鉄酸化物の種々相

——自然の鉄酸化物と人工の酸化鉄——

井 上 勝 也*

はしがき(鉄酸化物と酸化鉄)

鉄はいうまでもなくわれわれに最も縁の深い金属であるけれども、熱力学的に不安定で常に安定化合物に戻ろうとしている。鉄冶金原料の「酸化鉄」(Fe_2O_3 で代表されるような)に戻るかという必ずしもそうではない。結論的に言うと、地球上の限定された温度範囲、0.1 MPa (1 気圧) の大気および相当量の水の存在という条件下で鉄が変化する場合には、基本的にこれらの諸条件にしばられて、生成物は特殊な「鉄酸化物」(とくに、水素が加わった FeOOH) になるのであって、「酸化鉄」にはならない。このことが意外に理解されていないために、話の混乱が生じる。

鉄系金属がさびてできる腐食生成物も、土の中にあって特有の土壌色のもとになっている物質も、原則として「鉄酸化物」である。また動物はヘモグロビン形成に鉄を必要とするので、鉄分の貯蔵源を持っている。これもまた「鉄酸化物」の一種である。最後の例が典型的であるが、自然界の「鉄酸化物」はほとんど無定形に近いものも少なくないし、同時に何種類かの近縁物質から成る集合系である。

無定形物質も集合物質系も、研究対象としては難物であり、これから開拓を要する重要な分野でもある。無定形の通称「水酸化鉄」をコロイド化学的に研究した時代から数えても半世紀たってい

る。自然生成物が FeOOH などからできていて、それが特有の構造と性質を持つことが知られてきたのは、1950 年代後半くらいからと考えてよい。現今では、いくつかの動機から、かなり盛んに研究される分野になっているが、下記の諸点がポイントである。

- (1) 鉄イオン水溶液の性質、つまり鉄イオンが加水分解して化合物に変ってくる過程。
- (2) 「鉄酸化物」(主として FeOOH) の性質およびその構造転移による「酸化鉄」の生成。
- (3) 生成する「酸化鉄」(主として $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の性質。

鉄水溶液の中で何が起るか

鉄塩水溶液中の鉄イオンは、6 分子の水が配位して 8 面体錯イオンになっている。この水溶液は強酸性で、アルカリを加えたり加熱したりすると、きわめて敏感にイオン間で重合反応が起る。 $\text{Fe}^{2+}(\text{OH}_2)_6$ では過剰のアルカリで、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の純白コロイド状結晶が現れるが、このものはかなりな溶解度を持つと考えられ、したがって構造の一定しない中間生成物が存在する。また、水中の水酸基を中介とする酸化還元反応: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + e$ が起るとする説もある。この説によれば、酸素などで酸化しないでも pH 上昇だけで溶解度の低い $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が析出することになる。

もし酸素があると、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は極端に酸化され易い物質であるため種々の物質に変る。ただし、 Fe^{2+} はいつても多少の Fe^{3+} と混ざっているから、中間生成物は組成が一定しない。green rust と呼

* 千葉大学教授; 理学部

Chemical Aspects on Natural and Synthetic Iron Oxides:
Katsuya Inouye (Faculty of Science, Chiba Univ., Chiba)
Keywords: Ferric oxide hydroxide, iron hydroxide, iron oxides,
hydrated iron ion, polynuclear complexes, structure of FeOOH ,
structural transformation of FeOOH , adsorptive activity of FeOOH ,
magnetic material
1983 年 8 月 15 日受理

ばれるのはこのような物質である。さらに酸化が進むと、 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比が0.5付近でできる green rust I からは $\gamma\text{-FeOOH}$ (レピドクロサイト, 後述) が, 同比が0.67付近では Fe_3O_4 (マグネタイト) ができる。

一方 Fe^{3+} から出発するアルカリ添加反応の生成物は, 平衡論的方法, 磁氣的測定, 見掛け分子量測定などの諸方法でよく調べられている。基本的には, $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2$ 錯イオンがオール結合 ($-\text{OH}-$) かオキソ結合 ($-\text{O}-$) かを作りながら重合する。重合物は, Fe 2 ないし 50 を含む連続的な大きさの多核錯体であるとする考えと, 一定の化合物であるとする説とがある。この中で注目してよいことのひとつは, 2 量体 ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$) が安定形であるとする Mulay, Selwood⁽¹⁾ の磁氣的測定に基づく結果である。2 量体安定説に意味がある理由は, FeOOH 類の結晶はすべて 2 量体の集りになっているからである。また Spiro ら⁽²⁾ によると, ポリマーは連続的な大きさのものではなく, 超遠心法で測った分子量が 1.4×10^5 の一定重合度の物質で, 電子顕微鏡では直径 7 nm の球が見られる。

FeOOH には, α -, β - および γ - の 3 結晶形のものが自然生成物として存在する。図 1 は, その結晶構造を模式的に示したものである。2 量体がそれぞれ様式の違う集積をした物であることが理解できる。 $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ とでは, 結晶中に多数の水素結合があって, 結晶粒子は特有の方向に成長し, 鱗片状や針状になっている。不思議なことは, どの結晶形になるかが, 水溶液中に存在する陰イオンに少なからず影響される点である。 SO_4^{2-} 存在下では $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ が, Cl^- 存在下では $\beta\text{-FeOOH}$ がもっともでき易い。

自然に起る鉄イオンの変化には, 鉄のさび反応が含まれる。本誌の読者に腐食反応機構を説明する必要はないので, 溶液反応に関する一, 二の点だけに触れる。金属表面で起るさび反応を, 電解質水溶液の電極反応として理解できると考えたのは, はぼ 30 年前からで, それほど古いことではない。前述の溶液内反応の見方と電気化学的見方とを結び付けることは, きわめて重要な問題であるが, なかなか進まない。

電気化学的アノード反応: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ および

図 1 FeOOH の結晶構造。

(a) $\alpha\text{-FeOOH}$ (ゲーサイト)

(b) $\beta\text{-FeOOH}$ (アカガネアイト)

(c) $\gamma\text{-FeOOH}$ (レピドクロサイト)

○ 酸素, ○ 水素, ● 鉄, ● 塩素, ---- 水素結合

カソード反応たとえは: $\text{H}_2\text{O} + (1/2)\text{O}_2 + 2e \rightarrow 2(\text{OH}^-)$ とは, 金属そのものが電子を伝達し, 溶液中を拡散する酸素に局部濃度差がある限り, 同じ金属表面で隣接して起る。両領域の境界では, $\text{Fe}^{2+} + 2(\text{OH}^-) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ による水酸化第一鉄が生成し, これが直ちに酸化されていく。どういう物質が優先的に生成するかは, 陰イオン, pH, 温度, 酸化速度などで左右されるが, 通常自然にできる鉄さびは, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 および無定形酸化物の集りである。集合割合は環境条件で変る。われわれの生活環境では, SO_2 ガスの発生は避けがたく, これが酸化されて SO_4^{2-} イオンになるので, 前述のように $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ とが優

先の成分になっている。海中または海岸に近い所でできる鉄さびには、海塩に支配されて Cl^- 環境でできる $\beta\text{-FeOOH}$ が相当量含まれる。

このように、溶液中の鉄イオンは条件によって異なる径路によってさまざまな物質に姿を変える。Mackay が古くこの構造転移をまとめた結果⁽³⁾を改変したものを図2に示す。ひとつ注目しておきたいことは、典型的酸化鉄である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (べんがら) が、加熱処理をして始めて生成する点で、低くみても 343 K (70°C) を越えていないと自然条件で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はできにくい。

図2 鉄イオンから出発する「鉄酸化物」と「酸化鉄」の生成径路。

オキシ水酸化鉄(含水酸化鉄)の性質

図2は相当簡略化された説明図ではあるが、鉄イオンから生成する諸物質の中心的位置を占めるのは FeOOH であることを示すものである。すでに図1に結晶構造を示したのでもう一度見直していただくと、いずれの結晶形のものでも、 Fe^{3+} イオンが O^{2-} と OH^- に囲まれている。各イオンの量の比は、構造的に完全ならば $\text{Fe}(\text{O})(\text{OH})$ に一致する。したがって、ferric oxide hydroxide が正式の呼び名である。日本語では、オキシ水酸化鉄、含水酸化鉄などと呼んでいる。含水酸化鉄というと、遊離の水分子を含むように受取られるおそれがあるが、加熱すると、

のように、水を放出して酸化鉄に変ることを意味している。

空气中で合成 FeOOH を加熱すると、ほぼ 553 ~ 573 K (280 ~ 300°C) の範囲で上記の脱水が起る。

もとの FeOOH の構造の差が、加熱による構造転移にも違いを生ずる。図3は、 α -, β - および γ - FeOOH の DTA (示差熱) 曲線を示している。473 K (200°C) 以下の温度における吸熱変化は、物理的に表面に吸着している水の脱離を示し、これが終ると酸化物への転移が始まる。X線回折で調べると、 α - および β - FeOOH では、急に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のパターンに変る。ただし $\beta\text{-FeOOH}$ では同時に結晶内に包蔵されていた塩素が放出されて、塩素量が激減する。この脱水反応の終る温度に、かなり鋭い発熱ピークが出現することが多いが、おそらく $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の急激な結晶化が起ることに関係がある。さらに 673 K (400°C) 付近で小さな吸着ピークが見られるのは、結晶内で Fe^{3+} と結合していた Cl^- が FeCl_3 として昇華することに対応する。 $\gamma\text{-FeOOH}$ ではもう少し複雑で、573 K (300°C) 付近の構造転移でできるものは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (マグヘマイト、強磁性) である。 $\gamma\text{-FeOOH}$ からスピネル構造の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になるのが容易であるためと考えられる。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は約 723 K (450°C) で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に再度の構造転移を行う。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の重要性についてはまた次節で述べる。

図3 FeOOH 類の示差熱曲線。

いま述べた各化合物間の転移については、熱分析、X線回折、電子回折、メスバウアー分光、赤外分光などによる多くの研究があるにもかかわらず、転移温度、変化にともなう熱の出入り、転移前後の化学的变化の内容などの諸点について一致しないことが少なくない。構造転移が、物質生成条件(たとえば、 FeOOH が作られた時の pH、温度など)、結晶化度または欠陥の状態、粒子の大

きさや形などさまざまな因子に左右されるためである⁽⁴⁾。

含水酸化鉄の性質のうち、**表面のもつ活性**について述べておきたいと思う。図1の構造が暗示しているように、FeOOH 類は a-c 面または b-c 面が広く発達し、粒子はきわめて薄いタンザク状、針状または長いポート状となる。広く発達した特定の結晶面が全表面の90%以上を占めるのが普通である。表面の活性を調べたり利用したりする対象としては、このことは非常に有利である。なぜなら、結晶のある面が表面の性質を支配していれば、その特定の面の結晶学的構造を基礎にして実験結果を整理し、表面がもつ活性部位(サイト)を決められるからである。

FeOOH 類がもついちじるしい表面活性のひとつは、SO₂ 分子を大量に吸着することにある⁽⁵⁾。吸着活性を、単位表面積当り吸着量として比較すると、工業的吸着材である活性炭と同程度である。ただし、吸着量は吸着温度、共存するほかの気体(とくに H₂O)などで左右される。FeOOH の直流導電率は $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ($10^{-8} \sim 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) の範囲にあり、n 型半導体性を示す。SO₂ が吸着すると、1~2 s 間に $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ($10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 程度まで低下するから、電子移動をとまなう化学吸着が起ると考えてよい⁽⁶⁾。吸着後に 10^{-3} Pa (10^{-5} Torr), 86.4 ks (24 h) 脱気して残留するものを化学吸着量とすると、全体の吸着量の50~70%が化学吸着であり、水で洗うと硫酸として正確に全部が取り去られる。SO₂ の吸着サイトは表面の O²⁻ である。

FeOOH 表面には多数の OH⁻ が露出しているので、水分子もまたよく吸着される。各 FeOOH の表面構造によって、水吸着量と吸着サイトはかなりよく説明できる。水吸着による誘電率の変化にも各 FeOOH によって差があり、その結果は水分子吸着と表面構造との関係を裏付ける⁽⁷⁾。さらに、NO 分子も FeOOH 表面に吸着し、選択的吸着剤としての可能性があるが今は述べない。念のために一言すると、材料として FeOOH を使う時には、目的に合ったものを合成するのである。

FeOOH 類が SO₂ と H₂O とに大きな吸着活性を持つことを述べた理由は、鉄さびの主要成分は FeOOH 類であり、一般に SO₂ および H₂O こそさ

び促進要素であるからにはかならない。金属表面がいつも多少ともさび層でおおわれていることを想起すべきなのである。したがって、鉄さびそのものを化学処理して活性を減少させる方向が、実際の防食法としてこれからの一課題になるかも知れない。

人工的酸化鉄の諸問題

人工的酸化鉄の代表は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とであり、工場生産されたものが大量に使われている。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、古くから顔料として利用されて来たが、高級品(純度が高く、高温における反応活性が高いなど)はフェライト原料として尊重される。

一方、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対しては、録音用、VTR 用、コンピューター記録用などの**磁気記録テープ材料**として、各方面から時に過剰と思われるほどの注目をあびている。化学会社だけでなく、製鉄会社においてもこの方面への関心が高い理由は、原料になる鉄塩が酸洗液として多量に得られるためである。とくにビデオ用テープは、特殊な微細 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子をプラスチックベース上に均一に分散塗付したもので、高密度記録、S/N 比の向上および良画質を目標として激しい競争の最中である。その状況は主として特許からうかがい知るほかないものの、進歩の方向としては微粒子化(長さ方向の大きさ 100 nm 以下、比表面積 $50 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) 以上、高い軸比(10~20)、高保磁力値(39.8~55.7 kA/m (500~700 Oe))および良好な分散性・配向性にある。これらを同時に満足するには、製品化各段階に注意深い工夫が必要とされる。

工業的に確立されている工程を述べれば、(1) まず Fe³⁺ または Fe²⁺ の塩溶液(硫酸塩主流から次第に塩化物使用に向っている)から $\alpha\text{-FeOOH}$ 結晶を作る。この段階で微粒子性が確保されなければならない。枝分れや粒子の大きさの不均一性を極小にする。(2) $\alpha\text{-FeOOH}$ を加熱脱水して(前述) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にする。(3) 還元して Fe₃O₄ に変える。ここで強磁性になるが、(4) さらに比較的低温で酸化して磁性のすぐれた $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にする。

$\alpha\text{-FeOOH}$ の針状粒子を保ったまま強磁性を持

たせる必要がある。テープ上に塗付する時に外部磁場をかけて針状結晶をテープ上で配向させる。高い保磁力とあいまって、これが磁気記録の保存性に大きく影響する。主として(2)の脱水過程で、結晶内に空孔を生じて保磁力が低くなり、また焼結して分散性を悪くするおそれがある。これらの障害は、(1)で Si, Cr などを含有させておくなどの工夫で少なくなるという。ここに述べた標準的工程に関しては、京大高田利夫研究室の長年にわたる研究が貴重な基礎になっている⁽⁸⁾。また酸化鉄の磁性に関しては、岡本の解説が参考になる⁽⁹⁾。

γ -FeOOH を加熱脱水して直接 γ -Fe₂O₃ に変えることも可能性があるはずで、 α -Fe₂O₃ の混在を最低におさえる条件の確立が課題である。加熱処理だけでなく、おそらく γ -FeOOH 生成条件から再検討する必要がある⁽¹⁰⁾。

針状結晶の内容を金属鉄まで還元したものを磁性材料としたメタルテープと呼ぶものがすでに市

販されている。これが相当の将来性を持つといわれるが、表面酸化を防ぐ処理を加える必要が起る。微粒子を表面処理して性能を向上させる工夫は、 γ -Fe₂O₃ の場合の Co 処理などを含めて、興味のある研究問題になると予想される⁽¹⁰⁾。

文 献

- (1) L.N.Mulay and P.W.Selwood : J.Am. Chem. Soc., **77** (1955), 2693.
- (2) T.G.Spiro, S.E.Allerton, J.Renner, A.Terzis, R.Bils and P.Saltman : J.Am.Chem. Soc., **88** (1966), 2721.
- (3) A.L.Mackay : *Reactivity of Solids*, Ed. by J.H. De Boer, Elsevier Publ. Co., (1961), 571.
- (4) N.C.Datta : J.Sci.Ind. Research, **40** (1981), 571.
- (5) 井上勝也, 石川達雄 : 表面, **16** (1978), 129.
- (6) 石川達雄, 金子克美, 井上勝也 : 日本化学会誌, (1975), 1635.
- (7) K.Kaneko, M.Serizawa, T.Ishikawa and K. Inouye : Bull. Chem. Soc. Japan, **48** (1975), 1764.
- (8) 例えば, Proc. 3rd Internat. Conf. Ferrites, 学会事務センター, (1981) の諸記事.
- (9) 岡本祥一 : セラミックス, **16** (1981), 50.
- (10) 井上勝也 : 化学, **37** (1982), 856.

掲 示 板

ファインセラミックスに関する講演会
窯業協会東北北海道支部・同基礎科学
部会東北地区 共催

日時：昭和58年12月9日(金), 10日(土)

場所：東北大学金属材料研究所講堂

問合先：仙台市片平2-1-1 東北大金研

窯業協会東北北海道支部長 平井敏雄

(電話 0222-27-6200 内線 3146)

金属学会誌のバックナンバーを希望される方へ

会員のお一人から、金属学会誌の14巻(1950年)～44巻(1980年)を希望される方には、差し上げたいとのご連絡をいただきました。

会員の方で、ご希望がありましたら、日本金属学会事務局(0222-23-3685)までお申し出下さい。