

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23245036

研究課題名(和文)p/n接合型鉄複合酸化物光触媒による水の完全分解

研究課題名(英文)Photolysis of water by p/n junction type iron complex oxides

研究代表者

松本 泰道 (MATSUMOTO, Yasumichi)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：80114172

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,600,000円、(間接経費) 11,580,000円

研究成果の概要(和文)：水を太陽光エネルギーを利用して分解し、燃料としての水素を得る目的のために、鉄複合酸化物光触媒に注目して水分解を目指して開発研究を行ってきた。初期の目的であったp/n接合型の鉄複合酸化物光触媒の直接合成は極めて難しい事がわかってきたので、様々なナノ混合物光触媒合成へ向けて研究してきた。その結果、鉄複合酸化物と混合する相手の酸化物、例えば酸化セリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化グラフェンの合成に着手して、興味あるナノ構造体を得た。それらと鉄複合酸化物を混合し、色々な処理を施したが、高い活性の光触媒は得られなかった。しかしながら、これまでの研究から混合体の作製のヒントは得られた。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is to develop new iron complex oxide photocatalysts consisting of p/n junction in order to produce hydrogen from water. In the initial stage of this research, we studied about synthesis of p/n junction of the iron oxide, but the synthesis was very difficult. Therefore, we tried to prepare nano-hybrid photocatalyst materials containing iron oxide. We selected various layered and nanosheet oxides such as ceria, zinc oxide, graphene oxide as the mixture to iron oxide. These oxides had very interesting properties such as luminescence with high quantum efficiency, ferromagnetism at the organic compound/ZnO nanosheets, and high oxygen reduction catalytic activity of iron compounds. These mixtures containing iron oxides were tested as the photocatalyst for water photolysis. We have gotten some hints to prepare good catalyst, although the above hybrid catalysts did not show high activity.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：高機能触媒 光触媒 鉄複合酸化物 可視光応答 水光分解 p/n接合

1. 研究開始当初の背景

原子力発電の安全性に関して、様々な課題が生じている状況の中、自然エネルギーの開発に大きな関心を持たれている状況にあった。自然エネルギーの開発としては、地熱、風力、太陽、などを利用するデバイスが当然ながら考えられるが、中でも太陽エネルギーを利用する方法が最も有効である。太陽エネルギーとしては、熱と光があるが、後者の場合には、太陽電池として既に実用化されており、多くの人々が利用して状況にある。一方、エネルギー効率を高くする方法もエネルギーの有効利用として重要である。そのため、水素をエネルギー源とする燃料電池の開発研究も活発に行われている。ところが、燃料とする水素をどのような方法で生産するか、と言う点では、化石燃料である重油を使用すれば二酸化炭素の排出になり、好ましいとは言えない。

そこで、太陽光を利用できる光触媒を使って水を分解する方法が重要となってくる。既に、いくつかの光触媒で水を完全分解する方法が確立されているが、効率が低い、可視光に反応しないなどの大きな問題点が残っている。本研究では、最終的に可視光で効率よく水を分解できる光触媒を探索することにあるが、それが必ずしも成功しなくても、このような光触媒を開発できる方法のヒントでも得られればよいと考えた。

2. 研究の目的

可視光のもとで水を完全分解するp/n接合型鉄系酸化物半導体光触媒の開発を目的とする。太陽光の大部分を占める可視光によって、水を完全分解し、効率よく水素を製造することは人類の夢である。一方、地球上に多量に存在する安価で無害な鉄酸化物はバンドギャップが2eVの可視光に反応する材料であり、これを有効利用することは元素戦略上でも大変重要である。本研究では、特徴的にp、n両方の特性を有する鉄系酸化物をp/n接合型光触媒として構築し、バンドエッジのエネルギー位置の改変などから可視光での水の完全分解を行う。

3. 研究の方法

本研究の最も重要なポイントは、如何に合成方法を確立するかということと、高性能なハイブリッド光触媒を構築するかにある。とりわけ、鉄の複合酸化物の合成は容易ではなく、目的とする組成を得ることが難しい。そこで、本研究では、鉄を中心に鉄にこだわらず、様々なハイブリッド体の合成を試みて、光触媒活性について調査した。特に溶液プロセスの手法が最も簡便であるために、この手法を利用している。ハイブリッドとして、酸化グラフェン、酸化セリウムなどの合成にも着手している。

4. 研究成果

鉄複合酸化物やそのp/n接合型触媒を作製するために、まず鉄と各種界面活性剤を混ぜて、水熱下で合成を試みた。複合酸化物はできにくい代わりに、いくつかの鉄酸化物のナノシートを作る事ができた。XRDやTEMによる解析から、それらはヘマタイトであることが判明した。ナノシートは一枚ではなく、細長いヘマタイトが集合したものであることが判明した。n型半導体ができることになるが、その光触媒活性は低かった。次に、鉄酸化物とセリアの混合体からp/n接合型光触媒を形成するため、まずセリアのナノシートに関して合成を試みた。セリウムイオンと界面活性剤をpHの高い状態から混合することでセリアのナノシートからなる界面活性剤を含む層状化合物を得ることに成功した。その状態を観察するためTEM(図1)を用い、その発光特性を測定した。その結果、得られた層状体の発光効率は60%であり、紫外線を発光した(図2)。このような層状体で高い効率の発光が得られたのはこれが初めてである。さらにp/n接合体を得るために、その電荷移動を促進するといわれている酸化グラフェンナノシートの光加工方法についても検討した。

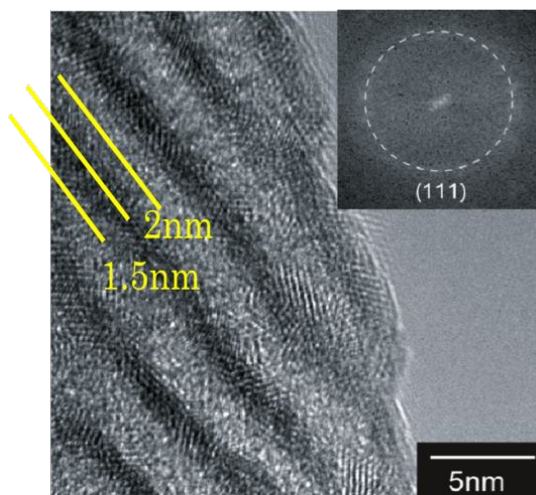


図1 酸化セリウム層状体のTEM像

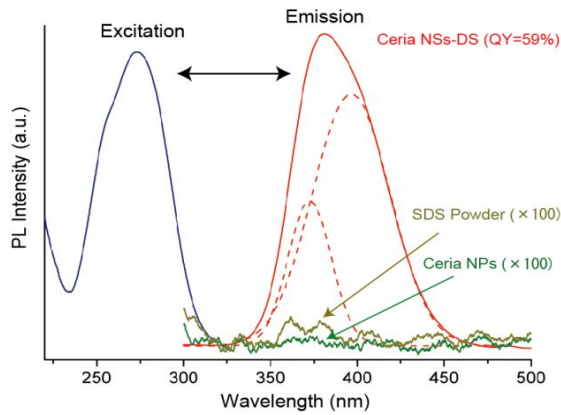


図2 酸化セリウム層状体の発光

すなわち、酸化グラフェンの両面に酸化鉄を光電着させるのである。その結果、光照射により、酸化グラフェンは穴を開けながら還元されることを見いだした。また酸化グラフェンの両面には、酸化鉄が光電着していた。酸化鉄の光電着に伴い、酸化グラフェンが大きく還元されることを見いだした。今後は酸化グラフェンと鉄複合酸化物の複合触媒も検討する。

鉄の3価と2価の金属イオンを適量混合し、ドデシル硫酸イオン(DS⁻)を混合することにより、DSの鉄層状酸化物を得ることに成功した。これらは、数nmサイズの超微粒子がDS体で挟まれた異常な状態として存在している。これをTBAで剥離すると、超微粒子の酸化鉄を得ることができる。鉄が2価や3価で存在するとマグネタイトになり、磁性粒子として作動する。これらを光触媒として作動させると微弱な光触媒活性を示した。類似の方法で、酸化チタンナノシートを作製することにも成功した(図3)。

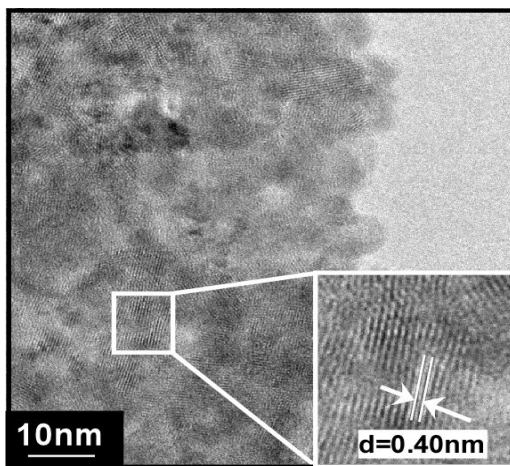


図3 溶液法による酸化チタンナノシート

この場合、TEM観察によると酸化チタンは K_2TiO_4 として存在していることが判明した。ナノシートのサイズは、5nm程度の広さを持つため量子サイズ効果を有している。このため、光触媒活性は生じるがバンドギャップが大きいため可視応答は小さい。今後は、これらのp型光触媒とn型光触媒が接触する界面を作る方法の確立が重要である。一方、酸化グラフェンと酸化金属ナノシートに関する研究においては、まず酸化グラフェンの層間に容易に金属イオンがしみ込んでいく現象を明らかにした。金属イオンの層間での量を増やすことにより、層間に金属酸化物ナノシートを作製することが容易になると思われる。実際には、金属は金属そのままでも層間を移動している現象も得られている(図4)。

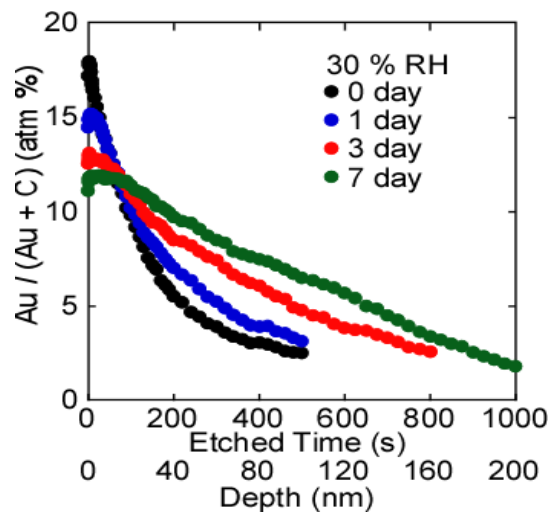


図4 金原子のGO内移動分布

これを還元する事により、金属ナノシートの形成も可能になり、光触媒特性の新しい分野を切り開くことも可能になる。今後は、層間に様々な複合酸化物や金属などのナノシートを作り、触媒活性の高い光触媒特性を評価する。

25年度には、24年度に引き続き、酸化鉄や $CaFe_2O_4$ のナノシートの合成と酸化グラフェンの層間におけるp型 $CaFe_2O_4$ やn型 Fe_2O_3 の微粒子の作製を主眼に研究を行った。前者については、DSイオンを含む溶液にFeイオンとCaイオンを混合させてpHを上昇させ、層状体を得た。このときの温度は60~80に設定した。その層状体の層間距離は、DS自身が持つ層間距離より大きく層間にFeとCaの両方が存在することがわかった。EPMAの結果から、最初の仕込み量よりも大幅にCaの量が少なく、このためCaの仕込み量を多くすることで、 $CaFe_2O_4$

に近い組成とした。さらに、類似する層状体としてCaに代えてBa-Feの層状体を同様の方法で得た。このようにして作製したCa-FeやBa-Fe酸化物層状体の光電気化学特性を評価した。このときの各電極は、各サンプルの分散液を泳動電着により得た。その結果、残念ながら光電流はほとんど観察されなかった。光電流が見られないのは、これらが光触媒として働かないことを意味している。

次に、Fe イオンと Ca イオンを目的の組成になるように酸化グラフェンと混合し、それを種々の温度で熱処理した。まず、GO 分散液に Fe と Ca イオンを目的の組成になるように加えて、これらが吸着するか検討した。その結果、これらのイオンの濃度が低い場合には全てが GO に吸着した。同時に、GO の沈殿も観察された。このことは、GO 層間に Fe と Ca の両者がインターカレーションしたことを意味している。このようにして作製した GO-Fe-Ca 混合体を焼成して GO-CaFe₂O₄ 混合体の合成を試みた。しかしながら、500 以下では CaFe₂O₄ は生成せず、800 以上の温度で CaFe₂O₄ の生成を確認した。しかしながら p/n 接合光触媒生成までには至らなかった。

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 11 件)

Hikaru Tateishi, Michio Koinuma
(以下 7 名、谷口 7 番目、松本 9 番目)、
“Effect of the electrochemical oxidation/reduction cycle on the electrochemical capacitance of graphite oxide”, Carbon, 査読有、印刷中
DOI コード 10.1016/j.carbon.2014.04.034
Chikako Ogata, Michio Koinuma
(以下 6 名、谷口 6 番目、松本 8 番目)、
“Metal permeation into multi-layered graphene oxide”, Scientific Reports, 査読有、4 巻、2014 年、記事番号 3647
DOI コード 10.1038/srep03647
Asami Funatsu, Takaaki Taniguchi
(以下 4 名、松本 6 番目)、
“Nd³⁺-doped perovskite nanosheets with NIR luminescence”, Materials Letters, 査読有、114 巻、2014 年、29-33 頁
DOI コード 10.1016/j.matlet.2013.09.090
Takaaki Taniguchi, Hikaru Tateishi
(以下 8 名、鯉沼 9 番目、松本 10 番目)、
“A self-assembly route to an iron phthalocyanine/reduced graphene oxide hybrid electrocatalyst affording an ultrafast oxygen reduction reaction”, Particle and Particle Systems Characterization,

査読有、30 巻、12 号、2013 年、1063-1070 頁
DOI コード 10.1002/ppsc.201300177
Asami Funatsu, Michio Koinuma, Takaaki Taniguchi
(以下 6 名、松本 9 番目)、
“Mass production of titanium oxide (Ti₂O₅²⁻) nanosheets using a soft, solution process”, RSC Advances, 査読有、3 巻、44 号、2013 年、21343-21346 頁
DOI コード 10.1039/c3ra43730b
Michio Koinuma, Hikaru Tateishi
(以下 6 名、谷口 7 番目、松本 8 番目)、
“Analysis of reduced graphene oxides by X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical capacitance”, Chemistry Letters, 査読有、42 巻、8 号、2013 年、924-926 頁
DOI コード 10.1246/cl.130152
Yasumichi Matsumoto, Hikaru Tateishi, Michio Koinuma(以下 7 名、谷口 9 番目)、
“Electrolytic graphene oxide and its electrochemical properties”, Journal of Electroanalytical Chemistry, 査読有、704 巻、2013 年、233-241 頁
DOI コード 10.1016/j.jelechem.2013.06.012
Takaaki Taniguchi, Kazuhiro Yamaguchi
(以下 11 名、鯉沼 13 番目、松本 14 番目)、
“Enhanced and engineered d⁰ ferromagnetism in molecularly-thin zinc oxide nanosheets”, Advanced Functional Materials, 査読有、23 巻、25 号、2013 年、3140-3145 頁
DOI コード 10.1002/adfm.201202704
Takaaki Taniguchi, Makoto Echikawa
(以下 8 名、鯉沼 9 番目、松本 10 番目)、
“Ce-surfactant lamellar assemblies with strong UV/visible emission and controlled nanostructures”, Journal of Materials Chemistry, 査読有、22 巻、38 号、2012 年、20358-20362 頁
DOI コード 10.1039/c2jm33265e
Michio Koinuma, Chikako Ogata
(以下 12 名、谷口 7 番目、松本 14 番目)、
“Photochemical engineering of graphene oxide nanosheets”, Journal of Physical Chemistry C, 査読有、116 巻、37 号、2012 年、19822-19827 頁
DOI コード 10.1021/jp305403r
Takaaki Taniguchi, Yuki Sonoda
(以下 6 名、鯉沼 7 番目、松本 8 番目)、
“Intense photoluminescence from ceria-based nanoscale lamellar hybrid”,

ACS Applied Materials and Interfaces、
査読有、4巻、2号、2012年、
1010-1015頁
DOIコード 10.1021/am201613z

[学会発表](計13件)

船津麻美、「酸化グラフェン/金属酸化物
ナノシート複合材料の合成」、
日本化学会第94春季年会(2014)、
平成26年3月29日、愛知県名古屋市
千種区、名古屋大学東山キャンパス
Mohamad Zainul Asrori, “Iron atoms
permeation phenomenon of graphene
oxide interfaces”、
1st International Symposium on
Graphene Oxide、
平成26年3月13日、熊本県熊本市、
熊本大学工学部百周年記念館
Mohamad Zainul Asrori, “Diffusion of
Fe into graphene oxide interfaces”、
5th International Conference on Recent
Progress in Graphene Research
(RPGR2013)、
平成25年9月11日、東京都目黒区、
東京工業大学大岡山キャンパス蔵前会館
立石光、「酸化グラフェン 鉄フタロシア
ンハイブリッド酸素還元触媒の作製」、
日本セラミックス協会第26回秋季シンポ
ジウム、平成25年9月4日、長野県
長野市、信州大学長野(工学)キャンパス
Takaaki Taniguchi, “Synthesis and
Magnetic Properties of Iron Oxide-
based Nanoscale Lamellar Hybrid”、
The 11th International Conference on
Ferrites (ICF11)、
平成25年4月16日、沖縄県宜野湾市、
沖縄コンベンションセンター
Kazuto Hatakeyama, “Photochemical
Production of Nanopores and Proton
Conduction in Graphene Oxide
Nanosheets”、
The 5th International Workshop on
Advanced Electrochemical
Power Sources (WAEPS-5)、
平成24年11月17日、熊本県熊本市、
熊本大学黒髪南キャンパス
Hikaru Tateishi, “Fabrication of
multifunctional graphene oxide
electrodes by anodic oxidation method”、
The 5th International Workshop on
Advanced Electrochemical
Power Sources (WAEPS-5)、
平成24年11月17日、熊本県熊本市、
熊本大学黒髪南キャンパス
船津麻美、「金属酸化物系発光ナノシ
ートの作製検討及び特性評価」
2012年日本化学会西日本大会、

平成24年11月10日、佐賀県佐賀市、
佐賀大学本庄キャンパス
Kazuto Hatakeyama, “Reaction of graphene
oxide in photoreduction process”、
The 7th International Student
Conference on Advanced Science and
Technologies (ICAST) Seoul 2012、
平成24年10月29日、大韓民国
ソウル特別市、ソウル市立大
Hikaru Tateishi, “Fabrication of
multifunctional graphene oxide electrodes
by anodic oxidation method”、
The 7th International Student
Conference on Advanced Science and
Technologies (ICAST) Seoul 2012、
平成24年10月29日、大韓民国
ソウル特別市、ソウル市立大
亀井雄樹、「光反応による酸化グラフェン
でのナノポア生成」、
日本化学会秋季事業 第2回CSJ化学
フェスタ(2012)、
平成24年10月17日、東京都目黒区、
東京工業大学大岡山キャンパス
岡澤祐輝、「ソフト溶液プロセスを用いた
層状酸化チタン酸の作製」、
第49回化学関連支部合同九州大会、
平成24年6月30日、福岡県北九州市、
北九州国際会議場
越川誠、「希土類-界面活性剤ハイブリッド
蛍光体の合成と再組織化によるナノ構造化」、
第49回化学関連支部合同九州大会、
平成24年6月30日、福岡県北九州市、
北九州国際会議場

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 磁性ナノ層状体及びその製造方法
発明者: 松本泰道、鯉沼陸央、谷口貴章
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許願 2013-214742号
出願年月日: 平成25年10月15日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 泰道 (MATSUMOTO, Yasumichi)
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 80114172

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

鯉沼 陸央 (KOINUMA, Michio)
熊本大学・大学院自然科学研究科・講師

研究者番号：70284742

谷口 貴章 (TANIGUCHI, Takaaki)
熊本大学・大学院自然科学研究科・助教
研究者番号：50583415

(4)研究協力者

立石 光 (TATEISHI, Hikaru)(H23-H25)
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生
畠山 一翔 (HATAKEYAMA, Kazuto)
(H23-H25)
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生
船津 麻美 (FUNATSU, Asami)(H23-H25)
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生
Mohamad Zainul Asrori (ASRORI, Mohamad
Zainul)(H24-H25)
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生
亀井 雄樹 (KAMEI, Yuki)(H24-H25)
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生
緒方 盟子 (OGATA, Chikako)(H24)
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生
越川 誠 (ECHIKAWA, Makoto)(H24)
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生
岡澤 祐輝 (OKAZAWA, Yuki)(H24)
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生
渡辺 裕祐 (WATANABE, Yusuke)(H23)
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生