

## αオキシ水酸化鉄・アナターゼ型酸化チタン複合粒子の 光触媒作用による重金属イオン捕集

環境材料科学研究室 学籍番号 07532682 宮下雅之 指導教員 佐藤一則

### 【緒言】

水溶液中の微量有害重金属イオンを効率的に除去するために、光触媒粒子表面へ金属イオン吸着能を示す水酸化物粒子の分散担持を試み、その光電着作用による溶存重金属イオンの固定化における重金属イオン吸着剤としての効果を期待した。αオキシ水酸化鉄(α-FeOOH:Goethite)粒子は水溶液中の重金属イオン吸着能が高く、化学的に安定な物質である。本研究では、α-FeOOH 微粒子をアナターゼ型酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)表面へ分散担持させた複合粒子のイオン交換吸着と光電着の相互作用による水溶液中の重金属イオン除去効果を検討した。

### 【実験方法】

アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 粒子(和光純薬工業)と Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を混合した溶液と NaOH 溶液における水酸化物粒子沈殿反応によって試料を作製した。TiO<sub>2</sub> に対して所定濃度のα-FeOOH が分散した試料(α-FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子)を調製した。Pb(II)イオン除去実験は試料 150 mg、0.5 mM Pb(II)イオン溶液を 30 mL、pH 6.0 の条件の下、外部照射型回分式石英反応器によって行った。この懸濁液をホットスターラーで 333 K に加熱しながら、500 rpm、3 h 攪拌した。その後、遠心分離により固液分離した溶液の Pb(II)イオン濃度を ICP-AES により定量した。同様の方法で、照射波長をカットフィルターにより制限した Pb(II)イオン除去実験と、Cu(II)、Pb(II)、Zn(II)イオンが混在する溶液からの重金属イオン除去実験を行った。

### 【結果と考察】

α-FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子の X 線回折測定結果からアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> とα-FeOOH の結晶相の混在状態を確認した。α-FeOOH の担持量が増加するにつれ、α-FeOOH ピーク(JCPDS 00-029-0713 > Goethite α-FeOOH)はシャープとなった。

図 1 に 15 mol% α-FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子、および純粋なα-FeOOH 粒子の二次電子像を示した。これらを比較すると、α-FeOOH 粒子が針状結晶なのに対し、15 mol% α-FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子表面上のα-FeOOH は微粒子状に TiO<sub>2</sub> 表面へ分散担持していることを観察し、比表面積も増

大した(15 mol% α-FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子 : 41 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup> > α-FeOOH 粒子 : 37 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>)。

作製したα-FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子を用いて Pb(II)イオン除去実験を行なった後の残留 Pb(II)イオン濃度を図 2 に示す。それぞれ光照射を行なった場合、および光照射を行なわなかった場合を比較し、光照射の優位性を検討した。光源には水銀キセノンランプ(波長 > 200 nm)を使用した。単体の TiO<sub>2</sub> 粒子とα-FeOOH 粒子では Pb(II)イオン除去に対する光照射の優位性は見られなかったが、各α-FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子において、Pb(II)イオンに対して高い除去能力を示した。Pb(II)イオン除去実験後試料の X 線回折測定結果から試料表面に析出した Pb(II)イオンは PbCO<sub>3</sub>(JCPDS 01-076-2056 > Cerussite PbCO<sub>3</sub>)であることを確認した。まず溶存 Pb(II)イオンは酸化反応により PbO を析出、その後、CH<sub>3</sub>COOH と反応し、α-FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子表面上へ PbCO<sub>3</sub> を生成しながら堆積したと考えられる。

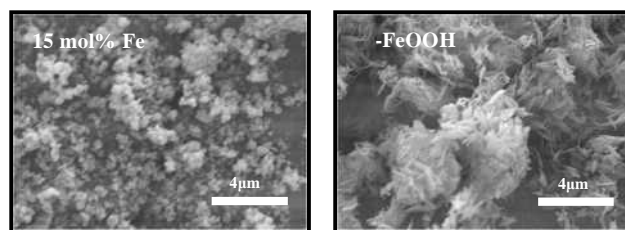


図 1 α-FeOOH,および 15 mol%α-FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子の二次電子像

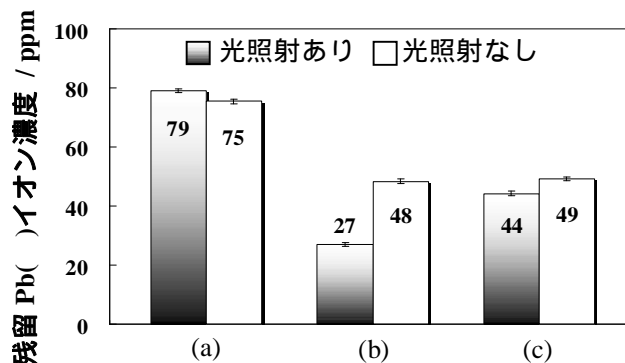


図 2 α-FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子の除去実験結果

(a) アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> (b) 1.0 mol% α-FeOOH (c) α-FeOOH

図3に光源からの光(波長 > 200 nm)を色ガラスフィルターによって特定の波長を遮断した、光照射 Pb( )イオン除去実験結果、および試料の拡散反射スペクトルを示す。可視光(> 400 nm)を照射した Pb( )イオン除去実験結果において、光を照射しなかった場合の残留 Pb( )イオン濃度とほぼ同等となり、光照射の優位性は見られず、0.2 mol% $\alpha$ -FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子の可視光応答性はほとんど確認できなかった。照射光が短波長になるにつれ、残留 Pb( )イオン濃度が減少する傾向が見られ、 $\alpha$ -FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子における光触媒作用はアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> による紫外光の吸収に依存していることを確認した。 $\alpha$ -FeOOH の担持は、TiO<sub>2</sub> の可視光応答性を高めるものではなく、光励起によって発生した電子を表面の Fe( )イオンが捕捉することによって効率的な電荷分離が容易となり、TiO<sub>2</sub> の光触媒活性が高められたものである。

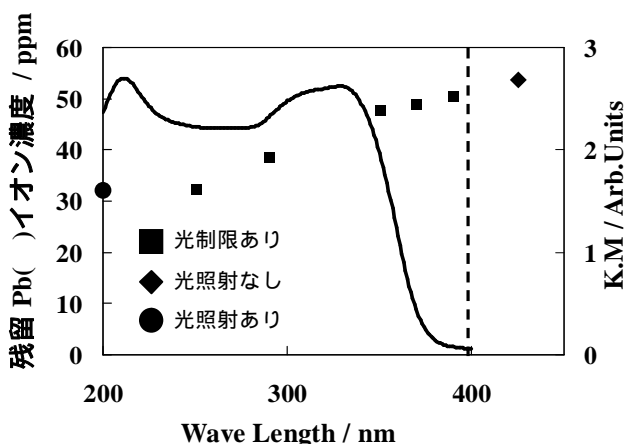


図3 0.2 mol% $\alpha$ -FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子の光波長依存性

表1に0.2 mol% $\alpha$ -FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子におけるCu( ), Pb( ), Zn( )イオン混在水溶液からの重金属イオン除去実験結果を示す。光を照射しない場合、重金属イオンの除去量の順位はPb( ) > Cu( ) > Zn( )となったが、光を照射した場合、Cu( )イオンの除去量が上昇し、除去量の順位はCu( ) > Pb( ) > Zn( )と変化した。Cu( )イオンは、TiO<sub>2</sub> のバンドギャップに対して、最も酸化還元されやすい電極電位を持つため、光照射除去実験において最も除去量が増加したことから、銅の化合物が優先的に析出したと考えられる。このため Zn( )イオンが除去実験において除去量に光照射の優位性がほとんど確認されなかったのは酸化還元電位が TiO<sub>2</sub> のバンドギャップ外であったためである。

除去量	Cu( )	Pb( )	Zn( )
光照射あり	9.5	8.4	1.5
光照射なし	2.2	4.5	1.1

表1 0.2 mol% $\alpha$ -FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子の重金属除去量の比較( $\mu$ mol $\cdot$ m<sup>-2</sup>)

【結論】

重金属イオン除去に対して、 $\alpha$ -FeOOH-TiO<sub>2</sub> 複合粒子は光照射によって、溶存 Pb( )イオンを PbCO<sub>3</sub> として固定化し、Pb( )イオン除去に対し効果的であることを見出した。TiO<sub>2</sub> 表面の $\alpha$ -FeOOH の重金属イオンに対するイオン交換吸着能を確認し、さらに光励起電荷分離によって光触媒効果を高めたと考察した。この除去効果はCu( ), Pb( ), Zn( )イオン混在溶液からの除去実験より、Cu( )イオンにも発揮されたが、TiO<sub>2</sub> のバンドギャップ内に酸化還元電位を持たないZn( )イオンに対しては光照射の優位性はほとんど見られなかった。また、バンドギャップに対し酸化還元されやすいCu( )イオンが優先的に除去される傾向がある。