研 究

水溶液を反応場としたビスマス鉄複合酸化物の生成と粒子特性

堀部 正吉^{☆1}, 山本 直一^{☆2}^{☆1} 京都大学総合人間学部, 〒606-8501 京都市左京区吉田二本町.^{☆2} 京都大学大学院・人間・環境学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町.

The Formation of (Bi-Fe) Complex Oxides and the Characterization of the Obtained Particles

Masayoshi Horibe^{☆1} and Naoichi Yamamoto^{☆2}^{☆1} Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University, Yoshida-nihonmatsucho Sakyo-ku, Kyoto 606-8501.^{☆2} Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Yoshida-nihonmatsucho Sakyo-ku, Kyoto 606-8501.

Received January 21, 2003

SYNOPSIS

The formation diagram of Bi-Fe-OH⁻ system in the aqueous solution was studied using hydrothermal or "wet" method. Three kinds of bismuth-ferric oxides, Bi₂₅FeO₄₀ (Fe-sillenite), BiFeO₃, and Bi₂Fe₄O₉ were obtained depending on their reaction conditions. The stoichiometric Bi₂₅FeO₄₀ has two kinds of particle shapes, the cubic and the tetrahedral, depend on its reaction conditions, although formation mechanism of the two kinds of particle shapes is not clear yet. The precipitate obtained below 100 °C from starting materials with higher ratio of Fe/Bi than 3.8 mole % showed interesting feature as follows. The precipitate gave only analogous XRD spectrum of Bi₂₅FeO₄₀, but observations by SEM and Mossbauer effect showed the surface of the precipitate was coated homogeneously with fine particles of amorphous Fe oxide. The Bi₂₅FeO₄₀ coated with amorphous fine particles of Fe oxide (hereafter described as pseudo Fe-sillenite) reacted with CO₂ gas or CO₃²⁻ in aqueous solution and easily converted to Bi₂O₂(CO₃) at the mild reaction conditions. The gradual conversion took place even at the room temperature during the prolonged period. The phenomena may be applied to the immobilization of the CO₂ in the air and in the aqueous solution.

KEY WORDS

Hydrothermal, Bi₂₅FeO₄₀, BiFeO₃, Bi₂Fe₄O₉, Bi₂O₂CO₃, CO₂ immobilization

1 緒 言

水溶液を反応場とした酸化物合成法はその特長を生かした数多くの研究がこれまでに報告されている。その特徴の一つに通常セラミック合成に用いられる焼結法に比較してより穏和な反応条件下での合成が可能なが挙げられる。またその生成過程も、原料の水溶液中への溶解及び再析出あるいは水溶液中のイオンのインターカレーション、デインターカレーション等の焼結法とは異なったプロセスを経るため、生成物が特異な粒子形態を示すことも多い。本報告者等は、様々なビスマス複合化合物の合成に、水溶液を反応場とした合成法を応用し、新規化合物の合成あるいは新規合成プロセスの開発を試みている。その中でもビスマスと遷移金属イオンを含む複合酸化物には数多くの種類が知られており、金属イオンの種類、結晶構造等に依存した様々な物性を示す。遷移金属イオンが鉄の場合には、ビスマス鉄複合酸化物としては Bi₂₅FeO₄₀, Bi₄₆Fe₂O₇₂^{*1)}, Bi₃₆Fe₂O₅₇, BiFeO₃, Bi₂Fe₄O₉などの組成

を持つ酸化物が報告されている。なお Bi₂₅FeO₄₀ は sillenite 構造と呼ばれる同じ結晶構造を持つ一群の化合物に属し、しばしば Fe-sillenite と呼ばれている。

この他に Bi_{3.43}Fe_{0.57}O₆ や Bi₂₄Fe₂O₃₉ などのように、組成的には α-Bi₂O₃ の Bi の一部が Fe で置換した組成を持つ準安定相の酸化物も報告されている。通常は安定相の合成は α-Bi₂O₃ と α-Fe₂O₃ を Bi と Fe の比が所定の比になるように混合し、大気雰囲気の下で焼結合成法により得られる¹⁾。水溶液を反応場としたビスマス鉄酸化物の合成は、1990 年に S. Radaev, L. Muradyan and Yu. Kargin により Bi₂₅FeO₄₀ 単結晶の構造解析が報告されているが、この報告書の中で解析に用いた試料は S. Fedotov により水熱法により合成されたと述べられている。この他に sillenite 相の合成について、1985 年に A. Ramanan and J. Gopalakrishnan による水溶液中の低温での Me-sillenite (Me = Mn, Fe, Co) の合

*1) Bi₃₆Fe₂O₅₇ は Bi₂₅FeO₄₀ と同じ化合物であることが Bi₂₅FeO₄₀ の結晶構造解析を遂行した研究者により指摘されている。

成報告がある²⁾。この報告は $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ および $\text{Bi}_{11.5}\text{Fe}_{14.5}\text{O}_{38}$ の2種類の組成を持つ Fe-sillenite 相の生成を述べている。また Co については $\text{Bi}_{25}\text{CoO}_{40}$ および $\text{Bi}_{9.5}\text{Co}_{16.5}\text{O}_{38}$, Mn については $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{13}\text{O}_{40}$ の組成をもつ sillenite 相の存在を報告している。しかしながら $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 相以外の相の存在については現在まで確定されているとはいえない。

本論文は、ピスマス鉄複合酸化物の水溶液を反応場とした生成物について検討を行い、更に Bi-Fe-OH⁻ 系に於いて、反応温度が 100°C 以下で Fe/Bi の出発時の仕込量が 3.8 mol% 以上の反応条件下で得られた、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (空間群 I23) と同じ XRD パターンを与える擬 Fe-sillenite の沈殿の特異な粒子形態と、この粒子を用いた CO_2 の固定化の可能性について報告する。

2 実験方法

出発原料としては $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (試薬特級, 和研薬) および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (試薬特級, 和研薬) を用い、必要に応じて $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (試薬特級, 和研薬) および $\alpha\text{-FeOOH}$ を出発原料として使用した。

高温領域; 反応温度 = 300 ~ 600°C ではテストチューブ型の高圧反応容器を用い、所定量のピスマスおよび鉄の出発原料を銀チューブ中に過剰のアルカリ溶液と共に封入後、所定の温度で圧力 = 1500 kg/cm², 反応時間 = 150 h, 保持した後室温まで急冷した。なおこの温度領域では出発原料として $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の組み合わせと $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-FeOOH}$ の組み合わせで生成物に差が生じないことを確認したのち、主として後者の組み合わせを用いた。

中温領域; 反応温度 = 100 ~ 280°C では蓋付きのテフロン管

(30φ × 200 mm) 中に、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を所定の混合比に調整した出発原料および反応場となるアルカリ水溶液を挿入し、これを静置式モーレー型オートクレーブ中に入れ一定時間所定の温度で反応させた。圧力は平衡自然圧である。

低温領域; 反応温度 = 30 ~ 80°C では所定量の出発原料を所定の濃度のアルカリ水溶液 10 ml と共にガラスアンプル容器に入れ、このガラスアンプル容器を恒温振とう槽に浸して、反応時間 = 24 h で保持した。

いずれの領域に於いても、アルカリ水溶液は反応に適する OH⁻ 濃度の水溶液の反応場を保持するために、0.4 ~ 10 M-NaOH 水溶液あるいは KOH 水溶液を使用した。得られた生成物はろ過、水洗、乾燥の後 XRD により同定した後、評価に供した。

3 結果及び考察

3.1 生成図

水溶液を反応場とした Bi 系酸化物の合成反応では、水溶液が酸性の場合は、Bi と O のみによる酸化物ではなく、溶液中に存在する陰イオンあるいは陰イオン基を結晶中に取り込んだ塩基性複合酸化物を生成する。塩基性複合酸化物の生成を避けるため、本実験は塩基性複合酸化物が生成せず $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ のみが生成する、アルカリ性水溶液を反応場としてもちいた。Fig.1 に高温領域の生成図を示す。この領域では端成分の $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の他に、化学量論的組成で $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ が、また $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ が ~ 400°C 以上で、 BiFeO_3 が ~ 400°C 以下で生成することがあきらかとなった。Fig.2 に中温および低温領域の生成

Fig.1 Formation diagram of Bi-Fe-OH⁻ system between 300 to 600°C. ○ $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, △ BiFeO_3 , □ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ and ◆ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fig.2 Formation diagram of the precipitate obtained in Bi-Fe-OH⁻ system 30 to 100°C. Half-tone dot meshing shows the area where pseudo Fe-sillenite precipitates. ○ $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, ⊙ pseudo Fe-sillenite, △ BiFeO_3 , □ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ and ◆ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fig.3(a)~(c) The particle shapes of (a) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, (b) BiFeO_3 and (c) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Fig.4(a)~(c) The XRD patterns of (a) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, (b) BiFeO_3 and (c) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Fig.5(a)~(e) The XRD patterns of (a) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, (b) pseudo Fe-sillénite (Fe/Bi = 10 mole %), (c) pseudo Fe-sillénite (Fe/Bi = 20 mole %), (d) pseudo Fe-sillénite (Fe/Bi = 30 mole %) and (e) pseudo Fe-sillénite (Fe/Bi = 50 mole %). The Fe/Bi ratio in the parenthesis is the starting ratio of Fe and Bi materials.

図をまとめて示す。反応温度が $\sim 120^\circ\text{C}$ よりも高い場合には端成分の他に $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, BiFeO_3 が単相として得られる。Fig.3(a)~(c) および Fig.4(a)~(c) に得られた BiFe 複合酸化物の SEM 写真および XRD パターンを示す。各化合物はいずれも特有の粒子形状をもっている。温度が $\sim 100^\circ\text{C}$ 以上では、仕込み量の Bi/Fe 比が各々の単相成分比からずれている組成領域では、平衡状態図と同様に 2 種類の単相の混合物が生成している。しかしながら温度が $\sim 100^\circ\text{C}$ より低くなると、 BiFeO_3 の生成は観測されなくなる。代わって Fe の Bi に対する仕込みが 3.8~80 mole % の極めて広範囲な組成領域で (Fig.2 の網掛け領域) で $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ とまったく同じ XRD パターンを示す沈殿が生成する (この沈殿を便宜上、擬 Fe-sillénite 呼ぶ)。一例として Fig.5(a)~(e) に $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ および仕込み量の Fe/Bi の mole 比が 3.8 の Fe-sillénite および 3.8~50% までの擬 Fe-sillénite の XRD パターンを示す。XRD パターンから求められる格子定数は実験精度の範囲では、Bi と Fe の仕込み量の比に依存せず、全ての場合に

一定値 $a=1.0913\text{ nm}$ を示す。XRD パターン同定の結果より求められた擬 Fe-sillénite 生成領域を E. M. Levin and R. S. Roth により与えられた状態図の sillénite 構造を持つ化合物の生成領域と比較すると大きな違いが見られる。E. M. Levin and R. S. Roth の結果は sillénite 構造を持つ BiFe 複合酸化物 (Fe-sillénite) の組成は $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ で殆ど固溶領域を持たない。それに対して今回の実験で得られた XRD 的に sillénite 構造 1 相を示す沈殿 (擬 Fe-sillénite) は、見かけ上極めて広い固溶領域をもつ。この原因を明らかにするため、XRD パターンはいずれも $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$

Fig.6(a)~(c) The SEM photographs of stoichiometric and pseudo Fe-sillenite particles. (a) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (Fe/Bi=3.8 mole%), (b) pseudo Fe-sillenite (Fe/Bi=10.6 mole%), and (c) pseudo Fe-sillenite (Fe/Bi=23.0 mole%).

の1相を示しているが, Feの仕込み量をそれぞれ3.8, 10.6, 23.0 mole%と変化させて得られた沈殿粒子のSEM観察をおこなった. Fig.6(a)~(c)に観測された粒子を示す. 状態図から求められた $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ の組成に対応する3.8 mole%のFe仕込み量の場合, 粒子は数ミクロンの大きさを持つ立方体の形状を持ち, その表面は均一で平滑である. ところがFeの仕込み量のモル比が10.6, 23 mole%と増大するにつれて, 全体的な立方体の形状は保たれているが, 表面には亀裂がはいったようになり, 細かい不定形の沈殿で不規則におおわれてくる. この傾向はFeの量が増大するに従って顕著となってくる(この微細な不定形の沈殿の部分はEPMA-EDXの測定の結果よりFe含有量が極めて多いことが確認されている). 擬Fe-sillenite中のFeのメスbauer効果を室温で観測した結果, 4重極能率による分裂を示す常磁性状態のスペクトルが観測された. 一例としてFig.7(a), (b)にそれぞれ $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ と仕込み時のFeのモル比が60%の場合のスペクトルを示す(eq Q=0.56 mm/s, isomer shift = 0.30 mm/s). 反応後の濾液中の溶存Feイオン量を蛍光X線分析法(ウルトラトレースシステム理学電機K.K.)を用いて測定した結果, 実験の誤差範囲でFeイオンは検出されなかった. 従ってすべてのFeはなんらかの形で沈殿となっていると考えられる. またSQUIDによる磁化率の測定は極めて興味深い挙

動を示す. Fig.8(a), (b)に $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ と仕込み時のFeのモル比が50%の擬-sillenite相の(1相と仮定した)磁化率を示す. $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ の磁化率は測定領域全体で常磁性的挙動を示す. この結果は

Fig.7 The Mossbauer spectrum of (a) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (no explicit spectrum was observed because of poor Fe content) and (b) pseudo Fe-sillenite (Fe/Bi=60.0 mole%), IS=0.30mm/s and eq Q=0.56mm/s at the room temperature.

Fig.8(a), (b) (a) Magnetization and inverse magnetization curves of (a) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ and (b) pseudo Fe-sillenite (Fe/Bi=50 mole%).

極めて少量の Fe^{3+} イオンがBiとOのマトリックス中に分散している結晶構造からも容易に予想され、またメスバウアースペクトルが明瞭に観測されない、言い換えればFeの分量が少ないため γ 線の吸収が極めて悪いこととも一致している。これにたいしての擬-sillenite相の磁化率は温度の低下とともに増大するが $\sim 16\text{K}$ 近傍より再び減少しはじめ、一見低次元の反強磁性体のような挙動を示す。しかしながら擬 Fe-sillenite相が、観測されたXRDパターンから予想されるようなsillenite構造1相の均一な化合物だと仮定すると、含有されるFeイオンがこの結晶中で低次元のネットワークを構成することは構造上から極めて考えにくい。これとは別に水溶液中で合成されるFeの酸化物あるいはオキシ水酸化物は難溶性のため粒子サイズが小さく、しばしば磁氣的に超常磁性と呼ばれる挙動を示すことが知られている。これらの実験結果を総合して考えると、擬 Fe-silleniteは単相の化合物ではなく、むしろ $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ の組成を持つ数ミクロンのFe-silleneite粒子の表面に無定形の微細な酸化鉄微粒子が薄く付着した、極めて特異な複合構造の沈殿粒子と考えられる。

3.2 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (Fe-sillenite) 粒子の形状

水溶液に対し溶解度が極めて低い化合物、例えば酸化鉄に代表されるような遷移金属酸化物などは、水溶液を反応場として合成すると結晶構造に対応した特有の粒子形状を示すことは広く知られている。特有の粒子形状は反応場の条件が変化しても、多くの場合あまり変化しない。これに対してもう少し高い溶解度を持つ化合物は、同じ結晶構造であるが反応条件に依存した複数の粒子形状を示す場合がある。

$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ の水溶液反応より生成した粒子の形状についてはこれまで報告された例は見あたらない。本報告では $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ の生成に影響を及ぼす因子を検討している中で、この化合物は反応条件に依存した2種類の特有な形状を持つことを見いだした。一つはFig.9(a)によって示される立方体の形状を示すもので、溶液中のアルカリ濃度が十分高い条件(pH13以上)で生成する。もう一つはFig.9(b)に示されるように、ややアルカ

リ濃度の低い条件(pH12付近)生成し、発達した三角形の面とそれをつなぐ小さな面で形成され、おおまかな形状としては四面体状を示す。結晶構造より推測して、立方体の面は(100)が、また四面体状の粒子の発達した三角形の面は(111)と考えられるが、どのような生成機構の差が粒子形状の違いをもたらすのかと共に現在まだ不明である。この特有の粒子形状は高温顕微鏡を用いて大気下、in situで観測した結果、融点(796°C)直下まで出発時の状態を保っていることが判明した(Fig.10(a1)~(b2))。

3.3 擬 Fe-sillenite 粒子を用いた CO_2 の固定化

上記に述べたように、FeとBiの仕込みモル比が3.8mole%以上の場合に生成される擬 Fe-sillenite相の沈殿は、sillenite構造を持つ $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 粒子の表面に無定形の酸化鉄の微粒子が一面に付着している特異的な粒子形態を持っていると考えられる。言い換えれば $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ の Bi_2O_3 シートの上に無定形の酸化鉄が担持された状態であり、なんらかの触媒作用が期待される。実際 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ は一定の条件下では CO_2 と反応して、炭酸塩を形成する反応が知られているが、本報告者等はこの反応が擬 Fe-sillenite粒子では著しく加速されることを見いだした。一例としてFig.11(a),(b)に示すように、仕込み量がFe 48mole%の擬 Fe-sillenite粒子(Fig.11(a))では大気中、室温の条件下でも、大気中の CO_2 を取り込み数カ月間にゆっくりと $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Fig.11(b))に変化する。XRD的にはFe酸化物のスペクトルは反応の前後に於いて観測されないが、これは両状態でFe酸化物がいずれも無定形状態をとっているためと考えられる。純粋の $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ あるいは化学量論的な $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ を用いた場合、この反応は同等の反応条件下ではおこらないあるいは極めて反応速度が遅いため観測されない。一般にビスマス酸化物はヒトに対する毒性が極めて低く、古くから薬用に用いられている種類もある。このため擬 Fe-silleniteは環境に優しい、遅効性の大気中あるいは水溶液中の CO_2 の固定化剤としての用途が考えられる。

Fig.9 The two kind of particle shapes of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, (a) the cubic-shaped particle precipitated at $\text{pH} > 13$, (b) the pyramidal-shaped particle precipitated at $\text{pH} \sim 12.0$.

Fig.10 The in situ observation of cubic-shaped particle and pyramidal-shaped particle at room temperature ((a1) and (b1), respectively) and just below the temperature of melting point (796°C) ((a2) and (b2), respectively).

Fig.11 The SEM photograph of the (a) pseudo Fe-sillenite ($\text{Fe/Bi}=60$ mole%) and (b) converted $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. The conversion took place at the room temperature in the air atmosphere.

4 結 言

- (1) 水溶液を反応場とした Bi-Fe-OH⁻ 系の生成図が決定された。反応温度 $=30\sim 600^{\circ}\text{C}$ では端成分の $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の他に $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, BiFeO_3 および $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ の 3 相の生成が確認された。
- (2) 上記の反応で生成する $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ は数ミクロンの大きさを

もち、生成条件に依存して立方体あるいは四面体の 2 種類の粒子形状を示す。

- (3) 上記の反応系で反応温度 $=30\sim 100$, 仕込み時の Fe/Bi の比が 3.8 mole% 以上の場合に生成する沈殿は, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 粒子の表面が無定形の酸化鉄微粒子により覆われている特徴的な形態を示し, 極めて穏和な条件下に於いても大気中の

CO₂ガス, 溶存CO₂あるいはCO₃²⁻と反応してBi₂O₂CO₃へ相変化することより, 遅効性のCO₂の固定化剤としての用途が考えられる.

文 献

1) E.M.Levin and R.S.J.Roth: "Polymorphism of Bismuth

Sequioxide. II. Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of Bi₂O₃", J. Research of National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, **68A**(2)(1964)197-206.

2) A.Ramahan and J.Gopalakrishnan: "Low-temperature Preparation of Sillenite Phases in Bi-M-O (M=Mn, Fe, Co) System", Indian J. of Chemistry, **24**(1985)594-596.