

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04498

研究課題名(和文) オキシ水酸化鉄の光自己還元により発現する新規機能の開拓と機構解明

研究課題名(英文) Development of novel functions generated by photo-self-reduction of iron oxyhydroxide, and elucidation of the mechanism

研究代表者

勝又 健一 (Katsumata, Ken-ichi)

東京理科大学・基礎工学部材料工学科・准教授

研究者番号：70550242

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：合成したオキシ水酸化鉄は市販の試薬と比較して、高い水素生成能を示した。水溶液のpHが低いと高い水素生成活性を示した。また、水素の生成に伴い酸素量が減少していることが分かり、無酸素条件下では水素生成能が低下する傾向がみられた。オキシ水酸化鉄が光自己還元により、低価数の鉄イオンが生成し、それが水素生成に寄与していると考えられた。他のオキシ水酸化物について調査したところ、オキシ水酸化ニッケルやオキシ水酸化アルミニウムでも水素が生成することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、伝導帯位置がプロトンの還元電位よりも低いため、水素生成が不可能であると考えられてきたオキシ水酸化鉄に対して、光エネルギーにより最表面を自己還元させ水素の生成を目指すという新しい光機能の開拓とその機構解明といった点が学術的に特色のある研究である。特にオキシ水酸化鉄はクラーク数の高いユビキタス元素で構成されているだけでなく身の回りにありふれた鉄錆であり、元素戦略という点からも学術的に大変意義がある。また、本実験系の特徴は無酸素条件下では起こらない反応であり、その利点は水素生成濃度が爆発限界(4%)を超えたとしても無酸素条件のため安全に扱えることができる。

研究成果の概要(英文)：The synthesized iron oxyhydroxide has showed a high hydrogen generating ability as compared with the commercially available reagent. When the pH of the aqueous solution was low, it showed high hydrogen-producing activity. In addition, it was found that the amount of oxygen decreased with the generation of hydrogen, and there was a tendency for the hydrogen generation capacity to decrease under anoxic conditions. It was considered that iron oxyhydroxide produced a low valence iron ion by photo-self-reduction, which contributed to hydrogen production. Examination of other oxyhydroxides revealed that hydrogen is also produced in nickel oxyhydroxide and aluminum oxyhydroxide.

研究分野：無機工業材料

キーワード：オキシ水酸化鉄 光触媒 光フェントン反応 光自己還元 水素生成 酸素消費

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

オキシ水酸化鉄 (FeOOH) は 4 つの多形 (α , β , γ , δ - FeOOH) をもっており、バンドギャップがおよそ 2.2-2.5 eV で可視光を吸収できることから、昔から光機能に関する研究が行われてきた。さらに近年、光照射と低い印加電圧の組み合わせで水から酸素を生成といった光触媒としての研究が報告され注目を集めている。

申請者は、平成 25 年度から 3 年間、科研費 (若手研究 A: 25708037) の助成を受け、層状複水酸化物を用いた二酸化炭素の光還元に関する研究を遂行していた。この研究の中で、 Fe^{2+} および Fe^{3+} を金属源として用いた試料に光照射した時、メタノール水溶液中から水素が生成した結果からヒントを得て、 δ - FeOOH を作製し試したところ、常圧・常温・空気雰囲気・印加電圧無しの条件下において光照射によりメタノール水溶液中から水素が生成することを見出した。 δ - FeOOH の伝導帯はプロトン (H^+) の還元電位よりも低いいため印加電圧無しで水素を生成することは不可能であり、これまでの研究報告からは説明ができない。

2. 研究の目的

本研究では、コピキタス元素であり、無毒かつ環境への親和性が高い鉄を原料とした FeOOH の新しい光機能性に着目し、その機構を解明することで、環境浄化とエネルギー生成を兼ね備えた材料開発の研究の基盤を確立することが目的である。

3. 研究の方法

(1) オキシ水酸化鉄の合成と水素生成能評価

オキシ水酸化鉄 (FeOOH) は結晶系の違いにより 4 つの多形 (α , β , γ , δ) が存在する。これらの異なる結晶構造の FeOOH は溶液に存在するイオンや温度、反応速度などにより、どの結晶相が得ることができるか決まるため、溶液プロセスを用いて各条件を制御し、各結晶相について共沈法と水熱法を用いて合成した。水素生成能は、純水 36 ml とメタノール 4 ml、サンプル 50 mg を 100 ml 容器に入れ密閉し水銀キセノンランプで光照射を行い、ガスクロマトグラフィーで水素生成量を測定した。また、光照射によって FeOOH の最表面で自己還元反応が起き、表面に形成された還元物質が水溶液中のプロトンを還元することで水素が生成していると考えているため、溶液中で起こる反応を理解するために FeOOH を電極として光電気化学測定を行った。

- FeOOH の合成

水 100 ml を 500 ml ビーカーに入れ、マグネティックスターにより攪拌させながら 3.0 g の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を入れ溶解させた。その後、アンモニア水を滴下し pH を 6.3~6.7 に調整して緑色の粒子を沈殿させた。ビーカーを乾燥機に入れ 80°C、4 時間加熱した後に自然冷却した。得られた沈殿物を水で十分洗浄し、60°C の乾燥機の中で 24 時間乾燥させた。

- FeOOH の合成

テフロン容器に水 40 ml 入れ、マグネティックスターにより攪拌させながら PEG(10000) を 1.0 g、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 0.6 g 入れ溶解させた。その後、ステンレス製オートクレイブで密閉し、水熱処理 80°C、12 時間を行った。得られた沈殿物を遠心分離で分けた後に水で洗浄する作業を 3 回繰り返し、沈殿物を 60°C の乾燥機に入れ 24 時間乾燥させた。

- FeOOH の合成

100 ml の水に EDTA を 0.731 g と $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 0.497 g 入れ攪拌した。その後、水酸化ナトリウム (0.05 M) を滴下することで pH を 7 に調整した後に、乾燥機に入れ 60°C で 24 時間加熱した。その後、得られた物質を水で洗浄し 60°C の乾燥機に 24 時間入れた。

- FeOOH の合成

100 ml の水にマグネティックスターにより攪拌させながら $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.78 g を溶解させ、2 M の水酸化ナトリウム溶液 100 ml を滴下することで緑色の沈殿物がえられ、その後、過酸化水素 2.5 ml を瞬時に入れることで赤茶色の沈殿物が得られた。沈殿物を遠心分離で分離し水で洗浄する操作を 3 回繰り返し後に 60°C の乾燥機に入れ 24 時間乾燥させた。

(2) 水素生成メカニズムの解明

本研究では反応を理解する (メカニズムを明らかにする) ために、同位体試薬 (D^{16}O_2 、 H_2^{18}O 、メタノール- d_4) またはガス ($^{18}\text{O}_2$) を用いた実験は必要であり、さらに光反応セルから生成したガスを評価するガスクロマトグラフィー (GC-TCD) および質量分析ガスクロマトグラフィー (GC-MS) までの経路を連続的に繋ぎ、正確に定量した。また、水素生成活性について、光反応セル内の雰囲気を変化し、影響する因子について調査した。

(3) 模擬有機系廃液を用いた水素生成能の評価

これまでの実験から得られた最適条件下において模擬有機系廃液からの水素生成について評価した。メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、シュウ酸などを模擬有機系廃液と

して検討し、作製した α -FeOOH を用いて水素生成能を調査した。

4. 研究成果

(1) オキシ水酸化鉄の合成と水素生成能評価

XRD 測定の結果より、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 δ -FeOOH 相は単相で合成できたことが確認された。一方、 δ -FeOOH では、不純物のみのピークがみられた。不安定相である δ -FeOOH の合成において、その表面にイオンを吸着させ安定化させる必要がある。しかし、今回の合成に用いた EDTA がキレート剤として機能せず、より高い濃度で EDTA を溶解させる必要があると考えられる。単相で得られた α -FeOOH、 β -FeOOH において、 β -FeOOH の回折パターンは明瞭なピークがみられず、結晶性が低いものであった。ギブズエネルギーの観点から β -FeOOH と δ -FeOOH は不安定であり、ナノスケールでの合成が必要になり大きな結晶子を作ることは難しい。より純度の高い α -FeOOH を同じ実験方法で得るためには、水酸化ナトリウムを入れたあとの過酸化水素を入れるタイミングと滴下するスピードが重要だと考えられる。過酸化水素を瞬時に入れることは不安定相である δ -FeOOH を合成するには必要だが、同時に高い結晶性で得ることが難しくなる原因だと考えられる。図 1 に電子顕微鏡による形態観察を行った結果を示す。 α -FeOOH に関しては一部ロッド状のものがみられた。 β -FeOOH は典型的な二次粒子の集合体であり、均一な粒子を得ることが出来なかった。 δ -FeOOH はトンネル構造を有す結晶であり、b 軸に成長するロッド状とされている。このことから δ -FeOOH はナノレベルのロッド状物質が凝集している可能性が高いと考えられる。 δ -FeOOH の形態は 100 nm オーダーの小さいプレートが集まっている様子が確認された。XRD の結果から、結晶化が進んでいないと予想されたが、プレートという規則的な形状を有しているため結晶として存在していると考えられる。

サイクリックボルタンメトリーの結果を図 2 に示す。水に対する過電圧が高いグラシカーボンを作用電極に用いているため、電極上にサンプルをのせない場合において、ほとんど流れていないことが分かる (Back ground)。一方、すべての試料において -0.2 V より低い電位になると還元電流が流れ始めていた。溶存酸素の還元によるファラデー電流に起因する。この酸素還元電流の大きさは順に α -FeOOH > β -FeOOH > δ -FeOOH であった。 δ -FeOOH に関して、 -0.8 V で還元ピークと -0.4 V で酸化ピークが観測された。これは鉄の 3 価と 2 価レドックス反応由来のピークだと考えられる。 -1.0 V より電位が低くなることでプロトンの還元電位が見られた。 β -FeOOH に関して鉄のレドックス反応が見られるが、酸素の還元領域が広いと鉄の還元ピークが判別しづらい。 -1.1 V 付近に還元ピークが存在するが、どの化学種が反応しているか厳密に分からなかった。 β -FeOOH では同様に鉄のレドックス反応と水の還元反応が見られた。しかし、酸化電流、還元電流ともに流れる電流量が少なかった。この原因として結晶性が他と比べて低いことが考えられる。一般的に結晶性が低い物質は粒界や格子欠陥などが多いと電気の移動度が低下することが知られ、電極の抵抗が高くなり電流量が減ったと推察される。

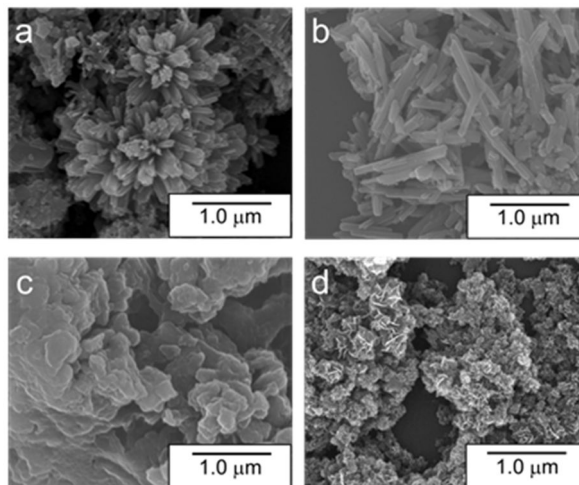


図 1 試料の SEM 写真 (a) 合成した α -FeOOH (b) 市販品の α -FeOOH (c) 合成した β -FeOOH (d) 合成した δ -FeOOH

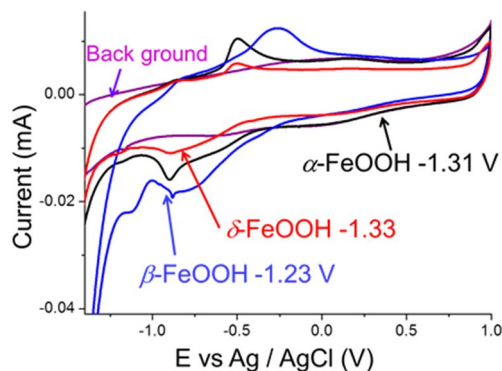


図 2 試料の電流 電位曲線

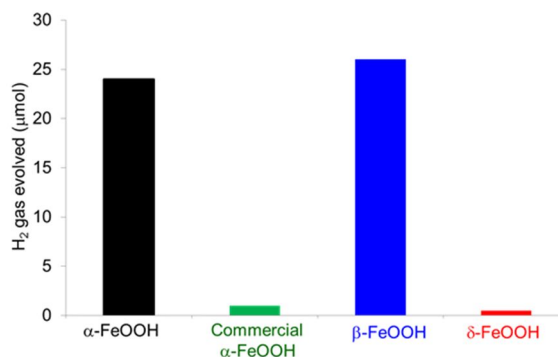


図 3 光照射 24 時間後の水素発生量

メタノールを犠牲剤とし、プロトン還元能を調べた結果を図3に示す。全結晶系に関して水素生成製性能が認められ、合成した α -FeOOH において高い水素生成能を示したが、市販の α -FeOOH と β -FeOOH は低い活性であった。これらのプロトン還元能はサイクリックボルタモグラムの結果とよく一致する。 α -FeOOH、 β -FeOOH、市販 α -FeOOH、 β -FeOOH の順にプロトン還元開始電位が高電位側であり、還元電流は大きかった。開始電位と電流量はプロトン還元の起こりやすさを示す値であり活性化エネルギーと大きく関係する。これまで報告されている FeOOH のバンド構造では伝導帯位置が低いためプロトンは還元できない。しかし、メタノールを犠牲剤として用いることでプロトンを還元し、水素を発生させることができる結果になった。これは FeOOH 自身の光還元が要因だと仮定すると、光照射前のフェルミ準位はプロトン還元電位より低いが、光照射することで光励起した電子が FeOOH を還元させ結晶内に Fe^{2+} が生じる。ホールはメタノールの酸化のために消費される。このように FeOOH の結晶内の自己還元によりフェルミ準位が高くなり、最終的にプロトンを還元することが出来る準位に到達することで結晶内の Fe^{2+} がプロトンを還元し水素発生させることができたと推察された。

(2) 水素生成メカニズムの解明

水素生成量と pH の関係を図4に示す。pH が中性付近ではほとんど水素が発生しないが pH3 より酸性条件下では水素生成量が増加することが分かった。

生成した水素がメタノール由来であるか、または水のプロトン由来であるかを調べるために同位体実験を行った。pH7 の条件下において、ガスクロマトグラフ質量分析の結果から、水素、水、メタノール、ギ酸、エタノールの順にカラムから出てくることが分かった。質量数(m/z)が2のガスクロマトグラフ結果から、重水素とメタノールの場合において水素、水、メタノール由来のピークが観測された。一方、純水と D4-メタノールでは水とメタノール由来のピークが観測されたが水素由来のピークが観測されなかった。この結果から、メタノール水溶液を用いた場合、水素はメタノールから優先的に発生することが推察される。次に、pH2 の条件下において、純水と D4-メタノールの溶液から水素が発生していることがわかり、pH を低くすることで水中のプロトンを還元できることが確認された。また、質量数3では、ピークが何も確認されないことからメタノールから水素が発生する場合の反応と水から水素が発生する場合の反応は独立していることが分かった。さらに、メタノールの OH の解離により溶液中の H^+ の交換がほとんど起こっていないという結果になった。質量数4では、酸性条件下においてメタノールからの水素発生を促進させる効果があることがわかった。

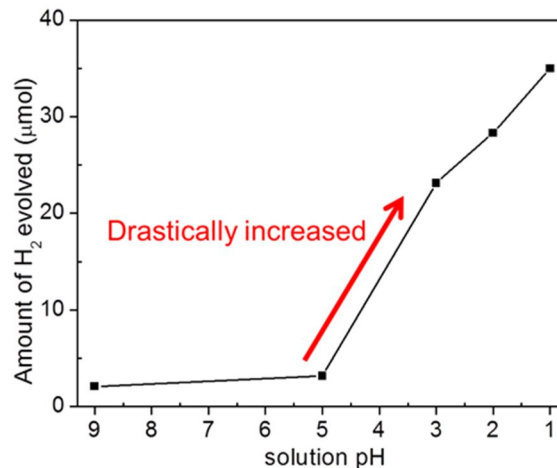


図4 pH と水素発生量の関係

(3) 模擬有機系廃液を用いた水素生成能の評価

第一級アルコールを用いた場合の水素生成能を図5に示す。光照射90時間行った場合、プロパノール>メタノール>エタノール>ヘキサノールと順に水素発生量が多いことが分かった。これらの結果は第一級アルコールからは水素を発生させることができる可能性を示唆するものである。また、水素生成速度に関しては時間とともに小さくなり、種類によって異なっていた。アルコールが酸化されることで溶液条件が変化したことが原因の一つだと考えられる。また、反応容器内の酸素量の変化が考えられる。

FeOOH を用いてメタノールから水素を発生させるためには酸素が不可欠であり、これがメタノールだけに限らず別のアルコールでも酸素が必要であると考えた場合、反応容器の酸素量が低下した時に水素生成速度が低下するはずである。反応容器内の酸素量と時間変化を図6に示す。ヘキサノールは最も酸素消費速度が高く40時間の光照射で容器内には無酸素状態に近くなっていることがわかり、その他のメタノール、エタノール、プロパノールの酸素消費速度に大きな差がないことが分かった。そのためヘキサノールの水素生成速度が照射時間に対して遅くなる原因として、容器内の酸素量と大きく関わっていると考えられる。酸

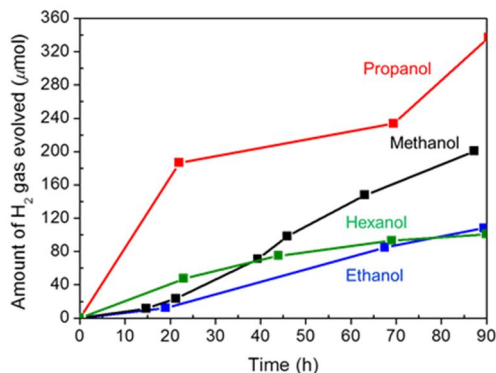


図5 アルコールの種類と水素発生量の関係

素が電子を消費し水を生成すると考えた場合、酸素消費は電子が浪費することを意味し水素生成効率は低下すると考えられる。そこで電子が効率的にプロトン還元を使用されているかを調べるために酸素消費量と水素生成量の比(H_2/O_2)を調査した。その結果、プロパノールが最も水素を選択的に発生できることが示された。一方、ヘキサノールは最も選択率が悪いという結果となった。この原因として、ヘキサノールは水に難溶であることが挙げられる。反応溶液内は上部にヘキサノール、下部に水とヘキサノール水溶液が分離していた。上部に存在するヘキサノールは気相中の酸素と反応する可能性が高くなり酸素消費が大きくなったと推察される。もう一つの原因として、炭素鎖の長さが挙げられ、アルコールの酸化過程で発生するプロトンをどれだけ水素に還元できるかが重要だとしている。ヘキサノールは今回使用したアルコールの中で最も側鎖が長く、ヘキサノール1分子に対してC-OHが少ない。そのため光触媒反応で側鎖部位のC-Hを切断し酸化する確率が高くなったと考えられる。

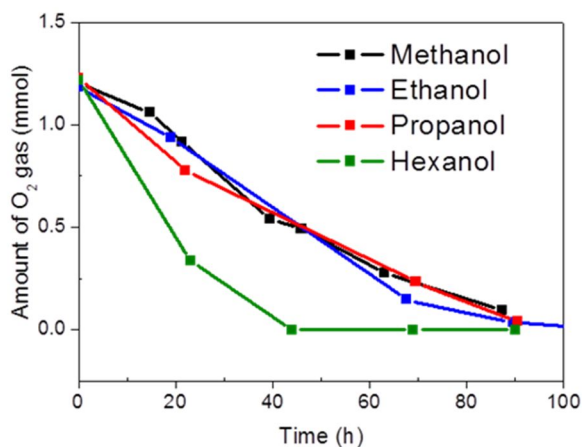


図6 アルコールの種類と酸素消費量の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tetsuya Yamada, Norihiro Suzuki, Kazuya Nakata, Chiaki Terashima, Nobuhiro Matsushita, Kiyoshi Okada, Akira Fujishima, Ken-ichi Katsumata	4. 巻 26
2. 論文標題 Hydrogen Production System by Light-Induced α -FeOOH Coupled with Photoreduction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 2380-2385
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.201903642	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 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 勝又健一
2. 発表標題 特異ナノ構造の合成と光触媒への応用展開
3. 学会等名 第12回新機能無機物質探索研究センターシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ken-ichi Katsumata
2. 発表標題 Hydrogen production of FeOOH with photo-self-reduction
3. 学会等名 IUMRS International Conference in Asia 2017（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ken-ichi Katsumata
2. 発表標題 Synthesis of FeOOH by Solution Process and Their Photo-functional Property
3. 学会等名 International Union of Materials Research Society-International Conference of Advanced Materials (IUMRS-ICAM) 2017（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 洪正洙、白井孝、勝又健一
2. 発表標題 溶液プロセスで合成した鉄錆の光機能性評価
3. 学会等名 第56回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 J. Hong, K. Katsumata, K. Nakata, C. Terashima, A. Fujishima
2. 発表標題 Synthesis and Photo-Functional Properties of Iron Oxyhydroxides (, , -FeOOH)
3. 学会等名 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 J. Hong, K. Katsumata, K. Nakata, C. Terashima, A. Fujishima
2. 発表標題 Synthesis of -FeOOH with Needle Structure
3. 学会等名 The 22nd China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'22) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 勝又健一
2. 発表標題 光触媒を利用した環境・エネルギー材料の開発
3. 学会等名 第7回エネルギー変換の材料科学研究会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Yoon, K. Katsumata, K. Kim, J. Hong
2. 発表標題 Synthesis of γ -FeOOH and its Photo-Functional Property
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Lee, K. Katsumata, K. Kim, J. Hong
2. 発表標題 Synthesis of γ -FeOOH by Solution Process for Hydrogen Production
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 J. Hong, K. Kim, K. Katsumata
2. 発表標題 Photo-functional Properties of Iron Oxyhydroxide
3. 学会等名 The 5th International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京理科大学 光触媒国際研究センター http://www.rs.tus.ac.jp/pirc/ 東京理科大学 光触媒研究推進拠点 http://www.pirc.tus.ac.jp/ 東京理科大学 スペース・コロニー研究センター https://www.tus.ac.jp/rcsc/</p>

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
研究協力者	山田 哲也 (Yamada Tetsuya)		
研究協力者	洪 正洙 (Hong Jeongsoo)		
研究協力者	松下 伸広 (Matsushita Nobuhiro)		
研究協力者	寺島 千晶 (Terashima Chiaki)		
研究協力者	中田 一弥 (Nakata Kazuya)		
研究協力者	鈴木 孝宗 (Suzuki Norihiro)		