

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630321

研究課題名(和文) ユビキタス元素を原料とするヘマタイトナノ粒子分散可視光応答型光触媒の開発

研究課題名(英文) Hematite nanoparticles dispersed visible-light activated photocatalyst developed from ubiquitous elements

研究代表者

久富木 志郎 (Kubuki, Shiro)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：90321489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、鉄を含むソーダライムシリケートガラスの可視光応答型光触媒効果と構造との相関解明を目的とし研究を実施した。いくつかの元素を、基本組成のガラスに加え評価した結果、アルミニウムを11mass%含むガラスを熱処理した試料が最も高い光触媒効果を示すことが分かった。さらに、ヘマタイトナノ粒子を分散したシリケートガラスについても同程度のメチレンブルーの濃度低下が見られた。これらの結果からヘマタイトナノ粒子をアルミノシリケートガラスマトリックス中に分散させることでさらなる光触媒効果の向上が示唆された。以上の研究成果よりユビキタスな元素でも可視光応答型光触媒が作成可能であることが実証された。

研究成果の概要(英文)：The relationship between the structure and the visible light-activated photocatalytic ability of iron-containing aluminosilicate glasses were investigated by means of ^{57}Fe -Mossbauer spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD) and UV-visible light absorption spectroscopy (UV-VIS). It was revealed that heat-treated $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{SiO}_2 \cdot 40\text{Fe}_2\text{O}_3$ glass showed the largest rate constant for methylene blue (MB) decomposition under the visible-light irradiation due to precipitation of both regular and irregular hematites. A comparable decrease in MB was observed when it was reacted with hematite nanoparticle dispersed silicate glass, suggesting that the photocatalytic activity will be enhanced by incorporating nanoparticles into aluminosilicate. These results prove that the visible-light activated photocatalysts can be prepared by ubiquitous elements.

研究分野：無機材料化学

キーワード：可視光応答型光触媒 ヘマタイト ナノ粒子 メスバウアー分光法

1. 研究開始当初の背景

1.1. 高い機能を有する光触媒の開発

アナターゼ型の酸化チタン(TiO_2)は光触媒として知られている。この化合物は紫外線の照射により活性酸素を発生することで有機物を分解することから、セルフクリーニング剤として応用されている。また、電極として水に浸漬して光を照射すると水の電気分解によって電気が発生することは「本多-藤嶋効果」として知られている (出典: A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, 37-38 (1972))。

しかしながら、アナターゼ型酸化チタンは構造が不安定で、光触媒作用は太陽光中に約5%しか含まれていない紫外線をエネルギー源としている。残りの95%の光は利用されていない。したがって光触媒材料としての効率が低い。そのため光触媒機能向上のための研究が盛んに行われている。

1.2. 酸化チタンを含まない可視光応答型光触媒の開発

申請者独自の研究により、熱処理を施した鉄イオンを含むケイ酸塩ガラスが、可視光照射によって有機系の色素であるメチレンブルー(MB)を分解することが確認された(図1参照)。1000 °C で100分間熱処理した $15Na_2O \cdot 15CaO \cdot 20SiO_2 \cdot 50Fe_2O_3$ ガラス 80 mg を 10 □M の MB 水溶液 20 mL に浸漬後、420-750 nm の波長の可視光 10 W の出力で照射すると、MB 濃度が顕著に減少した(図1. B-b 参照)。この可視光応答型の光触媒作用はガラス中に析出したヘマタイト相($\alpha-Fe_2O_3$)の量に比例することが鉄メスbauer分光法により明らかになった。

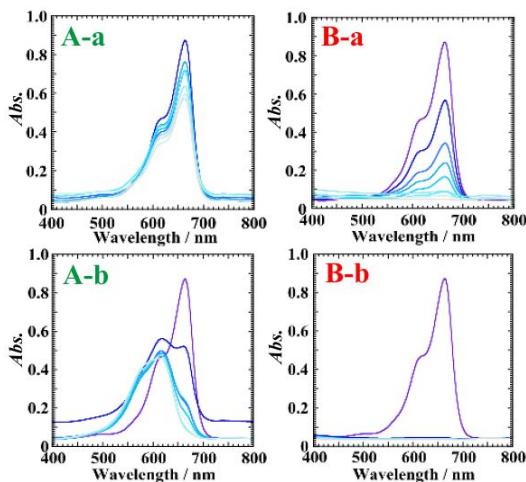


図1. 熱処理した $xNCS$ ガラスを浸漬した MB 水溶液に10日間可視光を照射したときの紫外-可視スペクトル。A: 光照射なし, B: 光照射あり。 a: $x=10$, b: $x=50$ 。 B-b に示すように $x=50$ のガラスに光照射した場合の MB 分解が顕著であった。

2. 研究の目的

酸化チタンを含まない可視光応答型光触媒の開発

上記の研究背景を踏まえ、本研究課題では新たな可視光応答型光触媒として、ナノサイ

ズのヘマタイト相を分散したケイ酸塩ガラスの開発を行う。本課題申請期間において

- 1) ヘマタイト相分散型ケイ酸塩ガラスの構造解析と光触媒機能の相関解明
- 2) ヘマタイトナノ粒子合成法の確立
- 3) ナノヘマタイト相分散型ケイ酸塩ガラスの開発と光触媒機能の相関解明

を目標とした。

3. 研究の方法

前項までの経緯を踏まえ、本研究計画の初年度は固体化学的手法によって光触媒ガラスを作成し、メスbauer分光、X線回折(XRD)、X線吸収微細構造(XANES)、小角X線散乱(SAXS)などの放射化学的手法を用いて、鉄イオンを含むケイ酸塩ガラスの構造や鉄イオンの状態と可視光応答型光触媒機能の相関を検証した。この検証実験の結果をもとに光触媒能の向上を狙い新規組成を開発した。さらにこれと併行してナノサイズの $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子の合成を試みた。光触媒機能の詳細な原因が解明され、 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子の合成法が確立されたところで、研究計画二年度目は $\alpha-Fe_2O_3$ ナノ粒子を分散したケイ酸塩ガラスの作成と光触媒効果の評価実験を行った。

4. 研究成果

4.1. メスbauer分光法を用いた鉄を含むアルミノケイ酸塩ガラスの構造解析および可視光照射による光触媒効果

前項の研究背景に示したように、鉄を含むケイ酸塩ガラスには可視光応答型光触媒効果があることが分かった。アルミン酸塩ガラスはケイ酸塩ガラスに比べ、優れた光透過性をもつことが分かっていることからケイ酸鉄ガラスにアルミニウムを加えることで、ガラス内を透過する光の量が増加することから可視光照射での光触媒効果が大きくなることが期待される。そこで本研究では、鉄を含むアルミノケイ酸ガラス $15Na_2O \cdot 15CaO \cdot (30-x)SiO_2 \cdot 40Fe_2O_3 \cdot xAl_2O_3$ (以下 $30NCS40FxA$, $x = 0 \sim 20$ mass %) を作製し、その構造解析と光触媒効果の評価を行った。図2に熱処理後の $30NCS40FxA$ のメスbauerスペクトルを示す。どの組成においても Fe (T_d) に帰属される常磁性 doublet が見られ、また $x = 0$, 10 の組成では酸化鉄の一種であるヘマタイト($\alpha-Fe_2O_3$) に帰属される sextet が見られた。これに加えて、イレギュラーなヘマタイトの存在も確認された。 $30NCS40FxA$ の粉碎試料 40 mg を $20 \mu mol L^{-1}$ の MB 水溶液 10 mL に浸漬し、2時間可視光照射後の紫外-可視スペクトルの強度は照射前と比べ $x = 20, 0, 10$ の順に小さくなった。 $x=11$ の試料を用いた場合の MB 分解の反応速度定数 ($k = 9.26 \times 10^{-3} min^{-1}$) が最大となった。以上の結果から $\alpha-Fe_2O_3$ とその類似化合物を含む **アルミノケイ酸塩ガラスの熱処理試料は、ケイ酸鉄ガラスより可視光照射での光触媒効果が大きくなる**ことが明

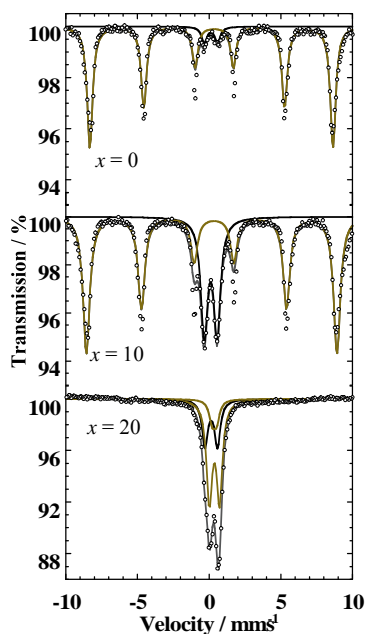


図2 熱処理した30NCS40FxAのメスbauerスペクトル。

らかになった。同様の可視光応答型光触媒効果はゾルゲル法で作成した鉄含有アルミノシリケートガラス $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{SiO}_2$ (以下 xFAS, $x = \sim 20\text{mass}\%$) の熱処理試料においても確認された。

4.2. ヘマタイトナノ粒子を含んだケイ酸塩ガラスの局所構造と光触媒機能

研究計画二年度目は、表面積増加に伴う光触媒効果の向上を期待して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs) を合成し、その局所構造解析を行った。またこれを、ゾルゲル法を用いてケイ酸塩ガラス前駆体(ゾル)に分散させることにより $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分散ケイ酸塩ガラスを作製し、それらの光触媒機能の評価を行った。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs の合成は Sorum らの手法(J. Am. Chem. Soc., 50, 1263-1267(1928).)に基づいて行った。出発物質を(a) FeCl_3 、(b) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および(c) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いた。(a)-(c)それぞれについて、1 M に調製した Fe^{3+} 溶液を準備し、これを加熱した純水に攪拌しながら1滴ずつ滴下した。この溶液を4時間加熱還流した後、室温まで放冷した。溶液を遠心分離し、得られた沈殿物を 60°C で乾燥した (Samples (a) ~ (c))。また Takahashi らによる手法 (Hyperfine Interactions, 226(1-3), 743-754(2014)) を用いて、ケイ酸塩ガラス前駆体ゾルを作製した。Sample (c) をこのゾルに加えて攪拌し、再び 60°C で乾燥させた。更に $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ で3時間熱処理し、Sample (c) を分散させたケイ酸塩ガラスを得た。光触媒機能の評価実験ではこれを粉末状にし、メチレンブルー水溶液 (MB_{aq}) に浸漬し、可視光照射を行いながら一定時間ごとに紫外可視吸光スペクトルの測定を行った。

Samples (a) ~ (c) は XRD により $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることが確認された。また、シェラー式を用

いて粒径を見積もったところ、Sample (c) が約 10 nm と最小であった。Fig. 3(c)では、Fig. 3(a), (b)以上に顕著な磁気飽和スペクトルが観測され、粒径が 10 nm 以下であることが分かる。Fig. 3(c)では緩和スペクトルが顕著に観測されることから、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs の粒径サイズが 10 nm 程度であることが分かった。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs のサイズは熱処理により最大 20 nm 程度までしか成長しないことから、このサイズの試料を用いて光触媒の評価を行ったところ、アルミノケイ酸塩ガラスと同程度の反応速度定数下での MB 濃度の低下が観測された。今回作成した試料はアルミニウムを含んでいないことから、アルミノシリケートをマトリクスとするガラス中に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs を分散できればさらなる光触媒効果の向上が期待される。

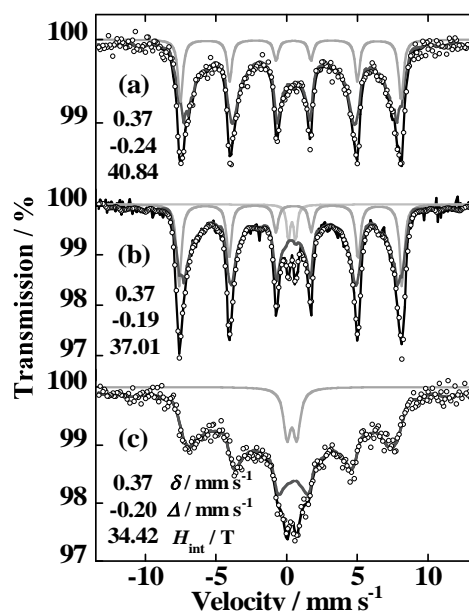


図3 (a) FeCl_3 , (b) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ より作成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs のメスbauerスペクトル

上記の一連の研究成果より、ユビキタスな元素でも高い可視光応答型光触媒効果を有する材料の作成が可能であることが実証された。

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7件)

1. M.Y. Hassaan, H.A. Saudi, H. Saad, A.G. Mostafa, M.A. Ahmed, Y. Iida, S. Kubuki, T. Nishida, Structural study of Glass and Glass Ceramics Prepared from Egyptian Basalt, 査読有 Silicon, 7(No.4). 383-391(2015).
2. Y. Iida, K. Akiyama, B. Kobzi, K. Sinkó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Krehula, M. Ristić, T. Nishida and S. Kubuki, Structural Analysis and Visible

- Light-Activated Photocatalytic Activity of Iron-Containing Soda lime Aluminosilicate glass, 査読有, *J. Alloys and Compounds*, 645, 1-6 (2015)
3. S. Krehula, M. Ristić, S. Kubuki, Y. Iida, M. Perović, M. Fabián and S. Musić, Synthesis and Microstructural Properties of Mixed Iron-Gallium Oxides, 査読有, *J. Alloys and Compounds*, 634, 130-141 (2015).
 4. S. Krehula, M. Ristić, S. Kubuki, Y. Iida, M. Fabián and S. Musić, The formation and micro structural properties of uniform α -GaOOH particles and their calcination products, 査読有, *J. Alloys and Compounds*, 620, 217-227 (2015).
 5. Y. Takahashi, S. Kubuki, K. Akiyama, K. Sinko, Z. Homonnay, E. Kuzmann, and T. Nishida, Photocatalytic Effect and Mossbauer Study of Iron Titanium Silicate Glass Prepared by Sol-Gel Method, 査読有, *Hyperfine Interactions*, 232(No.1-3), 51-58 (2015).
 6. S. Kubuki, Y. Watanabe, K. Akiyama, M. Ristić, S. Krehula, Z. Homonnay, E. Kuzmann, and T. Nishida, Mössbauer Study of Metallic Iron and Iron Oxide Nanoparticles Having Environmental Purifying Ability, 査読有, *American Institute of Physics Conference Proceeding Series*, 1622, 134-141 (2014).
 7. S. Kubuki, J. Iwanuma, Y. Takahashi, K. Akiyama, Z. Homonnay, K. Sinkó, E. Kuzmann and T. Nishida, Visible Light Activated Catalytic Effect of Iron Containing Soda-lime Silicate Glass Characterized by ^{57}Fe -Mössbauer Spectroscopy, 査読有, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 301(1), 1-7 (2014).
- [学会発表](計 18 件)
1. 砂川晃佑・久富木志郎・秋山和彦・西田哲明, 鉄を含むリン酸塩ガラスのゾルゲル法による合成と磁氣的性質の評価. 第 17 回メスバウアー分光研究会. 首都大学東京南大沢キャンパス(東京都八王子市)(Mar. 17-18 2016).
 2. コブジバラジ・久富木志郎・秋山和彦・西田哲明, スズを含むケイ酸塩ガラスのゾルゲル法による合成と可視光応答型光触媒能の評価. 第 17 回メスバウアー分光研究会. 首都大学東京南大沢キャンパス(東京都八王子市)(Mar. 17-18, 2016).
 3. 久富木志郎, メスバウアー分光法を用いた機能性ガラスセラミックスのキャラクタリゼーション～導電性ガラスから酸化鉄ナノ材料まで～. 日本セラミックス協会 表面分析技術研究会 (Feb.19, 2016)
 4. K. Sunakawa, K. Akiyama, S. Kubuki, Structural analysis of iron phosphate glass prepared by sol-gel method. - *The Global Human Resource Program Bridging across Physics and Chemistry-*, Hachi-Oji, Tokyo (Jan. 29, Japan) (2016).
 5. Y. Iida, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann, K. Balázs, K. Sinkó, T. Nishida, The relationship between structural and visible light activated photocatalytic ability of iron containing alumino-silicate glass. *CU-TMU Joint Symposium for Materials Science and Catalysis 2016*, Hachi-Oji, Tokyo (Japan) (Jan. 28, 2016).
 6. Y. Watanabe, S. Kubuki, K. Akiyama, M. Ristić, S. Krehula, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, The appropriate ratio of metallic iron and maghemite nanoparticles for environmental purification. *CU-TMU Joint Symposium for Materials Science and Catalysis 2016*, Hachi-Oji, Tokyo (Japan) (Jan. 28, 2016).
 7. B. Kobzi, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann, K. Balázs, K. Sinkó, T. Nishida, S. Kubuki, Preparation and structural analysis of $\text{SnO}_x\text{-SiO}_2$ visible light activated photocatalytic glasses synthesized by sol-gel method. *CU-TMU Joint Symposium for Materials Science and Catalysis 2016*, Hachi-Oji, Tokyo (Japan) (Jan. 28, 2016).
 8. Y. Iida, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann, K. Balázs, K. Sinkó and T. Nishida, Relationship between structural and visible light activated photocatalytic ability of iron containing alumino-silicate glass. *The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015*, Honolulu (USA) (Dec. 15-20, 2015).
 9. Y. Watanabe, S. Kubuki, K. Akiyama, M. Ristić, S. Krehula, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, The appropriate ratio of metallic iron and maghemite nanoparticles for environmental purification. *The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015*, Honolulu (USA) (Dec. 15-20, 2015).

10. S. Kubuki, ⁵⁷Fe-Mössbauer Study of 'Old' and 'New' Ceramics ~ from Hagi Porcelain to Photocatalytic Aluminosilicate ~, *The 32nd International Japan-Korea Seminar on Ceramics*, Nagaoka (Japan) (Nov. 17-18, 2015) (招待講演).
11. 久富木志郎, メスパウアー分光法を用いた機能性ガラスセラミックスのキャラクタリゼーション ~ 導電性ガラスから光触媒ガラスまで ~. 九州大学先端物質化学研究所セミナー (福岡県春日市) (Nov.4-5, 2015).
12. 飯田悠介・久富木志郎, 光触媒ガラスのメスパウアースペクトル. 短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 II. 京都大学原子炉実験所 (大阪府泉南郡) (Nov. 4-5, 2015).
13. 渡部友佳・久富木志郎, 鉄・酸化鉄ナノ粒子の合成と有機物分解性能についての研究. 短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 II. 京都大学原子炉実験所 (大阪府泉南郡) (Nov. 4-5, 2015).
15. Y. Takeuchi, S. Kubuki, K. Akiyama, K. Sinkó, K. Balázs, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M. Ristić, S. Krehula and T. Nishida, Local Structure and Photocatalytic Activity of Hematite Nanoparticles Investigated by ⁵⁷Fe-Mössbauer Spectroscopy. *The 33rd International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2015)*, Hamburg (Germany) (Sep. 13-18, 2015).
16. S. Krehula, M. Ristic, S. Kubuki and S. Music, Preparation and Properties of Indium- Doped Goethite. *The 33rd International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2015)*, Hamburg (Sep. Germany) (Sep. 13-18, 2015).
17. Y. Iida, K. Akiyama, B. Kobzi, K. Sinkó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, T. Nishida and S. Kubuki, The Relationship Between the Structure and Visible Light Activated Photocatalytic Ability of Iron Containing Aluminosilicate Glass Prepared by Sol-Gel Method. *Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2015)*, Zadar (Croatia) (June 6-10, 2015) (招待講演).
18. S. Krehula, M. Ristić, S. Kubuki, Y. Iida, M. Fabian and S. Musić, Synthesis and Microstructural Properties of Mixed Iron-Gallium Oxides. *Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2015)*, Zadar

(Croatia) (June 6-10, 2015).

18. Y. Watanabe, S. Kubuki, K. Akiyama, M. Ristić, S. Krehula, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, Improving the Performance of Metallic-Iron-Maghemite Nanoparticle System for Treating Polluted Water. *Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2015)*, Zadar (Croatia) (June 6-10, 2015).

(図書) (計 2 件)

1. Y. Takahashi, S. Kubuki and T. Nishida, Visible light activated photocatalytic effect of iron containing silicate glass - A Review (Ch. 4) in ACS Books: Green Catalysts for Energy Transformation and Emission Control, eds. V. K. Sharma, S-M. Chang, R-A. Doong and Ch-H. Wu, Oxford University Press (Oxford, U.K.), 査読有, 210(pp. 71-84) (2014).
2. Y. Watanabe, S. Kubuki and T. Nishida, Degradation of Trichloroethylene and methylene blue by a mixture of Fe⁰ and γ-Fe₂O₃ - A Review (Ch.11) in ACS Books: Green Catalysts for Energy Transformation and Emission Control, eds. V. K. Sharma, S-M. Chang, R-A. Doong and Ch-H. Wu, Oxford University Press (Oxford, U.K.), 査読有, 210 (pp.179-191) (2014).

(産業財産権)

出願状況 (計 1 件)

名称: 可視光応答型光触媒部材、及びその製法
 発明者: 久富木志郎・飯田悠介・小出誠
 権利者: 同上
 種類: 特許
 番号: 特願 2015-85526
 出願年月日: 2015 年 4 月 20 日
 国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者 久富木志郎 (KUBUKI, Shiro)
 首都大学東京・大学院理工学研究科・
 准教授
 研究者番号: 90321489

(2) 研究分担者 なし