
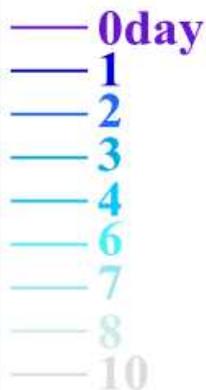
バンドギャップ 2.2 eV ⇒ 539 nm(可視光)に相当。

ケイ酸塩ガラス中に分散させることで可視光を有効に利用し、バルクでは得られない光触媒効果を発現できないか。

これまでの研究成果 (1) 光触媒効果の観測

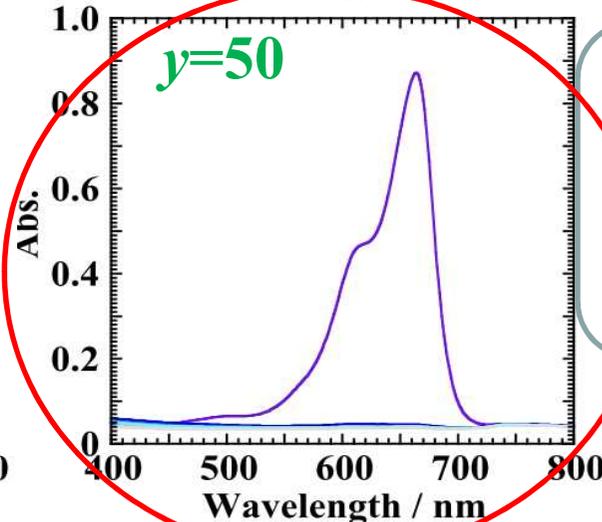
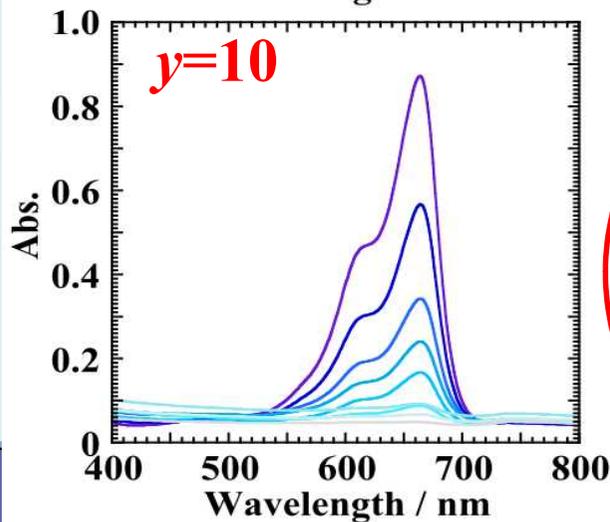
メチレンブルーの紫外-可視スペクトル

遮光



ガラス組成:
 $15(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO}) \cdot$
 $y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (70-$
 $y)\text{SiO}_2$. 1000 °C,
 3h, 熱処理後

光照射

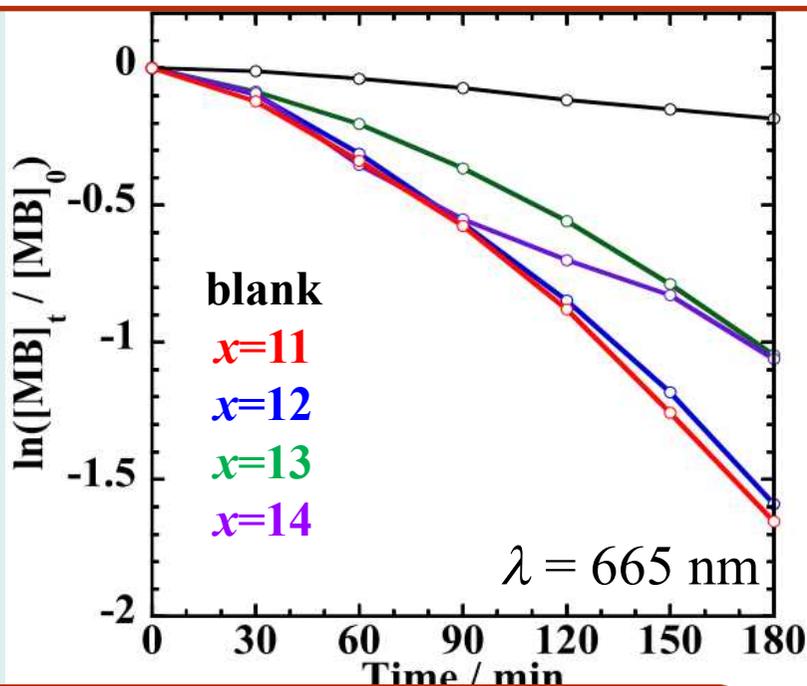


光照射した $y=50$
 のガラスでは1日
 後にピークが消失,
 MBが完全に分解.

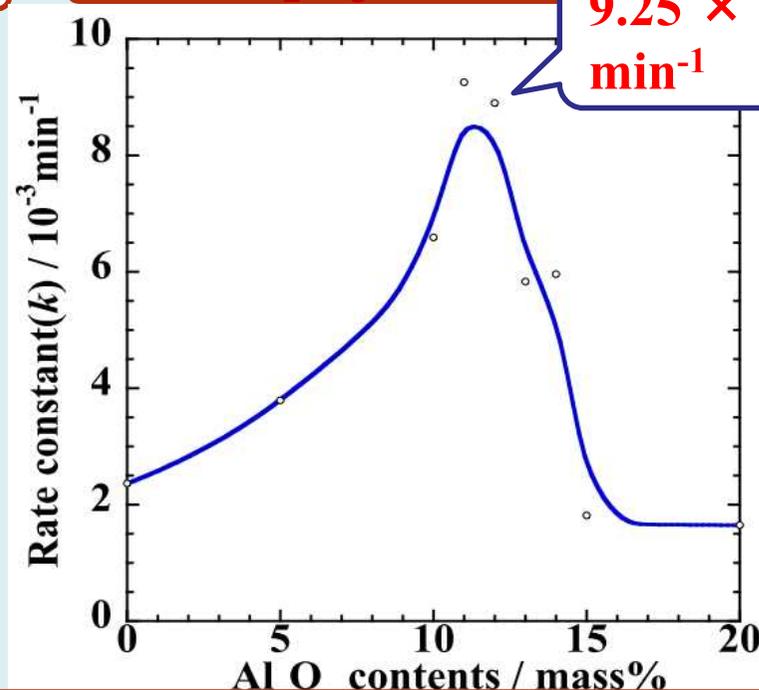
これまでの研究成果 (2) 光触媒効果の向上

- ◆ $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot (30-x)\text{SiO}_2 \cdot 40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ ガラス(NCSFxA, $x = 0 \sim 20$ in mass %) => 1000°C で熱処理 => MB分解試験

可視光線照射下でのMB濃度変化



k vs. Al_2O_3 濃度

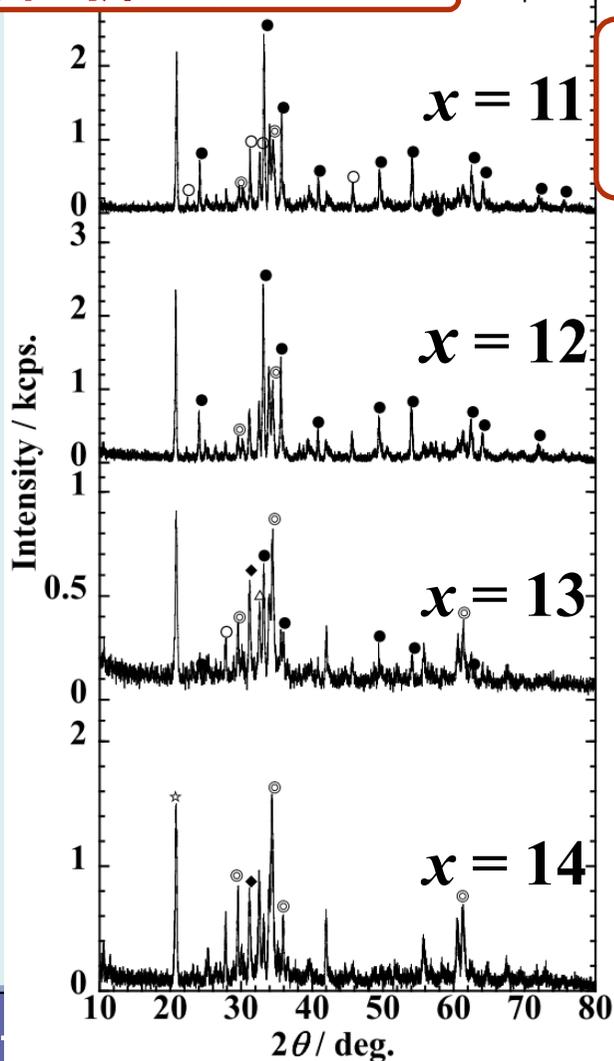


cf. k of annealed 50NCSF glass
 $= 2.87 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$
 $= 4.78 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

ソーダライムシリケートガラスにアルミナを加えることでMB分解の反応速度が約20倍向上!

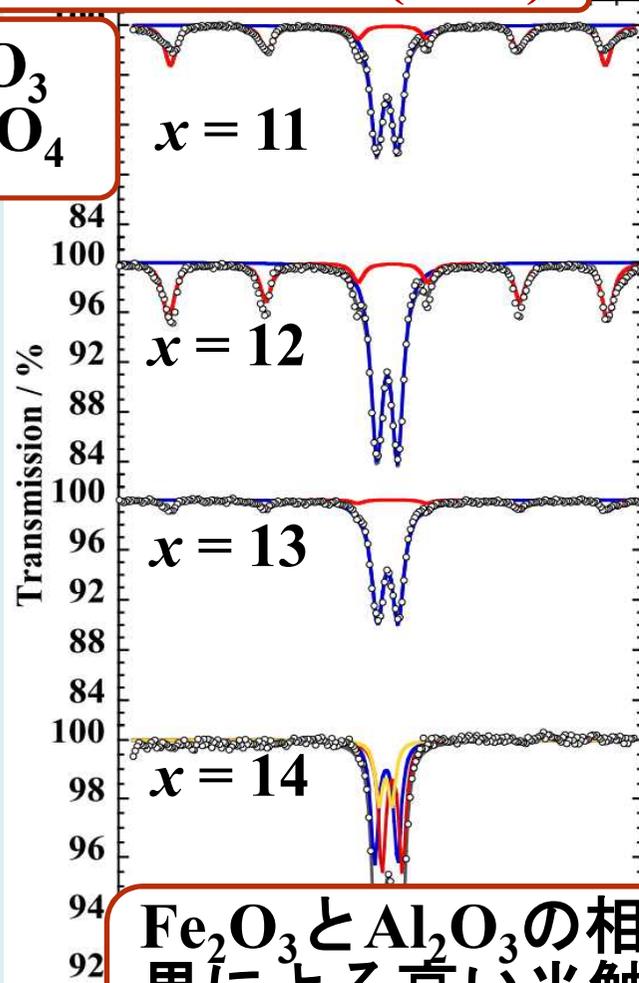
これまでの研究成果 (3) ガラスの構造解析

X線回折パターン



メスバウアースペクトル(室温)

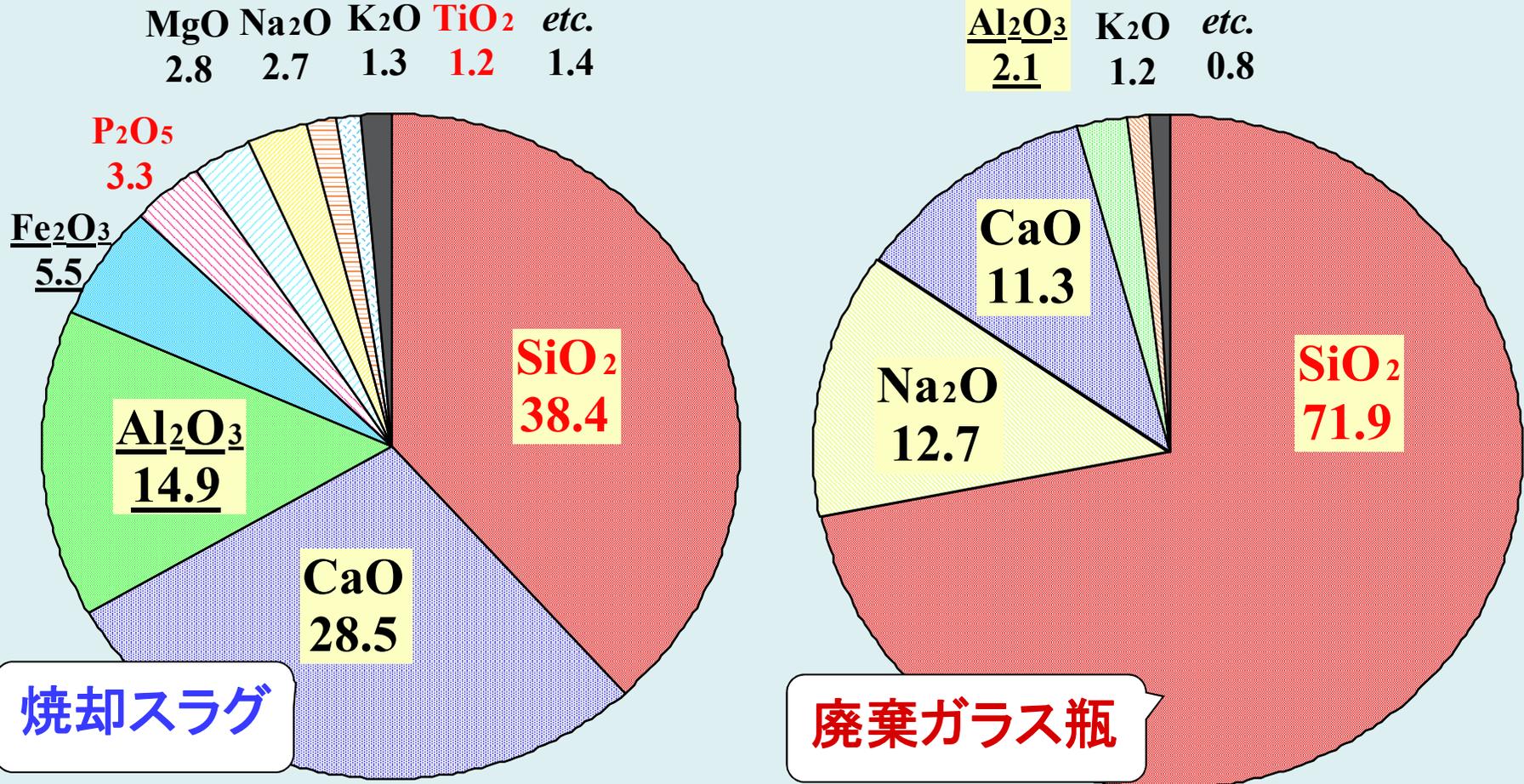
●: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 ◎: CaFe_2O_4



Fe₂O₃とAl₂O₃の相乗効果による高い光触媒効果を観測!



これまでの研究成果（４）廃棄物の成分分析

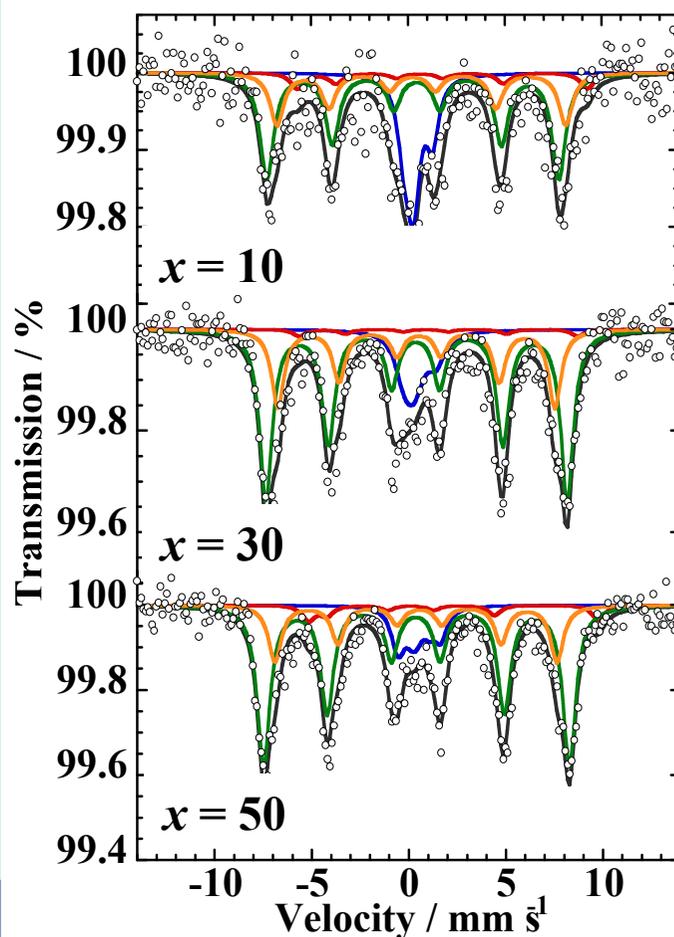


(単位：mass%，採取場所：宇部市環境保全センターごみ処理施設，
日立建設（株）れき青工場 試料採取期間：2003年12月～2004年2月)

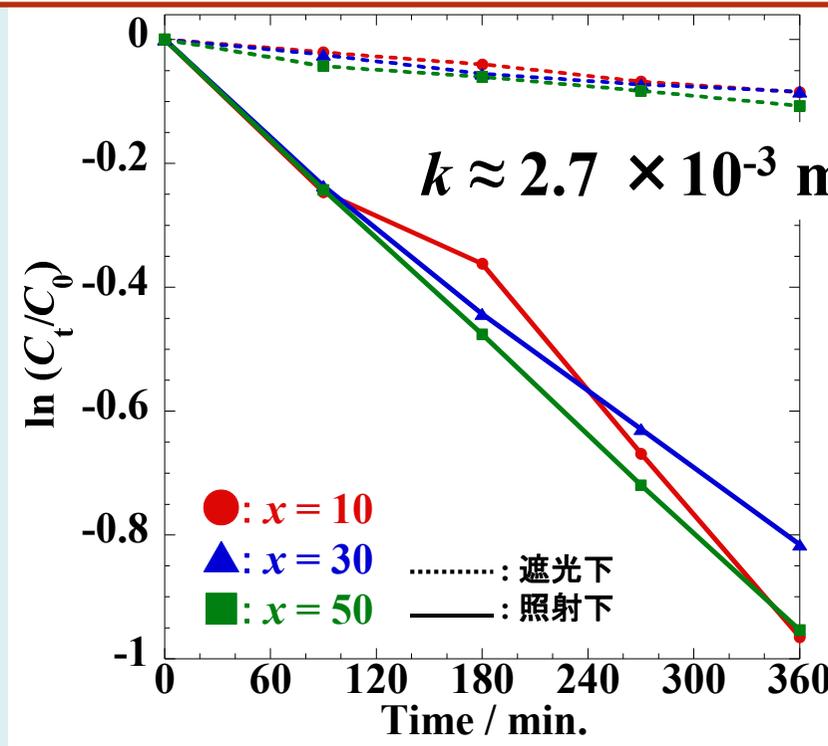
これまでの研究成果 (5) 廃棄物ガラスの光触媒効果

◆ Slag + 10Na₂O + xFe₂O₃ (SNFx, x = 10, 30, 50 mass%) => 熱処理

メスバウアースペクトル(77K)



可視光線照射下でのMB濃度変化



ナノサイズのヘマタイト
 による光触媒効果

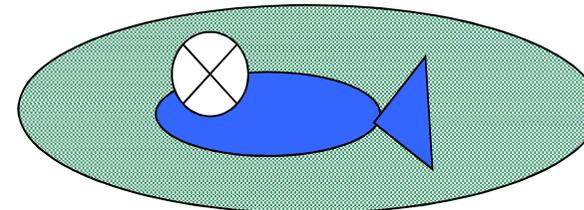
本研究開発のねらい



無機性廃棄物 0.58 t/人
処分場残余年数 約13.2年

成分の調製、再溶融

湖沼等閉鎖系水域



水質汚染

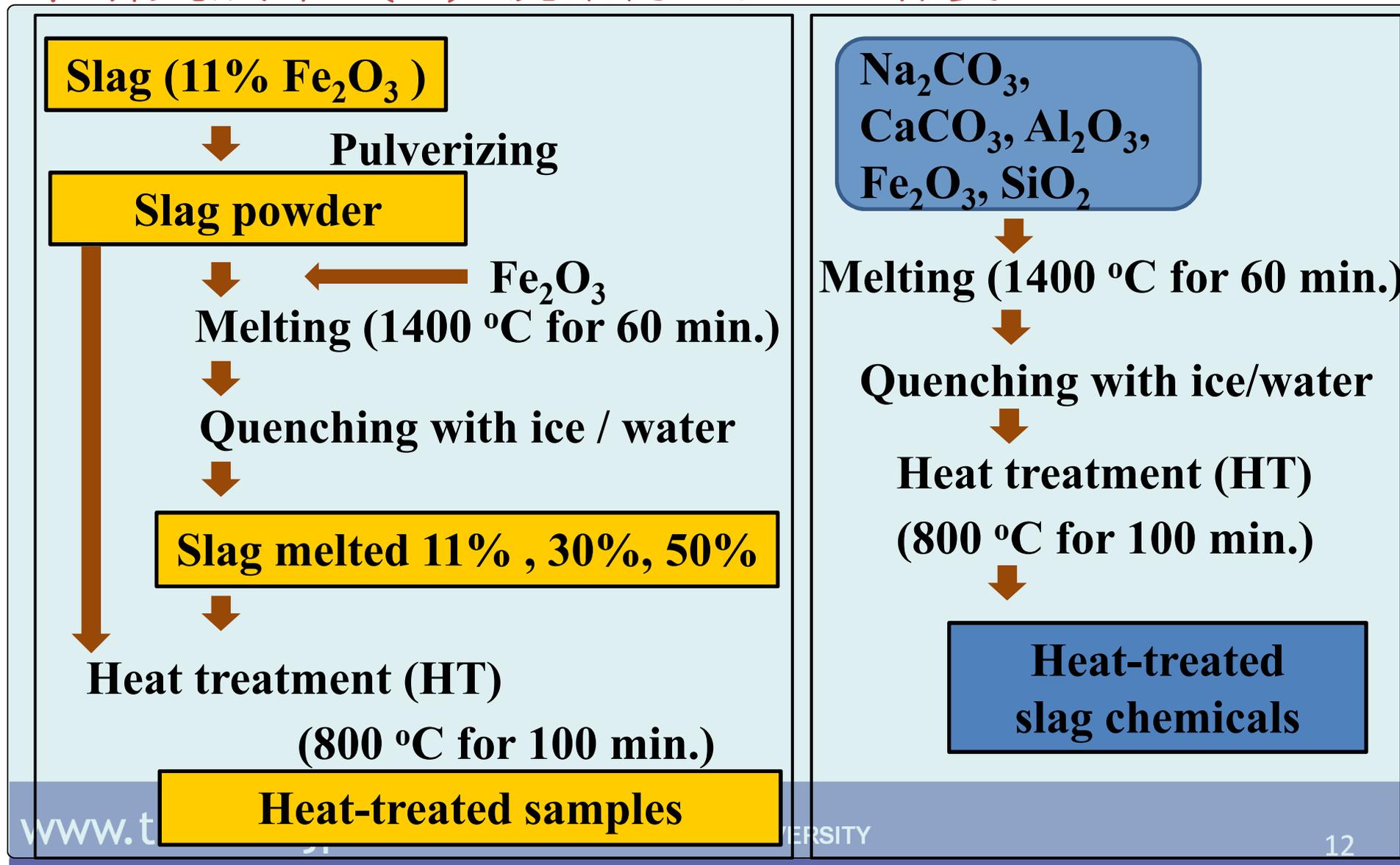
COD達成率 50.0%

減量

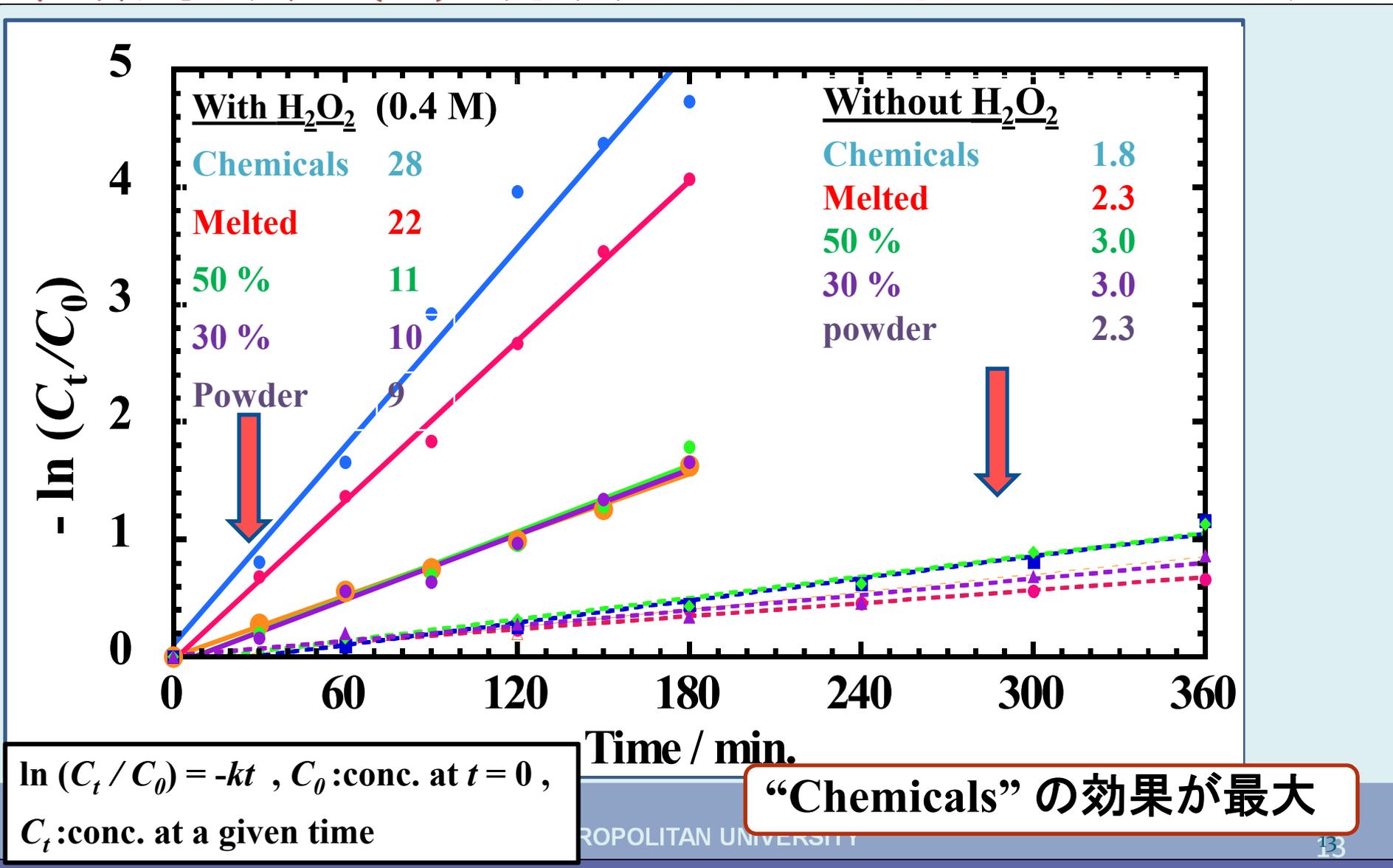
光フェントン
触媒ガラス

水質浄化

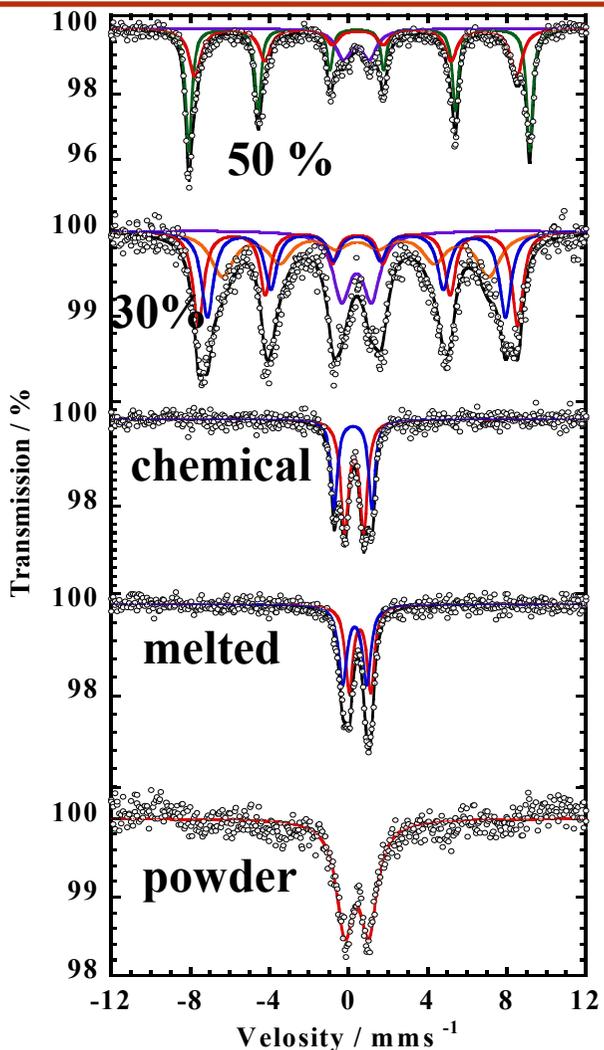
本研究成果 (1) 廃棄物ガラスの作製



本研究成果 (2) 廃棄物ガラスの光フェントン効果(1)



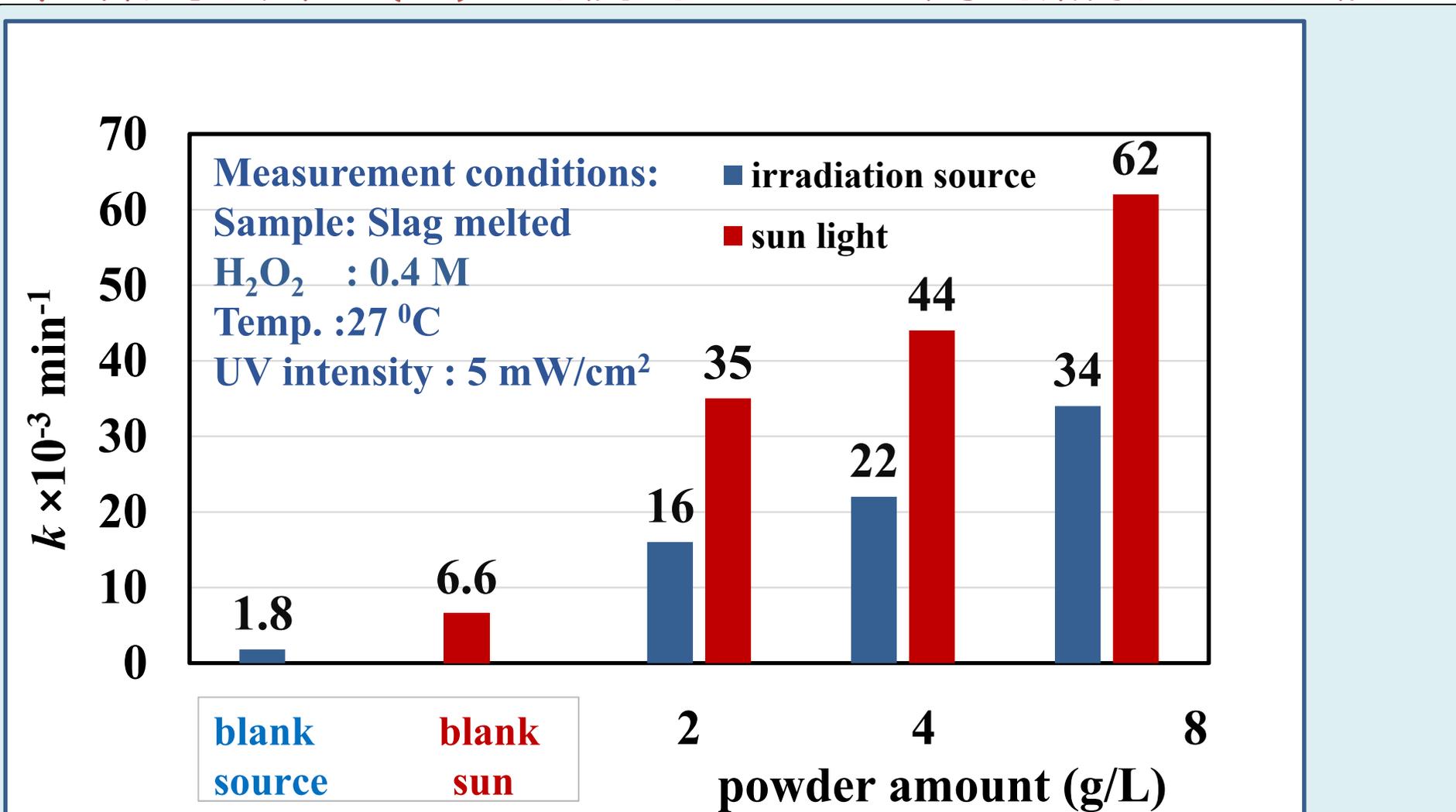
本開発における研究成果 (3) 廃棄物ガラスの構造 メスバウアースペクトル(77K)



sample	assgn.	A (%)	δ mm s ⁻¹	Δ mm s ⁻¹	H_{int} T	Γ mm s ⁻¹
50%	Fe ³⁺ T _d	14.1	0.40	1.31	-	0.92
	hem.	49	0.48	-0.13	53.47	0.37
	mgh.	36.9	0.43	-0.11	50.43	0.71
30%	Fe ³⁺ T _d	15.6	0.41	1.50	-	1.05
	Mag + mgh	27.9	0.40	-0.08	41.86	1.4
	hem.	28.1	0.48	0.01	50.21	0.65
	mag.	28.4	0.42	-0.04	46.82	0.73
Chemical	Fe ³⁺ T _d	58.5	0.29	0.96	-	0.46
	Fe ³⁺ T _d	41.5	0.24	1.90	-	0.40
Melted	Fe ³⁺ O _h	50	0.58	1.09	-	0.46
	Fe ³⁺ T _d	50	0.32	1.21	-	0.50
Powder	Fe ³⁺ T _d	100	0.42	1.20	-	1.03

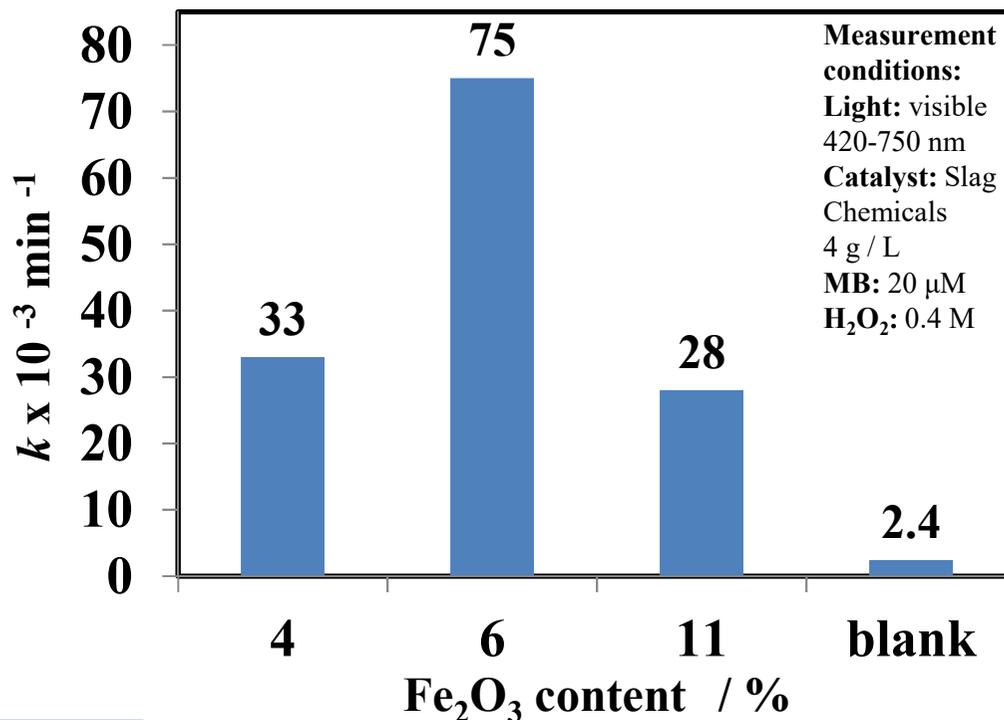
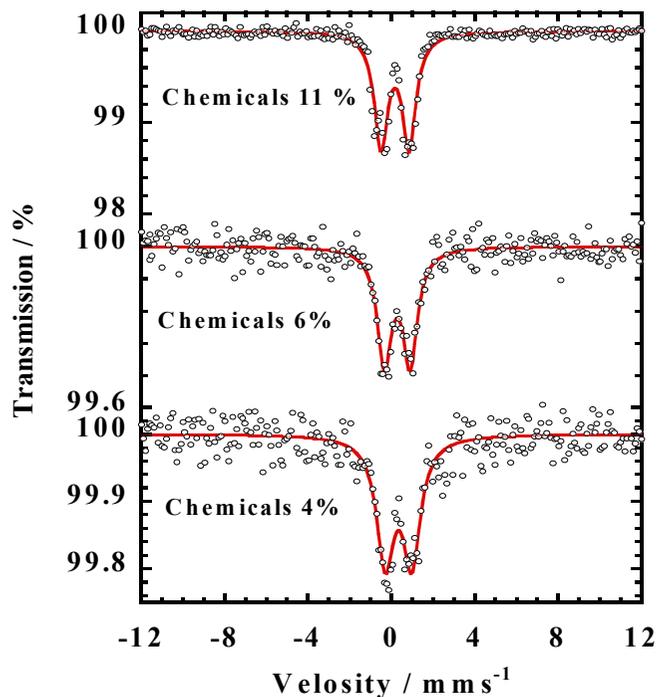
光フェントン効果はFe^{III}O₄四面体によるものであった。

本研究成果（４）可視光および太陽光照射下の比較



本研究成果 (5) 廃棄物ガラス中のFe₂O₃濃度依存性

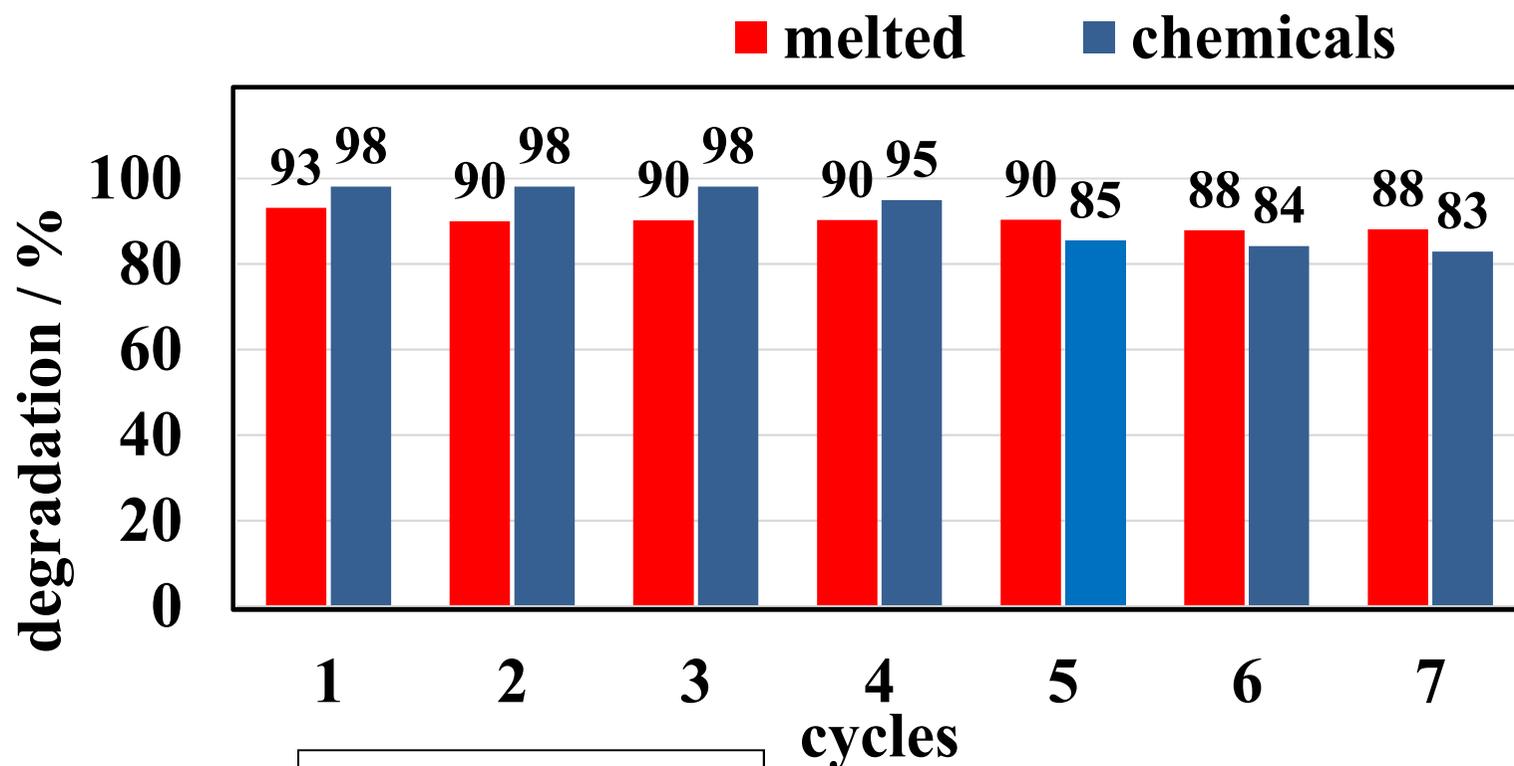
◆ 使用サンプル: Chemical (熱処理後)



Sample		A (%)	δ (mm s ⁻¹)	Δ (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)
11 %	Fe ^{III} T _d	100	0.18 ± 0.01	1.34 ± 0.01	0.78 ± 0.01
6 %	Fe ^{III} T _d	100	0.28 ± 0.02	1.23 ± 0.03	0.83 ± 0.05
4 %	Fe ^{III} O _h	100	0.34 ± 0.03	1.26 ± 0.05	1.02 ± 0.08

Fe₂O₃濃度6%試料の効果が最大

本研究成果 (6) 繰り返し試験



Degradation =

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

繰り返し使用により、2割程度効果が下がる => 溶出が原因か？

本研究成果 (7) 他の材料、条件での比較

Paper	Dye	Dye conc.	Catalyst		Light	Intensity	Degradation efficiency	$T_{1/2}$ min	$k \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	Reuse
1	MB	10 ppm	ZnO	1 g/L	Lamp 365 nm	0.3 mW/cm ²	100% in 50min	7	11.3	-----
					sun	2.72 mW/cm ²		-----	-----	
			TiO ₂	1 g/L	Lamp 365 nm	0.3m W/cm ²	100% in 120 min	22	3.3	-----
					sun	2.72 mW/cm ²	60 min	-----	-----	
2	MB	10 ppm	TiO ₂ / Paam	8 g/L	sun	-----	95% in 300min		-----	80 % 7 cycles
3	MB	10 ppm	Bi ₂ (MoO ₄) ₃	1 g/L	sun	-----	180 min		0.3	-----
4	Parace- tamol	0.3 mM	TiO ₂ P25 NPs (film)	0.4 g/L	UV sun	Lamp 280 nm 11:00-14:30	90%		11	83% 5 cycles
5	MB	50 μM	3-iron ore	4 g/L	sun	I=300-724 Lux E=240-520 mW/ cm ²	97% in 150 min		17	-----
ours	MB + H ₂ O ₂	20 μM	slag	4 g/L	Lamp (420- 750nm)	100 W	95% in 180 min	30	22	88% 7 cycles
					Sun	UV intensity ≈ 5mW/cm ² T=27 °C	94% in 60 min	15	44	

想定される用途

汚染水浄化装置

- 本光触媒ガラスの製造には、既存のガラス製造ラインや廃棄物焼却ラインを用いれば大掛かりな設備を新規に作成する必要はない。
- 本発明で紹介した光触媒ガラスは廃棄物を原料とするため環境に優しい。
- 光触媒ガラスの有機物分解機能は、トリクロロエチレン、フェノールなど有害な有機物の分解に応用できる。



実用化に向けた課題

- 反応性の高い活性酸素が関与するため光フェントン反応の機構解明が難しい。
- 今後、実際の汚染水(生活排水、有機物汚染水)の分解効果について実験データを取得し、本研究で開発した試料が高い光フェントン効果を示す条件の特定を行っていく。
- 実用化に向けて、実際のスラグに含まれる遷移金属酸化物の回収技術を確立する必要もあり。
- 試料作製法、水質浄化法について国際的な共同研究の方向性も模索したい。

企業への期待

- 水浄化処理技術を持つ企業との共同研究を希望。
- また、家庭ごみのスラグのみでなく、その他の鉄鋼スラグ等についても本技術の導入が有効と思われる。
- その他、鉄やスズを含む機能性(ナノ)材料の開発に関する共同研究も可能。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 光触媒（発明届名称：家庭
ゴミ焼却スラグを原料とする
光フェントン触媒ガラス）
- 出願番号 : 特願2019-011995
- 出願人 : 首都大学東京
- 発明者 : アーメド サラ、久富木 志郎

お問い合わせ先

首都大学東京 産学公連携センター

TEL 042-677-2726

FAX 042-677-5640

e-mail soudanml@jmj.tmu.ac.jp