

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	HABIBUR RAHMAN
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論文題目			
<sup>57</sup> Fe Mössbauer Studies of Ta/Nb-doped Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Application to Photocatalyst ( <sup>57</sup> Fe メスバウアーによる Ta/Nb ドープ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の研究と光触媒への応用)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	中島 覚 (自然科学研究支援開発センター)	
審査委員	教 授	井上 克也	
審査委員	教 授	水田 勉	
審査委員	教 授	石坂 昌司	
〔論文審査の要旨〕			
<p>2011 年 3 月に発生した東京電力福島第一原子力発電所の事故では、環境中に大量の放射性物質が放出された。放出された <sup>137</sup>Cs や <sup>90</sup>Sr の移行や処理も重要であるが、二次廃液中に含まれる有機物の処理も重要となる。複雑な構造を有する有害有機物を無害の物質に分解することは福島復興に向けて特に重要な研究課題となる。この研究は化学が貢献できることであり、また、放射線災害復興を推進するフェニックスリーダー育成プログラムにとって重要な研究課題である。</p> <p>酸化鉄にはヘマタイト、マグヘマイト、マグネタイトなどが存在する。酸化鉄は低コストで毒性がなくバンドギャップエネルギーが小さいことが特徴であり、記録媒体や医療などで使用される。さらに環境中では光触媒や吸着材としても使用可能である。しかし、マグヘマイトをフェリ磁性体として使用する場合、準安定なマグヘマイトは温度を上げるとヘマタイトに相転移する。また、ヘマタイトは可視光で光触媒として機能するが、電荷の再結合速度が速いため触媒活性が低くなるという欠点がある。本研究では、研究例の少ない 5 族の Nb や Ta をドープした酸化鉄を合成し、マグヘマイトからヘマタイトへの転移温度を上昇させることとヘマタイトの光触媒活性の向上を目的とした。</p> <p>酸化鉄の合成は、導入する Nb または Ta の割合を変えてゾルゲル法により試料を調製した後、200℃から 700℃または 800℃まで温度を変えて焼成して行った。</p> <p>粉末 X 線回折測定より、Nb をドープしない場合及び 1.9%ドープした場合は 500℃でヘマタイトに転移したが、3.8%以上ドープした場合は 500℃ではマグヘマイトのままであり、600℃でヘマタイトに転移し、Nb ドープによりマグヘマイト相の安定性が上昇することが分かった。さらに高温にすると FeNbO<sub>4</sub> が生成することが示唆された。Scherrer の式より粒径を評価し、Nb のドープ量が増加すると粒径が小さくなること、また焼成温度が上昇すると粒径が大きくなることを示した。TEM eds 測定より粒径が評価でき、粉末 X 線回折測定の結果と矛盾しないこと、酸化鉄の中に Nb がドープされていることが確認できた。焼成温度を上げると大きな粒子の表面に小さな粒子が付着することが分かった。大きな粒子では Nb の存在割合が減少し、小さな粒子では Fe と Nb が同程度存在しており、粉末 X 線回折で示唆された FeNbO<sub>4</sub> の組成を支持した。さらにメスバウアースペクトルより、粒</p>			

径の小さな粒子では超常磁性による緩和現象が観測された。また、マグヘマイトとヘマタイトが内部磁場の大きさの違いにより区別できた。そして  $\text{FeNbO}_4$  と考えられるダブルレットも観測された。

Nb をドーブした酸化鉄の磁性に着目して研究を行った。Nb を 9.1%ドーブした場合、 $500^\circ\text{C}$ で焼成した試料はマグヘマイトであり磁石につくが、 $600^\circ\text{C}$ で焼成した試料はヘマタイトであるにもかかわらず磁石に引き付けられた。 $600^\circ\text{C}$ で焼成すると Nb が一部酸化鉄の表面に移動し  $\text{FeNbO}_4$  が生成することが分かっているが、Nb はまだ一部残っておりフェリ磁性的になっているためであると考察した。 $700^\circ\text{C}$ で焼成すると Nb はさらに系外へ出ていき弱強磁性となり磁石につかなかった。ヘマタイトのメスバウアースペクトルは磁気分裂により 6 本線を示す。5 番目と 6 番目の吸収位置の差と 1 番目と 2 番目の吸収位置の差の比較より四極分裂値が計算できるが、その符号も容易に求まる。四極分裂値の符号と大きさより弱強磁性と反強磁性が判断できる。両者の間の転移が Morin 転移であり、他金属をドーブすることにより Morin 転移温度が変化することは報告されているが、ドーブされた Nb の量の微妙な違いにより Morin 転移を起こす鉄と起こさない鉄が共存することを発見した。

Nb をドーブしたヘマタイトの触媒活性を評価した。触媒活性はメチレンブルーの分解速度で評価した。擬一次反応速度を考えて反応速度定数を出した。光照射の有無、過酸化水素の有無等、条件を変えて実験し、光フェントン反応で反応が進んでいると結論した。純粋なヘマタイトに比べて Nb をドーブすることにより触媒活性が上昇することが分かった。Nb を 40%導入し  $600^\circ\text{C}$ で焼成した試料が大変高い触媒活性を示すことを示し、ヘマタイトと  $\text{FeNbO}_4$  が複合体を形成したことが一つの要因であると考察した。また、Nb を 7.4%ドーブして  $600^\circ\text{C}$ で焼成した試料も高い触媒活性を示し、触媒実験後磁石で回収できることも示した。

Ta をドーブした酸化鉄についても研究を行った。Ta をドーブした場合もマグヘマイト相が安定化する傾向がみられた。しかしながら、粉末 X 線回折測定より、ヘマタイト相とマグヘマイト相が共存する傾向がみられた。Nb<sup>5+</sup>のイオン半径と Ta<sup>5+</sup>のイオン半径は同程度であり、両者の違いはその重量の違いにあると考え、重い Ta<sup>5+</sup>では十分にドーブできなかった可能性があると考えた。TEM eds 測定より、 $500^\circ\text{C}$ で焼成した試料では酸化鉄に Ta が導入された小さな粒径であることが観察でき、 $600^\circ\text{C}$ では大きな粒子とその表面に小さな粒子が付着していることを観察した。大きな粒子ではドーブされた Ta が少なくなり、小さな粒子では Fe と Ta が 1 : 1 の強度となっており、粉末 X 線回折の結果も併せて考えると  $\text{FeTaO}_4$  が生成していると判断した。メスバウアースペクトルより、Ta を 1.9%含み  $700^\circ\text{C}$ で焼成した試料で Morin 転移を示すものと示さないものが共存する結果が得られた。

これらの結果は、Nb や Ta をドーブすることによりマグヘマイト相を安定化することを示すとともに、ヘマタイトに Nb をドーブすることにより光フェントン反応の触媒活性を上げることが示した。さらに Morin 転移に関する知見も与えた。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

1. **H. Rahman**, S. Nakashima, “ $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Spectroscopic Study on the Magnetic Structure of Niobium-doped Hematite”, *Applied Physics A*, **228**, 564 (2022). DOI: 10.1007/s00339-022-05691-x
2. **H. Rahman**, S. Nakashima, “ $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Spectroscopic Study on the Magnetic Properties of Tantalum-Doped Maghemite and Hematite”, *Interactions*, **245**, 6 (2024). DOI: 10.1007/s10751-024-01841-0