

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：81101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760556

研究課題名(和文) 表面特性に立脚した高次ナノ構造制御による高活性酸化鉄系光触媒の開発

研究課題名(英文) Development of highly active iron oxide photocatalyst by nanostructure control based on its surface properties

研究代表者

角田 世治 (Kakuta, Seiji)

地方独立行政法人青森県産業技術センター・八戸地域研究所・主任研究員

研究者番号：50557808

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：可視光に応答するオキシ水酸化鉄(FeOOH)に着目し、その高活性化を目指し、結晶多形、粒子形状と光触媒活性の関連性を調べた。まず、 FeOOH の4種の多形のうち、 β - FeOOH が光照射下で最も高い有機物分解活性を有することが判明した。次に、 β - FeOOH の粒子形態と活性の関連から、 $\{021\}$ 面が高い光触媒活性を有し、この面が多く露出した形態の粒子は活性が高いことを明らかにした。そして、この表面特性に立脚した粒子形態制御により、高活性な β - FeOOH 光触媒を得ることに成功した。本研究により、表面特性を考慮した材料設計が、高活性光触媒材料の開発の上で重要な柱になることが示された。

研究成果の概要(英文)：Iron oxyhydroxide (FeOOH) is known to be a visible-light-responsive photocatalyst. In order to be able to synthesize a highly active and efficient FeOOH photocatalyst, the relation between the polymorphs (α , β , and γ), the particle shape of FeOOH , and its photocatalytic activity was investigated. First of all, the photocatalytic activity of β - FeOOH was higher than that of other polymorphs of FeOOH for the decomposition of organic matters under irradiation. After that, it was found that the photocatalytic activity of the $\{021\}$ facets is higher than that of the other facets of β - FeOOH . Thus, the β - FeOOH particles in which the $\{021\}$ facets were dominant exhibited higher photocatalytic activities than those in which the $\{110\}$ facets were dominant. This study indicated that the shape-selective synthesis of photocatalyst that takes into account the high-activity facets will lead to a more active photocatalyst.

研究分野：材料工学

キーワード：光触媒 オキシ水酸化鉄 表面特性

1. 研究開始当初の背景

光触媒は、光エネルギーを吸収し、様々な化学反応を触媒的に引き起こす材料である。これは光吸収により材料内部に生じたキャリア（励起電子と正孔）が、周辺の化学物質と酸化・還元反応を起こす原理に基づく。この特性は、環境汚染物質の分解、太陽光を利用した化学燃料(H₂など)生産などの環境・エネルギー分野での利用が大いに期待されており、昨今では太陽光エネルギーの有効利用の観点から、可視光にตอบสนองの高活性光触媒材料の開発が求められている。

可視光を吸収する光触媒材料に鉄酸化物がある。鉄酸化物は資源量が豊富であり、有害性も低いことから注目されてきた材料である。その種類は様々であり、大まかに酸化鉄(Fe₂O₃ など)、オキシ水酸化鉄(FeOOH)、水酸化鉄(Fe(OH)₃ など)に分けられ、いずれも可視光を吸収する。酸化鉄や水酸化鉄については、1970年代後半から光触媒活性が報告され、現在に至るまで高活性化に向けた研究開発が国内外でなされてきた。近年では、新たにオキシ水酸化鉄による有機物分解や、まだ限られた条件ではあるが水の完全分解が報告され、可視光の吸収はもとより、合成の容易さ、結晶相の多様性からも、オキシ水酸化鉄の基本的な光触媒特性の把握と、高活性化への展開が大いに期待されている。

光触媒の高活性化に対して、従来はナノ粒子化が有効な手法とされてきた。反応場となる表面積が増えるためである。しかし、光触媒作用に影響するものは表面積だけではない。キャリアの寿命は材料の結晶性に大きく影響し、キャリアの移動距離や表面における反応性は面方位の影響を受ける例が近年報告されている。すなわち、真に高い活性を有する光触媒材料を得るために、従来のナノ粒子化だけではなく、光触媒結晶粒子の表面特性（光触媒作用と結晶面方位の関連）に立脚した材料開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究は、オキシ水酸化鉄に着目し、光触媒活性と結晶形態の関連性から表面特性を明らかにすること、そして、この表面特性に基づいたナノ構造制御によって、高い光触媒活性を有するオキシ水酸化鉄光触媒を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) オキシ水酸化鉄における多形・粒子形状と光触媒活性の関連性の解明

本研究では、まず、オキシ水酸化鉄の多形(α、β、γ、δ型の4種)、粒子形状(結晶面)と光触媒活性の関連性の解明を行った。オキシ水酸化鉄は、主に水溶液中 Fe(OH)₂の酸化、Fe³⁺の加水分解といった湿式法で合成し、その光触媒活性を2種の反応で評価した。一つは、水溶液中アセトアルデヒドの分

解であり、分解により発生する二酸化炭素量から活性を評価した。もう一つは、過酸化水素存在下における水溶液中メチルオレンジの分解であり、溶液中のメチルオレンジの濃度変化から活性を評価した。

さらに、前述の湿式合成において、水溶液中に添加物を加えることによって粒子形態(形状、サイズ)を変化させたオキシ水酸化鉄の合成を試みた。そして、粒子形態の異なるオキシ水酸化鉄の光触媒活性を検証し、粒子形状と光触媒活性の関連性、すなわち活性が高い結晶面の解明を試みた。

(2) 形状制御による高活性オキシ水酸化鉄光触媒の開発

活性の高い結晶面に関する知見に基づき、高活性な結晶面をより多く持つオキシ水酸化鉄の合成を試みた。この合成は、湿式合成における水溶液中に様々な有機物を添加し、生成するオキシ水酸化鉄粒子の形態を変化させることで行った。得られた光触媒粒子の活性を有機物分解反応によって評価した。

(3) 異種材料の複合化によるオキシ水酸化鉄高活性化

金属助触媒担持と異種光触媒複合化の2通りのアプローチによって、オキシ水酸化鉄の高活性化を試みた。

金属助触媒の担持は、原料となる金属塩の水溶液中にオキシ水酸化鉄を分散し、光照射することでオキシ水酸化鉄表面に金属粒子を析出担持させる光電析法によって行った。

異種光触媒としては主に金属酸化物光触媒を用い、これらとオキシ水酸化鉄粉末を混合した後、加熱するといった方法で複合化した。得られた光触媒の活性は色素分解活性により評価し、その複合化効果を検証した。

4. 研究成果

(1) オキシ水酸化鉄の多形と光触媒活性の関連

まず、オキシ水酸化鉄光触媒における多形(α、β、γ、δ型)と光触媒活性の関連性について検証した。α及びγ型については、pH制御された水溶液中で Fe(OH)₂を酸化することで合成した。β型については FeCl₃水溶液を加熱することで合成した。δ型は Fe(OH)₂分散液に過酸化水素を加えることで得た。

得られたオキシ水酸化鉄の活性を検証した結果、α-FeOOH がアセトアルデヒドの分解(図 1)、過酸化水素存在下におけるメチルオレンジの分解(図 2)のいずれの条件でも活性を示した。γ-FeOOH と δ-FeOOH は、メチルオレンジの分解にのみ活性を示し、β型はアセトアルデヒドの分解にわずかに活性を示した。オキシ水酸化鉄による有機物の光触媒的分解反応は、(1)オキシ水酸化鉄の光励起、(2)酸素の多電子還元、(3)過酸化水素からのヒドロキシルラジカルの生成、及び(4)吸着

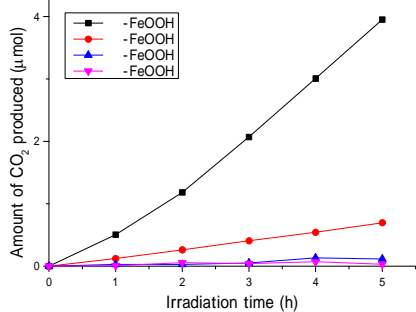


図1 アセトアルデヒドの分解による CO₂ 生成量の経時変化 (50mM アセトアルデヒド水溶液 10ml、光触媒 10mg、光源 Xe ランプ(フィルター無し)、照射強度 約 100 mW cm⁻²)

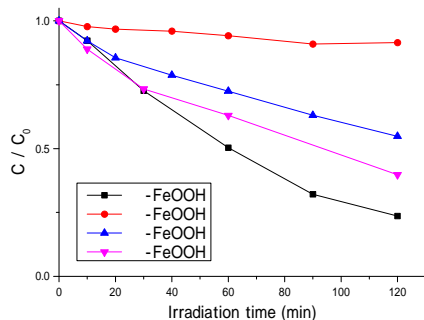
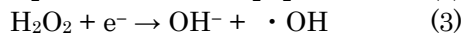
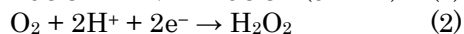


図2 メチルオレンジの濃度変化(メチルオレンジ水溶液 10ml(初期濃度 C₀:50μM)、過酸化水素 1.2%、光触媒 10mg、光源 白色 LED、照射強度 約 100 mW cm⁻²)

有機物(L_{ads})の直接酸化によって進むと考えられている。



ここで分解対象物は、式 3 によって生じるヒドロキシルラジカル及び式 4 によって分解される。また、過酸化水素を添加しない系では、式 2 が起こらないと反応は進まない。このことから、α-FeOOH は、他のオキシ水酸化鉄と異なり、酸素の多電子還元(式 2)に対して高い活性を有するといえる。γ または δ-FeOOH は、酸素の多電子反応に対する活性は小さいが、過酸化水素の一電子反応(式 3)は活性を有することがわかった。β 型は式 2 にわずかに活性を有するが、式 3 には不活性であると考えられる。以上から、α-FeOOH は、オキシ水酸化鉄の中でも、より広い条件で有機物分解に利用できる光触媒材料であることが示された。

次に、α-FeOOH に着目し、粒子形状と活性の関連性を調べた。一般的に α-FeOOH は、側面が{110}面、端面が{021}面であるロッド状粒子として得られる。このロッド状粒子を、Fe(OH)₂ を水溶液中で酸化して得る際に、水

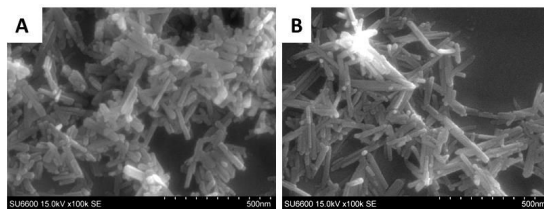


図3 活性な結晶面の特定のために合成した 2 種の α-FeOOH (A: 平均長さ 101±34nm、幅 30±8nm、比表面積 79 m² g⁻¹、B: 平均長さ 187±63nm、幅 29±7nm、比表面積 73 m² g⁻¹)

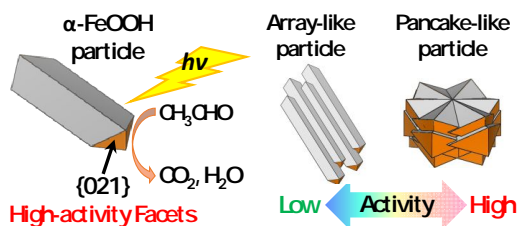


図4 本研究で明らかになった α-FeOOH の粒子形状と光触媒活性の関連

溶液にエチレングリコールを添加することで、同じ幅で長さが異なる 2 種のロッド状粒子、即ち、{110}面と{021}面の面積比が異なる 2 種類の α-FeOOH を合成した(図 3 A 及び B)。これらの光触媒活性を比較した結果、{021}面が多く露出する粒子構造をとる方が、アセトアルデヒドの分解において、単位表面積当たりで高い光触媒活性を示した。これより、{021}面の比率を増す、もしくは{110}面を減らすことで、より高い活性を持つ α-FeOOH が得られることが明らかとなった(図 4)。さらに、α-FeOOH は様々な形状の粒子を合成可能であるが、その光触媒活性は、この活性な面の面積比率に基づいてに説明できることも明らかとなった(図 4)。同様に、γ 型についても粒子形状と活性の関連性を調べた結果、{100}面および{001}面の露出が多い粒子形状が、メチルオレンジの分解に対して高活性であることが判明した。α 型、γ 型のいずれにおいても、表面水酸基の密度が高い面が高活性であり、表面水酸基が、光触媒能力の発現に大きく影響していることが推察された。

(2) オキシ水酸化鉄粒子の微細構造制御による高活性化

次に、オキシ水酸化鉄の多形の中でも、最も高い活性を示した α-FeOOH に着目し、結晶面による活性の違いに着目した更なる高活性化について検証した。

その結果、ロッド状 α-FeOOH を合成する際、Fe(OH)₂ 分散液にポリエチレングリコールを添加することで、高い活性を持つ多孔質 α-FeOOH 粒子を得ることに成功した。この方法で得られた粒子のサイズは、従来法によって得られるロッド状粒子と同様に、長さ約 100 nm、幅約 30 nm である(図 5)。しかし、比表面積は、約 110 m² g⁻¹ と、従来法による

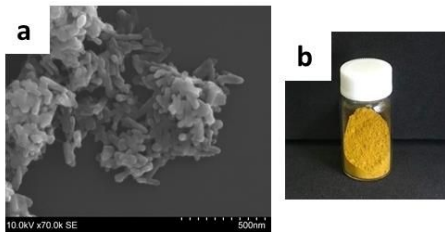


図5 多孔質 α -FeOOH(a:SEM 像、b:粉末の写真)

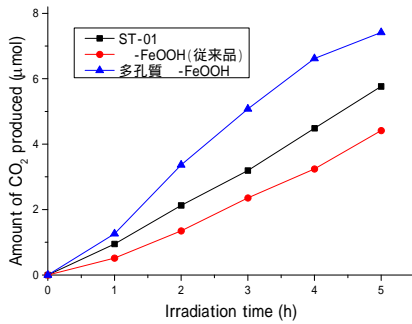


図6 アセトアルデヒドの分解による CO_2 生成量の経時変化 (50mM アセトアルデヒド水溶液 10ml、光触媒 10mg、光源 Xe ランプ(フィルター無し)、照射強度 約 100 mW cm^{-2} 。従来品 α -FeOOH は図3における試料 A を用いた。)

約 $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ よりも高い値を示し、多孔質な α -FeOOH が得られているといえる。ロッド状粒子の表面の大部分は光触媒活性が低い {110} 面である。多孔質 α -FeOOH はこの {110} 面の面積を減らすように表面の凹凸が増す変化を与えられた粒子であると考えられる。光触媒活性をアセトアルデヒドの分解によって調べた結果、多孔質 α -FeOOH は、従来法による α -FeOOH よりも、高い活性を示し (図 6)、単位面積あたりの活性も高まっていた。さらに、この多孔質 α -FeOOH は、比較のために用いた TiO_2 (ST-01、石原産業製) と同等の活性を示した。従来、鉄酸化物系光触媒は、活性が低い材料が多かった。しかし、表面特性を考慮した粒子形態制御により、更なる高活性光触媒材料の開発が可能であることが示された。

(3) オキシ水酸化鉄に対する異種材料複合化の効果

更なる高活性化の可能性を探索すべく、 α -FeOOH に助触媒や異種光触媒材料を複合化することによる活性の変化について検証した。

まず、 α -FeOOH に対する金属助触媒の担持効果について検証した。助触媒としては Pt、Pd などを用い、これらは光電着によって担持した。担持量はいずれの条件においても約 1 wt% にした。その結果、 α -FeOOH に金属助触媒を担持すると、アセトアルデヒド分解活性を向上できることが判明した (図 7)。特

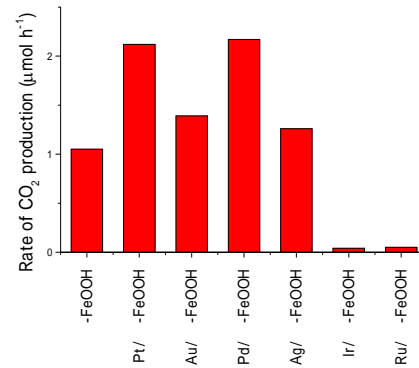


図7 アセトアルデヒドの分解による CO_2 生成速度 (50mM アセトアルデヒド水溶液 10ml、光触媒 10mg、光源 Xe ランプ(フィルター無し)、照射強度 約 100 mW cm^{-2} 、光照射時間 5 時間。)

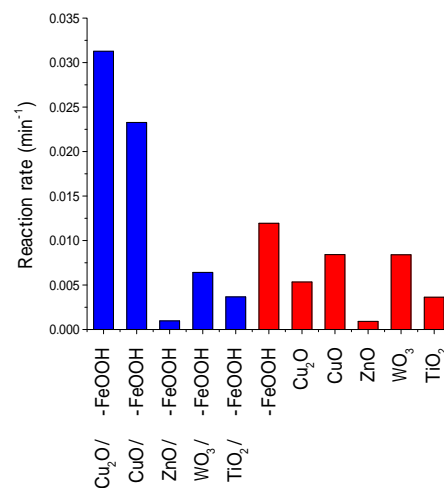


図8 複合光触媒によるメチルオレンジの分解速度 (メチルオレンジ水溶液 10ml (初期濃度 C_0 :50μM)、過酸化水素 1.2%、光触媒 10mg、光源 白色 LED、照射強度 約 100 mW cm^{-2})

に Pt や Pd を担持した α -FeOOH は、非担持の 2 倍近い活性を示した。その一方で、Ir や Ru の担持は大きく活性を落とし、Ag や Au の担持は活性の変化が認められなかった。光電着による担持であることを考慮すると、助触媒は還元サイトとして作用しているものと考えられる。前述のようにオキシ水酸化鉄における有機物酸化分解反応の活性は、系内の酸素還元が大きく影響されると考えられる。よって、Pd や Pt 助触媒はこの酸素還元反応の速度を向上することにより、活性を向上させていると考えられた。

次に、異種光触媒材料の複合化によるオキシ水酸化鉄 (α -FeOOH) の高活性化について検証した。異種光触媒としては、CuO、Cu₂O、TiO₂、WO₃ 及び ZnO を用いた。光触媒の複合化は、主に、それぞれの光触媒の粉末と、 α -FeOOH の粉末を乳鉢でよく混合した後、加熱することを得た。なお、重量比は、およそ 1:1 になるように混合した。

得られた光触媒複合体の活性を、過酸化水素存在下におけるメチルオレンジの分解によって評価した。図 8 は、光照射中における

メチルオレンジ濃度の減少速度を、一次反応により近似して求めた結果である。n型であるTiO₂、WO₃及びZnOとの組み合わせでは、単独で用いるよりも活性が低下した。一方、p型のCu₂OやCuOと組み合わせた場合は、単独使用に比べ数倍以上の高い活性を示した。しかし、機能性の変化について検証すべく銀イオンなどの電子アクセプターを含む水溶液中における光照射も行ったが、水の酸化活性の付与といった新たな機能性の発現は認められなかった。光触媒複合化は、電荷分離効果によって再結合を防止し、高活性化を図るものである。しかし、必ずしも活性向上、多機能化が図られるわけではなく、高性能なオキシ水酸化鉄光触媒の創成のためには材料の組み合わせや、構造的視点から詳細な機能性解明が必要であると考えられた。

以上のように、本事業では、オキシ水酸化鉄光触媒を用い、高活性な結晶面及び粒子形状を特定し、高性能な光触媒材料を得た。また、異種材料の複合化による高性能化の可能性も見出した。この結果は、光触媒粒子の構造と活性の関連性の解明がより高性能な光触媒材料の創成に不可欠であることを示すと共に、太陽エネルギーの有効利用の観点から近年需要が高まっている高性能可視光応答型光触媒の開発に、一つの指針を与えること期待される。

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1件)

Seiji Kakuta, Taiki Numata, Toru Okayama, "Shape effects of goethite particles on their photocatalytic activity in the decomposition of acetaldehyde", *Catalysis Science & Technology*, **4**, 164-169 (2014). (査読有) DOI: 10.1039/c3cy00768e

〔学会発表〕(計5件)

角田世治、岡山透、「多孔質オキシ水酸化鉄の合成とその光触媒活性」、平成26年度 化学系学協会東北大会、平成26年9月20日、山形大学米沢キャンパス(山形県米沢市)

角田世治、岡山透、「ウニ状酸化鉄粒子の簡易合成とその光触媒活性」、日本化学会第94春季年会、平成26年3月28日、名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市)

角田世治、岡山透、「オキシ水酸化鉄の多形が光触媒活性に与える影響」、第23回日本MRS年次大会、平成25年12月9日、横浜文化情報センター(神奈川県横浜市)

角田世治、岡山透、「ゲーサイト粒子の形状が光触媒活性に与える影響」、日本化学会第93春季年会、平成25年3月

22日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市)

角田世治、岡山透、「オキシ水酸化鉄の粒子形態と光触媒活性の関係」、平成24年度化学系学協会東北大会、平成24年9月16日、秋田大学手形キャンパス(秋田県秋田市)

〔産業財産権〕

出願状況(計4件)

名称:ゲーサイト光触媒及びその製造方法

発明者:角田世治

権利者:地方独立行政法人青森県産業技術センター

種類:特許

番号:特願2014-159199

出願年月日:平成26年8月5日

国内外の別:国内

名称:光触媒複合体及びその製造方法

発明者:角田世治

権利者:地方独立行政法人青森県産業技術センター

種類:特許

番号:特願2014-132865

出願年月日:平成26年6月27日

国内外の別:国内

名称:ゲーサイト光触媒及びその製造方法

発明者:角田世治

権利者:地方独立行政法人青森県産業技術センター

種類:特許

番号:特願2013-190020

出願年月日:平成25年9月13日

国内外の別:国内

名称:ウニ状酸化鉄光触媒及びその製造方法

発明者:角田世治

権利者:地方独立行政法人青森県産業技術センター

種類:特許

番号:特願2013-190025

出願年月日:平成25年9月13日

国内外の別:国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

角田世治(KAKUTA, Seiji)

地方独立行政法人青森県産業技術センター・八戸地域研究所・主任研究員

研究者番号:50557808