

紫外エレクトロルミネセンスを光源とする超高効率光触媒水質浄化技術の開発

研究代表者	名古屋大学エコトピア科学研究所	助教授	小林敬幸
共同研究者	名古屋大学大学院工学研究科	講師	出口清一
共同研究者	名古屋大学大学院工学研究科	助手	加藤丈佳
共同研究者	名古屋大学大学院工学研究科	助手	窪田光宏

緒言および概要：

環境ホルモンに代表される難分解性有機環境汚染物質は、日本のみならず世界的に生態系へ大きな影響を与えている。我々工学研究者の使命として、これらの生態系を崩す難分解性有機環境汚染物質の除去は急務である。

難分解性有機環境汚染物質の分解技術としては、バイオレメディエーション技術、ソノルミネセンス分解、オゾン酸化、光触媒酸化・還元などがある。これらの中でも、光触媒酸化・還元は、自然治癒力を超える廃棄が進行する現代社会において、これを補完する人工浄化技術として脚光を浴び、1980年代より米国を中心に展開が先導的に進められた。しかし、低効率・コスト高のために市場化には結びついていない。

これまでの光触媒による汚染水浄化は、系外から光照射するタイプが殆どで、単純に光触媒への光照射面積が浄化速度上限を律している。本研究では、光触媒の光源を内部照射（分散型）とすることで、浄化速度をドラスティックに改善することが可能と考え、分散型光源として、エレクトロルミネセンス（EL）材料、蓄光・燐光材料、非線形光学効果材料などの可能性を探っている。

ここでは、紫外光をELする材料開発と、この微粉を用いたラボスケールでの光触媒/EL分散光源水浄化実験を行った。また、補遺として、分散型光源としての適用性が認められた光触媒/非線形光学効果材料系についての実験結果をまとめる。

EL材料製造法：

文献検索により、タングステン酸カルシウム（ CaWO_4 ）のタングステン（W）の1～5mol%がモリブデン（Mo）に置換された材料が紫外光をELするとされた。原料として、和光純薬製特級のタングステン酸カルシウムと塩化モリブデン（ MoCl_4 ）を選定し、固相法によりタングステンの一部がモリブデンに置換された材料（ $\text{CaW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ）の製造を試みた。モリブデン源として塩化モリブデンを選定したのは、安価で他の化合物に比べ毒性が低いことが理由である。

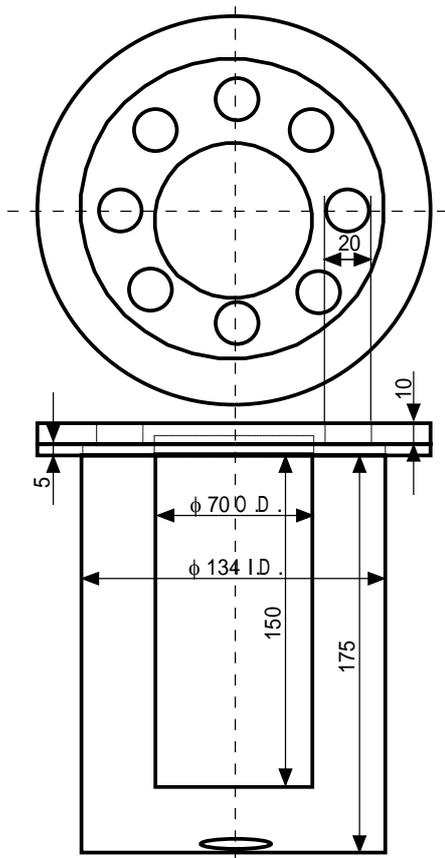
1～5mol%モリブデンとなるようにタングステン酸カルシウムと塩化モリブデンを混練し、空気雰囲気のマッフル炉にて所定時間焼成させた。

水中オレンジ 光触媒分解装置：

下図の通り、水中オレンジ 光触媒分解装置は二重円筒ガラス製であり、内筒と外筒の間が反応部となる。系外からの紫外光照射を可能とするため内円筒には石英ガラスを用い、光照射は内筒内側より行った。系外への紫外光漏洩を防ぐため、外円筒にはパイレックスガラスを用いた。

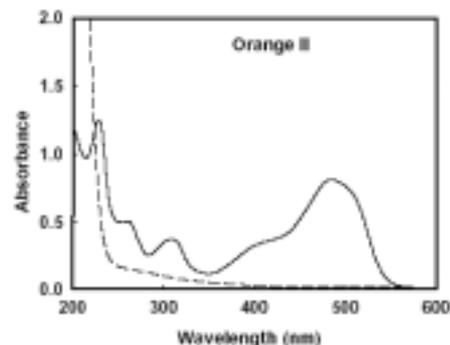
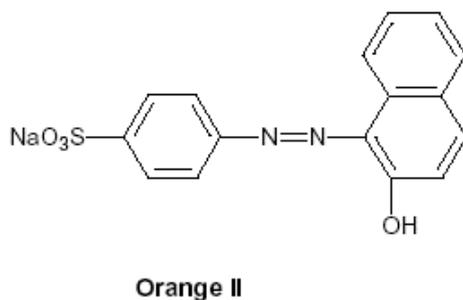
光触媒粒子ならびにE L粒子の高分散状態を得るため、マグネティックスターラー（1200rpm）と4つの空気バブリングを配した。

電圧印加は、内筒を外し、外筒をアースした銅製円筒電極とし、プローブ型電極を槽内に差し込んで直流電場（80V・20A）を与えた。



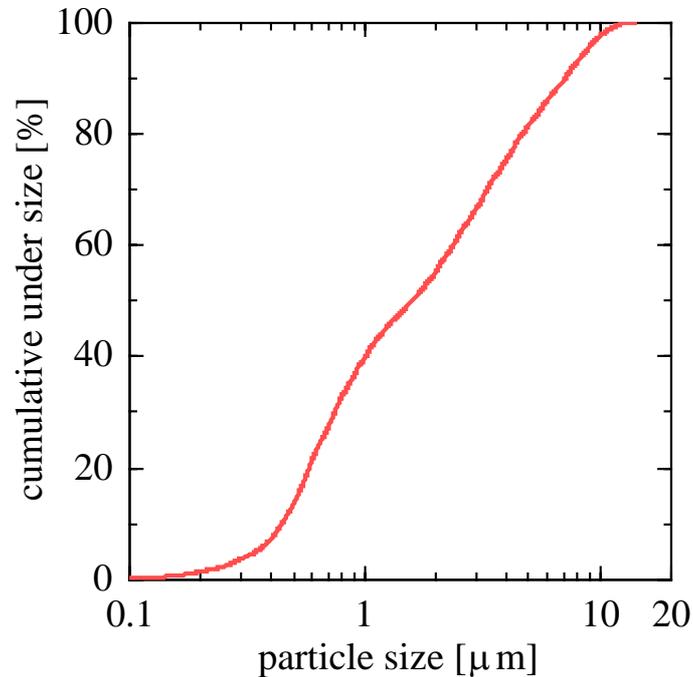
オレンジ：

下図は、オレンジ の化学構造ならびに吸光度である。濃度測定は、紫外可視吸光度計により、480nmの吸光度により行った。



粒度分布：

本研究で用いた粒子については、全てメノウ鉢に3 gを採取し、15 min間すりつぶした後に用いた。その粒度分布は、下図の通りである。粒子組成に関わらず、全て20ミクロン以下の微細な粒子にまですりつぶされることを確認した。

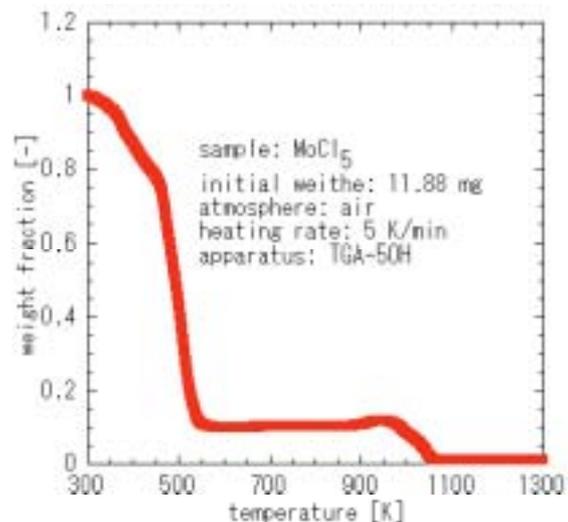
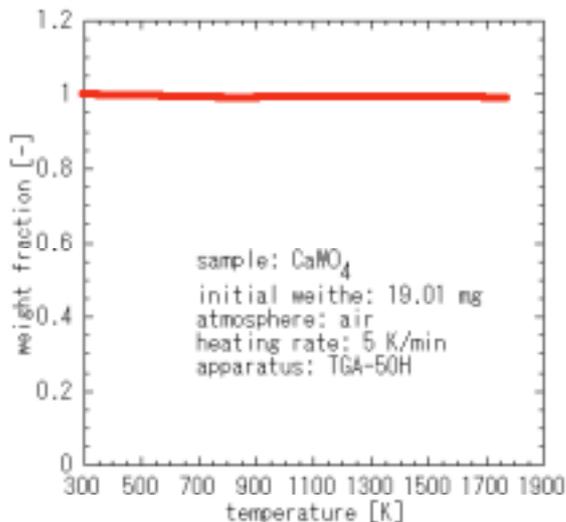


実験結果：

金属塩の熱重量分析：

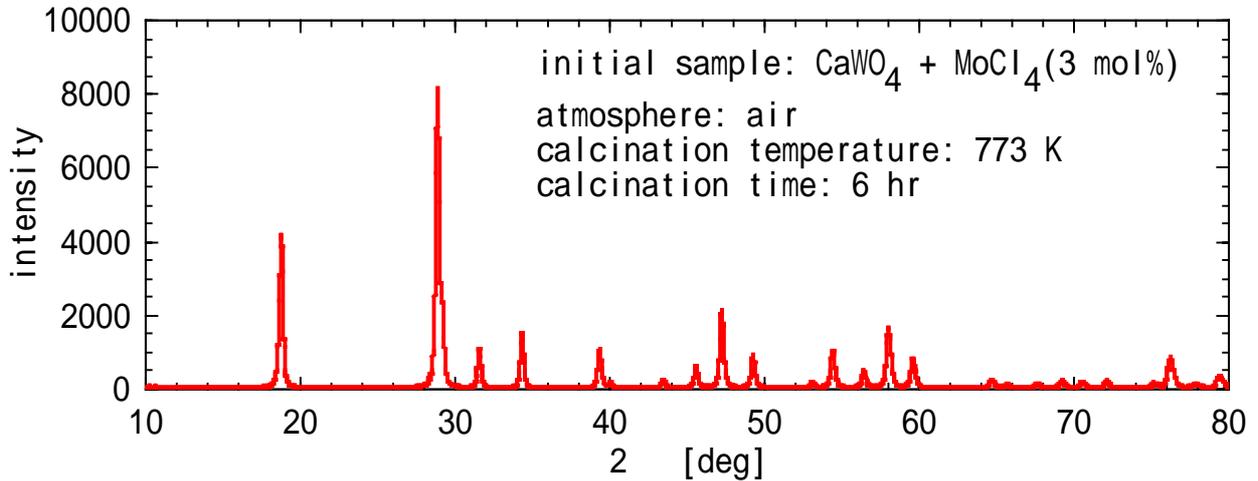
タングステン酸カルシウムと塩化モリブデンの熱重量分析結果を下図に示す。タングステン酸カルシウムは熱的に非常に安定した化合物であることがわかる。一方、塩化モリブデンは600 Kまでに脱塩素反応が進み、1000 Kから蒸発することが確認できた。

この結果をもとに、タングステン酸カルシウムと塩化モリブデンを原料としたモリブデン置換型タングステン酸カルシウムの焼成温度を、モリブデンの蒸発開始温度の8割程度、773 Kと決定した。



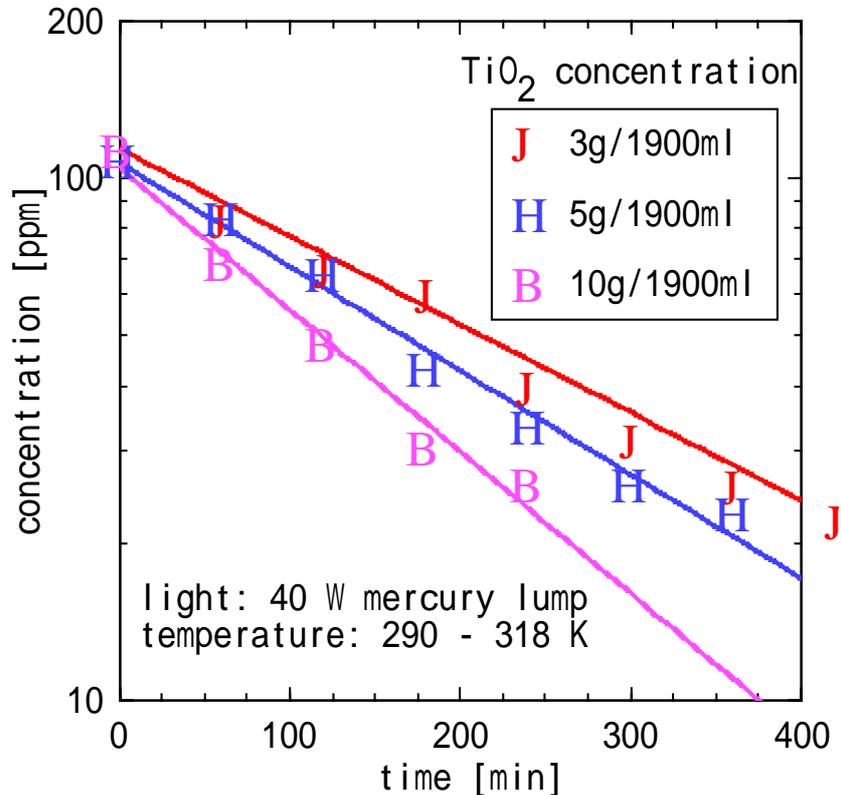
固相法により製造された材料：

焼成温度を 773 K 一定として、タングステン酸カルシウムと塩化モリブデンをモリブデンが 1 ~ 5 mol % となるように混練し、様々な焼成時間で材料製造を行った。製造した材料の X 線回折結果の一例を以下に示す。ピーク分析により、生成物はタングステン酸カルシウムとモリブデン酸カルシウム (CaMoO_4) の複合体となっていることが確認された。傾向として、焼成時間が長くなることで X 線回折強度は高くなり、結晶性が増した。



系外からの紫外光照射による水中オレンジ 光触媒分解実験：

下図は、系外から 40 W 低圧水銀ランプにより紫外光照射し、光触媒のみにてオレンジの光触媒分解を行った結果である。本図より、多くの研究者が提唱している通り、本系も一次反応にて分解が進行することが確認された。

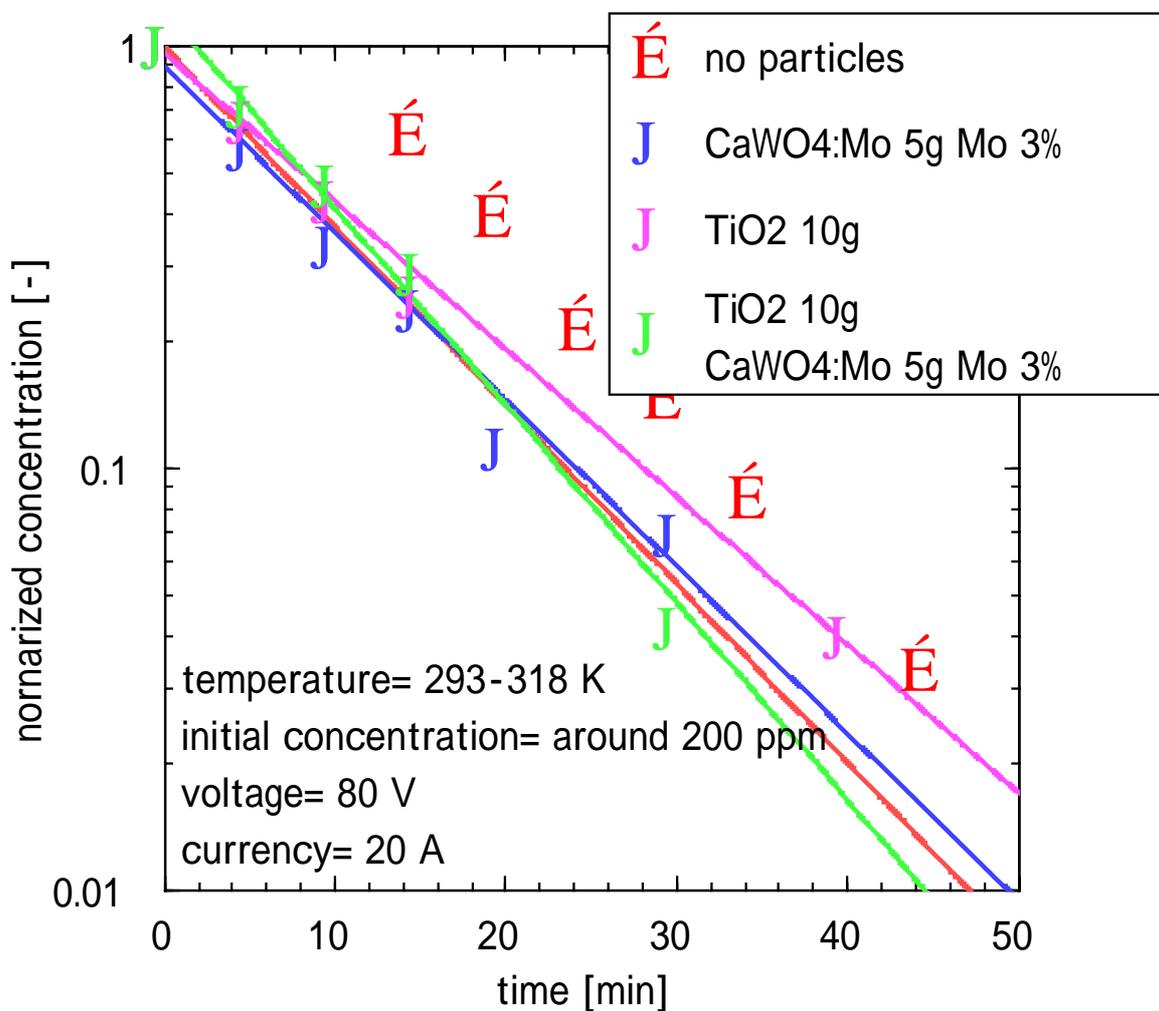


放電による水中オレンジ 光触媒分解実験：

下図は、80 V・20 Aの放電によるオレンジの分解実験を、光触媒ならびに焼成時間9時間3%モリブデン置換型タングステン酸カルシウム有無の条件で行った結果である。本図より、本系も一次反応にて分解が進行することが確認された。

放電のみにてても、様々なラジカル種 ($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{O}$ 、 $\cdot\text{HO}_2$) や酸化活性種 (H_2O_2 、 O_3) が生成されるため、赤のキーで示したとおりオレンジの分解が進行していることがわかる。

放電状態に光触媒およびモリブデン置換型タングステン酸カルシウムの一方を共存させた場合、オレンジの分解速度は低下した。一方、放電状態に光触媒ならびにモリブデン置換型タングステン酸カルシウムを共存させると、その分解速度はわずかではあるが向上し、モリブデン置換型タングステン酸カルシウムによる紫外光ELの効果を得られたと言える。

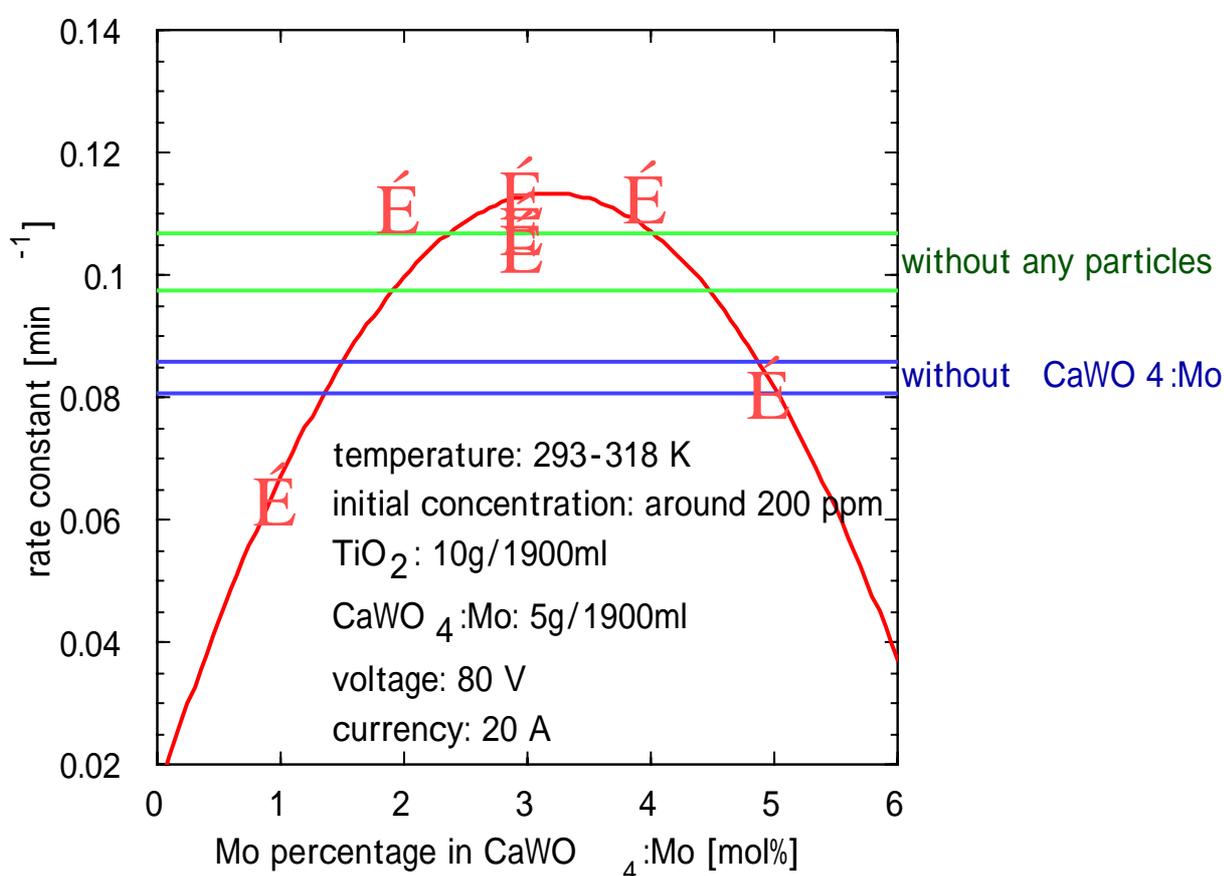


異なるモリブデン置換量タングステン酸カルシウムによる

放電水中オレンジ 光触媒分解実験：

これまでの実験結果について、反応速度定数でまとめたのが下図である。横軸にはモリブデン置換型タングステン酸カルシウムのモリブデン置換割合を、縦軸には反応速度定数を示した。なお、放電のみと、光触媒のみを分散させた結果についても図中水平線で示した。

放電のみの緑の水平線と光触媒微粒子のみを分散させた青の水平線から、本系への粒子添加は放電効率を妨げ反応速度定数を低下させる事がわかる。一方、モリブデン置換型タングステン酸カルシウム粒子とチタニア粒子を共分散させた場合には、放電の妨げとなるにも関わらず、放電のみの結果を若干上回る反応速度定数が、モリブデン置換割合 2 ~ 4 % で得られており、本研究目的であった E L は光触媒分解反応の分散光源として十分に可能性を有することが確認できた。



結言：

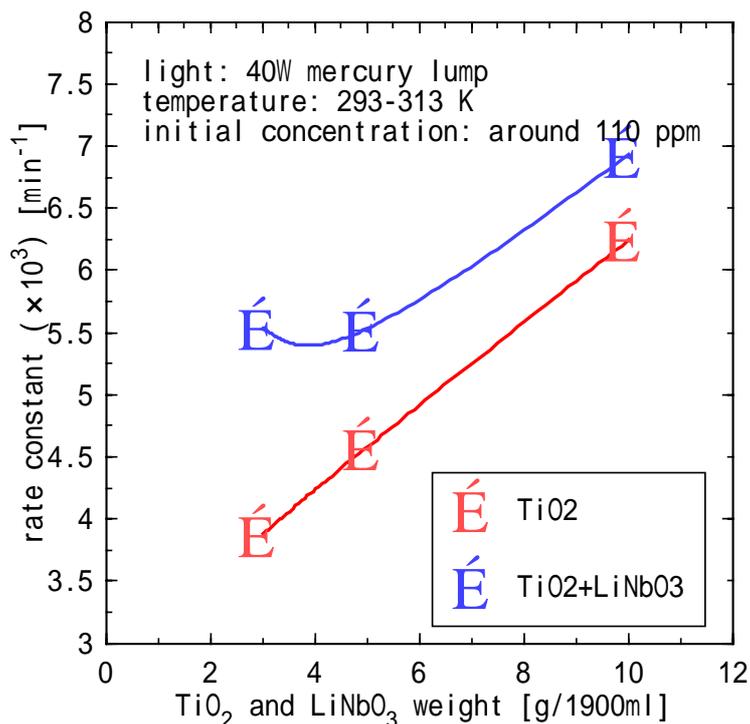
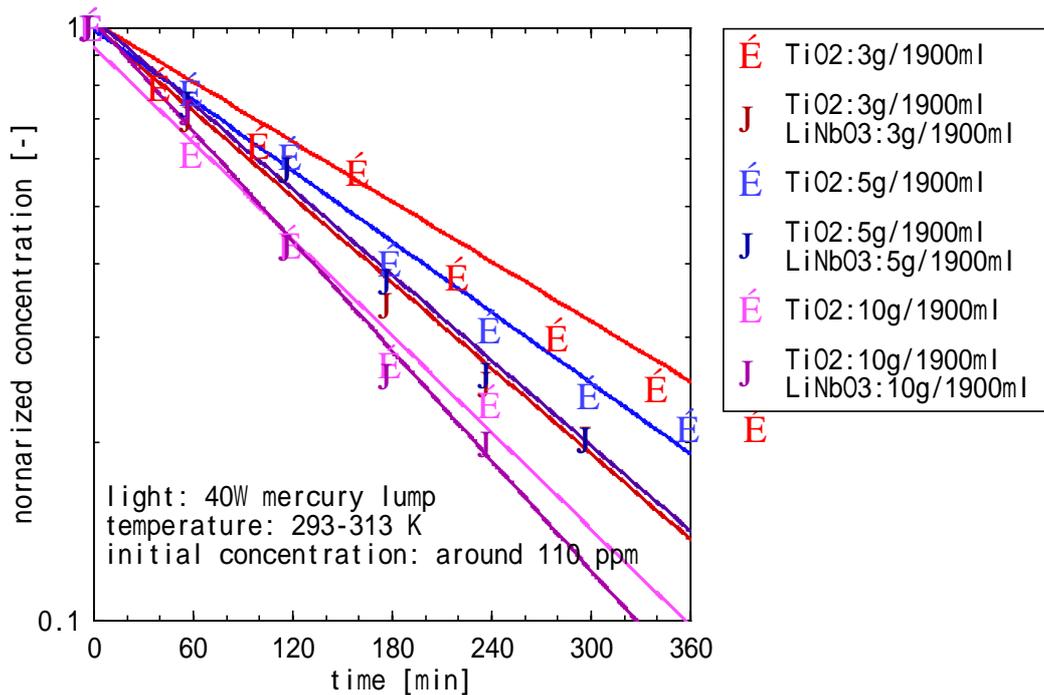
E L 材料であるモリブデン置換型タングステン酸カルシウムは、光触媒分解の分散光源として有効であることが確認された。超高効率化のためには、装置工学的には放電電圧、電流の向上と手法の改善、材料工学的にはモリブデン置換型タングステン酸カルシウムの微細構造制御の必要があり、これら、今後も引き続き検討を行うこととする。

補遺：

光触媒 / 非線形光学効果材料系による高効率光触媒水質浄化：

下図は、単結晶のニオブ酸リチウム (LiNbO_3) が入射光の波長を半減させる非線形光学効果に着目し、微粒子状のニオブ酸リチウムを光触媒微粒子反応場に添加したときの反応促進効果を調べたものである。

本図より、ニオブ酸リチウム微粒子にも可視光を光触媒反応に有効な紫外光に変換する作用があり、反応速度促進する効果があることを世界で初めて確認できた。E L とあわせ、この非線形光学効果も、光触媒反応の分散光源としての有効性について研究を進めることとしている。



謝辞：

研究題目にある「紫外エレクトロルミネセンス」ならびに補遺として示した「非線形光学効果」の光触媒反応への分散光源としての適用は、萌芽性の高い研究であり、JFE 21世紀財団の助成無くしては遂行されなかった課題である。本助成は、当該研究者らの研究の未来に明るい日を差し込ませたことは明らかであり、ここに謝意を表す。