マグネタイトの水熱合成に及ぼす Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} イオン添加の影響*

黒 木 俊 宏¹ 松 本 明 子²
中 塚 勝 人³ 土 屋 範 芳⁴

Influences of Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} and Pd^{2+} Ions on Hydrothermal Synthesis of Magnetite

by Toshihiro KUROKI^a, Akiko MATSUMOTO^a, Katsuto NAKATSUKA^b and Noriyoshi TSUCHIYA^b

a. Research Institute of Technology, Konoshima Chemical Co., Ltd., 80, Koda, Takuma-cho, Mitoyo-gun, Kagawa, 769-1103, Japan (*Corresponding author: E-mail kuroki@konoshima.co.jp)

b. Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

A new approach for the synthesis of spinel-type ferrites under hydrothermal conditions has been investigated using the Schikorr reaction method. Magnetite was synthesized using ferrous sulfate solution containing small amounts of metal ions, including Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} and Pd^{2+} ions, respectively. Other workers have achieved the synthesis of magnetite above 160 °C by the Schikorr reaction, but the present work shows addition of Ni^{2+} ions is the most influential factor effecting acceleration of the reaction. In this study, low temperature (at 110 °C) magnetite synthesis was achieved by addition of Ni^{2+} ($\text{Ni}/\text{Fe}=0.34$ mol%). Ni^{2+} is likely to be reduced by H_2 generated during the Schikorr reaction, with the newly formed Ni metal providing the catalyst to accelerate the dehydrogenation reaction. The most effective reaction mechanism for synthesis of magnetite above 150 °C is the Schikorr reaction, although other magnetite formation mechanisms may be effective at reaction temperatures less than 150 °C. During the Schikorr reaction, Fe^{2+} in solution is oxidized to Fe^{3+} accompanying the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} due to reduction of SO_4^{2-} .

KEY WORDS : Magnetite, Hydrothermal Synthesis, Schikorr Reaction, Catalysis, Activation Energy

1. 結 言

Fe 酸化物の一つとして古くより知られているマグネタイトは、顔料や磁性流体、磁気検知材料、触媒などに広く利用されている。微粉体として利用する場合、天然物や乾式合成物では粉碎と粒度制御を必要とするので、微粉として直接合成する湿式法が有利である。このマグネタイト (Fe_3O_4) 粒子の湿式合成法としては、共沈法、湿式酸化法、水熱法の三種類が知られている。共沈法は、量論比の 2 価および 3 価の鉄イオンの混合溶液を用い、適当な温度にてアルカリにより共沈させる方法である。湿式酸化法は、2 価の鉄イオン溶液にアルカリを加えて得られた水酸化物懸濁液に空気を吹き込んで Fe^{2+} を酸化させると同時に Fe_3O_4 を合成する方法である¹⁻⁴⁾。水熱法は、2 価の鉄イオン溶液にアルカリを加えて得られた水酸化物懸濁液をオートクレーブにて、Schikorr 反応 ($3\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) により合成する方法である⁵⁻⁹⁾。この反応は、金属鉄の溶解腐食に関して Schikorr(1933) によって見出された反応であるが、佐野ら (1989) は水酸化第一鉄懸濁液を水熱条件下で処理し、水素とともに 0.5 μm 程度のマグネタイト粒子を合成した⁸⁾。また、中塚ら (1995) はさらに大きな μm オーダーの粒子合成を行い、複合メタルフェライトへの展開についても報

告している⁹⁾。この Schikorr 反応においては酸化反応により生成する 3 価の鉄の錯イオン生成が遅く、核生成過程での過飽和度が抑えられ、溶質の拡散成長が主過程となり粒度が大きくなるとされている。しかし、いずれも 200 °C 以上の高温域での合成が主であり、また水熱処理温度が 160 °C 以上でなければ、化学量論比のマグネタイトは得られないとも報告されている¹⁰⁾。また、この反応における Ni^{2+} など金属イオンの触媒作用については、Shipko, Douglas(1956) により報告され、 Ni^{2+} の添加により水素発生量が増加することが明らかにされている⁷⁾。しかし、比較的多量添加の条件であり、1 mol% 以下の領域でのマグネタイト粒子合成に関する検討はほとんどされていない。

ここでは、比較的粒度が大きく、より格子欠陥の少ないマグネタイトが得られることが期待される Schikorr 反応を用い、 Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} の金属イオンを微量添加することで触媒的な作用を期待し、110 ~ 150 °C と比較的低温域での水熱合成を試み、マグネタイトの生成に及ぼす影響について検討した¹¹⁾。また、 Ni^{2+} 添加系について、反応温度、反応時間と反応率の関係を調べ、マグネタイト生成における活性化エネルギーを算出し、その反応機構についても検討した。

2. 実験方法

2・1 触媒作用

Fe^{2+} 濃度 0.50 mol/dm³ の硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶液に Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} をそれぞれ 100 または 50 mg/dm³ 添加し、試料溶液とした。この試料溶液 100 cm³ に室温で pH12 となるまで 5N-

* 2003 年 2 月 21 日受付 7 月 2 日受理 資源・素材学会平成 14 年度春季大会において一部発表

1. 普通会员 博士 (工学) 神島化学工業 (株) 詫間工場技術研究所
2. 神島化学工業 (株) 詫間工場技術研究所
3. 普通会员 工博 東北大学教授 大学院 環境科学研究科 環境科学専攻
4. 普通会员 工博 東北大学助教授 大学院 環境科学研究科 環境科学専攻
[著者連絡先] E-mail : kuroki@konoshima.co.jp (神島化学工業・黒木)
キーワード: マグネタイト, 水熱合成, Schikorr 反応, 触媒作用, 活性化エネルギー

NaOH 溶液を滴下し、金属水酸化物沈殿を得た。NaOH 溶液の注入流量は約 $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ である。 Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} 添加には $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PdSO_4 を用いた。

生成した沈殿物は、遠心分離、超音波洗浄後、水性懸濁液 (pH 約 9) とし、容量 50 cm^3 のテフロン製容器 (かく拌用ボール入り, SUS 外容器) に懸濁液約 30 cm^3 を充てんし、回転治具付きオープンにて $110 \sim 170^\circ\text{C}$ で 8 時間水熱処理を行った。圧力は飽和蒸気圧と発生した H_2 による圧力を加算したものである。処理後、再度遠心分離、超音波洗浄し、乾燥させ、マグネタイト粉を得た。

水熱処理後乾燥前の試料は X 線粉末回折法 (XRD: Rigaku Rint 2000, $40 \text{ kV}/50 \text{ mA}$, $\text{CuK}\alpha$) により評価した。乾燥後得られた生成物は X 線粉末回折法、透過型電子顕微鏡 (TEM: JEOL JEM-100SX), BET 比表面積法 (Betasorb Model 4200), 振動試料型磁力計 (東英工業: VSM-15) により評価した。

2・2 反応率

実験は酸化を防ぐため、すべて N_2 雰囲気で行った。純水は N_2 バブリングにより脱気したものを使用した。あとは同様に Fe^{2+} 濃度 $0.50 \text{ mol}/\text{dm}^3$ の硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶液に Ni^{2+} を $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ 添加し、試料溶液とした。この試料溶液 100 cm^3 に N_2 雰囲気下、室温で pH12 となるまで 5N -NaOH 溶液を滴下し、金属水酸化物沈殿を得た。生成した沈殿物は洗浄を行わず、 $110 \sim 170^\circ\text{C}$ で 2 ~ 12 時間水熱処理を行った。

水熱処理後乾燥前の試料は X 線回折法 ($\text{CuK}\alpha$) により評価、反応率の測定を行った。反応率は、一部採取した試料を塩酸に加熱溶解させ、Fe の 2 価, 3 価の定量 (ヨウ素還元滴定による) を行い、その値から Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 量を計算して求めた¹²⁾。この反応率から活性化エネルギーを算出した。

また、Schikorr 反応の裏付けを取るために、 Ni^{2+} 添加系、各温度での 8 時間水熱処理試料について、飽和食塩水中での水上置換により、反応容器中のガスをすべて採取し、 H_2 発生量をガスクロマトグラフ (HITACHI G-3900) により分析した。キャリアガスは

H_2 測定時には N_2 , N_2 , O_2 測定時には He を流量 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ の条件で用いた。カラムはモレキュラーシーブ 13X を使用した。

3. 実験結果および考察

3・1 金属イオンの触媒作用

硫酸第一鉄のみからマグネタイトを合成した場合の乾燥前の XRD プロファイルを図.1 に示す。マグネタイト生成反応は 170°C の水熱処理によって完了し、 Fe_3O_4 のピークのみを示しているが、 150°C 以下では反応は完了せず、未反応の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のピークが見られる。これは、マグネタイト生成において、『 160°C 以上の水熱条件で Schikorr 反応が進行し、マグネタイトを生成する』という長谷川ら (1992) の見解に一致する¹⁰⁾。そこで、従来より Schikorr 反応の触媒的な働きをするとされている Ni^{2+} を極めて少量添加しマグネタイト合成を行った。得られた生成物の物理的特性および磁気的特性を図.1 に、 Ni^{2+} を $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ 添加し合成を行った場合の乾燥前の XRD プロファイルを図.2 に示す。 Ni^{2+} を $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ 添加しマグネタイト合成を行うと、低温域の水熱条件でも Fe_3O_4 のピークのみを示し、反応が完了することがわかった。格子定数もマグネタイトの理論値 ($8.396 \times 10^{-1} \text{ nm}$) に近い値を示し、化学量論組成のマグネタイトが生成したことを裏付けた。しかし、乾燥後の XRD プロファイルによると、処理温度が高いもののピーク強度が大きく、結晶性は良いと思われる。ここで、 $\text{Ni}^{2+} 50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ 添加 110°C 処理生成物および添加なし 150°C 処理生成物においては乾燥前に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のピークが検出されたが、乾燥後ではスピネル構造のピークのみを示した。これは乾燥中の空気酸化により Fe_3O_4 および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を生成したためと考えられ、それに伴い格子定数および飽和磁化は小さな値を示した。 $\text{Ni}^{2+} 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ 添加 150°C および 170°C 処理生成物の TEM 写真を図.3 に示す。TEM 写真から、処理温度 150°C 以下では粒径 $\sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度の立方晶、 170°C 処理では粒径 $\sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度の立方晶の角がとれたポリヘドラル粒子を生成していることがわかった。

Fig. 1 X-ray profiles of products before drying, synthesized without Ni^{2+} . (a) 110°C , (b) 130°C , (c) 150°C , (d) 170°C

Fig. 2 X-ray profiles of products before drying, synthesized with $100 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Ni}^{2+}$. (a) 110°C , (b) 130°C , (c) 150°C , (d) 170°C

Table 1 Physical and magnetic properties of products synthesized with and without Ni^{2+} .

Amount of Ni addition (mg/dm ³)	Treatment temppareture (°C)	BET value (10 ³ m ² /kg)	Lattice constant (10 ⁻¹ nm)	Crystal structure		Saturation magnetization (T)	Coercivity (10 ³ A/m)
				before drying	after drying		
100	110	10.2	8.393	Spinel	Spinel	0.510	6.95
	130	9.8	8.395			0.531	6.82
	150	9.1	8.394			0.532	6.32
	170	7.3	8.395			0.539	7.61
50	110	19.8	8.392	Spinel, Fe(OH) ₂	Spinel	0.459	9.81
	130	13.1	8.393	Spinel		0.548	8.59
	150	10.7	8.396			0.524	7.26
0	150	29.0	8.364	Spinel, Fe(OH) ₂	Spinel	0.366	8.28
	170	5.9	8.390	Spinel		0.505	10.98

続いて、 Ni^{2+} を 50 mg/dm^3 添加し合成を行った場合の乾燥前の XRD プロファイルを図 4 に示す。130, 150 °C 処理では反応が完了し、粒径 $\sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度の立方晶の粒子が得られたが、110 °C 処理では反応が完了しなかった。同じ処理温度 (130, 150 °C) の $\text{Ni}^{2+} 100 \text{ mg/dm}^3$ 添加生成物と $\text{Ni}^{2+} 50 \text{ mg/dm}^3$ 添加生成物を比較すると、Ni 添加量が多いほど XRD のピーク強度が大きく、BET 値は小さく、結晶性が良くなる傾向にある。また、Ni 100 mg/dm^3 添加生成物が 110 °C 処理でも反応が完了しマグネタイトのみを生成していたことを考えると、低温域でのマグネタイト合成においては、Ni 添加量も反応に関与しており、Ni 添加量が多いほど反応が進行しやすい結果を得た。

しかし、過剰な Ni^{2+} 添加は好ましくない。過剰の Ni^{2+} は、下記のような Schikorr 反応で生じる H_2 により Ni 金属に還元され、マグネタイト相とともに Ni 金属相を析出し、飽和磁化低下の原因となる。

したがって、Ni 添加量は $0.50 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$ 溶液に対しては 100 mg/dm^3 (Fe に対して $0.34 \text{ mol}\%$) 程度が適当であると思われる。

ここで Ni の触媒作用について考えると、式 (1) で示した Schikorr 反応は次に示す (3), (4) の素反応のような形で進行すると中塚ら (1995) は想定しているが⁹⁾、

式 (4) で生成した H_2 が Ni^{2+} の還元に関与し、式 (2) により Ni 金属を生成しているものと考えられる。Ni 金属が水素化あるいは脱

Fig. 3 TEM photographs of products synthesized with $100 \text{ mg/dm}^3 \text{ Ni}^{2+}$. (a) 150 °C, (b) 170 °C

Fig. 4 X-ray profiles of products before drying, synthesized with $50 \text{ mg/dm}^3 \text{ Ni}^{2+}$. (a) 110 °C, (b) 130 °C, (c) 150 °C

水素触媒として作用することは古くより知られており¹³⁾、生成した Ni 金属が式 (4) の脱水素反応の触媒として関与し、Schikorr 反応を促進しているものと推察した。

$\text{Ni}^{2+} 100 \text{ mg/dm}^3$ 添加生成物の飽和磁化は処理温度が高いほど大きな値を示し、マグネタイトの文献値¹⁴⁾ 0.60 T (テスラ, 92 emu/g) には及ばないものの、110 °C 処理物であっても 0.51 T (82 emu/g) と高い値を示した。保磁力は Ni^{2+} 無添加のものよりも小さい値を示した。 50 mg/dm^3 添加物でも 130, 150 °C 処理品は高飽和磁化を示した。Fig. 5 に種々温度で合成した生成物の Ni^{2+} 添加の有無における飽和磁化 M_s と格子定数の変化を示す。これを見ると、Schikorr 反応によるマグネタイト合成に Ni^{2+} の効果が大きいことが明らかである。

次に Ni 以外の金属についても検討した。Ni と同族で同じ d^8 軌道をもつ Pd, Ni と同周期で d^7 軌道をもつ Co, d^9 軌道をもつ Cu を選択し、マグネタイトの生成に及ぼす影響をそれぞれ検討した。Pd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ をそれぞれ 100 mg/dm^3 添加し合成したマグネタイトの物理的特性および磁気的特性を Table 2 に、乾燥前の XRD プロファイルを Fig. 6 に示す。どの金属イオンを添加した場合も、 100 mg/dm^3 添加、150 °C 処理では反応が完了し、マグネタイトのみを生成していた。XRD ピーク強度は Ni^{2+} 添加生成物と同程度であり、BET 値も小さく、格子定数も理論値に近い。飽和磁化は 0.50 T (80 emu/g) 以上、保磁力も小さく、良好な磁気特性を示した。しかし、130 °C 処理ではどの金属イオンも Fe_3O_4 とともに $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のピークも見られ、反応は完了しなかった。 Ni^{2+} 添加生成物が 110 °C 処理でも反応が完了していたのと比較し、Pd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ についての触媒的作用は、150 °C 処理では Ni^{2+} と同程度であったが、処理温度 130 °C 以下では Ni^{2+} よりも劣ることがわかった。

3・2 反応率と活性化エネルギー

Ni^{2+} 添加系について、130 ~ 170 °C, 2 ~ 8 時間の水熱処理における反応率の測定結果を Table 3 に示す。反応時間が増えるにつれ、反応は進行し、それぞれの反応温度で反応率は上昇した。そして、反応温度が高いほど反応が速く進行していることがわかる。反応が完了していたのは 170 °C 2.75 時間、160 °C 4 時間、150 °C 7 時間処理であった。130, 140 °C 処理では時間とともに徐々に反応が進行しているが、110 °C 処理では反応はほとんど進行してい

Fig. 5 Saturation magnetization and lattice constant of Fe_3O_4 (and/or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) synthesized at various temperatures.

Table 2 Physical and magnetic properties of products synthesized with Pd²⁺, Co²⁺ and Cu²⁺ respectively.

Amount of addition (mg/dm ³)	Treatment temperature (°C)	BET value (10 ³ m ² /kg)	Lattice constant (10 ⁻¹ nm)	Crystal structure		Saturation magnetization (T)	Coercivity (10 ³ A/m)
				before drying	after drying		
Pd 100	130	37.2	8.398	Spinel, Fe(OH) ₂	Spinel	0.322	7.83
	150	6.0	8.400	Spinel		0.543	6.28
Co 100	130	38.9	8.360	Spinel, Fe(OH) ₂		0.350	8.59
	150	7.2	8.396	Spinel		0.527	7.92
Cu 100	130	27.1	8.396	Spinel, Fe(OH) ₂		0.396	7.50
	150	8.8	8.399	Spinel		0.538	7.70

Table 3 Physical properties of products synthesized with $100 \text{ mg/dm}^3 \text{ Ni}^{2+}$ under various conditions.

Treatment temperature (°C)	Treatment time (hrs)	XRD (before drying)	$\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 : \text{Fe}_3\text{O}_4$	Lattice constant (10^{-1} nm)	BET value ($10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$)
130	3	Spinel $\text{Fe}(\text{OH})_2$	82.2 : 17.8	76.2 : 23.8	8.370	
	4		77.5 : 22.5	69.6 : 30.4	8.393	
	5		76.3 : 23.7	67.8 : 32.2	8.396	
	7		67.2 : 32.8	54.6 : 45.4	8.396	
	8		59.3 : 40.7	42.6 : 57.4	8.397	
150	2	Spinel $\text{Fe}(\text{OH})_2$	80.5 : 19.5	73.8 : 26.2	8.368	
	2.5		70.7 : 29.3	59.6 : 40.4	8.399	
	3		75.9 : 24.1	67.3 : 32.7	8.399	
	4		57.2 : 42.8	39.4 : 60.6	8.395	
	5		52.6 : 47.4	32.1 : 67.9	8.398	
	6	Spinel	34.3 : 65.7	1.7 : 98.3	8.397	4.8
	7		32.8 : 67.2	0 : 100	8.397	6.0
170	2	Spinel $\text{Fe}(\text{OH})_2$	66.8 : 33.2	54.0 : 46.0	8.398	
	2.25		44.3 : 55.7	18.6 : 81.4	8.397	
	2.5		42.1 : 57.9	15.0 : 85.0	8.400	
	2.75	Spinel	29.9 : 70.1	0 : 100	8.399	3.8

Fig. 6 X-ray profiles of products before drying, synthesized with $100 \text{ mg/dm}^3 \text{ Pd}^{2+}$, Co^{2+} and Cu^{2+} respectively.
(a,b) Pd 130,150°C, (c,d) Co 130,150°C
(e,f) Cu 130,150°C

なかった。通常の合成では 110°C 処理でもマグネタイトを生成したが、これは沈殿生成および洗浄工程における空気酸化によりグリーンラスト II¹⁵⁾ が多く生成したためと (式 (5)), これが分解して生成する SO_4^{2-} の還元が Ni^{2+} 添加により促進され、同時に Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化が起こり、マグネタイトを生成したためと推察される (式 (6), (7))。

今回の反応率測定は酸化を防ぐため、すべて N_2 雰囲気下で合成を行っているためマグネタイト生成はすべて Schikorr 反応によるものと考えられる。この場合は、触媒として $\text{Ni}^{2+} 100 \text{ mg/dm}^3$ 添加して合成を行っても 110°C では反応はほとんど進行せず、 130°C 以上で Schikorr 反応が進行し始めるものと考えられる。

次に、活性化エネルギー算出における反応次数 n の検討のため、未反応率 $(1-x)$ と無次元時間 t によって表される Powell プロット

Fig. 7 Relationship between duration and conversion ratio ($-\ln(1-x)$) at various temperatures.

Fig. 8 Arrhenius plots.
◇: 130-150°C, ▲: 150-170°C

を作成し、 $n=1$ と決定した¹⁶⁾。 $n=1$ の場合、速度式は $-\ln(1-x) = kt$ で表される。これに基づいて、Fig.7 に示すように各々の温度における反応時間に対する未反応率 (自然対数) をプロットし、これより近似直線式を算出し、その傾きを速度定数 k とした。この速度定数 k より作成した Arrhenius プロットを Fig.8 に示す。このグラフの近似直線は、 150°C を境に傾きが変わり、それぞれの傾きから、見かけの活性化エネルギー ΔE が求められ、その値は 150°C 以下で約 70 kJ/mol 、 150°C 以上で約 170 kJ/mol であった。高温側と低温側では反応機構が異なることを示唆している。この反応機構に関する考察は次の項で述べる。

3・3 H_2 発生量

Fig.9 に $\text{Ni}^{2+} 100 \text{ mg/dm}^3$ 添加および添加なし条件での各反応温度における H_2 発生量から計算した Schikorr 反応の反応率を示す。 Ni^{2+} 添加条件では、温度が高くなるに従い反応率は増加し、 150°C において約 50% 、 170°C では約 72% であった。同時に各温度で得られた乾燥前生成物の化学分析 (Fe^{2+} と Fe^{3+} の定量) より計算

Fig. 9 Conversion ratio calculated based on the amount of hydrogen and chemical analysis of products synthesized under nitrogen circumstances at various temperatures.

した反応率も合わせてプロットしているが、いずれも H_2 発生量から計算した反応率よりも高く、170 °Cにおいては Schikorr 反応が主体と思われるが、150 °C以下においては他の反応機構も関与していることを示唆しているものと考えられる。これは前項の活性化エネルギーの算出結果と一致している。

Ni^{2+} 添加なしの条件での H_2 発生量から計算した反応率は、130 °C、150 °Cで各々 1.4 %、3.3 % と Schikorr 反応はほとんど進行せず、 Ni^{2+} の触媒の効果が大きいことが裏付けられた。

ここで、マグネタイト生成反応の反応機構について考えると、① Schikorr 反応によるものと② Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化反応 (例: 式 (11), (12)) につづく、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の化学反応 (例: 式 (13)) の二つの機構が考えられる。高温域、低温域どちらの場合も H_2 発生が確認できているので Schikorr 反応はすべての温度で進行しているとしてよい。しかし、①、②の反応によるマグネタイトの生成自由エネルギーを比較した場合、明らかに②の反応が進行しやすいので、高温側では①の Schikorr 反応が優先し、低温側では②の反応が優先していることが考えられる。また、②の反応を考えると、今回の系は N_2 雰囲気で行っているため、 Fe^{2+} の Fe^{3+} への空気酸化はほとんどないと思われるが、一部含有する Fe^{3+} と Ni^{2+} の少量添加に起因する $Ni^{2+} \rightarrow Ni$ の還元や溶媒中に存在する SO_4^{2-} の還元と同時に $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ の酸化が起こり、つづいてマグネタイトを生成したものと推察される。

ここで SO_4^{2-} の還元反応および Fe^{2+} の酸化反応とそれにつづくマグネタイト生成反応について考えると、

まず、次のような酸化還元反応が例示される。ここで、E の値は 25 °Cでのデータである。

水熱条件下でのデータがなく不確定要素が大きい、上述の酸化還元電位から考えて、(11) の値より大きくないと酸化還元は起こらないので、例えば (9) と (11) を考えると (9) は右に進み (還元)、(11) は左に進むこと (酸化) が可能と推定される。

これらを反応式で表した場合、

となる。次に、 Fe_3O_4 が生成する場合、

で表され、(12) と (13) の反応を加算すると、

で表される。Schikorr 反応はすでに示したように、

で表されるので、(14) と (15) が同時に進行すると、

で表されることになる。

上述した一連の反応式の中で SO_4^{2-} の還元に関し、 $S_2O_6^{2-}$ の生成を想定しているが、このイオウ化学種の同定は困難なため、定性的な対照実験として、塩化第一鉄 ($FeCl_2$) を用い、130 °Cにて Fe_3O_4 の合成を行い、 $FeSO_4$ を用いた場合と比較して H_2 発生量が増加することを認めている。

結局のところ、 SO_4^{2-} の還元にはプロトンが必要なので、まず (15) の反応により発生した H_2 により Ni^{2+} が還元され、生成した Ni 金属の触媒作用 (脱水素) により (15) の反応が促進され、発生した水素が SO_4^{2-} の還元に関与し、これにともない Fe^{2+} の酸化を促進し、つづいて Fe_3O_4 を生成するという反応のメカニズムが推察される。

4. 結 言

マグネタイトの水熱合成に及ぼす Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} イオン添加の影響についてまとめると、

Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} を少量添加することにより、従来よりも低温域でのマグネタイト合成が可能である。

低温域でのマグネタイト合成には Ni^{2+} が最も効果があり、110 °C処理によるマグネタイト合成も可能である。その添加量は 0.50 mol/dm³ Fe^{2+} 溶液に対しては 100 mg/dm³ (Fe に対して 0.34 mol%) 程度が適当であった。

マグネタイト生成反応における見かけの活性化エネルギー ΔE として、150 °C以下で約 70 kJ/mol、150 °C以上で約 170 kJ/mol が求められ、高温側と低温側では反応機構が異なることが示唆された。

H_2 発生量と化学分析より算出した反応率より、170 °Cという高温側では Schikorr 反応が主体であるが、150 °C以下の低温域側では Schikorr 反応だけでなく、他の反応機構も関与していることが示唆された。

このマグネタイト生成の反応機構として、Schikorr 反応で生成した H_2 により Ni^{2+} が還元され、生成した Ni 金属が脱水素反応の触媒として関与し、Schikorr 反応を促進するとともに、溶媒中に存在する SO_4^{2-} の還元と、それにともなう Fe^{2+} の酸化、および、それに続く Fe^{2+} と Fe^{3+} の反応によってマグネタイトが生成するというメカニズムが推察される。

謝辞 東北大学多元物質科学研究所教授村松淳司先生には反応のメカニズムを検討する上で触媒反応や酸化還元反応に関し、貴重なご助言をいただいた。ここに感謝の意を表する。

References

- 1) M. Kiyama : Bull.Chem. Soc. Jpn., **47**(1974), 1646 - 1650
- 2) T. Ishikawa, H. Nakazaki, A. Yasukawa, K. Kandori and M.Seto : Mater. Res. Bull., **33**(1998), 1609 - 1619
- 3) T. Ishikawa, H.Nakazaki, A.Yasukawa, K.Kandori and M.Seto : Corrosion Science, **41**(1999), 1665 - 1680
- 4) Y. Tamaura, T. Sasao and M. Abe : J. Colloid & Interface Sci., **136**(1990), 242 - 248
- 5) F.J.Schikorr : Z. anorg. Allegam. Chem., **212**(1933), 33 - 39
- 6) U.R.Evans and J.N.Wanklyn : Nature, **162**(1948), 27 - 28
- 7) F.J.Shipko and D.L.Douglas : J. Phys. Chem., **60**(1956), 1519 - 1538
- 8) K. Sano, M. Nambu and K. Nakatsuka : Proc. MMJ Annual Meeting(1989), p. 163
- 9) K. Nakatsuka, Y. Oda, T. Hirose and F. Hasegawa : Shigen-to-Sozai, **111**(1995), 1027 - 1032
- 10) F. Hasegawa, K. Watanabe and K. Nakatsuka : Toku Kai H4 - 317422
- 11) T. Kuroki, A. Matsumoto, K. Nakatsuka and N. Tsuchiya : Proc. MMJ Annual Meeting(2002), Vol. 2, pp. 130 - 131
- 12) JIS Handbook(Shiyaku)K 8981 - 1992
- 13) T. Imanaka : *Shokubai Hamou*, (Baifuukan, Tokyo, 1975), pp. 1, 15 - 20
- 14) T. Hiraga, K. Okutani and T. Ojima : *Ferriito*, (Maruzen, Tokyo, 1997), p. 26
- 15) Ph.Refaat, J.B.Memet, C.Bon, R.Sabot and J.M.R.Genin : Corrosion Science, **45**(2003), 833 - 845
- 16) T. Chida : *Chikyuu Kagaku Hamou Sokudo to Idou Gensyou*, (Corona Publishing, Tokyo, 1996), pp. 6 - 10