

連携記事

鉄錆（オキシ水酸化鉄）と光で 環境浄化とエネルギー生成を目指す

Challenging Environmental Purification and Energy Generation
with Iron Rust (Iron Oxyhydroxide) and Light

勝又健一

Ken-ichi Katsumata

東京理科大学 先進工学部
マテリアル創成工学科
教授

1 はじめに

21世紀は「水の世紀」とも呼ばれる時代である。工業が発展するにつれて水の使用量が急増し、水質の汚染が広がっている。さらに、人口の増加と都市の集中に伴い、水へのニーズが拡大している。特に農業では水の大量消費が進んでおり、地球環境と水不足の問題が深刻化している¹⁾。これらの課題を解決するためには、水処理技術の基本をしっかりと理解し、水を有効に使う方法を見つける必要がある。この記事では、水浄化とエネルギー生成に役立つ技術として、ユビキタス元素の一つである鉄 (Fe) を使った光機能（光触媒とフォトフェントン反応）の研究に焦点を当て、前半は光機能について基本的な仕組みと本研究を行うことになった経緯を述べ、後半では物質の光機能による水浄化とエネルギー生成の取り組みについて紹介する。

2 光エネルギーを利用した反応

2.1 光触媒

光触媒は、日本から生まれた先端科学技術²⁾で、エネルギーや環境問題の解決に向けて非常に大きな期待が寄せられている。現在一般に使われている光触媒は酸化チタン (TiO_2) で、紫外光を当てることで二つの重要な機能が発揮される。1つ目の機能は「酸化分解力」で、これは消臭や抗菌などに用いられている。2つ目の機能は「超親水性」で、これはガラスの防曇やセルフクリーニング効果（自己浄化作用）などに活用されている。これらの機能により、多岐にわたる製品が市場に出ている。近年、光触媒技術は住宅、浄化機器、生活・医療などの分野でどんどん展開されており、国際的な協力によっ

て、光触媒の評価方法も標準化されるなど (ISO 認証など)、今後の発展が益々期待されている^{3,4)}。次に、代表的な光触媒材料である酸化チタンを例にして光触媒の仕組みを簡単に説明する。

2.1.1 光触媒の基本構造

酸化チタンの光触媒の作用は、半導体のエネルギー構造に基づいている (図1)。この構造は価電子帯と伝導帯という2つのエネルギー帯から構成され、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光が当たると、電子 (e^-) が伝導帯に励起し、正孔 (h^+) が価電子帯に残る。ここで生成した電子と正孔は、表面反応を引き起こす。

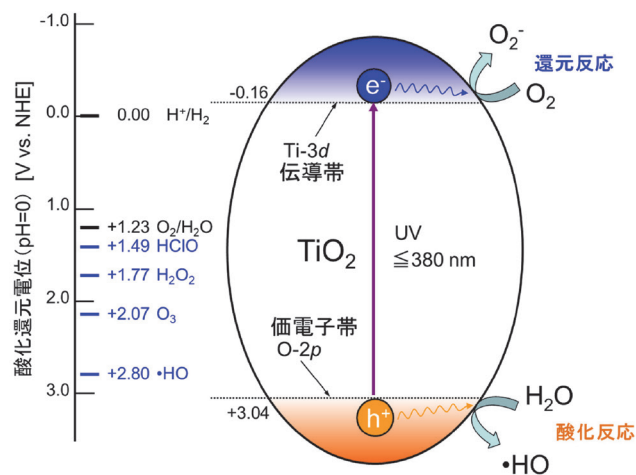


図1 酸化チタン光触媒のバンド構造と活性発現の仕組み (Online version in color.)

2.1.2 反応のプロセス

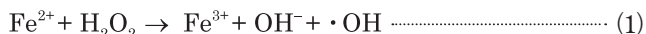
生成した電子と正孔の一部は再結合し、一部が表面に移動して反応する。この反応が光触媒反応である。生成した光励起電子が高いエネルギー準位を持つと強い還元力を発揮し、正孔のエネルギー準位が低いと高い酸化力を示す。大気中で酸化チタンに光を当てると、表面まで移動した電子と正孔は強力な活性酸素種を生成する。この活性酸素種は汚れやバクテリアなどのほとんど全ての有機物を分解することができる。

2.1.3 耐久性と応用

酸化チタンは紫外光照射下で一切消耗せずに効果を発揮するため、この反応を利用して、酸化チタンを様々な材料にコーティングすると、抗菌、汚れ分解、脱臭、水洗浄などの機能を付与することが可能となる。

2.2 フェントン反応とフォトフェントン反応

フェントン反応とは2価の鉄イオン (Fe^{2+}) と過酸化水素 (H_2O_2) やオゾン (O_3) などの活性種が存在するとき起こる反応であり、 $\cdot\text{OH}$ (水酸基ラジカル) を急激に生成する反応である⁵⁾。 $\cdot\text{OH}$ は次亜塩素酸、オゾン、過酸化水素よりも強い酸化力を持っているため、汚染物質や工業排水の処理など難分解性の有機物を分解することが可能である。フェントン反応は極めて複雑な反応であり、様々な反応式が提唱されているが⁶⁾、なかでも基本的な反応式を式 (1)、式 (2) に示す。



フェントン反応では、過酸化水素をもとにFeイオンのサイクルを回しながら、酸化力を持つ $\cdot\text{OH}$ や $\cdot\text{HO}_2$ を生成することができる。しかし、式 (2) (反応速度定数: $k = 1\text{--}2 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3/\text{s}$) は式 (1) (反応速度定数: $k = 53\text{--}76 \text{ mol/dm}^3/\text{s}$) と比べ非常に遅い反応であるため、 Fe^{3+} の還元が進まず、継続的に $\cdot\text{OH}$ を生成することが難しい⁷⁾。

一方、フォトフェントン反応は、フェントン反応と540 nm以下の光照射、 $\text{pH} = 3$ 程度の酸性条件を組み合わせることで、 $\cdot\text{OH}$ を継続的に生成させる反応である^{8,9)}。フェントン反応によって生成した Fe^{3+} は光照射によって、式 (3) のように反応し、光還元する¹⁰⁾。フォトフェントンは光照射による Fe^{2+} と Fe^{3+} の酸化還元サイクルが継続的に回るため、少量の鉄イオンで有機物の分解を進めることができる。



フェントン、フォトフェントン反応を使うにはFeイオンの存在と光、そして過酸化水素の存在が重要である。

3 オキシ水酸化鉄 (FeOOH) に着目した経緯

私は2010~2015年頃、薄いナノオーダーのシートが積層する層状酸化物や層状複水酸化物を用いた人工光合成の研究に取り組んでいた。最初に層状酸化物として層状ニオブ酸塩 (KNb_3O_8) に着目して水分解活性を調査したところ、ニオブの位置に光触媒反応をアシストする助触媒 (ロジウムやルテニウム) をドーピング (置換固溶) すると、飛躍的に水分解活性が向上し、触媒の長期的な耐久性も向上することがわかった¹¹⁾。次に、同じようなことが水酸化物でも起きるのかについて興味がわき、亜鉛イオン (Zn^{2+}) とクロムイオン (Cr^{3+}) から成る層状複水酸化物について調査を進めたところ、水酸化物層への助触媒ドーピングにより CO_2 光還元活性が向上した¹²⁾。これらの結果を踏まえて、より身近にある元素で同じような人工光合成を達成できないかと考え、 Fe^{2+} および Fe^{3+} から成る層状複水酸化物の合成を試みたが、合成した試料は長期安定性に問題があったため、酸化物と水酸化物の中間のようなオキシ水酸化物である FeOOH を用いることにした。

鉄錆の一種であるオキシ水酸化鉄 (FeOOH) は、構成する元素がクラーク数上位の成分からなる物質であり、そのバンドギャップはおよそ2.2 eVであることから、理論上は可視光で光触媒反応を起こせると考えられる。しかしながら、高結晶の FeOOH を得ることが難しく、結晶内に欠陥や粒界が存在することで表面に電子とホールが到達する前に再結合し、光触媒としての性能が低下するため、光触媒材料としての研究報告例は多くなかった。しかし、 FeOOH に光照射すると理論電圧よりも低い印加電圧で水を酸化し、酸素を発生できること、つまり FeOOH が水の酸化触媒として機能することが示された¹³⁾。この水を酸化できる力は有機物を酸化分解できる可能性を示唆するものであり、模擬有機廃液としてメタノールを用いて実験を進めることにした。その結果、常圧・常温・空気雰囲気・印加電圧無しの条件下において光照射によりメタノール水溶液中から水素が生成することを見出した¹⁴⁾。この結果は、有機物の酸化が可能で、水素が取り出せる反応、つまり水浄化とエネルギー生成を兼ね備えた材料の創出に繋がると考えて、まずは水素生成のメカニズムについて調査を行った。

4 オキシ水酸化鉄によるメタノール水溶液からの水素生成

4.1 FeOOH の合成と水素生成能評価

FeOOH は4つの多形 (α , β , γ , δ - FeOOH) をもっており、このうち α , β , δ - FeOOH について溶液プロセスに

よって合成した。また、市販品の α -FeOOH を比較試料として使った。これらの試料をメタノール水溶液に分散させ、光照射することで水素が生成するか（プロトン還元をすることができるか）を調べた結果を図2に示す。全試料で水素の生成が確認された。 β -FeOOH が高い水素生成能を示し、市販の α -FeOOH と合成した δ -FeOOH は活性が低かった。これまで報告されている FeOOH のバンド構造では伝導帯位置が低いためプロトンは還元できない。しかし、本実験により、メタノール水溶液から水素を生成できることが分かった。

4.2 水素生成のメカニズム

4.2.1 光自己還元

光照射によりオキシ水酸化鉄の粒子最表面で光自己還元が起き、低価数の鉄化合物が生成されることでプロトン還元ができるようになったと考えるものである（図3）。オキシ水酸化鉄にバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光が照射されると価電子帯から伝導帯へ励起電子が生成する。この時、

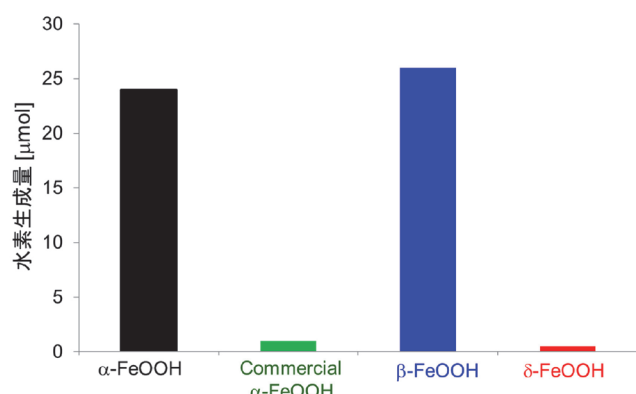


図2 オキシ水酸化鉄の結晶相とメタノール水溶液からの水素生成量の関係（Online version in color.）

Fe^{2+} への還元準位はオキシ水酸化鉄の伝導帯より下に位置するため、 Fe^{2+} が生成する。この Fe^{2+} が酸素と反応して低価数の鉄化合物を形成し、この鉄化合物の伝導帯が水素生成準位よりも高くなることで水素が生成する。また、価電子帯に生成した正孔によってメタノールが分解されてギ酸などの酸化生成物が生成すると考えられる。

4.2.2 水溶液のpH変化

水素生成量とpHの関係について調査したところ、pHが中性付近ではほとんど水素が発生しないがpH3より酸性条件下では水素生成量が増加した。これはオキシ水酸化鉄のバンド構造がpHによって異なることが影響していると考えられる（図4）¹⁵。pH2の場合には伝導帯の位置が Fe^{2+} の還元準位よりも高いのに対し、pH8.3では低くなっている。そのためpH2の条件ではバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射することでFeOOHを還元して Fe^{2+} を生成することができるが、pH8.3の場合には還元することができない。こ

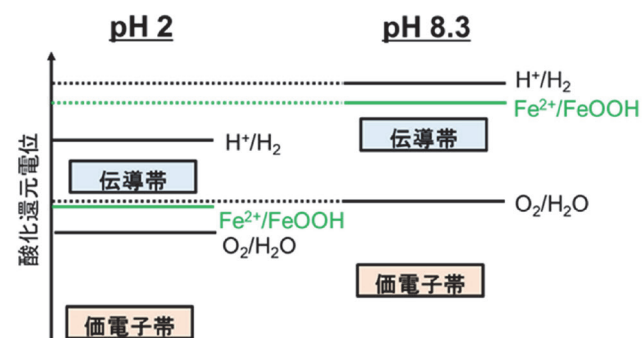


図4 オキシ水酸化鉄のバンド構造のpH依存性（Online version in color.）

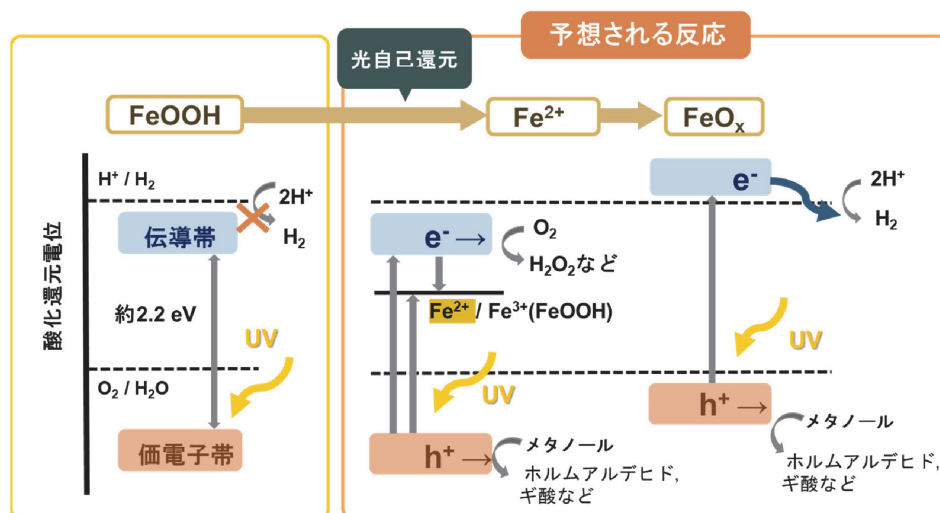


図3 オキシ水酸化鉄のバンド構造から予想される反応機構（Online version in color.）

れは、pH=2の場合、伝導帯の下端の位置が $\text{Fe}^{2+}/\text{FeOOH}$ よりも高いため、伝導帯の下端の電子は鉄イオンを還元できる（ $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ）が、pH=8.3の場合は伝導帯の下端の位置が $\text{Fe}^{2+}/\text{FeOOH}$ よりも低いため、伝導帯の下端の電子は鉄イオンを還元することが難しいためである。

光照射による水素生成反応実験後の溶液を分析したところ、ギ酸が生成し、pHが下がっていることがわかった。したがって、光照射によって生じた正孔によりメタノールが酸化されてギ酸となり（ $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCOOH}$ ）、溶液のpHを下げることでバンド位置がシフトすることでプロトン還元をできるようになったと考えられる。

4.2.3 フォトフェントン反応

光照射による水素生成反応の実験前後で粒子表面の電子顕微鏡観察を行ったところ、実験前は平滑だった粒子表面が実験後に小さな凹凸がみられたことからオキシ水酸化鉄の表面から鉄イオンが溶出していることが考えられる。オキシ水酸化鉄の表面から Fe^{3+} が溶出し、ここへ光が照射されることでフォトフェントン反応が起きて Fe^{2+} が生成し、酸素によって Fe^{2+} は酸化され Fe^{3+} に戻る（図5）¹⁶。このようなフェントン反応およびフォトフェントン反応が起きるためには過酸化水素が必要であり（2.2の反応式を参照）、実際に実験後の溶液を分析したところ、過酸化水素が生成していることがわかった。

4.3 模擬有機系廃液を用いた水素生成能の評価

図6に第一級アルコールを使った場合の水素生成能を示す。90時間の光照射後、水素発生量はプロパノール、メタノール、エタノール、ヘキサノールの順に多いことが観察された。この結果は、第一級アルコールから水素生成が可能であることを示唆している。さらに、水素生成の速度は時間経

過と共に減少し、種類によって異なることも確認された。アルコールの酸化により溶液の状態が変わることが、その一因であると推測される。また、反応容器内の酸素量の変動も関与するとみられる。メタノールから水素を発生させるには酸素が不可欠で、他のアルコールでも必要だと仮定した場合、酸素量の減少に伴い水素生成速度が下がると考えられる。酸素量と時間変化を研究したところ、ヘキサノールは酸素消費が最も速く、メタノール、エタノール、プロパノールの間で大きな差は見られなかった。これがヘキサノールの水素生成速度が照射時間に対して遅れる理由で、容器内の酸素量と深く関連していると解釈できる。酸素が電子を消費し水を生成すると考えた場合、酸素消費は電子が浪費することを意味し水素生成効率は低下すると考えられる。そこで電子が効率的にプロトン還元に使われているかを調べるために酸素消費量と水素生成量の比（ H_2/O_2 ）を調査した。その結果、プロパ

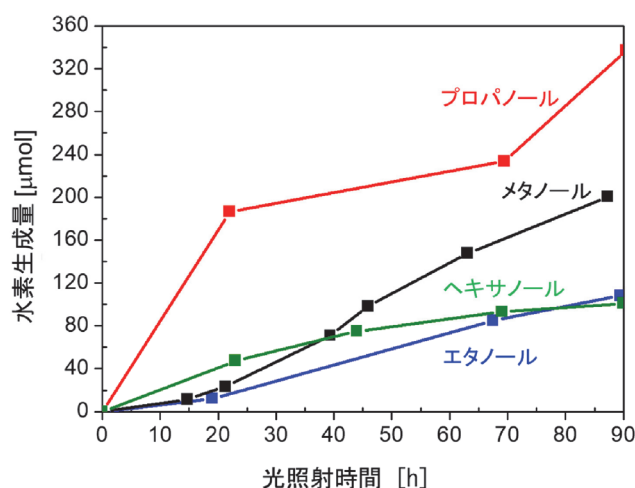


図6 オキシ水酸化鉄を用いた各アルコール水溶液からの光水素生成量 (Online version in color.)

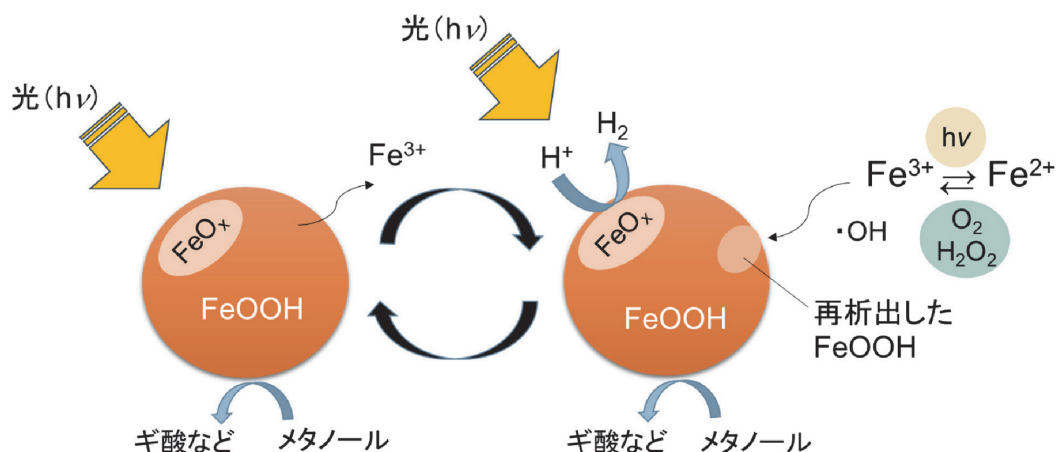


図5 オキシ水酸化鉄によるフォトフェントン反応 (Online version in color.)

ノールが最も効率的に水素を生成できることが示され、ヘキサノールが最も効率が悪いことが分かった。ヘキサノールが水に難溶であるため、反応液内で上下に分離し、上部のヘキサノールが気相中の酸素と反応しやすく酸素消費が増えたと推測される。また、炭素鎖の長さも一因となり、アルコールの酸化で生じるプロトン在水素に還元する能力が重要であるとされる。ヘキサノールは使用したアルコール中で最も側鎖が長く、1分子当たりのC-OHが少ないため、光触媒反応で側鎖部位のC-Hを切断し酸化する確率が上がると考えられる。

5. さいごに

今回の研究では、地球上に豊富に存在し、無害かつ環境に優しい「鉄」を原料としたオキシ水酸化鉄、いわゆる鉄錆の光触媒としての機能に着目した。今回の研究成果は、FeOOHを用いることで、太陽光と鉄錆で汚染された水を浄化し、安心・安全な水を確保できる可能性を示すものである。「世の中に多く存在する元素からなる物質は、地球の環境（自然）にとって重要な役割を果たしている」というコンセプトのもと、この研究が環境浄化とエネルギー生産を兼ね備えた材料開発の基となり、環境エネルギー問題の解決に貢献できれば幸いである。

参考文献

- 1) 和田洋六：図解入門よくわかる最新水処理技術の基本と仕組み、秀和システム、(2012)、3.
- 2) A.Fujishima and K.Honda：Nature, 238 (1972), 37.
- 3) K.Nakata and A.Fujishima：J. Photochem. Photobiol. C, 13 (2012), 169.
- 4) 中田一弥, 寺島千晶, 勝又健一, 藤嶋昭：化学工業, 66 (2015), 72.
- 5) T.D.Rocha, E.S.Nascimento, A.C.da Silva, H.D.Oliveira, E.M.Garcia, L.C.A.de Oliveira, D.S.Monteiro, M.Rodriguez and M.C.Pereira：RSC Adv., 3 (2013), 20308.
- 6) M.C.Pereira, E.M.Garcia, A.C.da Silva, E.Lorencon, J.D.Ardisson, E.Murad, J.D.Fabris, T.Matencio, T.D.C.Ramvalho and M.V.J.Rocha：J. Mater. Chem., 21 (2011), 10280.
- 7) M.H.Pérez, G.Peñuela, M.I.Maldonado, O.Malato, P.Fernández-Ibáñez, I.Oller, W.Gernjak and S.Malato：Appl. Catal. B：Environ., 64 (2006), 272.
- 8) M.Tokumura, A.Ohta, H.T.Znad and Y.Kawase：Water Res., 40 (2006), 3775.
- 9) E.Ono, M.Tokumura and Y.Kawase：J. Environ. Sci. Heal. A, 47 (2012), 1087.
- 10) M.Tokumura, R.Morito, R.Hatayama and Y.Kawase：Appl. Catal. B：Environ., 106 (2011), 565.
- 11) 勝又健一：セラミックス, 58 (2023) 7, 466.
- 12) 勝又健一, 寺島千晶：セラミックス, 54 (2019) 1, 15.
- 13) T.W.Kim and K.-S.Choi：Science, 343 (2014), 990.
- 14) T.Yamada, N.Suzuki, K.Nakata, C.Terashima, N.Matsushita, K.Okada, A.Fujishima and K.Katsumata：Chem. Eur. J., 26 (2020), 2380.
- 15) D.S.Sherman：Geochim. Cosmochim. Acta, 69 (2005), 3249.
- 16) J.Hong, N.Suzuki, K.Nakata, C.Terashima, K.Kim, A.Fujishima and K.Katsumata：Renew. Energy, 164 (2021), 1284.

(2023年8月1日受付)