

CeO₂-TiO₂ 複合酸化物による水質中の鉛イオン除去

環境材料科学研究室 学生番号 06330889 渡邊祐太
指導教員 佐藤一則、テオ ワッツ

【緒言】

水溶液中に存在する有害な重金属を除去するために、複合酸化物による光触媒効果を利用した方法を試みた。酸化チタン(TiO₂)は、光触媒としてあらゆる分野で利用されており、安価で化学的に安定である為、実用化するうえで利用しやすい。本研究では、ゾル-ゲル法を用い、TiO₂ に酸化セリウム(CeO₂)を添加した複合酸化物を作製し、その複合化効果と結晶相が、水質中の重金属除去に与える影響を検討した。

【実験方法】

チタンテトラブトキシド・モノマー (Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄, 和光純薬) とエタノール (和光純薬) を、混合攪拌を行い、硝酸セリウム(ナカライ) とエタノール (和光純薬) 混合液を滴下し、100°Cでゲル状になるまで攪拌、その後、600~900°Cで仮焼し、試料を得た。試料の結晶相同定をX線回折法 (XRD) により行った。光吸収による電子遷移変化を可視・紫外拡散反射スペクトル法により測定した。比表面積を BET(Brunauer, Emmett, Teller)法により測定を行った。

鉛イオン除去試験は試料 150 mg に対し、鉛イオン溶液は鉛濃度 103.6 ppm (0.5 mM)、30 ml の条件下で、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、光照射、光の遮断を行った 2 種類の懸濁液をそれぞれ 500 rpm、3 時間攪拌した。実験後は、吸引濾過を行い、得られた溶液の残留鉛濃度は ICP-AES を用い定量を行った。

【結果と考察】

図 1 に 10 mol%CeO₂-TiO₂ 複合酸化物の結晶相の仮焼温度依存性を示した。仮焼温度 600°C では TiO₂ のアナターゼ相が確認でき、仮焼温度が上昇するにつれ、TiO₂ のルチル相と CeO₂ の結晶ピークが支配的になった。同条件で作製を行った TiO₂ は、アナターゼ相を示した。Ce⁴⁺ が TiO₂ の格子中に組み込まれた為、10 mol%CeO₂-TiO₂ の結晶性が低下したと考えられる。800~900°C で CeO₂ のピークが確認できたのはセリアとチタンがそれぞれ単独に酸化チタン格子を形成した為と考えられる。図 2 に CeO₂-TiO₂ 複合酸化物の結晶相の CeO₂ 依存性を示した。CeO₂ の添加量が増加すると、TiO₂ のアナタ

ターゼ相が低下した。Ce⁴⁺により、TiO₂ の結晶相が低下したと考えられる。

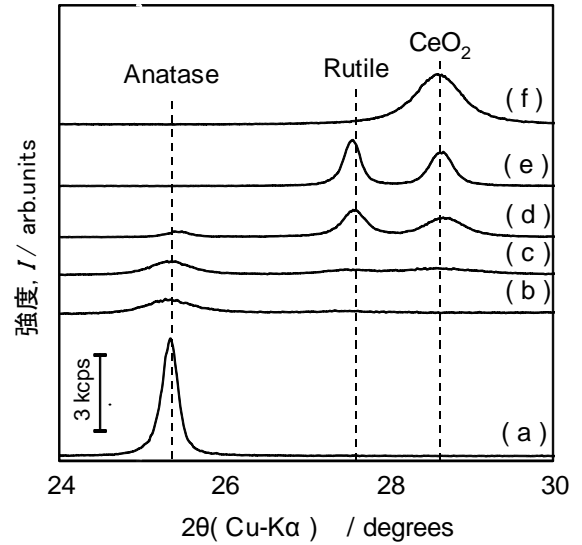


図.1 作製試料のX線回折プロファイル(1)

(a) TiO₂ 600°C
(b) 10 mol%CeO₂-TiO₂ 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C
(f) CeO₂ 600°C

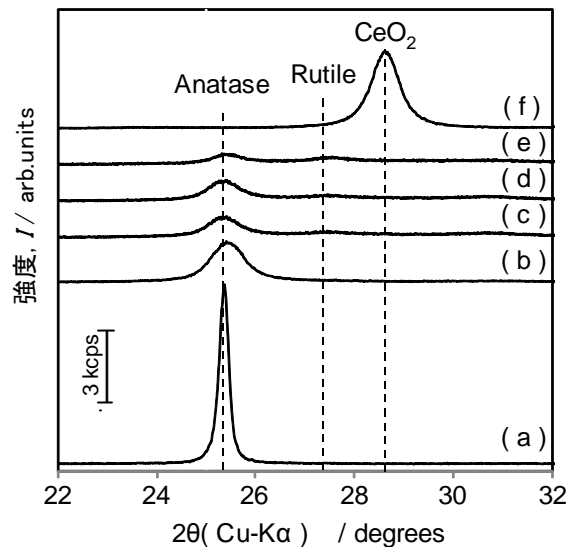


図.2 作製試料のX線回折プロファイル(2)

(a) TiO₂ 600°C
(b) 2 mol%CeO₂-TiO₂
(c) 6 mol%CeO₂-TiO₂ (d) 10 mol%CeO₂-TiO₂
(e) 15 mol%CeO₂-TiO₂ (f) CeO₂ 600°C

可視 - 紫外拡散反射スペクトル測定結果では、複合酸化物は TiO_2 と比較し、スペクトルが可視光側へシフトした。600°Cで仮焼した試料が最も高波長側へスペクトルがシフトした。格子に組み込まれた Ce^{4+} イオンが TiO_2 のバンドギャップ内に電子供与準位を形成し、バンドギャップエネルギーが低下した可能性が考えられる。

図3に試料の鉛イオン除去量を示した。 TiO_2 に CeO_2 を添加することで除去能力が向上することがわかった。 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 複合酸化物において、照射における有意性が確認でき、600°Cで仮焼を行った試料が、除去能力が高かった。照射下での Pb(II) イオン除去反応は、12時間で飽和に達し、途中で照射を止めれば、反応が停止することが確認できた。(図4)

実験後における試料を X 線光電子分光法により、表面分析を行った結果、実験後の試料の表面から鉛の化合物が確認できた。鉛の化合物状態は照射の有無に依存はなく、鉛の $4f_{7/2}$ 軌道のピークは 137 eV であった。 Pb(II) イオン除去試験後、試料の色は赤褐色に変化した。以上の結果により、光触媒反応により PbO_2 が析出した可能性が高い¹⁾。

S. Mianxin ら²⁾が行った $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ のゼータ電位の結果から、 CeO_2 を TiO_2 へ添加を行った場合、表面電位が負に帯電するため、陽イオンを吸着しやすくなる。この表面電位により、光を遮断した場合でも Pb(II) イオンの吸着が可能となり、光触媒反応を発現するときも Pb(II) イオンを効率的に反応場へ運ぶと考えられる。以上の理由により、照射を行わない場合でも、作製試料による Pb(II) イオンの除去が可能であったと考えられる。

【結論】

$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (2~15 mol% CeO_2) 複合酸化物の光触媒効果を利用した Pb(II) イオン除去が可能であった。 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ の CeO_2 添加量依存性と仮焼温度依存性を調査し、 Pb(II) イオン除去において、最適な作製条件と Pb(II) イオン除去のメカニズムの解明を行った。

除去試験後の Pb(II) イオンは試料表面上に、 PbO_2 として析出したと考えられる。

[参考文献]

- [1] 池内新太郎, 長岡技術科学大学課程課題研究論文, pp. 61-60 (2008).
- [2] S. Mianxin, B. Liang, Z. ianliang, and Z. Xiaoyong, JOURNAL OF RARE EARTH, Vol. 26, No. 5, 693-699 (2008).

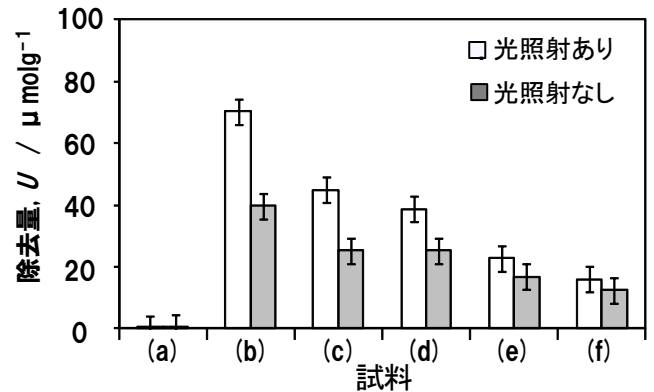


図3 作製試料の鉛イオン除去試験後の鉛イオン除去量 (a) TiO_2 600°C (b) CeO_2 600°C (c) 10 mol% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 600°C, (d) 700°C, (e) 800°C, (f) 900°C

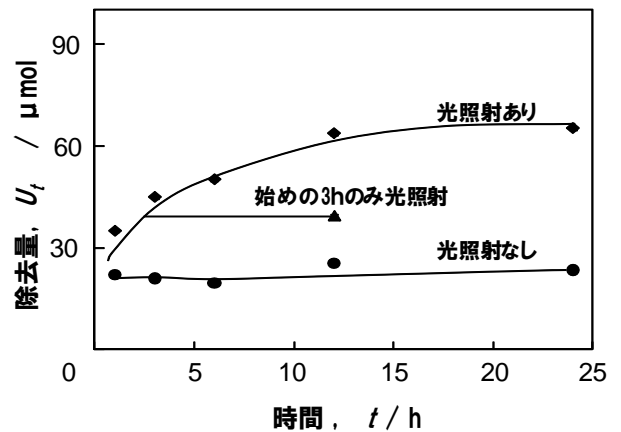


図4 10 mol% $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ の鉛イオン除去量の時間依存