

リンゴ酸錯体法とマイクロ波加熱を組み合わせた高比表面積を持つ CaFe_2O_4 の調製

小畑 賢次・高橋 智美*・松嶋 茂憲

Preparation and characterization of CaFe_2O_4 powder assisted by microwave heating

Kenji OBATA, Tomomi TAKAHASHI and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

CaFe_2O_4 powders were prepared from a malic acid complex and their properties were evaluated by using analytical instruments. A pure phase of CaFe_2O_4 was obtained in a shorter time by a microwave heating (MWH) than by an electric furnace heating (EFH). By the Barunauer-Deming-Deming-Teller scheme, it was found that the former powder has type-IV pore and the latter powder type-II pore. The BET surface area obtained from an MWH method was larger than that of an EFH method. From the BJH analysis for pore-size distribution, an MWH-powder showed a large peak in the range of 3 to 20 nm, but not an EFH-powder. The difference in the microstructure is consistent with an MWH-powder having the larger specific surface area than an EFH-powder.

Keywords: CaFe_2O_4 , Microwave heating, malic acid complex, BET, BDDT

1. 緒言

これまで、酸化触媒、ガス吸収剤、光触媒や高温型電気化学デバイスとして、カルシウムフェライト (CaFe_2O_4) が注目を集めてきた [1-9]。通常、 CaFe_2O_4 は、 CaCO_3 と Fe_2O_3 を出発原料として固相反応法で調製されている。固相反応法は非常に手軽な手法であるが、化学組成の変動や不純物が生成し易いという問題点がある [10]。これは、目的とする結晶相を得るために、焼成、粉碎及び混合を何度も繰り返さなければならないためである。このため、固相反応法から得られる結晶粒子は、粗大であり比表面積が小さい。最近、固相反応法に代わる金属酸化物の調製方法として、有機酸を使用する金属錯体法が注目されている。土居らは、有機酸としてリンゴ酸を用いると、最も高純度かつ高比表面積の CaFe_2O_4 粉体が得られることを明らかにしている [11]。

1967年、Ford とその共同研究者らは、金属酸化物や硫化物に対するマイクロ波の照射効果を調べた [12]。それ以降、試料合成にマイクロ波を利用する研究が数多く実施されるようになり、1986年には、有機合成に市販の電子レンジさえも使用されたという報告がある [13]。電気炉による試料焼成法と比較して、マイクロ波照射による焼成では加熱時間を大幅に短縮できるため、より微細な粒子を調製することが可能になる。また、加熱時間の短縮によって消費電力が削減されるので、マイクロ波加熱は、電気炉方式よりも省エネルギーの点からも注目される。

本研究では、リンゴ酸錯体法から得た前駆体にマイクロ波を照射し、高純度の CaFe_2O_4 粉体の調製を試みた。また、従来の電気炉による加熱で得られた CaFe_2O_4 粉体と物性を比較することにより、マイクロ波照射によって得られる CaFe_2O_4 粉体の特徴を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

CaFe_2O_4 の前駆体の調製は、リンゴ酸を用いる有機酸錯体

法から行った [11]。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、リンゴ酸を1:2:3のモル比でイオン交換水に溶解させた後、その水溶液をホットプレート上で蒸発乾固させた。Fig. 1 には、マイクロ波照射による加熱方法の概略図を示している。マイクロ波加熱では、前駆体粉体は、アルミナ坩堝中に詰め込まれた後、耐熱容器中に挿入された。マイクロ波照射時の試料温度は、放射熱温度計で測定された。使用したマイクロ波の周波数は、2.45 GHz であり、高純度な CaFe_2O_4 結晶相が得られる温度、出力、保持時間を系統的に調べた。なお、図及び表中では、マイクロ波加熱を MWH、電気炉加熱を EFH と略記した。

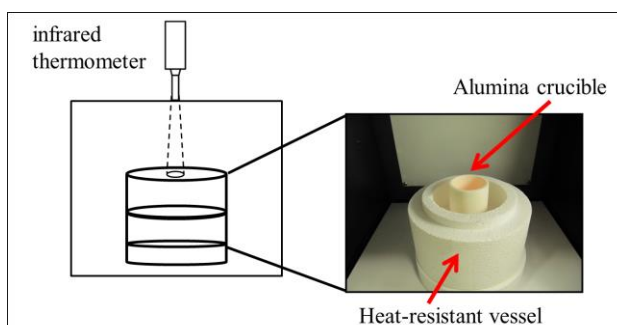


Fig. 1 Schematic drawing of microwave heating (MWH) system.

2.2 キャラクターゼーション

試料の結晶構造は、粉末X線回折 (X-ray Diffraction, XRD) 測定により評価した。XRD測定は、粉末X線回折装置 (Rigaku製, Ultima IV) を用いて行い、測定条件は、X線源: Cu-K α 線, スキャン速度: 2.0°/min, 管電圧・管電流: 30kV・20mA, 走査範囲 (2 θ): 5°– 80°, サンプリング角度: 0.01°, 積算回数: 3回とした。結晶相の同定は、PDFファイルと照合することで行った [14]。

試料粉体の比表面積は、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法

*北九州工業高等専門学校専攻科 物質化学工学専攻

により調べた (QUANTACHROME INSTRUMENTS 社製, NOVA 1200e) [15]. 吸着ガスには, N_2 (99.999 % 以上)を用い, 多点法により解析した。比表面積の算出には, 下記のBET式を用いた。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

ここで, V_m : 第一層に吸着したガス容積, V : 吸着されたガスの容積, P : サンプルセル内の圧, P_0 : 飽和蒸気圧である。通常 (1) 式は, P/P_0 が0.05~0.35の範囲において適用されるので, 本実験では 0.1, 0.2, 0.3 の P/P_0 値を用いた。BETプロットより得られた直線の切片と傾きから V_m を求め, (2) 式により試料の表面積を求めた。

$$S_A = V_m \times N \times A_m \quad (2)$$

ここで, S_A : 試料の表面積, N : アボガドロ数, A_m : 窒素ガス 1 分子の占める面積 (0.162 nm^2) である。また, N_2 ガス吸脱着等温線は, 77 K において $1.0 \times 10^{-3} < P/P_0 < 0.99$ において測定した。

$CaFe_2O_4$ 粉体の表面形態は, 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) により表面観察を行った。測定装置には, JSM-6340F (JEOL: 日本電子データム) を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 マイクロ波照射条件

Fig. 2 には, $CaFe_2O_4$ の調製における試料温度 ($^{\circ}C$) とマイクロ波出力 (W) との関係を示している。500Wで1時間

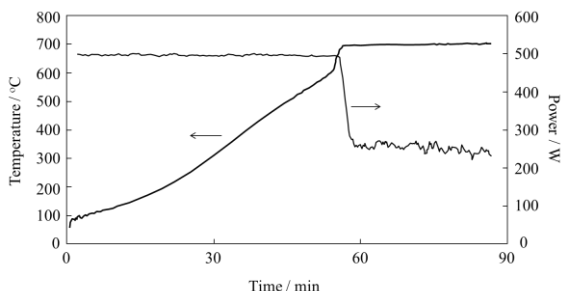


Fig. 2 Sample temperature ($^{\circ}C$) and power (W) profile for a preparation of $CaFe_2O_4$ powder.

照射すると, 試料温度は $700^{\circ}C$ まで上昇した。焼成時間の間は, その出力は $700^{\circ}C$ を保持するように 0.5 ~ 2 時間制御され, 焼成時間が経過すると試料は自然冷却された。

3.2 粉末X線回折測定

Fig. 3 (a) および (b) は, リンゴ酸錯体法から得られた前駆体を電気炉で空气中で焼成した試料粉体のXRDパターンを示している。Fig. 3 (a) に示すように, $600^{\circ}C$ では 0.5~12時間の熱処理を実施しても $CaFe_2O_4$ 相の形成は認められなかった。これに対して, Fig. 3 (b) に示すように, $700^{\circ}C$ では2時間以下の熱処理では不純物相しか確認さ

れないものの, 4時間処理すると $CaFe_2O_4$ が主相として観察され, 12 時間の焼成では, ほとんど不純物を含まない $CaFe_2O_4$ 相が得られた。

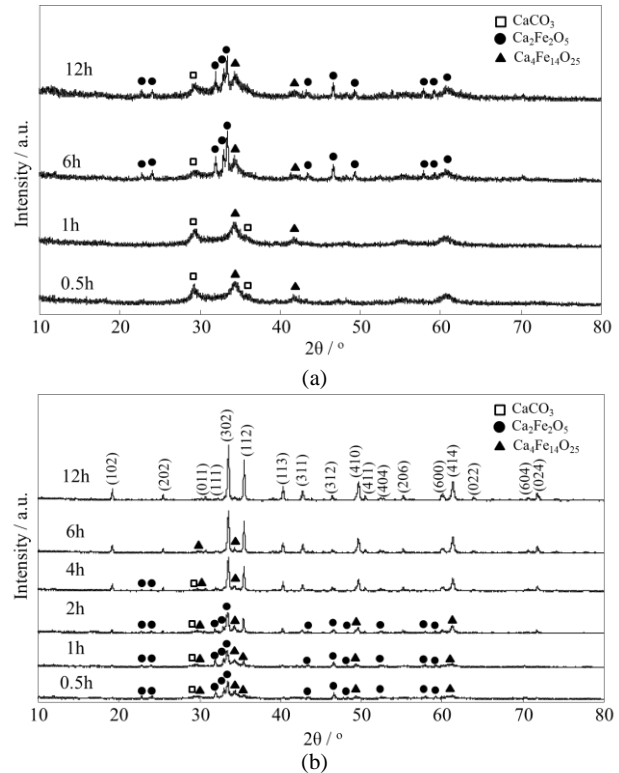


Fig. 3 XRD patterns of oxide powders prepared from a EFH method after heating at (a) 600 and (b) $700^{\circ}C$ in air for various calcination times.

Fig. 4 は, リンゴ酸錯体法から得られた前駆体にマイクロ波を照射した試料のXRDパターンを示している。これらの粉体は, 空气中 $600, 650, 700^{\circ}C$ において, 0.5 時間処理された。 $600^{\circ}C$ では, 最初に $Ca_4Fe_{14}O_{25}$ に起因する回折ピークが観測されるが, $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ や $CaFe_2O_4$ の形成はみられなかった。これは, $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ や $CaFe_2O_4$ 相より $Ca_4Fe_{14}O_{25}$ がマイクロ波を容易に吸収し, 結晶化が促進されたためと考えられる。この試料を $700^{\circ}C$ で加熱すると, $Ca_4Fe_{14}O_{25}$ 相の回折ピーク強度が急激に減少し, 主相として $CaFe_2O_4$ 相が出現した。 $CaFe_2O_4$ に関する格子定数は, $a = 0.919(4), b = 0.3006(8), c = 1.0666(19) \text{ nm}$ と求められ, 文献値 (PDF: 01-072-1199) と良い一致を示した [16]。

Fig. 5 は, リンゴ酸錯体法から得られた前駆体にマイクロ波を0.5~2 時間照射したときのXRDパターンを示している。マイクロ波照射時の試料温度は $700^{\circ}C$ であった。0.5 あるいは 1 時間マイクロ波で処理すると, $CaFe_2O_4$ 相が主相として現れ, 2時間加熱すると, $CaFe_2O_4$ の単一相へと変化した。

以上の結果から, 従来の電気炉加熱法と比較して, リンゴ酸錯体法とマイクロ波加熱を組合せると, 高純度の $CaFe_2O_4$ を得るための焼成時間が大幅に削減できることがわかった。

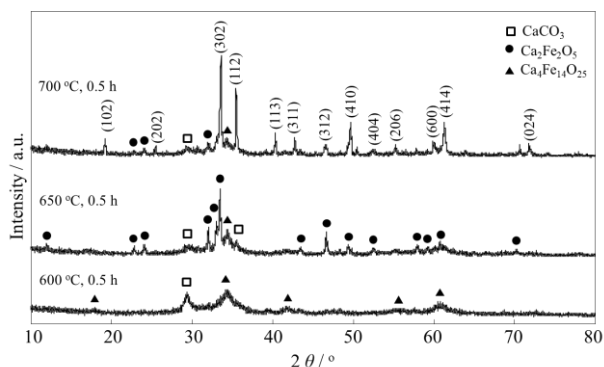


Fig. 4 XRD patterns of microwave-assisted sample powder in a malic acid complex method after calcining at 600, 650 and 700 °C in air for 0.5 h.

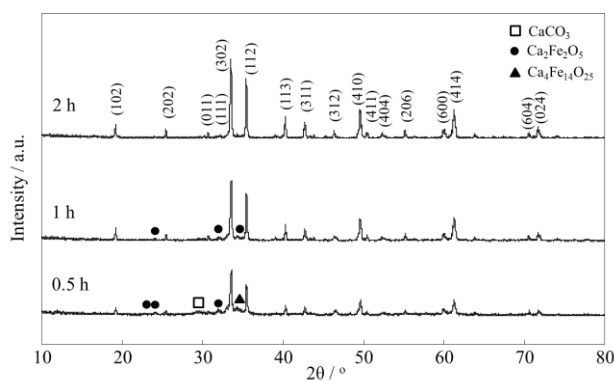


Fig. 5 XRD patterns of sample powder prepared from a MWH method after calcining at 700 °C in air for various calcination times.

Table 1には、マイクロ波加熱及び電気炉加熱により得られた CaFe_2O_4 粉体の平均結晶子サイズをまとめている。試料の結晶子サイズは、Scherrer式を適用して、(112) 反射 ($2\theta = 33.5^\circ$) の半値幅から見積もった。マイクロ波加熱では、700 °C で 0.5, 1, 2 時間処理後の結晶子サイズは、それぞれ36.6, 48.2, 50.5 nm であった。これに対して、電気炉加熱では、700 °C で 6, 12 時間処理後の結晶子サイズは、それぞれ44.1, 49.7 nm であった。

Table 1 Crystallite size of CaFe_2O_4 powders obtained from two preparation methods.

| Preparation | Calcination time | Crystallite size |
|-------------|------------------|------------------|
| MWH | 0.5 h | 36.6 nm |
| | 1 h | 48.2 nm |
| | 2 h | 50.5 nm |
| EFH | 6 h | 44.1 nm |
| | 12 h | 49.7 nm |

3.3 走査型電子顕微鏡観察

次に、マイクロ波加熱及び電気炉加熱を施した試料の表面形態を観察するために、SEM観察を実施した。**Fig. 6** に、マイクロ波加熱 700 °C で 0.5 時間及び電気炉加熱 700 °C で 12 時間を施した試料の観察結果を示している。SEM写真から、マイクロ波加熱した CaFe_2O_4 粉体は、粒子サイズが0.1~0.3 μm 程度であり、XRD測定から見積もられた結晶子サイズ (約36.6 nm) よりも大きいことがわかった。このことは、SEM写真に見られる CaFe_2O_4 粒子が結晶子の焼結体であること示している。しかしながら、写真が不鮮明であるため、より微視的な構造についてはまだ明らかでない。一方、電気炉加熱により得られた CaFe_2O_4 粉体は焼結がかなり進行していることがわかった。また、粒子と粒子の間には、半径25 nm程度の細孔が存在することが確認された。

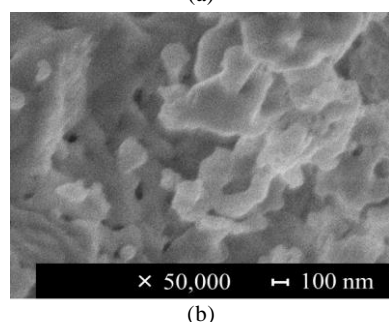
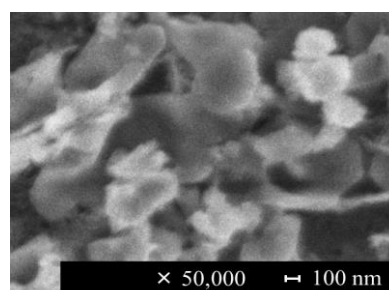


Fig. 6 SEM images for (a) CaFe_2O_4 by MWH (700 °C, 0.5 h) and (b) CaFe_2O_4 by EFH (700 °C, 12 h).

3.4 吸着等温線測定

Fig. 7 (a) 及び **(b)** には、マイクロ波加熱及び電気炉加熱により調製した試料に関する吸着等温線と吸脱着等温線である。吸着ガスには窒素を用いた。測定試料は、700 °C、0.5 時間のマイクロ波加熱したものと 700 °C、12 時間の電気炉加熱したものである。**Fig. 7 (a)** から明らかなように、マイクロ波加熱した試料の全細孔容量 (V_{ads}) は、電気炉加熱から得られた試料の場合よりも大きく、約60 cm^3/g と見積もられた。さらに、BDDT 法 [17] による分類を用いて細孔の特徴を調べたところ、マイクロ波加熱及び電気炉加熱により得られた試料は、それぞれType IV とType II に分類された。よって、マイクロ波加熱された試料はメソ細孔、電気炉加熱された試料はマクロ細孔を有すると考えられる。また、**Fig. 7 (b)** に示すように、両試料において、毛細管凝縮 (Kelvin 凝縮) を伴うヒステリシスが観測された。de Boer の分類 [18]

にしたがってCaFe₂O₄ 粉体の細孔形状を評価した。その結果、マイクロ波加熱により得られた試料は円筒型、電気炉加熱により得られた試料はウェッジ (くさび) 型の細孔を持つと考えられる。

さらに、多点BET法によりCaFe₂O₄ 粉体の比表面積を見積もった。その結果、マイクロ波加熱及び電気炉加熱により得られたCaFe₂O₄ 粉体の比表面積は、それぞれ19.4と8.0m²g⁻¹と算出された。このことは、マイクロ波加熱から調製されたCaFe₂O₄ 粉体は、電気炉加熱の場合よりも高比表面積であり、SEM 観察では確認されなかった微細なメソ細孔をもつことを意味している。

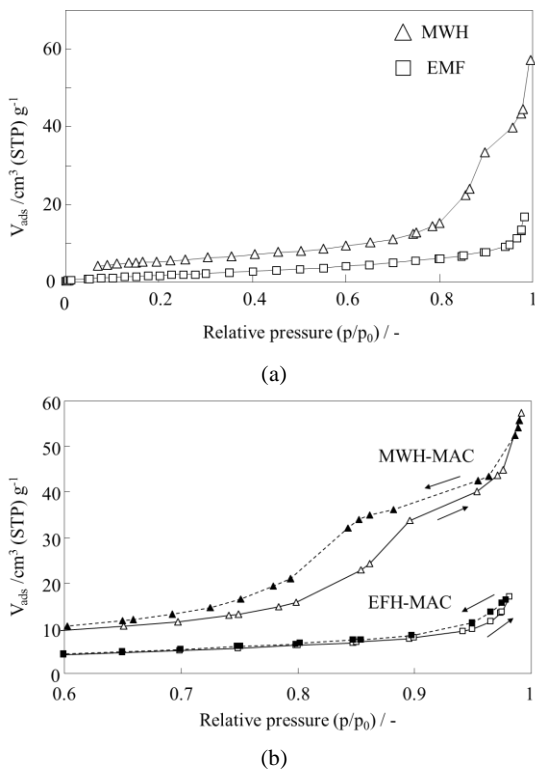


Fig. 7 N₂ adsorption isotherm ($1.0 \times 10^{-3} < p/p_0 < 0.99$) (a) and N₂ adsorption and desorption isotherms ($0.6 < p/p_0 < 0.99$) (b) at 77 K for the sample powder prepared from a MWH and an EFH.

有機酸錯体法では、電気炉加熱とマイクロ波照射のいずれの焼成方法でも、空气中700 °Cで熱処理することで単相のCaFe₂O₄ が得られること、SEM 観察及び吸着等温線測定から、両方式から調製されるCaFe₂O₄ 粉体の粒子形態や比表面積はお互いに異なることがわかった。しかしながら、SEM 観察ではマイクロ波照射後の粉体について鮮明な写真の撮影に成功しなかった。このため、粒子形態と比表面積との関係が明らかではない。そこで、N₂ ガス吸着等温線測定から、CaFe₂O₄ 粉体表面の細孔分布を調べた。吸着等温線測定は、マイクロ波 (700 °C, 0.5 時間) と電気炉加熱 (700 °C, 12 時間) により得られた試料について実施した。細孔分布は、毛細管凝縮で成立する下記のKelvin 式を用いて、ある相対圧における細孔容積と細孔半径をガス吸着量から求めた。

$$r_k = - (2\gamma V_m) / RT \ln(P/P_0) \quad (3)$$

ここで、 r_k : Kelvin 半径、 V_m : 凝縮層のモル体積、 γ : 凝縮相の表面張力である。細孔径分布測定は、Barrett, Joyner と Halenda によって考案された BJH 法を用いた [19]。Fig. 8 には、N₂ ガス吸着等温線によるBJH 細孔径分布プロットを示している。マイクロ波加熱したCaFe₂O₄ 粉体では、細孔半径 r_p が8 nm 付近 (5~10 nm) において最も大きい細孔容量を示した。一方、電気炉加熱によるCaFe₂O₄ 粉体では、平均細孔半径が 20 nm 以上の細孔を持つことがわかった。この結果は、両方式から調製された粉体の比表面積の差は、粉体表面の細孔サイズや分布の違いに起因することを示すと考えられる。

Fig. 9 には、2つの焼成方法から得られるCaFe₂O₄ 粒子の模式図を示している。Fig. 8 及びde Boer の分類から、マイクロ波加熱した試料表面には円筒型のメソ細孔が形成されること、電気炉加熱では、粒子表面にはメソ細孔が存在せず、粒子間にウェッジ型のマクロ細孔が存在することが示唆される。マイクロ波加熱において円筒型の細孔が形成される理由として、リンゴ酸から得られた前駆体が元々細孔を有しており、マイクロ波法では短時間加熱によりCaFe₂O₄ が生成するので、その細孔が潰れずに済んだのではないかとと思われる。

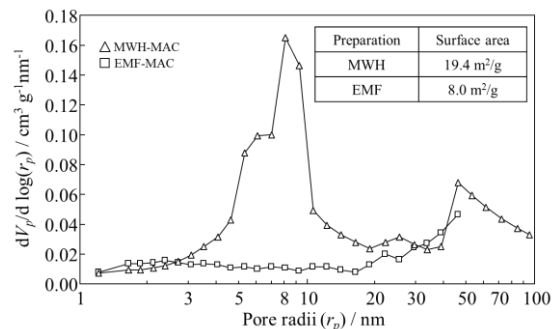


Fig. 8 BJH pore size distribution plot derive from the adsorption branch of the isotherm of MWH (Δ) and EFH method (\square).

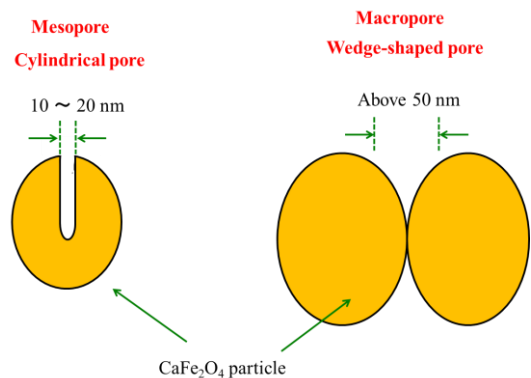


Fig. 9 Illustration of the surface structure for the CaFe₂O₄ particle.

4. 結論

本研究では、マイクロ波加熱によりCaFe₂O₄粉体の調製を行い、XRD, SEM観察, 吸着等温線測定, 比表面積測定を実施し、以下の結果を得た。

1. リンゴ酸錯体法とマイクロ波加熱を併用することで、従来の電気炉加熱よりも高純度なCaFe₂O₄を得るために必要な焼成時間を大幅に削減できることがわかった。
2. マイクロ波加熱により得られたCaFe₂O₄粉体の結晶子サイズは、電気炉加熱で得られた試料よりも少し小さいことがわかった。
3. SEM観察により、電気炉加熱から得られたCaFe₂O₄粉体は、マイクロ波加熱した試料よりも、焼結がかなり進行していることが確認された。
4. マイクロ波加熱した試料は、高比表面積で円筒型のメソ細孔形状を、一方、電気炉加熱した試料は、クサビ型のメソ細孔形状を持つことがわかった。

<参考文献>

- [1] L.J. Berchmans, M. Myndyk, K.L. Da Silva, A. Feldoff, J. Subrt, P. Heitjans, K.D. Becker, V. Sepelak, *J. Alloys Compd.*, **500**, 68-73 (2010).
- [2] Y. Matsumoto, M. Omae, K. Sugiyama, E. Sato, *J. Phys. Chem.*, **91**, 577-581 (1987).
- [3] Z. Liu, Z.G. Zhao, M. Miyauchi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 17132-17137 (2009).
- [4] C. Shifu, Z. Wei, L. Wei, Z. Huaye, Y. Xiaoling, *Chem. Eng. J.*, **155**, 466-473 (2009).
- [5] C. Shifu, Z. Wei, L. Wei, Z. Huaye, Y. Xiaoling, C. Yinghao, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1415-1423 (2009).
- [6] S. Ida, K. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Y. Matsumoto, T. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17343-17345 (2010).
- [7] Z. Liu, M. Miyauchi, *Chem. Commun.*, 2002-2004 (2009).
- [8] E. S. Kim, N. Nishimura, G. Magesh, J. Y. Kim, Ji-W. Jang, H. Jun, J. Kubota, K. Domen, J. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5375-5383 (2013).
- [9] M. Miyauchi, Y. Nukui, D. Atarashi, E. Sakai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 9770-9776 (2013).
- [10] M. Sakamoto, P. Nunziante, E. Traversa, S. Matsushima, M. Miwa, H. Aono, Y. Sadaoka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 963-969 (1997).
- [11] A. Doi, M. Nomura, Y. Obukuro, R. Maeda, K. Obata, S. Matsushima, K. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122**, 1-4 (2014).
- [12] J.D. Ford, D.C.T. Pei, *J. Microwave Power*, **2**, 61-64 (1967).
- [13] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 279-282 (1986).
- [14] PDF; CaFe₂O₄: No. 01-072-1199, Ca₂Fe₂O₅: No. 01-071-2108, Ca₄Fe₁₄O₂₅: No. 00-013-0342, CaCO₃: No. 00-005-0586.
- [15] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319 (1938).
- [16] D. F. Becker and J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.*, **10**, 332-337 (1957).
- [17] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723-1732 (1940).
- [18] J. H. de Boer, "The Structure and Properties of Porous Materials", p. 68, Butterworths, London, (1958).
- [19] E. P. Barrett, L. G. Joyner and P.P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373-380 (1951).

(2014年11月10日 受理)