鈴木栄二

目的別テーマ：能動的に機能する光ファイバーの開発

研究テーマ
15-4-1：漏光型光触媒ファイバーバンドルの開発

ABSTRACT

Light-leakage type photocatalytic optical fiber with thin and smooth titanium oxide layer on quartz optical fiber was investigated. The titanium oxide layer was fabricated on quartz optical fibers by coating a titanium oxide sol precursor solution and calcinating at 673-1073K. Incident light from a 300 W Xe lamp was introduced from an edge of the fiber and picked out through the titanium oxide layer because the refractive index of titanium oxide is much higher than the quartz core. The amount of the light leakage was more than 90 % for only a 15 cm fiber. Therefore a prototype photocatalytic reactor was produced by bundling 1000-3000 of the catalytic fibers (20 cm in length). A model waste solution, 50 μM methylene blue aqueous solution, was introduced from another edge of the reactor counter-currently to the light flux. Decomposition rate was about 8% for the solution at flow rate of 1 ml min^{-1}. The reaction rate increased with the increase of the flow rate probably because the dead space in the reactor was decreased with the increase of the flow rate. The amount of decomposition increased in proportion to the pass cycle number, which is an advantage to design large scale reactors.

研究目的

光触媒は、酸化チタンなどの光触媒層が光励起して生ずる強い酸化力を利用して汚れや有害物質を分解する。このため、実用化されている光触媒は材料の表面にコーティングされ、材料表面に付着した微量の固体、希薄溶液あるいは気体の浄化用途に限定されている。しかし濃厚・懸濁溶液を大量に処理する場合には、これらの汚染溶液を通して光が透過しないので、光触媒層は励起されず浄化作用を発揮できない。

一方、漏光型光触媒ファイバーは光ファイバー内部を導光するので、原理的に処理溶液の透明性を必要としないため、濃厚・懸濁溶液にも適用できる。しかし，水溶液中での光触媒層と光ファイバーの密着性不良のため、実用的な反応器は現在のところガス浄化システムに限定されている。そこで、本研究では水溶液中の光照射にも安定な緻密酸化チタン層をコートした光触媒ファイバーを作製し、1000～3000 本のファイバーをバンドル化した光触媒反応器を試作し、光触媒活性を測定して実用化に向けたスケールアップの問題点と浄化装置としての可能性を探索することを目的とする。また、処理能力をさらに高める方法として、多孔質酸化チタン層をコートした新規光触媒の開発も検討する。

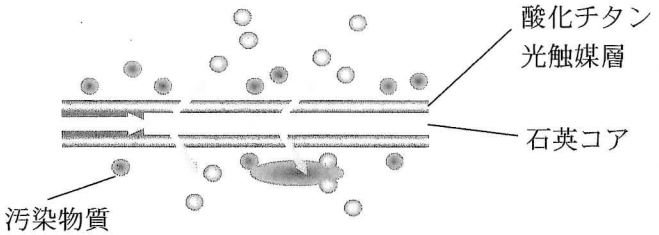


図１　漏光型光触媒ファイバーの模式図

５年間の研究内容と成果

緻密な酸化チタン層を形成する方法として、村上らが開発した塩触媒ゾルゲル法を応用した。このゾル液をコートして 400-800℃で焼成すると膜厚約 300 nm の酸化チタン層が形成された。電子顕微鏡にてファイバー表面を観察すると、市販酸化チタンコーティング材と比較して、極めて緻密で平滑な膜が形成されていることがわかった。また、表面層の EDX 分析により表面層が酸化チタン層であることを確認した。同じ前駆体溶液を用いてガラス基板上に作製した酸化チタン膜は XRD 的にはアモルファスであったが、ファイバーおよび基板ともメチレンブルーの光分解活性を示した。

作製した光ファイバーの漏光スペクトルを測定すると、15 cm のファイバーでも未処理石英ファイバーと比較して入射光の 90 %以上が漏光することを明らかにした。そこで、このファイバーを専用工具

にて光学端面を形成しながら長さ 20 cm に裁断し、約 3000 本を束ねて図 2 のようなバンドル型光触媒反応器を試作し、その触媒活性をメチレンブルー（MB）の光分解反応から評価した。励起光源として 300W キセノンランプを図中左側端面から入射して右端面から汚水を流すことにより、向流式の反応器とした。このタイプの反応器は、少ない回数で反応効率が高くなることを特徴とする。

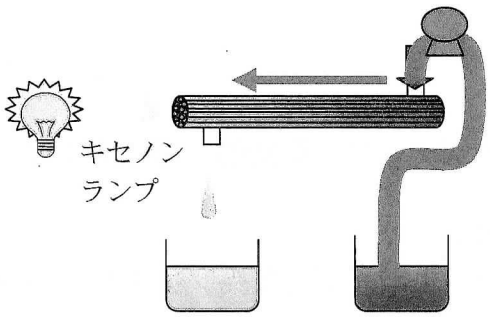


図 2　バンドル反応器のモデル図

典型的な反応条件として、250 μM のメチレンブルー水溶液を回分式反応装置に通した場合、反応器を通過させる回数に比例して分解率が増加した。分解量を通過回数（pass cycle）に対してプロットすると図 3 のような関係が得られ、初期濃度 250 μM のメチレンブルー水溶液は約 20 回の通過で概ね分解されると見積もられた。タンク式反応器の場合には、溶液濃度の減少とともに反応速度が低下するが、向流式反応器とすることにより、効果的な浄化が可能となると考えられる。これらの結果は、本システムが大規模反応器へ容易にスケールアップしやすいシステムであることを示している。

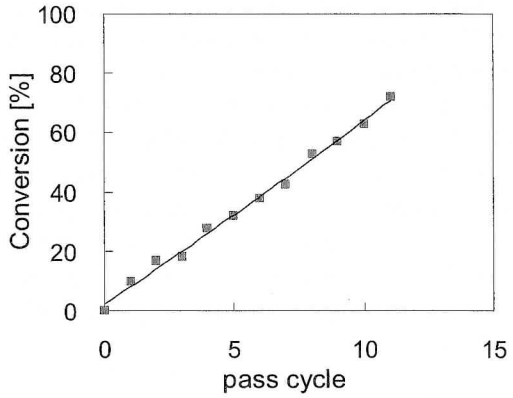


図 3　反応器通過回数と分解率の関係
流速 1 ml min^{-1}, 反応器体積 8.3 ml, [MB] = 250 μM 水溶液

処理液の流速を高くすると、転化率低下が少ないことがわかった。そこで、単位時間当たりの反応分子数すなわち反応速度を計算すると、流速の増加とともに増加することがわかった。この原因として、流速の増加に伴う境膜物質移動係数の増加と反応器内の滞留部分が減少して実質的に反応に利用される触媒量が増加するという二つが考えられる。そこで、反応器体積を計算すると、反応器の 50%以上が空隙であることがわかり、滞留部分が多いことが推定された。また拡散速度推算値は少なくとも実測反応速度の 8 倍以上あり、反応は境膜物質移動速度律速では無いと推定された。空隙率が高いバンドル反応器では、光ファイバーバンドルのすべての間隙を溶液が均質に流れることは困難であり、正味の反応に寄与しないデッドスペースが存在することを示している。このような現象は平板状の光触媒システムでは見られないため、ファイバーバンドル反応器の特徴と考えられる。

さらに高効率化を目指した反応システムとして、酸化チタン触媒層の多孔質化を検討した。有機助剤を添加することにより、酸化チタンと有機物を複合化した前駆体を開発した。この前駆体の溶液を石英ファイバー上に塗布し、乾燥、焼成することにより酸化チタン光触媒層をコートした漏光型光触媒ファイバーを作製した。このファイバーの表面を電子顕微鏡で観察すると、1～10 μm の粒子径を持つ酸化チタン多孔質光触媒層が形成れたことが確認された。作製手順を簡略化できる前駆体溶液を開発することにより、裁断後の短いファイバーの処理も容易になった。得られたファイバーを 1000 本束ねてバンドル型反応器を試作した。この反応器はファイバーの充填率が高まり、溶液が流れることができる空間は反応器の 38%に低下し、反応器体積は 1.4 ml となった。分解速度が流速の増加にほぼ比例して増加し、5.5 ml min-1 の流速では 4 μmol min^{-1}にまで向上した。流速を高めることにより滞留領域が減少し、正常に反応液が流通する有効触媒面積が増大することで総反応速度が増大したと考えられる。

これらの知見にもとづいて、現在、触媒層の構造、濃度や流速を最適化して高速処理のための条件探索を進めており、染色廃液や畜舎の排水の浄化システムなど、濃厚で懸濁した汚水処理に適した実用的な反応器への応用が強く期待される。