

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651066

研究課題名（和文） 光触媒作用による水中の微量有害重金属の高効率捕集

研究課題名（英文） An efficient removal of heavy metal ions in water by photocatalysis

研究代表者

佐藤 一則 (SATO KAZUNORI)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：20143828

研究成果の概要（和文）：酸化チタン系（ TiO_2 , BaTi_4O_9 ）の光触媒酸化物粒子と α -FeOOH 微粒子からなる複合体について、水中溶存鉛イオンに対する光電析捕集効果およびその反応メカニズムについて検討した。 α -FeOOH 微粒子の分散担持によって用いた酸化チタン系の酸化物粒子は、鉛イオンに対する光電析作用を示した。鉛イオンに対して光電析作用を示した試料の高分解能走査電子顕微鏡像観察結果から、 TiO_2 および BaTi_4O_9 のそれぞれの粒子表面に酸化鉛が不均一に析出することを見いだした。 α -FeOOH 微粒子の分散担持による光電析反応は、光励起によって生成したホールと電子の電荷分離促進によってもたらされることを示した。鉛イオンの光電析捕集後の水溶液 pH 変化と鉛イオン除去量の定量的関係から、溶存酸素が光電析反応に関与する反応機構を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The photoelectrodeposition effect of titanium oxides (TiO_2 , BaTi_4O_9) combined with α -FeOOH fine particles on the removal of lead ions has been investigated. These materials showed a high photoelectrodeposition ability for lead ions under the photo irradiation. The present result indicates that the coexistence of fine α -FeOOH fine particles with the oxide particles contributes to an efficient separation of holes and electrons generated by the photo irradiation. The high-resolution scanning electron microscopic observation revealed that fine α -FeOOH particles supported on the surface of the oxide particles are effective for the charge separation between holes and electrons. A possible mechanism for the efficient removal of hazardous heavy metal ions dissolved in an aqueous environment is presented.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学，環境技術・環境材料

キーワード：光触媒，無機イオン交換体

1. 研究開始当初の背景

天然鉱物である α -FeOOH は、Pb, Cu, Cd, Cr, As, Mn 等の金属イオンに対して吸着作用を示すことが知られている。溶存金属イオンの吸着・脱離に対して、溶液 pH に応じた吸着質の存在形態の影響が大である。多くの金属イオンが共存する水溶液を用いた競合吸着では、吸着能序列は各吸着質が持つ電気陰性度の影響と考えられてきた。 α -FeOOH 表面へ

吸着した金属イオン存在形態として Surface Complexation Model が提唱され、溶液 pH に応じた吸着形態が報告されている。これらは α -FeOOH 単体についてのイオン交換吸着研究で、本研究課題で提案した複合型の鉄水酸化物・酸化物光触媒を用いた特定金属イオン吸着の研究例は、国内外では見当たらなかった。

2. 研究の目的

本研究では、イオン交換吸着と太陽光を利用した光電析の組み合わせを特徴とする。このために、酸化チタン系光触媒 (TiO_2 , BaTi_4O_9) 担体粒子にイオン交換吸着作用を示すオキシ水酸化物 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 微粒子を分散担持した複合粒子を用いた。この複合粒子を用いて ppm レベルの濃度で主として水中に溶存する鉛イオンの効率的捕集方法を目指した。

3. 研究の方法

焼成法で作製したマイクロメートルサイズの BaTi_4O_9 酸化物粒子、あるいは市販の光触媒酸化チタン (TiO_2) 粒子表面に対してオキシ水酸化鉄 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 微粒子を分散析出 (担持) させ、複合体粒子合成を行った。この複合体粒子作製は、硝酸第二鉄溶液に KOH を加える共沈法により行った。作製粒子を用いて鉛イオン他の重金属イオンが溶存する水溶液に対して捕集実験を行った。試料キャラクターゼーションは、X線回折、透過電子顕微鏡観察、可視紫外分光光度測定により行った。得られた結果から最適な複合体粒子に必要な材料合成条件を明らかにした。これらの合成粒子を用いて、Hg-Xe ランプを用いた照射における重金属イオンに対する捕集能の評価を行った。

4. 研究成果

(1) TiO_2 に対する効果

図1に示すように、鉛イオン捕集に対して $\alpha\text{-FeOOH}$ 微粒子の TiO_2 粒子への分散担持は照射による効果を顕著に示した。高分解能走査電子顕微鏡観察により、硝酸第二鉄の添加濃度が 1 mol% 以下の場合に $\alpha\text{-FeOOH}$ 微粒子が TiO_2 結晶粒子表面に均一に存在し、 $\alpha\text{-FeOOH-TiO}_2$ 複合体を形成することを明らかにした。

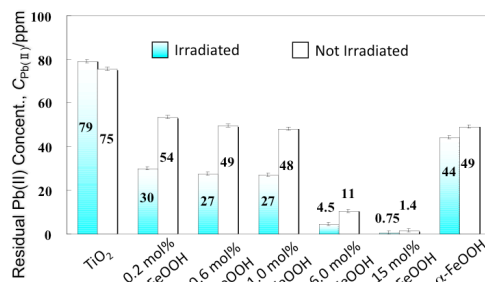


図1. $\alpha\text{-FeOOH-TiO}_2$ の鉛イオン捕集能

図2に $\alpha\text{-FeOOH-TiO}_2$ 複合体に関して、銅イオン、鉛イオン、亜鉛イオンに対する捕集能を照射の有無の条件で比較を行った結果を示す。照射が無い場合には、捕集能力は銅イオンが最も高かった。一方、照射を行った場合には、鉛イオンに対する捕集能が

最も高かった。溶存鉛イオン濃度を 2000 ppm に高めて同様の捕集実験を行い、鉛イオン捕集後の結晶相を X 線回折により同定を行った。これにより、鉛イオンは二酸化鉛として析出していることを示した。

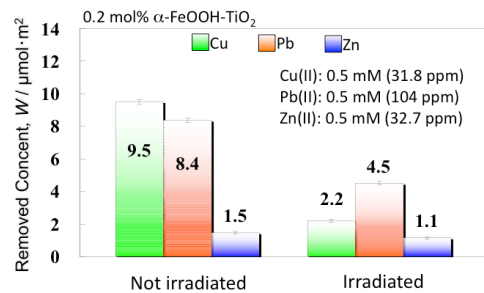


図2. 重金属イオン捕集能に及ぼす共存イオンの影響

(2) BaTi_4O_9 に対する効果と捕集メカニズム
 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微粒子を分散担持した試料では、 BaTi_4O_9 (BTO) 単体試料に比べ照射を行ったサンプルでの捕集量が著しく向上した。図3に示すように 2 mol% $\alpha\text{-FeOOH-BTO}$ が最も高い除去能を示した。

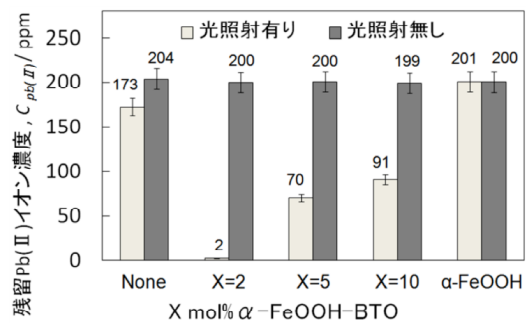


図3. $\alpha\text{-FeOOH-BaTi}_4\text{O}_9$ の鉛イオン捕集能

図4に照射を行った鉛イオン捕集後の試料の二次電子像を示す。BTO 単体では試料表面に析出した二酸化鉛は確認できなかった。一方、2 mol% $\alpha\text{-FeOOH-BTO}$ では多くの二酸化鉛粒子析出を、エネルギー分散型分光器 (EDX) による特性 X 線検出結果により確認した。

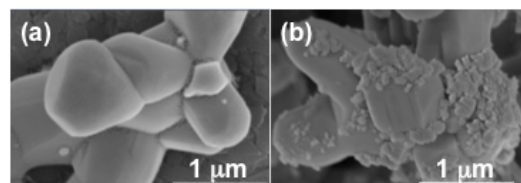


図4. (a) 3 h 照射後の BTO 粒子表面
(b) 3 h 照射後の 2 mol% $\alpha\text{-FeOOH-BTO}$ 粒子表面
(初期濃度 210 ppm 鉛イオン溶存水中)

2 mol% α -FeOOH-BTO 試料について、1.0 mM (210 ppm) 濃度で鉛イオンが溶存する水溶液に対する光照射による鉛イオン捕集能に及ぼす共存銅イオン濃度の影響を、図5に示す。水溶液中に共存する銅イオン濃度が増加にすると従い、鉛イオンの捕集量が減少した。一方、単体の BTO 試料に対して行った同条件の実験では、共存銅イオン濃度増加に対して鉛イオン捕集量は影響をあまり受けなかった。これらの実験結果は、 α -FeOOH 粒子表面に対する鉛イオンと銅イオンの競合吸着において、イオン交換吸着が優れた銅イオンの優先吸着が鉛イオンの光電析を阻害することを示している。

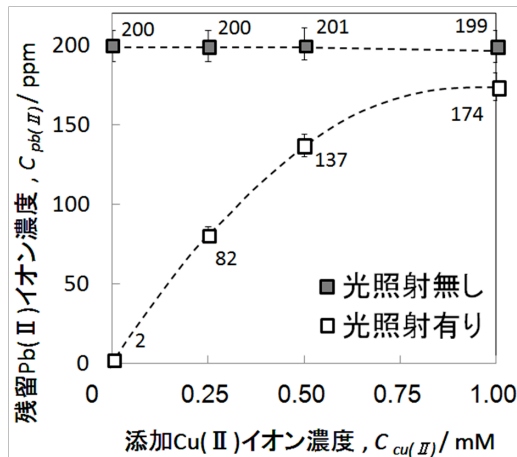


図5. 2 mol% α -FeOOH-BTO 試料における鉛イオン捕集能に及ぼす共存銅イオン濃度の影響

光照射によって鉛イオン捕集後の水溶液は、残留鉛イオン濃度が低下するに従い、溶液 pH 値が減少する傾向を示した。2 mol% α -FeOOH-BTO 試料について、光照射時間を変えた鉛イオン捕集後の水溶液の鉛イオンの残留濃度(mM)と水素イオン濃度(mM)の関係を図6に示す。残留鉛イオン濃度と水素イオン濃度は相関を示し、この相関関係を示す直線の傾きから鉛イオンの1 mol減少に対して、水素イオンの2 mol生成を確認できた。また、アルゴン雰囲気下での鉛イオン捕集では大気雰囲気下と比べ鉛イオン除去能が大幅に減少することを確認した。この結果から析出反応には溶存酸素が寄与することを見出した。これらの結果から、光励起によって α -FeOOH-BTO 複合粒子表面近傍で生成したホールによるアノード酸化反応と電子によるカソード還元反応に対する全体反応は、以下の反応式で表わされることを示した。

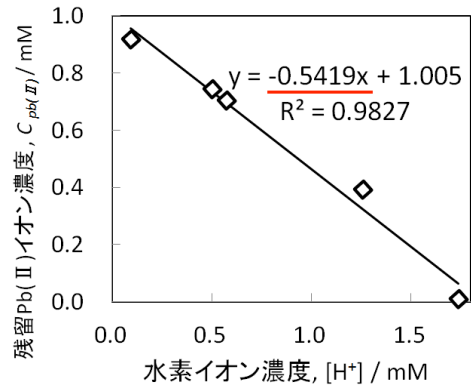
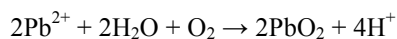


図6. 2 mol% α -FeOOH-BTO 試料における鉛イオン捕集量と水溶液 pH との関係

(3) まとめ

図7に α -FeOOH 微粒子と TiO_2 粒子の複合体 (1 mol% α -FeOOH- TiO_2) の高分解能走査電子顕微鏡像 (2次電子像) を示す。 α -FeOOH 微粒子は通常は針状形態を示すが、 TiO_2 粒子表面では針状粒子への成長が確認できなかった。 α -FeOOH 微粒子の存在形態が光照射による二酸化鉛の電析に及ぼす影響は明らかでないことから、さらに検討を進めている。

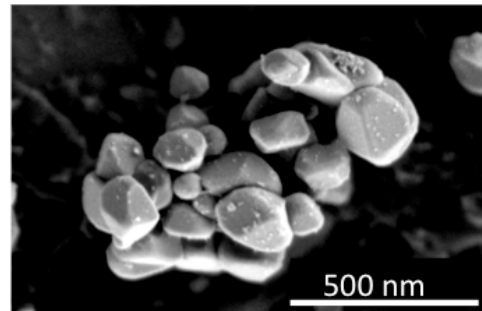
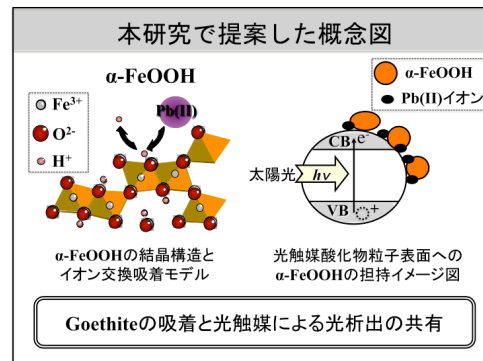


図7. TiO_2 粒子表面に分散担持した α -FeOOH 微粒子の形態

本研究で提案した概念図を以下に示す。 α -FeOOH 微粒子は、光電析に対する光触媒活性向上とそのイオン交換吸着作用により効率的な水中の有害重金属捕集が期待できる。



5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 4 件)

① Kazunori Sato, “The Role of Photocatalyst Materials for the Recovery of Heavy Metal Ions in an Aqueous Environment”, *International Conference on Environment 2012 (ICENV2012)*, December 11, 2012, Penang, Malaysia.

② Kazunori Sato, “Specific Surface State of Transition Metal Oxides for The Activation of Photoelectrochemical Reactions”, *International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012)*, September 28, 2012, Yokohama, Japan.

③ Kazunori Sato, “Removal of Heavy Metal Ions from an Aqueous Solution by Photoelectrodeposition”, *International Conference on Traditional and Advanced Ceramics (ICTA2012)*, August 23, 2012, Bangkok, Thailand.

④ Kazunori Sato, Shinichi Munemura, Yusuke Hoshino, Teoh WahTzu, Hiroshi Nishiyama, Nobuo Saito, Yasunobu Inoue, “Removal of Heavy Metal Ions in an Aqueous Environment”, *221st ECS Meeting*, May 9, 2012, Seattle, USA.

[その他]

ホームページ等

<http://msfe.nagaokaut.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 一則 (SATO KAZUNORI)
長岡技術科学大学・工学部・教授
研究者番号：20143828

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

テオ ワッツー (TEOH WAHTZU)
長岡技術科学大学・工学部・助教
研究者番号：10452088

西山 洋 (NISHIYAMA HIROSHI)
長岡技術科学大学・工学部・助教
研究者番号：50303186

斉藤 信雄 (SAITO NOBUO)
長岡技術科学大学・工学部・准教授
研究者番号：40313572

井上 泰宣 (INOUE YASUNOBU)
長岡技術科学大学・特任教授
研究者番号：30016133