

X線吸収分光を用いた多孔質酸化鉄粒子の局所構造および
砒素吸着に及ぼす熱処理影響解析
Influence of Heat Treatment after Synthesis on
Local Structure and Arsenic Adsorption Property in
Porous Iron Oxide Particles
by using X-ray Absorption Spectroscopy

篠田 弘造, 藤枝 俊, 鈴木 茂
Kozo Shinoda, Shun Fujieda, Shigeru Suzuki

東北大学
Tohoku University

水溶液中の砒素吸着・除去材として有望な多孔質酸化鉄粒子に対し、実用上重要と考えられる、熱処理の局所構造に及ぼす影響調査、および粒子表面での砒素吸着状態に関する情報を得るために XAFS 測定を行った。結果、250°Cまでの熱処理は局所構造に影響を与えないこと、および酸化鉄粒子表面に吸着する As の状態は、pH 条件および吸着材の種類により異なることがわかった。

キーワード： 環境負荷化学種、吸着材、磁性酸化鉄

背景と研究目的：

鉄酸化物は水溶液中の砒素吸着・除去材として有望であるが、吸着表面積を追求しナノ粒子化すれば溶液中へ分散して分離が困難となるなどハンドリング性の低下という問題が生じる。とはいえ、ゼオライト等の担体表面に担持するなどこの問題に対応すれば単位重量あたりの吸着量が低下し、脱離・再生が困難な酸化鉄系吸着材では膨大な廃棄物量が問題となる。

新しい反応プロセスに基づいて、担体不要でハンドリング容易なミクロン径、かつナノ粒子に匹敵する大比表面積を両立した理想的な形態を有する多孔質酸化鉄粒子を開発した。これを砒素吸着材に用いると、1gあたり約90mgと高い吸着量を示し、有望な砒素吸着素材であることがわかった。液相プロセスを利用した作製手法により得られるこの酸化鉄粒子は、ナノサイズ粒子の集合体であり、酸化鉄としての結晶性は低い。また粒子表面には欠陥が多いと考えられ、吸着した砒素(砒酸イオン)が砒酸鉄様の化合物を形成し安定化するために、その脱着と吸着材の再利用が困難となることが懸念される。従って、粒子表面の結晶性向上のために熱処理が有効と考えられるが、高温長時間の処理では結晶相そのものが変化してしまう恐れがある。本実験では、この多孔質酸化鉄粒子を砒素吸着材として実用化するにあたり重要と考えられる、熱処理が酸化鉄局所構造に及ぼす影響調査、および粒子表面での砒素吸着状態に関する情報を得ることを目的とし、転換電子収量、蛍光収量および透過モードによる XAFS 測定を行った。

実験：

試料となる多孔質酸化鉄粒子の作製手順は以下の通りである。まず、原料となる砒酸鉄(scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を作製する。Fe(III)および As(V)水溶液からの共沈でも得られるが、結晶性の低い超微粒子となるので多孔質酸化鉄の出発原料としては不適である。ここ

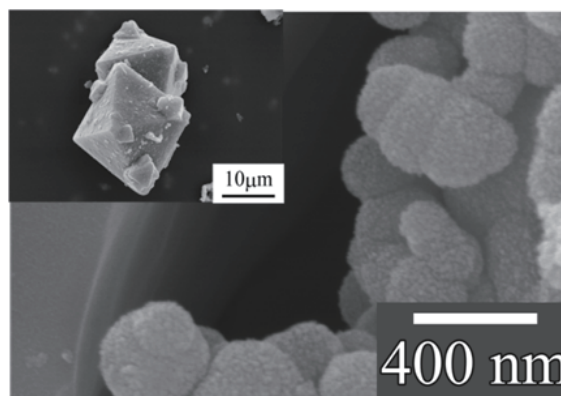


図1. 酸化鉄粒子の外形(左上)および内部の構成粒子形態に対する走査電顕像。

では、Fe(II)溶液を用いてその酸化反応を伴う硫酸鉄形成反応プロセスにより、高結晶性を有し且つ平均粒径10~20 μm 程度の粒子を得る[1,2]。scoroditeは塩基性pH領域で高い溶解度を示す一方、溶出したFe(III)はこのpH領域で酸化物として析出するので、1M NaOH水溶液中に原料粒子を投入し反応させることにより、溶解・再析出を通じて酸化鉄を得る。こうして作製された多孔質酸化鉄粒子形態を図1に示す。得られた多孔質酸化鉄粒子は、原料である scorodite 粒子の外形を保持しつつ数百 nm 程度の酸化鉄ナノ粒子集合体が充填された構造をもっていることがわかる。出発原料および最終生成物 (Fe_2O_3 を想定)の密度から計算した空隙率は、実に70%を超える。

多孔質酸化鉄粒子試料に対して、大気中200および250 $^{\circ}\text{C}$ 環境下で熱処理を施し、as-synthesized試料と局所構造を比較するためFe K吸収端におけるXAFS測定を透過モードで実施する。また、多孔質酸化鉄粒子を100 ppm As水溶液に投入し、硫酸イオンを吸着させた。溶液は、pH 2, 5および8と異なる条件のものを用意した。各溶液でのAs吸着量は、多孔質酸化鉄粒子1gあたりそれぞれ86, 39および25 mgであった。吸着液から回収後乾燥した試料に対して、As K吸収端におけるXAFS測定を実施し、As周囲の局所構造を調べて硫酸イオンの粒子表面での吸着形態を考察するための情報を得る。試料粒子に含まれるAs量は、透過モードでの測定が可能なレベルであるが、大量に存在するFeの吸収による試料全体の吸収係数を考慮し、また数十 μm の粒子をなるべく粉砕により破壊したくないなどの理由から、多素子SSDを用いたAs K蛍光収量モードを採用することとした。

本実験では、比較のためオキシ水酸化鉄 lepidocrocite, $\gamma\text{-FeOOH}$ を大気中250 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理することにより得られる酸化鉄 maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用意し、その粒子試料および多孔質酸化鉄粒子の場合と同様の条件下で砒素を吸着させた試料に対してXAFS測定を実施した。

結果および考察：

多孔質酸化鉄粒子中の局所構造を調べるため測定した、Fe K吸収端におけるXANESおよびEXAFSスペ

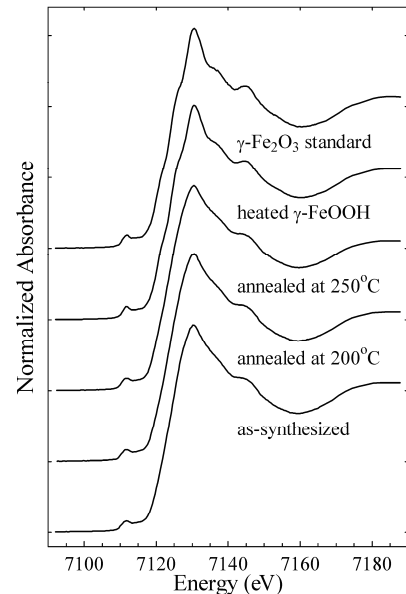


図2. 多孔質酸化鉄粒子のFe K XANESとその熱処理による変化。

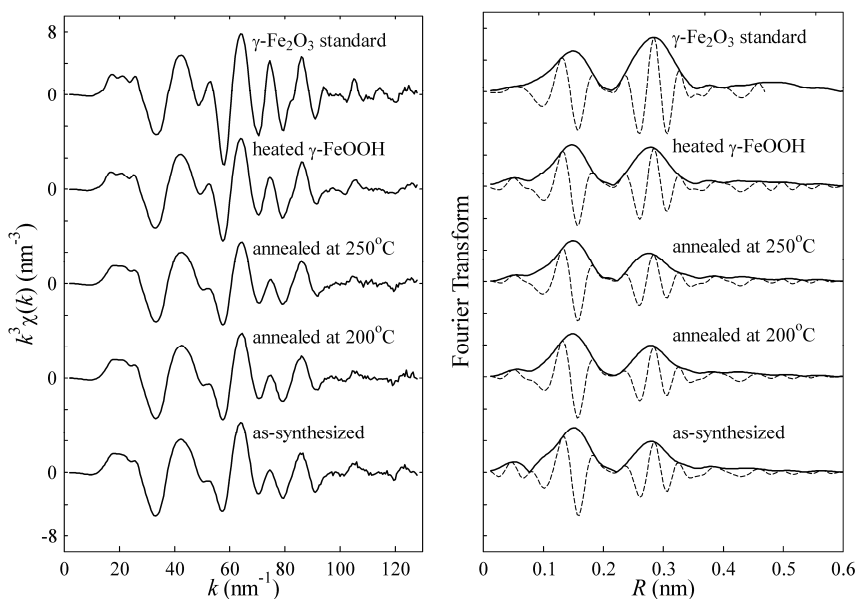


図3. 多孔質酸化鉄粒子のEXAFSスペクトルとそのFourier変換。

クトルを図 2 および図 3 にそれぞれ示す。参照試料である maghemite と比較して、lepidocrocite 熱処理試料はやや長範囲規則性が低いものの、局所構造はほぼ maghemite 結晶と同様である。液相析出による多孔質酸化鉄はさらに長範囲相関が弱くなっているが、それでも maghemite と類似の局所構造を有すると解釈することができる。この局所構造は、200°C および 250°C での熱処理後もほとんど変化していないことがわかった。別の実験で、350°C で熱処理した場合には大部分が hematite, α -Fe₂O₃ に相変化することがわかっているが、250°C 以下の熱処理条件では作製時の局所構造を維持していることが確認された。

続いて、As K 吸収端における XAFS 測定結果を示し、溶液中から粒子表面へ吸着した As 周囲の局所構造の情報から吸着状態を考察する。図 4 は As K 吸収端における XANES である。多孔質酸化鉄および lepidocrocite を熱処理した酸化鉄の各粒子に対して、pH の異なる条件下で吸着させた As に対する環境構造が反映されていると考えられる。図 4 左図には参照試料である結晶質砒酸鉄 (scorodite) および非晶質砒酸鉄の測定結果を示したが、鋭い white line の高エネルギー側にくっつかの小さな吸収ピークが現れている。非晶質砒酸鉄においては、11888 eV 付近にややブロードなピークがみられるが、結晶質砒酸鉄ではみられない。一方、酸化鉄表面に吸着した As の環境を反映する図 4 中図および右図に示したスペクトルでは、このブロードなピークが比較的顕著である。さらに、多孔質酸化鉄と比べて熱処理作製酸化鉄上では、white line 直上のエネルギー (11880 eV 付近) にブロードなピークが観測されている。またいずれの吸着材においても、pH8 の条件で吸着させた場合は他の pH 条件で吸着した As とは若干異なるスペクトル形状を示している。

水溶液中のフリーな砒酸イオンの場合には、white line の高エネルギー側におけるスペクトル形状は比較的単純であることを考えると、熱処理酸化鉄表面において相対的に砒酸イオンと酸化鉄表面との相互作用が強いと示唆される。多孔質酸化鉄表面に吸着した As は、固体表面と結合するのではなく、サイズの小さなポア内に捕捉されている可能性も考えられる。次に、EXAFS 情報から吸着した As 原子周囲の原子分布を考察する。図 5 に、2 種類の酸化鉄吸着材表面の吸着 As に対する As K EXAFS スペクトルの Fourier 変換を示す。概ね吸着材間で大きな差異はみられないが、吸着溶液条件が pH8 のときに他と異なる結果を示しており、これは XANES 結果と一致する。参照試料と比較すると、非晶質砒酸鉄の局所構造に近いようにみえるが、第二近接領域の相関ピークが小さく、詳細を考察するには測定データの品質が十分とはいえない。

EXAFS スペクトルを詳細に解釈することは困難であるが、XANES スペクトルには吸着材の種類に応じた差異が認められるので、As (砒酸イオン) の吸着状態が異なっている可能性が高い。鉄と砒素の化合物との比較から、熱処理酸化鉄表面に対しては何らかの結合を形成して吸着していると考えられ、一方多孔質酸化鉄表面に対しては、ポア中に捕捉された形で存在することが示唆された。一度吸着した As の脱離、そして吸着材の繰り返し使用を考えた場合、多孔質酸化鉄粒子表面ポア内からの As 回収率は、ポアサイズを含めた粒子表面の形態に大きく影響を受けると考えられる。

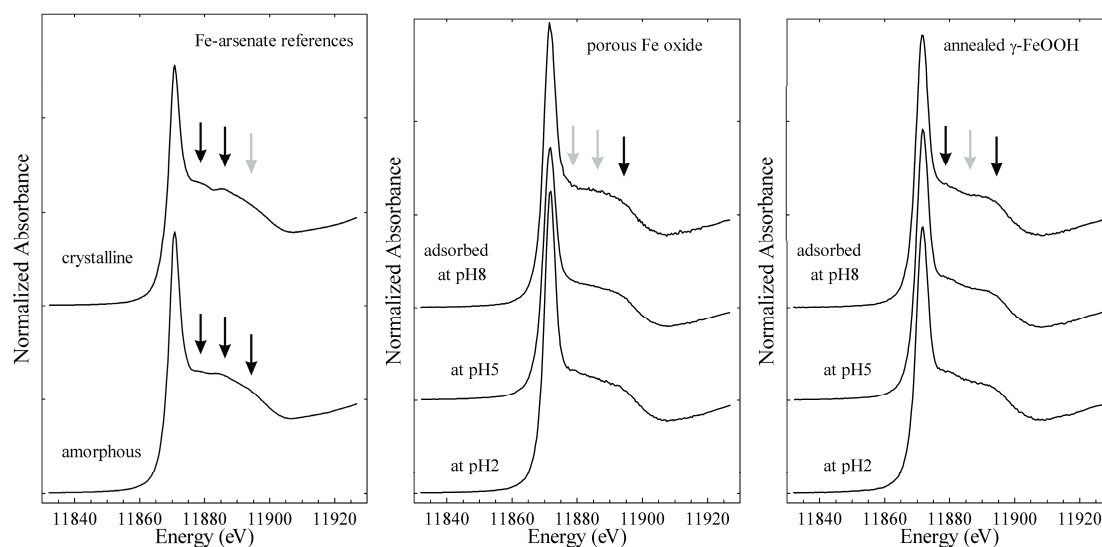


図 4. As K 吸収端における XANES.

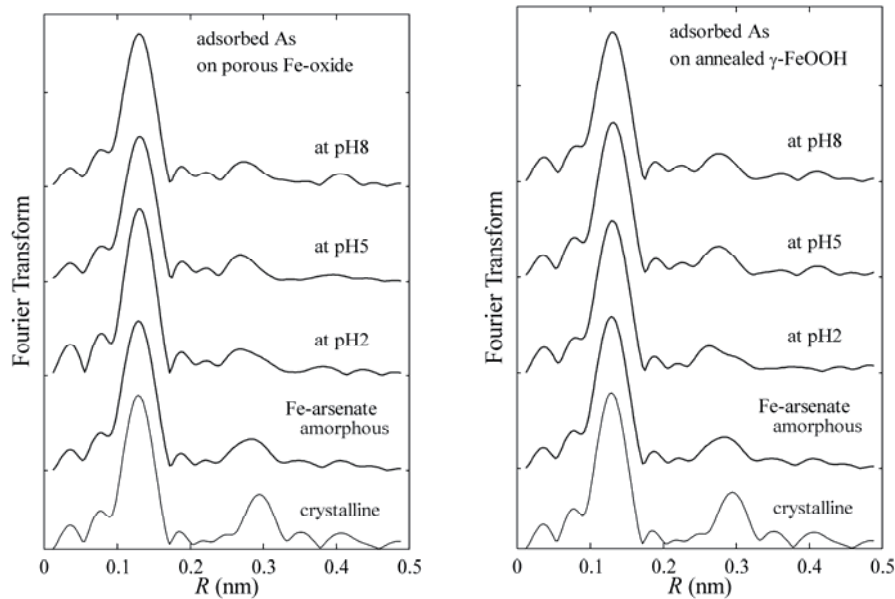


図 5. 多孔質酸化鉄粒子（左）および熱処理作製酸化鉄粒子（右）の As K EXAFS スペクトルの Fourier 変換.

今後の課題：

本実験により、多孔質酸化鉄粒子が maghemite 類似の局所構造を有すること、250°Cまでの熱処理ではそれが維持されることを確認した。粒子のごく表面領域における局所構造をより詳細に知ることのできる転換電子収量法での測定を試みたが、解析に堪える品質の XAFS スペクトルを得ることはできなかった。測定試料準備のやり方に工夫が必要である。

また、本実験の結果から表面における結晶性が高いと考えられる熱処理作製酸化鉄粒子と比較して、多孔質酸化鉄粒子は結晶性が低く欠陥が多いことによる砒酸鉄化合物生成が特に顕著に生ずることはないと解釈される結果を得たが、粒子表面ポアへの捕捉による吸着形態であることが示唆された。吸着量は多いものの、相対的に脱離率が低いことが別の実験で示されており、その要因がそのような吸着機構にあると考えられるので、これまでそれほど詳細に検討していなかった、出発原料からの溶解・再析出プロセス条件をより詳細に検討し、粒子（特に表面）の形態制御が必要と考えられる。

いずれにしても、X線吸収分光により得られる局所構造情報は吸着材の設計を考える上で有用である。今後さらに吸着材開発の推進とともに、当該評価手法を組み合わせる研究を進めていきたい。

参考文献：

- [1] T. Fujita, R. Taguchi, M. Abumiya, M. Matsumoto, E. Shibata, T. Nakamura, *Hydrometallurgy* **90**, 92 (2008).
- [2] K. Shinoda, T. Tanno, T. Fujita, S. Suzuki, *Mater. Trans.* **50**, 1196 (2009).