水酸化鉄(Ⅱ)ゲルの酸化における α -FeOOH の溶解析出過程

佐藤孝順・岡本祥一*・橋本甲四郎

(千葉工業大学 工業化学科)
(*長岡技術科学大学 電気系)

The Formation of α -FeOOH from Fe(OH)₂ Gel by the Dissolution-Precipitation Process

Takayori SATO, Shoichi OKAMOTO* and Koshiro HASHIMOTO

(Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology
17-1, Tsudanuma 2-chome, Narashino-shi 275
*Department of Electrical Engineering, Technological University of Nagaoka)

Coarse crystals of Fe(OH)₂ were prepared by adding iron(Ⅱ) sulfate solutions to concentrated sodium hydroxide solutions at around 80°C. The Fe(OH)₂ gel was oxidized at 7°C by air bubbling. The oxidation of Fe(OH)₂ proceeded by the zero-order reaction with its rate independent of the size of hexagonal Fe(OH)₂ crystals which turned into acicular α -FeOOH crystals. The rate-determining step of the oxidation may be the dissolution of oxygen into the solution. In the oxidation process of the coarse Fe(OH)₂ gels, star-shaped aggregates composed of six α -FeOOH crystals were formed. Electron-diffraction analysis of the star-shaped aggregates indicated that the six equivalent [100] directions in the hexagonal crystal of Fe(OH)₂ coincide with the [010] direction in each of six crystals of orthorhombic α -FeOOH. The oxygen arrangement on the (100)_{hex} planes of Fe(OH)₂ is equivalent to that on the (010)_{orth} planes of α -FeOOH. It is concluded that Fe(OH)₂ crystals in the solution are oxidized selectively on their (100) planes, followed by epitaxial growth of α -FeOOH.

[Received February 17, 1986]

Key-words : Oxidation of ferrous hydroxide, Star-shaped crystal, Goethite, Epitaxy, Dissolution-precipitation reaction

1. 緒 言

現在の磁気記録媒体の主流は、針状の形状異方性を有する γ -Fe₂O₃ 微粒子である。この γ -Fe₂O₃ は Fe(OH)₂ の懸濁液を酸化することにより得られる針状の α -FeOOH を加熱脱水後、還元し Fe₃O₄ とし更に再酸化して得られている。この一連の合成過程において、水溶液中に分散している Fe(OH)₂ 微結晶沈殿の酸化の条件は非常に微妙でわずかな条件の変動により生成相が異なり、 α -FeOOH 以外の酸化物、含水酸化物に変化することはよく知られている^{1)~4)}。最終製品としての針状 γ -Fe₂O₃ 微粒子内部に分布している穴、き裂あるいは表面の凸凹そして枝分かれしない放射状の集合微粒子の存在等は磁気的性能を著しく損なう大きな原因となる。粒内の穴、き裂等の形成は、 α -FeOOH を脱水して α -Fe₂O₃ に変える過程で起こるが⁵⁾、枝分かれや放射状の粒組織は α -FeOOH の双晶形成が原因である。その除去には α -FeOOH が析出される Fe(OH)₂ 沈殿の酸化過程の監視が重要である⁶⁾。以上のように磁気記録媒体として優れた針状 γ -Fe₂O₃ 微粒子を得るには、Fe(OH)₂ 沈殿の生成及びその酸化による α -FeOOH の析出過程に関する基礎的知見が極めて重要である。

著者らは従来より Fe(OH)₂ 沈殿の析出状況そしてそ

の酸化過程、機構について検討を進めてきた^{7), 8)}。その過程で α -FeOOH が星形に連結して析出するという珍しい現象を見いだした。その結晶析出過程の解析から Fe(OH)₂ → α -FeOOH の反応が溶解析出型³⁾であるにもかかわらず、母結晶と生成結晶の接触面で構造の連続性、つまりエピタキシーが見られることを認めた。

本報告は、Fe²⁺ 水溶液から出発して α -FeOOH が得られるまでの一連の沈殿生成反応とその酸化反応に関する基礎的知見の蓄積と機構の解明を目指したものである。

2. 実験方法

内容積 1 l のセパラブル四ツ口丸底フラスコに内容積 1 l のポリエチレン製円筒を反応容器としてセットし、フラスコとの間に加熱又は冷却媒体として水を満たした。中央の管は水酸化鉄(Ⅱ)沈殿をかき混ぜるためのかくはん羽根付きシャフトを通すためであり、側管は空気導入、排出及び温度測定用である。

鉄(Ⅱ)塩水溶液は硫酸鉄(Ⅱ)(FeSO₄·7H₂O) 12.5 g を無酸素水 600 ml に、またカセイソーダ水溶液はカセイソーダ 36 g を純水 200 ml(4.5 N) にそれぞれ溶解させて作製した。このカセイソーダ量は中和反応に

対してかなり過剰であり、沈殿反応完了後の水溶液中のカセイソーダ濃度は約 1 N となっている。水酸化鉄(II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) の沈殿析出に際しては、カセイソーダ水溶液に鉄塩水溶液を加えた。その場合、各水溶液は設定した沈殿析出、熟成の温度にあらかじめ加温あるいは冷却した。沈殿析出後、その温度に保持し熟成を行った。沈殿を含む水溶液に空気を吹き込み、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を酸化した。酸化に当たっては液温を 10°C 以下に保持し、また空気の吹き込み速度を高速、中速及び低速 (1640 ml/min, 400 ml/min, 50 ml/min) に選り酸化反応速度を変化させた。

酸化による溶液中の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の減少量は少量採取した懸濁液中の沈殿を希塩酸で溶解し、その中の Fe^{2+} 量を重クロム酸カリ水溶液により滴定することから求めた。

熟成による $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の比表面積変化の測定は、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が空气中で容易に酸化されやすく不安定なため、これをいったん H_2O_2 水で急激に酸化し $\delta\text{-FeOOH}$ としてから行った。比表面積は試料に対する液体窒素温度での窒素の吸着量から BET 式を用いて求めた。

酸化による沈殿粒子形態の変化過程の観察は懸濁液の一部を採取し、前述のように $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を $\delta\text{-FeOOH}$ として形状を固定して電子顕微鏡を用いて行った。酸化生成物について高分解能電子顕微鏡により電子線回折像及び格子像を観察した。

3. 結果と考察

3.1 水酸化鉄(II)の生成及び熟成

図 1 は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 微粒子の電子顕微鏡写真を示す。図 1 (a) は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の沈殿を 80°C で析出させ、同温度で 1 時間保持し熟成させたもの、図 1 (b) は 10°C 以下で析出させ同温度で 1 時間保持熟成させたものの粒子形態を示している。なお、実際に粒子形態観察に用いた試料は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 懸濁液をいったん室温程度に戻し、 H_2O_2 水を加えて急速酸化により $\delta\text{-FeOOH}$ としたものであ

る。この種の酸化反応は典型的なトボタキシー型反応であり、酸化前後で微結晶の粒子形態は変化しないことが確かめられている⁸⁾。図 1 (a) 及び (b) に示した粒子形態の比較から明らかなように、 80°C で沈殿析出及び熟成した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の六角板状微結晶は、 10°C で析出、熟成したもの比べて著しく大きい。

図 2 は沈殿析出及び熟成温度を 10°C 、 30°C 及び 80°C に設定した場合の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 微結晶の比表面積の時間依存性つまり、熟成による結晶成長の状況を示したものである。沈殿析出温度が最も高い 80°C (曲線 a) においては、沈殿析出時に大きな結晶が析出し、熟成による成長は顕著でない。これに対し、 10°C (曲線 c)、

Fig. 2. Effect of aging on specific surface area of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ precipitates formed at different conditions.

	Fe^{2+} soln. (g/600 ml)	NaOH soln. (g/200 ml)	Pptd temp. ($^\circ\text{C}$)
a :	50	115	80
b :	50	115	30
c :	50	115	10
d :	50	43.2	10

Fig. 1. Comparison of the sizes of hexagonal $\text{Fe}(\text{OH})_2$ crystals precipitated at different temperatures. (a) 80°C , (b) 7°C

30°C (曲線 b) の低温では、最初に析出する沈殿結晶は著しく微細であるが、熟成による結晶成長が顕著である。また、同図中曲線 d は沈殿生成の際のカセイソーダ濃度を半減以下にした場合の測定結果である。沈殿析出の際のカセイソーダ濃度が希薄であると、微細な $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の結晶が析出する。以上のことから、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈殿微結晶の大きさは沈殿析出の際の温度とカセイソーダ濃度とに強く依存し、沈殿析出の温度が高いと大きな結晶が得られる。析出温度が低い場合や、カセイソーダ濃度が低い場合は、析出粒子の粒径は小さいが、顕著な結晶成長が見られる。

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈殿を含む強アルカリ性水溶液系では、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 微結晶は Fe^{2+} 錯イオンの拡散層により取り囲まれていると考えられている^{2),9)}。水溶液中に分散している微結晶の結晶成長に伴う物質移動は水溶液を通して行われるので、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 微結晶の結晶成長の支配的要因の一つは Fe^{2+} イオンの溶解度であると考えられる。高温でかつカセイソーダ濃度が高いほど、 Fe^{2+} 錯体の濃度が高くなり、その結果、結晶成長が速く進み、大きな結晶が得られたと考えられる。

3.2 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の酸化による $\alpha\text{-FeOOH}$ 及び $\delta\text{-FeOOH}$ の生成

図 1 (a) に示した粗大粒子状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含む水溶液に空気泡を送り込んで酸化した場合の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈殿の含有量の時間変化を図 3 に示す。空气の送り込み速度が大きいほど $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は速く酸化され、どの酸化速度の場合でも、 Fe^{2+} の含有量はほぼ直線的に減少している。つまり、この場合の反応速度はゼロ次式で示される。微粒子状の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈殿についても同様な測定を行ったが、測定結果は粗粒子状の場合とほぼ等しい酸化速度であった。これらのことから、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈殿の酸化は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の粒子の大きさにはあまり関係なく進む。

一方、X 線回折による同定の結果から、最終酸化生成物は酸化前の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の結晶の大きさにより異なっていることが分かった。すなわち、粗粒子状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、

Fig. 3. Linear decrease of Fe^{2+} during air oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspension.

Oxidation temperature : 7°C

Air bubbling rate : ○ 1640 ml/min, □ 400 ml/min, △ 50 ml/min

沈殿を高速酸化すると、酸化生成物はほとんど $\delta\text{-FeOOH}$ であるが、酸化速度を中速、低速とするに伴い $\delta\text{-FeOOH}$ の生成量は減り、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の生成が優勢となった。これに対し、微粒子状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を酸化した場合は、酸化速度に関係なく $\alpha\text{-FeOOH}$ が生成された。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の酸化により $\delta\text{-FeOOH}$ が生成される反応は、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 微結晶と水溶液との界面で次式により進む^{4),8)}。

ここで $\langle \rangle$ は固体状態にあることを示す。

溶液側から拡散してきた酸素は結晶から電子 e^- をもらいプロトン H^+ と結合して水となる。 e^- と H^+ とは結晶内部から表面に供給され、それに伴い固体内部の $\langle \text{Fe}^{2+} \rangle$ は $\langle \text{Fe}^{3+} \rangle$ に酸化される。この反応は結晶側から見れば表面における H^+ と e^- との放出であり、主成分の鉄イオンや酸素イオンが失われるわけではない。それゆえ、結晶の骨格を構成している酸素イオンの骨格構造は変わらない。そのため粒子の外形は変わらないし、またこの種の反応がトポタキシー型であるといわれる理由である。

このように、粗大粒子状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈殿を低温で高速気泡酸化すると、トポタキシー型反応により $\delta\text{-FeOOH}$ を生ずる。ところが、全く同じ酸化条件で微粒子状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈殿を酸化すると、この種の反応は全く起こらず、微粒子の針状 $\alpha\text{-FeOOH}$ に変化する。この反応は粒形の激変を伴い、溶解析出型の反応である。

水酸化物の溶解度積は沈殿の結晶化が高くなるにつれて減少していくといわれている¹⁰⁾。このことから、微粒子状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶を取りまく Fe^{2+} 錯体の濃度は粗粒子状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶の場合に比べて高いと考えられる。したがって微粒子状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶の場合、溶解酸素が固液界面の溶液側で Fe^{2+} 錯体と反応し $\alpha\text{-FeOOH}$ の核発生に進むと考えられる。つまり、粗大粒子での酸化は粒子表面で起こり、微粒子では固液接触界面の近傍の溶液側で進む。このように反応の機構が全く異なるにもかかわらず酸化速度はほとんど変わらないこと、反応速度がゼロ次であることから、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈殿の空気酸化の律速段階は空気中の酸素の水溶液への溶解と考えるのが妥当であろう。

3.3 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と $\alpha\text{-FeOOH}$ との形態の関連

図 4 (a) 及び (b) は前述の酸化過程を検討している際、粗大粒子状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈殿をそれぞれ低速又は中速で気泡酸化した場合に見られた酸化生成物の電子顕微鏡

Fig. 4. Particle shape of α -FeOOH aggregates obtained by oxidation of coarse crystals of $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Conditions of oxidation :

(a) 400 ml/min at 7°C , (b) 1000 ml/min at 7°C

写真である。同時に得られた電子線回折図形から反応生成物は α -FeOOH であること、そして各粒子の長軸方向は $[001]$ 軸であり、平面上それに直交する軸は $[010]$ 軸であることを確認した。このことは α -FeOOH が $[001]$ 方向に成長しやすいことと一致する¹¹⁾。図 4 (a) は針状 α -FeOOH が星形状に良く発達している例であり、図 4 (b) は未発達の例を示してある。これら星形状ないし六角状の形態に結晶成長した α -FeOOH は酸化前の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶が図 1 (a) に示すように六角板状であることから考えて、その形態の影響を強く受けていることは確かである。すなわち、六角板状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶の六つの等価な a 面近傍で選択的に酸化が起こり、同時に α -FeOOH の核生成、結晶成長に進んだものと解され、明らかに c 面上では生じていない。そこでこのことを確認するため、粗粒子状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶の空気酸化による星形状 α -FeOOH の成長の状況を調べた。すなわち、粗粒子状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の酸化途中の懸濁液を H_2O_2 水で急激に酸化し、電子顕微鏡で粒子形態を調べたところ、六角板状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶の a 面に添って針状粒子が生成し、酸化が進むにしたがって、針状粒子が成長していることを確認した。このことから星形状 α -FeOOH は六角板状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶の a 面に添って生成してできたものと判断した。

このように溶液系での固相を含む反応においても固相間反応における場合と同様に反応の生ずる場所、トポスの認識は極めて重要である¹²⁾。

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ と α -FeOOH との方位関係を概念的に図 5 に示す。分かりやすくするため一辺のみを例示した。酸化前の六方晶 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の $[100]_{\text{hex}}$ 方向と酸化後の斜方晶 α -FeOOH の b 軸 $[010]_{\text{orth}}$ とが共通していることが分かる。つまり、前者の a 面上に後者の b 面が発達した関係となっている。

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶の a 面上の $(\text{O}^{2-}, \text{OH}^-)$ の配列様式と α -FeOOH の b 面上の $(\text{O}^{2-}, \text{OH}^-)$ との関係を図 6

Fig. 5. Correlation in orientation between $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and α -FeOOH crystals.

Fig. 6. Continuous arrangements of oxygen between $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and α -FeOOH

に示す。両者の酸素イオンの配列様式は同じである^{12)~14)}。また、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の a 軸の連鎖の方向が α -FeOOH の c 軸方向に受け継がれていることが分かる。

以上のように、 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \alpha$ -FeOOH の変化は明らかに溶解析出型である。それにもかかわらず、これらの間に構造の連続性が見られる。これは、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶の a 面上、固液界面近傍の溶液側で Fe^{2+} 錯体が酸化され凝集して固相となる際に、エピタキシーにより母結晶 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の a 面上の酸素イオンの配列様式を引き継ぐものと考えられる。そして六つの等価な a 面上で発生した α -FeOOH の核が平等に生成して星形の α -FeOOH に成長したものと解される。 α -FeOOH が核から結晶への成長過程において、鉄イオンの供給源は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶である。図 4 (b) では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶の形骸が残り、

中央付近の物質が失なわれている。このことは、物質移動そしてそれに伴う電荷移動が c 面上で a 面方向に向かってだけ起こった結果と解することができる。そして a 面上で酸化され α -FeOOH 結晶に組み込まれるのであろう。

4. 総括

(1) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈殿の析出条件を変えて沈殿微結晶の形状寸法に対する影響をまず調べた。沈殿温度が高いこと、また析出時のカセイソーダ濃度が高いことが $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 微結晶を粗大化する要因であった。平衡する Fe^{2+} 錯体の溶解度が強く関係すると考えられた。

(2) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈殿を含むカセイソーダ水溶液に空気を送り込み酸化した。酸化反応速度は被酸化物である $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 微結晶の寸法の著しい差異にもかかわらず無関係であり、しかもその速度式はゼロ次で示されることが分かった。酸化反応は溶液への酸素の溶解が律速と判断された。

(3) 粗大な $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶を含む沈殿水溶液の酸化により、星形に集合した α -FeOOH の析出が見られた。これは、六方晶 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の六個の等価な a 面上での α -FeOOH の核生成そして成長を考えることにより説明し得た。

(4) その検討過程で $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \alpha$ -FeOOH の酸化

反応は溶解析出型であるが、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の $[100]_{\text{hex}} \parallel \alpha$ -FeOOH $[010]_{\text{orth}}$ が成立することが明らかになった。すなわち、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の a 面上の酸素配列が α -FeOOH の b 面へとそのまま引き継がれることが分かった。溶解析出過程でエピタキシーが起こることを証明した。

謝 辞 本稿をまとめるに当たり、本学工業化学科・宇田川重和教授並びに長岡技術科学大学・小林健吉郎氏に多大の御助言を頂いた。ここに記し、深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) W. Feitknecht, *Z. Elektrochem.*, **63**, 34-43 (1959).
- 2) M. Kiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1646-50 (1974).
- 3) J. D. Bernal, D. R. Dasgupta and A. L. Mackay, *Clay Mineral Bull.*, **4**, 15-30 (1959).
- 4) 岡本祥一, 岡本敏子, 窯協, **85**, 518-22 (1977).
- 5) F. Watari, P. Delavignette, J. Van Landuyt and S. Amelinckx, *J. Solid State Chem.*, **48**, 49-64 (1983).
- 6) Y. Maeda and S. Hirono, *Jpn. Appl. Phys.*, **20**, 1991-92 (1981).
- 7) 橋本甲四郎, 佐藤孝順, 戸田善朝, 窯協, **86**, 381-87 (1978).
- 8) 岡本祥一, 工化, **67**, 1845-55 (1964).
- 9) M. Ehrenfreund and J. Leibenguth, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2498-505 (1970).
- 10) 一国雅巳, “無機地球化学”, 培風館 (1978) p. 71-76.
- 11) G. W. van Oosterhout, *Acta Cryst.*, **13**, 932-35 (1960).
- 12) 岡本祥一, 近桂一郎, “マグネトセラミックス”, 技報堂 (1985) p. 214-28.
- 13) M. H. Francombe and H. P. Rooksby, *Clay Mineral Bull.*, **4**, 1-14 (1959).
- 14) S. Okamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 594-99 (1968).