熱分解法によるマグネタイトの生成

仁平 義人, 野村 武史

TDK 鋳基礎材料研究所, 〒286 成田市南羽鳥字松ヶ下570-2.

Magnetite Formation by Thermal Decomposition of FeCl_2

Yoshito Nihira and Takeshi Nomura

Materials Reserch Center, TDK Corporation, 570-2 Aza-matugashita Minami-hatori, Narita 286.

Received January 17, 1995

SYNOPSIS

The effect of thermal decomposition conditions on the powder properties of Fe_3O_4 has been investigated, in order to obtain fine Fe_3O_4 powder. It is shown that the one phase Fe_3O_4 could be obtained under the following conditions, water vapor pressure is 0.1 MPa, and thermal decomposition temperature is between 550 and 800°C. Fine Fe_3O_4 powder could be obtained by introducing FeCl_3 or O_2 at the thermal decomposition of FeCl_2 . It was found that FeO was not formed when FeCl_3 was introduced.

KEY WORDS

 Fe_3O_4 , FeO , FeCl_2 , FeCl_3 , Thermal decomposition.

1 緒 言

磁性トナーに用いられるマグネタイト(Fe_3O_4)の工業的製法としては共沈法と固相還元法があるが, 大部分は共沈法により製造されている。共沈法は, 硫酸第一鉄(FeSO_4)を原料として, アルカリに作用させて生成した水酸化第一鉄を, アルカリ性溶液中で酸性性ガスを通気して酸化することにより Fe_3O_4 を得る方法である。一方, 固相還元法は, ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を原料とし, 水素などの還元ガスにより還元熱処理を行うことで Fe_3O_4 を得る方法である。以上の合成反応を利用した製造方法は工程数が多い, 或いは, 微細な粒子を得るために粉砕が必要となる, 等の欠点が挙げられる。本研究では, 比較的低コスト化が可能であると

考えられる塩化第一鉄(FeCl_2)の熱分解法に着目し, Fe_3O_4 微細粒子を得ることを目的とした。

FeCl_2 の熱分解法は, 鉄鋼業における鋼板などの塩酸酸洗廃液より, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を生成させる方法として古くから知られている^{1), 2)}。一方, FeCl_2 の熱分解による Fe_3O_4 の生成については, Ionin³⁾, Velzen⁴⁾らの報告により, FeCl_2 の分解過程における中間生成物として報告されている。しかしながら, これらの報告は, FeCl_2 が熱分解する際の反応速度や反応機構, ならびに熱処理温度と水蒸気の流量を中心とした研究がなされているものであり, FeCl_2 の熱分解における Fe_3O_4 単相粒子を得るための諸条件や, 得られた Fe_3O_4 の諸特性については調べられていない。本研究では, 熱分解

条件が Fe_3O_4 粒子の諸特性に及ぼす影響について調べ、更に粒子の微細化についての考察を行った。

2 実験

2.1 試料

塩化第一鉄の熱分解には、試薬特級の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を原料として用いた。更に、試薬特級の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と試薬一級の $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を60/40mol(%)に混合した溶液を作製し、80℃で攪はんしながら乾燥させて混晶を作製し、これを熱分解用原料として用いた。

2.2 実験方法

横型管状炉の中心部に試料ポートを入れ試料1gを分解温度350～900℃の範囲で、20分間保持して熱処理を行った。試料の昇温速度は10(℃/min)とした。炉内雰囲気は、ウェッターで加湿した窒素とし、Fig.1に示すように、炉芯管の一端より導入した。また、Table.1に示すようにウェッターの温度で水蒸気圧を制御した。次に、熱分解過程で酸素を導入する実験では、250～350℃で低温熱処理を行った後冷却し、150℃で室内空気を炉内へ導入した。その後、分解温度350～900℃の範囲で、20分間保持して熱処理を行った。

Fig.1 Schematic illustration of experimental apparatus.

Table.1 Relation between vapor pressure and wetter temperature.

Wetter temp.(℃)	85	95	100
Vapor pressure(MPa)	0.0578	0.0845	0.1013

2.3 評価

得られた粉について、X線回折、SEM観察、及びVSM測定を行った。X線回折では、角度(2θ)を28～42度として、生成相を確認した。SEM観察では、粒子100個の平均を粒子径として求めた。VSM測定では、ホルダーに試料0.1gを入れ振動試料型磁力計により印加磁界:5,000(Oe)として、飽和磁化(σs)を求めた。

3 実験結果および考察

3.1 塩化第一鉄の熱分解生成物

熱分解温度を500から900℃として、ウェッター温度を85から100℃としたときの FeCl_2 の熱分解で得られた生成相についてX線回折を行い、Fig.2に示す結果を得た。熱分解温度が500℃以下の低温でウェッター温度が高い条件で、ウスタイト(FeO)相が生成する。

ウェッター温度が高い条件で、かつ、熱分解温度が高い条件では、マグネタイト(Fe_3O_4)単相が得られる。

しかしながら、熱分解温度が高い条件では Fe_3O_4 生成量が減少すると共に、ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)生成量が増加する。

また、ウェッター温度が低い条件では、熱分解温度が高くとも Fe_3O_4 単相は存在しない。これは、炉内雰囲気中の水蒸気分圧が低下したことによる影響と考えられる。以上のことから、 FeCl_2 の水蒸気中の熱分解反応は、 $\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を生成する反応である。

Fig.2 Relation between wetter temperature and thermal decomposition temperature of FeCl_2 .

3.2 熱分解生成物の特性

FeCl_2 の水蒸気中の熱分解で得られた Fe_3O_4 単相粒子は粒成長が著しいことがわかった。菅沼²⁾の報告によると、 FeCl_2 を空气中で高温熱処理することにより微細な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子が得られていることから、粒成長の要因は酸化度にあるものと考えられた。そこで、以下の反応式に示すように、酸化度の高い FeCl_3 の導入や反応時の酸素導入を考えた。

反応(1), (2), (3)により得られた粉体について、VSMにより印加磁界:5,000(Oe)での σ_s を求めた。結果をFig. 3に示す。熱分解温度が550℃以上では、反応(1), (2), (3)の異なる熱分解反応により得られた粉体は、ほぼ同様の σ_s であることがわかる。しかしながら、熱分解温度が500℃以下では、 FeCl_2 の熱分解については、極度の σ_s 低下が認められる。また、 FeCl_2 と FeCl_3 の混晶の熱分解では、熱分解温度が450℃でも比較的 σ_s 低下が小さいことがわかる。次に、熱分解温度を500℃とし、得られた粉体についてX線回折を行い生成相を確認した。結果をFig. 4に示す。 FeCl_2 の熱分解では Fe_3O_4 相と共に FeO 相が認められたが、 FeCl_2 と FeCl_3 の混晶の熱分解や FeCl_2 の熱分解過程の低温熱処理後に酸素導入を行ったものについては、 Fe_3O_4 単相であることがわかる。この結果、 FeCl_2 の熱分解における熱分解温度が500℃での σ_s 低下の原因について確認することができた。また、熱分解温度が550℃で得た Fe_3O_4 単相粒子は σ_s が高く、生成相と σ_s には相関が認められる。 FeCl_2 と FeCl_3 の混晶の熱分解では、熱分解温度が450℃でも σ_s が高いことから、 FeCl_2 の熱分解反応や FeCl_2 の熱分解過程の低温熱処理後に酸素導入を行う熱分解反応等と比較すると、 Fe_3O_4 相の生成速度が早くなっていることが予測できる。

以上の結果より、更に低温側についての熱分解反応の違いと生成相を明らかにするために、X線回折を行った。結果をFig. 5に示す。反応(1)の FeCl_2 の熱分解では、 Fe_3O_4 単相を生成するためには、熱分解温度が550℃以上であることがわかる。次に、反応(2)の FeCl_2 と FeCl_3 の混晶の熱分解では、熱分解温度が430

℃以上で Fe_3O_4 単相を生成することがわかる。更に、反応(3)の FeCl_2 の熱分解過程の低温熱処理後に酸素導入を行う熱分解では、熱分解温度が470℃以上で Fe_3O_4 単相を生成することがわかる。低温熱処理後の冷却時に酸素を導入することにより FeCl_2 の表面が酸素の影響を受け、更に高温熱処理した結果、 FeO 相の生成量が減少したために、反応(1)よりも Fe_3O_4 単相化のための熱分解温度が低下したものと考えられる。

Fig.3 Relation between saturation magnetization and thermal decomposition temperature.

Fig.4 Effect of different starting materials, (1) $3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, (2) $\text{FeCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, (3) $6\text{FeCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, on the XRD pattern of the product decomposed at 500°C.

Fig.5 Influence of thermal decomposition temperature on the products decomposed through different three method.

3.3 マグネタイトの生成方法

(1), (2), (3)の異なる熱分解反応で熱分解条件を, ウェッター温度を100°Cとし, 熱分解温度を550°Cとして各 Fe_3O_4 単相粒子を得た。これらの Fe_3O_4 単相粒子について, SEM観察を行った。結果をFig.6に示す。反応(1)の FeCl_2 の熱分解反応で得られた Fe_3O_4 単相粒子は,

粒成長が著しいことがわかる。次に, 反応(2)の FeCl_2 と FeCl_3 の混晶の熱分解反応で得た Fe_3O_4 単相粒子は, 微細粒子であることがわかる。更に, 反応(3)の FeCl_2 の熱分解過程で酸素導入を行った熱分解反応で得た Fe_3O_4 単相粒子は微細である。

以上の結果より, 熱分解法により生成する Fe_3O_4 単相粒子の微細化の要因について, Fig.7に示す反応モデルが考えられた。反応(1)の FeCl_2 の熱分解では, FeCl_2 が水蒸気中で脱塩素し FeO を生成する。 FeO は酸化され粒成長するため, 得られた Fe_3O_4 単相粒子は粗大粒子となったものと考えられる。反応(2)の FeCl_2 と FeCl_3 の混晶の熱分解反応では, 脱塩素後, FeO を生成せずに Fe_3O_4 化するため得られた Fe_3O_4 単相粒子は粒成長が抑制されるものと考えられる。反応(3)の FeCl_2 の熱分解過程で酸素導入を行った場合は, FeCl_2 が熱分解により脱塩素し, FeO は生成するものの, 低温熱処理後の冷却時における酸素導入により, 低温熱処理後の FeCl_2 の表面の一部が, この影響を受けるために, 高温熱処理により得られる FeO の生成量が減少し, 得られた Fe_3O_4 単相粒子は粒成長が抑えられたものと考えられる。

Fig.6 SEM photographs of magnetite powders.

4 結 論

FeCl_2 を主とした熱分解反応による Fe_3O_4 単相粒子を得るための諸条件, および得られた Fe_3O_4 単相粒子の微細化について検討した結果, 以下の結論を得た.

- 1) FeCl_2 の熱分解では, 熱分解温度: $550 \sim 800^\circ\text{C}$ で水蒸気圧が高い条件で Fe_3O_4 単相粒子が得られる.
- 2) FeCl_2 の水蒸気中の熱分解反応は,
 $\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を生成する反応である.
- 3) FeCl_2 の熱分解反応で得られる Fe_3O_4 単相粒子は粒成長が著しい.
- 4) FeCl_2 と FeCl_3 の混晶の熱分解反応では, 微細な Fe_3O_4 単相粒子が得られる.
- 5) FeCl_2 の熱分解過程で酸素導入を行った場合の熱分解反応では, 微細な Fe_3O_4 単相粒子が得られる.
- 6) FeCl_2 の熱分解において, 微細な Fe_3O_4 単相粒子を得るためには, 中間生成物として FeO を経由しない反応であることが重要である.

文 献

- 1) 伊藤俊治, 遠藤一哉, 牧克巳, 上坂彰: 鉄と鋼, 8 (1976) 1035.
- 2) 菅沼恭子, 八木忠翁: 日本化学会誌, (1978) 319.
- 3) M.V. Ionin, V.G. Nikitina: Translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, (1960) 2616.
- 4) D. Van Velzen, H. Langenkamp: World Hydrogen Energy Conf., (1976) 8A-83.

Fig.7 Model of thermal decomposition reaction.