様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　６ 年　９ 月　６ 日現在

機関番号：１７１０２
研究種目：挑戦的研究（萌芽）
研究期間：2022～2023
課題番号：２２Ｋ１８９９８

研究課題名（和文）不純物として鉄を含む粘土鉱物を空間制御反応場とする可視光応答型光触媒複合体

研究課題名（英文）Visible light-driven photocatalyst composites based on clay minerals including Fe impurities as a reaction field

研究代表者
笹木　圭子（Sasaki, Keiko）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：３０３１１５２５

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　4,900,000円

研究成果の概要（和文）：地球表層環境で天然鉱物が光触媒の機能を担って、物質変換を加速する反応を起こすときの第二鉄イオンの役割の理解を目指した。粘土鉱物とTiO2の光触媒複合体において、第二鉄イオンの局在性によって、光触媒活性への影響をみた。フェノールの分解、Cr(VI)の還元無害化、グルコースの分解による乳酸の生成をモデルとした。いずれも第二鉄イオンが粘土鉱物側に局在する場合に光触媒活性はより高くなった。本来不導体である粘土鉱物は、第二鉄イオンの置換型イオン交換によって電子トラップ準位が生じ、光電子励起が起きやすくなり、TiO2との接合により、励起電子はTiO2側の軌道を使い、粘土鉱物内での再結合を妨げるようになる。

研究成果の学術的意義や社会的意義
系統的に鉄担持TiO2@Mt光触媒複合体の光応答性を調べたことにより、光化学反応における粘土鉱物の役割について理解をより深め、自然界にある鉱物集合体が太陽光を受けてスイッチが入る光触媒反応の可能性を広げた。さらに、本来材料ではない鉱物を環境材料として活用する視点が生まれる。自然界における普遍的な鉱物同士の複合体に対して、置換や吸着によって不純物として紛れ込む遷移金属Feの局在性が光触媒活性に与える影響に焦点を当てることは、自然界における有機物分解機構に新しい解釈を与える地球化学的意義に加え、「資源」に最小限の手を加えて「素材」とするジオミメティクスによる新環境材料学にも光を照らす。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to understand the role of ferric ions in the photocatalytic function of natural minerals in the Earth's surface environment to accelerate mass transformation reactions. The effect of ferric ion localization on photocatalytic activity in photocatalytic composites of clay minerals and TiO2 was examined. The decomposition of phenol, the reduction and detoxification of Cr(VI), and the formation of lactic acid by the decomposition of glucose were evaluated as models. In all cases, photocatalytic activity was higher when ferric ions were localized on the clay mineral side. This is thought to be due to the fact that the clay minerals, which are inherently non-conductors, are more susceptible to photoelectron excitation due to the electron trapping level generated by the substitutional ion exchange of ferric ions, and the excited electrons use the TiO2 side orbitals due to the junction with TiO2, making recombination in the clay minerals less likely.

研究分野：資源循環工学

キーワード：粘土鉱物　鉄　光触媒　異元素ドープ

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

モンモリロナイト(Mt)は最も代表的な 2：1 型粘土鉱物のひとつであり、とくに高い陽イオン交換容量から、吸着やインターカレーションの原理により、自然界でも環境浄化材料として重要な役割を演じている。Mt はその化学的および物理的安定性および 2 次元構造により光触媒の理想的な支持体として長く認知されてきた。この場合、粘土鉱物は不導体でありながら、TiO_2 のような自然界に普遍的に分布する光触媒との複合化により、より優れた天然の環境浄化材料に発展する可能性がある。不導体と半導体からなる複合体のさらに光学特性を向上させるために、不導体である粘土鉱物中への異元素ドープにより中間的な電子トラップレベルを新たに形成し、バンドギャップ(E_g)を縮めることができる。しかしながら、異元素ドープはときには光触媒の結晶性を低下させ、触媒活性を低下させる方向にも働く。遷移金属のなかで鉄（Fe）は、環境中にとくにありふれた元素でありながら、自然界のさまざまな微量元素の地球化学的動態をコントロールしている重要元素でもあり、理想的なドーパントといえる。

粘土鉱物はその安定な 2 次元構造のため、光触媒の均質な分散のための基質として適しており（外国特許申請中）、本来絶縁体であるが、環境中にありふれた金属イオンを取り込むことにより、電子トラップ準位ができ、電子の光励起が可能になる。図 1 は、典型的 2：1 型粘土鉱物であるモンモリロナイトの正八面体層の中心金属である Al のうち 25%が Fe に置換した場合、第一原理計算により構造緩和させ最適化後の構造(左)および状態密度分布(右)を示している(Chuaicham, et al., *App. Surf. Sci.*, 2021)。Fe をドープ置換することによって、本来の 6 eV 程度の禁制帯に、矢印で示す新たな電子トラップ準位を形成している。

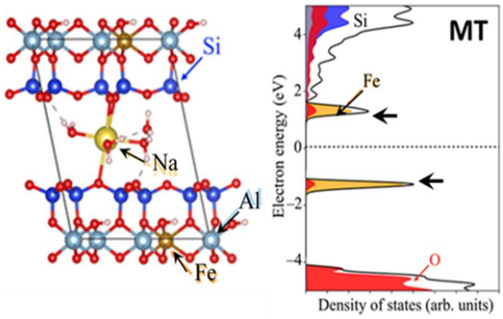

図 1　粘土鉱物モンモリロナイトの枠で囲む単位格子の中の 1 つの Al 原子を Fe^{3+}に置換した場合の禁制帯エネルギーにおける状態密度の第一原理計算結果(Chuaicham, et al., *App. Surf. Sci*, 2021).

２．研究の目的

本研究では、モンモリロナイトと TiO_2 の複合体において Fe の所在（モンモリロナイト側のみ、TiO_2 のみ、や分布がその光触媒機構に与える影響を構造的、光学的、電子的特性化手法を用いて詳細に調べ、光化学応答性をもつ粘土鉱物複合体における Fe 成分の役割を解き明かすことを目的とした。

３．研究の方法

① **光触媒複合体の合成(図 2)**　典型的粘土鉱物であるモンモリロナイト(Mt)の懸濁液中でゾルゲル法により TiO_2 を結晶化させる。このときに、Fe^{3+}を添加する方法を数通り試す。①ゾルゲル溶液の中に Fe^{3+}を含ませる、② TiO_2 の結晶化が終了したのちに Fe^{3+}を添加する、③モンモリロナイトにあらかじめ Fe^{3+}を飽和吸着させておく、としいずれもモンモリロナイト、TiO_2,Fe^{3+}の量を等しくする。

② **分解対象となる糖および酸の定量法の確立** 糖および乳酸の濃度を高速液体クロマトグラフィ(HPLC)により定量条件を確立する。分解速度を評価できるよう、pH などの反応条件と分析条件の両面から最適化する。

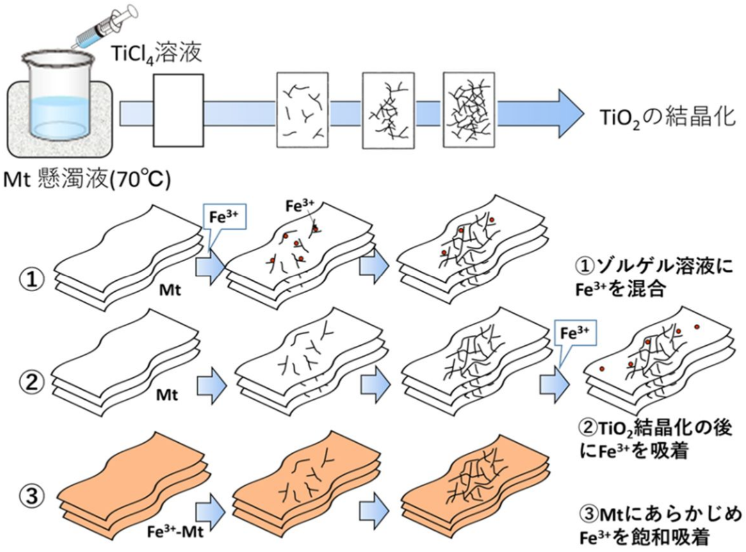

図 2　種々の Fe^{3+}局在性をもつ TiO_2@Mt 光触媒複合体の調製

③ **光触媒複合化条件の最適化および最適化された複合体の特性化** 糖の光分解速度の評価により最適な複合条件を選定し、これを中心に複合体の詳細な特性化を行う（構造特性、光学特性、電気化学特性、形態特性、固体電子特性、表面特性）。複合体の TEM 観察からモンモリロナイトと TiO_2 の接合面を観察する。

④ **DFT 計算**　Fe^{3+}の局在性の異なる構造モデルをモンモリロナイトおよび TiO_2 について作成し、安定な構造モデルを求める。構造パラメーター（層間距離）および電子構造（とくに Fe^{3+}添加による新規電子密度分布レベル）を予測する。

⑤ **ラジカルマスキング試験**　ラジカルマスキング剤を用い、糖の分解率を調べ、主要ラジカル種を特定する。

⑥ **糖の分解機構の提案**　DFT 計算結果とラジカルマスキング試験の結果に基づいて、実験における最適条件での電子励起機構を提案する。

４．研究成果

図 2 に示す 3 通りの複合体を合成し、それぞれの構造的特性化、光学的特性化、電気化学的特性化のうえで、代表的な光触媒反応に適用して、光触媒活性を比較した。モンモリロナイト(Mt)と典型的紫外光応答型光触媒であるアナターゼ (TiO_2) の複合体の光触媒活性は、可視光を光源としたフェノール分解反応 (Zhang et al., *Minerals*, 2021; Zhang et al., *Appl. Clay Sci.*, 2022)、Cr(VI)還元反応 (Zhang et al, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2022)、およびグルコースから乳酸への転換反応 (Assadawoot et al., *Crystals*, 2023) いずれにおいても、Fe(III)が主触媒である TiO_2 側ではなく助触媒である Mt 側に局在しているときに、光触媒活性が高くなることを明らかにした(図 3)。

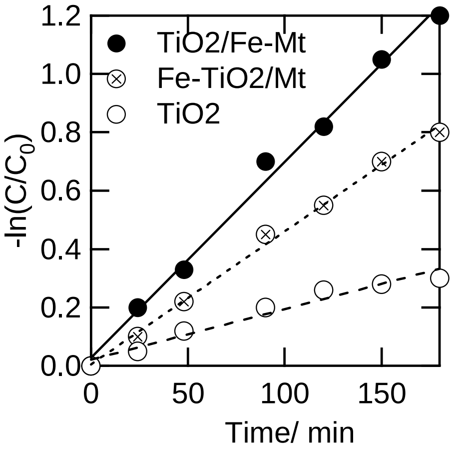

図 3　Fe(Ⅲ)局在性の異なる Mt と TiO_2 の複合体によるフェノールの光触媒分解速度(Zhang et al., *Minerals*, 2021, 一部改変).

この光触媒複合体では、図 3 のように、不導体である粘土鉱物に Fe(III)ドープが電子トラップ準位を与え半導体化させることにより、励起電子がヘテロ接合によってモンモリロナイト側から主

触媒である TiO_2 側の電子軌道を共有し、励起電子の再結合を回避しながら、励起電子を連続的に生産することを可能にしていると考えられる。ここでの新たに形成されたと考えられる電子トラップ準位は、DFT 計算により推定された値で、ヘテロ接合による励起電子は TiO_2 側の価電子帯上端により近くこれに移行し、Z スキームが形成されると予測される。

一方、TiO_2 側にだけ Fe がドープされている場合のモンモリロナイトとの複合体では、本来モンモリロナイトは Fe(III)がドープされていなければ不導体のままで、光電子励起は TiO_2 側でしか起こらず、再結合が起こればそこで反応はとまったままの　　はずであるが、この実験ではフェノールの光触媒分解が進行している。このことは、市販のモンモリロナイトには最初から Fe がある程度混ざっていることが考えられる。また、このとき独自に調製した Fe(III)ドープモンモリロナイトはイオン交換による侵入型 Fe を付加したもので、置換型 Fe については検討をおこなっていない。これらについては、今後の検討課題として継続していく。

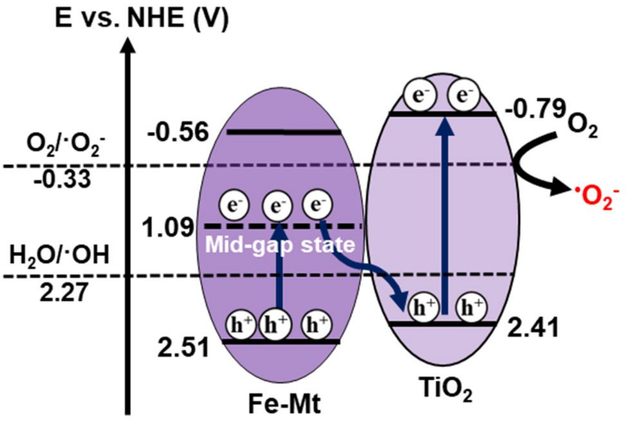

図 4　Fe(Ⅲ)ドープモンモリロナイトと TiO_2 の光触媒複合体の光学的観測結果に基づき描いた光触媒反応における電子励起機構の推定(Assadawoot et al., *Crystals*, 2023).

それぞれの光触媒反応における活性ラジカル種の特定もマスキング試験および電子スピン共鳴法の両方で確認し、グルコースの分解反応の場合には、スーパーオキシジェンラジカルであることがわかり、図 4 に示す光電子励起機構を裏付けるものとなった。

本課題で計画していた、光触媒複合体の合成、分解対象となる糖および酸の定量法の確立、光触媒複合化条件の最適化および最適化された複合体の特性、DFT 計算によるバンドギャップの推定、ラジカルマスキング試験、光触媒反応とその機構の提案のすべての項目を遂行でき、結論が得られ、以下の論文を公表した。

1. (*Selected as an Editor's Choice Articles, in Minerals 2021*) Fabrication of adsorbed Fe(III) and structurally doped Fe(III) in montmorillonite/TiO_2 composite for photocatalytic degradation of phenol
   Li Zhang, Chitiphon Chuaicham, Vellaichamy Balakumar, Bunsho Ohtani, Keiko Sasaki,
   Minerals, 11 (2021) 1381 (2021 年 12 月)
2. Roles of Fe(III) localized in the photocatalyst composites of Fe(III)/Mt/TiO_2,
   Li Zhang, Chitiphon Chuaicham, Balakumar Vellaichamy, Karthykeyan Sekar, Bunsho Ohtani, Keiko Sasaki,
   Applied Clay Science, 226, 106577. (2022 年 5 月)
3. Effect of adsorbed/intercalated Fe(III) ions on montmorillonite as a photocatalyst for robust reduction of Cr(VI) in wastewater
   Li Zhang, Chitiphon Chuaicham, Vellaichamy Balakumar, Keiko Sasaki
   Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 429, 3909 (2022 年 8 月)

4. Recent clay based photocatalysts for wastewater treatment
   Chitiphon Chuaicham, Jirawat Trakulmututa, Kaiqian Shu, Sulakshana Shenoy, Assadawoot Srikhaow, Li Zhang, Sathya Mohan, Karthikeyan Sekar, Keiko Sasaki,
   Separations, 10, 10020077 (2023 年 6 月)
5. Fe-loaded montmorillonite/TiO_2 composite as a promising photocatalyst for selective conversion of glucose to formic acid under visible light irradiation
   Assadawoot Srikhoaw, Li Zhang, Chitiphon Chuaicham, Jirawat Trakulmututa, Sulakshana Shenoy, Keiko Sasaki
   Crystals, 13(12), 1069 (2023 年 11 月)

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計4件（うち査読付論文　4件／うち国際共著　4件／うちオープンアクセス　2件）

1．著者名 Zhang Li、Chuaicham Chitiphon、Balakumar Vellaichamy、Sasaki Keiko	4．巻 429
2．論文標題 Effect of ionic Fe(III) doping on montmorillonite for photocatalytic reduction of Cr(VI) in wastewater	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6．最初と最後の頁 113909～113909
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jphotochem.2022.113909	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1．著者名 Zhang Li、Chuaicham Chitiphon、Balakumar Vellaichamy、Sekar Karthikeyan、Ohtani Bunsho、Sasaki Keiko	4．巻 227
2．論文標題 Determination of the roles of FeIII in the interface between titanium dioxide and montmorillonite in FeIII-doped montmorillonite/titanium dioxide composites as photocatalysts	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Applied Clay Science	6．最初と最後の頁 106577～106577
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.clay.2022.106577	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1．著者名 Chuaicham Chitiphon、Trakulmututa Jirawat、Shu Kaiqian、Shenoy Sulakshana、Srikhaow Assadawoot、Zhang Li、Mohan Sathya、Sekar Karthikeyan、Sasaki Keiko	4．巻 10
2．論文標題 Recent Clay-Based Photocatalysts for Wastewater Treatment	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Separations	6．最初と最後の頁 77～110
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/separations10020077	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1．著者名 Srikhaow Assadawoot、Zhang Li、Chuaicham Chitiphon、Trakulmututa Jirawat、Shenoy Sulakshana、Sasaki Keiko	4．巻 13
2．論文標題 Fe-Loaded Montmorillonite/TiO2 Composite as a Promising Photocatalyst for Selective Conversion of Glucose to Formic Acid under Visible-Light Irradiation	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Crystals	6．最初と最後の頁 1609～1609
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/cryst13121609	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕　計0件

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州大学地球資源システム工学部門資源処理・環境修復工学研究室 https://process.mine.kyushu-u.ac.jp/

6．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考

7．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

8．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
インド	SRM Institute of Science and Technology			