

多孔質ガラスファイバを基材とする光触媒による 水質浄化の検討

東京都産業技術研究センター 柳田さやか

Water Purification by Fe₂O₃-TiO₂ Composite Photocatalyst Supported on
Porous Glass Fiber Clothe

Sayaka Yanagida

Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

低アルカリ組成のガラスからなるガラスファイバクロス (GFC) を酸処理することで、470 m²/g の比表面積を持つ多孔化ガラスファイバクロス (PGFC) を作製した。PGFC の表面に Fe₂O₃ と TiO₂ の両方を担持した複合体は 310 m²/g の比表面積を有し、水中において Fe₂O₃ 担持 PGFC および TiO₂ 担持 PGFC よりも高い光触媒活性を示した。このような高い活性には、Fe₂O₃ 表面の Fe(III) によるフェノール吸着と、Fe₂O₃-TiO₂ 間の電荷分離が関与していると考えられる。一方で GFC を用いた複合体ではこのような高い活性はあらわれなかったことから、フェノールの吸着及び分解に PGFC 内部の細孔構造が関与していることが示唆された。

Porous glass fiber cloth (PGFC) was prepared by acid-treatment of E-glass fiber cloth (GFC) and used as photocatalyst support. The PGFC had high specific surface area (470 m²/g) and maintained its high surface area even after modification with Fe₂O₃ and TiO₂ (310 m²/g). The Fe₂O₃ and TiO₂ loaded PGFC exhibited superior photocatalytic activity than Fe₂O₃-loaded PGFC and TiO₂-loaded PGFC for phenol degradation in water. On the other hand, Fe₂O₃ and TiO₂ loaded GFC was exhibited lower photocatalytic activity than the PGFC composites. It suggests that the porous structure in glass fiber contributed to the photocatalytic reaction.

1. はじめに

微量でも生物に影響を及ぼす環境ホルモン、少量でも強く呈色する染料など工業廃水による水質の汚染は世界的な問題である。酸化チタン (TiO₂) 光触媒は光を照射することで有機物を分解することができるため水環境における環境浄化材料として期待されているが、有機物の分解反応は光触媒の表面近傍でのみ起こるので、表面に吸着しにくい物質や低濃度の物質に関しては分解が非常に遅いことが問題となっている。

筆者らはこれまでに低アルカリ組成ガラスからなるガラスファイバクロス (GFC) を酸処理によって多孔化させ、その表面に TiO₂ 光触媒を担持した複合体が気相において優れた有機物の吸着能力と高い光触媒活性を示すことを明らかにしている^[1]。このような複合体では多孔化ガラスファイバクロス (PGFC) は光触媒の基材であると同時に高比表面積の吸着剤でもある。一方、鉄 Fe(III) はカルボニル基やフェノール性ヒドロキシ基を有す

る有機物と水中で比較的安定に錯形成することで知られている。そこで本研究では PGFC の表面に TiO_2 と共に Fe_2O_3 を担持した複合材料を作製し、水中で効果的に有機物を吸着・分解する光触媒材料を作製することを検討した。

2. 実験方法

2.1 多孔質ガラスファイバクロスと複合体の作製

光触媒の基材となる GFC (有沢製作所製、ファイバ径 $9.1\ \mu\text{m}$) は表面の有機物と内部のひずみを除去するため 700°C で 6 時間の加熱を行い、その後 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で徐冷した。その後、5M 塩酸中で 95°C 、3h の熱処理を行いファイバを多孔化した。蒸留水で十分に洗浄した後にエタノールに 10 分間浸漬し、 120°C で乾燥させて PGFC を得た。作製した PGFC および未処理の GFC について、 Fe_2O_3 の担持を以下のように行った。PGFC または GFC は tris (acetylacetonato) iron ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) の脱水トルエン溶液 ($1.4 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$) 中に 3 日間浸漬した後、脱水トルエンで洗浄し 600°C で焼成することで表面に Fe_2O_3 を高分散担持した。 TiO_2 の担持は、PGFC または GFC を tetrakis (2,4-pentanedionato) titanium ($\text{Ti}(\text{acac})_4$) のプロパノール溶液を脱水トルエンで希釈した溶液 ($1.4 \times 10^{-2}\ \text{mol/L}$) に 3 日間浸漬し、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の場合と同様に処理して行った。 Fe_2O_3 と TiO_2 の共担持は作製した Fe_2O_3 担持 GFC または PGFC に TiO_2 の担持を続けて行うことで実施した。試料の化学組成を蛍光 X 線分析 (XRF) で、表面及び断面の観察を電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) で、比表面積を窒素吸着法でそれぞれ評価した。

2.2 光触媒反応による水中のフェノール分解

作製した複合体 20 mg を 20 mL のフェノール 20 mg/L 溶液に浸漬させ、暗所で 2 時間保持した後、Hg-Xe ランプ (300 W) を用いて照射を 2 時間行った。このとき照射光によるフェノールの直接分解を避けるため、340 nm 以下の波長の光をロングパスフィルターで遮蔽した。この時光量は 365 nm において $1.0\ \text{mW}/\text{cm}^2$ となるように調整した。暗所保持中及び照射中のフェノール濃度の変化をガスクロマトグラフィによって評価した。

3. 結果と考察

3.1 GFCの酸処理による構造と組成の変化

GFC および PGFC の組成比を Table 1 に、側面および断面の FE-SEM 像を Fig.1 に示す。ファイバ断面の観察において、酸処理によってファイバ内部に細かなクラックが生じていることが明らかになった。窒素吸着による比表面積測定では GFC は無孔であった一方、PGFC は I 型の等温吸着線を示し 2 nm 以下のミクロ孔を有することが示唆された。BET 法によって求めた PGFC の比表面積は $470\ \text{m}^2/\text{g}$ であったこと、酸処理によりガラス組成から Al_2O_3 、 CaO 、 MgO

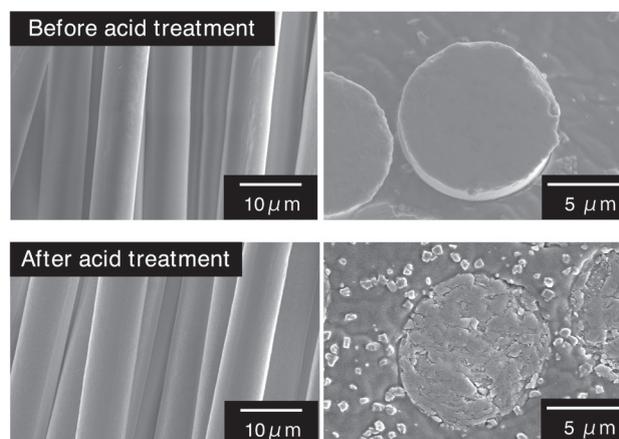


Fig. 1 Side and cross section images of the glass fiber clothes before and after acid treatment.

Table 1. Composition of non-porous and porous glass fiber clothes.

Sample	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SrO
GFC	0.73	1.99	14.45	51.83	0.14	29.82	0.47	0.34	0.23
PGFC	-	0.03	0.29	98.89	-	0.27	0.49	0.02	0.01

などの成分が失われることから、酸処理によってこれらの成分が溶出した部分が細孔となっていると考えられる。

3.2 Fe₂O₃およびTiO₂の担持

XRF 測定より、PGFC および GFC に対して Fe₂O₃ の担持量は 0.6 wt% 程度、TiO₂ の担持量は 0.1 wt% 程度であった。Fig.2 に Fe₂O₃ および TiO₂ の担持を行った PGFC と、担持と同条件での熱処理 (600℃, 1 h) を行った PGFC の比表面積を示す。Fe₂O₃ および TiO₂ の担持後も、試料の比表面積は担持前の約 2/3 の値を保った。一方で、加熱のみを行った試料には比表面積の変化がほとんど見られないことから、比表面積の減少は多孔質ガラスの焼結や収縮からくる破壊に由来するものではないことが分かる。Fe(acac)₃, Ti(acac)₄ の熱分解により生じた Fe₂O₃, TiO₂ が PGFC の細孔の一部を塞いだ可能性が考えられた。

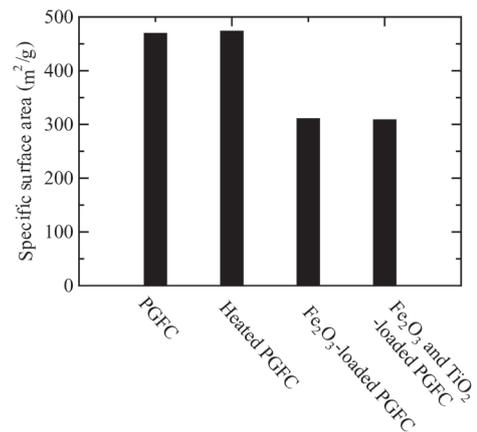


Fig. 2 Specific surface area of bare and metal oxide loaded PGFCs.

複合体については高輝度放射光施設 (Spring 8) で粉末 X 線回折により結晶相を同定しようと試みたが、結晶構造に由来するピークは一切観察されなかった。このことから、Fe₂O₃ および TiO₂ はファイバ上に高分散に担持されていると考えられた。

3.3 水中におけるフェノール分解

PGFC 複合体によるフェノールの分解実験の結果を Fig.3 (a) に示す。フェノールの分解活性は Fe₂O₃-TiO₂ 共担持 > TiO₂ 担持 > Fe₂O₃ 担持の順であった。一方、暗所保持中の濃度変化から見積もられるフェノールの吸着量は、この実験結果からは大きな差がないように見える。しかし 5 mg/L のより希薄なフェノール溶液を用いて 2 時間の暗所保持を行った場合には、Fe₂O₃ 担持 PGFC は溶液中のフェノールの 16% を吸着により除去した。

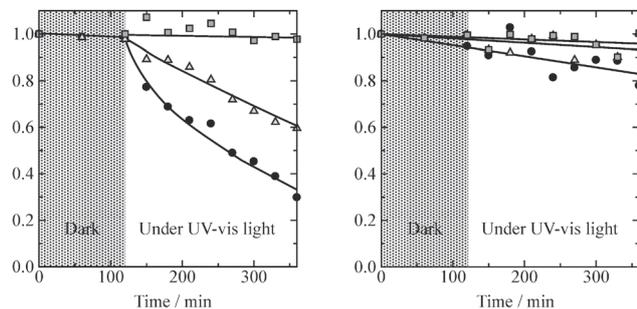


Fig. 3 Change in concentration of phenol during dark storage and UV-vis illumination. (a) PGFC based composite (b) GFC based composite. Circle: Fe₂O₃ and TiO₂-loaded sample; triangle: TiO₂-loaded sample; rectangle: Fe₂O₃-loaded sample.

これは未担持の PGFC の場合比べて 2.4 倍の吸着量である。この結果から Fe₂O₃ 担持によるフェノール吸着能の向上を確認することができた。次に、GFC 複合体によるフェノ

ールの分解実験の結果を Fig.3 (b) に示す。フェノールの分解活性は PGFC の場合と同様に $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 共担持 > TiO_2 担持 > Fe_2O_3 担持の順であったが、PGFC の複合体と比べると全体的に活性は低かった。このことから、ファイバ内の細孔がフェノールの吸着または光触媒分解に関与していることが示唆された。

Fe_2O_3 と TiO_2 の複合効果について考察する。Han らによる光電極を使った水分解の研究では、水分解に伴って生じる光電流が TiO_2 を Fe_2O_3 と複合化することによって増加したと報告されており^[2]、反応物が有機物でなくても $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系では光触媒活性の向上が起こることが報告されている。これは両物質間で起こる電荷分離に由来していると考えられる。本研究でも Fe_2O_3 によるフェノールの吸着に加えて、このような電荷分離の効果が光触媒反応が促進している可能性が考えられた。

4. 結論

GFC を酸処理によって多孔化し、高い比表面積を持つ PGFC を作製した。PGFC を基材とした光触媒材料は、水中のフェノール分解において未処理の GFC を基材として作製した複合体よりも高い活性を示した。最も活性が高かったのは Fe_2O_3 と TiO_2 を共担持した PGFC であった。これは Fe_2O_3 表面がフェノールを吸着する効果のあること、また $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 間で電荷分離の起こることが寄与していることが原因であると考えられた。

5. 謝辞

本研究に協力して下さった山梨大学の鈴木康太さん、熊田信弘教授、武井貴弘教授に心より感謝いたします。また、本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われました。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- [1] S. Yanagida, K. Hirayama, K. Iwasaki, A. Yasumori, *Catalysts*, 9, 82 (2019).
- [2] H. Han, F. Riboni, F. Karlicky, S. Kment, A. Goswami, P. Sudhagar, J. Yoo, L. Wang, O. Tomanec, M. Petr, O. Haderka, C. Terashima, A. Fujishima, P. Schmuki, R. Zboril, *Nanoscale*, 9, 134 (2017).