

研究課題番号	3RF-1903
研究課題名	「難分解性化合物の高度分解処理が可能な再生型不均一系フェントン触媒システムの開発」
研究実施期間	令和元年度～令和3年度
研究機関名	関西大学
研究代表者名	福 康二郎

1. 研究開発目的

本課題では、難分解性化合物を含んだ産業用水・排水処理において、従来の均一系フェントン反応の問題を解決すべく、高性能かつ触媒の再生利用が可能で、産業廃棄物（スラッジ）の発生が無く、排水処理設備とプロセスの簡素化および長寿命化が可能な不均一系フェントン触媒システムのための基盤技術として、下記の特徴を有する新規「アニオン補助 Fe(II)-LDH 複合光触媒（図 1）」の開発を最終目的とする。

【1】Fe(II)-LDH 触媒（図 1-①）

鉄系層状複水酸化物（Fe(II) typed Layered Double Hydroxide：Fe(II)-LDH）は不均一系固体触媒として期待できるため、Fe(OH)₃スラッジが発生しない。また、反応後の廃液に残った触媒や副生成物を分離する複雑な工程が不要となる。廃液の pH を酸性（pH≦3）に保つ必要もなく、中性（pH=6～7）付近でのフェントン反応が可能となる。

【2】アニオン補助 Fe(II)-LDH 触媒（図 1-②）

H₂O₂ と無機アニオンを反応させることで生成し得る酸化剤を Fe(II)-LDH 上での効果的なフェントン反応に活用する。LDH は、静電的相互作用により無機アニオンを LDH 層間に固定化することも可能であり、最適な無機アニオンを導入することで in-situ での酸化剤合成が可能になり、更に高い酸化分解性能が期待できる。

【3】アニオン補助 Fe(II)-LDH 複合光触媒（図 1-③）

Fe(III)→Fe(II)への還元反応（式(2)）を促進する手段として光触媒作用を活用する。LDH の光誘起金属間電子移動（MMCT）に由来する Fe(III)→Fe(II)への励起電子（e⁻）遷移（光自己再生機能）を、半導体光触媒上で発生する e⁻によってアシストしながら、同時に発生する正孔（h⁺）では H₂O を酸化して・OH を製造する。

2. 研究目標

本研究では、産業用水・排水処理において、生物分解が困難な難分解性化合物である各種有機汚染物質の高度分解処理を行うため、従来の均一系フェントン反応の問題を解決しながら、高性能かつ触媒の再生利用が可能で、産業廃棄物（スラッジ）の発生が無く、排水処理設備とプロセスの簡素化および長寿命化が可能な新規不均一系フェントン触媒システムの開発を最終目的としている。K0会合、AD会合および連携企業との議論に基づいて、本革新型研究開発（若手枠）の研究終了時点までの研究目標を下記のように設定している。

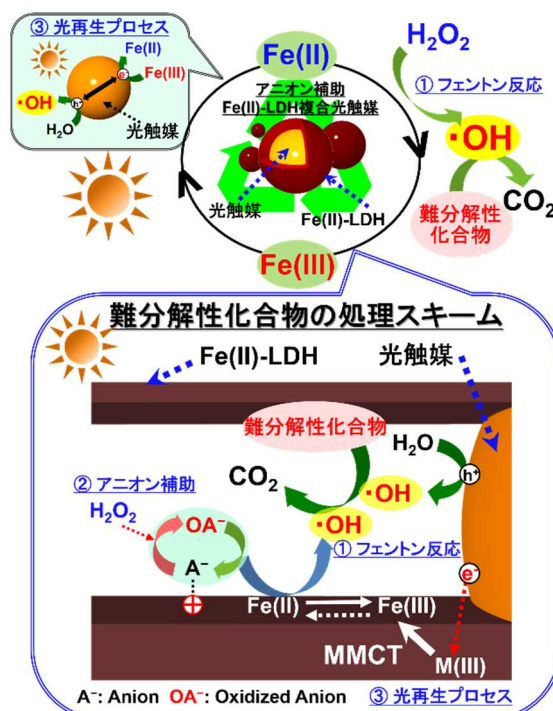


図 1 アニオン補助 Fe(II)-LDH 複合光触媒による不均一系フェントン反応

【本革新型研究開発（若手枠）の研究終了時点までの目標】

新規不均一系フェントン触媒としてアニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒の開発

＜1＞ 難分解性有機汚染物質の完全酸化分解

- ① アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒を構成する最適な「Fe(II)-LDH」、「補助アニオン」、「半導体光触媒」と、複合化方法（単純担持型やコア-シェル型）を決定する。
- ② 光照射下でのフェノールの完全酸化分解（CO₂への転化率（無機化効率）：100%）を達成する。

＜2＞ 触媒の長寿命化

- ① H₂O₂とフェノールの混合水溶液を連続的に滴下するバッチ式反応系において、計30回の反応（滴下）で性能（無機化効率）を維持する。
- ② バッチ式反応系（令和元年度と同一方法）における、従来の（暗所下での）フェントン反応後のFe(II)/Fe(III)比（XPSによる評価）低下を、光誘起MMCT及び光触媒作用の付与により抑制する。

＜3＞ フェントン反応メカニズムの解明

高性能かつ長寿命を達成できるアニオン補助 Fe(II)-LDH 複合光触媒のフェントン反応メカニズム（アニオン補助効果、光自己再生機能、半導体光触媒によるアシスト効果）を解明する。

3. 研究の進捗状況

『本報告書提出時点までの進捗状況：計画以上の大きな進展がある』

本課題の申請当初は、不均一系フェントン触媒として機能する Fe(II)-LDH に半導体光触媒を融合することにより、フェントン反応後に生成する Fe(III) から Fe(II) への再生反応を促進させるシステムを計画しており、3 年目（最終年度）には試験プラントの設計を予定していた。本研究課題の実施に伴い、Fe(II)-LDH 単独でも光誘起 MMCT 効果によって上記の再生反応（光自己再生機能）が実現できるユニークな特性が確認され、従来の不均一系フェントン触媒よりも極めて高い分解性能を示すことが明らかとなった。このような新たな現象・機能の付与と予想以上の性能向上が達成されたことで、KO 会合および AD 会合での議論に基づいて、基盤技術開発の必要性が申請当初に比べ拡大した。最終的なプラント設計のためには基盤技術の確立が必須であるため、今後は、下記計画に基づいて、この現象・機能に関する検討を優先させ、企業との連携によりこの先のプラント設計に活用可能な基盤技術開発を実施することとなった（※「研究計画変更申請書」提出済み）。

【変更後の計画】

- | | |
|---|--|
| { | <ul style="list-style-type: none">1 年目：高性能なアニオン補助 Fe(II)-LDH 触媒の開発2 年目：高効率な光自己再生機能を付与した Fe(II)-LDH 触媒の開発3 年目：アニオン補助 Fe(II)-LDH 複合光触媒の開発と反応機構解明 |
|---|--|

【上記目標の達成に向けた進捗状況と今後の見通し】

＜1＞ 難分解性有機汚染物質の完全酸化分解

- ① フェントン触媒に FeAl-LDH、補助アニオンに SO₄²⁻を用いた FeAl-LDH-SO₄²⁻触媒の設計により、従来の均一系触媒の性能を超えるフェントン触媒の開発が既に達成されている。今後は、「半導体光触媒」との複合化を最適化することで、上記フェントン触媒のさらなる性能向上が予想される。
- ② FeAl-LDH 自身の光自己再生機能が見出されたことにより、初年度の段階で目標値に極めて近い無機化効率 >98%が達成されており、当初の予想を大幅に超える性能が得られている。上記＜1＞-①での最適な「半導体光触媒」のアシスト効果により、フェントン触媒反応サイクルのさらなる高効率化が見込まれるため、従来の性能をはるかに凌駕する性能でのフェントン反応も十分に期待できる。

＜2＞ 触媒の長寿命化

①、② FeAl-LDH 単独での光自己再生機能で、Fe(III)からFe(II)への高い還元再生能が確認されており、反応前後でのFe(II)/Fe(III)比の低下は27%にまで抑制できている（光照射無：49%）。半導体光触媒との最適な複合化により、Fe(III)への直接的な電子注入が可能になることから、フェントン特性のさらなる長寿命化は十分に達成可能である。

＜3＞ フェントン反応メカニズムの解明

フェントン性能評価、XPS 分析、光電気化学特性評価により、FeAl-LDH 自身の光誘起 MMCT 効果のメカニズムについては追跡をはじめており、既に解明されつつある。半導体光触媒と融合後の「アニオン補助Fe(II)-LDH 複合光触媒」についても、これらの分析の他、光照射の有無での反応生成物の追跡による反応経路の確認や、光強度・波長に及ぼす特性評価を調査することで、メカニズム解明が可能である。

4. 環境政策への貢献(研究代表者による記述)

【重点課題、行政ニーズに対する環境政策等への貢献】

＜重点課題：⑩廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術開発＞

- ・廃棄物の適正処理 ⇒ アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒によりCO₂までの分解が可能。
- ・処理施設の長寿命化・機能向上 ⇒ 不均一系固体触媒であるため、反応後の廃液から残触媒や副生成物を分離する複雑な工程が不要となる。また廃液を酸性にする必要はなく、中性での処理が可能。

＜重点課題：⑨3Rを推進する技術・社会システムの構築＞

- ・R(Reduce) ⇒ Fe(II)-LDH触媒により、産業廃棄物（スラッジ）の発生が無い。
- ・R(Recycle), R(Reuse) ⇒ 光触媒との複合化によりFe(II)-LDH 触媒の再生 (Fe³⁺ → Fe²⁺)、再利用が可能。

5. 評価者の指摘及び提言概要

良好な進捗であり、想定以上の成果を得ている。特に光自己再生 LDH 触媒の開発はいい成果である。初年度は想定以上の成果を前倒しであげている。コスト面を含めた実用化の展望も必要であるが、その際に実際の排水への適用など現場での課題との調整につき、課題を絞って取り組むことが望ましい。基礎的な研究成果が、多様な環境現場でロバストに活用できるように、環境パラメータの効果と影響についても考察して欲しい。反応系の進行を妨げる「シュウ酸」の発生に対しても光触媒での抑制で、フェントン反応を維持推進していくことを3年間で基本的なメカニズムと有効性について焦点をあてて明らかにしてほしい。実環境では産業廃水中の濁質や他の溶解性物質による反応阻害が予想される。具体の企業の協力を得て実環境への適用や他企業への展開に当たっての留意事項をとりまとめたいただくと社会実装が近づくと思われる。

6. 評点

評価ランク：S