研究成果報告書 科学研究費助成事業

ふわ ニ ケ ∩ □ 7 018 -



マれールキックノーク現在
機関番号: 57103
研究種目:基盤研究(C)(一般)
研究期間: 2016~2018
課題番号: 16K06782
研究課題名(和文)特異的表面構造を有する鉄系複合酸化物をベースにしたLED光殺菌システムの開発
研究課題名(英文)Development of photocatalysts based on alkaline earth metal ferrites with specific surface structure for sterilizing Escherichia coli.
研究代表者
小畑 賢次(Obata, Kenji)
北九州工業高等専門学校・生産デザイン工学科・准教授
研究者番号:70370046

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3.600.000円

研究成果の概要(和文):本研究の目的は、アルカリ土類フェライト:AFe204(A=Mg,Ca)をベースにした大腸菌の光殺菌を指向した新規な光触媒の開発である。我々は、CaFe204に対してSiやZrを添加すると表面が多孔質化し、その一方で、ランタノイドを添加するとMaFe204の結晶子成長が著しく抑制されることを見出した。殺菌評価の初期段階では、イソプロパノールの酸化分解から光触媒活性を調べた。3次元ネットワーク構造を有するCaFe204とW03ナノ粒子から成るp/n接合光触媒が、可視光照射下でイソプロパノールを効果的に分解した。更に、蛍光顕微鏡分析により、W03における大腸菌群の殺菌プロセスを効果的に可視化できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義 AFe204は、電気化学デバイス,ガス吸着剤,酸化触媒や光触媒等の分野で広く研究されているが、試料調製に おいて細孔径や表面形態制御に成功していない。また、空間場まで設計して構築された光殺菌システムに関する 報告例も見当たらない。この高効率光殺菌システムでは、従来法の酸化チタンでは不可能であったLED灯での作 動の可能性を大きく前進させるものであり、病院や養護施設での環境の向上が大いに期待できる。さらに本研究 の知見は、触媒化学,電気化学,環境科学分野などでの機能性材料開発においても重要であり、材料科学の発展 に大いに貢献するものである。

研究成果の概要(英文):This research aims to develop novel photocatalysts based on alkaline earth metal ferrites (AFe204, A = Ca or Mg) for sterilizing Escherichia coli. We determined that Si or Zr-containing CaFe204 particles had a porous structure, whereas the crystallite growth of MgFe204 powder was remarkably suppressed by adding lanthanoid atoms (Ln = La, Nd, Sm, Gd, and Dy). In the initial stage of evaluating the sterilization, we examined the photocatalytic activity for the decomposition of isopropanol. The p-n junction-type photocatalyst based on Zr-containing CaFe204 with a three-dimensional network structure and W03 nanoparticles could effectively decompose isopropanol under visible-light irradiation. Furthermore, we prepared WO3, a visible-light-responsive photocatalyst, and constructed a model using fluorescence microscopy to visualize the bactericidal effect of the photocatalyst against Escherichia coli.

研究分野: 無機材料化学

キーワード: 光触媒 光殺菌 鉄系複合酸化物 無機微粒子の合成 可視光応答 CaFe204 MgFe204 W03

1. 研究開始当初の背景

免疫力が低下した患者の多い病院では、院内感染防止の観点から、病原体の殺菌が重要な課題 である。主な病原体として、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)のような薬剤耐性菌が挙 げられる。この問題に対して、アナターゼ構造を持つ酸化チタンによる光殺菌効果が注目されて いる【1】。光殺菌効果には、酸化チタン表面の活性酸素が関与していると考えられる【2】。しか しながら、酸化チタンはバンドギャップが大きいため、紫外線照射下でしか機能しない。最近、 フェライト系複合酸化物(CdFe2O4, CuFe2O4, ZnFe2O4, Cao.5Zno.5Fe2O4)及びNio.5Zno.5Fe2O4)が、細 菌(レジオネラ,黄色ブドウ球菌,緑膿菌,枯草菌および大腸菌)に対して除菌効果を持つこと が報告されている【3】。その主な効果は、(1)電磁気的影響による殺菌,(2)細菌吸着による除菌, (3)細菌の代謝障害による除菌であると考えられている。これらのフェライト系複合酸化物は、 酸化チタンと比較して小さいバンドギャップを持つため、可視光線照射下で機能する。また、資 源的にも豊富な元素群で構成される。このため、コストパフォーマンスの高い新規除菌材料とし て注目されるが、フェライト粒子の表面や界面構造制御が不十分であるため実用化には至って いない。

2. 研究の目的

従来、フェライト系複合酸化物は固相反応法で主に合成されてきたため、生成するフェライト 粒子は緻密で無孔性な表面を持つ。このため、フェライト粒子表面と細菌が接触する比表面積が 小さく、効率的な光殺菌が困難という課題があった。

筆者らは、これまでの検討から、アルカリ土類フェライト(AFe₂O₄: A = Mg, Ca など)に4
価の異種原子(Ti, Zr, Si 等)を添加すると、AFe₂O₄の結晶性, 微細構造(粒子径, 形, 多孔性)
が顕著に変化することを見出している【4,5】。

本研究では、異種元素添加という単純な手法で、比表面積の大きな微細構造をフェライト粒子 表面に構築し、フェライト粒子の光殺菌効果を最大限に引き出すことを目的とする。そのため、 多孔質なフェライト粒子を創製するとともに、p型とn型のフェライト粒子をヘテロ接合して光 生成したキャリアを高効率で分離することで、粒子表面に吸着した細菌の殺菌率を高める。

3.研究の方法

3. 1 異種元素添加によるアルカリ土類フェライトの微細構造変化メカニズムの解明

AFe₂O₄は、リンゴ酸錯体法及び錯体重合法により合成する。前駆体の熱分解により酸化物に 変換する。AFe₂O₄に添加した異種原子の存在状態や局所構造は、ラマン分光法や透過型電子顕 微鏡(TEM)により調べる。酸化物粒子の形態は、走査型電子顕微鏡(SEM)やガス吸着法に より調べる。試料調製条件と観察結果の相関性を詳細に解析することで、生成する多孔質構造 の特徴を明確にする。

3.2 異種原子添加によるアルカリ土類フェライト多孔体形成条件の最適化

AFe₂O₄について、異種原子の種類や添加量,添加方法および焼成条件を最適化することで、 生成する微細構造を精密制御する。

3.3 ナノ粒子と多孔質粒子の組合せによる微視的レベルでの複合化

p型とn型半導体をヘテロ接合することでより大きな電場勾配を発生させ、光殺菌能の向上 を図る。ナノレベルでのヘテロ接合を達成することで、光殺菌能力を向上させる。

3. 4 室内灯による大腸菌群の光殺菌システムの開発

本実験では、可視光照射(λ>420nm)による大腸菌群に対する殺菌効果を検証する。殺菌能 評価における生菌数は colony forming unit (集落形成単位, CFU) により測定する。

4. 研究成果

(平成 28 年度)

平成 28 年度は、①カルシウムフェライト(CaFe₂O₄)の微細構造制御、②n 型の WO₃ と p 型 の CaFe₂O₄を接合したヘテロ光触媒を用いて可視光照射下(λ ≥420 nm)におけるイソプロパノ ール分解活性の評価、③可視光応答型光触媒である WO₃について大腸菌群に対する CFU 測定 条件の検討について、重点的に行った。

項目①では、CaFe2O4を、ヘテロ金属多核錯体法、マイクロ波加熱法、リンゴ酸錯体法、錯体重

合法により合成した。XRD 測定から、リン ゴ酸錯体法や錯体重合法では、固相反応法 よりも低温で CaFe₂O₄ 粉体が得られること がわかった。走査型電子顕微鏡(SEM)に より、CaFe₂O₄に Si 及び Zr を添加すると表 面が多孔質化し、Ti, Hf を添加すると微細化 しているところが観察された。

項目②では、クエン酸錯体法から微細な WO3粉体が得られることを利用して、WO3

ナノ粒子/CaFe₂O₄ 多孔質体から成るヘテロ光触媒 の開発を試みた(Fig.1)。Fig.2 に示すように、本 ヘテロ光触媒では、イソプロパノール光酸化分解 活性が WO₃ ナノ粒子単独よりも 2 倍以上の高活 性を示した。

項目③では、酸化触媒である WO₃ を用いて大 腸菌 *Escherichia coli* K-12 に対する光殺菌効果の 評価系を検討した。攪拌の有無や照射量、時間を 様々に検討した結果、生菌数を CFU レベルで評価 する条件がわかった。



Fig. 1 CaFe₂O₄ 多孔体及び WO₃ ナノ粒子に 関する SEM 画像



(平成 29 年度)

平成 29 年度では、具体的に①ランタノイドを添加した MgFe₂O₄ 及び②Zr 元素を添加した CaFe₂O₄の微細構造制御、③蛍光顕微鏡観察による生菌数評価システムの開発について重点的に 研究を行った。

項目①では、MgFe₂O₄にランタノイド(Dy, Gd, Sm, Nd, La)を添加すると微粒子化し、 特にイオン半径の小さな Dy 元素を数 mol% 添加すると 600 ℃, 2 時間処理しても、結晶子 サイズは 5 nm 以下であった (Fig. 3)。

項目②では、Zr を添加した CaFe₂O₄を、Fe に対する添加量 1~10 mol%, 熱処理温度範 囲 600~900 ℃ として合成した。試料表面の 観察は SEM により行い、細孔径分布は窒素 ガス吸脱着等温測定から見積もった。その結 果、700℃ 処理した試料では、Fig. 4 に示す





ように、3~7 mol% 添加でメソ細孔が形成されることがわかった。また、5 mol% 添加した試料では、700 ℃ で 3 次元ネットワーク構造が形成され、それ以上の温度ではメソ細孔が消失するこ

とが明らかになった(Fig.5)。次に、Zr を添加した CaFe₂O₄について、電気的特 性を調べるために、半導体ガスセンサを 作製し、CO2ガス濃度変化に対する電気 抵抗変化(ガス検知性能)を評価した。 CO₂ガス感度は、空気(dry air)中にお ける抵抗値と被検ガス(air 希釈の 5000 ppm CO₂)中における抵抗値との抵抗変 化率(ΔR,%)で定義した。その結果、 Zrを1~10 mol% まで添加した CaFe₂O₄ では、5 mol% Zr 添加試料が最も優れた 特性を示した。



Fig. 4 Zr を添加した CaFe₂O₄の BJH 細孔径分布 (700°C, 12 時間)

項目③では、蛍光顕微鏡観察による簡便な菌数評価方法について検討を行ったところ、大腸菌 の殺菌状態は臭化プロピジウム (PI) による死菌体染色により評価できることを確認した (Fig.6)。



Fig.5 各温度で調製した 5 mol% Zr を添 加した CaFe₂O₄の SEM 画像(12 時間)

り(矢印)、背景には染色されてい ない細胞が見られる。)

(平成30年度)

最終年度は、①異種元素(ランタノイド = Dy, Gd, Sm, Nd, La)添加によるMgFe₂O₄の微細化 機構の解明、②異種元素を添加したMgFe2O4 微粒子の物性の評価、③WO3による大腸菌群の光 殺菌性能を重点的に評価した。

項目①では、ランタノイドを添加したMgFe2Q4のラマン分光測定を行い、添加元素、添加量、原 子間距離の変化を調べた。Fe-O間の結合距離は、イオン半径が小さいランタノイドを添加すると 拡張し、大きい元素では逆に収縮することがわかった。Laを添加したMgFe2O4の光電子分光(XPS) 測定では、La添加により酸素空孔が生成することが示唆された。粉末X線回折(XRD)測定により 、イオン半径の小さい元素添加は、MgFe2O4結晶内に大きな格子歪を引き起こすことがわかった 。この格子歪が結晶子成長を抑制し、微粒子化を促進している可能性が指摘された。さらに、La を添加したMgFe2O4の透過型電子顕微鏡(TEM)分析では、添加量5 mol%まではLaはMgFe2O4の格 子間に存在し、10 mol%以上ではMgFe2O4 表面に析出し、LaFeO3相を形成することがわかった。

項目②では、Laを添加したMgFe2O4について、電気的特性を確認するために、半導体ガスセン サを作製し、COガス濃度変化に対する電気抵抗変化を調べた。COガス感度は、空気中における 抵抗値と被検ガス(air希釈の500 ppm CO)中における抵抗値との抵抗変化率で定義した。その 結果、10 mol% Laを添加した試料が優れた特性を 示し、p型半導体と類似した挙動を示した(Fig. 7)。このことは、n型半導体であるWO3とヘテロ接 合することで、WO3で光誘起された電子やホール の再結合の抑制効果があることを示唆する。

項目③では、WO₃について、可視光照射下(λ >420nm)で大腸菌に対する殺菌能を評価したところ、殺菌効果が期待できることがわかった。



(参考文献)

- [1] T. Asahara, H. Koseki, T. Tsurumoto, K. Shiraishi, H. Shindo, K. Baba, H. Taoda, N. Terasaki, *Japanese J. Infect. Dis.*, **62**, 378-380 (2009).
- [2] L.-S. Zhang, K.-H. Wong, H.-Y. Yip, C. Hu, J. C. Yu, C. Y. Chan, P.-K. Wong, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 1392–1398 (2010).
- 【3】 佐藤寿彦, 石橋新一郎, 横山勝, 奥田舜治, 菊野理津子, J. Japan Soc. Powder and Powder *Metall.*, **50**, 130-135 (2003).
- [4] A. Doi, M. Nomura, Y. Obukuro, R. Maeda, <u>K. Obata</u>, <u>S. Matsushima</u>, K. Kobayashi, J. Ceram. Soc. Japan., 122, pp.175-178 (2014).
- [5] Y. Obukuro, <u>K. Obata</u>, R. Maeda, <u>S. Matsushima</u>, Y. Okuyama, N. Matsunaga, G. Sakai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **123**, 995-998 (2015).

5. 主な発表論文等

〔**雑誌論文〕**(計20件)

- (1) RbLaTa₂O₇ に関する第一原理バンド計算, <u>松嶋茂憲</u>、植田泰平、猪原由香、小畑賢次, 北九 州工業高等専門学校研究報告, **52**, 29-32 (2019).
- (2) マグネシウムフェライトによるガス検知, 小畑賢次、松嶋茂憲, 北九州工業高等専門学校 研究報告, 52, 53-57 (2019).
- (3) Electronic structures and optical properties of CuMgVO₄ and AgMgVO₄: A first-principles study, T. Gake, <u>S. Matsushima</u>, M. Arai, <u>K. Obata</u>, J. Ceram. Soc. Jpn, **127**, 1-6 (2019).
- (4) WO₃/CaFe₂O₄ ヘテロ系光触媒材料の調製, 小畑賢次、藤野高彰、松嶋茂憲、水野康平, 北九 州工業高等専門学校研究報告, 51, 77-80 (2018).
- (5) カルシウムフェライトの CO₂ ガス検知特性における異種元素の添加効果, 小畑賢次、水田 圭介、本郷雄也、<u>松嶋茂憲</u>,北九州工業高等専門学校研究報告, **51**, 73-76 (2018).
- (6) 可視光応答型光触媒による大腸菌の光殺菌効果の可視化の検討, 水野康平、小畑賢次、藤野 高彰、松嶋茂憲, 北九州工業高等専門学校研究報告, **51**, 71-72 (2018).
- (7) ビスマス系複合酸化物微粒子の調製とキャラクタリゼーション, <u>松嶋茂憲</u>、中村昇平、<u>小畑</u> <u>賢次</u>, 北九州工業高等専門学校研究報告, **51**, 61-63 (2018).
- (8) リンゴ酸錯体法により調製された MgFe₂O₄におけるランタノイドの導入効果, <u>松嶋茂憲</u>、如 田祐希、小畑賢次, 北九州工業高等専門学校研究報告, **51**, 57-60 (2018).
- (9) Effect of another element on CO₂ sensing properties of CaFe₂O₄, <u>K. Obata</u>, K. Mizuta, Y. Obukuro, <u>S. Matsushima</u>, *International Training Institute for Materials Science*, 314-316 (2017).
- (10) CO₂ sensing properties of Zr-added CaFe₂O₄-based sensor, Y. Obukuro, K. Mizuta, <u>K. Obata</u>, <u>S. Matsushima</u>, *International Training Institute for Materials Science*, 271-273 (2017).
- (11) First-principles calculation of M₃Ta₆Si₄O₂₆ (M = Ba, Sr) using Tran–Blaha exchange Potential, T. Gake, K. Ninomiya, <u>K. Obata</u>, M. Arai, <u>S. Matsushima</u>, J. Ceram. Soc. Jpn, **125**, 574-578 (2017).
- (12)高比表面積を持つビスマス系及びフェライト系複合酸化物の調製, 松嶋茂憲、小畑賢次, Bulletin of the Ceramic Society of Japan, **51**, 305-309 (2016).
- (13) Micronizing of MgFe₂O₄ particles by Si addition, A. Doi, M. Nishibori, <u>K. Obata</u>, T. Suzuki, K. Shimanoe, <u>S. Matsushima</u>, J. Ceram. Soc. Japan, **124**, 777-780 (2016).
- (14) CO₂ sensing properties of Zr-added porous CaFe₂O₄ Powder, <u>K. Obata</u>, K. Mizuta, Y. Obukuro, G. Sakai, H. Hagiwara, T. Ishihara, <u>S. Matsushima</u>, *Sensor. Mater.*, **28**, 1157-1164 (2016).

〔学会発表〕(計 24 件)

- (1) p型半導体酸化物を添加した MgFe₂O₄の CO ガス検知特性, 小畑賢次、松嶋茂憲, 2019 年 電気化学会第 86 回大会(2019 年 3 月)
- (2) 異種元素を添加したマグネシウムフェライトの CO ガス検知特性, 小畑賢次、松嶋茂憲, 2018 年 電気化学秋季大会(2018年9月)
- (3) 異種元素を添加した BiVO₄ 粒子の調製とキャラクタリゼーション,平岩穂乃佳、中村昇平、 小畑賢次、松嶋茂憲,第 55 回化学関連支部合同九州大会(2018年7月)
- (4) WO₃ CaFe₂O₄ 複合材料のイソプロパノールに対する光触媒活性,小畑賢次、松嶋茂憲,平 成 30 年度 日本セラミックス協会九州支部 秋季研究発表会(2018 年 11 月)
- (5) Addition effect of multivalent cation on CO sensing properties of MgFe₂O₄ nanopowder, <u>K. Obata</u>, <u>S. Matsushima</u>, The 28th Annual Meeting of MRS-J (2018 年 12 月)
- (6) CO₂ sensing properties of Zr-added CaFe₂O₄-based sensor, Y. Obukuro, K. Mizuta, <u>K. Obata</u>, <u>S.</u> <u>Matsushima</u>, *The 12th Asian Conference on Chemical Sensors* (2017 年 11 月)
- (7) Effect of another element on CO₂ sensing properties of CaFe₂O₄, <u>K. Obata</u>, K. Mizuta, Y. Obukuro, <u>S. Matsushima</u>, *The 12th Asian Conference on Chemical Sensors* (2017年11月)
- (8) p型半導体酸化物による CO₂ガス検知, 小畑賢次、本郷雄也、松嶋茂憲, 2017 年電気化学秋 季大会(2017 年 9 月)
- (9) ビスマス系複合酸化物微粒子の調製とキャラクタリゼーション,中村昇平、貫伸介、小畑賢 次、松嶋茂憲、小袋由貴、酒井剛,第54回化学関連支部合同九州大会(2017年7月)
- (10)WO₃ / CaFe₂O₄ ヘテロ系光触媒材料の調製,藤野高彰、小畑賢次、松嶋茂憲、水野康平, 第 54 回化学関連支部合同九州大会(2017 年 7 月)
- (11) リンゴ酸錯体法により調製された MgFe₂O₄におけるランタノイドの導入効果,如田祐希、辻 頌平、平野達也、小畑賢次、松嶋茂憲、土居茜、西堀麻衣子、島ノ江憲剛,第 54 回化学関連 支部合同九州大会(2017年7月)
- (12)カルシウムフェライトの CO₂ガス検知特性における異種元素の添加効果,本郷雄也、水田圭 祐、小畑賢次、松嶋茂憲,第54回化学関連支部合同九州大会(2017年7月)
- (13)アルカリ土類フェライトの CO₂ガス検知特性における異種元素の添加効果,小畑賢次、水田 圭祐、<u>松嶋茂憲</u>, 2017 年電気化学会第 84 回大会(2017 年 3 月)
- (14) AMgVO₄ (A = Cu, Ag) に関する第一原理エネルギーバンド計算, 我毛智哉、猪原由香、植田 泰平、小畑賢次、新井正男、松嶋茂憲, 2017 年電気化学会第 84 回大会(2017 年 3 月)
- (15)メソ細孔を持つ Zr-added CaFe₂O₄による CO₂ガス検知,水田圭祐、小畑賢次、小袋由貴、酒 井剛、萩原英久、石原達己、松嶋茂憲,第6回 CSJ 化学フェスタ 2016 (2016 年 11 月)
- (16)MgFe₂O₄における La の導入効果, 平野達也、土居茜、小畑賢次、鈴木拓、西堀麻衣子、島ノ 江憲剛、<u>松嶋茂憲</u>, 第 53 回化学関連支部合同九州大会(2016 年 7 月)

〔その他〕

- 各研究者の Resarchmap マイページは、以下のとおりである。
- (1) 小畑賢次(研究代表者): https://researchmap.jp/read0113900
- (2) 松嶋茂憲(研究分担者): https://researchmap.jp/read0171335
- (3) 水野康平(研究分担者): https://researchmap.jp/read0072298

6. 研究組織

 (1)研究代表者 小畑 賢次(OBATA KENJI)
北九州工業高等専門学校・生産デザイン工学科・准教授 研究者番号: 70370046

(2)研究分担者

松嶋 茂憲(MATSUSHIMA SHIGENORI) 北九州工業高等専門学校・生産デザイン工学科・教授 研究者番号:80229476

水野 康平 (MIZUNO KOUHEI) 北九州工業高等専門学校・生産デザイン工学科・准教授 研究者番号: 80342583