昇温脱着法からみた含水酸化鉄(III)上の二酸化硫黄の吸着状態

(1981 年 3 月 25 日 受 理)

石 川 達 雄*・井 上 勝 也

含水酸化鉄 (α -, β - および γ -FeOOH) 上に吸着した SO_2 の昇温脱着 (TPD) スペクトルを 30~600°C の温度範囲で測定した。 α - および γ -FeOOH の TPD スペクトルには, 130, 230 および 500°C にピークが認められた。 β -FeOOH では, 130, 230, 300 および 430°C にピークが認められた。脱着ガスの組成分析から, 130°C ピークを除いて吸着 SO_2 の一部が SO_3 として脱着することがわかった。130°C ピークで脱着する SO_2 は表面 OH^- に結合していると推定した。

FeOOH が α - Fe_2O_3 に転移する温度で前処理した試料に SO_2 を吸着させ, それの TPD 測定を行った結果, SO_3 として脱着する割合が多く, 脱着の活性化エネルギーが小さくなった。転移の途中では, 表面 O^{2-} の SO_2 に対する反応活性が高くなると考えられる。

1 緒 言

著者らは, 含水酸化鉄類 (FeOOH) は相当多量の SO_2 を化学吸着することを見だし, SO_2 吸着サイトの推定や SO_2 吸着剤としての可能性などについて一連の研究を行なった^{1)~4)}。合成した含水酸化鉄 (α -, β - および γ -FeOOH) は, 棒状または針状の微結晶で, 結晶粒子表面の 90% 以上が同一結晶面からなり, 結晶型に特有の表面構造がある。つまり表面における OH^- と O^{2-} の配列が各結晶型で異なり, それが気体分子の吸着様式を決定する⁵⁾。FeOOH 上で SO_2 が表面 O^{2-} と結合していることは, SO_2 を化学吸着した試料の IR スペクトルに SO_4^{2-} の吸収バンドが認められることや, 化学吸着 SO_2 が脱酸素水によって SO_4^{2-} として溶出することから明らかである¹⁾。金子らは, 表面酸素の残余結合性を Pauling の静電原子価則を用いて評価し, SO_2 吸着量の結晶型による違いを説明した⁶⁾。また著者らは, FeOOH への SO_2 - H_2O 混合ガスの吸着実験より, SO_2 は H_2O と異なるサイトに吸着すること, すなわち SO_2 は表面酸素に, H_2O は表面ヒドロキシル基に結合すると推定した⁷⁾。しかし, SO_2 の吸着状態の詳細は明らかでない。

本報では, 昇温脱着法 (Temperature Programmed Desorption, 以下 TPD と呼ぶ) により TPD スペクトルを測定し, 吸着状態の種類, おおのこの吸着状態での吸着 SO_2 分子数, 脱着ガスの組成および脱着の活性化エネルギーを求め, SO_2 の吸着状態を検討した。

含水酸化鉄は, 真空下の加熱により 200~300°C で脱水して

α - Fe_2O_3 になる。 SO_2 の化学吸着量は, この構造転移によって変化し, 転移の途中で極大になることがわかっている⁸⁾。表面酸素の反応性が転移の途中で高くなるためと予想されるので, 脱着ガス中の SO_3 量と脱着の活性化エネルギーを測定して, これを確かめようとした。

鉄の大気腐食において, 大気中の汚染物質である SO_2 が重要な役割をしていることは広く知られている⁹⁾。鉄さびの主成分である含水酸化鉄上の SO_2 の吸着状態を知ることは, 腐食機構の解明にも役立つものと思われる。

2 実 験

2.1 試 料

FeOOH 類は既報¹⁾にしたがって調製した。 α -FeOOH は, 0.6 mol/l 硫酸鉄(III)溶液に 1 mol/l の水酸化ナトリウムを加えて pH 13.6 にし, 50°C で 30 時間たもち, 得られた沈殿を汙別水洗し, 100°C で 5 時間乾燥して調製した。 β -FeOOH は, 0.1 mol/l の塩化鉄(III)溶液 500 ml に尿素 30 g を加え, 1°C/min で 95°C まで昇温し, 95~99°C で 5 時間加熱して得られた沈殿を水洗し, 100°C で 2 時間乾燥して調製した。 γ -FeOOH は, 0.2 mol/l 塩化鉄(II)溶液に 2 mol/l ヘキサメチレンテトラミン ((CH_2)₆ N_4) 溶液を加えて水酸化物をつくり, 塩酸酸性で 1.0 mol/l 亜硝酸ナトリウム溶液を加え, 60°C で 45 分間たもち得られた沈殿を水洗し, 60°C で 10 時間乾燥して調製した。試料は X 線回折 ($\text{FeK}\alpha$, 30 kV, 10 mA) でそれぞれの結晶型の FeOOH であることを確認した。

2.2 実験方法

TPD の測定は図 1 の装置で行なった。試料 500 mg をカラムにつめ, 105~110°C, 10^{-5} mmHg で 14 時間前処理した。構造

8) T. Ishikawa, K. Inouye, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 2350(1972).

9) たとえば, 伊藤伍郎, “腐食科学と防食技術”, コロナ社 (1979) 第 15 章。

千葉大学理学部化学教室, 260 千葉市弥生町

- 1) 石川達雄, 井上勝也, 日化, **91**, 935(1970).
- 2) 井上勝也, 石川達雄, 化学工業, **26**, 587(1975).
- 3) 石川達雄, 井上勝也, 日化, **1978**, 665.
- 4) 石川達雄, 井上勝也, 日化, **1979**, 697.
- 5) 井上勝也, 石川達雄, 表面, **16**, 129(1978).
- 6) 金子克美, 石川達雄, 井上勝也, 日化, **1977**, 162.
- 7) 石川達雄, 井上勝也, 日化, **1980**, 681.

Fig. 1 An experiment apparatus for the thermal desorption

1: Flow controller, 2: Dryer, 3: Flow meter, 4: Electric furnace, 5: Thermocontroller, 6: Absorbent for analysis

転移の影響を調べるときは、110~500°C の各温度で同様な前処理を行なった。30°C にしてから、SO₂ を単分子層吸着がおこるに十分な圧 (約 300 mmHg) まで導入して吸着させる。SO₂ はボンベ入りのものを分別蒸留をくり返して精製した。吸着平衡 (60 分後) になってから脱着し、10⁻⁵ mmHg で 24 時間排気して化学吸着した SO₂ のみを残す。化学吸着量は別に石英スプリングを用いた重量法により測定した。SO₂ を化学吸着した試料層を高純度窒素ガスをキャリアガスとして 100 ml/min で流しながら、10°C/min の昇温速度で加熱し、試料層を通過したガスを 2 分 30 秒ごとに採取して SO₂ および全硫黄酸化物を分析し脱着速度を測定した。

キャリアガスとして使用した窒素ガスは、ピロガロール溶液中を通して酸素を除き、さらにドライアイス-エタノール温度のシリカゲルトラップを通して乾燥した。全硫黄酸化物 (SO₂ および SO₃) は、脱着ガスを 3% 過酸化水素水に吸収させて硫酸イオンとし、80% 2-プロパノール水溶液中でアルセナゾⅢを指示薬として酢酸酸性下で、酢酸バリウム溶液 (80% 2-プロパノール水溶液を溶媒とする) で滴定して定量した¹⁰⁾。SO₂ は、スルファミン酸アンモニウムと硫酸アンモニウムを溶かした pH 5.4 の水溶液に吸収させ、ヨウ素滴定で定量した¹⁰⁾。

3 結果および考察

3.1 FeOOH に吸着した SO₂ の TPD スペクトル

各 FeOOH について、TPD スペクトル (脱着速度を温度に対してプロットしたもの) を図 2~4 に示した。 α -FeOOH (図 2) と γ -FeOOH (図 4) では、130, 230 および 500°C にピークがある。 β -FeOOH (図 3) では、130, 230, 300 および 430°C にピークが認められる。300°C のピークは非常に鋭い。脱着ガス中の全硫黄酸化物が SO₂ よりも多いことは、吸着 SO₂ の一部が SO₃ として脱離していることを示すものであろう。130°C ピークでは、いずれの FeOOH も SO₂ のスペクトルと全硫黄酸化物のスペクトルが 150°C 以下の低温領域では重なるが、230 と 500°C

Fig. 2 TPD spectra of SO₂-adsorbed α -FeOOH

●: Total sulfur oxides, ○: SO₂

Fig. 3 TPD spectra of SO₂-adsorbed β -FeOOH

●: Total sulfur oxides, ○: SO₂

Fig. 4 TPD spectra of SO₂-adsorbed γ -FeOOH

●: Total sulfur oxides, ○: SO₂

ピークは重ならない。したがって、全硫黄酸化物と SO₂ の差を SO₃ とすれば、130°C ピークでは吸着 SO₂ がすべて SO₂ として脱離し、230°C と 500°C ピークでは一部 SO₃ として脱離することになる。

FeOOH の転移温度以上のスペクトルは構造変化の影響をうける。TPD 測定時の加熱条件 (昇温速度 10°C/min) では、 α -FeOOH は 300°C で α -Fe₂O₃ になる⁸⁾。 β -FeOOH は 300°C 付近で α -Fe₂O₃ に転移するが、このとき H₂O とともに結晶中に本来含まれている塩素も放出する¹¹⁾。 γ -FeOOH は 300°C で

10) JIS K 0103-1971, 排ガス中の全いおう酸化物および二酸化いおう分析方法。

11) T. Ishikawa, K. Inouye, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1580(1975).

Table 1 The amount of chemisorbed SO_2 (A_c) and the amount of desorption of SO_2

Sample	A_c (mmol/g)	D_t (mmol/g)	$\frac{D_{130}}{A_c}$	$\frac{D_{230}}{A_c}$	$\frac{D_{500}}{A_c}$
α -FeOOH	0.28	0.26	0.09	0.22	0.69
γ -FeOOH	0.46	0.44	0.27	0.23	0.50

D_{130} , D_{230} , and D_{500} are the amounts of desorption at 130, 230, and 500°C, respectively.

D_{500} was evaluated by subtracting $(D_{130} + D_{230})$ from A_c . D_t is the total amount of desorption.

Fig. 5 Surface structures of α -FeOOH (A) and γ -FeOOH (B) estimated from their crystal structures

○: O^{2-} , ●: OH^-

γ - Fe_2O_3 になり、さらに 450°C で α - Fe_2O_3 に転移する⁸⁾。 α -FeOOH および γ -FeOOH の転移過程はトポタキシー（酸素原子の 3 次元的配列が保持される）であるが、 β -FeOOH では大幅な原子の組み換えが起こるといわれている¹²⁾。 α -FeOOH および γ -FeOOH では、 β -FeOOH とくらべ構造転移の TPD スペクトルに対する影響が小さいものと思われる。 β -FeOOH の TPD スペクトルでみられる 300°C の鋭いピークは、構造転移温度と一致するから、構造転移にともなった脱離と考える。300°C ピークで吸着 SO_2 が脱離するため、 α -FeOOH および γ -FeOOH でみられる 500°C ピークがなく、430°C に小さなピークが認められるだけである。このような理由で、 β -FeOOH の 300°C 以上で現われるピークは吸着状態を直接反映していない。

各ピークにおける脱着量をピーク面積から求め、表 1 に示す。 D_{500} とあるのは、化学吸着量 (A_c) から $(D_{130} + D_{230})$ の値を差し引いた値を 500°C 付近における脱着量とみなしたものである。全脱着量 (D_t) が化学吸着量 (A_c) よりわずかに少ないのは、TPD 測定温度範囲内で吸着 SO_2 が完全に脱離しないためである。 γ -FeOOH では、130°C ピークでの脱着量 (D_{130}/A_c) が、 α -FeOOH にくらべて多い。

3.2 SO_2 の吸着状態

この研究で試料とした α -FeOOH および γ -FeOOH は長さが 0.2~0.3 μm の板状で粒子表面の 90% が特定指数の表面（支配表面）からなる。X 線回折^{13)~15)}、中性子回折^{16)~18)}および制限視野電子回折¹⁵⁾¹⁹⁾により表面構造を推定すると、図 5 のようになる。 $\text{Fe}(\text{III})$ を中心に O^{2-} と OH^- が 6 配位した正八面体が面または稜でつながって結晶型特有の構造ができています。 α -FeOOH の支配表面は b - c 面で、 γ -FeOOH では a - c 面である。表面には O^{2-} と OH^- が露出し、 α -FeOOH にはくぼみがあり、 γ -FeOOH 表面は均一に OH^- でおおわれ、 O^{2-} はややひっこんだところにある。

TPD スペクトルの 130°C ピークでは吸着 SO_2 はすべて SO_2 として脱離するので、表面 OH^- と結合しているものと思われる。表面が OH^- でおおわれている γ -FeOOH で 130°C ピークでの脱着量が多いのと符合する。一方、230°C および 500°C の両ピークに相当する吸着状態は、脱離したガス中に SO_3 を含むため、 O^{2-} との結合が考えられる。3.3 で述べるように、表面 OH^- がない α - Fe_2O_3 では 230°C と 500°C にピークが認められることがこれを支持する。230°C と 500°C とのピークのそれぞれの吸着状態は、 SO_2 と結合する表面 O^{2-} の数の差によるもので、おそらく 230°C ピークは O^{2-} 1 個と結合した SO_2 、500°C ピークでは O^{2-} 2 個と結合した SO_2 が脱着するのであろう。以上のことから、図式 1 のような吸着状態と脱着過程が考えられる。

Scheme 1

- 13) F. J. Ewing, *J. Chem. Phys.*, 3, 420(1935).
- 14) F. J. Ewing, *ibid.*, 3, 203(1935).
- 15) A. L. Mackay, *Mineral. Mag.*, 32, 545(1960).
- 16) J. B. Forsyth, I. G. Hedley, C. E. Johnson, *J. Phys. C*, 1, 179(1968).
- 17) A. Szytula, M. Balanda, Z. Dimitrijevic, *Phys. Status Solidi A*, 3, 1033(1970).
- 18) A. Oles, A. Szytula, A. Wanic, *Phys. Status Solidi*, 41, 173(1970).
- 19) G. W. van Oosterhout, *Acta Crystallogr.*, 13, 932(1960).

12) J. D. Bernal, D. R. Dasgupta, A. L. Mackay, *Clay Min. Bull.*, 4, 15(1959).

SO_3 として脱離するには FeOOH から O^{2-} がとりのぞかれることが必要で、このとき Fe(III) が Fe(II) に還元される。TPD 測定後の試料は磁石に付着する磁性を示すが、このことに関係があると考えられる。

既報⁷⁾においては、 SO_2 が表面酸素に結合すると仮定して吸着モデルを出したが、実験値との一致は不十分であった。表1のように、 SO_2 の一部が表面 OH と結合することが、この不一致の原因であると思われる。

3.3 熱処理した FeOOH に吸着した SO_2 の TPD スペクトル

著者らは、さきに FeOOH の加熱構造転移の途中で SO_2 吸着量が多くなることを知った⁸⁾。一般に、構造転移の途中で触媒活性、吸着活性および反応性が高くなることがある²⁰⁾²¹⁾。 FeOOH については、Ohashi らが $\gamma\text{-FeOOH}$ の NaI-NaI_3 溶液中への還元溶解速度が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への構造転移の途中で速くなることを見だし、Mössbauer スペクトルの結果から、転移の途中で Fe 原子がゆるく結合した不安定な状態になっていることを、溶解速度が速くなる原因とした²²⁾。

各 FeOOH を 10^{-5} mmHg 下で 14 時間 110~500°C の各温度で前処理して TPD スペクトルを測定した。この処理で、 $\alpha\text{-FeOOH}$ (空气中転移温度 300°C) は 200°C で完全に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になる⁸⁾。

$\alpha\text{-FeOOH}$ について、各処理温度で TPD スペクトルは図6のようになった。110°C 処理で認められた 130°C ピークは 200°C 以上の処理ではなくなる。これは、200°C 以上の真空処理によって表面 OH^- がなくなるためである。230°C と 500°C とのピークは多少シフトするが、200°C 以上の処理でも現われる。

$\beta\text{-FeOOH}$ (図7) では 300°C ピークが 300°C の真空処理ま

Fig. 6 TPD spectra of the total sulfur oxides evolved from SO_2 -adsorbed $\alpha\text{-FeOOH}$, pre-treated at various temperatures

A : 110°C, B : 200°C, C : 300°C

- 20) S. J. Gregg, "The Surface Chemistry of Solids", Chapman & Hall Ltd., London (1965) p.300.
- 21) J. A. Hedvall 著, 井上勝也訳, "固体状態の化学", 東京化学同人 (1968) p.30.
- 22) H. Ohashi, H. Goto, K. Hirohara, T. Morozumi, *Denki Kagaku*, 45, 569(1977).

Fig. 7 TPD spectra of the total sulfur oxides evolved from SO_2 -adsorbed $\beta\text{-FeOOH}$, pre-treated at various temperatures

A : 110°C, B : 300°C, C : 400°C

Fig. 8 TPD spectra of the total sulfur oxides evolved from SO_2 -adsorbed $\gamma\text{-FeOOH}$, pre-treated at various temperatures

A : 110°C, B : 200°C, C : 300°C

で残り、400°C 以上の処理でなくなる。400°C 以上の処理では完全に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に転移するため、230°C と 500°C ピークのみになる。 $\gamma\text{-FeOOH}$ (図8) では、 $\alpha\text{-FeOOH}$ とよく似たスペクトルを示すが、200°C の真空処理では 230°C ピークよりも 500°C ピークが大きいという特徴がある。 $\gamma\text{-FeOOH}$ は真空中で 200°C に加熱されて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になり、さらに 400°C で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に転移する⁸⁾。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は陽イオンが欠落したスピネル構造をもち、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にくらべて金属-酸素結合が弱く、 O^{2-} は熱力学的に不安定で反応性にとむといわれる²³⁾。真空中の 200°C 処理で生成し

- 23) 清山哲郎, "金属化合物とその触媒作用", 講談社 (1978) p.40.

Fig. 9 The relationship between the proportion of SO_3 in the total desorbed sulfur oxides and the pre-treatment temperature

○ : $\alpha\text{-FeOOH}$, △ : $\beta\text{-FeOOH}$, □ : $\gamma\text{-FeOOH}$

た $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面 O^{2-} が SO_2 と反応しやすく、500°C ピークに相当する橋かけ型結合が多くなっていると思われる。

図9に脱着する全硫酸化物中の SO_3 の割合と前処理温度との関係を示した。この場合も、200°C 付近の FeOOH から Fe_2O_3 への構造転移温度で極大を示す。 $\gamma\text{-FeOOH}$ の 150°C 以下の処理で SO_3 の割合が少ないのは、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 表面が OH^- でおおわれているため、 SO_2 はもっぱら OH^- と結合し、約 80% が SO_2 として脱離するためである。200°C で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に転移すると表面 O^{2-} が SO_2 と反応しやすくなって SO_3 として脱離する割合が多くなる。

TPD スペクトルに Rogers らの方法²⁴⁾を適用して脱着の活性化エネルギーを算出した。脱着を一次反応とするとつぎの2式が成立する。

$$\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{1/2}} - \frac{1}{T_m} \right) = 1 + \ln 2 - \frac{ZR}{\gamma E} T_{1/2}^2 \exp \left(-\frac{E}{RT_{1/2}} \right)$$

$$\frac{ZR}{\gamma E} T_m^2 \exp \left(-\frac{E}{RT_m} \right) = 1$$

ここで、 E は脱着の活性化エネルギー、 R は気体定数、 Z は頻度因子、 γ は昇温速度 (10°C/min)、 T_m はピーク温度、 $T_{1/2}$ はピークの高さの 1/2 での温度 (ピークの低温側) である。 T_m と $T_{1/2}$ を TPD スペクトルから求め、上記の2式に代入して解く

24) R. N. Rogers, S. K. Yasuda, J. Zinn, *Anal. Chem.*, **32**, 672(1960).

Fig. 10 The relationship between the activation energy of desorption of the total sulfur oxides and the pre-treatment temperature

○ : 230°C peak, ● : 500°C peak

と E が求まる。

全硫酸化物の TPD スペクトルから計算した脱着の活性化エネルギーと前処理温度との関係を $\gamma\text{-FeOOH}$ について図10に示した。230°C ピークに関する活性化エネルギーは前処理温度に関係なく一定であるが、500°C ピークに関する活性化エネルギーは 200°C で極小になる。 $\alpha\text{-FeOOH}$ についても同様の傾向が認められた。この結果から、230°C ピークに相当する吸着状態は結晶構造のみだれに影響されない結合つまり SO_2 が 1 個の O^{2-} と結合した状態で、500°C ピークに相当する吸着状態は結晶構造のみだれに影響されやすい橋かけ型結合であると推測できる。

4 結 言

SO_2 を吸着させた含水酸化鉄 (α -, β - および $\gamma\text{-FeOOH}$) の昇温脱着スペクトルを測定した結果、 FeOOH に吸着した SO_2 の吸着状態にはいずれの結晶型においても3種あることがわかった。表面構造を参考にして、1種は表面 OH^- と結合し、他の2種は表面 O^{2-} と結合していると推定した。 FeOOH が加熱されて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ へ転移する温度で試料を前処理してから SO_2 を吸着させ、これを脱着すると、脱着ガス中の SO_3/SO_2 比が大きくなり、脱着の活性化エネルギーが小さくなる。転移の途中で表面 O^{2-} が SO_2 との反応活性を増すと考えられる。

本研究の研究費の一部は、文部省科学研究費補助金 (環境科学特別研究 R-32, 403034) によったことを記して、謝意を表わす。

A Temperature Programmed Desorption Study on the Adsorption State of SO₂ on Iron(III) Hydroxide Oxides

Tatsuo ISHIKAWA* and Katsuya INOUE

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University;
Yayoi-cho, Chiba-shi 260 Japan*

The evolution of sulfur oxides from the SO₂-adsorbed Fe(III) hydroxide oxides (α -, β -, and γ -FeOOH) was examined by the temperature programmed desorption (TPD) method in the temperature range between 30 and 600°C. TPD spectra of α -FeOOH and γ -FeOOH showed peaks at 130, 230, and 500°C (Figs. 2 and 4). As for β -FeOOH, in addition to 130 and 230°C peaks, other two peaks appeared at 300 and 430°C corresponding to the structural transformation from FeOOH to α -Fe₂O₃ (Fig. 3). The chemical analysis of the desorbed gases indicated that a portion of adsorbed SO₂ molecules is desorbed as SO₃ at 230 and 500°C, and that the evolved gas at 130°C consists of SO₂. The state of adsorption of SO₂ was discussed with reference to the surface structures of each FeOOH crystal: SO₂ bound with the surface OH⁻ evolves at 130°C and SO₂ bound with the surface O²⁻ at 230 and 500°C.

The TPD experiments have been carried out for SO₂ adsorbed on the sample pre-treated at the transformation temperature from FeOOH to α -Fe₂O₃. The results indicated that the surface O²⁻ is highly active to SO₂ in an intermediate state between the original FeOOH and the resultant Fe₂O₃, because the SO₃ content is considerably high (Fig. 9) and the activation energy of desorption of SO₂ is low (Fig. 10) at the transformation temperature.