

令和 6 年 5 月 14 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18823

研究課題名（和文）酸化鉄ベース光触媒複合粉末の開発

研究課題名（英文）Development of iron oxide-based photocatalyst powder

研究代表者

河村 剛（Kawamura, Go）

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：10548192

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：酸化鉄をベースとした多様なナノ構造材料の合成プロセスを開発し、その光触媒特性を評価した。特に酸化鉄と硫酸鉄の複合ナノ粒子において、高い光触媒特性が確認され、それが主に硫酸鉄由来のラジカルによるものであるとわかった。粉末試料に加えて、基板状の酸化鉄ナノ構造体の合成プロセスも開発し、多様な構造体の重金属除去特性や光電気化学特性を評価することで、その特徴を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化鉄はありふれた素材であり、安全・安価に入手・利用できる。そのため、酸化鉄に機能性を付与することで、有用な材料に変える事は大変意義深い。本研究では、特に光触媒への応用を考えたときに、高性能化のボトルネックとなる光生成された正孔の短い拡散距離を克服することを考えた。そこで、電荷分離促進のための異種物質との複合化と、拡散距離低減のためのナノ構造化を実施し、特性の改善を試みた。また、有害重金属の一種である6価クロムをナノ構造酸化鉄に吸着させることで、汚染水を浄化する試みも実施し、異なるナノ構造間での特性の違いを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We developed a synthesis process for various nanostructured materials based on iron oxide and evaluated their photocatalytic properties. In particular, high photocatalytic properties were confirmed in composite nanoparticles of iron oxide and iron sulfate, and it was found that this is mainly due to radicals derived from iron sulfate. In addition to powder samples, we also developed a synthesis process for iron oxide nanostructures on substrates, and by evaluating the heavy metal removal properties and photoelectrochemical properties of various structures, we could clarify their characteristics.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：酸化鉄 ナノ構造 光触媒 汚染水浄化

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

酸化鉄は、安全・安価で可採埋蔵量も豊富なため、その性能を引き出し、機能性材料とすることは、非常に有意義な研究テーマと言える。そのため、酸化鉄は多様な分野での応用が検討されているが、その一つが太陽光を利用する光触媒としての応用である。しかし、その性能は極めて低く、実用レベルには程遠い。低性能の主要因として、光生成する正孔の寿命が極めて短いことなどが報告されており、その解決に向けた継続的な研究が必須の状況である。そこで本研究では、多様な形状・結晶構造を有する酸化鉄ナノ粒子を湿式で合成し、高性能な光触媒能の発現を目指すこととした。

### 2. 研究の目的

上記の通り、酸化鉄光触媒における低性能の主要因である正孔の寿命改善に向けて、ナノ構造化と異種材料との複合化を実施する。ナノ構造化は、光生成した電荷が物質の表面まで拡散する距離を減らす目的であり、異種材料との複合化は、光生成した電荷(特に正孔)を電荷移動により分離することで再結合を抑制する目的である。さらに、ナノ構造化した酸化鉄において、高い重金属除去性能が確認されたため、その性能を向上させるためにナノ構造の最適化も実施した。

### 3. 研究の方法

共沈法や水熱処理法、陽極酸化法など、様々な液相法を駆使して酸化鉄ナノ粒子を作製した。正孔を捕集する異種物質としては酸化パーマロイや酸化ニッケル、硫酸鉄を採用し、水熱処理や機械混合などによって酸化鉄ナノ粒子と複合化した。基板状の酸化鉄試料は、熱酸化法や陽極酸化法、温水処理法を組み合わせることで作製した。作製した試料の光触媒特性はメチレンブルー等の色素分子の消色反応で評価し、吸光スペクトルとの比較によって特性の考察を行った。重金属除去性能は、主に6価クロムの吸着性能を評価し、そのメカニズムを考察した。

### 4. 研究成果

酸化鉄と硫酸鉄の複合粒子を液相法で合成し、異なる温度で熱処理した試料のX線回折パターンを図1aに示す。550℃での熱処理では、硫酸鉄(III)と酸化鉄(III)(ヘマタイト)の2相が確認され、複合粒子になっていることが確認された。一方で、700℃以上の熱処理によって、硫酸鉄(III)がヘマタイトに変化することも分かった。図1bには、同試料を用いたメチレンブルーの光消色実験の結果を示す。550℃で熱処理した硫酸鉄(III)を含む試料のみ、明確な光消色性能を示した。ここで見られた光触媒性能が、ヘマタイトで光生成した電荷が、硫酸鉄(III)との界面で分離されたことに起因するのかを調べるために、硫酸鉄(III)のみを含む試料による光触媒特性の評価、およびpHを変化させた際の光触媒特性の変化を調査した。結果として、硫酸鉄のみでも同等の光触媒反応が起きる事、高いpH条件では光触媒活性が著しく低下する事がわかった。以上より、今回観察された光触媒の反応メカニズムは、硫酸鉄からわずかに溶けだした3価の鉄イオンが光を吸収し、硫酸イオンを硫酸ラジカルに変えたことで、メチレンブルーがそのラジカルと反応して消色したものと推察された。このメカニズムによる光消色が顕著であったため、本来期待していた酸化鉄で生成する光電荷を利用した反応は観察できなかったものと思われる。想定していたものとは異なる結果が得られたが、非常に高い光触媒活性が確認できたため、今後のより高活性な鉄ベース光触媒の開発につながる成果であった。

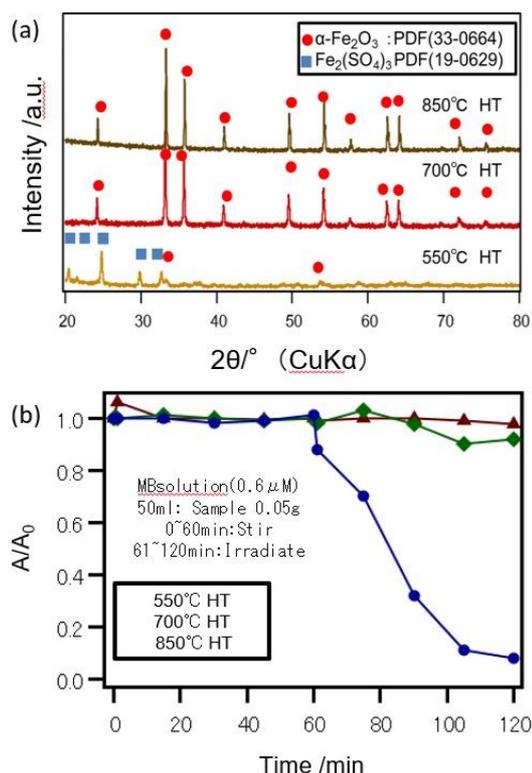


図1 酸化鉄と硫酸鉄の複合粒子を異なる温度で熱処理した試料のX線回折パターン(a)と光触媒活性試験結果(b)

酸化鉄ナノ構造基板として作製したナノチューブアレイとナノシートアレイ、およびそれらの組み合わせ構造体のイラストと走査型電子顕微鏡像を図 2a に示す。3 種類のナノ構造を作り分けるプロセスの開発に成功したことがわかる。図 2b には、それら試料の X 線回折パターンを示す。どの試料も、ヘマタイトとマグネタイトの 2 相で構成されており、特にナノチューブはマグネタイトが、ナノシートはヘマタイトが主相であることが示唆されたが、結晶構造に大きな違いは見受けられなかった。同時に観測された金属鉄のピークは、基板の下地部分の物である。図 2c には、同試料を用いて評価した 6 価クロムの吸着性能を示す。鉄基板に対して、酸化鉄ナノ構造を表面に形成することで吸着性能が向上していることがわかる。また、3 種類のナノ構造試料を比較すると、ナノチューブとナノシートの組み合わせ構造が最も高い吸着性能を示した。図 2b で結晶構造に大きな違いがなかったことから、吸着性能に主に効いている要素は表面積であると思われる。組み合わせ構造は、ナノチューブアレイを作製した後にナノシートアレイを成長させるプロセスを採用したため、よりナノ構造体が多く形成しており、それが今回の高い吸着性能につながったと考えられる。pH を 2-3 にした際に吸着性能が最大化したため、吸着のメカニズムは酸化鉄表面の正電荷と、溶液中のクロム種の負電荷が静電引力によって引き寄せあったためであると結論付けた。

図 2d には、1M 水酸化ナトリウム水溶液を溶媒として、対極に白金棒、参照極に水銀/酸化水銀、作用極に作製した酸化鉄ナノ構造基板に対して 1Sun 強度の疑似太陽光を照射した際の光電流値変化を示す。ナノシートアレイが最も大きな光電流を示し、組み合わせ構造が最も低い光電流を示した。この原因を調査するために、疑似太陽光照射下における交流インピーダンス測定を行った(図 2e)。結果として、ナノシートアレイが最小の抵抗値を、組み合わせ構造が最大の抵抗値を示した。特にナノシートアレイでは、低周波数側の半円が小さく、これは基板表面と電解液間での電荷移動抵抗に帰属されるものであるため、ヘマタイトが表面にあることで効率的な電荷移動が実現し、図 2d で観察された大きな光電流値につながったものと考えられる。一方、組み合わせ構造では、高周波数側の抵抗値が特に大きくなった。これは、基板自体の抵抗が大きくなったことを示しており、おそらく、ナノチューブアレイ形成後にナノシートアレイを形成しているため、鉄基板と酸化鉄ナノ構造の界面の接触が弱くなっているものと推察される。実際、大電流を流して電極から気泡を発生させると、組み合わせ構造はその影響で基板から徐々にがれていく様子が見られた。

今回の研究では、様々な形態の酸化鉄ベースナノ材料を作製するプロセスが開発され、光触媒や光電極としての特性が調査された。安価で安全な酸化鉄に機能性を付与する研究は今後さらに重要になるため、多くの有用な知見を蓄積することができた。

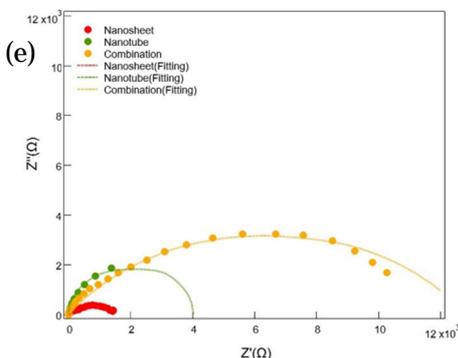
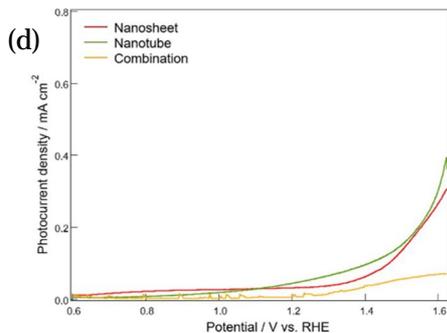
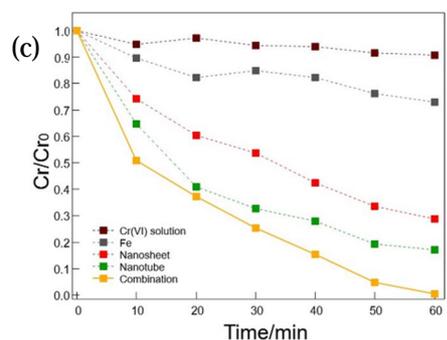
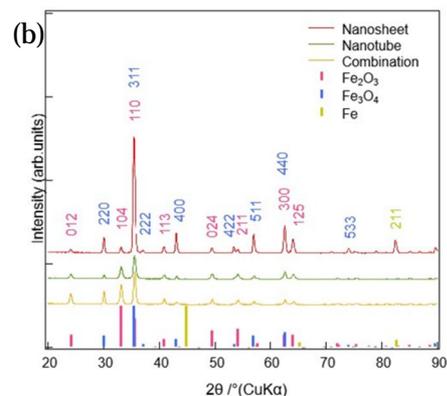
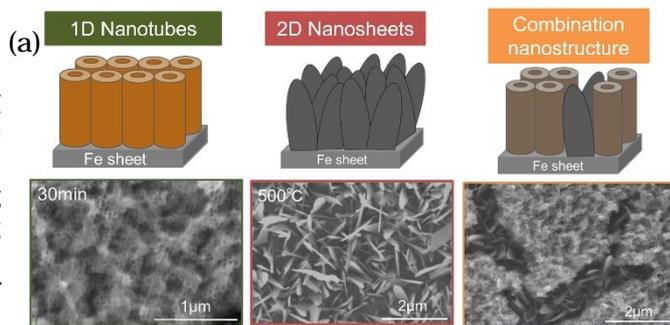


図 2 酸化鉄ナノ構造基板の(a)イラストと電顕像、(b)X 線回折パターン、(c)6 価クロム吸着試験、(d)光電流カーブ、(e)交流インピーダンス試験

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 9件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Rahmat Subagja Toto, Alias Nurhaswani, Kumar Rajesh, Tan Wai Kian, Kawamura Go, Matsuda Atsunori, Lockman Zainovia	4. 巻 12
2. 論文標題 Electrophoretic Deposition of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide on the Rutile Phase of TiO <sub>2</sub> Nanowires for Rapid Reduction of Cr (VI) under Simulated Sunlight Irradiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 1282 ~ 1282
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal12101282	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 Mohamed Abouelela Marwa, Kawamura Go, Matsuda Atsunori	4. 巻 73
2. 論文標題 Metal chalcogenide-based photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Energy Chemistry	6. 最初と最後の頁 189 ~ 213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jechem.2022.05.022	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 Abouelela Marwa Mohamed, Kawamura Go, Tan Wai Kian, Matsuda Atsunori	4. 巻 629
2. 論文標題 Anodic nanoporous WO <sub>3</sub> modified with Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> quantum dots as a photoanode for photoelectrochemical water splitting	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 958 ~ 970
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2022.09.041	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 Abd Elkodous M., El-Khawaga Ahmed M., Abdel Maksoud M. I. A., El-Sayyad Charieb S., Alias Nurhaswani, Abdelsalam Hazem, Ibrahim Medhat A., Elsayed Mohamed A., Kawamura Go, Lockman Zainovia, Tan Wai Kian, Matsuda Atsunori	4. 巻 14
2. 論文標題 Enhanced photocatalytic and antimicrobial performance of a multifunctional Cu-loaded nanocomposite under UV light: theoretical and experimental study	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 8306 ~ 8317
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2nr01710e	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 Abd Elkodous M., Kawamura Go, Tan Wai Kian, Matsuda Atsunori	4. 巻 323
2. 論文標題 Facile one-pot preparation of Cu/CuO/Cu <sub>2</sub> O heterojunction for photocatalytic applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 132606 ~ 132606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2022.132606	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 -

1. 著者名 Abd Elkodous M., Aatiqah Aziz, Kawamura Go, Tan Wai Kian, Matsuda Atsunori	4. 巻 47
2. 論文標題 Metallic nanoparticles loaded Al <sub>2</sub> SrTiO <sub>3</sub> supported with RhCr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and CoOOH cocatalysts for overall water splitting	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 36139 ~ 36148
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2022.08.199	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 -

1. 著者名 Alias Nurhaswani, Hussain Zuhailawati, Tan Wai Kian, Kawamura Go, Muto Hiroyuki, Matsuda Atsunori, Lockman Zainovia	4. 巻 29
2. 論文標題 Photoreduction of Cr(VI) in wastewater by anodic nanoporous Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> formed at high anodizing voltage and electrolyte temperature	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Science and Pollution Research	6. 最初と最後の頁 60600 ~ 60615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11356-022-20005-7	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 Abd Elkodous Mohamed, Kawamura Go, Tan Wai Kian, Matsuda Atsunori et al.	4. 巻 10
2. 論文標題 Recent advances in waste-recycled nanomaterials for biomedical applications: Waste-to-wealth	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanotechnology Reviews	6. 最初と最後の頁 1662 ~ 1739
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/ntrev-2021-0099	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 Youssry Sally M., Abd Elkodous M., Kawamura Go, Matsuda Atsunori	4. 巻 11
2. 論文標題 Carbon dots conjugated nanocomposite for the enhanced electrochemical performance of supercapacitor electrodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 39636 ~ 39645
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ra08045h	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 Isa Norain, Mohamad Nor Norhusna, Wan Kamis Wan Zuraida, Tan Wai Kian, Kawamura Go, Matsuda Atsunori, Lockman Zainovia	4. 巻 52
2. 論文標題 Anodized TiO <sub>2</sub> nanotubes using Ti wire in fluorinated ethylene glycol with air bubbles for removal of methylene blue dye	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 173 ~ 188
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10800-021-01644-z	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 Abouelela Marwa Mohamed, Kawamura Go, Tan Wai Kian, Amiruldin Muhd, Maegawa Keiichiro, Nishida Jin, Matsuda Atsunori	4. 巻 158
2. 論文標題 Ag nanoparticles decorated ZnO nanopagodas for Photoelectrochemical application	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 107645 ~ 107645
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2023.107645	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10件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 碓ミカ・谷口友里・Tan Wai Kian・武藤浩行・松田厚範・河村剛
2. 発表標題 多孔性酸化鉄膜の作製と6価クロム除去性能の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部若手セラミスト懇話会2022年夏季セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷口友里、Tan Wai Kian、武藤浩行、松田厚範、河村剛
2. 発表標題 鉄基板上へのナノ構造酸化鉄の形成とCr(VI)除去性能の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤陸・Tan Wai Kian・武藤浩行・松田厚範・河村剛
2. 発表標題 金属ナノ粒子担持酸化鉄ナノ粒子の作製と光触媒性能評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 碓ミカ・谷口友里・Tan Wai Kian*・武藤浩行・松田厚範・河村剛
2. 発表標題 多孔性酸化鉄膜の作製と6価クロム除去性能の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部2022年度学術研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤 陸・Tan Wai Kian・武藤 浩行・松田 厚範・河村 剛
2. 発表標題 酸化鉄ナノ粒子光触媒の性能改善に向けた金属ナノ粒子の担持
3. 学会等名 日本セラミックス協会第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 谷口友里、石坪響介、Tan Wai Kian、武藤浩行、松田厚範、河村剛
2. 発表標題 水蒸気熱酸化による酸化鉄ナノ構造の形成とCr(VI)除去性能の評価
3. 学会等名 2021年度日本セラミックス協会 東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Taniguchi , H. Ogawa, W. K. Tan, H. Muto, A. Matsuda, G. Kawamura
2. 発表標題 A Systematic Investigation on Iron Oxide Nanostructure Formation by Water Vapor Assisted Thermal Oxidation of Iron Foils for Cr ( Removal
3. 学会等名 MRM2021 Materials Research Meeting ( 国際学会 )
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Taniguchi , W. K. Tan, Z. Lockman, H. Muto, A. Matsuda, G. Kawamura
2. 発表標題 Fabrication of iron oxide nanostructures and evaluation of their photoelectrochemical and Cr(VI) removal performance
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023 Materials Innovation for Sustainable Development Goals ( 国際学会 )
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 谷口 友里, タン ワイ キアン, 武藤 浩行, 松田 厚範, 河村 剛
2. 発表標題 酸化鉄ナノ構造体の作製と光電気化学性能および 6 価クロム除去性能の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 谷口友里, Tan Wai Kian, 武藤浩行, 松田厚範, 河村剛
2. 発表標題 鉄基板上への酸化鉄ナノ構造体の形成と 6 価クロム除去性能の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 東海支部 第64回 東海若手セラミスト懇話会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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