

表面特性に立脚したナノ構造制御による高活性鉄酸化物光触媒の開発

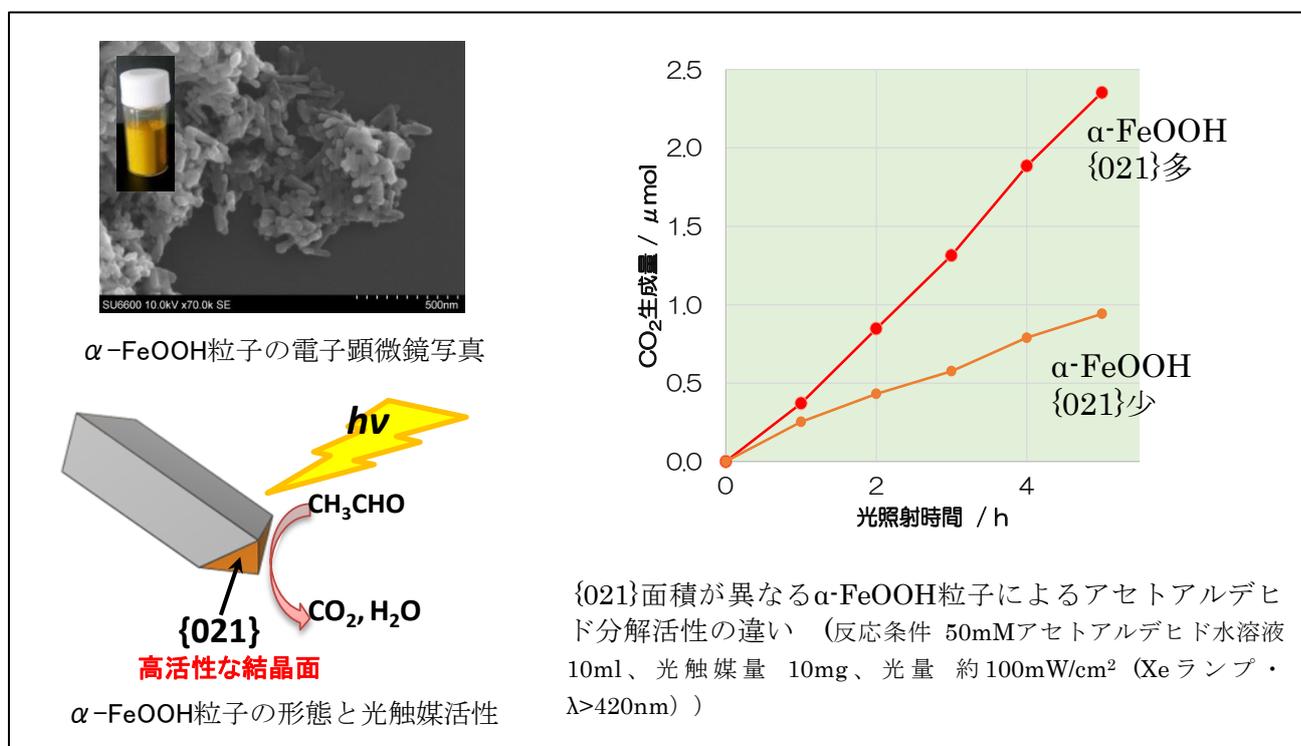
Development of highly-active iron oxide photocatalyst by nanostructure control based on its surface properties

角田 世治、岡山 透

光触媒は光を吸収して化学反応を促進する物質である。代表例である酸化チタンは、本県においても、防汚・環境浄化目的で外装用塗料やフィルターなどに利用されている。しかし、酸化チタンは紫外光しか吸収せず、LED照明などの室内光や太陽光に多く含まれる可視光を利用することができない。そのため、建築・塗装業界などでは、大きな需要が期待される内装用に、安価で高性能な可視光応答型光触媒材料の開発が求められている。その中で着目される材料の一つに、鉄酸化物系光触媒がある。鉄は安価で豊富な資源であり、その酸化物の多くは可視光を吸収して光触媒活性を示すことが以前から知られていた。しかし、これまでの鉄酸化物系光触媒は、二酸化チタンに比べて光利用効率が低く実用的ではなかった。

我々は、鉄酸化物の中でも、温和な条件で合成できるオキシ水酸化鉄 (α -FeOOH) に着目し、光触媒粒子の形状と光触媒活性の関連性の解明を通して高活性光触媒の開発を進めてきた。その結果、一般的にロッド状結晶粒子として得られる α -FeOOH において、{021}が高い光触媒活性を有することを突き止めた。さらに、この知見を活用し、比較的簡易な方法で粒子形態を制御することで、従来の α -FeOOH より高い活性を持つ光触媒の合成に成功した。

(謝辞) 本研究は JSPS 科研費(No.24760556)の助成を受けて行われた。



1. はじめに

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・還元反応する原理に基づく。この特性は太陽光を利用した環境汚染物質の分解や防汚処理などに利用されており、将来的には太陽光を利用した化学燃料生産などの環境・エネルギー分野への発展も大いに期待されている。しかし、これまで広く用いられてきた二酸化チタンは紫外光にのみ応答するため、太陽光エネルギーの有効利用の観点から、可視光応答型光触媒材料の開発が必要とされている。

可視光応答型光触媒のひとつとして着目されている材料に鉄酸化物がある。鉄酸化物の種類は様々であり、大まかに酸化鉄(Fe_2O_3 など)、オキシ水酸化鉄(FeOOH)、水酸化鉄($\text{Fe}(\text{OH})_3$ など)に分けられる。いずれも可視光を吸収し、酸化鉄や水酸化鉄については 1980 年代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¹⁻⁶。これに対し、オキシ水酸化鉄光触媒は近年になって研究報告が増えている材料である⁷⁻¹¹。特に、オキシ水酸化鉄の一種であるゲーサイト($\alpha\text{-FeOOH}$)は、様々な形態の粒子を合成できること可視光を吸収し安価であることから着目されている。一般に、 $\alpha\text{-FeOOH}$ は鉄塩水溶液を出発材料として合成され、その条件により様々な形態の結晶粒子が得られる。しかし、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の粒子形態が光触媒活性に与える影響は詳細に知られていない。光触媒反応は光触媒結晶粒子の表面で起こるため、他の光触媒材料では結晶面の方位によって反応活性が異なる例が報告されている¹²⁻¹⁴。結晶面と光触媒活性の関連性を知ることは、更なる高活性光触媒を得るために重要と考えられる。

本研究では、高い活性をもつ $\alpha\text{-FeOOH}$ を得ることを目的に、粒子形態が異なる数種類の $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子を合成し、粒子形態と光触媒活性の関連性の解明を試みた。ここで、光触媒活性は水溶液中アセトアルデヒドの酸化分解によって評価した。その結果、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子の特定の結晶面が高い光触媒活性を有し、これを利用することでより高性能な光触媒を得ることができた。以下にこれらについて報告する。

2. 実験方法

2. 1 光触媒の調製

200ml の純水に、Ar ガスでバブリングしながら、硫酸鉄(II)・7水和物 2.0g を加えて溶解させた。この水溶液に 10 mol l^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液を 20ml 加え、水酸化鉄(II)の分散液を作成した。ここでバブリングを空気に切り替え、攪拌を 18 時間続けて水酸化鉄(II)を酸化した。褐色の析出物として得られた $\alpha\text{-FeOOH}$ は、遠心分離によって分離し、純水で洗浄し、 80°C で乾燥した後、乳鉢で粉碎して試料 A を得た。また、ここで用いた純水を 2%エチレングリコール水溶液に変え、他は同様の条件にて $\alpha\text{-FeOOH}$ を得て試料 B とした。

2. 2 光触媒構造の評価

得られた光触媒の構造は、走査型電子顕微鏡観察(日立ハイテクノロジーズ、SU6600)、粉末 X線回折(島津製作所、XD-610)、比表面積測定(Micromeritics、FlowSorbII2300)によって評価した。比表面積の測定は、 $0.1\sim 0.2\text{g}$ の試料を、 130°C で 4 時間以上脱気した後、BET1 点法によって行った。

2. 3 光触媒活性の評価

20ml のガラス容器に、 50mmol l^{-1} アセトアルデヒド水溶液 10ml と 10mg の光触媒を入れ、大気条件のまま密閉した。その後、キセノンランプ(Tokina, XEF-152S, 照射強度:約 100 mW cm^{-2})で容器全体に光照射して 1 時間ごとに容器内のガスを採取し、ガスクロマトグラフ(島津製作所、GC-14B、カラム:ShinCarbonST)により CO_2 生成量を測定した。

3. 結果と考察

3. 1 試料の諸特性

図1は得られた光触媒の粒子形状を走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した結果である。試料Aと試料Bは同様のロッド状であった。その平均長さはBの方が長かった(詳細は後述)。図2に示したX線回折パターンからはいずれも α -FeOOHであり、不純物となる他の結晶相のピークは認められなかった。比表面積は、試料Aが約 $73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、試料Bが約 $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

3. 2 アセトアルデヒド酸化分解による光触媒活性評価

図3に、アセトアルデヒド酸化分解に伴って生成した CO_2 量の経時変化を示した。いずれの光触媒においても照射下において CO_2 が生成した。暗所もしくは光触媒無しで照射した場合は CO_2 の生成が認められなかったことから、アセトアルデヒドの分解は光触媒的に進行しているといえる。試料AとBのいずれにおいても、 CO_2 生成量は直線的に増加し、その生成速度は試料Aで約 $0.46 \mu\text{mol h}^{-1}$ 、試料Bでは約 $0.20 \mu\text{mol h}^{-1}$ であった。一般に、系内の表面積と光触媒活性は比例するケースが多いが、試料AとBは比表面積の差が殆ど無いにも関わらず、その活性には倍以上の大きな差があった。そのため、光触媒活性は比表面積だけではなくその粒子形状にも影響を受けていると考えられる。次に、 α -FeOOH粒子における、結晶面と光触媒活性の関連性について考察する。

3. 3 α -FeOOHの粒子形状と光触媒活性

本研究で用いた試料AとBの粒子形状は、どちらもロッド状であった。一般に、ロッド状 α -FeOOHは $\{110\}$ と $\{021\}$ からなることが知られている(図4)。ここで、両試料のSEM像から無作為に100個の粒子を選び、粒子の長さの平均値を調べた結果、試料Aは長さ約101 nm、幅約30 nm、試料Bでは長さ約187 nm、幅約30 nmであった。つまり、試料AとBの違いは、

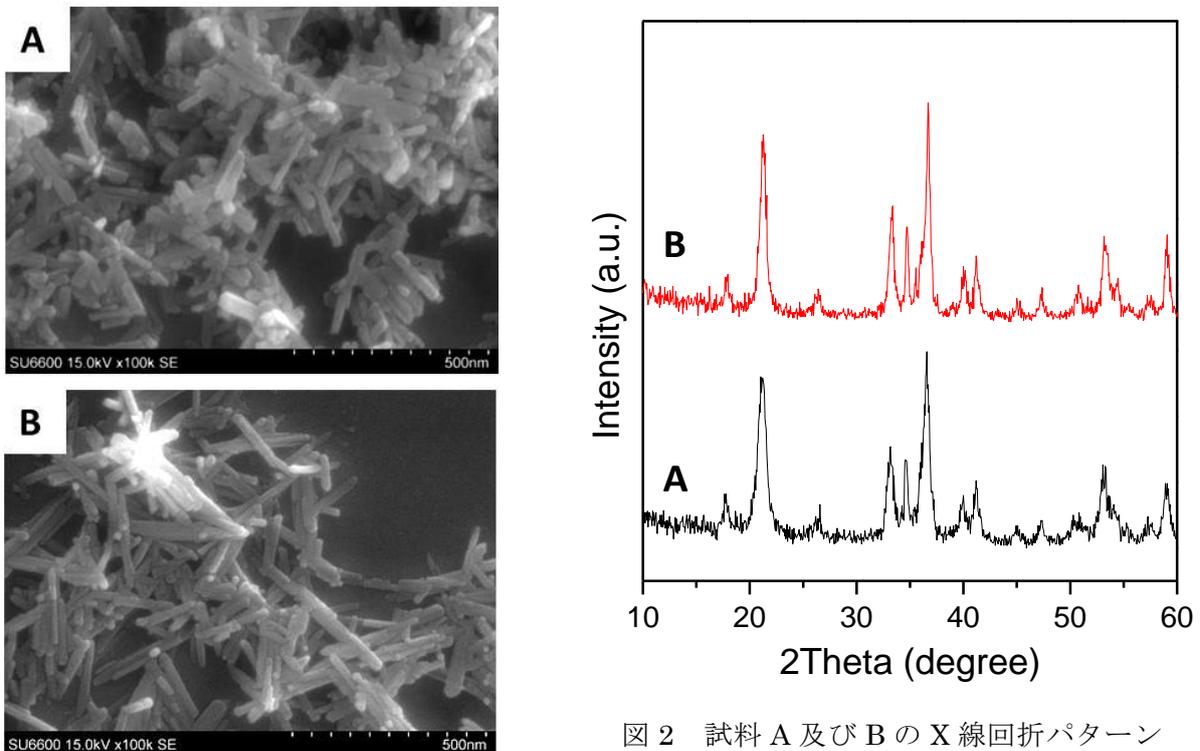


図2 試料A及びBのX線回折パターン

図1 試料A及びBの電子顕微鏡写真

粒子の長さのみである。この結果から単位量あたりに含まれる{110}と{021}の面積を考えると、試料 A の方はロッド長が短く、ロッド端面に相当する{021}を試料 B よりも多く含むといえる。前述の光触媒活性評価結果を考慮すると、{021}の方が{110}よりも活性が高いと考えられる。

ここで図 3 から得られた CO₂ 生成速度と系内の表面積を用い、単位面積あたりの光触媒活性を求めたところ、試料 A で約 0.63 μmol h⁻¹ m⁻²、試料 B で約 0.28 μmol h⁻¹ m⁻² となり、非常に大きな差があることがわかった。試料 A 及び B のいずれの形状においても、表面の大部分は{110}であり{021}よりずっと大きな面積を占める。それにもかかわらず、このような大きな違いが表れることを考えると、{110}はほとんど光触媒活性を示さないと考えられる。以上より、活性が高い α-FeOOH を得るためには、{110}を減らす、もしくは{021}を増やすようにすることが重要であるといえる。

3. 4 高活性 α-FeOOH の合成

ここまで得られた知見を活用してより高活性な α-FeOOH の合成を試みた。その結果、試料 A と同様にロッド状 α-FeOOH を合成する際に数%ポリエチレングリコールを添加することで、高い活性を示す α-FeOOH 粒子を得ることに成功した(以後、試料 C とする)。この方法で得られた粒子のサイズは、試料 A と同様に、長さ 100 nm 程度、幅約 30 nm である(図 5)。しかし、比表面積は約 110 m² g⁻¹ と、試料 A や B より高く、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}であることを考えると、試料 C はこの{110}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、多孔質な試料 C 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。なお、ここではキセノンランプの紫外光を除去せずに照射している。さらに、この多孔質 α-FeOOH は、比較のために

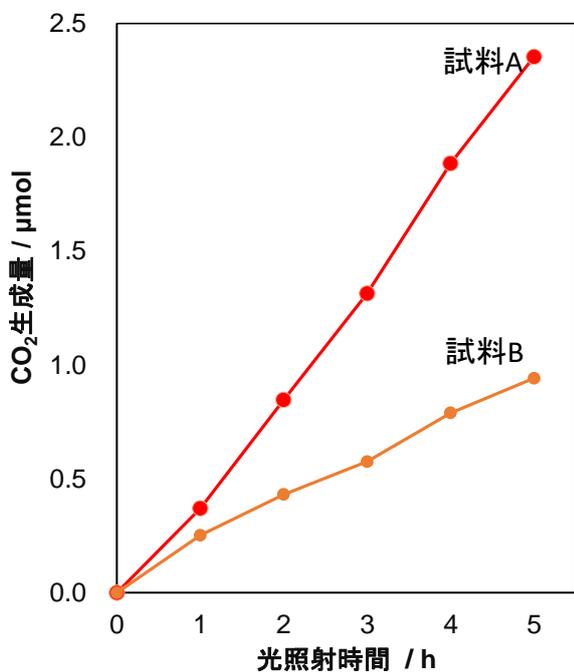


図 3 アセトアルデヒド分解活性 (反応条件 50mM アセトアルデヒド水溶液 10ml、光触媒量 10mg、光量約 100mW/cm² (Xe ランプ, λ>420nm))

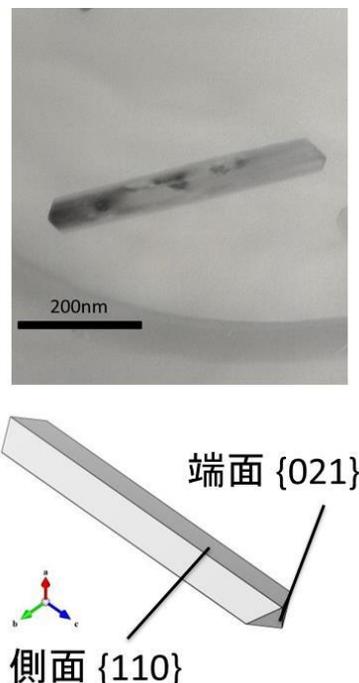


図 4 ロッド状 α-FeOOH の構造 (上:TEM 像,下:結晶面の模式図)

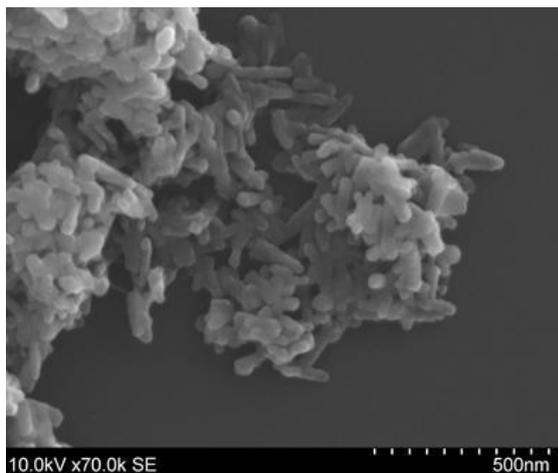


図5 試料Cの電子顕微鏡写真

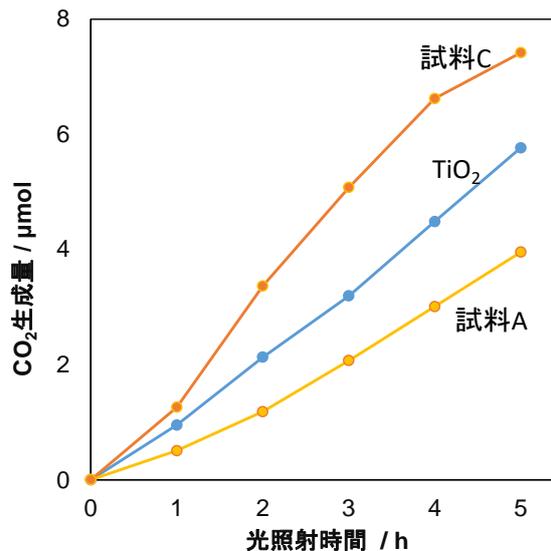


図6 アセトアルデヒド分解活性 (反応条件 50mM アセトアルデヒド水溶液 10ml、光触媒量 10mg、光量約 100mW/cm² (Xe ランプ、UV カットなし))

用いた TiO₂(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といえる。

4. まとめ

本研究では、可視光応答性光触媒として期待されているオキシ水酸化鉄(α -FeOOH)について、光触媒活性と結晶面との関連性を調べた。その結果、{021}が高い光触媒活性を持つという結果が得られた。そして、{021}の面積が増えるような、わずかな粒子形状変化でその活性が倍に増大することが示された。また、活性が低い{110}を減らすような変化を与えても同様に活性は高まり、比較的簡易な方法で高活性な α -FeOOH を得ることができた。これらの結果は、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、ひとつの指針を与えると期待される。

5. 謝辞

本研究は JSPS 科研費 (若手研究 (B)) (課題番号 24760556) の助成を受けて行われた。謹んで感謝の意を表す。

6. 参考文献

- 1 M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett and P. R. Trevellick, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1983, **79**, 2027–2041.
- 2 J. K. Leland and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 5076–5083.
- 3 W. Feng and D. Nansheng, *Chemosphere*, 2000, **41**, 1137–1147.
- 4 S. Kakuta and T. Abe, *J. Mater. Sci.*, 2009, **44**, 2890–2898.

- 5 S. Kakuta, T. Okayama, M. Kato, A. Oda and T. Abe, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 1671–1676.
- 6 K. Sivula, F. Le Formal and M. Grätzel, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 432–449.
- 7 N. Murakami, T. Matsuo, T. Tsubota and T. Ohno, *Catal. Commun.*, 2011, **12**, 341–344.
- 8 I. A. Shkrob, T. M. Marin, A. Adhikary and M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 3393–3403.
- 9 H. Li, W. Li, Y. Zhang, T. Wang, B. Wang, W. Xu, L. Jiang, W. Song, C. Shu and C. Wang, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 7878–7881.
- 10 X. Zhou, H. Yang, C. Wang, X. Mao, Y. Wang, Y. Yang and G. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 17051–17061.
- 11 W. Du, Y. Xu and Y. Wang, *Langmuir*, 2008, **24**, 175–181.
- 12 Q. Wu, M. Liu, Z. Wu, Y. Li and L. Piao, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 26800–26804.
- 13 H. Xu, S. Ouyang, P. Li, T. Kako and J. Ye, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 1348–54.
- 14 X. Han, Q. Kuang, M. Jin, Z. Xie and L. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3152–3.