研 究

Fe(III)系新規層状含水酸化物の合成とキャラクターゼーション

片元 勉^{☆1}, 橋本 英樹^{☆2}, 藤井 達生^{☆2}, 高田 潤^{☆2}^{☆1}戸田工業(株), 〒739-0652 大竹市明治新開 1-4.^{☆2}岡山大学大学院自然科学研究科, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1.

Synthesis and Characterization of New Iron(III) Layered Hydroxides

Tsutomu Katamoto^{☆1}, Hideki Hashimoto^{☆2}, Tatsuo Fujii^{☆2} and Jun Takada^{☆2}^{☆1}Toda Kogyo Corp., 1-4 Meijishinkai, Otake 739-0652, Japan.^{☆2}Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan

Received December 21, 2009

SYNOPSIS

A new layered iron hydroxide was synthesized by a wet chemical technique, by which aqueous ferrous sulfate solution was gradually oxidized by using sodium carbonate at 283 ~ 333 K. Obtained yellowish precipitates identified by X-ray powder diffraction had a similar structure to the layered double hydroxides. The observed interlayer spacing was about $d=0.74$ nm. Electron micrographs showed that the particles had plate-like morphology. Electron diffraction pattern of the plate-like particles had hexagonal symmetry, when the electron beam was aligned normal to the planes. Mössbauer spectrum suggested that all iron ions were paramagnetic Fe^{3+} states with large quadrupole splittings at room temperature. These results show that the obtained new layered iron hydroxide contains only Fe(III) ion species. Water vapor adsorption curves of the sample oxidized at 291 K showed high adsorption value (19 wt%) by unit weight.

KEY WORDS

Iron hydroxide, layered double hydroxide, wet chemical synthesis, TEM observation, water vapor adsorption, Mössbauer analysis

1 緒 言

ハイドロタルサイトを代表として知られる層状複水酸化物 (Layered double hydroxide, 以後LDHと略記する)は、一般式 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2] [\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]$ で表される化合物である。ここで M^{2+} , M^{3+} は二価および三価の金属イオン, A^{n-} は n 価のアニオンを表す。LDHは金属水酸化物からなるカチオン層とアニオンおよび水分子から成るアニオン層が交互に積層した層状構造を有しており, M^{3+} イオンの置換量 x は最大で約 $x=0.33$ とされている¹⁾。また, LDHの形状は層状の結晶構造に起因して板状を呈している場合が多い。代表的なLDHである炭酸型ハイドロタルサイトの組成と構造モデルをFig.1に示す。カチオン層は正に帯電しており, アニオン層はその電荷を相殺するように負電荷を帯びている。アニオン層中のアニオンはイオン交換が可能で, アニオンの種類により経験的に安定化序列が存在すると言われている²⁾。例えば, その序列は $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ で, LDH中では CO_3^{2-} イオンが最も安定に存在できると考えられている。このようにLDHは層状

構造に起因する特異的なアニオン交換能を有することや多くの金属イオンの組み合わせが可能なることから, 様々な分野への応用が可能であり, 近年活発に研究されている。例えば, LDHの具体的な用途としては, ハロゲン含有樹脂用安定剤, 農業用フィルム用保温剤, 廃水処理剤, 医薬品等多数ある³⁾。

Fig.1 Structure of stoichiometric hydrotalcite.

また、LDHの合成方法には、主に共沈殿法、均一沈殿法、水熱合成、再構築法が知られている。特にLDH微粒子を合成する際には共沈殿法が採用されている場合が多い。

1980年以降、鉄を含有するLDHの合成研究も増加している⁴⁻⁷⁾。例えば、Mg-Fe(III)系LDH、Ni(II)-Fe(III)系LDH、Fe(II)-Fe(III)系LDHなどが合成されている。それらの合成方法は共沈殿法⁴⁻⁷⁾が主体であるが、湿式空気酸化法による研究もH. Drissiら⁸⁾によって報告されている。また、金属鉄の腐食機構の解明のためにFe(II)-Fe(III)系LDHであるグリーンラスト (Green Rust: 略称GR) のメスバウアースペクトル解析等が行われた⁸⁾。ここでGRとは、水酸化第一鉄Fe(OH)₂を酸化する際に酸化反応条件により生成する中間体である⁹⁾。この様に、これまでの鉄のみから構成されるLDHの研究では、結晶学的に安定なFe(II)-Fe(III)系LDH(GR)を対象としている。近年、LegrandらはアニオンをCO₃²⁻とする炭酸型GRから、その結晶母体であるカチオン層中のFe(II)イオンをゆっくりとFe(III)に酸化することで、Fe(II)イオンを全く含まないFe(III)イオンのみから成るFe(III)系LDHとしてGR-Fe(III)の合成を試みた。その結果、LDHに類似の層状を持った新たなオキシ水酸化炭酸鉄(III)相が存在することを報告し、exGRc-Fe(III)と命名している¹⁰⁾。しかし、exGRc-Fe(III)の完全な単相合成には成功していない。その主な理由は、このGR-Fe(III)の生成がゲーサイト(α -FeOOH)等のオキシ水酸化鉄(III)相の生成と競争関係にあるためである。

本研究の目的は、次の三つである。第1に、これまで合成が成功していないFe(III)のみで構成されるFe(III)系LDHの合成方法の確立である。第2に得られたFe(III)系LDHの形態的、結晶構造的な特徴を明らかにすることである。第3に得られたFe(III)系LDHの熱的安定性を検討することである。具体的には、湿式空気酸化反応法におけるLDHの生成と湿式分解反応の制御法を応用して、酸化雰囲気下でも取り扱いが容易なFe(III)から成る新規層状含水酸化鉄であるFe(III)系LDHを合成するとともに、その生成領域を明らかにする。そのために、LDHの層間では炭酸イオンが最も安定であること、および含水酸化鉄粒子との相互作用が強いことを考慮して、炭酸イオン共存下でFe(II)イオンを急速に湿式空気酸化することにより、炭酸型のFe(III)系LDH微粒子の合成を試みる。次に、得られたFe(III)系LDHの形状、粒子サイズ、結晶構造、微細構造、組成、化学状態を透過型電子顕微鏡(TEM)、X線回折(XRD)、メスバウアー分光等の分析方法によって評価した。加えて、ここで得られたFe(III)系LDHは、従来の鉄系LDHの合成方法と異なる合成方法で作成された新規なLDHであるため、空気雰囲気中での熱的安定性を検討した。

2 実験方法

実験に使用した反応槽の模式図をFig.2に示す。湿式空気反応槽は底部に空気導入ノズルを有するコーン状のステンレス製で、ヒーター、温度センサー、pH電極、ORP電極を備えていて、効率よく微細な気泡を発生できる構造を有している。

Fe LDH (炭酸型)の合成は、Na₂CO₃ (99% 米山薬品工業) 1.44 ~ 3.6 molを蒸留水に溶解して、所定温度の溶液3.0 dm³に調整し、内容積10 dm³空気酸化反応槽に投入した(A液)。次に、FeSO₄·7H₂O (99%以上 米山薬品工業) 1.2 molを蒸留水に溶解して、H₂SO₄ (99% 米山薬品工業)を2 ml加えpH 2.3の所定温度の溶液1.0 dm³に調整した(B液)。空気反応槽内のA液にB液を添加して、所定温度(283~333 K)と所定空気流量(5~25 dm³/min)で空気酸化を行った。空気酸化反応の終点は、酸化還元電位の変化がなくなった点としたが、これに加えて赤血塩チェック法(希硫酸とフェリシアン化カリウムの混合溶液を接触させ色調を観察する方法)により鉄(II)イオンが消失していることを確認した。また反応途中の中間生成物を同定するために、反応途中のサスペンションの一部を抜き取り、ポリ塩化ビニリデンフィルムで酸化を防止しながら脱酸素蒸留水で洗浄し、真空凍結乾燥処理を行った。空気酸化反応後の黄褐色サスペンションは、ろ過水洗した後に、凍結乾燥によって粉末試料を得た。

得られた試料の評価には、X線回折装置(XRD, RINT2500, リガク)、透過型電子顕微鏡(TEM, JEM-1200EXII, JEM-2100F, JEOL)、炭素硫黄計(EMIA-820, HORIBA)、発光プラズマ分光分析(ICP, iCAP6300DUO, サーモフィシャー)、BET比表面積測定装置(モノソーブ, ユアサアイオニクス)、⁵⁷Feメスバウアー分光測定機(トポロジックシステムズ)、水蒸気吸着量測定装置(ベルソーブ aqua³, 日本ベル)を用いた。また、乾燥粉末の熱的特性を調べるために、乾燥試料2.0 gをアルミナ製ルツボに入れ、空気雰囲気下で2時間、所定の温度(393~723 K)でマッフル炉中で加熱した。

3 実験結果および考察

3.1 Fe(III)系LDHの合成

Fe(III)系LDHを合成するために鉄濃度0.3 M、初期炭酸ナトリウム濃度0.9 M、反応温度283 K、空気流量25 dm³/minの反応条件で空気酸化反応を行い、反応時間による生成相の変化を追跡した。反応途中のサスペンションを反応槽からサンプリングし、酸化や熟成を防止して凍結乾燥を行い、XRD測定により生成物の評価を行った。反応時間は0, 20, 40, 80, 120, 240 minとし、この一連のサンプルをAシリーズとした(A-S0

Fig.2 Illustration of the reaction vessel.

～A-S5). なお, 反応途中のサスペンション(A-S0～A-S3)は空気酸化が極めて早く進行するために, XRD測定は $2\theta=5.0\sim30.0$ 度付近のみの測定とした. Fig.3に空気酸化反応が終了したA-S5のXRDパターンを示す. XRDパターンから, 反応時間0 minのA-S0は FeCO_3 が生成していた. 一方, 反応時間20 min以上のサンプルA-S1～A-S5ではLDHの層間隔に相当する $d_{003}=0.74\sim0.75$ nmのピークが確認され, LDHと同様に層状構造を有していることが明らかとなった. しかし, 酸化の進行とともに高次の反射である d_{006} に対応する回折線の強度は急速に低下し, A-S4およびA-S5では完全に消失した. すなわち, LDH結晶の長距離秩序性はA-S4およびA-S5ではほぼ失われており, 厳密な意味でのFe(III)系LDHの合成は困難であった.

ところで, LDHの層構造に着目し, A-S1～A-S5の d_{003} 値を比較すると, A-S1およびA-S2はそれぞれ $d_{003}=0.753, 0.752$ nmであるのに対し, A-S3は $d_{003}=0.744$ nmおよびA-S4, A-S5は $d_{003}=0.740$ nmと僅かに短くなっていることが確認された. この酸化にともなうLDHの層間隔の減少はLegrandらの報告とも一致している¹⁰⁾. 彼らは炭酸型GRが酸化されexGRc-Fe(III)に変化すると層間隔が $d_{003}=0.758$ nmから 0.734 nmへ減少すると報告している. またFig.3のA-S5のXRDパターンは, Legrandらが報告したexGRc-Fe(III)のXRDパターンと全

Fig.3 XRD pattern of Fe(III) pseudoLDH (sample A-S5).

角度範囲でよく類似しており, 同様のFe(III)系層状含水酸化物が生成している可能性が高い. しかも, Fig.3では, $\alpha\text{-FeOOH}$ などに帰属される不純物ピークが認められないことから, 本研究で初めてLDHに類似の層状構造をもつFe(III)系含水酸化物の単相合成に成功したといえる. しかし, exGRc-Fe(III)と本研究で合成したFe(III)系層状含水酸化物のXRDパターンは, その合成方法において出発原料や反応条件が異なるためか, d 値やピーク強度比などの点で微妙に異なっている. よって本研究で合成したFe(III)系層状含水酸化物のことを, 以後, LDH類似Fe(III)化合物(Fe(III) pseudo LDH)と記述することにする.

ここで, 反応中の酸化還元電位の変化およびサスペンションの赤血塩チェック法の結果を述べる. 反応中の酸化還元電位は, 酸化反応開始後20 minで最大になり, その後急激に低下し, 反応開始後120 minから変化は極めて緩やかになり, 反応開始後180 minでほとんど変化しなくなった. この酸化還元電位の測定結果より, サンプルAの湿式空気酸化反応の場合, 酸化反応開始後120 minでFe(II)イオンの酸化反応はほぼ終了していることが明らかとなった. さらに, 赤血塩チェック法により, 酸化反応開始後120 minのサスペンションにはFe(II)が存在していないことを確認した. また, AシリーズサンプルのFe(II)の存在の有無を赤血塩チェック法で評価したところ, A-S0～A-S2についてはFe(II)が検出されたが, A-S3～A-S5についてはFe(II)が検出されなかった.

以上のXRD測定, 酸化還元電位の測定および赤血塩チェック法の結果から, A-S0～A-S2は通常のFe(II)Fe(III)系LDHであり, A-S3は $d=0.744$ nmで層状構造が歪んだFe(II)-Fe(III)系LDHであり, A-S4～A-S5はFe(II)が完全に酸化されたLDH類似Fe(III)化合物であると考えられる.

Fig.4に, 層状構造を有する反応開始後20 min(A-S1)と反応開始後240 min(A-S5)にサンプリングした粉末のTEM写真を示す. Fe(II)-Fe(III)系LDHであるサンプルA-S1は粒子サイズ50～200 nmの六角板状粒子であるのに対し, LDH類似Fe(III)化合物であるA-S5は粒子サイズ50～200 nmのエッジがやや

Fig.4 TEM images of Fe(II)/Fe(III) LDH and Fe(III) pseudoLDH with different oxidation time. a) sample A-S1 (20 min), and b) A-S5 (240 min).

不明瞭な板状粒子であることを見出した。A-S1～A-S5はいずれも板状粒子であるが、LDH類似Fe(III)化合物(A-S5)になるとエッジがやや不明瞭な板状粒子が生成することが明らかとなった。

また、粉末の組成分析の結果、粉末中の炭素(C)量とサルファー(S)量が酸化反応と共に変化することがわかった。粉末中のC量は反応開始後20 min (A-S1)で最大値0.97 wt%に達し、その後反応時間の経過とともに減少した。一方、粉末中のS量は空気酸化反応開始後20 minのサンプル(A-S1)で最大値0.50 wt%に達し、その後反応時間の経過とともに減少し、反応開始後120 minのサンプル(A-S4)からは検出されなくなった。つまり、A-S4およびA-S5のLDH類似Fe(III)化合物は SO_4^{2-} イオンを含んでおらず、exGRc-Fe(III)と同様に炭酸型であることが明らかとなった。以上の結果をTable 1にまとめ示した。

3.2 LDH 類似 Fe(III) 化合物の生成領域の確認

Na_2CO_3 濃度と反応温度によってLDH類似Fe(III)化合物の生成領域がどのように変化するかを調べるために、Fe濃度を0.3 M、空気流量を25 dm^3/min および反応時間を240 minに固定して、 Na_2CO_3 濃度と反応温度を変化させた。Fig.5に、得られた生成物のXRD測定、赤血塩チェック法およびTEM観察から判明した結晶相の生成領域図を示す。ここで、LDH類似Fe(III)化合物生成の判断基準は、XRD測定で $d=0.740$ nmのピークが確認されること、Fe(II)が検出されないことおよび板状粒子であることとした。反応温度303 K以下であり、かつFe(II)イオンに対する Na_2CO_3 のモル比率が200 mol%以上の反応条件では、LDH類似Fe(III)化合物(図中●)が生成した。これに対して、反応温度313 K以上の場合やFe(II)イオンに対する炭酸ナトリウムのモル比率が150 mol%以下の場合には、針状ゲーサイト(αFeOOH) (図中○)が生成した。次に、空気流量と反応温度によってLDH類似Fe(III)化合物の生成領域がどのように変化するかを調べるために、Fe(II)イオンに対する Na_2CO_3 のモル比率を300 mol%，反応時間を240 minに固定して、空気流量と反応温度を変化させた。Fig.6に各結

Fig.5 Formation range of Fe(III) pseudoLDH as a function of the oxidation temperature and the $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$ mixing ratio. ● and ○ indicate the (III) pseudoLDH phase and goethite phase, respectively.

Fig.6 Formation range of Fe(III) pseudoLDH as a function of the oxidation temperature and the air flow rate. ● and ○ indicate the Fe(III) pseudoLDH phase and goethite phase, respectively.

Table 1 Characterization of precursors in suspension (sample A series) with various oxidation time.

Sample	Oxidation time (min)	XRD phase	d (nm) LDH(003)	Colour	Particle shape	Fe^{2+}	Carbon (wt%)	Sulfur (wt%)
A-S0	0	FeCO_3	—	light blue	granular	D	—	—
A-S1	20	LDH	0.753	dark green	plate-like	D	0.97	0.5
A-S2	40	LDH	0.752	dark green	plate-like	D	0.95	0.28
A-S3	80	LDH	0.744	dark brown	plate-like	D	0.70	0.05
A-S4	120	pseudoLDH	0.740	brown	plate-like	ND	0.71	0
A-S5	240	pseudoLDH	0.740	brown	plate-like	ND	0.59	0

D: detected ND: no detected

晶相の生成領域図を示す. 空気流量の減少に伴ってLDH類似Fe(III)化合物の生成領域が低温側にシフトすることがわかった. すなわち Fig.5 および Fig.6 より, 反応温度が 303 K 以下で, 反応溶液中の Na_2CO_3 の濃度が高く, かつ Fe(II) イオンの酸化速度が速い大空気流量の条件で, LDH 類似 Fe(III) 化合物が生成することが明らかとなった.

Table 2 に, Fig.5 に示したサンプル A および B の粉体特性を示す. LDH 類似 Fe(III) 化合物が生成したサンプル A および B は反応温度がそれぞれ 283 K および 291 K である. 反応温度が低いほど XRD パターンの $d=0.740$ nm のピークから計算した結晶子サイズ(シェラーの式より算出)が小さくなる傾向が認められた. 両方のサンプルには, 炭酸イオンと考えられる炭素が含まれており, その含有量は合成温度による違いはほとんど無く, 約 0.6 wt% 程度であった. 一方, 両方のサンプル中に S はほとんど含まれておらずその含有量は 0.01 wt% 未満であった. また, サンプル中のナトリウムは原料中の炭酸ナトリウム由来と考えられるが, 板状の粒子 A および B のナトリウム含有量は 0.02 wt% 以下であった. これらの結果から, サンプルの構造中に存在するカチオンは Fe(III) イオンのみで, アニオンは CO_3^{2-} のみであることが明らかとなった.

次節 3.3 では, Fig.5 の LDH 類似 Fe(III) 化合物の生成領域図の中心位置に当たるサンプル B について, キャラクタリゼーションを行った.

3.3 LDH 類似 Fe(III) 化合物のキャラクタリゼーション

3.3.1 微構造および結晶構造

合成した LDH 類似 Fe(III) 化合物の微構造を明らかにするために TEM 観察および電子線回折(ED)解析を行った. Fig.7 にサンプル B の TEM 写真を示す. Fig.7a および Fig.7b から, このサンプルは粒子径 50~200 nm, 厚さ 25 nm の板状粒子であることがわかった. また Fig.7a の右下に挿入した拡大像から, 粒子内に約 3 nm の空孔が存在していることが明らかとなった. このサンプルは, ハイドロタルサイト ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) と同じ結晶構造(菱面体晶系, $R\bar{3}m$)であると考えられ, Fig.7a の挿入図の電子線回折図(ED)は, 菱面体晶の [111] 入射パターンとして指数付けることができる.

Table 2 Characterization of Fe(III) pseudoLDH (sample A and B).

Characterization/Sample	SampleA	SampleB
Oxidation temperature (K)	283	291
Crystal structure	pseudoLDH	pseudoLDH
Particle shape	plate-like	plate-like
Specific surface area (m^2/g)	186	89
Particle size (nm)	50~200	100~200
Crystallite size (nm)	22	25
C (wt%)	0.59	0.57
S (wt%)	0	0
Na (wt%)	0.02	0.01

以上の TEM 観察, ED 回折および XRD 測定の結果から, 本研究で合成した LDH 類似 Fe(III) 化合物はハイドロタルサイトと同様の層状構造を有する板状単結晶粒子であり, 結晶内に直径 2~3 nm の細孔が存在することが明らかとなった.

3.3.2 LDH 類似 Fe(III) 化合物のメスバウアースペクトル解析

Fig.8 に LDH 類似 Fe(III) 化合物の室温における ^{57}Fe メスバウアースペクトルを示す. このスペクトルから LDH 類似

Fig.7 a) Selected area TEM image and electron diffraction patterns of Fe(III) pseudoLDH (sample B). b) Cross section TEM image of Fe(III) pseudoLDH (sample B).

Fig.8 Room temperature Mössbauer spectrum of Fe(III) pseudoLDH (sample B).

Fe(III)化合物は室温で磁気的なオーダーリングを示さないことがわかった。また、このスペクトルの吸収幅はややブロードなダブルレットと考えられるので、2組のダブルレットを仮定してアイソマーシフト0.39 mm/s、核四重極分裂0.60 mm/sのピーク1(面積55%)とアイソマーシフト0.38 mm/s、核四重極分裂1.01 mm/sのピーク2(面積45%)に分離した。アイソマーシフトの値よりLDH類似Fe化合物を構成する鉄イオンの価数は全てFe(III)であることが再確認できる。さらに、核四重極分裂値がゲーサイトの値¹¹⁾のみならず低結晶性の含水酸化鉄として知られる2-line ferrihydriteの値¹²⁾よりも大きいことから、結晶中のFe(III)イオンを取り巻く酸素イオンや水酸イオンの配置は、一般的に知られた含水酸化鉄を構成しているFe(III)イオンのそれよりも歪んでいると考えられる。

3.3.3 加熱処理による特性変化

サンプルBのLDH類似Fe(III)化合物について、空气中で393~723 Kの範囲で加熱処理した場合の粉体特性をTable 3に示す。またFig.9に、加熱前と393 Kで120 min加熱処理した後のLDH類似Fe(III)化合物についての代表的なXRDパターンを示す。393 K以上で加熱すると、低角度域に出現する $d=0.74$ nmのピークが観察されなくなることから、LDHの層状構造に起因する周期構造が加熱処理により破壊されることがわかった。一方、高角度側のパターンについては、加熱温度393 Kでは加熱していないものと比較して顕著な変化はしていなかった。また393 Kでの加熱処理により、サンプルBの板状粒子は熱分解して、粒子内に細孔が生じ、加熱前の比表面積 $89 \text{ m}^2/\text{g}$ から加熱処理後 $255 \text{ m}^2/\text{g}$ に大きく増大することがわかった。さらに、サンプルBの熱分解温度はゲーサイトの熱分解温度503~533 K^{13,14)}と比較して著しく低温であることが明らかとなった。

以上の結果から、LDH類似Fe(III)化合物は簡単な低温加熱処理によって、その層状構造は容易に失うものの比表面積を増大させることが可能であり、そのもの自体は活性が高い物質であることが明らかとなった。

3.3.4 LDH 類似 Fe(III) 化合物の水蒸気吸着特性

Fig.10に、室温におけるサンプルBのLDH類似Fe(III)化合物の水蒸気の吸着等温線を示す。吸着量は、水蒸気分圧0~80%の領域で水蒸気分圧と共に直線的にゆるやかに増加し、80~95%の領域において急激に増加した。また、水蒸気分圧が高い領域では吸着等温線はヒステリシスを示した。この吸

Fig.9 XRD patterns of Fe(III) pseudoLDH (sample B), a) before and b) after the heat treatment at 393 K for 2 hours.

Fig.10 Water vapor adsorption / desorption curves at 298 K for Fe(III) pseudoLDH (sample B).

Table 3 Characterization of Fe(III) pseudoLDH (sample B) at various heat treatment temperatures.

Heat treatment temperature (K)	333	393	423	573	723
XRD phase	pseudoLDH	A*	$\alpha \text{ Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha \text{ Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha \text{ Fe}_2\text{O}_3$
Specific surface area (m^2/g)	89	255	215	140	40.3
Weight loss (wt%)	0	11.2	14.6	22.3	23.5
Carbon (wt%)	0.59	0.62	0.31	0.09	0.06
Sulfur (wt%)	0	0	0	0	0

A*: broad peaks

着等温線はシリカのB型とID型¹⁵⁾の間であることがわかった。この結果からサンプル中にはマイクロポア(2 nm以下)よりもメソポア(2~50 nm)が多いことが明らかとなった¹⁶⁾。さらに、この細孔についての結果はTEM観察結果と良い一致を示している。LDH類似Fe(III)化合物の単位重量当たりの吸着量は、飽和水蒸気圧の領域で190 mg/g(重量比で19 wt%)であった。その値を代表的な吸着材であるID型シリカと比較すると、ID型シリカの吸着量の約40%もの値に達しており、一般的な含水酸化鉄に比べて非常に高い値を示すことが明らかとなった。

以上のキャラクタリゼーションの結果から、本研究で得られたLDH類似Fe(III)化合物粒子は、表面に直径2~3 nm程度の細孔がある粒子径50~200 nmの板状単結晶粒子で、化学的活性が高く他の金属イオンの含有量が低いことが明らかとなった。

3.4 LDH 類似 Fe(III) 化合物の生成機構に関する考察

最後に、本研究で得られたLDH類似Fe(III)化合物の生成条件ならびにキャラクタリゼーションの結果をもとに、その生成メカニズムについて考察する。一般的にLDHの構造が安定して存在するのは、 M^{2+} イオンと M^{3+} イオンの比が2:1($x=0.33$)までであり、 $x=0.33$ を超えるとLDHの層状構造はもはや保持できないと考えられてきた¹⁾。これはカチオン層の正電荷が大きくなりすぎ、層間に挿入可能なアニオン量では層電荷バランスが取れなくなるためである。よって $x>0.33$ 、ましてや $x=1$ では別の電荷補償モデルが存在するはずである。たとえばLegrandらは、GRからexGRc-Fe(III)への反応は可逆的に進行していると考え、OH基からのプロトン脱離によってカチオン層の正電荷の増加が抑制できるというモデル(式(1))を提案した¹⁰⁾。しかし、本研究の結果、合成したLDH類似Fe(III)化合物は多数の細孔構造を有しており、くわえて酸化反応後のFe(III)の配位環境は非常に歪んでいることも明らかである。すなわちLDHの酸化にはプロトン以外にも多くのイオンが反応に関与している可能性が高い。そこで筆者らは、カチオン層に空孔を生じさせることでLDH類似Fe(III)化合物は層電荷バランスをとっているという新たなモデルを提案したい。その構造は、層電荷バランスと炭素の組成分析の結果より式(2)のようになると推定している。しかし、その仮説の検証には、より正確な組成分析と結晶構造解析が必須であり、今後のさらなる研究の推進が必要である。

4 結 言

本論文で得られた結果を要約すると、以下の通りである。

- (1) Fe(III)系LDHを合成するために炭酸イオン共存下でFe(II)イオンの湿式空気酸化反応を行った結果、

Fe(II)Fe(III)系LDHを経由して $d=0.74$ nmに回折ピークを持つ新規なLDH類似Fe(III)化合物の単相試料を作製することに成功した。

- (2) LDH類似Fe(III)化合物の生成領域を検討した結果、反応温度309 K以下でFe(II)に対する炭酸ナトリウムの比率が200 mol%以上の領域で、Fe(III)系LDHが生成することが明らかとなった。
- (3) LDH類似Fe(III)化合物粒子はハイドロタルサイトと同様の構造を有する板状単結晶粒子であり、直径約2~3 nmの細孔があることが明らかになった。
- (4) LDH類似Fe(III)化合物のメスバウアースペクトルを測定した結果、結晶中のFe(III)イオンを取り巻く酸素イオンや水酸イオンの配置は、一般的な含水酸化鉄を構成しているFe(III)イオンのそれよりも歪んでいることが明らかとなった。
- (5) LDH類似Fe(III)化合物は簡単な低温加熱処理によってその層状構造以外の構造をほとんど崩すことなく比表面積を増大させることが可能である。LDH類似Fe(III)化合物は活性が高い物質であることが明らかとなった。
- (6) LDH類似Fe(III)化合物粉末は相対分圧80%以上の領域で急激に水蒸気吸着量が増大することから、メソポア領域(2~50 nm)の細孔を持つことが明らかとなった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、岡山大学大学院自然科学研究科の中西真博士および倉敷芸術科学大学芸術学部の草野圭弘准教授から貴重なご助言を頂きましたことを心より感謝いたします。

文 献

- 1) S. Miyata: "Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition", *Clays and Clay Minerals*, **28**(1980)50-56.
- 2) S. Miyata: "Properties and adsorption characteristic of hydrotalcites", *Gypsum & Lime*, **17**(1983)333-339.
- 3) H. Nakayama, N. Wada, and M. Tsuchiko: "Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method", *International Journal of Pharmacy*, **269**(2004)469-478.
- 4) R. Allmann: "The crystal structure of pyroaurite", *Acta Crystallographica*, **B24**(1968)972-977.
- 5) K. Hash, S. Kikkawa, and M. Koizumi: "Preparation and properties of pyroaurite-like hydroxyl minelals", *Clays and Clay Minerals*, **31**(1983)152-154.
- 6) H.C. Hansen, C.B. Koch, and R.M. Taylor: "Synthesis and characterization of cobalt(II)-iron(III) hydroxide carbonate, a layered double hydroxide belonging to the pyroaurite group", *Journal of Solid State Chemistry*, **113**(1994)46-53.
- 7) D.L. Bish and A. Livingstone: "The crystal chemistry and

- paragenesis of honessite and hydrohonessite: the sulphate analogues of reevesite", *Mineralogical Magazine*, **44**(1981) 339-343.
- 8) H. Drissi, Ph. Refait, and J.-M.R. Genin: "The oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in the presence of carbonate ions: structure of carbonate green rust one", *Hyperfine Interactions*, **90**(1994) 395-400.
- 9) N. Horiishi: "3.2.1 Chemistry of Green Rust G II", Kinousei sankatetsufun to sono ouyo, Yoneda Publishing, (2006)34.
- 10) L. Legrand, L. Mazerolles, and A. Chausse: "The oxidation of carbonate green rust into ferric phases: solid-state reaction or transformation via solution", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(2004)3497-3507.
- 11) T. Shinjo: "Mössbauer effect in antiferromagnetic fine particle", *Journal of Physical Society of Japan*, **21**(1966)917-922.
- 12) E. Murad and U. Schwertmann: "The Mössbauer spectrum of ferrihydrite and its relations to those of other iron oxides", *American Mineralogist*, **65**(1980)1044-1049.
- 13) Y. Shibasaki, et al.: "Surface conditions and plasticity of the body of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **35**(1988)606-609.
- 14) H. Naono and R. Fujiwara: "Micropore formation due to thermal decomposition of acicular microcrystals of αFeOOH ", *Journal of Colloid and Interface Science*, **73**(1980)406-415.
- 15) H. Yoshida: "2. Microporous structure and measuring method", *Handbook on Porus Adsorbents*, (2005)20.
- 16) H. Yoshida: "3. Characterization and adsorption properties of nano sized silica", *Handbook on Porus Adsorbents*, (2005)160.