α -および γ -オキシ水酸化鉄の赤外吸収スペクトルにおける結晶性の影響*

佐藤 公隆** 須藤 友義***

黒沢 文夫** 神森 大彦****

Kimitaka Sato, Tomoyoshi Sudo, Fumio Kurosawa and Ohiko Kammori : The Influence of Crystallization on the Infrared Spectra of α - and γ -Ferric Oxyhydroxides.

The relationship was investigated between crystallization and infrared spectra of α - and γ -ferric oxyhydroxides (α -FeOOH, γ -FeOOH), which play an important role as the main components of iron ores and rusts. The results obtained are as follows :

(1) The absorbance of the 1100 cm^{-1} band of α -FeOOH increases with the increases of the degree of incompleteness of its crystallization.

(2) The 600 cm^{-1} band of α -FeOOH shifts from 610 to 643 cm^{-1} (The more the crystallization is, the higher the wave number shift goes). Accordingly, this absorption band should be called "the crystalline band".

(3) The three bands of α -FeOOH near 400 cm^{-1} (450 , 400 and 372 cm^{-1}) and of γ -FeOOH near 500 cm^{-1} (590 , 520 and 483 cm^{-1}) split considerably according to the progress of crystallization.

(4) The absorbances of the characteristic bands of α - and γ -FeOOH are related to the half widths of those X-ray diffraction patterns.

(5) The characteristic curves between the absorbance and quantity for the sample treated for different ageing periods are apparently different, because of its crystallization.

(Received June 26, 1969)

I. 緒 言

物質の状態分析において、一般に赤外分光法はいわゆる「分子の状態」を、また電子線回折法やX線回折法は「結晶の状態」を調べる手法といえる。したがって非晶質物質の分析には赤外分光法がより有効であることが多く、その認識が最近とくに高まっており、ガラス⁽¹⁾、土壌⁽²⁾、腐食研究⁽³⁾その他の分野で広範囲に活用されており、著者らも同じような観点から赤外吸収スペクトル法の鉄鋼分析への適用に関する研究^{(4)~(11)}を行なっている。

** 八幡製鉄株式会社東京研究所 (Tokyo Research Institute, Yawata Iron and Steel Co., Ltd., Kawasaki)

*** 八幡製鉄株式会社本社技術開発部 (Technical Development Dept., Head Office, Yawata Iron and Steel Co., Ltd., Tokyo)

**** 八幡製鉄株式会社東京研究所, 現在: 日本化学会 (Tokyo Research Institute, Yawata Iron and Steel Co., Ltd., Kawasaki. Present address: The Chemical Society of Japan, Tokyo)

* 1969年4月日本化学会第22年会(東京)に一部発表; 赤外吸収スペクトルの鉄鋼研究への応用(第8報)

α -および γ -オキシ水酸化鉄は鉄鉱石や鉄さび中の成分として重要な物質であってその赤外吸収スペクトルについては従来から研究^{(5)~(10)~(12)~(18)}されており、同定確認の手

- (1) 能代, 実桐: 日本化学雑誌, **89** (1968), 394.
- (2) 浅見: 赤外線吸収スペクトル(第9集), 南江堂, (1960), p.21 の熊田, 相沢の総説中に引用されている。
- (3) 青山: 分析化学, **18** (1969), 291.
- (4) 神森, 山口, 佐藤: 分析化学, **16** (1967), 1050.
- (5) 佐藤, 黒沢, 山口, 神森: 工業化学雑誌, **71** (1968), 208.
- (6) 佐藤, 山口, 神森: 分析化学, **17** (1968), 301.
- (7) 神森, 田口, 佐藤: 金属学会誌, **32** (1968), 634.
- (8) 神森, 山口, 佐藤, 黒沢: 金属学会誌, **32** (1968), 779.
- (9) 神森, 佐藤, 黒沢: 分析化学, **17** (1968), 1270.
- (10) 神森, 佐藤, 黒沢: 工業化学雑誌, **72** (1969), 1258.
- (11) K. Sato, F. Kurosawa and O. Kammori : Bull. Chem. Soc. Japan, **42** (1969), No. 12 in press.
- (12) C. Cabannes-Ott : Ann. Chim., **VIII** **5** (1960), 905.
- (13) 末高: 金属学会誌, **28** (1964), 615.
- (14) 前川, 寺田: 金属学会誌, **29** (1965), 421.
- (15) 青山: 防蝕技術, **14** (1965), 337.
- (16) 青山: 本会昭和40年度春期大会講演概要, p.149.
- (17) E. Hartert and O. Glemser : Z. Elektrochem., **60** (1956), 746.

段として利用されているが、その定量的取扱いの研究はなされていない。また、そのさい試料の粒度、結晶性などの影響が決定的要素となると考えられるが、その研究例も見あたらない。

著者らは、このような観点から、さしあたり α -および γ -オキシ水酸化鉄の結晶性に注目し、赤外吸収スペクトルとの関係を調べた結果、種々の興味深い知見が得られたので報告する。

II. 実 験

1. 測 定

(1) 赤外吸収スペクトル

Perkin-Elmer 521 型回折格子分光光度計を使用して主に $1400 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ($7.14 \sim 25 \mu$) を対象領域として測定した。試料調製には KBr 錠剤法を採用し、KBr 粉末は使用時に単結晶をメノウ乳鉢中で十分粉碎するようにし、その量は全測定を通じて 300 mg に統一した。錠剤の大きさは径 13 mm 、厚さ約 1 mm であって、厚さの補正はとくにしなかった。

KBr 錠剤法で定量分析を行なう場合、メノウ乳鉢中で試料と KBr 粉末との混合時間によって吸光度が変化する⁽⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。FeOOH 試料の場合もこの点に留意して検討した結果、再現性のよい吸光度を得るには $5 \sim 10$ 分の混合が必要であった。

また、吸光度は試料粒度によっても変化する^{(11)(21)~(23)}。しかし、FeOOH 合成試料は一般にやわらかくその粒度の影響はほとんどないと考えられるが、試みに超音波微細粒子篩別法⁽²⁴⁾によってふるい分けして調べたところ、すべてが容易に 2μ 以下の粒度になり吸光度には差異を与えないことを確かめた。

(2) 電子顕微鏡観察、粉末 X 線回折など

α -および γ -FeOOH 合成試料の結晶状態と物質の確認のために、日立 HU-11 形電子顕微鏡を使用して電顕観察および電子線回折分析を、また理学電機 D-2 形 X 線回折装置により粉末 X 線回折分析を行なった。

合成試料の純度は化学分析および示差熱重量分析によって調べた。

2. 試 料

(1) α -オキシ水酸化鉄

純度のよいものを得る必要から既報の方法⁽¹⁰⁾⁽²⁵⁾に準じて合成した。すなわち、硫酸第二鉄水溶液に濃水酸化カリウム溶液を加え、pH を 9.5 以上に保持し、生じた沈殿を室温で熟成させる。熟成期間は結晶性を考慮して $0, 1, 5, 10, 20$ および 30 日とし、それぞれの期間経過後戸別水洗を行ない 100°C で乾燥処理した。

Photo. 1 にその電顕写真と電子線回折像を示す。結晶は針状であるが、その大きさは熟成期間によって異なっている。電子線回折像は結晶の方向性のために α -FeOOH のそれと多少の差があるが、X 線回折分析の結果は α -FeOOH により一致を示した。

(2) γ -オキシ水酸化鉄

つぎの 3 法によって合成を試みた。

(a) 鉄板を純水中に浸漬放置する方法。すなわち、純水を満たした容器中に鉄板を浸漬放置し、 $1 \sim 2$ 日後に浮遊してくる γ -FeOOH を捕集する。

(b) ウロトロピンを用いる方法⁽²⁶⁾。

(c) 塩化第 1 鉄を空気酸化する方法⁽²⁵⁾。

この中、(a) 法は純度、結晶性ともに比較的よいものができるが、多量につくることは困難であり、(b) 法はスピネ

Ageing period: (a) none (b) 1 day (c) 5 days (d) 10 days (e) 20 days (f) 30 days

Photo. 1 Electron micrographs and diffraction patterns of α -ferric oxyhydroxide aged for different periods

(18) W.B. White and R. Roy : Am. Min., **49**(1964), 1670.

(19) 田中, 小川 : 分析化学, **6**(1957), 285.

(20) 阿部, 谷森, 橋本 : 工業化学雑誌, **69**(1966), 632.

(21) R. Lejeune and G. Duyckaerts : Spectrochim. Acta, **6**(1954), 194.

(22) G. Duyckaerts : ibid, **7**(1955), 25.

(23) Mlle. J. Bonhomme : ibid, **7**(1955), 32.

(24) 神森, 田口, 滝本 : 金属学会誌, **33**(1969), 669.

(25) 末高(東北大学金属材料研究所) : 私信.

(26) 桐山, 玉井, 金丸 : 日本化学雑誌, **88**(1967), 618.

ル形酸化物が混在しやすい。(c)法は純度、結晶性ともによく、かつ多量に合成するのに適している。すなわち、(c)法は塩化第1鉄水溶液に鉄粉と塩酸を少量ずつ加えて存在する Fe^{3+} を還元し、水溶液に水素が飽和している状態で濃アンモニア水を加え pH を 6 程度に調節する。はじめ生じる白色沈殿に室温で空気を通じると青灰色から黄色になり、数時間後には完全に橙黄色の γ -FeOOH になる。熟成期間は α -FeOOH と同じく結晶性を考慮して 0, 1, 5, 10, 20 および 30 日とし、汙別水洗をした後 100°C で乾燥処理した。

その顕微写真および電子線回折像を **Photo. 2** に示す。結晶状態は熟成期間によりかなりはっきりした差が認められる。

以上の α -および γ -FeOOH 合成試料の純度は化学分析および示差熱重量分析よりいずれも 96.0% 以上と推定された。

III. 実験結果および考察

1. α -および γ -FeOOH の赤外吸収スペクトル

α -および γ -FeOOH の赤外吸収スペクトルにおける吸収帯を、Hartert ら⁽¹⁷⁾、White ら⁽¹⁸⁾ の得た結果と合わせて

Table 1 に示す。三者間にはとくに大きな差異はみられない。しかし本研究によって、 α -FeOOH には 400 cm^{-1} と 372 cm^{-1} に、また γ -FeOOH には 590 cm^{-1} , 483 cm^{-1} および 360 cm^{-1} にそれぞれ吸収帯があることがわかった。さらには α -FeOOH の 600 cm^{-1} 付近の吸収帯は合成時の熟成期間の差異によって 610 cm^{-1} ~ 643 cm^{-1} まで変化することが認められた。その詳細は後述する。

α -FeOOH の 890 cm^{-1} および 797 cm^{-1} 吸収帯, γ -FeOOH の 1026 cm^{-1} 吸収帯はいずれも容易に識別できるので、定性はもちろん定量分析にも有効に活用されている⁽³⁾⁽¹⁵⁾⁽²⁷⁾。たとえば、鉄さびおよび鉄鉱石中の α -および γ -FeOOH は他の共存成分の影響もほとんどなく分析できる⁽¹⁰⁾⁽²⁷⁾。

以上のように、 α -および γ -FeOOH は赤外域に特徴ある吸収帯をもっているが、その基準振動の帰属には異論があり、いまだ明らかにされていない。

2. 熟成期間と赤外吸収スペクトル

Fig. 1~**2** に α -および γ -FeOOH 合成時の熟成期間毎のそれぞれの赤外吸収スペクトルを示す。認められる顕著な変化はつぎのようである。

α -FeOOH では

Ageing period : (a) none (b) 1 day (c) 5 days (d) 10 days (e) 20 days (f) 30 days
Photo. 2 Electron micrographs and diffraction patterns of γ -ferric oxyhydroxide aged for different periods

Table 1 Absorption bands for α - and γ -FeOOH (cm^{-1})

α -FeOOH			γ -FeOOH		
Present work	Hartert et al ^(a)	White et al ^(b)	Present work	Hartert et al ^(a)	White et al ^(b)
	3049 OH ν	2985 (S) OH ν			2857 (S) OH ν
					1145 (W)
890 (S)	885 OH δ	882 (S) OH δ	1161 (W)	3120 OH ν	
797 (S)	797 OH δ	793 (S) FeO ν	1026 (S)	1025 OH δ	1013 (S) OH δ
610~643		599 (m) FeO ν			881 (W)
450 (m)		450 (m) ?	753 (S)		738 (S) FeO ν
400 (S)			590 (W)		
372 (W)			520 (m)		
			483 (W)		
			360 (S)		465 (m) ?

Remarks : (a) Ref. (17) (b) Ref. (18)

(27) 神森, 佐藤, 須藤: 日本化学会第 22 年会講演. 講演予稿集, II, p. 1012.

(1) 1100 cm^{-1} 近辺の小さな吸収帯は結晶性が悪くなるにつれてその強度が増大する。

(2) 600 cm^{-1} 吸収帯は $610\sim 643\text{ cm}^{-1}$ の範囲で移動し、結晶性が良くなるにつれて高波数シフトする。

(3) 400 cm^{-1} 付近の 3 吸収帯、すなわち 450 cm^{-1} , 400 cm^{-1} および 372 cm^{-1} の吸収帯は 600 cm^{-1} 吸収帯が高波数シフトするほど分解の度合がよくなる。

以上の 3 点のうちとくに (2) に注目し、この吸収帯が結晶

Fig.1 Variation of the infrared spectra of α -FeOOH with different ageing periods

Fig.2 Variation of the infrared spectra of γ -FeOOH with different ageing periods

性と関係深いとの考えから、その波数と X 線回折パターン† (110) の半値幅との関係を定量的に比較してみたところ、Fig.3 のような結果を得た。

Fig.3 Correlation of half width in the X-ray diffraction pattern (110) with the shift of wave number in the 600 cm^{-1} absorption band of α -FeOOH

熟成期間が 1~20 日では半値幅との間にある程度の直線性があるが、0 日と 30 日の場合は大きくずれている。この理由としてはつぎのようなことが考えられる。すなわち、熟成期間 0 日の場合は α -FeOOH 分子の形成および結晶生成が不十分であること、また 30 日の場合はたとえば熟成液の条件が十分でなくなるなどが挙げられる。いずれにしても結晶が生成するにつれてこの吸収帯が高波数シフトするのは明らかであるから、著者らはこの 600 cm^{-1} 吸収帯を「結晶性バンド」と呼ぶことを提案したい。また、この吸収帯は合成法が異なると 600 cm^{-1} より低波数側になることもあるので、その詳細は今後の課題として検討する予定である。

つぎに γ -FeOOH では、 500 cm^{-1} 付近の 3 吸収帯すなわち 590 cm^{-1} , 520 cm^{-1} および 483 cm^{-1} の吸収帯は、 α -FeOOH の 400 cm^{-1} 付近の 3 吸収帯と同じように結晶性がよくなるにつれて分解の度合がよくなる傾向がある。

3. 吸光度と X 線回折半値幅との関係

Fig.4~5 に α -および γ -FeOOH のそれぞれの X 線回折パターンの半値幅と吸光度との関係を示す。ここで半値幅は α -FeOOH では (110)、 γ -FeOOH では (020) の各パターンについて求めた。また、吸光度は 0.5 mg 試料量に対する 890 cm^{-1} 吸収帯 (α -FeOOH) および 1026 cm^{-1} 吸収帯 (γ -FeOOH) について base line 法によって求めた。Base line は Fig.6 に示すように 1200 cm^{-1} 付近の透過率極大点と $700\text{ cm}^{-1}\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ の間の透過率極大点を結ぶようにした。

† 本研究における X 線回折パターンの測定はすべて一定条件のもとで行ない、半値幅は記録紙上の実測値 (mm) で表示することにした。

α -FeOOH では Fig.3 と類似の傾向を示し、熟成期間が 1~20 日の範囲内ではある程度の相関性があるが、熟成期間が 0 日と 30 日の場合は大きくずれている。その理由は前述の Fig.3 に対する考えと同じようなところにあるように思われる。

γ -FeOOH では Fig.3 や Fig.4 の傾向に比べてはるかによい相関性がみられる。 γ -FeOOH は Photo.2 をみればわかるように熟成期間が長くなるにつれて結晶生長が進んでおり、それと Fig.5 の結果とはよい対応性を示している。

以上のように、 α -FeOOH、 γ -FeOOH ともに吸光度と X 線

回折半値幅との間にはある程度の相関性が認められるので、吸光度と結晶性とは密接な関係にあることは明らかである。

4. 試料量と吸光度との関係

α -FeOOH、 γ -FeOOH の濃度と吸光度との検量線をつくり、それが熟成時間(結晶性)によってどの程度変化するかを調べた。その結果得られた検量線の一例を Fig.7~8 に示す。なお、ここで吸光度は 3 と同じく base line 法によって求めたものであり、また試料量は KBr 粉末 300 mg 中の試料含有量 mg である。

Fig.4 Correlation of half width in the X-ray diffraction pattern (110) with absorbance (for 0.5 mg content) in the 890 cm^{-1} band of α -FeOOH

Fig.5 Correlation of half width in the X-ray diffraction pattern (020) with absorbance (for 0.5 mg content) in the 1026 cm^{-1} band of γ -FeOOH

Fig.6 Base lines for making calibration curve
Mark $\uparrow$: key band

Fig.7 Colibration curves for α -FeOOH

Fig.8 Calibration curves for γ -FeOOH

5. 考 察

以上の実験から、 α -FeOOH および γ -FeOOH の結晶性と其の赤外吸収スペクトルとの間には顕著な関連性があることが示された。とくに α -FeOOH の 600 cm^{-1} 吸収帯の波数シフト、 1100 cm^{-1} 吸収帯の強度変化などの知見は、日常赤外吸収スペクトル法で鉄さびや鉄鉱石の分析を行なうときに有用な情報として活用できる。

このような問題を対象とする場合は、本来かなり精密な実験を要求されるのが普通であり、したがって容易に結論

を導くのは危険であろう。試料の合成法一つをとってみても、完全に副生物が混成せずかつ異なった結晶性をもつ物質を合成することは困難であるから、どうしても比較的良好な条件を選択して類推せざるを得ない。したがって今後は実験上かなりの制約を受けるであろうが、できるかぎり半値幅と吸光度との関係を正確に把握することによって、鉄さびや鉄鉱石の成分を精度よく正確に定量できるようにしたいものである。

いずれにしても、本研究により α -FeOOHおよび γ -FeOOHの結晶性と赤外吸収スペクトルとの間に相関性があることが指摘されたので、この知見が活用され、今後さらに進んだ研究が行なわれることを期待したい。

IV. 結 言

鉄さびおよび鉄鉱石の主要成分として重要な役割を果たしている α -FeOOHおよび γ -FeOOH赤外吸収スペクトルにおける結晶性の影響に注目して実験を行ない、つぎのような知見を得た。

(1) α -FeOOHの 1100 cm^{-1} 近辺の小さな吸収帯は結晶性が悪くなるとその強度が増大する。

(2) α -FeOOHの 600 cm^{-1} 吸収帯は $610\sim 643\text{ cm}^{-1}$ の範囲で移動し、結晶性が良くなるにつれて高波数シフトする。したがって、この吸収帯を「結晶性バンド」と呼ぶことを提案した。

(3) α -FeOOHの 400 cm^{-1} 付近の3吸収帯、すなわち 450 cm^{-1} 、 400 cm^{-1} および 372 cm^{-1} 吸収帯は結晶性が良くなるにつれて分解の度合いが良くなる。

(4) γ -FeOOHの 500 cm^{-1} 付近の3吸収帯、すなわち 590 cm^{-1} 、 520 cm^{-1} および 483 cm^{-1} の吸収帯も、同じように結晶性が良くなるにつれて分解が進む。

(5) α -FeOOHおよび γ -FeOOHの特性吸収帯の吸光度とX線回折半値幅との間には相関性がある。したがって吸光度と結晶性は密接な関係にあるといえる。

(6) 以上の結果を総合して、 α -FeOOHおよび γ -FeOOHについて試料量と吸光度との検量線を熟成期間毎に求め、試料の結晶性によってそれが異なることを示した。

終りに本研究を行なうにあたり終始ご指導とご激励を賜った八幡製鉄株式会社東京研究所 名誉所長 水島三一郎博士ならびに有益なご討論を賜った東北大学金属材料研究所 末高 治助教授に深甚なる謝意を表します。