

連携記事

白く、透明にもなる、鉄の合成と用途開拓

Synthesis and Applications of White, Transparent Iron

井出裕介

Yusuke Ide

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
ナノアーキテクトニクス材料研究センター (MANA)
層状ナノ化学グループ グループリーダー
横浜国立大学大学院 理工学府 教授

はじめに

鉄や酸化鉄 (以下、酸化鉄) は、鉄鋼は勿論、磁性体 (マグネタイト等) や触媒 (ハーバー・ボッシュ法用等)、顔料 (赤、黄色等) 等として工業的に幅広く使われている。基礎研究フェーズでは、特に触媒や光触媒の分野では、高性能化や付加価値の付与が活発に試みられているものの、皮肉にもそれによって「酸化鉄“単体”では使えない」ことを露呈し、貴金属やレアメタル、危険物との複合化が、現在の酸化鉄マテリアル研究の主流となっている。

一方、そういった鉄色や黒色、赤色等の通常の酸化鉄とは異なる、無色透明な酸化鉄が存在する。鉄イオンに H_2O や OH が配位したアクア鉄、溶液に溶けた状態で存在する錯体、あるいは、オリゴマーである。この種は、単核アクア鉄 ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) のみが $\text{pH} \sim 0$ の強酸中では安定であるが、少しでも pH が上昇すれば加水分解・縮合により酸化鉄結晶や粒子が生成してしまうため、非常に不安定である。よって、通常の酸化鉄と比較して、物質・材料研究が進展してこなかった一方、ユニークな物性や機能は知られていた。例えば、単核アクア鉄は、通常の酸化鉄と比較しバンドギャップ (エネルギーギャップ) が広いので無色であり、UV光 (波長420 nm以下の光) を吸収する (図1)。また、通常の酸化鉄の光触媒活性が代表的な光触媒である酸化チタン (TiO_2) に比べ相当低いのは対照的に、単核アクア鉄は TiO_2 に匹敵する光触媒活性を示し、これもエネルギーギャップが広いことで説明できる; 光照射によって生じる励起電子 (e^-) は酸素を還元することで消費されるので正孔 (h^+) との電荷再結合分が抑制される (図1)。

筆者は、こういったアクア鉄を安定化 (固体化) させることでUV遮蔽材や光触媒を開発することを目的に研究を進めている。白いUV遮蔽材や光触媒と言えば、前出の TiO_2 (殆どがナノ粒子) が良く知られており、化粧品や日用品、食品、医薬品、建材等の分野で幅広く使われている。しかし、2020年

にEUによって発がん分類区分2に指定されたのを皮切りに、その利用が制限されつつある。人体に対する毒性の科学的な根拠は十分ではなく真偽は定かではないとも言われているものの、現在の TiO_2 への依存度とその市場規模を鑑みると、安心・安全な TiO_2 代替材料の開発は社会課題 (材料化学者としての挑戦) と言える。アクア鉄を安定化できれば光触媒として、また、安定化でき、かつ、人体には有害な光触媒活性を抑制できればUV遮蔽材としての応用が可能となる。さらに、その透明性 (詳しくは後述) を利用すれば、 TiO_2 では応用できなかった用途も開発できる。

筆者らは、また、緑の鉄錆 (Green Rust) と呼ばれる通常は酸化に対して極めて不安定と考えられてきた酸化鉄を、耐酸化品として合成することにも成功しており、その光触媒応用を検討している。本稿ではこれまでに得られた白い、あるいは、緑の酸化鉄に関する成果を概説する。

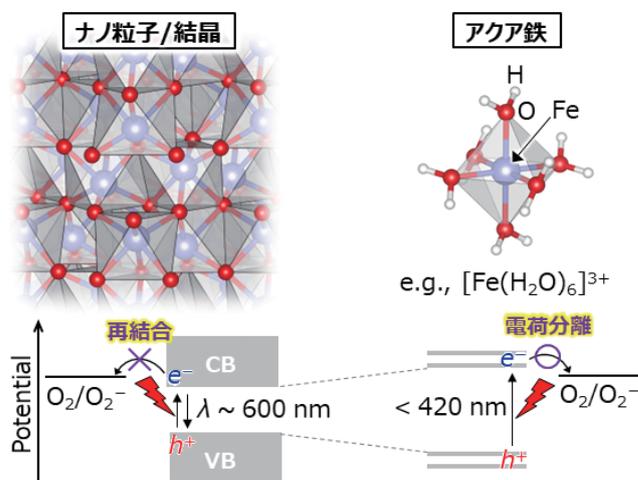


図1 バルク酸化鉄とアクア鉄の構造、電子構造の違い。後者のエネルギーギャップは広いので、光励起された電子による O_2 の比較的安定な O_2^- への還元が進行するため、電荷分離効率・光触媒活性が高い (Online version in color.)

2 多孔質シリカへの埋込による UV 遮蔽材設計

雲母やベントナイトなどに代表される粘土鉱物、その類縁の層状ケイ酸塩（本稿ではまとめて層状ケイ酸塩と呼ぶ）は構造中に規則的な細孔を有する多孔質物質であり、酸化鉄と同様に資源として豊富で（低価格で）生体親和性にも優れ、さらに、UV～可視領域に光吸収を示さない（白色）ことから、UV遮蔽材を指向したアクア鉄の安定化に最適なマトリックスである。多くの層状ケイ酸塩は膨潤可能な二次元層空間を有し様々な分子を取り込めることから、古くから不安定化合物の安定化にも利用されてきた⁸⁾。一方、層状ケイ酸塩の中には層内にゼオライトのような細孔を有するものが存在し（Microporous Layered Silicates と呼ばれる⁹⁾）、我々も層内の一次元マイクロ細孔（マイクロチャンネル）にナトリウムイオンと水分子が存在する層状ケイ酸塩（市販品）を発見した^{10,11)}。同ミ

クロチャンネルで分子サイズの似たアクア鉄イオンを安定化できると考えた。

酸処理によってアクアナトリウムイオンを除去した層状ケイ酸塩と、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 水溶液（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ から調製）を含むアセトニトリル溶液（ $\text{pH}\sim 0$ ）を 50°C で混合することで（図2）、鉄を1.3 wt%含む白色の粉末が得られた¹²⁾（以後 Fe-SiO_2 と略す）。X線吸収分光やDFT計算等の分析・解析から、マイクロチャンネル内に2個のOH基で架橋された2核鉄(III)イオン（ $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2\text{O}_5\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]$ 、 O_5 は細孔表面のO原子）が固定されていることが分った（図2）。 Fe-SiO_2 粉末のUV吸収特性を、市販 TiO_2 の中で最も光触媒活性の低いルチルの一つと比較したところ、同ルチルと同様に波長420 nmより短波長のUVを吸収することが分った（図3（A））。さらに Fe-SiO_2 の疑似太陽光照射下での（水中の酢酸に対する）光触媒活性は、ルチルよりも低いことが分った（図3（B）、参考のために市販 TiO_2 の中で最も高活性なP25の活性

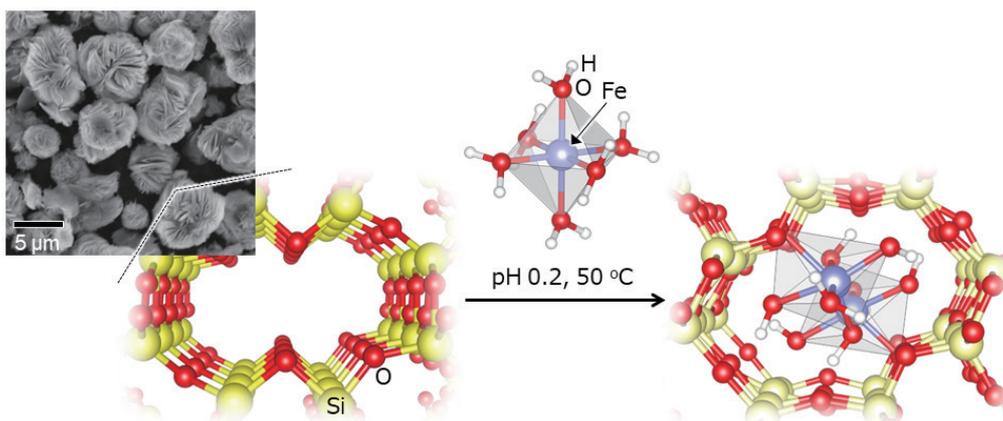


図2 層状ケイ酸塩粒子の形態と、同粒子内部に存在するマイクロチャンネルの構造、および、そこへの2核アクア鉄の固定化スキーム。マイクロチャンネルの鑄型効果で、単核アクア鉄の縮小が2核までに制限される（Online version in color.）

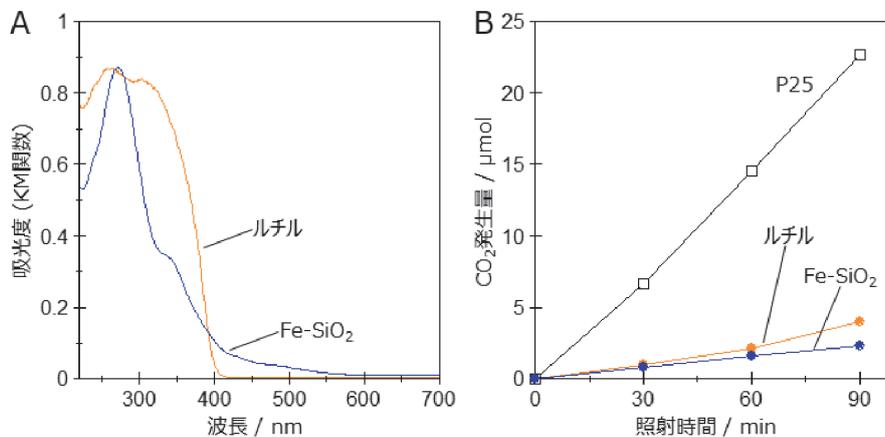


図3 Fe-SiO_2 とルチル TiO_2 の(A) UV-Visスペクトルと(B)光触媒活性。光触媒活性は、水中の酢酸の CO_2 への酸化分解によって評価した。 CO_2 発生量が多いほど光触媒活性は高い（Online version in color.）

も示した)。この低活性は、2核鉄イオンの多くはチャンネル(粒子)内部に存在し細孔を閉塞しているため基質がアクセスし難いので、チャンネルの出入り口、即ち層状ケイ酸塩粒子外表面に露出した極少量の(本来は高活性な)同イオンによるものと考えた。また、pH4以上という本来は酸化鉄結晶が生成してしまう光触媒反応溶液中において、照射時間とCO₂発生量との間に直線関係があり、反応が低活性であっても安定に進行したことは、反応中に2核鉄イオンが溶出していないことを示しており、これは図2のように同イオンがSi-O-Fe結合によって細孔内に固定されていることで説明できた。

Fe-SiO₂粉末を天然オイル(ヒマワリ油)に混ぜ込んで調製したペーストを用いて、日焼け止めクリームとして性能を評価した。UV照射により容易に退色する色素(ローダミン101)の塗膜を同ペーストでコーティングし、一定時間ペースト側から疑似太陽光を照射した後、ペーストを除去し塗膜のUV-Visスペクトルを測定し、再びコーティングし照射するという作業を繰り返すことで、色素膜のUV退色をモニタリングした(この色素膜は、当然、コーティングの除去等によるスクラッチにも耐えられる機械的強度を持つよう調製した)。図4(A)に示すように、Fe-SiO₂ペーストでコーティングすることで色素のUV劣化を劇的に抑制することができ、その性能はルチルペーストに匹敵した。面白いことに、Fe-SiO₂ペーストは白濁したルチルペーストに比べ相当透明であり(おそらく層状ケイ酸塩とオイルとの屈折率マッチングのため)、よって同材料は日焼け止めクリームだけでなく自動車等透明性が求められる製品のUV遮蔽材にも応用できる可能性がある(図4(B))。

層状ケイ酸塩は、今回用いたものと同様に数十nm~μmレベルの粒径で微細構造の異なるものが、天然品から合成品(主に水熱合成)まで様々な材料が利用できる。今回のような制限された一次元ナノ空間だけでなく、膨潤性の異なる二次

元ナノ空間も利用すれば、アクア鉄イオンの構造や縮合度、担持量等を調整でき、光学特性(UV吸収波長とモル吸光係数、光触媒活性等)を向上、制御できると考えている。現在、本稿で紹介したプロトタイプよりも高性能なUV吸収材の開発を進めている。

3 多孔質シリカの細孔を足場とした光触媒設計

メソポーラスシリカは、細孔(チャンネル)径の異なる(数~数十nm)材料を水熱合成等で簡単に合成できる多孔質シリカで、層状ケイ酸塩等と同様にUV~可視領域に光吸収を示さないことも相俟って、アクア鉄イオンの担体として適している。ところがメソポーラスシリカの“メソ細孔”は、層状ケイ酸塩の狭い細孔に比べ分子が拡散し易いため、2核イオン等のオリゴマーを鋳型合成(bottom up)的に設計するには広過ぎる。実際、メソ細孔は、単分散ナノ結晶の鋳型合成に用いられている¹³⁾。そこで、まずはメソ細孔表面を足場として酸化鉄ナノ結晶を化学結合を介して固定し、その後酸処理によるエッチングによって一部のFe、O原子を溶出させることで2核イオンを設計することを着想した(図5)¹⁴⁾。

メソポーラスシリカSBA-15(細孔径約9nm)を、鉄アセチルアセトナートを含む溶液中でソルボサーマル処理することで、細孔内に酸化鉄(III)ナノ結晶(ヘマタイトおよびフェリハイドライト)をSi-O-Fe結合を介して固定でき、この生成物を希塩酸処理すると、細孔表面に2個のOH基で架橋された2核鉄(III)イオン、[(H₂O)₄Fe^{III}(OH)₂Fe^{III}(H₂O)₄]⁴⁺が残存し、しかもSi-O-Fe結合数が希塩酸処理前後で変化していなかったことが、X線PDF(Pair Distribution Function)解析、窒素吸脱着測定、固体²⁹Si NMR(核磁気共鳴)測定等の包括的な評価から明らかとなった。アクア鉄2核イオンをメソ細

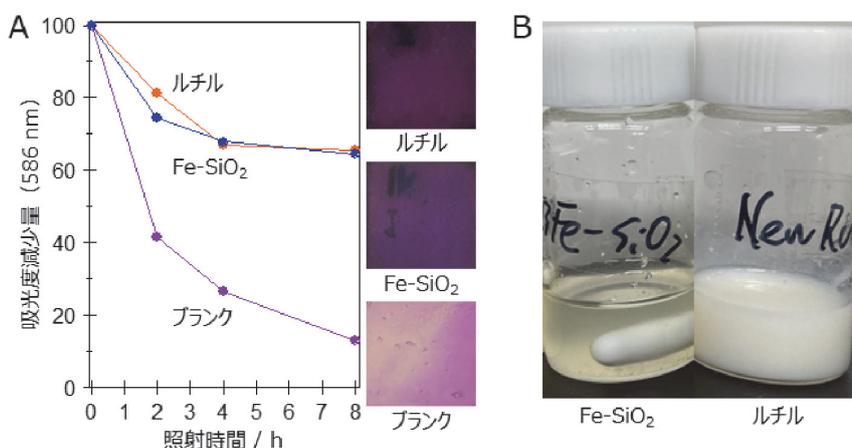


図4 Fe-SiO₂ペーストの(A) UV遮蔽性能と(B) 外観写真。(A) 右は、UV遮蔽試験後のペーストを拭き取った色素塗膜の写真(Online version in color.)

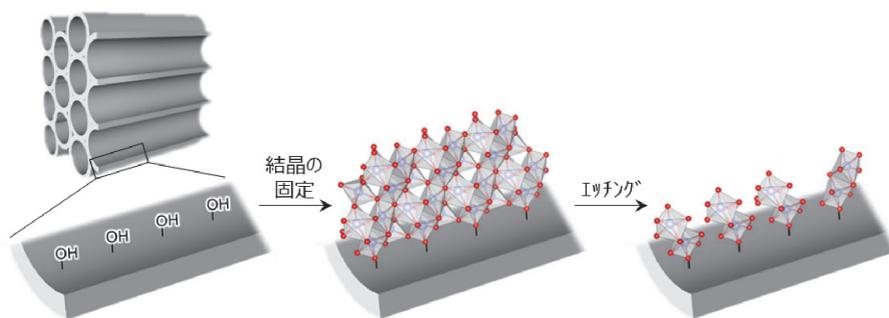


図5 多孔質シリカの細孔表面に固定した酸化鉄ナノ結晶のエッチングによる2核鉄イオン合成スキーム (Online version in color.)

孔内で top down 的に設計できた訳である。

得られた材料 (以下 Fe-SBA と略す) の光触媒活性は、シクロヘキサンを部分酸化しナイロン原料を合成する反応によって評価した (図6)。エッチング前の試料は殆ど活性を示さず、この結果は、ナノ結晶であっても酸化鉄は光触媒活性が低いという多くの報告と一致した。前出の P25 を用いるとシクロヘキサンの酸化が進行するものの (シクロヘキサン転換率 0.7%)、目的の部分酸化物、シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノール (それぞれシクロヘキサンの keton および alcohol であることから KA-oil と呼ばれる) の他に、完全酸化物である CO₂ が相当量生成し、KA-oil の余剰酸化が進行していた。一方 Fe-SBA を用いた場合は、シクロヘキサン転換率が P25 を用いた際に比べ6倍高かったにも関わらず、CO₂ 生成が抑制され KA-oil 選択率がほぼ 100% であった。この高い光触媒活性と生成物選択性は、2核アクア鉄イオン本来の高い光触媒活性と、KA-oil を CO₂ へ余剰酸化される前に触媒中心 (メソ細孔内) から脱着させるメソポーラスシリカの分子ふるい機能によって説明できた。

酸化鉄ナノ結晶やナノ粒子は様々な酸化担体への固定が可能のため (例えば層状ケイ酸塩の層間への固定も可能¹⁵⁾)、本 top down 的手法も、前述の埋め込み的手法と同様、高性能化に向けて汎用性のある手法と考えている。

4 アクア鉄オリゴマーの自己集積

グリーンラスト (Green Rust、以下 GR と略す) は、Fe²⁺O₆ 八面体と Fe³⁺O₆ 八面体とが二次元的に連結した [Fe²⁺-Fe³⁺] 混合原子価の水酸化物層 (正に帯電) と、層間の陰イオンとの交互積層よりなる層状化合物であり (図7)、構造的には層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide, LDH) に分類される。アクア鉄の二次元自己組織化物と見なせる。様々な組成の LDH (例えば層骨格が Mg²⁺ と Al³⁺ からなるもの) が環境やエネルギー、ヘルスケア分野で活発に研究 (ドラッグデリバリーとしては実用化) されているのとは対照的に、GR

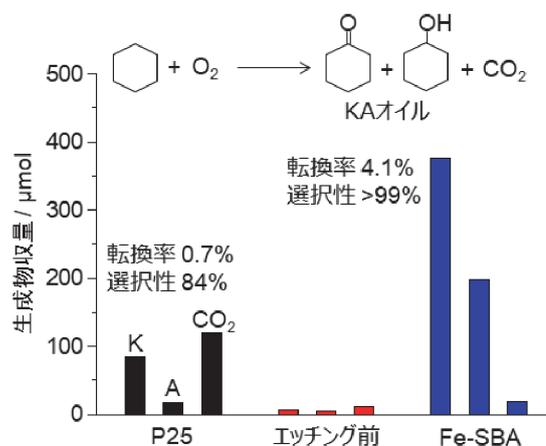


図6 各材料のシクロヘキサン酸化に対する光触媒試験結果。縦軸は、部分酸化物である keton (K、シクロヘキサノン) と alcohol (A、シクロヘキサノール)、ならびに、完全酸化物である CO₂ の発生量 (Online version in color.)

(Fe²⁺/Fe³⁺型 LDH) は酸化に対して非常に不安定であるため (鉄の腐食過程で生成する中間体とも考えられている) 天然でも殆ど見られず、また、合成しても空気中に放置すれば直ぐに安定相へ相転移してしまうため、今までは物性・材料研究が進展してこなかった¹⁶⁾。

そんな背景の中、我々は最近、酸化しない GR の合成に成功した¹⁷⁾ (図7)。既存の GR が Fe²⁺ 塩と Fe³⁺ 塩を溶解させた溶液からの共沈反応等で調製されるのとは異なり、我々の GR はグリセロールと Fe³⁺ 塩 (FeCl₃) のソルボサーマル反応で合成した。同反応中にグリセロールから乳酸と炭酸が生成するため、それら陰イオンが生成物層間に存在していた。共沈法で調製した GR (層間に炭酸イオンを含むもの) は、合成直後は緑色だった試料が XRD 分析している間にマグネタイト (黒色) へ相転移した。対照的に我々の GR は、空気中で1年間放置しても緑色を保ち、XRD パターンにも大きな変化が見られず、酸化に対して極めて安定なことが分った。pH2~12の水溶液に浸漬しても XRD パターンの変化が見られず、化学的にも安定なことが分った。優れた耐酸化安定性の要因

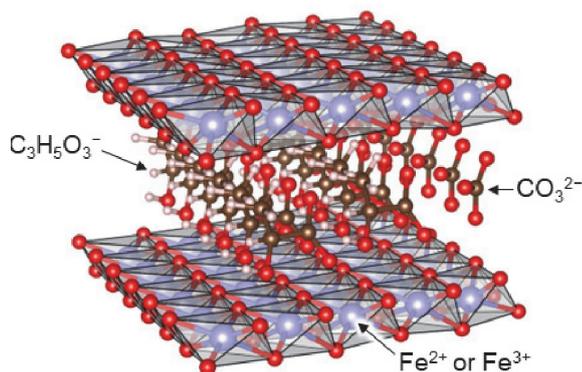


図7 耐酸化性GRの構造 (Online version in color.)

は、未だ良くは分かっていないが、層間の乳酸イオンの還元性により層骨格の Fe^{2+} サイトの酸化が抑制されているのが一因と考えている。

従来にない耐酸化性のあるGRを合成できたとはいえ、緑色の粉末であるため、上述の材料のように TiO_2 代替品への応用は難しい。そこで、 TiO_2 では困難な応用として水素貯蔵材料からの水素生成を検討した。アンモニアボラン (NH_3BH_3) は、メチルシクロヘキサン等の水素貯蔵材と比較して水素容量が高く、温和な条件 (室温での加水分解等) で水素を放出するといった理由から、実用化が期待されている水素貯蔵材の1つであり、貴金属や希少金属ナノ粒子を担持した固体触媒の開発が活発に行われている。耐酸化性GRの NH_3BH_3 加水分解に対する触媒活性を調査したところ、室温で水素を生成することが分り、さらに太陽光照射によって水素発生量が増大することが分った。この活性は、P25や既存の (水) 酸化鉄では光照射しても殆ど水素が発生しなかったことから、GRならではの特性と考えている。未だ貴金属・希少金属ナノ粒子系の触媒活性には及ばないものの、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比や粒子サイズの制御等による高活性化を検討している¹⁸⁾。

5 おわりに

アクア鉄を多孔質シリカによって、あるいは自己組織化によって安定化させ、材料応用するためのコンセプトを紹介した。日焼け止めクリームや光触媒等としての実用化に向けて、よりいっそうの性能向上に加え、細胞毒性等の安全性の確認が課題と考えている。

最後に、実験を精力的に行ってくれたポスドク諸兄、構造解析を行って頂いたNIMSの富中悟史博士、北海道大学触媒研究所の清水研究室 (清水健一教授、鳥屋尾隆助教、峯真也博士)、理研のM. Hussein N. Assadi博士、また、NMRの測定・解析等で協力頂いた広島大学の津野地直助教に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) M. Imanishi, K. Hashimoto and H. Kominami : Appl. Catal. B, 97 (2010), 213.
- 2) M. Imanishi, K. Hashimoto and H. Kominami : Chem. Lett., 97 (2010), 213.
- 3) M. F. Iqbal, S. Tominaka, W. Peng, T. Takei, N. Tsunoji, T. Sano and Y. Ide : Chem Cat Chem, 10 (2018), 4509.
- 4) P. C. Junk, B. J. McCool, B. Moubaraki, K. S. Murray and L. Spiccia : Angew. Chem. Int. Ed., 38 (1999), 2224.
- 5) O. Sadeghi, L. N. Zakharov and M. Nyman : Science, 347 (2015), 1359.
- 6) K. M. L. Taylor-Pashow, J. D. Rocca, Z. Xie, S. Tran and W. Lin : J. Am. Chem. Soc., 131 (2009), 14261.
- 7) L. Shi, T. Wang, H. Zhang, K. Chang, X. Meng, H. Liu and J. Ye : Adv. Sci., 2 (2015), 1500006.
- 8) M. Ogawa and K. Kuroda : Chem. Rev., 95 (1995), 399.
- 9) E. Doustkhah and Y. Ide : New J. Chem., 44 (2020), 9957.
- 10) Y. Ide, S. Tominaka, H. Kono, R. Ram, A. Machida and N. Tsunoji : Chem. Sci., 9 (2018), 8637.
- 11) E. Doustkhah and Y. Ide : ACS Appl. Nano Mater., 2 (2019), 7513.
- 12) H. El-Hosainy, S. Mine, T. Toyao, K. Shimizu, N. Tsunoji, M. Esmat, E. Doustkhah, M. El-Kemary and Y. Ide : Mater. Today Nano, 19 (2022), 100227.
- 13) K. G. Vibulyaseak, W.-A. Chiou and M. Ogawa : Chem. Commun., 55 (2019), 8442.
- 14) Y. Ide, S. Tominaka, Y. Yoneno, K. Komaguchi, T. Takei, H. Nishida, N. Tsunoji, A. Machida and T. Sano : Chem. Sci., 10 (2019), 6604.
- 15) M. Durai, N. Tsunoji, Y. Yumauchi, M. Arivanandhan, R. Jayavel and Y. Ide : J. Mater. Chem. A, 6 (2018), 5166.
- 16) M. Usman, J. M. Byrne, A. Chaudhary S. Orsetti, K. Hanna, C. Ruby, A. Kappler and S. B. Haderlein : Chem. Rev., 118 (2018), 3251.
- 17) R. Tahawy, E. Doustkhah, E.-S. A. Abdel-Aal, M. Esmat, F. E. Farghaly, H. El-Hosainy, N. Tsunoji, F. I. El-Hosiny, Y. Yumauchi, M. H. N. Assadi and Y. Ide : Appl. Catal. B, 286 (2021), 119854.
- 18) A. H. Zaki, N. Tsunoji and Y. Ide : ACS Sustain. Chem. Eng., 11 (2023), 2295.

(2023年8月10月受付)