

物質内電磁場増強効果による高活性ヘマタイト光触媒の開発

Intra field enhancement of hematite for highly efficient photocatalyst

新居浜工業高等専門学校 環境材料工学科 助教 坂本 全教

Department of Environmental Materials Engineering, Niihama KOSEN, Masanori Sakamoto

要旨

いわゆる赤さびであるヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)は以下の利点により、光触媒ナノ材料として期待される。すなわち、(1) 可視光吸収可能 (バンドギャップ 約 2.1 eV), (2) 熱力学的・化学的安定性, (3) 低コスト である。一方で、低光吸収度、および短キャリア拡散距離による低い変換効率が高効率化への課題である。本研究では、ヘマタイト材料内の電磁場増強の実現、およびその光触媒活性との関連の解明を目指した。具体的には4種類の形状のヘマタイトを合成し、その物質内電場増強度を理論解析した。また実験系にて、光触媒性能と増強度との関係を調査し議論した。本研究の成果は、光触媒活性へのメカニズム考察、および高効率化にむけて新たな材料設計指針を提案する。

1. はじめに

光触媒は(1) 水素発生, (2) 抗菌・殺菌作用, (3) 光化学合成 などの応用性により、その発見依頼、今日に至るまで大変精力的に研究が行われている[1]。動力源の光の中でも、可視光は室内の主な光エネルギー源であり、また太陽光の約 40 %を占める。これを活用する研究は持続可能な社会の実現において大きなテーマであり続けている。

その材料候補として、いわゆる赤さびであるヘマタイトは($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)は以下の理由で有望である。すなわち、(1) 可視光吸収可能, (2) 熱力学的に最安定構造, (3) 化学的安定性, (4) 低コスト などの利点を有する点である。その一方で、低光吸収性、および短キャリア拡散距離による高い再結合確率の克服が高活性化への課題となっている[2]。この課題の克服のため、既存研究では大きく以下の2つのアプローチが行われてきた。すなわち、(1) 他材料との複合によるバンドギャップエンジニアリングおよびキャリア伝導度改善 (2) 形状・構造

を工夫 (例: 薄層構造, 量子ドット構造など) し、再結合確率を低下させることである[2-4]。これらの工夫により種々のパラメーターが改善され、一定の成果が報告されている。しかし、実用化への更なるブレイクスルーが望まれている現状である。

本研究では、物質内電磁場増強効果に注目してその光触媒効果との相関関係の調査を試みた。具体的には、4種類の形状(球: Sphere, 棒状: Rod, 円柱: Cylinder, 多面体: Polyhedron)のナノヘマタイトを合成し、その光触媒活性度を検証した。また各形状をシミュレーション上に再現し、Finite-Difference Time-Domain (FDTD) 法による理論計算により材料内部の電磁場分布増強度を計算した。これが材料内の光吸収度増強に相当すると考えた。これらの相関関係が明らかになれば、材料形状とサイズを制御することのみで、低光吸収性の課題を克服できることになる。本研究により、ナノ光触媒合成の新たな設計指針を提案することとなる。

2. 実験方法

2.1 ナノヘマタイト合成

ヘマタイトは水熱合成法を用いて合成した。合成条件および添加物を工夫することによりその形状を作り分けた。具体的には、6 mmol の塩化第二鉄($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)と 6 mmol のグリシン($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)を 45 ml の脱イオン水に投入し、十分に攪拌した。攪拌を続けながら、アンモニア水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を 15 ml 加えた。rod ヘマタイト合成時には、さらにヒドラジン水和物($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を 0.5 ml 滴下した。これら作製した溶液をオートクレーブ容器にて、所定の温度、時間で加熱することで形状を作り分けた。具体的な条件を以下の表 1 に示す [5]。合成後、遠心分離、洗浄処理、乾燥工程を経て、各ナノ粒子を得た。

表 1. 各ナノヘマタイトの合成条件

	加熱温度	時間
Sphere	既製品を使用(高純度化学社)	
polyhedron	200°C	5h
cylinder	120°C	10h
rod	140°C	10h

2.2 光触媒性能評価

メチレンブルー水溶液(MB)の濃度変化から、ヘマタイトの光触媒活性を評価した。すなわち濃度 1×10^{-5} mol/l の MB を 100 ml にヘマタイトを 50 mg, および 35%過酸化水素水 0.5 ml を投入した。色素とヘマタイトとの吸着平衡をとるため、暗所で 10 分間攪拌し続けた。その後、可視光(白色 LED:強度 20 mJ/cm²)を照射した。一定照射時間毎に分散液を取り出し、遠心分離後、MB 上澄み液を紫外可視分光光度計で測定し、吸光度から濃度変化を評価した。

2.3 物質内電磁場増強度の理論計算

材料内の物質内電磁場増強度は、実験系と同様の条件を設定し、FDTD 法にて理論計算を行

った(科学技術研究所(株), keyFDTD)。すなわち, cylinder, sphere, rod, polyhedron 形を測定したサイズにてモデリングソフトウェアで設計した。ヘマタイトの屈折率の物性値を 2.951、複素屈折率の物性値を 0.413 とし、また溶媒(周囲)の屈折率を 1.33 (水)とした。入射光波長は白色 LED のピークである 450 nm に設定した。

3. 実験結果

図 1 に合成したナノヘマタイトの電子顕微鏡(SEM)像を示す。

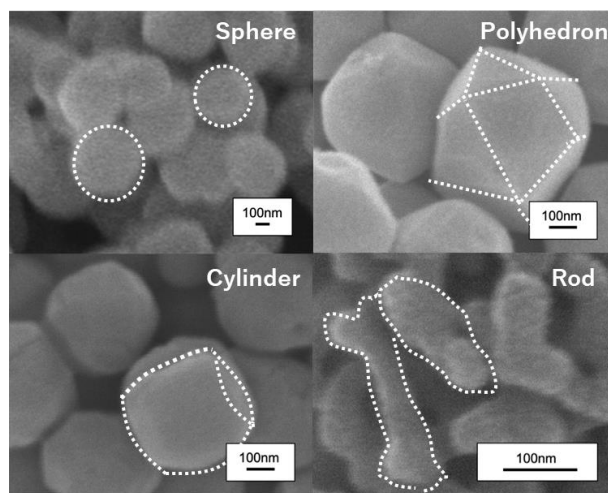


図 1.4 種類の形状のヘマタイト SEM 像

これらの SEM 像より、合成条件の微修正により形状を作り分けられていることが確認された。これらのサイズ分布をヒストグラムにより確認したところ、すなわち, rod : 71 ± 14 nm, Cylinder: 190 ± 40 nm, Polyhedron: 187 ± 37 nm, Sphere: 147 ± 28 nm と確認された(図 2)。また、合成したサンプルについてフーリエ変換型赤外分光(FT-IR)を用い、解析を行った(図 3)。全ての合成したヘマタイトにおいて、特徴的な Fe-O 振動バンドが $440, 520 \text{ cm}^{-1}$ に観測された。また、水熱合成の過程で表面に残存している水分子が確認された ($3362, 1633, 1344, 914 \text{ cm}^{-1}$)。この傾向はすべての合成ヘマタイトにおいて同様

であった。次に SEM により観測されたサイズ・形状よりモデル作製を用い、FDTD 法にて各ヘマタイトの物質内電磁場増強度をコンピュータ上で理論計算した。その結果を図 4 に示す。各構造の中心位置においての xz 平面での断面計算結果を示した。材料が存在している場合の電場分布を E^2 、ない場合の電場分布を E_0^2 とし、増強度 $EF=(E/E_0)^2$ として、カラーバーにてその強度分布を示している。各構造にて、物質内に一定の光強度分布が見られる。これらは材料内での光吸収増強に相当すると考えられる。また、Polyhedron, Cylinder 形では、その表面近傍においても強い強度分布が確認される。この強度分布は表面での色素分布分解にも関与している

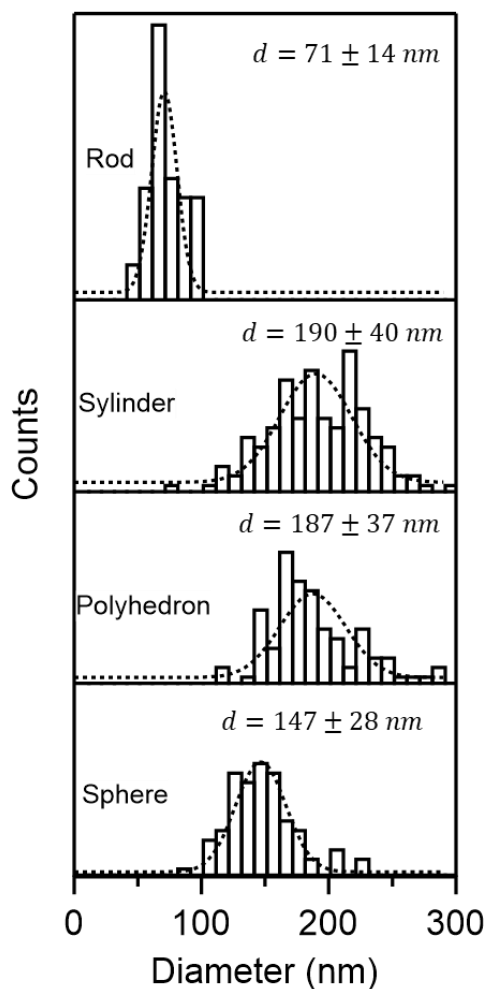


図 2. 各ヘマタイトのサイズ分布ヒストグラム

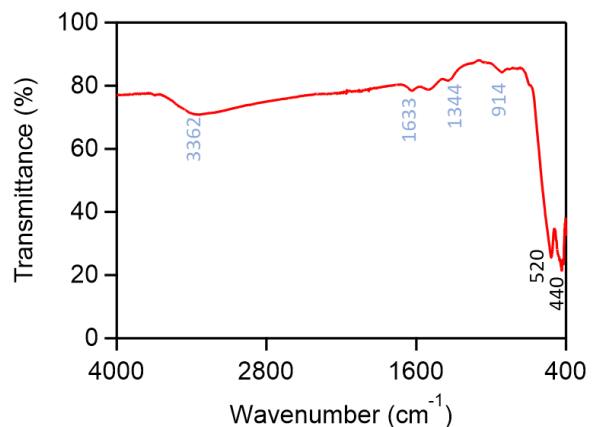


図 3. 合成ヘマタイトの FTIR スペクトル

ことが考えられる (後述)。図 5 に光触媒実験での MB 色素濃度の光照射による経時変化 (C :MB 濃度, C_0 :MB 初期濃度) を示した。この結果より、形状の変化により、その活性度が異なっていることが分かる。このグラフプロファイルを exponential fitting を以下の式に基づき行い、比例定数に相当する k : 反応速度定数を算出した。

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) = A \exp(-kt) \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt + \ln A \quad (2)$$

解析の結果、各反応速度定数 k は Sphere: 0.0013/min, Rod: 0.0055/min, Polyhedron: 0.017/min, Cylinder: 0.019/min となった。この半速度定数を、ヘマタイトの密度 (5.24 g/cm^3)、および各体積を考慮して、単位個数あたりの反応速度定数に算出しなおした。また、図 4 で理論計算した物質内増強度の数値を積分し、相関関係を調べた。その結果を図 6 に示す。この結果、理論計算で得られた光吸収度の値と、個数あたりの反応速度定数には指数関数的な対応関係が見られた。またその反応速度差は最大で約 74 倍 (Cylinder: 4.32/min count, Rod: 0.058/min count) となった。このことは、サイズ・形状を適切に設計し、光吸収性を向上させることが、光触媒性能にとって肝要であるといえる。また特に、

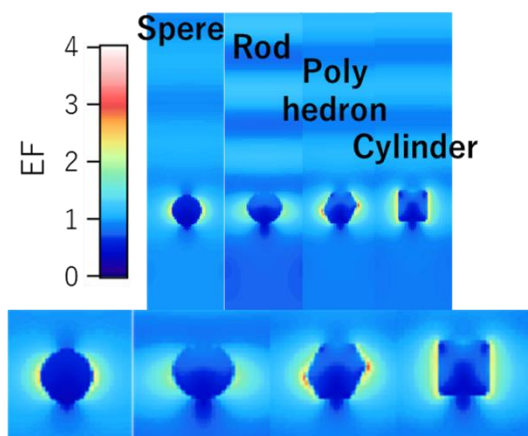


図 4. 各へマタイトの FDTD 計算結果

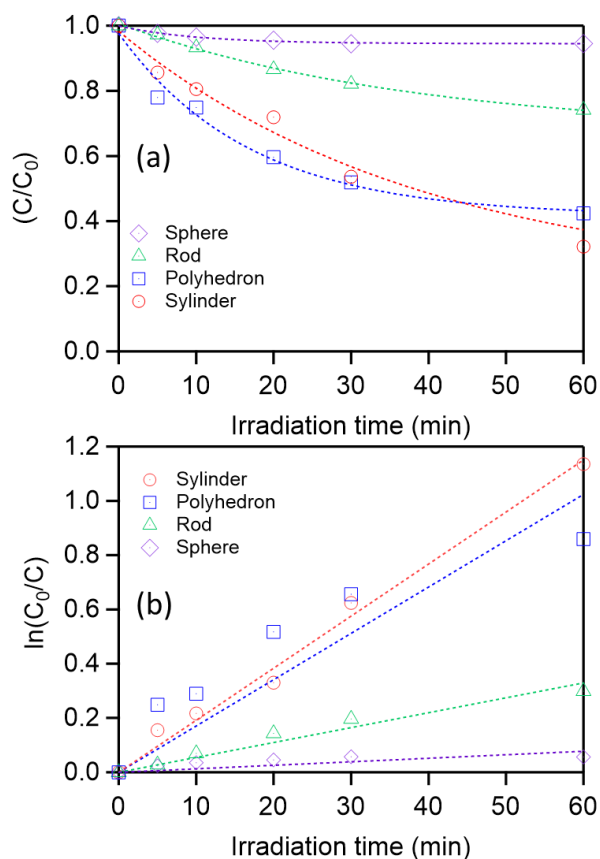


図 5. 光触媒実験結果 (a) 分解による MB 濃度の変化, (b) kinetic カーブ解析

Cylinder, Polyhedron 形にて特に良い分解効率が見られたのは、図 4 に示されたように、表面近傍での高い電場分布に起因するのではと考え

られる。すなわち表面において起こる分解反応を促進する効果があることが想定される。これまでの結果により、以下の光触媒設計指針が提案できる。(1) FDTD 法にて理論計算を行い、電磁場強度分布を計算することにより、適切なサイズ・形状を探索する。(2) 最適構造を目指してへマタイト合成をする。また、関連報告として、特定の結晶面が高い表面エネルギーをもち、これが分解反応に寄与するとも報告されている [2-5]。本研究で得られた研究成果はこれらの結果とおおよそ一致するものであった。すなわち、本研究の成果により、材料表面エネルギーのみならず、形状による光吸収プロファイルも同様に触媒活性にとって重要であることが分かった。これら二つの要素の協奏的な効果がある事が推察される。

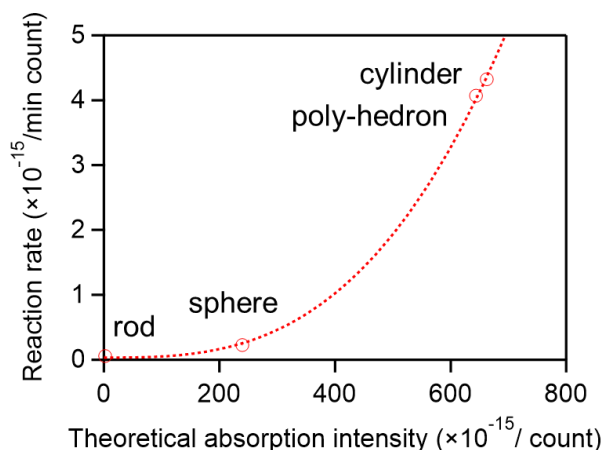


図 6. 反応速度定数と物質内増強度の関係

4. まとめ

本研究では水熱合成法を用い 4 種類の形状 (Sphere, Rod, Polyhedron, Cylinder) のナノへマタイトを合成した。これらの形状・サイズを考慮し、単位個数あたりの分解反応速度定数を算出した。その結果、最大で約 74 倍の分解速度差が観測された。これを考察するため、実験と同じ状況にて理論計算 (FDTD 法) を行い、各形状で

の物質内増強度を算出した。その結果、単位個数あたりの反応速度定数、および物質内増強度には良い相関関係が見られた。これはすなわち、ヘマタイト光触媒にとって物質内電磁場強度を増強させることが光吸収に相当し、光触媒活性度を向上させることが明らかにされたことになる。

5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、精力的に実験にご協力くださった新居浜高専 環境材料工学科 藤田涼雅さんに感謝申し上げます。

また共同研究を実施頂いた同学の日野孝紀先生、平澤英之先生、田頭歩佳先生、長岡技術科学大学の齋藤信雄先生、小杉健一郎様、香川高専の白幡泰浩先生、米子高専の伊達勇介先生、藤井貴敏先生に感謝いたします。

またFDTD理論計算にて多くのご助言を賜りました、科学技術研究所(株)三角哲平様に感謝申し上げます。

最後に本研究テーマ遂行をご支援頂いた、公益財団法人京都技術科学センター様に心より厚く感謝申し上げます。

参考文献

1. Xu, C.; Ravi Anusuyadevi, P.; Aymonier, C.; Luque, R.; Marre, S. Nanostructured Materials for Photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2019, 48, 3868–3902.
2. Mishra, M.; Chun, D.-M. α -Fe₂O₃ as a Photocatalytic Material: A Review. *Appl. Catal. A* 2015, 498, 126–141.
3. Pradhan, G. K.; Parida, K. M. Fabrication, Growth Mechanism, and Characterization of α -Fe₂O₃ Nanorods. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 317–323.

4. Wang, J.; Zhang, N.; Su, J.; Guo, L. α -Fe₂O₃ Quantum Dots: Low-Cost Synthesis and Photocatalytic Oxygen Evolution Capabilities. *RSC Adv.* 2016, 6, 41060–41066.
5. Wang, X.; Wang, J.; Cui, Z.; Wang, S.; Cao, M. Facet Effect of α -Fe₂O₃ Crystals on Photocatalytic Performance in the Photo-Fenton Reaction. *RSC Adv.* 2014, 4, 34387–34394.

研究成果発表

1. 物質内電磁場増強効果による高活性ヘマタイト光触媒の開発：藤田涼雅，坂本全教：第29回日本材料科学会四国支部総会
2. 内部電磁場増強による高効率ヘマタイト光触媒：藤田涼雅，坂本全教：第31回日本MRS年次大会
3. Highly efficient hematite photocatalyst with intra electromagnetic field enhancement: Ryoga Fujita, Koyo Oti, Noa Higaki, Masanori Sakamoto, Ayuka Tagashira, Makoto Tutida, Kiyomi Ishizuka, Kenichiro Kosugi, Nobuo Saito: 6th STI-Gigaku 2021
4. ナノヘマタイトの物質内電磁場増強度と光触媒活性度の相関の解明：藤田涼雅，坂本全教，日野孝紀，田頭歩佳，門田慎也，伊達勇介，藤井貴敏，白幡泰浩：第27回溶接学会四国支部講演大会（学生講演優秀賞）