

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 10 月 3 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550052

研究課題名(和文)ランタノイド系複合酸化物光電析作用による水中の有害重金属除去

研究課題名(英文)Heavy metal ion removal from water by photocatalysis of lanthanide metal oxides

研究代表者

佐藤 一則 (Sato, Kazunori)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20143828

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ランタノイド系複合酸化物の光電析作用による水中に溶存する重金属イオンの除去効果およびその反応メカニズムについて検討した。用いた酸化物粒子の複合化状態によって、鉛イオン、カドミウムイオン、銅イオン等に対する光電析効果が影響を受けることを明らかにした。これらの光電析作用による重金属イオン除去では、均一固溶状態ではなくCeO<sub>2</sub>粒子とLn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子(あるいはCeO<sub>2</sub>相と(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-X</sub>(Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>X</sub>相)の2相共存状態が必要なことを示した。この光電析反応において、光励起によって生成したホールと電子の電荷分離効率を高める反応機構モデルを提案した。

研究成果の概要(英文)：The photoelectrodeposition effect of lanthanide oxides (Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>(Ln = La, Sm, Gd)) on the removal of heavy metal ions dissolved in water has been investigated. These materials showed a high photoelectrodeposition ability for lead, cadmium, and copper ions under the photo irradiation. The present result indicates that the coexistence of CeO<sub>2</sub> particles and Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles (or the CeO<sub>2</sub> and (CeO<sub>2</sub>)<sub>1-X</sub>(Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>X</sub> phases) contributes to an efficient separation of holes and electrons generated by the photo irradiation. A possible mechanism for the efficient removal of hazardous heavy metal ions dissolved in an aqueous environment has been proposed.

研究分野：材料工学

キーワード：光電析 ランタノイド 有害重金属 水溶液

### 1. 研究開始当初の背景

土壌成分である各種天然鉱物粒子は、水環境下で Pb, Cu, Cd, Cr, As, Mn 等の金属イオンに対してイオン交換吸着作用を示す。これらの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きい。また、多くの金属イオンが水中に共存する競合吸着による吸着能序列に加えて吸着平衡が水中溶存重金属イオンの除去能を制限している。光電析効果を利用した有害重金属イオンの水中からの除去・固定化は、光照射条件下での非平衡化学反応で起こる。したがって、吸着平衡の制限を受けない光電析効果の利用により、極微量溶存濃度の金属イオンに対しても除去効果が期待できる。

本研究代表者らは、天然鉱物粒子の一つで水中溶存金属イオンに対してイオン交換吸着体である  $\alpha$ -オキシ水酸化鉄 ( $\alpha$ -FeOOH) 微粒子を分散固定した酸化セリウム系複合酸化物が、高い鉛イオン除去能を示すことを見いだした。他の有害重金属イオンに対してもその効果を検討してきた。本研究課題で提案した複合型ランタノイド酸化物の光電析効果を用いた特定の重金属イオン除去の研究例は、国内外ではこれまでに見当たらなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、太陽光エネルギーを利用した光電析効果による有害重金属イオン除去を特徴とする。このために、ランタノイド系複合酸化物 ( $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  (Ln = La, Sm, Gd)) に着目した。半導体光触媒の一つである酸化セリウムは、単体では光電析効果を示さない。しかし、他のランタノイド酸化物との複合体を形成すると鉛などの水中溶存金属イオンに対して光電析による顕著な除去効果をもたらすことを、我々は見いだしてきた。本研究課題では、これらの複合体粒子を用いて ppm レベルの濃度で水中に溶存する鉛イオン、銅イオン、鉛イオンに対する効率的な除去法の開発とその光電析除去反応メカニズムの解明を目指した。

### 3. 研究の方法

粒子同士の混合による固相間焼成反応、あるいは金属硝酸塩溶液からの共沈生成物焼成反応を用いてサブミクロメートルサイズの酸化物粒子 ( $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  (Ln = La, Sm, Gd)) を作製した。作製粒子を用いて鉛イオンなどが溶存する水溶液に対して除去実験を行った。試料キャラクタリゼーションは、X線回折、高分解能走査電子顕微鏡観察、可視紫外分光測定により行った。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 ランプを用いた光照射における重金属イオンに対する除去能の評価と析出反応メカニズム検討を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 複合状態の影響

10 mol% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  における鉛イオン除去に対して、試料作製条件が及ぼす影響を比較した結果を図 1 に示す。 $\text{CeO}_2$  単体試料および  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系の固溶体試料では、光電析作用による鉛イオン除去は認められなかった。一方、 $\text{La}_2\text{O}_3$  相あるいは  $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.1}$  相が  $\text{CeO}_2$  相と共存する試料では顕著な鉛イオン除去効果を示した。この鉛イオン除去が主として光電析作用に基づくことを高分解能走査電子顕微鏡観察から明らかにした。

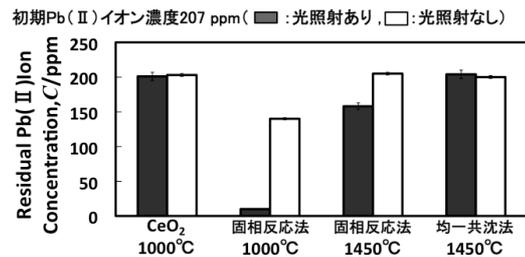


図 1. 10 mol% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  の鉛イオン除去

出発原料の粉末試薬を混合し、その後 1450°C において固相間焼成反応により作製した 10 mol% $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  (Ln = La, Sm, Gd) の X 線回折パターンにおける 422 回折線の比較結果を図 2 に示す。いずれの試料においても高角度側に  $\text{CeO}_2$  相に起因する回折線と  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$  固溶体相に起因する回折線が共存した。 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$  固溶体相の 422 回折線ピーク位置は  $\text{Ce}^{4+}$  イオン半径と  $\text{Ln}^{3+}$  イオン半径の差に比例して低角度側にシフトした。この結晶相同定結果は、図 1 に示した鉛イオン除去結果と良く対応し、 $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.1}$  単一固溶体相 (均一共沈法) では光電析活性を示さず、2 相の共存状態が光電析活性の発現に必要なことを示している。最も顕著な効果は鉛イオンで認められたが、同様な傾向は銅イオンおよびカドミウムイオンでも認められた。

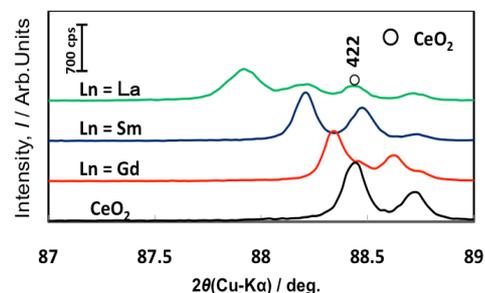


図 2.  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  (Ln = La, Sm, Gd) における 2 相共存状態を示す X 線回折パターン

(2) ランタノイド酸化物の複合化効果

図3に1450℃での固相間焼成反応法で作製した試料による鉛イオン除去試験後の残留イオン濃度の比較結果を示す。部分的なバルク固溶体を形成する1450℃焼成の固相反応法で作製した10 mol%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>粒子、10 mol%Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>粒子、および10 mol%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>粒子において、添加したランタノイド系酸化物における陽イオン半径と鉛イオン除去量の関係から、添加したランタノイド酸化物の陽イオン半径が大きくなるとともに鉛イオン除去能が低下した。この結果は、対称性が高い立方晶系のCeO<sub>2</sub>結晶格子内の一部のCe<sup>4+</sup>イオンが、イオン半径の異なるランタノイド系金属イオンで置換された場合、結晶対称性の低下が光照射で生ずる励起電子とホールによる酸化還元反応活性に影響を与えることを示している。光電析による溶存重金属イオンの除去能向上には、CeO<sub>2</sub>結晶粒子表面近傍で光励起された電子とホールの電荷分離効率を高めるための他のランタノイド系酸化物相もしくは(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>固溶体相の共存状態が必要なことを明らかにした。

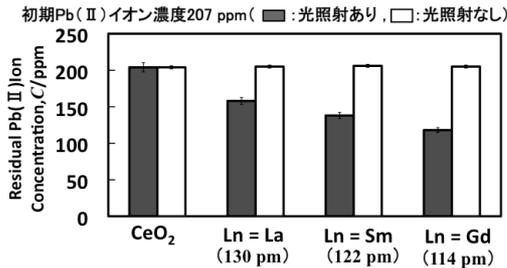


図3. 10 mol%Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (Ln = La, Sm, Gd)における鉛除去能の比較 (固相間焼成反応による作製試料)

(3) 光電析反応機構の検討

水中溶存鉛イオンに対する光電析反応メカニズムを図4に示す。光照射励起によってLn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (Ln (Ln = La, Sm, Gd))粒子表面に生成した電子と正孔は、再結合しなければそれぞれ還元反応と酸化反応に寄与する。CeO<sub>2</sub>単体は可視光領域に近い紫外光領域で光吸収効果を示す。正確なバンドギャップ値は報告されていないが、積分球を備えた可視紫外分光光度計を用いた我々の測定では約3.3 eVであった。このことから、半導体光触媒として紫外光照射励起による電子と正孔の生成が十分に起こると考えられる。しかしながら、CeO<sub>2</sub>単体粒子では光照射による水中溶存鉛イオンの除去が確認できなかった。一方、Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>粒子では光照射によって顕著な水中溶存鉛イオン除去効果を示した。ただし、Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>粒子が単一固溶相を形成した場合には、この除去効果を示さなかった。本研

究で対象とした重金属イオンに対して光電析反応が進行するためには、Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCeO<sub>2</sub>の2相共存状態が不可欠を見出した。この2相共存による光電析機能発現の詳細は検討中であるが、反応メカニズムとしては図4で示した反応式であることを明らかにした。

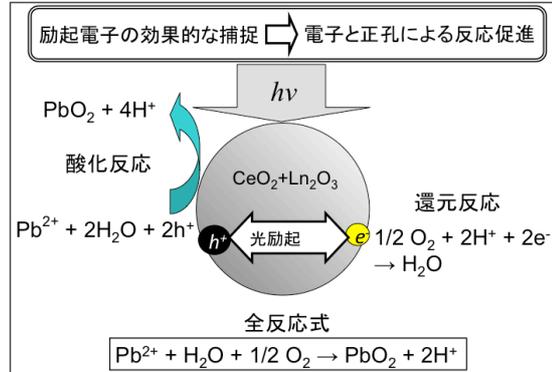


図4. 水中溶存鉛イオンに対する光電析反応

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)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Jirachaya Ayawanna, Wah Tzu Teoh, Sanyalak Niratisairak, Kazunori Sato, "Gadolinia-modified Ceria Photocatalyst for Removal of Lead (II) Ions from Aqueous Solutions", *Materials Science in Semiconductor Processing*, in press.

[学会発表] (計 1 件)

① Kazunori Sato, "Removal of Heavy Metal Ions by Photoelectrodeposition in Aqueous Solutions", *2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting*, October 8, 2014, Cancun, Mexico.

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:

出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔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  
ジラチャヤ アヤワンナ (JIRACHAYA  
AYAWANNA)  
長岡技術科学大学・博士研究員  
研究者番号：