

水溶液中でのゲータイト粒子の合成 に関する研究

平成20年2月

黒川 晴己

目次

第1章 緒言	6
1-1 本研究の背景	6
1-1-1 鉄と人類の関わり	6
1-1-2 酸化鉄の同形多質	6
1-1-3 酸化鉄の一般的合成法	6
1-2 酸化鉄合成に関する従来の研究	7
1-2-1 酸化反応による酸化鉄の合成	7
1-2-2 FeOOH結晶の多形	7
1-2-3 合成条件と生成相	8
1-2-4 形状制御と物性	8
1-3 最近の研究	9
1-4 本研究の目的	9
1-5 本論文の構成	10
第2章 実験方法	15
2-1 試料の調製	15
2-2 モルフォロジー特性評価	15
第3章 系統的に変化させた生成条件下での針状ゲータイト粒子の幾何学的性質 .17	
3-1 本実験の目的	17
3-2 実験	17
3-2-1 試料の調製	17
3-2-2 特性測定	18
3-3 モルフォロジー特性及び粉体特性	19
3-3 モルフォロジー特性及び粉体特性	20
3-3-1 ゲータイトの幾何学特性	20
3-3-2 ゲータイトの結晶構造	22
3-4 考察	24
3-5 まとめ	25
第4章 ゲータイトの結晶学的モルフォロジー制御	26
4-1 本実験の目的	26
4-2 実験方法	27
4-3 実験結果	27
4-3-1 結晶成長過程でのX線粒径比変化の追跡	27
4-3-2 X線粒径比に与える酸化速度の影響	27
4-3-3 X線粒径比に与える気泡分散効率および酸化温度の影響	28

4-4	考察.....	28
4-4-1	X線粒径比に影響を与える要因.....	28
4-4-2	ゲータイトの結晶構造と結晶成長.....	29
4-4-3	(110)面の成長速度に与える酸化条件の影響.....	30
4-4-4	X線粒径比に与える過剰アルカリ濃度の影響.....	31
4-5	まとめ.....	31
第5章 高軸比をもつ針状ゲータイト粒子プリカーサーであるグリーンラスト(II)の自己安定化.....		33
5-1	実験の目的.....	33
5-2	実験方法.....	33
5-2-1	試料の調製・反応過程追跡および生成物特性.....	33
5-2-2	反応過程追跡および生成物特性.....	34
5-3	実験結果.....	35
5-3-1	モルフォロジー変化.....	36
5-3-2	pH及びFe ²⁺ 濃度の時間依存性.....	39
5-3-3	グリーンラスト(II)の寿命.....	41
5-4-1	酸化に対するグリーンラスト(II)の自己安定化.....	42
5-4-2	RFに対するグリーンラスト(II)組成変化.....	43
5-4-3	中和条件と第2プラトーpH、グリーンラスト(II)寿命との関係.....	44
5-4-4	グリーンラスト(II)寿命とゲータイト粒子の形状特性の関係.....	44
5-5	まとめ.....	45
第6章 エイジング中の窒素ガス導入とエア酸化による針状ゲータイト粒子の成長および形態制御.....		46
6-1	実験の目的.....	46
6-2	実験方法.....	47
6-2-1	ゲータイト試料調製および特性測定.....	47
6-3	実験結果.....	48
6-3-1	窒素バブリングと空気酸化によるスラリーの化学的性質の変化.....	52
6-3-2	熟成による形態変化.....	52
6-4	検討および考察.....	52
6-5	まとめ.....	55
第7章 気泡分散方式と機能性酸化鉄粒子のモルフォロジーの関係について.....		56
7-1	検討の目的.....	56
7-2	実験方法.....	57
7-3	実験結果.....	57
7-3	実験結果.....	58

7-3-1	生成物の性状	58
7-3-2	各反応塔の特徴	58
7-4	考察	59
7-5	まとめ	60
第8章	オキシアルキルアミンを共存させた水酸化第1鉄の湿式酸化法による板状ゲータイト粒子の合成	65
8-1	実験の目的	65
8-2	実験方法	65
3-2-1	試料の調製	65
8-2-2	試料の測定	66
8-2-3	試料の滴定	66
8-3	実験結果	67
8-3-1	板状ゲータイトの合成	67
8-3-2	硫酸第1鉄の滴定	70
8-4	考察	71
8-4-1	ゲータイト形状と結晶子サイズ	71
8-4-2	板状ゲータイトの表面特性	72
8-4-3	オキシアルキルアミンのゲータイト表面に対する吸着性	73
8-5	結論	74
第9章	原料種を変えた場合のベンチスケールで合成したゲータイト粒子の結晶子サイズとモルフォロジーの関係	75
9-1	実験の目的	75
9-2	実験方法	75
9-3	実験結果	75
9-4	考察	79
9-5	まとめ	81
第10章	原料ゲータイト合成条件による針状 γ -Fe ₂ O ₃ 粒子の形状・磁気特性の制御	82
10-1	実験の目的	82
10-2	実験方法	83
10-2-1	ゲータイト試料の調製	83
10-2-2	γ -Fe ₂ O ₃ 試料の調製	83
10-2-3	ゲータイト粒子特性	84
10-2-4	γ -Fe ₂ O ₃ 粒子特性	84
10-3	実験結果	85
10-3-1	ゲータイト粒子のモルフォロジー特性	85

10-3-2	γ -Fe ₂ O ₃ 粒子の磁気特性	87
10-3-2	γ -Fe ₂ O ₃ 粒子の磁気特性	88
10-3-3	γ -Fe ₂ O ₃ 粒子を含有する配向シート片の磁気特性	89
10-4	考察.....	91
10-4-1	ゲータイト粒子のアスペクト比.....	91
10-4-2	ゲータイト粒子のアスペクト比分布の変化	92
10-4-3	γ -Fe ₂ O ₃ 粒子の磁気特性およびモルフォロジー特性	93
10-5	まとめ.....	94
第11章	結言	95
	謝辞.....	99
	参考文献	100

第1章 緒言

1-1 本研究の背景

1-1-1 鉄と人類の関わり

鉄はクラーク数第4位の地球上最も豊富に存在する金属元素の1つである。同時に鉄には多彩な機能があり、人間は古来よりその機能に着目し、鉄化合物を様々な形で利用してきた。古くはラスコー洞窟の壁画の着色も酸化鉄(ヘマタイト)によるといわれている¹。日本でも着色顔料ベンガラとして使用されていた²。さらに鉄はスピン状態によりフェロ磁性、フェリ磁性、寄生強磁性を示し、磁気を利用したデバイスおよびメディアへの応用は大きな市場を形成している³。また鉄は酸化触媒作用を持つことから⁴、従来までは塩化ビニル樹脂の老化触媒など不純物としての負の作用が言及されることが多かったが、最近では逆に、この酸化触媒作用を利用してゴミ焼却時のダイオキシン類発生の抑制に利用されている⁵。

1-1-2 酸化鉄の同形多質

酸化された状態で鉄は、マグネタイト(Fe_3O_4)、ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)といった酸化鉄、ゲータイト($\alpha\text{-FeOOH}$)、アカゲナイト($\beta\text{-FeOOH}$)、レピッドクロサイト($\gamma\text{-FeOOH}$)といった含水酸化鉄の同質多形(polymorph)で天然に存在する⁶。人工的に、また特異な環境の下ではウスタイト(FeO)や含水酸化鉄の同質多形の $\delta\text{-FeOOH}$ 、またマグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成される⁷。このように天然または人工を問わず常温・常圧下で鉄は2価～3価の混合状態で存在する。 $\beta\text{-FeOOH}$ は2価～3価の鉄の間での酸化還元反応を利用して2次電池用正極活物質として期待されているが、構造の不安定さからくるサイクル特性の早期劣化に対しての有効な対応策ができていない⁸。またより過酷な条件で酸化を進めていくと、6価の鉄が存在することも報告されている。6価の鉄が低温で合成されることは知られている⁹が、触媒活性等の機能調査は十分に行われておらず、工業的にも合成されていない。

1-1-3 酸化鉄の一般的合成法

天然に算出される酸化鉄は現在では殆ど全て人工的に合成される。マグネタイト、ヘマタイト、ゲータイト、アカゲナイト、レピッドクロサイト、 $\delta\text{-FeOOH}$ は条件を選ぶことで常温・常圧下の湿式反応で合成される¹⁰。3価の鉄化合物を合成する手法としては2

価の鉄イオンを酸化して合成する方法¹¹と3価の鉄塩を加水分解して合成する方法が一般的である¹²。加水分解による反応はFlynnなどによりまとめられており、加水分解によりゲータイト粒子の生成過程が鉄八面体のポリメリゼーションによることが示されている¹³。

Fe^{2+} - Fe^{3+} を共に含有するマグネタイト粒子は2価の鉄塩と3価の鉄塩をアルカリにより共沈させて生成する方法がある¹⁴。この方法によると粒径 10nm程度の微細粒子が生成することから特に磁性流体用の磁性体合成に使用されることが多い。

1-2 酸化鉄合成に関する従来の研究

1-2-1 酸化反応による酸化鉄の合成

高田・木山は3価の鉄を出発原料とした系や塩化鉄・硝酸鉄を出発原料とした系まで特に生成物相の観点から総合的に網羅している。同氏らは、3価の鉄化合物を合成する手法で工業的により重要なのは、2価の鉄塩を中和し、エアレーションにより酸化して合成する方法であることを明らかにしている¹⁵。酸化剤により酸化する方法もあり、急速酸化されるため δ - FeOOH はこの方法によらなければ合成できない¹⁶。しかし一般に酸化剤による酸化はエアレーションより高価であり、大量生産に不向きである。エアレーションによる酸化法によればマグネタイトの合成も簡単である。この方法で重要なファクターのうち、酸化温度とアルカリによる中和率と生成物の種類については木山が硫酸第1鉄-水酸化ナトリウムの系で生成物マップを作成している¹⁷。

1-2-2 FeOOH 結晶の多形

どのような化合物が湿式反応の合成条件によって生成するかは極めて重要であり、化合物によって発現する機能が異なるため、応用分野も異なってくる。例えば β - FeOOH はトンネル構造の結晶であるためにLiイオンの挿入離脱が可能でLiイオン2次電池用正極活物質として使用可能であるが、その他の同質多形の含水酸化鉄はトンネル構造を取っていないために電気化学的には不活性である¹⁸。

ゲータイト(α - FeOOH)とレピッドクロサイト(γ - FeOOH)はともにトポタキシー反応を利用して磁気記録材料用磁性粉 γ - Fe_2O_3 用の原料として使用されるが、ゲータイトから脱水反応によりヘマタイト(α - Fe_2O_3)を経由して還元・酸化反応により調製した γ - Fe_2O_3 の方が、レピッドクロサイトから脱水反応により調製した γ - Fe_2O_3 より優れた磁

気特性を示すことが知られている¹⁹。これは原料含水酸化鉄の結晶の緻密さに起因しているものと考えられる。磁気記録材料用磁性粉 α -Fe用の原料としては、工業的にはゲータイトが使用されている²⁰。本研究でゲータイト粒子を対象としたのは、工業的に最も広汎に使用されており、産業上の利用価値が最も高いと考えられたからである。

1-2-3 合成条件と生成相

生成相を決める合成条件で重要なファクターはアニオン、温度、中和に使用するアルカリの2価鉄イオンに対する比率(当量比)である。アニオンの影響については酸化反応の前駆体(錯イオン)が影響しているものと考えられる²¹。

木山が作成した硫酸第1鉄-水酸化ナトリウム系の生成物マップは温度と当量比から成っている¹⁸。アニオンとして水酸化物以外、例えば炭酸根のように鉄と化合して沈殿を生じる化合物の研究は水酸化物と比較すると極めて希である。蓼酸鉄の熱分解による酸化鉄の研究例が散見されるが²²、とりわけ炭酸鉄関係の研究例は、特許は豊富に存在するものの²³、体系的な研究には至っていない²⁴。

1-2-4 形状制御と物性

粉体が使用される各アプリケーションに最適な生成相が決まったところで、それと同等以上に重要になる粉体としての基本特性がサイズも含めた形状制御である。なぜなら形状特性はそのアプリケーションにおける媒体や素子などの特性に極めて大きな影響を与えるためである。

触媒や電池正極材のように酸化鉄の活性を利用するものであれば、比表面積が大きく、サイズが小さいものの方が、能力は高い。他方、サイズが小さい酸化鉄では、活性が高すぎて寿命が短いなどの欠点も出てくるために、自ずと好ましいサイズと形状が決まってくる。分散性や充填性を考えると球形に近い形が好ましいと考えられるが²⁵、磁気記録用材料のように粒子1つ1つを磁石として働かせるような場合には、形状磁気異方性を利用するので、針状比は大きい方が好ましい。また磁気記録密度を向上させたいというトレンドにおいては、サイズを減少させることが重要となり²⁶、小さく針状比が高いという一般的には相反するような特性が要求される²⁷。もちろんこの場合、双晶やデンドライト結晶といった、磁氣的にも分散の上でも好ましくない形状は避けられな

ければならない²⁸。このように形状制御は酸化鉄が工業社会に受け入れられるかどうかを決定づける極めて大きなファクターである。

形状制御の重要性は過去から熟知されていたので、著者は酸化鉄の形状をいかに制御するかについて腐心していた²⁹。最もポピュラーであり、工業的によく実践されていた方法は酸化速度の調整によるサイズの調整である³⁰。ゲータイト粒子は酸素の溶解律速であることが知られており、そのため反応速度は1次反応であるとされていたので³¹、酸素の溶解速度を変えることで反応速度が変わり、粒子サイズが変えられることはよく知られていた³²。しかしこの方法だけでは、粒子サイズ低減とともに針状比が小さくなり、市場が要求する微細かつ高軸比の粒子が得難いことが大きな課題であった³³。

1-3 最近の研究

磁気記録から光記録(光磁気規則)への市場のシフトに伴い、酸化鉄の最大需要である記録分野での需要が減り、酸化鉄の研究に対する活気はやや衰えたかに思われた。しかしトナー用の磁性粉や触媒、データ用記録の分野などにまだまだ酸化鉄の需要は大きいといえる

磁気記録の分野でも、Nuñezらがアルカリとして炭酸ナトリウムを使用した系で検討を行っている³⁴。最近の研究で多い手法はIRスペクトル分析であり、G. Lefèvreは酸化鉄のみならず、各種酸化物や水酸化物への無機イオンの吸着を詳細に調べている³⁵。T. Hiemstraらはゲータイト表面上の炭酸根の吸着状態をIRスペクトル分析で検討している³⁶。森賀らはIRスペクトル分析とXRDでメタン酸化のゲータイトの構造変化を解析したが³⁷、 FeSO_4 と NaOH から生成した酸化鉄の構造と触媒特性の検討も行っている³⁸。Sudakarらは各種カチオンで置換したゲータイトのモルフォロジー特性をXPS, TEM, IRで検討し、ゲータイトから生成したマグヘマイトの磁気特性も検討している^{39,40}。Glasauerらは SiO_2 存在下での酸性系およびアルカリ系で合成したゲータイト特性を調査している⁴¹。比較的最近のゲータイトとゲータイト-ヘマタイト混合物の合成と評価の検討事例はM. Kosmulskiらによりまとめられている⁴²。

1-4 本研究の目的

鉄・鉄酸化物に様々な機能を効率よく持たせるためには、化合物としての生成相、粒度(および分布)、形状、表面性状、凝集状態を精密に制御しなければならない。そ

の顕著な例が磁気記録の分野である。IT革命による情報量の飛躍的増大により、記録密度の向上が強く求められている。記録密度の向上により記録主体である磁性粉末の微細化、高磁化・高保磁力化、均細化した。磁性粉末は磁性酸化鉄から金属鉄へさらには合金へと変わり、粒子サイズは極限近くまで微細化しながらも、粒度分布は極めてシャープなものが求められるようになった。磁性合金粒子は耐熱性・トポタキシ一性などから、今でも湿式合成によるゲータイト粒子がプリカーサーとして用いられている。上記の条件を満たすような超微粒子形状異方性合金粒子にとっては、粒度分布や粒子形状の制御が極めて重要であり、合金粒子の特性はゲータイト粒子の形状特性に依存するため、湿式合成プロセスの精密制御は市場への用途開発上、必要不可欠な技術である。

上述のように、酸化鉄の工業的重要性はまだ大きく、今でも活発に研究がなされている。しかし残念なことに1990年半ば以降、体系的な研究がされておらず、今後の研究開発を行っていく上で研究者の負担を高めかねないという憂慮される状況ではある。

本研究では以上の背景を踏まえ、湿式酸化反応によるゲータイト合成の反応機構を解明することにより、高機能性のゲータイト粒子を効率よく合成するには、どのような方法が相応しいかを明らかにすることを目的とする。

具体的には、最終的なアプリケーション特性を左右する、磁気特性やゲータイトのモルフォロジー特性をX線回折による結晶学的な観点や電子顕微鏡観察による長軸と短軸と言った幾何学的性質の観点で測定し、それらに対する反応条件、例えば中和に使用するアルカリの種類や当量比やアルカリ組成の影響を明確化し、ゲータイトのモルフォロジー特性(結晶学的・直接観察による形状的)の反応条件変更による制御方法を確立する。最終的には、所望の粒子を得るための、工業的に高効率の方法を示唆することを目的とする。

1-5 本論文の構成

本論文は10章より構成されており、各章の概要を述べる。第1章は本研究の背景・意義・目的について述べる。

第2章は第3章から第10章に共通する試料の調製方法と基本的な粉体評価方法を

纏めて記載する。

第3章「系統的に変化させた生成条件下での針状ゲータイト粒子の幾何学的性質」では、アルカリ溶媒下での針状ゲータイト粒子の生成条件とモルフォロジー特性の関係について述べる。

異方性粒子の形状を記述するには長さ、幅、厚みの3つのファクターが必要である。長さ、幅は電子顕微鏡測定で観察され得るが、厚みは不可測である。その一方、 $\langle 100 \rangle$ 方向、 $\langle 110 \rangle$ 方向のX線粒径は測定可能である。本研究では、電子顕微鏡観察とX線回折を組み合わせ、ゲータイト粒子の厚みの見積もりの可能性を調査し、系統的に変化させた合成条件に対する針状ゲータイト粒子の三次元的形状(モルフォロジー特性)の変化の調査である。

第4章「ゲータイトの結晶学的モルフォロジー制御」では、結晶学的モルフォロジー特性という解析手法を用いて生成条件と形状特性の関係を論じる。

著者は第2章において、X線粒径比に与える過剰アルカリ濃度の影響をゲータイト粒子の比表面積と関係づけて評価したが、特に強アルカリ性水溶液中でのゲータイト粒子生成において、結晶制御方法に関する具体的な報告例はほとんどない。また結晶成長過程でのX線粒径の変化に対する研究例もゲータイト結晶に関しては非常に少ない。

本報告では、X線粒径比の変化を引き起こす要因を明らかにするために、当量以上のアルカリで過剰中和された強アルカリ水溶液中でのゲータイト粒子の生成において、 D_{010}/D_{110} のX線粒径比の変化を引き起こす要因について系統的に実験条件を変化させることによって検討した。

第5章「高軸比をもつ針状ゲータイト粒子プリカーサーであるグリーンラスト(II)の自己安定化」では、弱アルカリ性下での粒子生成をpH変化に着目して述べる。

中和率が100%以下の弱酸性側で SO_4^{2-} の共存下では中和生成物の水酸化鉄と最終生成物のゲータイトとの間にグリーンラスト(II)が生成する。グリーンラスト(II)の組成の詳細な検討例はあるものの、グリーンラスト(II)の生成条件と生成ゲータイトのモルフォロジー特性との関係を明らかにした例はほとんどない。本研究の目的は生成条件のうち特にアルカリによる中和条件に関して、グリーンラストがどのような挙動を示すという

ことをpH変化に着目して解析し、生成ゲータイトの粒径・形状がどのように変化するかを明らかにすることである。

第6章「原料ゲータイト合成条件による針状 γ - Fe_2O_3 粒子の形状・磁気特性の制御」では、前章と同様、弱アルカリ性下での粒子生成が針状 γ - Fe_2O_3 粒子の形状・磁気特性にどのような影響を与えたかについて述べる。

中和率 100%以下のアルカリでの2価鉄塩の中和物を通気酸化して得られたゲータイト粒子(シード粒子と呼ぶ)は、反応終了後のスラリーpHを4~6とし、残存する Fe^{2+} のほとんどすべてを消費してシードのゲータイト粒子を成長させる、2段階反応が広く行われている。ゲータイト粒子のモルフォロジー特性に対しては、初期 Fe^{2+} 濃度、アルカリ中和率だけではなく、成長反応の条件も重要である。成長反応にも幾つかの方法があり、それらについては工業的に検討・実施されているが、詳細な報告例は少ない。

本研究の目的はゲータイト粒子のモルフォロジー特性に与える初期 Fe^{2+} 濃度、アルカリ中和率、成長反応比率のそれぞれの影響をゲータイト粒子の観察によって検討するだけではなく、ゲータイト粒子から一定条件で生成させた磁性酸化鉄の磁気特性を評価することによってもゲータイト粒子のモルフォロジー特性に与える各ファクターの影響を明らかにすることにある。

第7章「オキシアルキルアミンを共存させた水酸化第1鉄の湿式酸化法による板状ゲータイト粒子の合成」では、アルカリ溶媒として水酸化ナトリウムではなくオキシアルキルアミンを使用し、このアルカリ下でゲータイト粒子は針状を呈することなく板状を呈する理由について考察する。

ゲータイト粒子は通常 $\langle 001 \rangle$ 方向へ伸びた針状となるが、針状以外にも紡錘状、粒状、星形状などが知られている。これらの形状は多様ではあるが、針状粒子が何らかの要因によって $\langle 001 \rangle$ 方向への結晶成長が阻害され、アスペクト比(長軸径/短軸径)の小さくなった短針状ゲータイト粒子として帰属できる。このようなゲータイト粒子の多様な形状の中で、結晶成長の観点から興味深いのが板状粒子であり、結晶成長の一軸異方性が消失することにより生成する。板状ゲータイトは第2鉄塩を原料として、30~80 当量の過剰のアルコールアミンで中和して、加水分解によって合成する方法が知られている。しかし、詳細な反応機構の説明はない。また2価の鉄を出発原料とした

湿式酸化による板状ゲータイトの生成については未だ十分に知られていない。

本研究の目的は、オキシアルキルアミンを共存させた水酸化第1鉄の湿式酸化による板状ゲータイトの生成機構を形状特性と結晶性の関係に着目して解明することにある。

第8章「原料種を変えた場合のベンチスケールで合成したゲータイト粒子の結晶子サイズとモルフォロジーの関係」では、アルカリ溶媒として水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウム、また水酸化ナトリウムを使用しながらも弱アルカリ性にした場合のゲータイト粒子の結晶子サイズとモルフォロジーの関係について述べる。

ゲータイトの生成条件のうち、鉄原料として何を用いるかによって、中間的な生成物相が $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、グリーンラスト(II)、 $\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$ と異なり、生成ゲータイトの形状、不純物組成が大きく変わってくる。異なる鉄原料に対して、形状特性と結晶性の関係も異なるが、その比較を行った例はほとんどない。本研究の目的は、ゲータイトの生成条件のうち鉄原料に着目し、ゲータイトの粒径・形状と鉄原料の依存関係を明らかにし、微細なゲータイト粒子を工業的に生産する方法を明確にすることである。

第9章「結晶成長制御による超微粒子ゲータイトの合成」では、アルカリ溶媒として炭酸ナトリウムを用いた系での微細化効果について述べる。

ゲータイトの形状を制御して微細で、できるだけ大きな軸比を持ち、双晶のない粒子を合成することが磁気記録密度の向上に必要である。第1鉄塩を水酸化アルカリで中和し、水酸化第1鉄を合成し、酸化して得る従来からの方法では、高アルカリ性であるが故に水酸化第1鉄の成長反応が起こり、その結果双晶粒子が生成してしまう、と同時に、ゲータイト粒子を微細化するためには低温で希薄な溶液が必要とされ、工業的には不利である。

一方、アルカリ原料を炭酸塩とし、炭酸鉄－水酸化鉄を原料とすると、比較的高温・高濃度で微粒子ゲータイトが生成し得るため、工業的に有利であることは知られている。研究者の最近の研究でもアルカリ原料由来の鉄前駆体の違いがゲータイト粒子の性状に与える影響を相関分析により検討し、炭酸鉄－水酸化鉄原料系が微粒子化に有利な可能性を示唆している。炭酸鉄－水酸化鉄原料系が水酸化アルカリベースの水酸化鉄系やグリーンラスト(II)系に比較して双晶が発生しにくいという事実も知られて

いる。

本研究では特にゲータイト粒子を微粒子化した場合の短軸長の制御に着目した。炭酸鉄－水酸化鉄原料系では紡錘状の粒子が生成し、短軸長が水酸化鉄系より小さくなり難い。そこで酸化反応の前に窒素ガスである程度バブリングすることで短軸長が小さくなり、軸比が大きくなる現象が知られているが、その理由は未だ明確でない。本研究の目的は炭酸鉄－水酸化鉄を原料によるゲータイト粒子の生成機構を明確にし、この原料系の特異性を解明することにある。

第10章「気泡分散方式と機能性酸化鉄粒子のモルフォロジーの関係について」では、アルカリ性におけるゲータイト粒子の湿式合成における律速段階とそれに及ぼす機械的要因について考察する。

微細化、高磁化・高保磁力化、均細化した超微粒子形状異方性合金にとっては、粒度分布や粒子形状の制御が極めて重要であり、合金粒子の特性はゲータイト粒子の形状特性に依存するため、湿式合成プロセスの精密制御は市場への用途開発上、必要不可欠な技術である。

2価鉄塩をアルカリで中和し、通気酸化する生成プロセスのゲータイトの精密制御は、核発生と結晶成長過程の精度良いコントロール技術である。本研究の目的は、反応機構を律速段階の観点から詳細に検討しつつ、酸化反応に用いる装置(気泡塔・機械攪拌反応塔)の違いを考察しながら、機械的な条件がゲータイト粒子の形状特性に与える影響について報告する。

第11章は本研究で明らかになった点を総括し、ゲータイト合成における粒子特製制御の指針を提案する。

第2章 実験方法

第3章から第10章に共通する試料の調製方法と基本的な粉体評価方法を纏めて以下に記載する。

2-1 試料の調製

ゲータイト粒子の生成装置は図1に示すような、スチームジャケット、各種センサー、気泡分散攪拌翼を備えた全容80dm³の反応塔を用いた。所定の濃度、温度に調整したアルカリ水溶液に硫酸第1鉄水溶液を添加し、全容を50 dm³として所定の温度に調整しながら空気を導入し、中和により生成した水酸化第1鉄を酸化することでゲータイト粒子を得た。得られた試料は濾過し、50 μS/cmまで純水で水洗した後、120°Cで3.5時間大気中にて

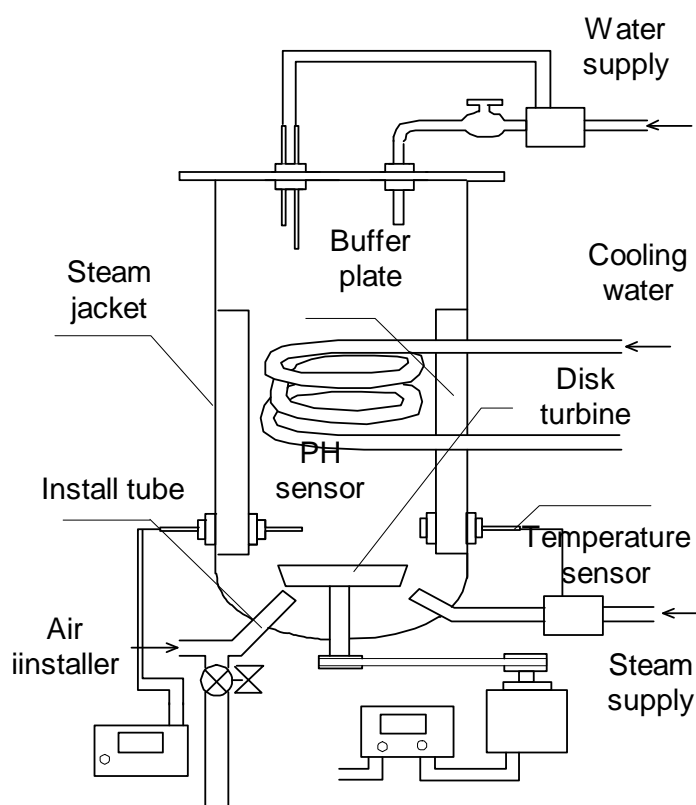


図1 Schematic diagram of Mechanical stirring vessel

乾燥した。また反応途中の Fe^{2+} 濃度は一定量のサスペンションを混合酸 ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:2$)で溶解し、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを滴定指示薬として重クロム酸にて酸化還元滴定により定量した。

2-2 モルフォロジー特性評価

ゲータイト粒子の比表面積は、120°Cにて40分間の窒素ガスによる予備脱気を行い、モノゾーブ(Quanta Chrome社 MS-11)を使用して窒素吸着BET法により評価した。

粒子形状はX線回折(理学, RAD-II, Mn-filtered $\text{Fe-K}\alpha$, 40kV and 20mA)による(010)および(110)面の回折ピークの半値幅から求めた結晶子サイズ(D_{010}), (D_{110})およびその比率(D_{010}/D_{110} :X線粒径比)で表した。(010)面と(110)面は近接した角度にあり、特

に微粒子の場合には回折ピークが重なる。そこで回折ピークの平滑化、バックグラウンド補正を施した後、曲線のフィッティングによりピーク分離を行い、それぞれの面の $K_{\alpha 2}$ 除去をした後、ガウス関数によって結晶子サイズを求めた。

形状観察は粉末を少量の水でペースト化するまでスパチュラで溶き、カーボン蒸着した専用銅メッシュに粒子を載せ、透過型電子顕微鏡 (JEOL, JFM-100S, acceleration voltage of 100kV) で行った。

第3章 系統的に変化させた生成条件下での針状ゲータイト粒子の幾何学的性質

3-1 本実験の目的

ゲータイト粒子のような形状異方性粒子の幾何学特性を表すためには、長さ、幅、厚みという3つのパラメータが必要である。2次元形状特性は電子顕微鏡観察および投影像の画像分析より容易に得られる。ボルツら^{43,44}はこのような針状粒子の2個のパラメータ各々の分布を分散楕円体という概念において記述することを試みた。しかし厚みのような3次元軸径は投影像の観察では得ることができない。

基本的には断面形状も電子顕微鏡観察で決めることができる。しかしこの方法は実際的ではない、すなわち試料調整方法に手間が掛かるだけでなく走査型電子顕微鏡での高倍率が必要とされ、しばしば走査型電子顕微鏡での範囲を越える。平均粒子径はX線回折データから得られる。1つの粒子が単結晶ならばX線回折と電子顕微鏡観察上のモルフォロジー特性は関係付けることが出来る。

本章の目的は系統的に変化させて調製したゲータイト粒子のサイズとモルフォロジーの変化を調査し、投影像の観察では得ることができない3次元軸径を決定することにある。

3-2 実験

3-2-1 試料の調製

ゲータイト粒子は2-1にあるように、硫酸第1鉄を過剰量の水酸化ナトリウムで中和することで水酸化第1鉄を得て、それを空気酸化して得た。過剰アルカリ $[\text{OH}]_{\text{ex}}$ は0.3Nおよび2.0Nで合成された。試料の調整法を表3-1に掲げる。

Table 3-1 Synthesis conditions and observed value of goethite samples

Sam- ple	Operation condition				Microscopy			BET	X-ray diffraction	
	Ferrous content [Fe ²⁺] (mol/dm ³)	Alkali excess [OH] _{ex} (N)	Oxidation temperature T _{ox.} (°C)	Rate of aeration F _{air} (m ³ /min/m ³ sol.)	Observed length l _{obs.} (nm)	Observed width W _{obs.} (nm)	Aspect ratio R _{aspect} (-)	Specific surface area S _B (m ² /g)	Mean crystallite size of (110) D ₁₁₀ (nm)	Mean crystallite size of (010) D ₀₁₀ (nm)
I	0.40	0.30	45-51	5.0	254	23.5	10.8	48.0	15.4	26.2
II	0.50	0.30	40-46	5.0	293	32.0	9.2	32.5	18.6	26.9
III	0.40	0.30	40-46	5.0	224	21.2	10.6	59.7	11.7	20.7
IV	0.40	0.30	40-46	4.5	241	21.5	11.2	56.8	11.2	21.1
V	0.30	0.30	40-46	5.0	192	22.3	8.6	64.0	8.9	16.8
VI	0.40	0.30	44-50	5.0	228	20.4	11.2	54.0	11.9	20.8
VII	0.50	0.30	40-46	5.0	436	35.7	12.2	26.5	23.5	33.7
VIII	0.10	0.30	30-33	4.0	116	14.1	8.2	137.1	6.2	14.0
IX	0.30	0.30	30-36	4.0	181	17.7	10.2	94.1	8.1	17.4
X	0.10	2.00	30-33	4.0	175	20.4	8.6	94.4	7.4	15.7
XI	0.01	2.00	30-31	4.0	75.3	13.2	585	157.7	5.6	11.4
XII	0.40	2.00	30-36	4.0	379	31.7	12.0	49.7	11.3	23.0
XIII	0.80	2.00	30-36	4.0	332	35.4	9.4	43.1	13.7	28.4

3-2-2 特性測定

長軸径、短軸径および各軸の粒度分布は透過型電子顕微鏡写真観察によって求められた透過像をグラフィック・タブレット(YHP:9111A)を用い、各々の例の各試料に対し200個以上の粒子の長軸・短軸データを入力して処理した。解析はマイクロコンピュータ(YHP:HP-85B)によって統計処理した。



Fig. 3-1(a) Transmitted electron micrograph of acicular goethite (sample XIII)



Fig. 3-1(b) Transmitted electron micrograph of acicular goethite (sample X)

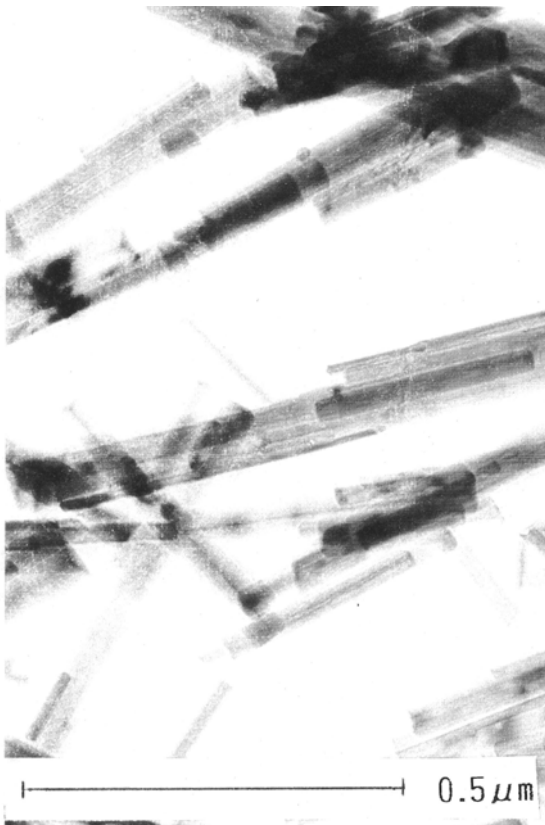


Fig. 3-1(c) Transmitted electron micrograph of acicular goethite (sample XIII with higher magnification)

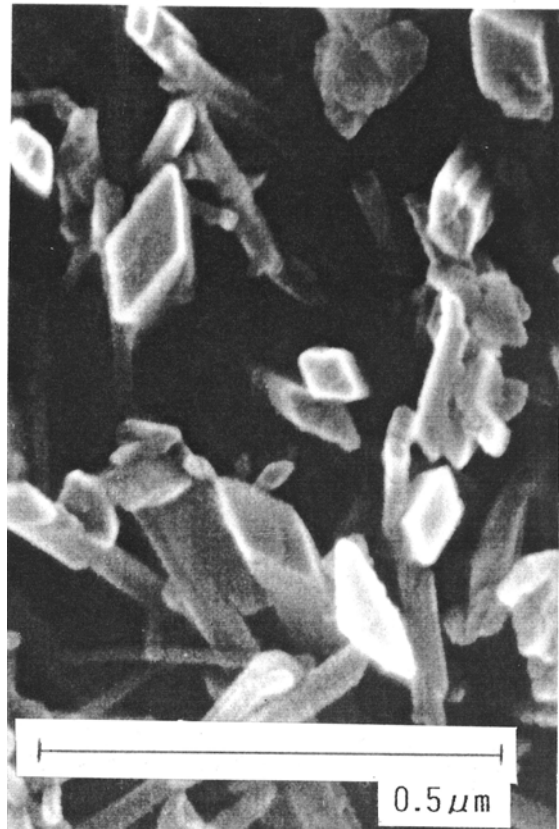


Fig. 3-1(d) Scanning electron micrograph of cross sectional shape of acicular goethite (sample XIII)

3-3 モルフォロジー特性及び粉体特性

3-3-1 ゲータイトの幾何学特性

針状ゲータイト粒子の透過型電子顕微鏡写真を図 3-1 に掲げる。高倍率の電子顕微鏡写真の観察から、ゲータイト粒子は薄く、扁平であることがわかった。また走査型

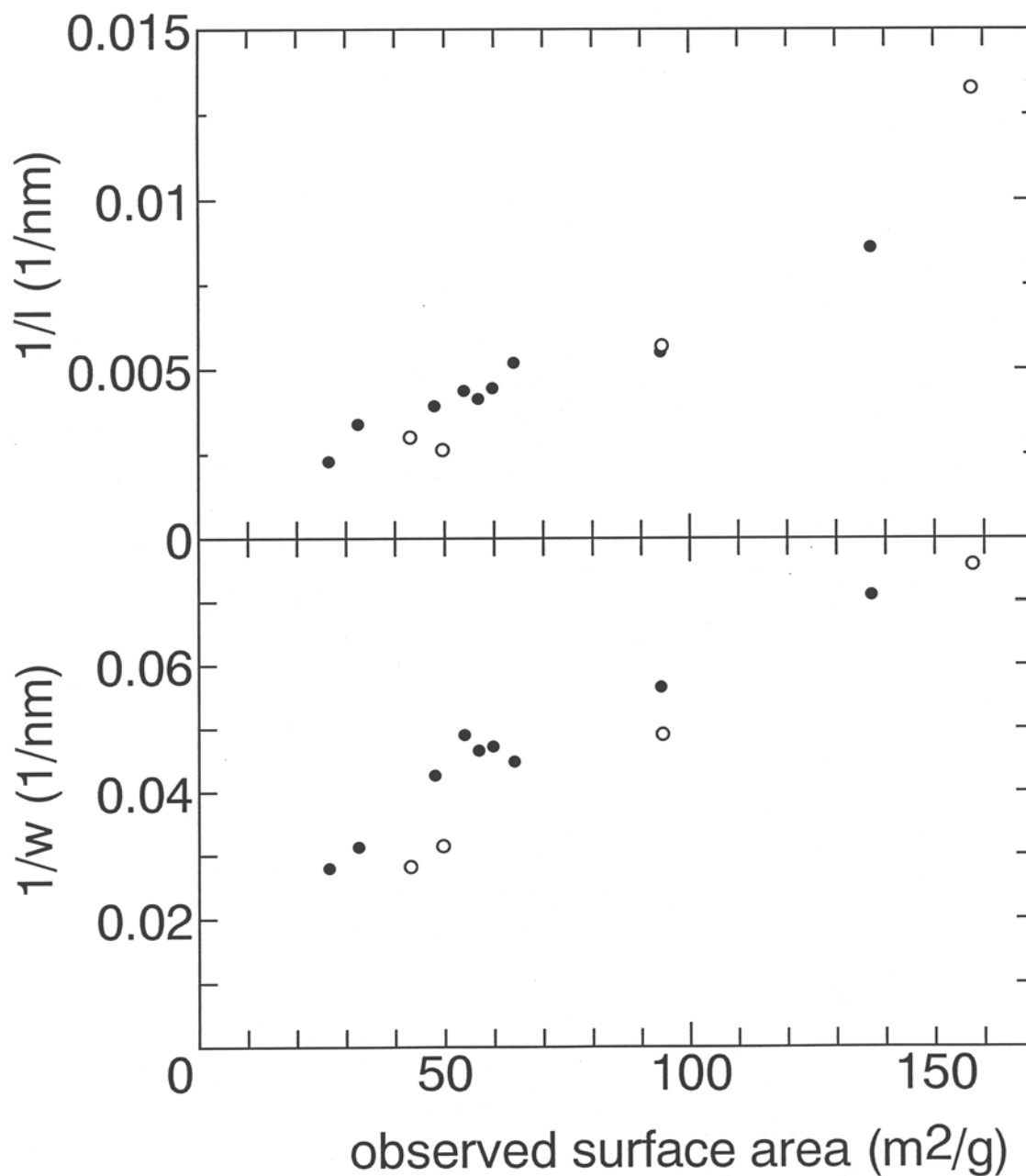


Fig. 3-2 Changes in the reciprocals of length and width with BET specific surface area

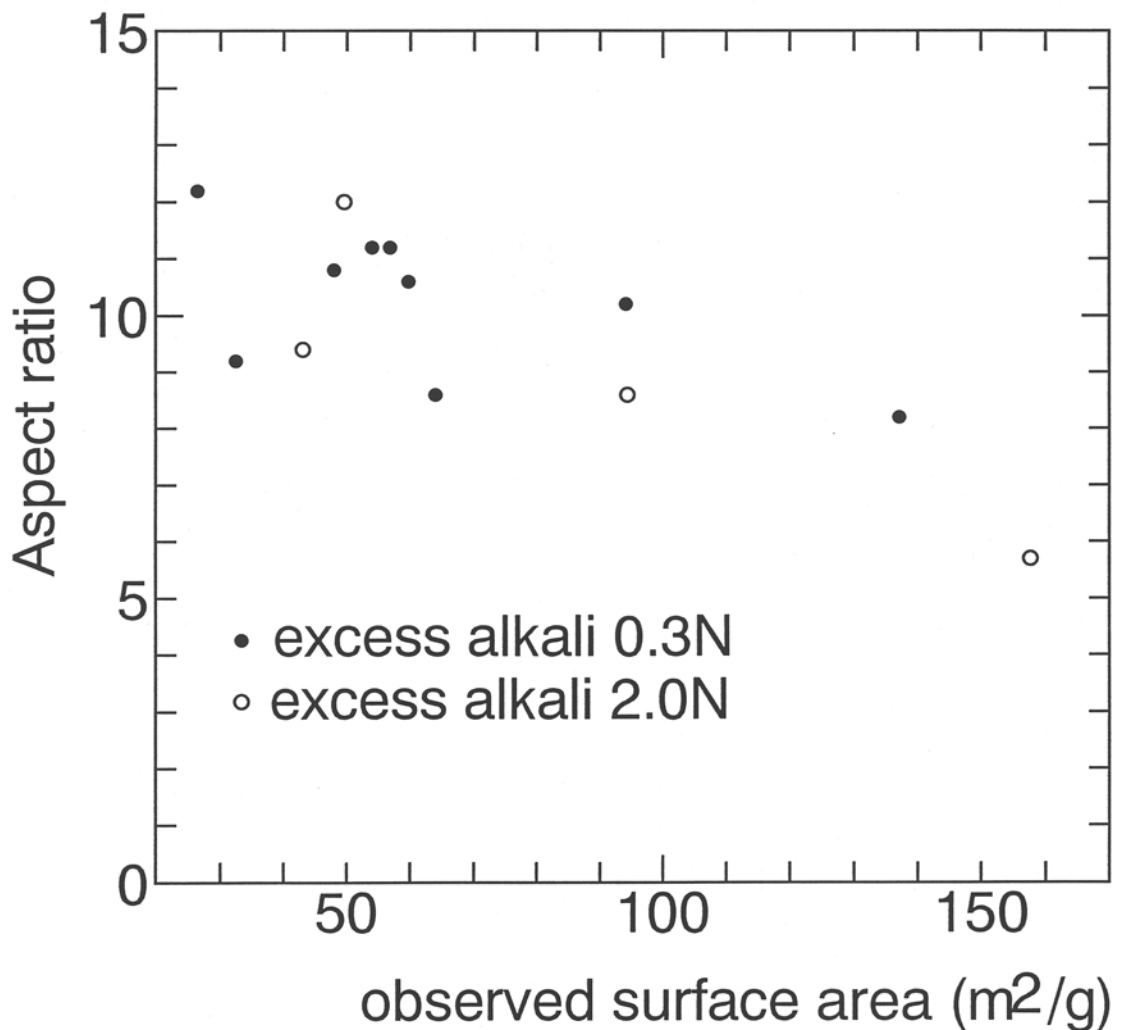


Fig. 3-3 Changes in the aspect ratio (length / width) with BET specific surface area

電子顕微鏡でのゲータイト粒子の長手方向の断面の写真より、粒子断面は菱形であることがわかった(図 3-1(d))。電子顕微鏡写真から求めた幾何学特性を表 3-1 に掲げた。水酸化第1鉄濃度が大きく、酸化温度が高く、通気速度が小さい場合にはゲータイト粒径が大きくなる傾向がある。表 3-1 に示すように、過剰のアルカリ量の異なる場合、短軸径、比表面積およびX線回折ピークの半値幅による結晶子サイズにおける d_{010} に対する d_{110} の比率の変化が異なる。サンプルIからXIIIを過剰のアルカリ量が 0.3N のもの (Sample I-IX)、2.0N のもの (Sample X-XIII) の2つのグループに分けた。それぞれのグループにおけるモルフォロジー特性を個別に論じた。

比表面積 (S_B) は試料の調製条件によって $26.5\text{m}^2/\text{g}$ から $157.7\text{m}^2/\text{g}$ まで変化した。

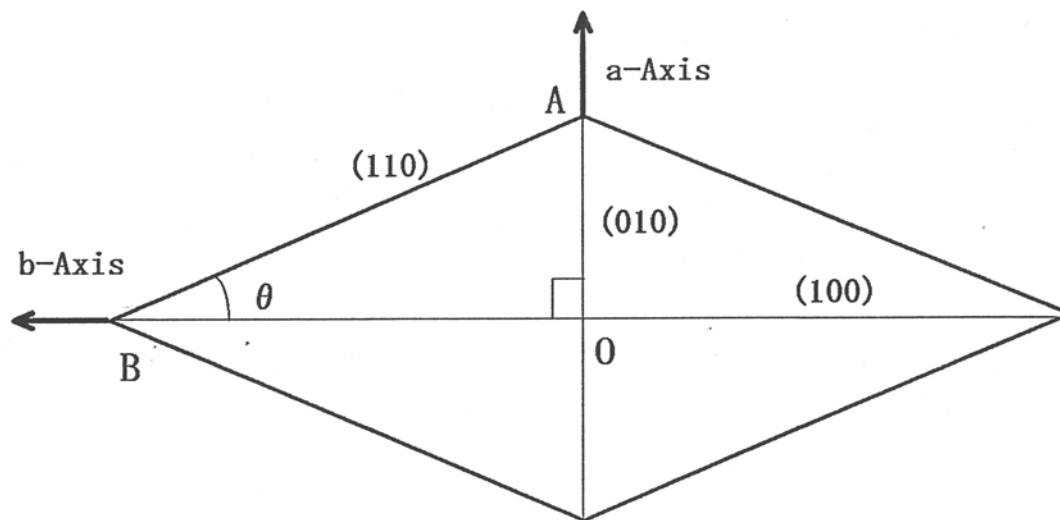


Fig. 3-4 Diagram of goethite crystal lattice

図 3-2 に示されるように、 $1/l$ および $1/w$ は比表面積に対し強い正の相関性をもつ。過剰のアルカリ濃度が 0.3N の場合、過剰のアルカリ濃度が 2.0N の場合と比べて、比表面積の測定値に対して短軸径の観測値は小さくなっていることがわかる。特に比表面積が小さい値のときに著しい。軸比は図 3-3 に表されるように、比表面積に対し緩やかな負の相関があることが分かった。このことは大きさが変わると形も変わることを意味する。

図 3-1(d)の中で示されるように、TEM 観察された試料の底面は、幾何学的な安定のために菱形断面の 4 つの等価な面のうちの 1 つであろう。図 3-1(c)の中で示されるように、ほとんどの粒子は長軸方向に沿って中心に 2 倍の縞を持っている。これらの縞は、菱形断面の鈍角の端の投影であると考えられる。

3-3-2 ゲータイトの結晶構造

ゲータイトの結晶型は斜方格子(Orthorhombic)であり、各軸の格子定数はそれぞれ $a_0 = 4.596$, $b_0 = 9.957$, $c_0 = 3.021$ である^{45,46}。形状異方性粒子であるゲータイトの長軸方向はc軸([001])である^{47,48}。ゲータイトの粒子表面は[110]面およびその等価な面で構成されているという報告がある⁴⁹。結晶学的な関係に基づくと、図 3-4 の中で示されるように、幅の方向はb軸($\langle 010 \rangle$)であり、厚さの方向はa軸($\langle 100 \rangle$)である。もし粒子が単

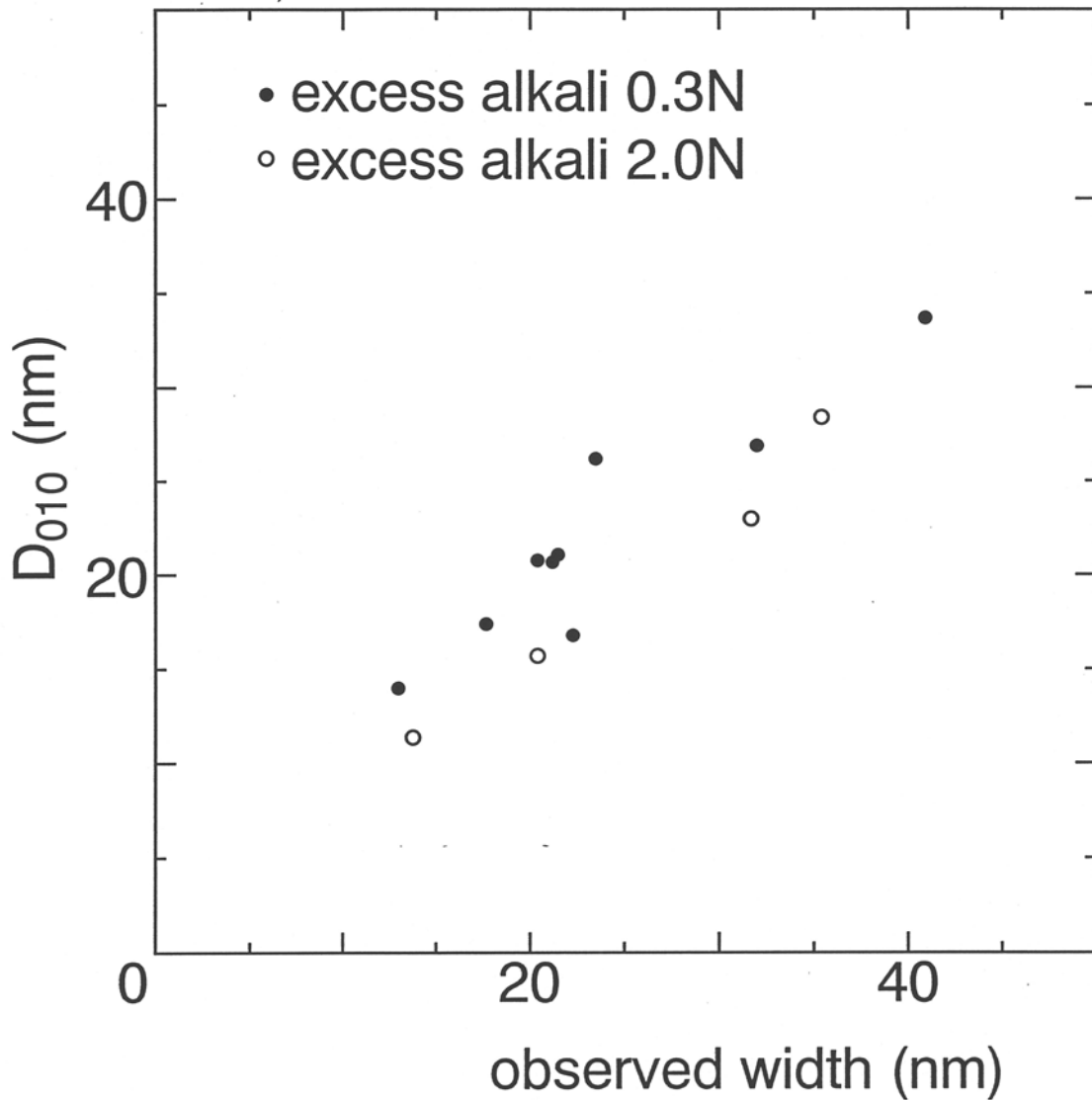


Fig. 3-5 Changes in the mean particle size of (010) face, D_{010} , with the observed width

粒子・単結晶ならば、これは正しい。 a_0 および b_0 によって示される正接は格子定数の値から $4.596/9.957$ となり、正接の示す角度は 24.8° である^{47,50}。これはゲータイト結晶の [100]方向に対する[110]方向の角度である。単結晶のゲータイト粒子では断面の菱形の鋭角の半角を表す。図3-1(d)に示されるゲータイトの断面のSEM像観察により断面の菱形の鋭角の半角は約 25° と判別された。結晶子サイズ D_{010} と D_{110} が、幅および図3-4の中で示される菱形の幅及び厚さの半分に比例した代表的な値であると仮定することは合理的である。

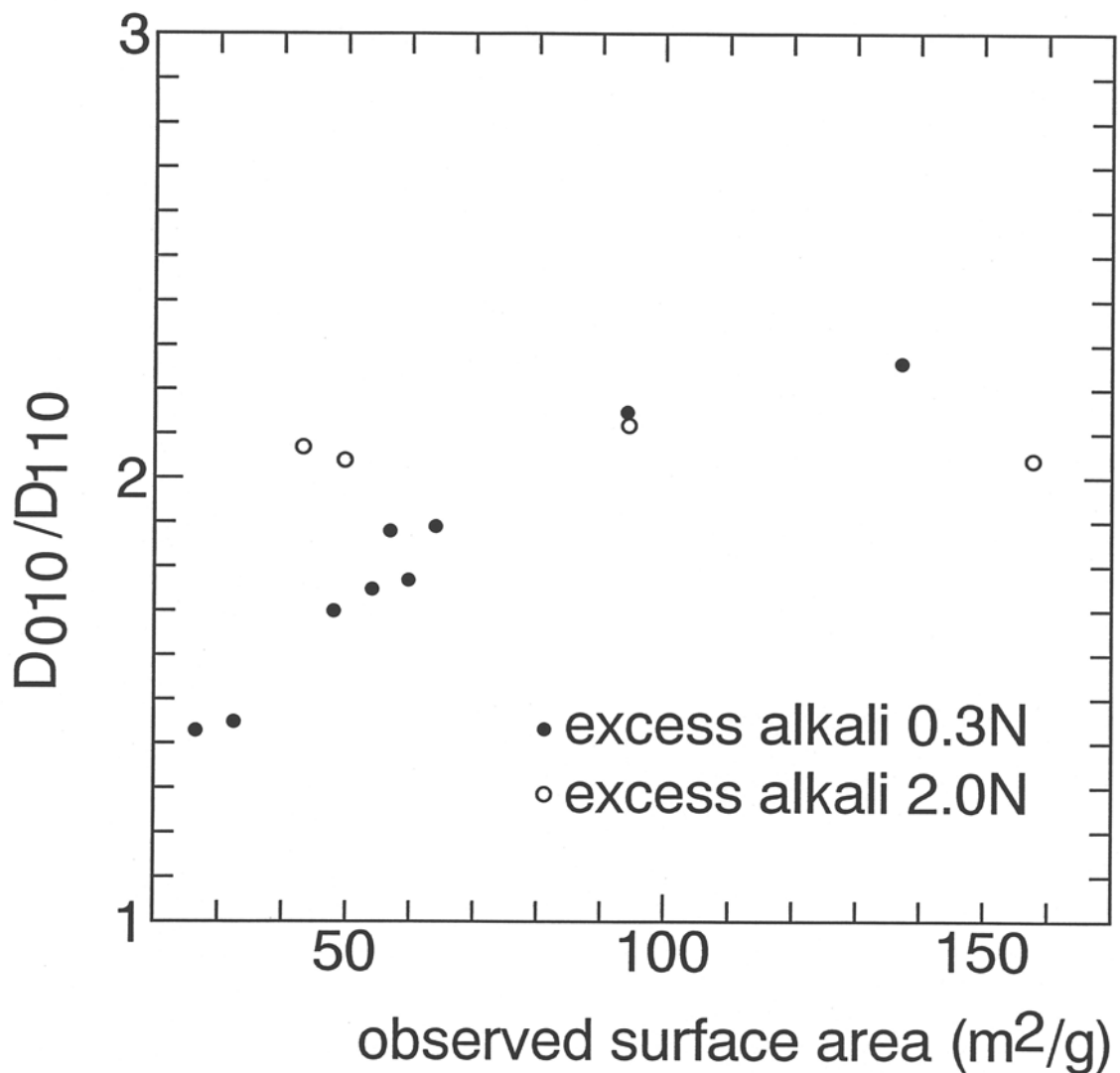


Fig. 3-6 Changes in the D_{010}/D_{110} ratio with BET specific surface area

3-4 考察

図 3-2 の中で示される $1/l$ および $1/w$ と BET 比表面積 S_B の線形相関関係から、 S_B が代表粒子サイズ(つまり w, l)を反映すると仮定することができる。この関係は、 Fe^{2+} 濃度、酸化温度、エア供給速度には相関性がない。しかし過剰アルカリ濃度は、この相関性に大きな影響を与えている。表面粗さや粒径分布の特徴的な変化は過剰アルカリ濃度を変えることでは観察されなかった。したがって過剰アルカリ濃度は $1 \cdot w$ ではない、粒子のモルフォロジー特性、つまり針状板の厚さを変えている可能性がある。

粒子厚さの評価は X 線回折データのブロードニングに基づいて行われた。図 3-5 で示されるように、粒子の幅と、ゲータイトの(010)に垂直な結晶子サイズの間に強い相関関係が見つかった。従って結晶子サイズ D_{010} と D_{110} が菱形断面を持つ針状板の幅と厚さをそれぞれ表わすことは明白である。

断面形状比 D_{010}/D_{110} は断面幾何学形状を表わす。断面形状比 D_{010}/D_{110} を測定された比表面積に対してプロットすると、過剰アルカリ濃度 2.0N のサンプルは変化がなく、0.3N では図 3-6 で示されるように、断面形状比 D_{010}/D_{110} は比表面積の減少により減少した。これは、過剰アルカリ濃度の小さな条件で調製された大粒子(低比表面積)が他の条件で調製されたものより厚かったことを示唆する。粒子の厚さと比表面積の関係は、一義的には決定されなかった。しかし、投影粒径が一定であれば、粒子が厚くなるに伴い、比表面積は減少した。

3-5 まとめ

針状ゲータイト粒子の軸比及び断面形状は粒子サイズにより変化した。このことは電子顕微鏡観察とX線回折データの組み合わせで明らかになった。過剰アルカリ ($[\text{OH}]_{\text{ex}}$) 濃度が低く 0.3N の時には、断面の厚みは粒子が大きくなるにつれて(比表面積が小さくなるにつれ)大きくなる。Fe²⁺濃度、酸化時間、エア供給速度は粒子形状-サイズの相関性に大きな影響は及ぼさない。

第4章 ゲータイトの結晶学的モルフォロジー制御

4-1 本実験の目的

中和-湿式酸化反応による製法においては、中和で使用されるアルカリの種類や、アルカリの中和率、反応での添加物、通気条件によってゲータイト粒子のモルフォロジー特性が変化することが知られている^{30,51}。またこれら反応条件を変化させることでX線回折による(010)面および(110)面の結晶子サイズ比、 D_{010}/D_{110} 、も変化する⁵²。Domingoら³⁰は Fe^{2+} の部分中和を行った後、酸化によって合成されたゲータイト結晶の外形をGibbsの式やその応用式を用いた理論上の結晶形との比較している。彼らは結晶成長による最終的な成長形はそれぞれの面の相対的な成長速度によって律せられると述べており、理論上の結晶形と観察された結晶形の差は各結晶面の相対的な成長速度の変化に帰することができるとしている。また、粒子形状はこのような結晶形を持つゲータイト結晶が規則正しい凝集により形成されたものと考えている。このように示唆に富んだ報告はなされているものの、特に強アルカリ性水溶液中でのゲータイト粒子生成において、結晶制御方法に関する具体的な報告例はほとんどない。また結晶成長過程でのX線粒径の変化に対する研究例もゲータイト結晶に関しては非常に少ない。

本報告では、当量以上のアルカリで過剰中和された強アルカリ水溶液

Table 4-1-1 Observed values of goethite synthesis process (case 1: higher excess alkali)

Sampling time $T_{sml.}$ (h)	specific surface area S_B (m^2/g)	Crystallite size D_{110} (nm)	Crystallite size D_{010} (nm)	Crystallite size ratio D_{010}/D_{110}
1.0	93.1	9.5	17.3	1.82
2.0	81.3	10.0	19.1	1.99
3.0	72.6	11.2	19.9	1.78
5.0	64.8	12.0	22.3	1.86
6.0	62.2	12.2	22.6	1.85
9.0	48.2	12.7	23.5	1.84

Synthesis condition:

Ferrous content, $[Fe^{2+}]$, (mol/dm^3): 0.40

Excess Alkali, $[OH^-]_{ex.}$, (N): 3.0

Oxidation temperature, $T_{ox.}$, ($^{\circ}C$): 45 - 51

Table 4-1-2 Observed values of goethite synthesis process (case 2: lower excess alkali)

Sampling time $T_{sml.}$ (h)	specific surface area S_B (m^2/g)	Crystallite size D_{110} (nm)	Crystallite size D_{010} (nm)	Crystallite size ratio D_{010}/D_{110}
1.0	67.3	6.0	11.6	1.93
2.0	57.6	7.8	14.7	1.88
4.0	48.7	10.1	17.3	1.71
6.0	42.2	13.3	21.2	1.60
10.0	35.6	18.6	26.9	1.45
15.0	30.5	20.1	29.6	1.41

Synthesis condition:

Ferrous content, $[Fe^{2+}]$, (mol/dm^3): 0.40

Excess Alkali, $[OH^-]_{ex.}$, (N): 0.3

Oxidation temperature, $T_{ox.}$, ($^{\circ}C$): 45 - 51

中でのゲータイト粒子の生成において、 D_{010}/D_{110} のX線粒径比の変化を引き起こす要因について系統的に実験条件を変化させることによって検討した。

4-2 実験方法

ゲータイト粒子は第2章にある方法で調製し、評価した。

4-3 実験結果

4-3-1 結晶成長過程でのX線粒径比変化の追跡

結晶成長過程でのX線粒径比変化の追跡を行った。表4-1の脚注に示した反応条件において、一定時間おきにサンプルを採取し、濾過・水洗・乾燥し、比表面積とX線回折の測定を行った。その結果、結晶の成長につれて比表面積は低下した。表4-1および図4-1に示されるように、過剰アルカリ濃度の大きいものは結晶成長に伴って D_{110} および D_{010} ともに成長するが、X線粒径比はほぼ一定であった。一方過剰アルカリ濃度の小さいものはX線粒径比の粒径依存性があり、結晶成長によってX線粒径比は減少した。

4-3-2 X線粒径比に与える酸化速度の影響

次にX線粒径比に与える酸化速度の影響を検討するために以下の条件で反応を行わせた。このとき、過剰アルカリ濃

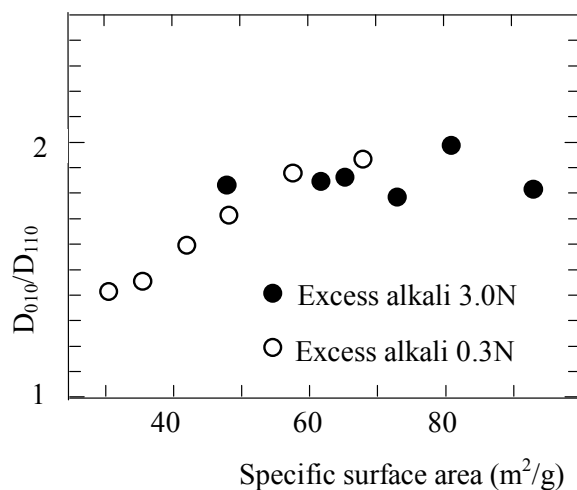


Fig. 4-1
Changes in the D_{010}/D_{110} ratio with BET specific surface area during synthesizing process

Table 4-2 Oxidation conditions of sample 1 - 4

Sample	Reaction temp. (°C)	U_R * ¹ (m/s)	Oxidation rate* ² (mol/dm ³ /h)	D_{010} (Å)	D_{110} (Å)	D_{010}/D_{110}
1	51	1.9	0.11	296	200	1.48
2	51	1.9* ³	0.038	244	212	1.15
3	58	1.9	0.10	330	246	1.34
4	51	12.5	0.11	223	171	1.30

*¹ Circumferential velocity of the stirrer

*² Initial Fe^{2+} content (mol/dm³)/ total reaction time (h)

*³ stop off the stirrer after 2 hours passed

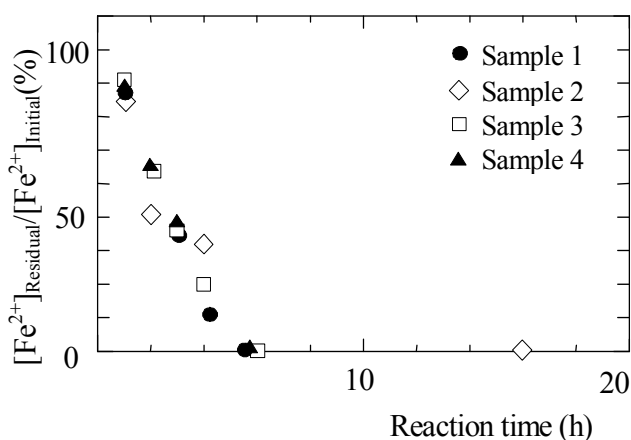


Fig. 4-2
Changes in the ratio of residual Fe^{2+} content to initial Fe^{2+} content with reaction time

度の影響を要因から除去できるように、過剰アルカリ濃度を $[\text{OH}^-]_{\text{ex.}}=2.0\text{N}$ と一定とした。酸化速度(初期 Fe^{2+} 濃度に対する残存 Fe^{2+} 濃度比率を反応時間に対してプロットしたグラフ(図4-2)における傾き; Fe^{2+} 濃度の反応時間に対する減少率) 0.11 の標準仕様(表4-2 Sample 1)に対し、反応条件を標準

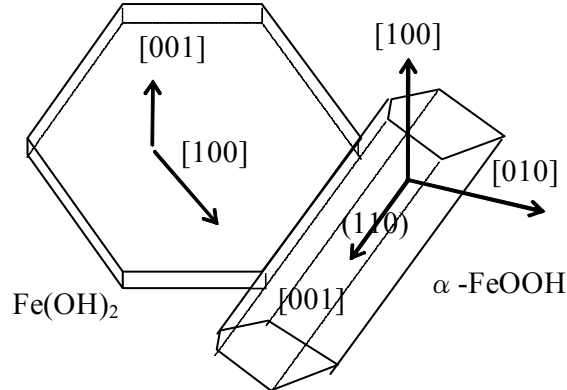


Fig.4-3 Correlation in orientation between $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and $\alpha\text{-FeOOH}$ crystal

仕様と同一とし、60%(残存 Fe^{2+} 濃度/初期 Fe^{2+} 濃度)まで酸化が進行した後、気泡分散攪拌を止めて、残存 Fe^{2+} 濃度40%を気泡分散効率の小さい条件で反応させた。その結果、酸化速度は低下し、0.038となった。酸化進行に伴う $[\text{Fe}^{2+}]$ の減少率を図4-2に示す。酸化速度を反応途中から低減したことで、X線粒径比は1.48から1.15へと低下した(表4-2 Sample 1及び2)。

4-3-3 X線粒径比に与える気泡分散効率および酸化温度の影響

X線粒径比に与える酸化速度以外の要因の影響を検討するために次の実験を行った。酸化速度(反応時間に対する初期の Fe^{2+} 濃度[反応濃度]の比率)を標準仕様と同一の $0.11(\text{mol}/\text{dm}^3/\text{h})$ とし、反応温度を標準仕様の 51°C から 58°C としたものの、気泡分散攪拌回転子の周速を $1.9\text{m}/\text{s}$ から $12.5\text{m}/\text{s}$ としたものである。ただし過剰アルカリ濃度を $[\text{OH}^-]_{\text{ex.}}=2.0\text{N}$ で一定とした。その結果、いずれの場合もX線粒径比は低下した。すなわち、反応温度を上昇させた場合には1.34に(表4-2 Sample 3)、周速を上昇させた場合には1.30に低下した(表4-2 Sample 4)。

4-4 考察

4-4-1 X線粒径比に影響を与える要因

酸化条件や過剰アルカリ濃度によって針状ゲータイト粒子のモルフォロジーの指標である比表面積やX線粒径が変化することを既報⁵³および第3章で示した。これは比表面積もX線粒径も、ともに粒子サイズに強い相関性があるためである。過剰アルカリ濃度が小さい場合においてはX線粒径の比 (D_{010}/D_{110}) は粒子サイズによって変化し

ている。同様の变化は、反応終了後の平衡状態の結晶形の場合⁵³ばかりでなく、図4-2のように結晶成長過程においても起きている。このことからX線粒径比は結晶成長過程で変化し、その変化に過剰アルカリ濃度や酸化条件が大きく寄与しているものと推定される。従ってX線粒径比を変化させる要因の解明のためにはゲータイト粒子の結晶構造および結晶成長機構について考察する必要がある。

4-4-2 ゲータイトの結晶構造と結晶成長

結晶の形状は結晶各面の相対的な成長速度によって決まる。一般的には格子間隔 d_{hkl} が大きいほどその面の成長速度が小さいといわれているが、その程度は各種条件により異なる。ゲータイト結晶においては(010)面の成長速度が(110)面の成長速度に比べて大きくなると、(010)面の露出度合いは小さくなる。

本研究における実験の結果、高過剰アルカリ濃度下において低温・高速に酸化しない限り D_{010}/D_{110} が低下していくことから、(110)面の成長速度は上記条件以外では低下しやすいことが判明した。ゲータイト結晶においては結晶表面に(110)面が露出していると考えられるため、(110)面の相対的な成長速度が速くなるのは(110)面に沿った沿面成長(Lateral growth)が起きているのではないかと考えられる⁵⁴。一方高アルカリ、低温、高速の反応以外では(110)面の成長は妨げられている。Domingoら³⁰の理論計算による平衡結晶形には比較的大きな(010)面の露出が呈示されている。酸化速度が小さい場合や高温、高濃度の反応においては、結晶形はDomingoらの理論平衡結晶形に近づいている。これは結晶面近傍での過飽和溶液の濃度が、面の中央より端に近づくにつれて高くなるために(ベルグ効果⁵⁴)、(110)面のみが表面に露出するような成長では特にダイヤモンド断面形状の鋭角部の過飽和溶液の濃度が中央に比べて高い。特に低酸化速度、高温、高濃度の場合においてはその影響が強く、(110)面に沿った沿面成長起りにくくなり、(010)面の露出が顕著になってきたものと考えられる。

第1鉄塩から水酸化鉄(II)を経由して生成するゲータイト粒子の生成・成長反応には1つの顕著な特徴がある。本研究で用いた実験例のように、アルカリの中和率が100%以上の場合には水酸化鉄(II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) から直接溶解析出反応を経てゲータイト粒子が生成する^{55,56}。水酸化鉄(II)からのゲータイト粒子への変態は溶解析出反応であるにもかかわらず、一種の結晶学的連続性があるとされている³¹。この様子を模式的に図

4-3に示す。ゲータイト粒子中では(Fe^{3+}O_6)で示される6配位8面体が稜共有の形で配列しており、c軸方向が長手方向である^{57,13}。岡本ら³¹によるとゲータイトと水酸化鉄(II)の酸素イオン配列の様式は同じで、水酸化鉄(II)のa軸の連鎖の方向はゲータイトのc軸の方向に受け継がれている。このように両者の間にはゲータイトの長軸方向を基点にした結晶の連続性すなわちトポタキシーがあるために、比較的濃厚な溶液でも沿面成長が起こりやすい条件になっていると考えられる。そこで沿面成長の起こり易さを決定する要因を酸化条件の面から考察する。

4-4-3 (110)面の成長速度に与える酸化条件の影響

過剰アルカリ濃度以外の反応条件、すなわち温度、反応濃度を変化させることで、粒径を変化させた場合には、結晶形は平衡状態のものであり、過剰アルカリ濃度が高い場合には、酸化速度が異なるにも係わらずほぼ一定となる。過剰アルカリ濃度の低い場合には粒径に応じた2.386 ($= (9.957/4.596)/\cos 24.8^\circ$)以下のX線粒径比に連続的に変化する。このことからX線粒径比はDomingoらの示す結晶形に全て一様に近づくわけではなく、反応温度、反応濃度等の酸化条件によって各結晶面の相対的成長速度が定まり、それによって結晶形が決定されるものと考えられる。

表4-1の各サンプルでは結晶成長の過程を追跡しており、過剰アルカリ濃度の小さい場合には結晶成長の過程でX線粒径比が変化する。この実験から過剰アルカリ濃度の小さい場合の発生直後の核はダイヤモンド断面⁵²を呈するものと予想されるが、結晶成長が進むにつれて(110)面の成長速度が遅いためX線粒径比が低下し、Domingoらの示す結晶形に近づいたものと考えられる。

酸化速度は結晶形を決める一つの大きな要因である。表4-2のように、反応途中から酸化速度を変えた場合にもX線粒径比は小さくなる。この実験は過剰アルカリ濃度の高い領域(2.0N)で行われている。通常、過剰アルカリ濃度が高い場合には酸化条件に対するX線粒径比の依存性はきわめて小さい。しかし表4-2 Sample 2のように酸化途中からでも酸化速度を極端に遅くした場合には、酸化速度の影響を受けている。このことから各結晶面の相対的成長速度は反応途中でも変化する可能性を示している。

総反応時間に対する反応濃度(初期 Fe^{2+} 濃度)の比を一定として、反応温度および

気泡分散効率を変化させた実験(表4-2 Sample 3)において、反応温度を上げた場合も気泡分散効率を上げた場合もX線粒径比は低下した。本研究では酸化速度を反応時間に対する反応濃度比として、このファクターを一定とした。しかし、各結晶面の成長速度に対してはこのような実験操作上の酸化速度を一定にしても、それぞれの操作において異なったX線粒径比を与えることが確認された。

酸化反応によるゲータイト粒子の核生成は、凝固点付近(0°C)というような特殊な条件を除き、水酸化鉄(II)固体近傍の液相中の活性な錯体 FeOH^+ から起きるといわれている³¹。今回の実験では実験操作上の酸化速度を標準仕様と同一とするため反応物濃度を調整している。この結果、 Fe^{2+} の減少率が同じであっても FeOH^+ の濃度や移動度が異なるために、各結晶面の相対速度に差が生じたものと考えられる。高酸化効率のものでは実験操作上の酸化速度を標準仕様と同一とするため反応物濃度を高くしており、 FeOH^+ 濃度が大きくなって、結果として過剰アルカリ濃度の低い場合と同様の現象が起こったものと考えられる。高温での酸化の場合には反応物濃度は逆に低下させているにもかかわらず、 FeOH^+ の移動度が大きくなることで沿面成長を阻害し、(110)面の連続性を低下させたものと考えられる。

4-4-4 X線粒径比に与える過剰アルカリ濃度の影響

過剰アルカリ濃度が高い場合には酸化速度が比較的遅く、粒子径が大きい場合であってもX線粒径比が2に近づいている。高アルカリ下でのゲータイト生成反応では酸化反応の活性な錯体である FeOH^+ 濃度が小さい⁵⁸。従って、固体のごく近傍でしか酸化反応が起こらず、沿面成長の起こりやすい条件となっていると考えている。そのため(110)面の連続性が保持されてX線粒径比が2に近づいたと考えることができる。反応物濃度を高くして、攪拌機の周速を大きくした場合(表4-2 Sample 4)には、過剰アルカリ濃度が高いにも係わらずX線粒径比が低下するが、これは固体の近傍以外でも酸化反応が起こり、沿面成長が阻害されたためではないかと考えられる。

4-5 まとめ

2価の鉄を原料とする強アルカリ領域における過剰中和-湿式酸化反応によるゲータイトの生成法において、過剰アルカリ濃度が高い場合には原料である水酸化鉄(II)近傍の FeOH^+ 濃度が小さいために沿面成長が起こりやすく、(110)面の相対的結晶速

度が大きくなる。そのために(110)面の連続性が保持されてX線粒径比が2に近づいたものと考えられる。

酸化速度を遅くしたり、反応温度を高くしたり、反応物濃度(初期 Fe^{2+} 濃度)を大きくした場合には、沿面成長が阻害されることでX線粒径比が低下する。このことから沿面成長の起こり易さは、水酸化鉄(II)近傍の FeOH^+ 濃度、移動度が関与しているものと考えられる。

反応途中からの酸化速度の変化でX線粒径比を変化させられることから、非平衡状態の FeOH^+ 濃度や移動度を変化させることでも(110)面の相対的結晶速度を制御できる。

第5章 高軸比をもつ針状ゲータイト粒子プリカーサーであるグリーンラスト(II)の自己安定化

5-1 実験の目的

ゲータイト粒子合成における中和-通気酸化の方法については中間生成物の有無から、アルカリでの中和率が100%以上と以下で2つの異なる反応機構として分類される。中和率が100%以上の高アルカリ性側では水酸化鉄から溶解析出反応を行うことで直接ゲータイトが生成する⁵⁹。それに対し中和率が100%以下の弱酸性領域での反応系に関しても幾つかの報告がなされている^{60,61}。中和率が100%以下の弱酸性側で SO_4^{2-} またはハロゲンイオンの共存下では中和生成物の水酸化鉄と最終生成物のゲータイトとの間にグリーンラスト(II)が生成することが報告されており¹⁰、X線による結晶学的研究も行われている⁵⁵。とりわけC.Domingoら³⁰はAuto-oxidationの酸化反応によるpHの時間変化を Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の混合溶液の滴定結果と併せて詳細に論じている。Z.Yiら⁶²は核生成時の溶存-酸化平衡でpH-t曲線のプラトーを説明している。Y.Tamuraら⁶³はグリーンラスト(II)生成時の平衡論的考察を行っている。またS.Shamoto^{64,65}らはグリーンラスト(II)の組成の詳細な検討を行っている。しかし数ある研究例の中でもグリーンラスト(II)の生成条件と生成ゲータイトのモルフォロジー特性との関係を明らかにした例はほとんどない。

本研究の目的は生成条件のうち特にアルカリによる中和条件に関して、グリーンラストがどのような挙動を示すか、またそのことで生成ゲータイトの粒径・形状がどのように変化するかを明らかにすることである。

5-2 実験方法

5-2-1 試料の調製・反応過程追跡および生成物特性

ゲータイト粒子は第2章にある方法で調製した。各検討の標準となるサンプルは全 Fe^{2+} 濃度 0.60mol/dm^3 、中和率50%の仕様(表5-1におけるSample I)とした。本報の検討は酸化速度に関与する物理的ファクター、すなわち攪拌回転数、通気流量および反応温度を一定とし、固相沈殿量を変化させたときのゲータイト粒子の特性変化に重点を置いて解析を行った。ここでいう固相沈殿量とは全 Fe^{2+} 濃度に中和率を乗ずることで算出される中和時の水酸化第1鉄濃度のことであり、標準仕様においては

0.30mol/dm³ となる。固相沈殿量は全 Fe²⁺濃度で変化させる場合と、中和率で変化させる場合があり、それぞれについて固相沈殿量が同一となるように全 Fe²⁺濃度及び中和率を調製した試料で比較検討した。

Table 5-1 Operation conditions and geometrical properties of synthesized goethite

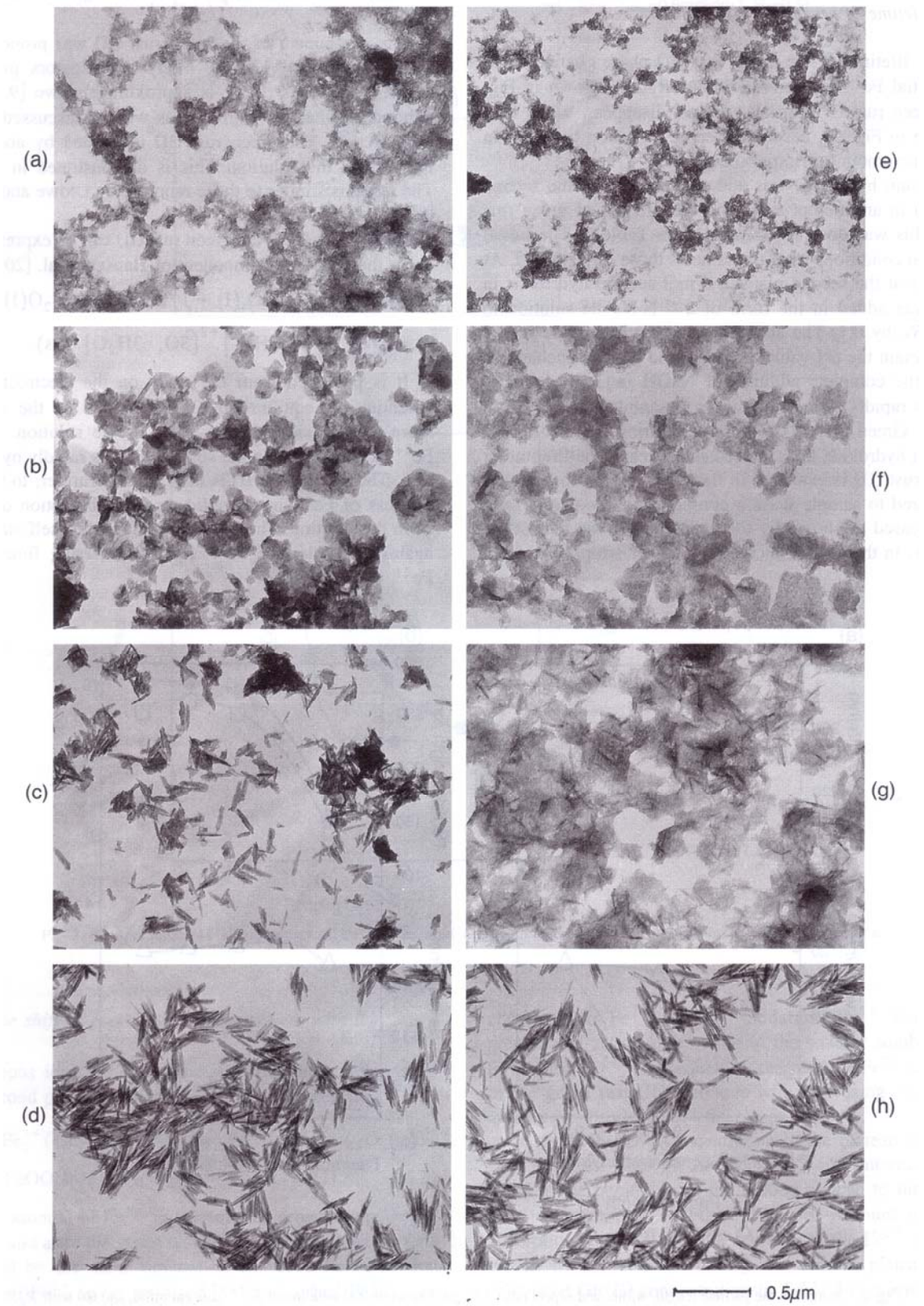
Sample	Total concentration (mol/dm ³)	Fe ²⁺ Number equivalents base R _F	Amount of precipitates (mol/dm ³)	Specific area by BET (m ² /g)	Observed length (nm)	Observed width (nm)	Aspect ratio (length/width)
I	0.60	0.50	0.30	78.5	254	185	15.7
II	0.84	0.50	0.42	74.5	275	193	15.8
III	0.36	0.50	0.18	97.5	187	163	12.7
IV	0.60	0.70	0.42	69.8	255	180	16.4
V	0.60	0.30	0.28	103.1	141	170	8.9
VI	0.60	0.5+0.1* ¹	0.30	72.5	267	182	16.0

*¹ NaOH was added at the end of the second plateau to raise the ratio by 0.1

5-2-2 反応過程追跡および生成物特性

反応過程はpHとFe²⁺濃度の経時変化を測定することで追跡した。pH変化はサスペンションに電極(HORIBA 1027A-06T)を直接差し込んだものでpHメーター(HORIBA M-8)によって連続的に測定した。また15~30分の間隔でサンプリングしたものをpHメーター(HORIBA F-138)によって測定した。またFe²⁺濃度は一定量のサスペンションを計り取り、リン酸、硫酸の混合酸で溶解後、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬とし、重クロム酸カリウムにて酸化還元滴定により定量した。溶液のFe²⁺濃度の経時変化についてはサスペンションを濾過して一定量採取した後、希釈した混合酸を添加してサスペンションのFe²⁺滴定と同様にFe²⁺濃度変化を測定した。反応過程の粒子形状については透過型電子顕微鏡(JOEL、JEM-100S)にて観察した。試料は反応途中のサスペンションを過酸化水素水で急速酸化し、形骸を保持した状態でδ-FeOOH及び生成ゲータイトの混合物として観察した。

ゲータイト粒子は第2章にある方法で評価した。長軸径、短軸径、アスペクト比(長軸径/短軸径)はHP製デジタイザー(Hewlett Packward、85B[micro computer]、9111A[Graphic tablet])により測定した。



5-3 実験結果

5-3-1 モルフォロジー変化

ゲータイト粒子の生成過程のモルフォロジー変化を図 5-1(a)から 5-1(h)の透過型電子顕微鏡写真像で示す。図 5-1(a)-(d)は表 5-1 の Sample III、図 5-1(e)-(h)は表 5-1 の Sample V である。pH7以上では主に六角板状微粒子の水酸化第1鉄が、pH6付近では主に薄片状粒子のグリーンラスト(II)が観察される。更に酸化が進むとゲータイトが生成し、pHが低下するとグリーンラスト(II)は観察されなくなる。初期については水酸化鉄からグリーンラスト(II)への変性がみられる。また中期から末期の写真では同一固相沈殿量でも全 Fe^{2+} 濃度を変えた場合と中和率を変えた場合でグリーンラスト(II)の存在期間が異なっているのが観察され、特に低濃度のものと低中和率のものとの比較において顕著である。

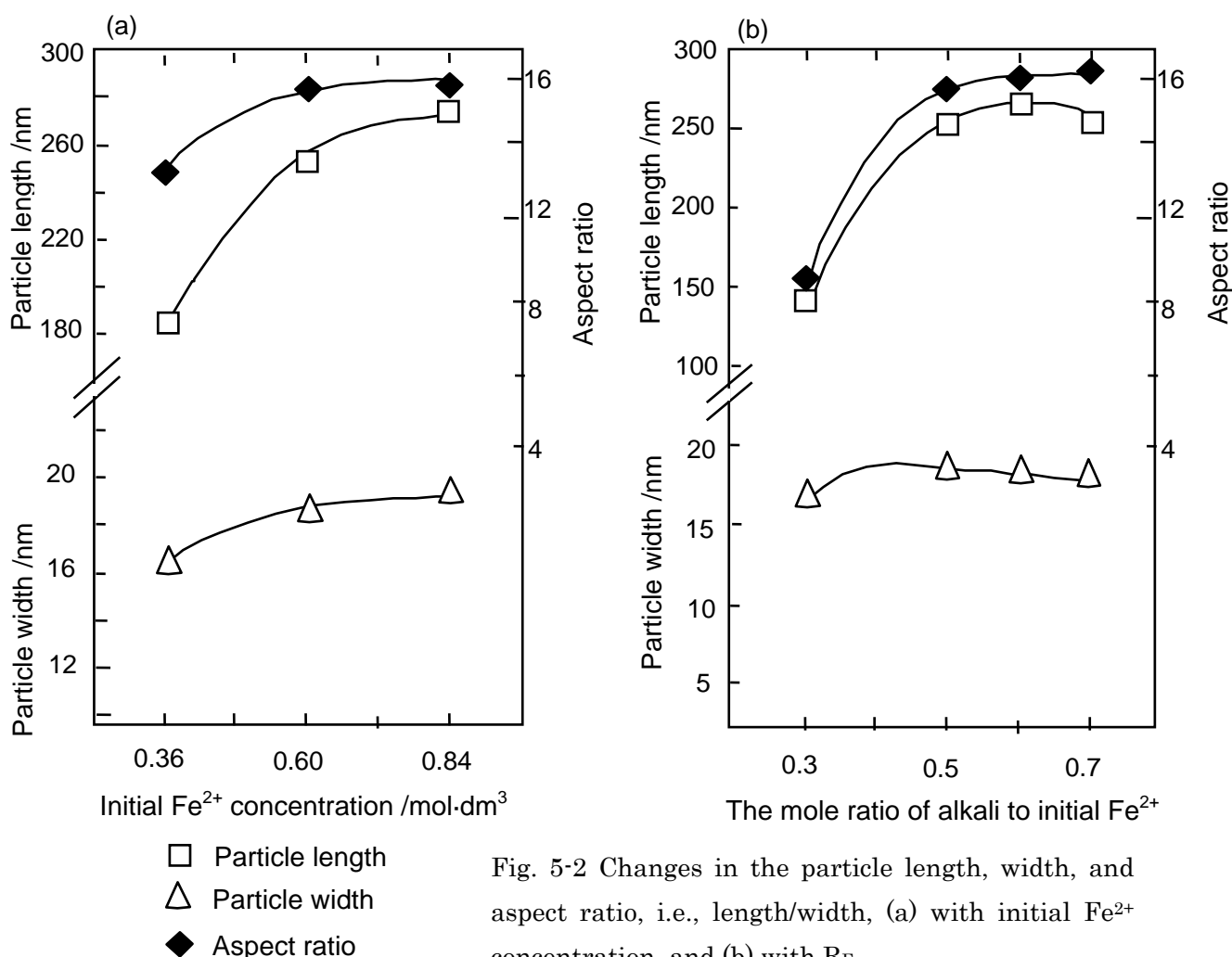


Fig. 5-2 Changes in the particle length, width, and aspect ratio, i.e., length/width, (a) with initial Fe^{2+} concentration, and (b) with R_F .

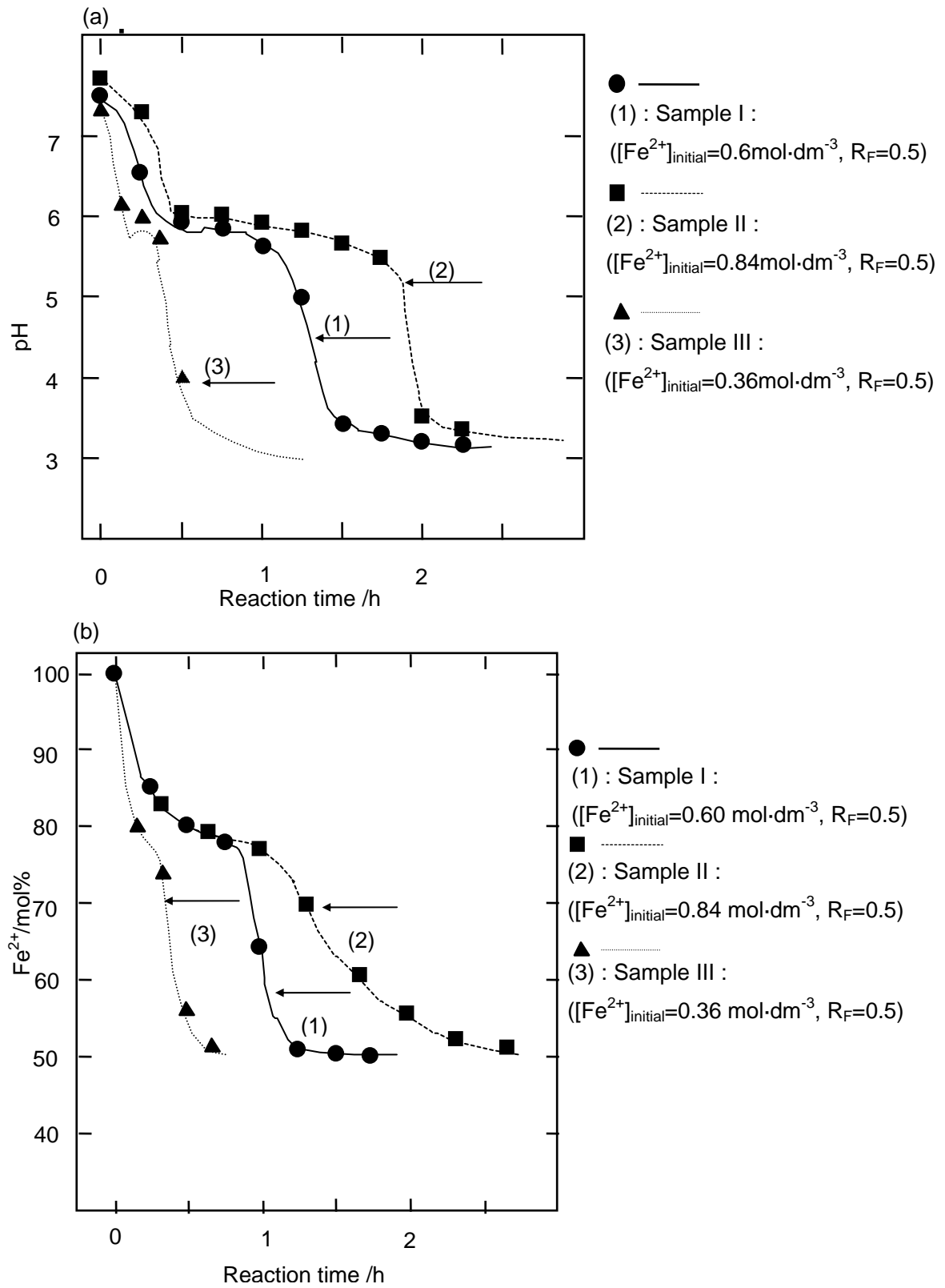


Fig. 5-3 Changes in the particle length, width, and aspect ratio, i.e., length/width, (a) with initial Fe^{2+} concentration, and (b) with R_F .

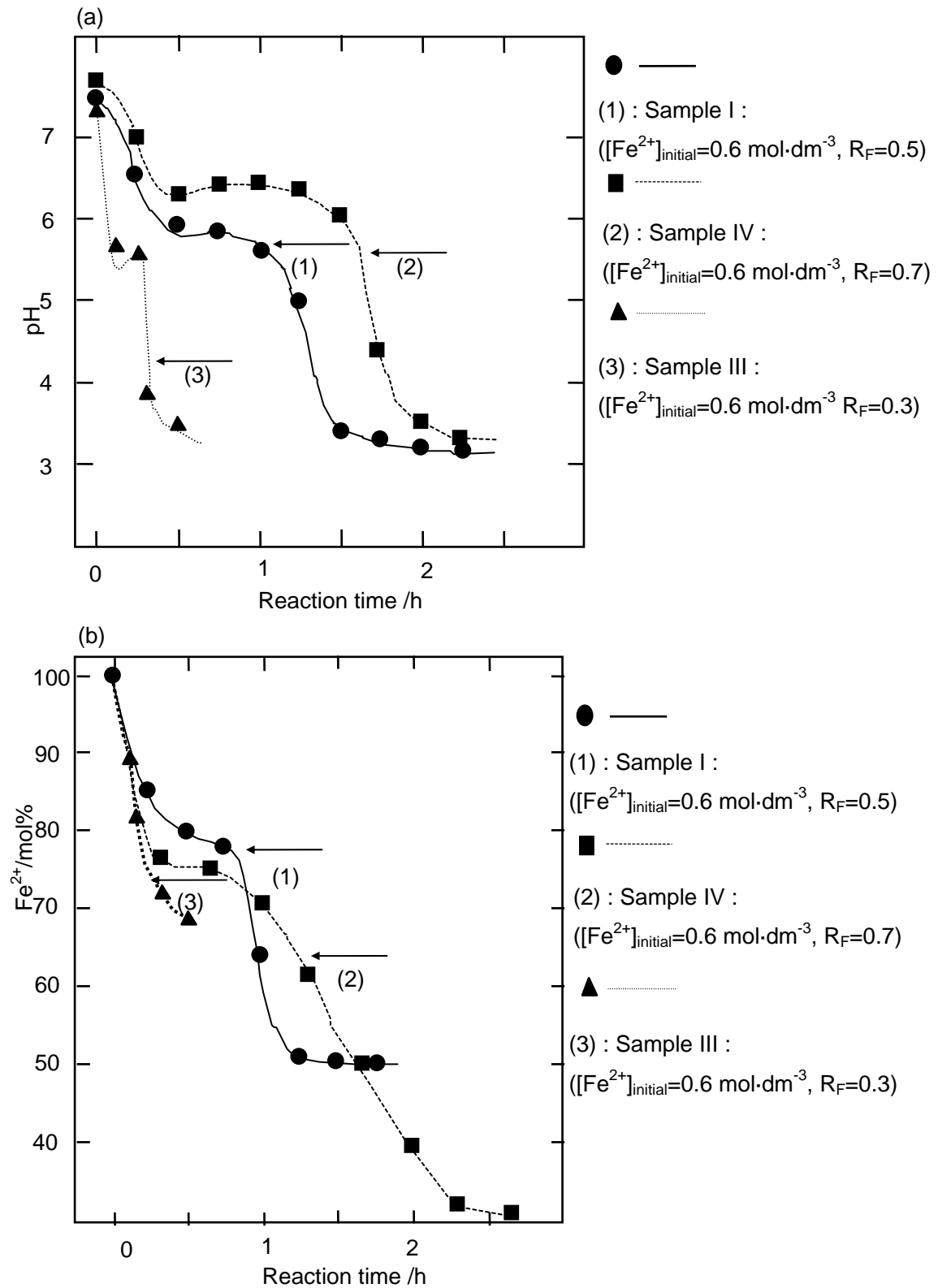


Fig. 5-4 Changes in the pH(a) and in the total Fe^{2+} concentration(b) with oxidation time at constant initial Fe^{2+} concentration.

生成物の特性は図 5-2 に示されるように、標準仕様に対し、高濃度になると長軸径、短軸径は大きくなる。また中和率を大きくすると長軸径は大きくなり、特に高濃度にした場合と比べてアスペクト比(長軸径/短軸径)は大きくなる。

5-3-2 pH及びFe²⁺濃度の時間依存性

図 5-3(a)は中和率を一定とし、この系におけるサスペンション中の全 Fe²⁺濃度を変化させた試料(表1のI、II、III)についてのpHの反応時間に対する変化、図 5-3(b)は同じ仕様のもの Fe²⁺濃度の反応時間に対する変化をそれぞれ示したものである。同図より、全 Fe²⁺濃度の違いが反応時間およびpH、Fe²⁺濃度の時間依存性に寄与しており、全 Fe²⁺濃度の大きい試料は酸化時間も長くなっていることがわかる。また全 Fe²⁺濃度が異なっているにも係わらずpH6付近に第2プラトーが出現している。全 Fe²⁺濃度については、Fe²⁺濃度が約 80%のところでは第2プラトーが出現している。

これに対して、図 5-4(a)はこの系におけるサスペンション中の全 Fe²⁺濃度を一定とし、中和率を変化させた試料(表1のI、IV、V)についてのpHの反応時間に対する変化、図 5-4(b)は同じ仕様のもの Fe²⁺濃度の反応時間に対する変化を示したものである。同図より、反応中和率の違いが反応時間およびpH、Fe²⁺濃度の時間依存性に寄与していることがわかる。すなわち、中和率を変えた場合、プラトーのpHがシフトしており、高中和率の試料は約 6.5 という高いpHで第2プラトーが出現するのに対し、低中和率の試料は約 5.5 という低いpHで第2プラトーが出現した。全 Fe²⁺濃度については、高中和率の試料は約 75%で第2プラトーが出現するのに対し、低中和率の試料はあまりはっきりしていないが、標準仕様より高い濃度(約 90%)で第2プラトーが出現していることがわかる。

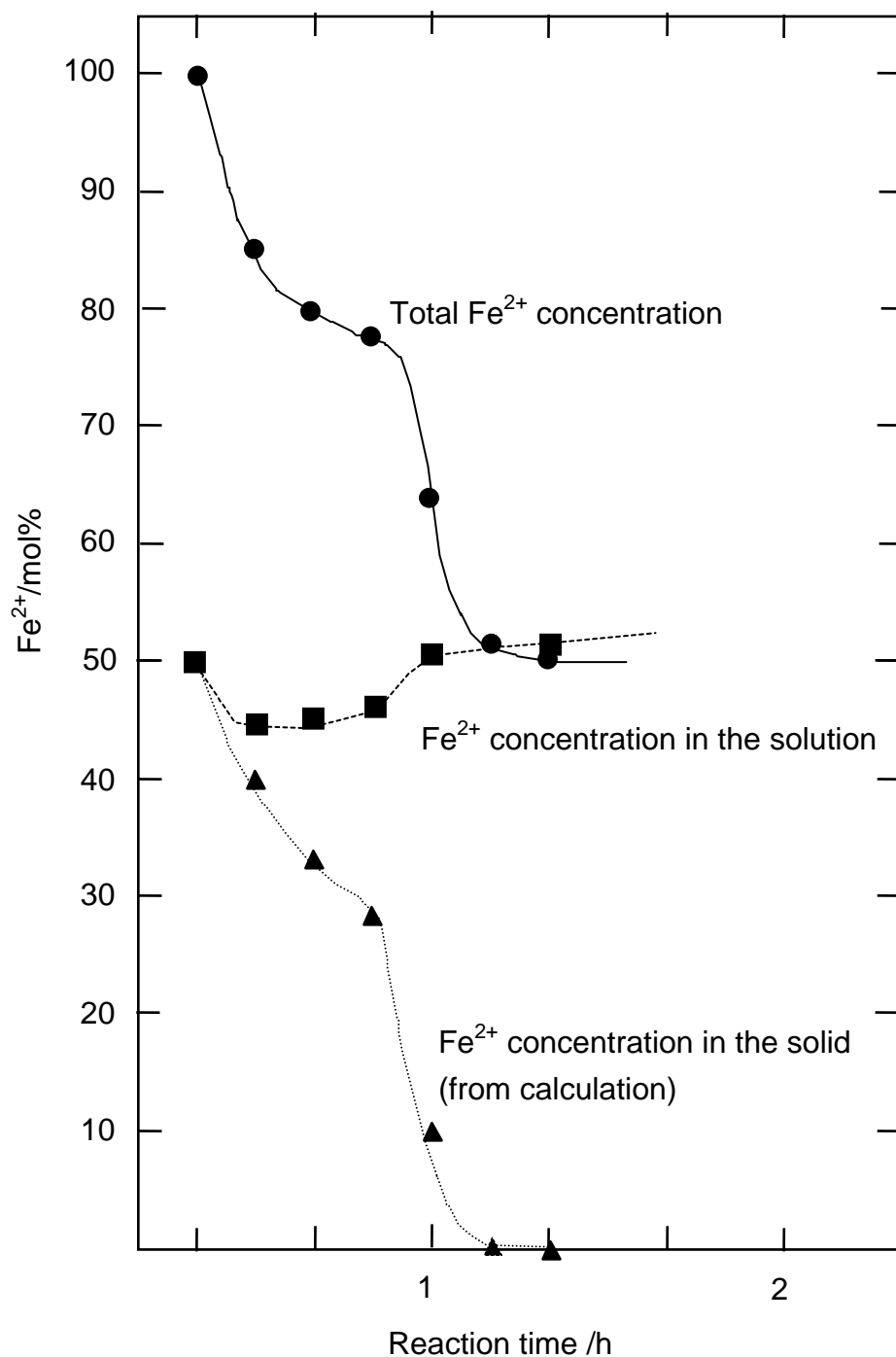


Fig. 5-5 Changes in the Fe²⁺ concentration in solution and the total Fe²⁺ concentration with oxidation time (sample I in Table 5-1).

図 5-5 にこの系における固相の Fe²⁺濃度の反応時間に対する変化を試料1を例にとって示す。溶液中の Fe²⁺濃度はグリーンラスト(II)生成時に約5%減少し、プラトーの最終期には元のレベルに戻っている。この図にみられるようにグリーンラスト(II)期の固

相沈殿量は初期よりも増加しているので、グリーンラスト(II)は初期の固相成分である水酸化第1鉄が組成内で変性するだけではなく、溶液から Fe^{2+} を吸収して生成していると考えられる。

5-3-3 グリーンラスト(II)の寿命

標準仕様に対し、pH6のプラトーの末期においてpHが顕著な低下を始めると同時にpHをアルカリ添加時のpHに保ちつつアルカリを添加し始め、中和率が60%となった時点でアルカリの添加を中止する操作を試みた(表5-1におけるVI)。その結果、図5-6に示すように、アルカリ添加終了後にはpHは急速に下降し、標準仕様のものと同等の最終pHを示す。追加アルカリの添加期間にもグリーンラスト(II)は観測され、グリーンラスト(II)の存在時期は標準仕様のものより長かった。また生成ゲータイトのモルフォロジー特性は表1に見られるようアスペクト比が大きくなっていた。

グリーンラスト(II)段階での寿命は、初期 Fe^{2+} 濃度と R_f で変化する。図5-1(g)で示された様に、グリーンラスト(II)が図5-1(c)で、同じ酸化時間にもかかわらず、また初期沈殿量が存在する期間、グリーンラスト(II)微粒子はほとんど消失する。

グリーンラスト(II)の寿命を延ばそうとして、水酸化ナトリウムを第2プラトー期の終わりに加えられた。これは、表5-1のSample VIに示された。反応条件はSample Iに対するものと同じであった。第2プラトー期の終わりにおいて、6molの水酸化ナトリウムが0.1だけ R_f を上げるために6N-NaOH溶液で加えられた。添加された水酸化ナトリウムは、第2プラトー期のpH値を変化なく保つのに貢献した。NaOH溶液を全量加えた後、図5-6で示すように、pHは直ちに、Sample Iと同じレベルに減少する。グリーンラスト(II)は第2プラトー期の後、水酸化ナトリウムの追加の間、観察される。グリーンラスト(II)の寿命はSample Iと比較してSample VIは延長された。結果として、軸比は R_f を増やした場合(図5-2)と同様に大きくなった。

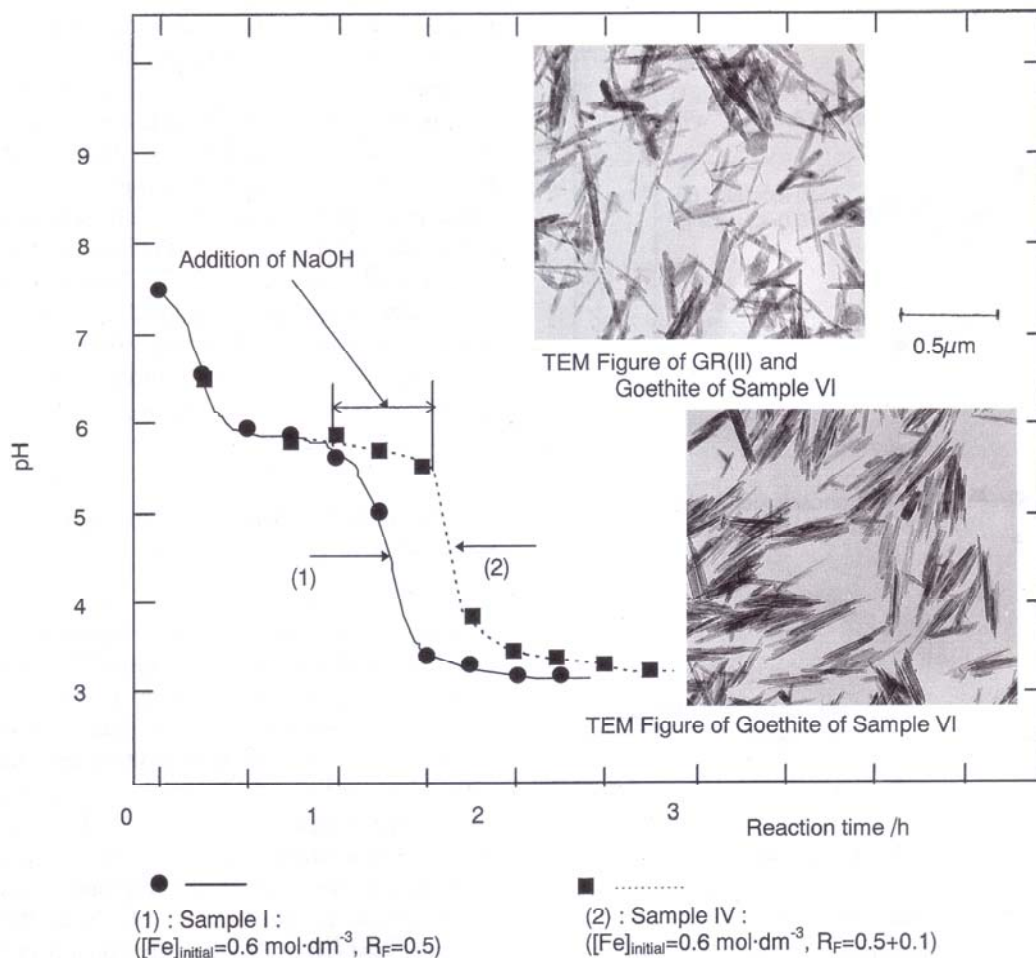


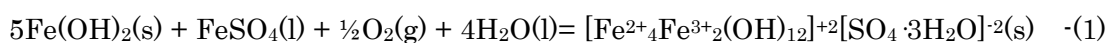
Fig. 5-6 Changes in pH with time and the morphological properties in the TEM pictures (1) without and (2) with the addition of NaOH at a halfway (sample IV in Table 5-1).

5-4 考察

5-4-1 酸化に対するグリーンラスト(II)の自己安定化

グリーンラスト(II)の組成については幾人か^{66,67,68,30,69,63,,64,65}によって提案されている。多くの研究者^{70,71,64,63,66}は、 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 比率 (R_F で変わる) は約2である。そのことは次章で論じられる。グリーンラスト(II)は、溶液から Fe^{2+} を吸収することによってつくられる。これは、図 5-5 の中で示される。類似した結果は、Linらによって報告されている⁶⁷。

グリーンラスト(II)の形成は、Hansenらによって提案された組成を使うことで表される⁷¹。



電気化学ポテンシャル- pH平衡⁷²より、溶液中の Fe^{2+} より固体中の Fe^{2+} の方が酸化されやすいことが予測されている。それゆえに、固体の Fe^{2+} 濃度は、酸化によって素早

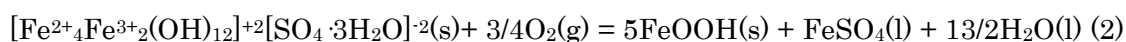
く減少する。グリーンラスト(II)はFe²⁺の溶液からの吸収を通して固体でFe²⁺の損失を回復することでつくられる。グリーンラスト(II)は、このように溶液中でFe²⁺の緩衝機能によって、Fe²⁺の酸化に対して自己安定する。

Table 5-2 Analytical values of the products

Sample	The ratio of neutralization R _F /mol%	Fe ²⁺ concentration in the plateau /mol%	Amount of Fe ²⁺ absorption /mol%	Calculated GR(II) concentration /mol%	The ratio of Fe ²⁺ in GR(II) /mol%	Calculated Fe ²⁺ concentration in the plateau /mol%
I	50	83	5	55	38	83
IV	70	75	10	80	57	77
V	30	89	2	33	23	89

5-4-2 RFに対するグリーンラスト(II)組成変化

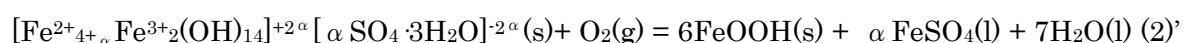
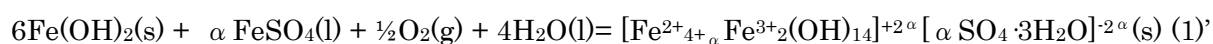
反応によって、鉄のイオンは、図 5-5 に示される第2プラトー期の後、溶液に再び放出される;



Fe²⁺が吸収されるFe²⁺と同じ量放出される時から、吸収されるFe²⁺が酸化しない⁶⁶ように、グリーンラスト(II)構造の前後に不変の溶液中の残存Fe²⁺量である。吸収されるFe²⁺が酸化を通してFe³⁺に変わるならば、Fe³⁺はFe²⁺より溶解度が小さいのでゲータイトとして沈殿するだろう。従って、R_Fが大きい場合の吸収されるFe²⁺増加量から、グリーンラスト(II)中のFe³⁺/Fe²⁺比率は、R_Fを増やすことで増加する。

表 5-2 において、プラトーでの Fe²⁺濃度(「Fe²⁺ concentration in the plateau」)は、図 5-3(b)と 5-4(b)で第 2 のプラトーの始めに測定される全 Fe²⁺濃度の比率から最初の Fe²⁺濃度の引き算として計算される。Fe²⁺吸収の量(「Amount of Fe²⁺ absorption」)は、第 2 のプラトー期間の溶液の Fe²⁺濃度の減少として得られる。表 5-2 の計算されたグリーンラスト(II)濃度(「Calculated GR(II) concentration」)は、R_Fと吸収される Fe²⁺濃度(すなわち第 2 のプラトーの開始時で Fe²⁺が吸収された後の初期 Fe²⁺濃度に対するグリーンラスト(II)濃度の比率)の合計である。グリーンラスト(II)中の Fe²⁺比率(「The ratio of Fe²⁺ in GR(II)」)は、R_F×2/3 + 吸収された Fe²⁺濃度で示される。第 2 プラトー時の計算された Fe²⁺濃度(「Calculated Fe²⁺ concentration in the plateau」)は、グリーンラスト(II)中の Fe²⁺の比率と溶液の Fe²⁺濃度の合計である。Fe²⁺濃度の計算値は、プ

ラト一時の全Fe²⁺濃度の測定値と一致する。グリーンラスト(II)でのFe²⁺量がFe²⁺吸収前ではなく、Fe²⁺吸収後のFe²⁺:Fe³⁺比を使って計算されるなら、Fe²⁺濃度の計算値は、特にR_Fが大きい場合、測定値から乖離する。従って式(1)と(2)は、すなわちR_Fによるグリーンラスト(II)組成のシフトを考慮することによって、(1)'、(2)'に修正されなければならない。



$\alpha/6$ はグリーンラスト(II)合成期間中の溶液からのFe²⁺を吸収量とR_Fの比率である。

それは、以下に記すR_Fでの第2のプラトーでのpHシフトで示される。

5-4-3 中和条件と第2プラトーpH、グリーンラスト(II)寿命との関係

固体のFe²⁺濃度は、[Fe²⁺]時間変化曲線の第2プラトーの始まりの前で、溶液のFe²⁺濃度を上回っている。前節の仮定によると、溶液から吸収されるFe²⁺の量の増加は、R_Fを増やすことで、グリーンラスト(II)でのFe³⁺:Fe²⁺の比率の増加を引き起こしている。Fe²⁺は、より小さいイオン半径とより高い電子親和力⁷³のため、Fe³⁺よりアルカリ性である。したがって、第2プラトーpHがR_Fを増やすことで増加するように、グリーンラスト(II)はR_Fを増やすことでアルカリ性になる。従って、溶液からのFe²⁺吸収の増加は、グリーンラスト(II)でFe²⁺のより高い濃度により、酸化に対してグリーンラスト(II)のより高い自己安定化につながる。つまりR_Fを増やすことで、グリーンラスト(II)の存在期間は長くなる。

5-4-4 グリーンラスト(II)寿命とゲータイト粒子の形状特性の関係

グリーンラスト(II)の寿命とゲータイト粒子の軸比は緊密な相関関係がある。グリーンラスト(II)からゲータイト粒子への転換は溶解-析出反応¹⁰である。グリーンラスト(II)からゲータイト粒子への転換中の形態的な連続性は、何人かの研究者^{31,56,74}によって報告されている。ゲータイト粒子は稜共有八面体のダブルチェーンから成る。そこで、Fe³⁺は6つの酸素原子によって配位され、c軸はゲータイト粒子¹³の長軸方向となる。Fe³⁺O₆ (グリーンラスト(II)微結晶の骨格であること)から成っているダブルチェーンは、ゲータイト粒子^{10,31}のc軸成長によって吸収される。したがって、グリーンラスト(II)が共存する限り、ゲータイト粒子はc軸に沿って成長することができる。より高い軸比につながるチェーン成長は、実は図5-6の挿図で示すようにTEM像で観察される。

ゲータイト粒子の形状特性は、最初の Fe^{2+} 濃度または R_F によってどちらでも変更しうる。軸比は、最初の Fe^{2+} 濃度より R_F を増やすことによって顕著に増加する。同時に、グリーンラスト(II)の存在期間は、第2プラトー期間までにだけでなく、グリーンラスト(II)の組成変更による第2プラトーpH値によっても延長できる。従って軸比は、その安定化のためにグリーンラスト(II)の組成変更で引き起こされる長寿命化により達成される。グリーンラスト(II)寿命は、アルカリの追加によってだけでなく、 R_F によってもコントロールすることが出来る。

5-5 まとめ

弱酸性領域におけるゲータイト粒子の生成過程において Fe^{2+} 濃度およびpHの時間的变化にはグリーンラスト(II)と液相の Fe^{2+} との擬平衡反応によってプラトーが生じる。このことからグリーンラスト(II)は酸化に対する緩衝作用があると考えられる。これに対して、固相沈殿量を全 Fe^{2+} 濃度で変えた場合には擬平衡状態は変わらないのでプラトーの Fe^{2+} 濃度、pHは変わらない。固相沈殿量を中和率で変えた場合には固相内の Fe^{2+} 濃度を維持しようとする作用が働き、擬平衡状態が遷移してプラトーの Fe^{2+} 濃度、pHが変わる。

ゲータイトの粒径は固相沈殿量を変えることで制御することができるが、固相沈殿量を全 Fe^{2+} 濃度で変えた場合と中和率で変えた場合では生成物性状も変わる。固相沈殿量を全 Fe^{2+} 濃度で大きくした場合に比べて、中和率を上げた場合にはアスペクト比(長軸径/短軸径)は大きくなるが、これはグリーンラスト(II)の存在期間が長くなりゲータイトの $\langle 001 \rangle$ 方向への結晶成長を促進しているためと考えられる。

第6章 エイジング中の窒素ガス導入とエア酸化による針状ゲータイト粒子の成長および形態制御

6-1 実験の目的

ゲータイト粒子の形状は本来、その晶癖に従うと針状になる^{75,30,76,77,78}。それは水酸化第1鉄からゲータイトへの溶解析出時に水酸化鉄とゲータイトの間に FeO_6 オクタヘドロンを基点とした結晶学的な連続性が存在するからである⁷⁹。この連続性のために、ゲータイト粒子にはデンドライト状の双晶が発生するケースが見られる⁸⁰。ゲータイト粒子が原料として多く使用される磁気記録材料の分野においては、ゲータイトからヘマタイト、ヘマタイトからマグヘマイト又はマグネタイトへの変化はトポタキシー反応であるために⁸¹、ゲータイト粒子の形状は最終的な磁気特性に決定的な影響を及ぼす^{82,30}。ゲータイト粒子にデンドライト状の双晶が存在すると、磁性酸化鉄となった際に、磁気的性能を低下させてしまう可能性が高い⁸³。現在では磁気記録密度の向上に応えるため、ゲータイトの形状を制御して微細で、できるだけ大きな軸比を持ち、双晶のない粒子を合成することが必要である。特に重層媒体向けメタル用磁性粉原料ゲータイトは長軸径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下、BET法比表面積で $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上という極めて微細な粒子である⁸⁴。

第1鉄塩を水酸化アルカリで中和し、水酸化第1鉄を合成し、酸化して得る従来からの方法では、高アルカリ性であるが故に水酸化第1鉄の成長反応が起こり、その結果双晶粒子が生成してしまう⁸⁵。また水酸化アルカリを中和剤として使用して水酸化第1鉄やグリーンラスト(II)をゲータイト合成の前駆体に用いた場合、ゲータイト粒子を微細化するためには低温で希薄な溶液が必要とされ⁸⁶、工業的には不利である。一方、アルカリ原料を炭酸塩とし、炭酸鉄－水酸化鉄を原料とすると、比較的高温・高濃度で微粒子ゲータイトが生成し得るため、工業的に有利であることは知られている。著者の最近の研究でもアルカリ原料由来の鉄前駆体の違いがゲータイト粒子の性状に与える影響を相関分析により検討し、炭酸鉄－水酸化鉄原料系が微粒子化に有利な可能性を示唆している。炭酸鉄－水酸化鉄原料系が水酸化アルカリベースの水酸化鉄系やグリーンラスト(II)系に比較して双晶が発生しにくいという事実も知られている。

本研究では特にゲータイト粒子を微粒子化した場合の短軸長の制御に着目した。炭酸鉄－水酸化鉄原料系では紡錘状の粒子が生成し、短軸長が水酸化鉄系より小さ

くなり難い。そこで酸化反応の前に窒素ガスである程度バブリングすることで短軸長が小さくなり、軸比が大きくなる現象が知られているが、その理由は未だ明確でない。

本研究の目的は炭酸鉄－水酸化鉄を原料によるゲータイト粒子の生成機構を明確にし、この原料系の特異性を解明することにある。

6-2 実験方法

6-2-1 ゲータイト試料調製および特性測定

ゲータイト試料調製はFig. 6-1にある装置条件で行った。

一部のサンプルは反応の経時変化としてpH及び濾液中の炭酸水素イオン分析を行った。濾液に NaOH と BaCl₂ を加え、フェノールフタレインを指示薬として、1N塩酸で滴定することで炭酸水素イオンを定量した。メチルオレンジを指示薬として塩酸で滴定して求めた全アルカリ量から引くことで求めた。炭酸ガスの発生量は系外に排气されるガスの全量を補足し水酸化バリウムの飽和溶液を通すことで炭酸バリウムとして沈殿させ、重量から単位時間当たりの炭酸ガスの発生量を算出した。また反応の経時変化を直接観察するため、反応中のスラリーを抜き取り、過酸化水素水を用いて酸化し、トポタキシー反応を利用して形状を保持し、透過型電子顕微鏡 (JOEL、 model JEM-100S)で観察した。

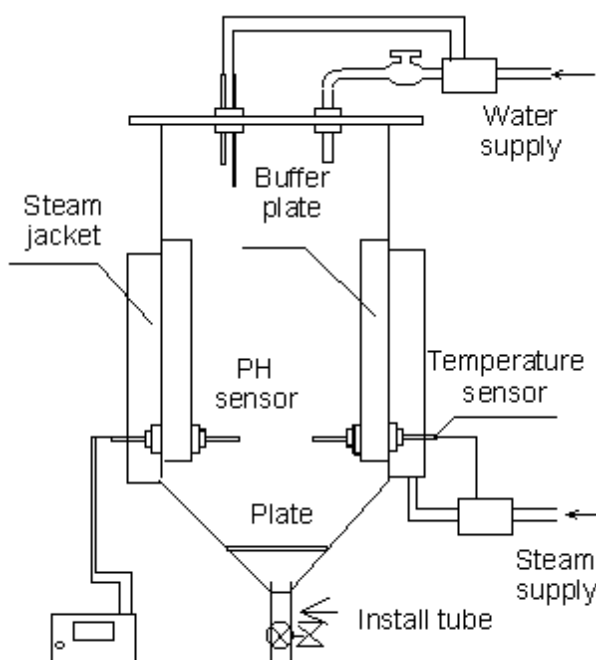


Figure 6-1 Schematic diagram of the reactor with a bubble column

6-3 実験結果

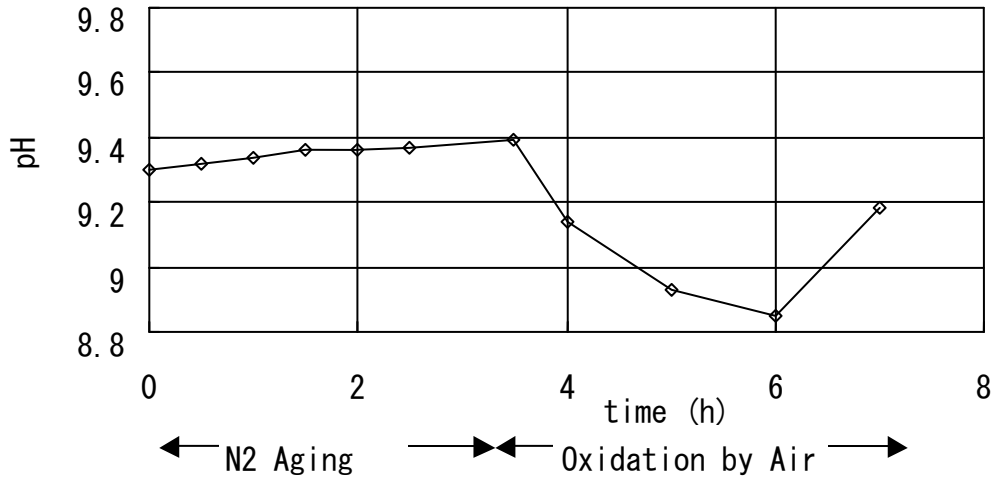


Fig. 6-2 pH shift with time

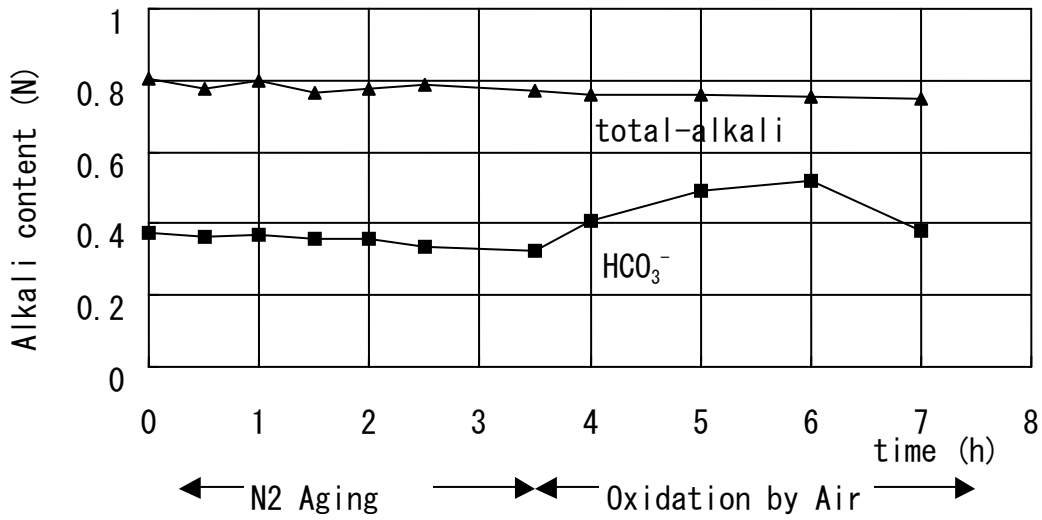


Fig. 6-3 The change of alkali concentration with time

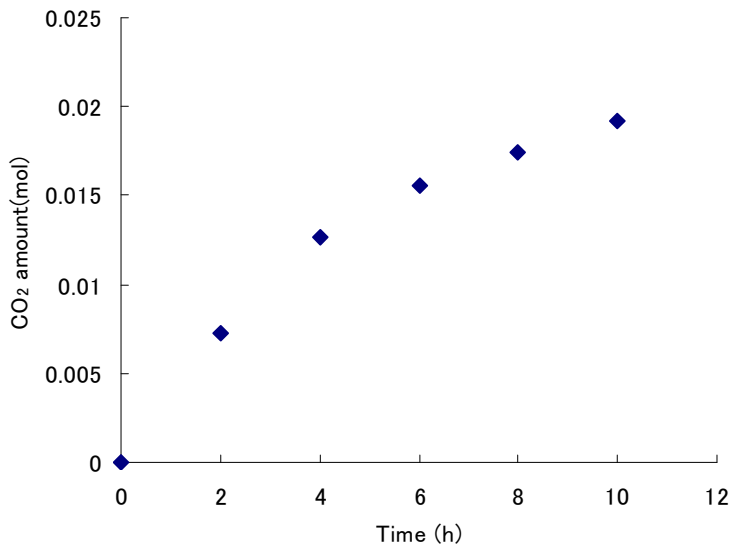


Fig.6-4 Change in the amount of CO₂ evolved with N₂ bubbling time.

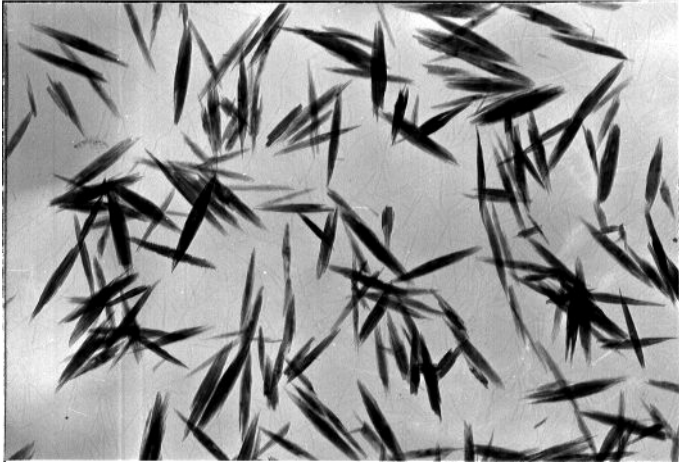


Fig.6-5a TEM figure of goethite particles with N₂ aging (5hr)

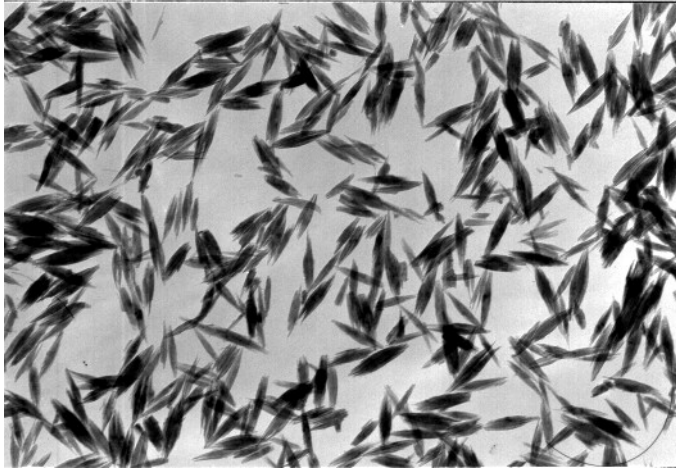

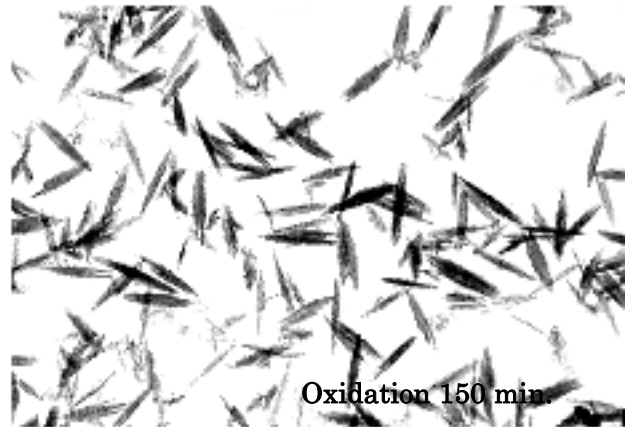
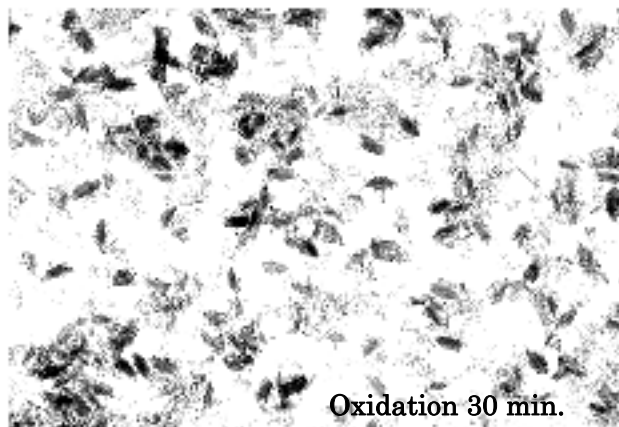
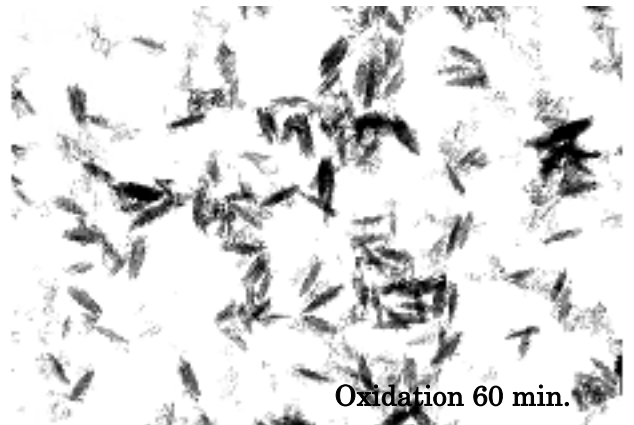
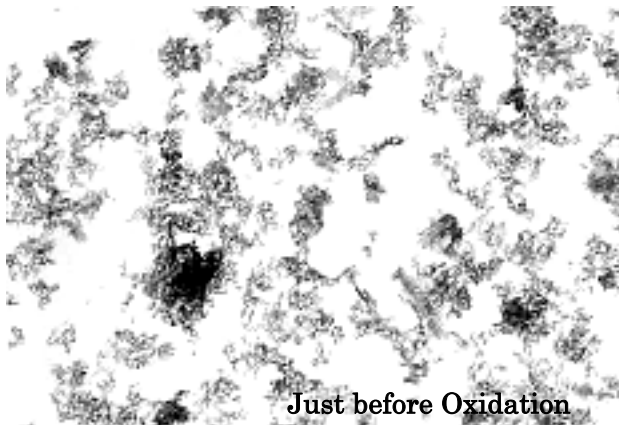


Fig.6-5b TEM figure of goethite particles without N₂ aging

1bar=0.5μm 




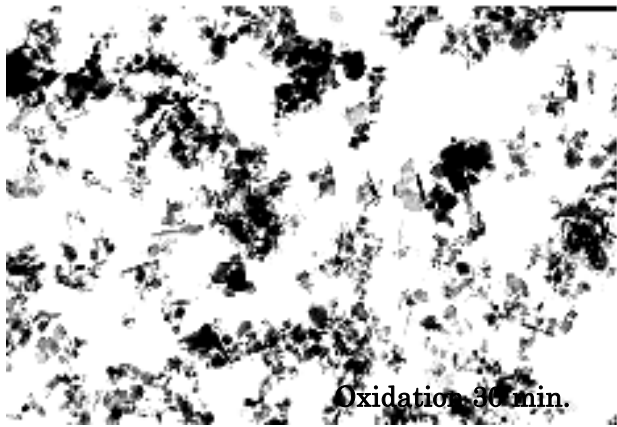
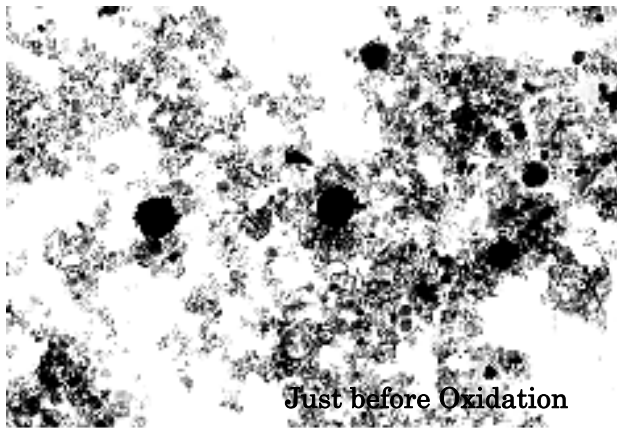
1bar=0.5μm 

Fig.6-6 TEM figure of the synthesis process goethite particles from $\text{FeCO}_3\text{-Fe(OH)}_2$



1bar=0.5μm

Fig.6-7 TEM figure of the synthesis process goethite particles from $\text{Fe}(\text{OH})_2$

6-3-1 窒素バブリングと空気酸化によるスラリーの化学的性質の変化

図 6-2 は最初の 3.5 時間、窒素でバブリングした後、空気酸化を行った場合のスラリーの pH 変化を時間に対してプロットしたものである。9.3 から 9.5 までの pH のわずかな増加が窒素バブリングで観察された。更に通気による迅速で効率的な酸化により pH の急激な減少が明確に示された。図 6-3 でプロットされた炭酸水素イオンの変化は、窒素バブリング間の 3.8N から 3.2N までのわずかな減少、および空気酸化の開始時からの激増を示し、pH の動きと相反していた。対照的に全アルカリ濃度は、ガスを窒素から空気まで切り替えても非常にわずかな減少しか示さず、ほとんど変わらなかった。図 6-4 の中で示されるように、窒素バブリング間の炭酸ガスの発生は明白である。発生割合は、12 時間後に平衡状態に接近するため変化がなくなる傾向がある。

6-3-2 熟成による形態変化

窒素バブリングによる生成ゲータイト粒子の形状変化は窒素バブリングなしのリファレンスと共に図 6-5 に示された。5 時間の窒素バブリングによって生成ゲータイト粒子の軸比は 1:5 から 1:8 に増加した。FeCO₃ - Fe(OH)₂ 混合物を出発物とする粒子のモルフォロジー変化は図 6-6 に示され、Fe(OH)₂ 単独のモルフォロジー変化は図 6-7 に示された。出発物の影響は図 6-6 および 6-7 を比較すると明確になる。両方の実験とも、50dm³/min の窒素バブリングという同一条件下で行われているが、Fe(OH)₂ 単独の出発物の場合、微細な核が生成し、相似的に成長しているのに対し、炭酸鉄-水酸化鉄系では比較的大きな核が生成し、それが長軸方向に優先して成長しているように観察された。

6-4 検討および考察

上記の観察から、アルカリ濃度の最終的な減少なしで、バブリングされた窒素は炭酸ガスの放出、pH の増加と炭酸水素イオン濃度の減少が示された。これらの観察から、下記反応式を提案する。

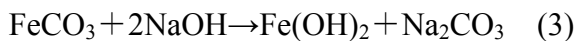
(i) Na₂CO₃ による過剰な硫酸鉄(II)の中和と比較的安定な炭酸鉄と硫酸ナトリウムの形成(すなわちイオン交換反応)



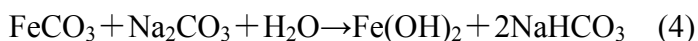
(ii)過剰な炭酸ナトリウムの加水分解、



そして、(iii)鉄の水酸化物の形成、



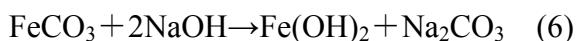
炭酸ナトリウム(すなわち(1)+(2)+(3))による炭酸鉄塩の全体的な反応:



気体状態の窒素が溶液に溶け込むと、溶解している炭酸ガスは優先して放出されて、炭酸水素イオンは加水分解され、



生成した NaOH は酸性物質、この場合は FeCO_3 、と反応する。これは中和反応で、



低濃度の鉄イオンを NaOH で滴定すると生成した Fe(OH)_2 は溶解し、滴定曲線は図 6-8 の ■ で示される、単純な酸-アルカリ中和曲線となる。対照的に、高濃度の鉄イオンを NaOH で滴定すると pH は当量点以下でも 7 を上回っている。これは溶解度

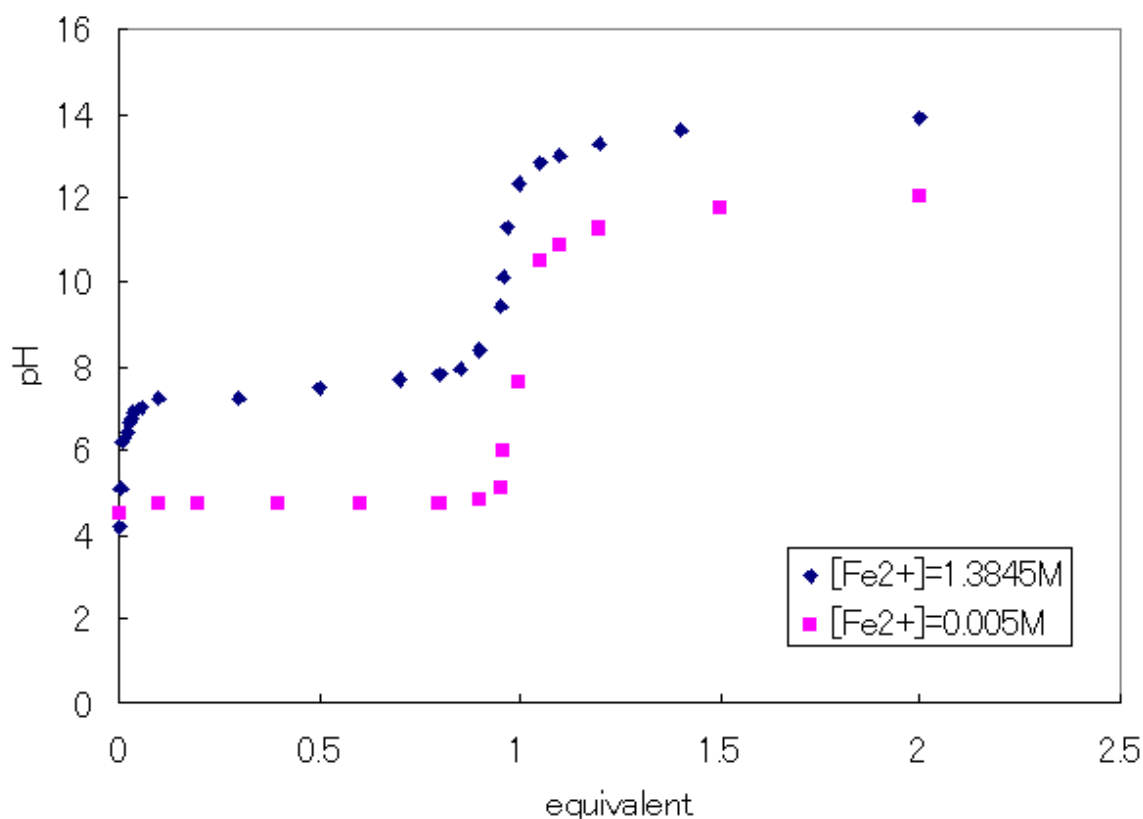
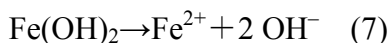
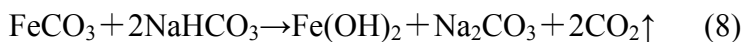


Fig.6-8 Titration curve of FeSO₄ with NaOH

以上の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ から水酸化物イオンが放出されるためである(図 6-8 の◆)。



Na_2CO_3 による滴定曲線をカーブは、図 6-9 に示す。鉄イオン濃度が低い場合、白い沈殿物である FeCO_3 が生成するが、すぐに溶解し緑の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ となって溶解する。



pH が 7 以上となっているのは、酸性の FeCO_3 がアルカリ性の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ に変化するためである。

対照的に、より高い鉄イオン濃度の場合、 FeCO_3 の白色沈殿物は保持された。その場合、鉄の炭酸塩は水酸化物イオンと部分的に反応する(式(6))。それゆえ、図 7-9 (◆) で示すように、pH 増加は鈍いままとなる。式(8)より炭酸水素の消費と炭酸ガスの発生は、化学量論的に一致しなければならない。炭酸ガス捕獲が不十分であったために、この等価性は実験的に確かめられることができなかった。

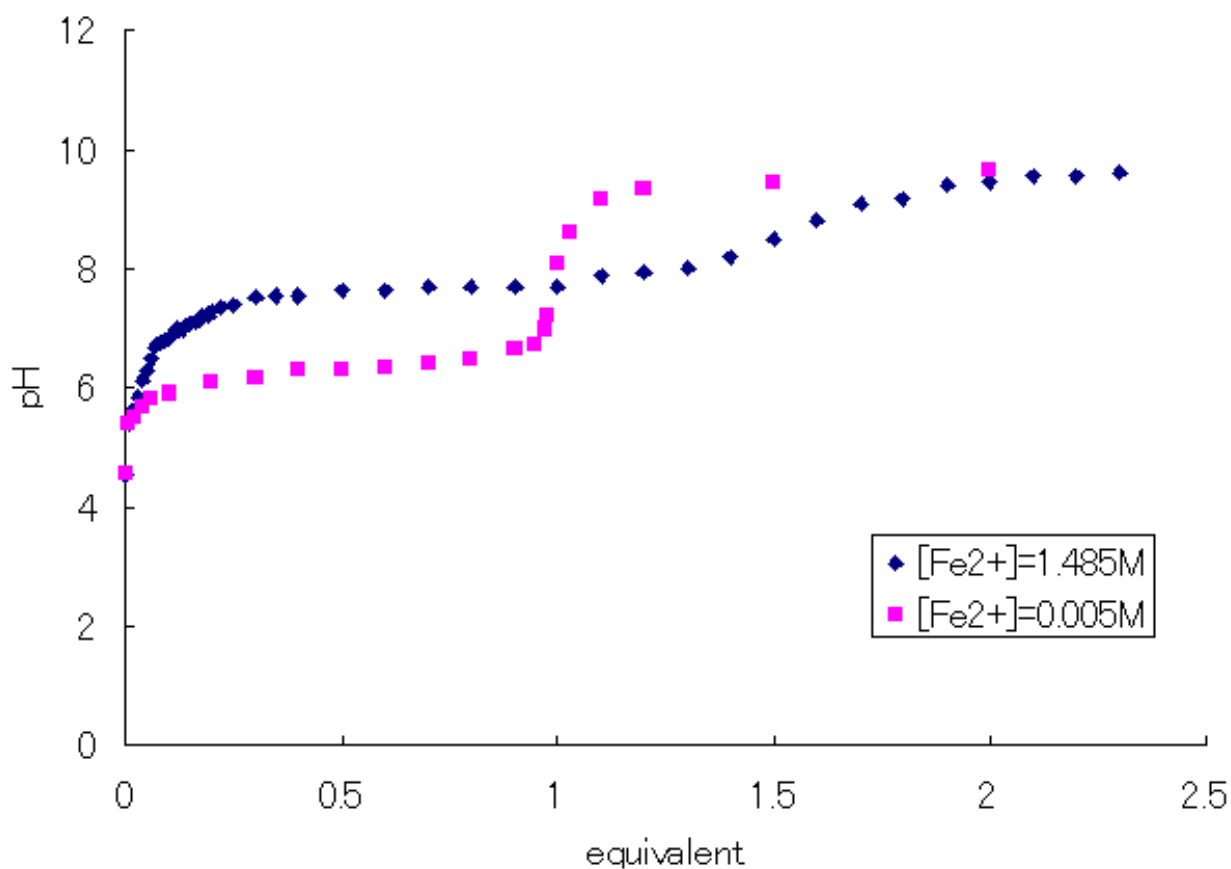


Fig.6-9 Titration curve of FeSO_4 with Na_2CO_3

まとめると、溶解した炭酸ガスが中和後 FeCO_3 と $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含有するスラリーからバブリングされた窒素によって放出される。結果として、水酸化物の相対的な濃度は増加し、核の臨界半径を減少させる。これは、結果的にゲータイト粒子の軸比を大きくする。

以前に報告したように、 FeCO_3 - $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 混合系でなく $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 単独系ではより小さい軸比(すなわちより異方性でない)のゲータイト微粒子が得られる⁸¹。窒素バブリング間中、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 相対濃度は式(8)によって増加し、図 6-5 で示されたように、短軸方向で粒径を減少させ、軸比は大きくなる。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 表面の核形成サイトの近くの炭酸イオンの共存が吸着により核中に取り込まれ、核の臨界半径を大きくするのではないかと推測している。炭酸イオンの吸着はより長軸方向の自然発生的な成長プロセスを妨害し、微細核を厚ぼったくする。この推測は、さらに確かめられなければならない。

6-5 まとめ

中和後の FeCO_3 - $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 含有スラリーに対する窒素バブリングによって、溶解していた炭酸ガスが放出された。結果として、水酸化物の相対的な濃度は増加し、核の臨界半径を減少させた。これは、最終的に、短軸方向への成長を抑えることによって、ゲータイト粒子の軸比を増大させた。根本原理は中和後の FeCO_3 - $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 含有スラリーに対する窒素バブリングによる、溶解炭酸ガスの放出である。結果として、炭酸イオンの相対濃度は減少し、水酸化物の相対濃度は増加する。これらは、2 つの要因(すなわち(i)発生核の短軸長の減少と(ii)炭酸イオン存在による紡錘状微粒子の先端の成長抑制)を通して、ゲータイト粒子の軸比増加に貢献する。

第7章 気泡分散方式と機能性酸化鉄粒子のモルフォロジーの関係について

7-1 検討の目的

2価鉄塩をアルカリで中和し、通気酸化する生成プロセスのゲータイトの精密制御は、核発生と結晶成長過程の精度良いコントロール技術である。著者は中和に用いるアルカリの違い⁸⁶やその組成の違い⁵³によって生じる粒子の生成特性・制御幅を検討した。その結果、上述のように微細でありながら大きい形状異方性が必要な粒子に対しては炭酸鉄-水酸化鉄の混合前駆体を窒素バブリングすることで組成調整を行うことが最適であるという工業的結論に達している⁸⁶。

系(アルカリ組成-前駆体)が定まった場合に粒度調整で重要になるのは酸化速度の制御である。水酸化第1鉄を原料として溶存酸素により酸化する系は従来、酸素の溶存が反応速度を律する系であるといわれている^{61,30,59,87}。そのため生成するゲータイト粒子の粒径制御は溶液の組成が一定ならば、酸素の溶存を基にする酸化速度の制

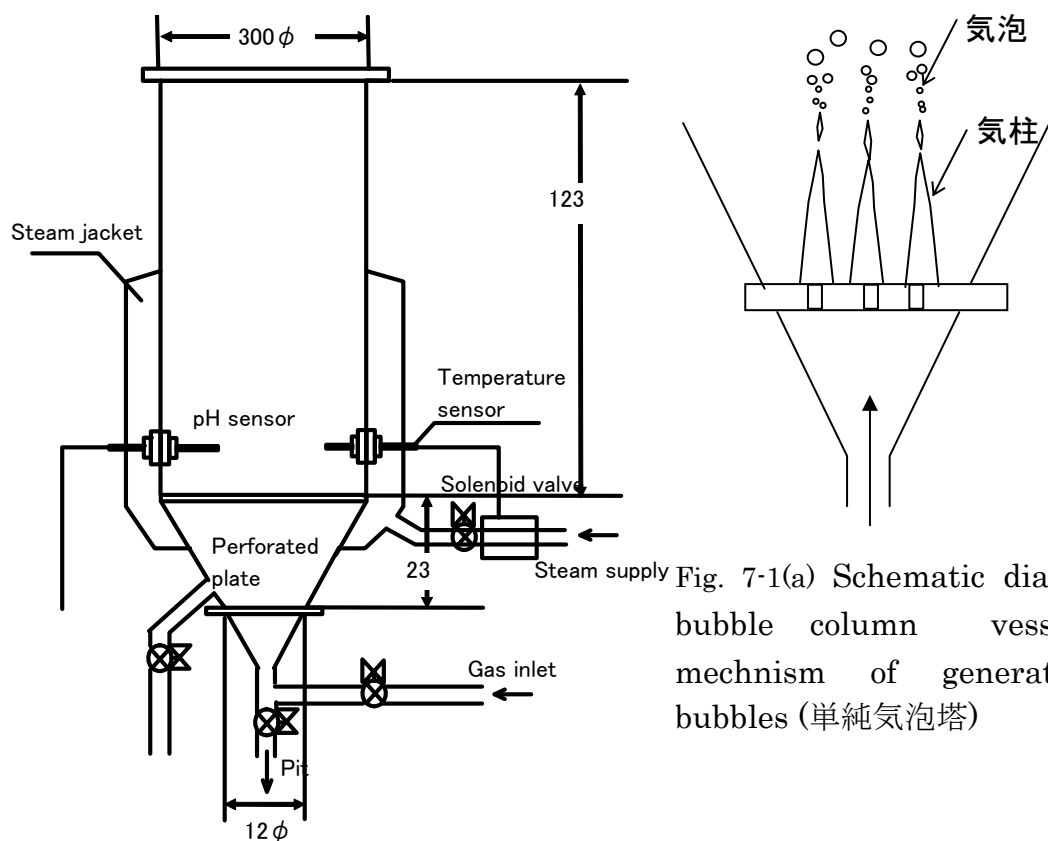


Fig. 7-1(a) Schematic diagram of bubble column vessel and mechanism of generation of bubbles (単純気泡塔)

御によって行われていた⁸⁸。しかしこの炭酸鉄－水酸化鉄の混合前駆体の反応系ではいくつかの報告はあるものの^{89,90,91,24}、詳細の検討は行われていない。

本検討は機能性酸化鉄材料の合成において、反応の律速段階を考慮して使用装置(気泡塔・機械攪拌反応塔)の違いによる生成物の形状特性について報告する。

7-2 実験方法

実験は基本的に、測温センサーと加温設備の設置された、全容80dm³の各種攪拌翼(全体混合型アンカー翼・気泡分散型タービン翼)および循環ラインとマグネット・ポンプを備えた機械攪拌反応塔および攪拌機のない巢板での気泡分散反応塔(Fig. 7-1)で行った。窒素ガスで空気を置換した所定量のアルカリ溶液を反応塔に投入し、加熱用スチームジャケットに蒸気を導入して50℃に昇温し、所定量の硫酸第1鉄を投入して空気に切り替え、酸化反応を行った。アルカリ組成は炭酸ナトリウムを用い、窒素バブリングを行った。酸化中の残存 Fe²⁺濃度を化学滴定で測定し、時間ごとの酸化率(≒酸化速度)を算出した。また溶存酸素計でスラリー中の溶存酸素の時間変化も測定した。得られたゲータイト粒子は第2章の方法で評価した。

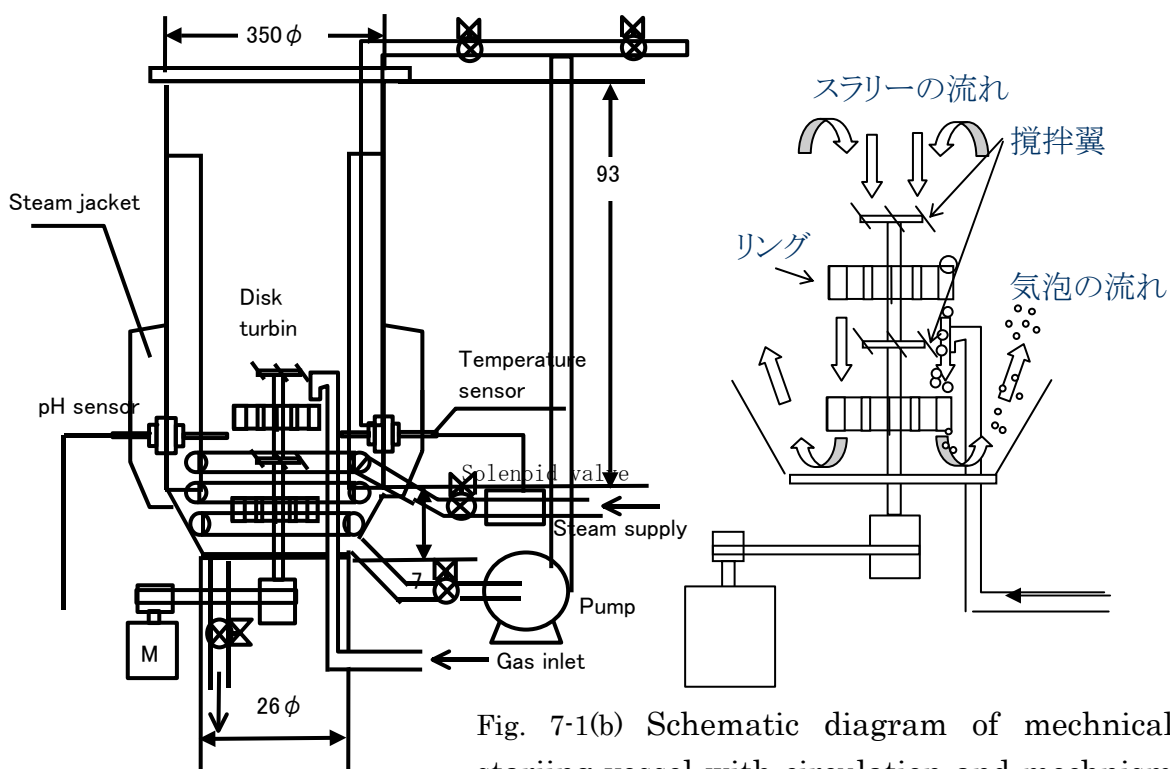


Fig. 7-1(b) Schematic diagram of mechanical stirring vessel with circulation and mechanism of generation of bubbles (気泡分散型タービン翼付反応塔)

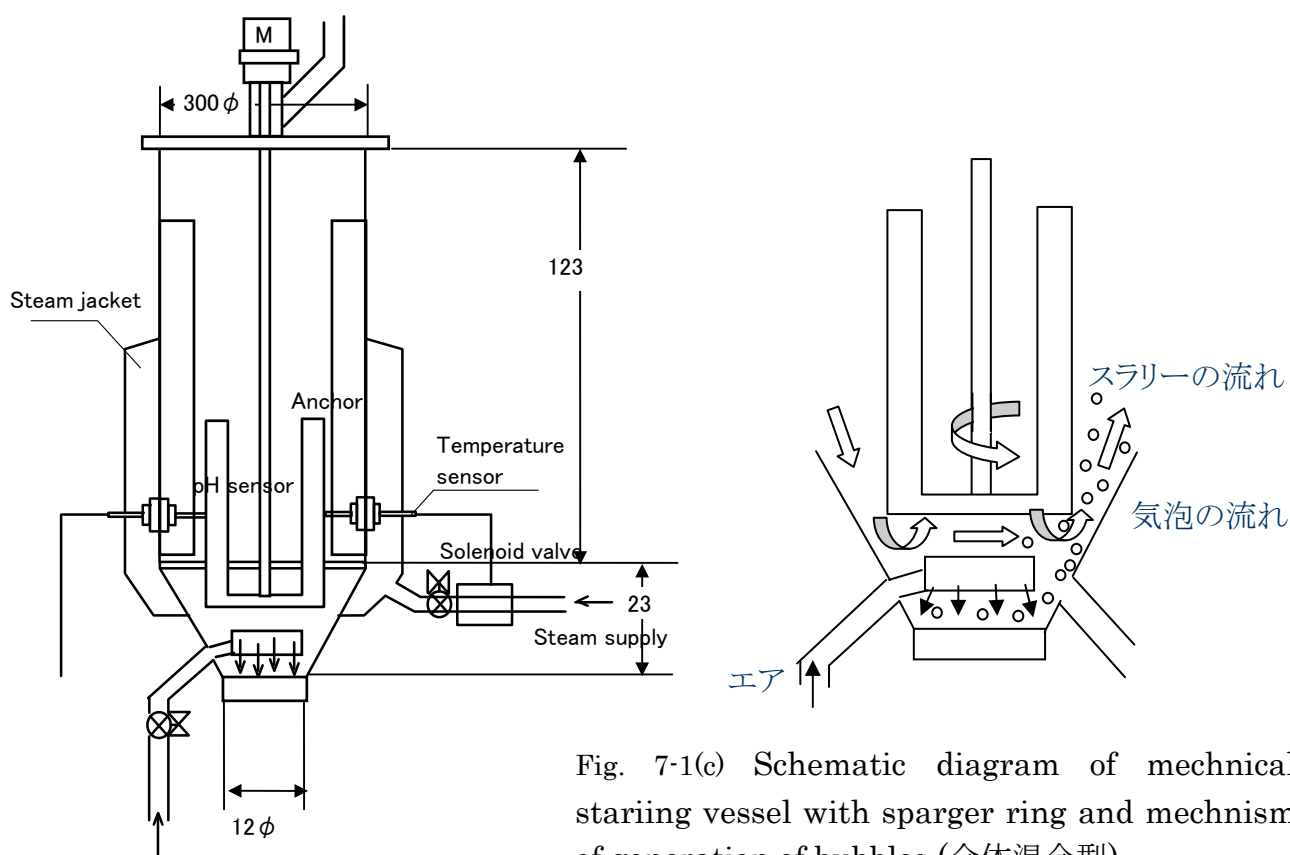


Fig. 7-1(c) Schematic diagram of mechanical stirring vessel with sparger ring and mechanism of generation of bubbles (全体混合型)

Gas inlet

7-3 実験結果

7-3-1 生成物の性状

生成ゲータイト粒子の電子顕微鏡写真像を示す。各反応塔で反応速度を変えたゲータイト粒子のものであり、酸化速度を下表に示した。

Table 7-1 TEM 図(各反応塔での酸化速度 (Fe³⁺の時間あたりの増加率))

反応塔	気泡分散攪拌機(循環無し) (Fig.7-1(b))	全体混合反応塔(Fig.7-1(c))	気泡分散攪拌機(循環有り) (Fig.7-1(b))	単純気泡塔(循環無し) (Fig.7-1(a))
図番号	Fig.7-2	Fig.7-3	Fig.7-4	Fig.7-5
Fig. (a) (%/h)	9.3	11.1	10.6	14.8
Fig. (b) (%/h)	18.4	18.3	24.6	28.5

通常、酸化反応が大きいほど微細化するものと思われるが、反応塔により必ずしもそうっておらず、微細化のレベルも一定ではない。

7-3-2 各反応塔の特徴

各反応塔の特徴を明確化するため、Fig.7-6 に酸化エア量に対する酸化速度をプロ

ットした。酸化エア量が少なく酸化速度が大きいものが、酸化効率が良いことになり、気泡分散攪拌機(循環有り)が最も酸化効率が良く、単純気泡塔が最も悪い。酸化エア量が大きくなるとポンプ循環の有意差が出てくる。

酸化速度は生成物の性状に大きな影響を与える。Fig.7-7に酸化速度に対する生成ゲータイト粒子の比表面積をプロットした。ゲータイト粒子の比表面積が酸化速度の影響を最も大きく受けるのは気泡分散攪拌機であり、ポンプ循環の有無で傾きに大きな差はない。単純気泡塔は比表面積が酸化速度の影響をあまり受けていない。全体混合反応塔では酸化速度が大きい程、比表面積が低下し、それはTEM像より粒子サイズの粗大化によるものと判断された。

7-4 考察

水酸化第1鉄を原料とする反応系が酸素溶解律速であることは、酸化速度と酸化時間のグラフから反応次数を解析することで示される。溶存酸素濃度を測定することで、その系が酸素溶解律速なのか、化学反応律速であるかを直接的に判断することが出来る。Fig.7-8に炭酸鉄-水酸化鉄の混合系で窒素バブリング時間を1時間としたものと5時間としたものの溶存酸素濃度と酸化速度を酸化時間に対してプロットした。反応初期は系に溶存酸素がなく、確かに酸素溶解律速であることが示されているが、1時間程度から系に溶存酸素が存在し始めることから、律速段階がシフトしていることが示唆される。生成物の経時と対比した詳細な検討は困難だが、核生成期には酸素溶解律速となっており、結晶成長期には化学反応律速となっていることが予測される。La Merモデル⁹²によると結晶成長期も粒子のサイズに影響が与えられるので、粒子サイズは酸化速度のみで決まるわけではなく、このような反応塔による結晶成長期の粒子への機械的なアクションが重要であることがわかる。

酸化速度が小さいとゲータイト本来の晶癖³⁰である針状を示す。酸化速度が大きい場合には、アルカリとして添加した炭酸イオンの影響で紡錘状を呈する。このように軸比制御のためには酸化速度のコントロールが必要であるが、ゲータイトの形状は酸化速度だけでなく、系の攪拌混合や気泡の分散状態といった系に導入される機械的パラメータ(動力数・翼径・攪拌速度等)にも左右されることがわかった。攪拌速度が大きいと同じ酸化速度でも軸比が大きくなる傾向がある。スラリーが攪拌の影響を受け、粒

子の凝集構造が解かれ、等方的成長から本来の晶癖である一軸的成長に移行するものと考えられる。

単純気泡塔では、大きな酸化速度を得るために、エアの流量は大きくなっている。酸化速度が小さいにもかかわらず、微細で軸比(長軸長/短軸長)が大きいことから、単純気泡塔は、エアの流量が大きい場合には、攪拌効率が比較的良いのではないかと思われる。

7-5 まとめ

紡錘状ゲータイトの製造において、各種反応塔を使用して検討を行った。第1鉄塩を炭酸アルカリで中和し、炭酸鉄-水酸化鉄存在下で酸化反応を行った場合、

1. 酸化速度を抑えることでゲータイト粒子の晶癖が出やすくなり、長軸径が大きくなった。結果として軸比は上昇した
2. 酸化速度が大きくなった場合に、ある程度の機械的シエアが加わると微細核の合一が起き、粒子の短軸径が大きくなった
3. 酸化速度が大きくなっても、ポンプ循環の強力な機械的シエアが加わると微細核の合一が起きず、粒子の短軸径が大きくならなかった
4. 単純気泡塔はこの系では、凝集が起きる全体混合型やポンプ循環系以外の機械攪拌とある程度同じ挙動をする。

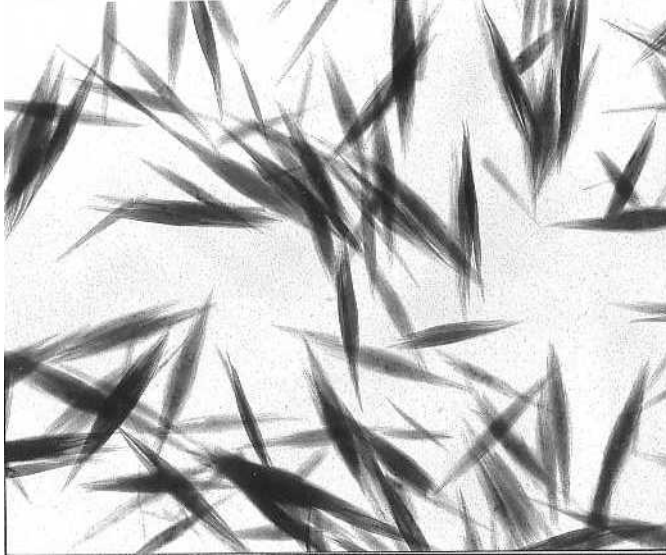


Fig.7-2 (a)
気泡分散攪拌機(循環無し)
酸化速度9.3%/h



Fig.7-3 (a)
全体混合反応塔(循環無し)
酸化速度11.1%/h

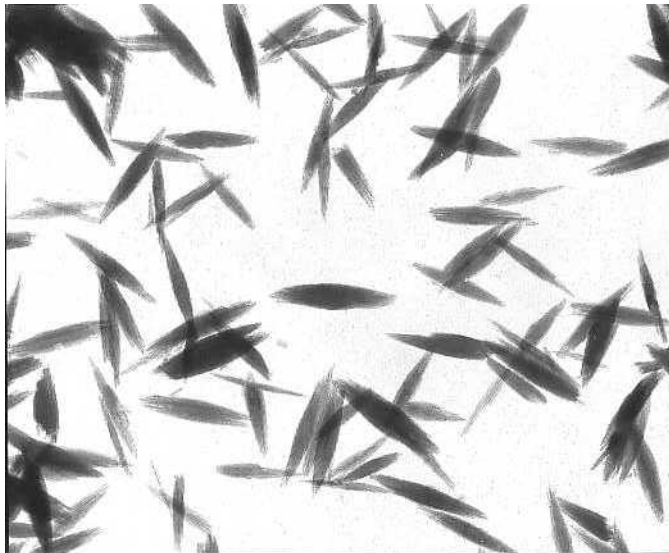


Fig.7-2 (b)
気泡分散攪拌機(循環無し)
酸化速度18.4%/h



Fig.7-3 (b)
全体混合反応塔(循環無し)
酸化速度18.3%/h



Fig.7-4 (a)
気泡分散攪拌機(循環有り)
酸化速度10.6%/h

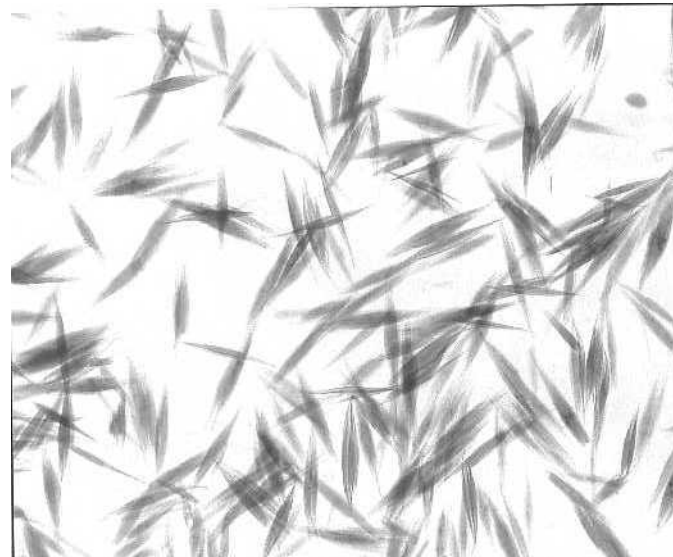


Fig.7-5 (a)
単純気泡塔(循環無し)
酸化速度14.8%/h

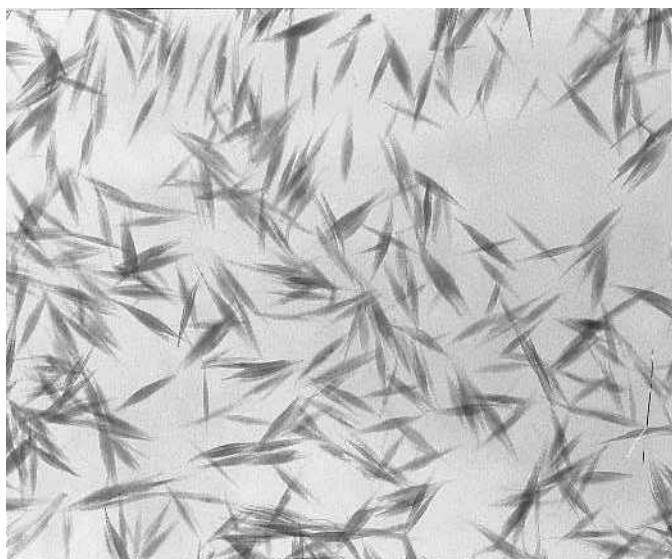


Fig.7-4 (b)
気泡分散攪拌機(循環有り)
酸化速度24.6%/h



Fig.7-5 (b)
単純気泡塔(循環無し)
酸化速度28.5%/h

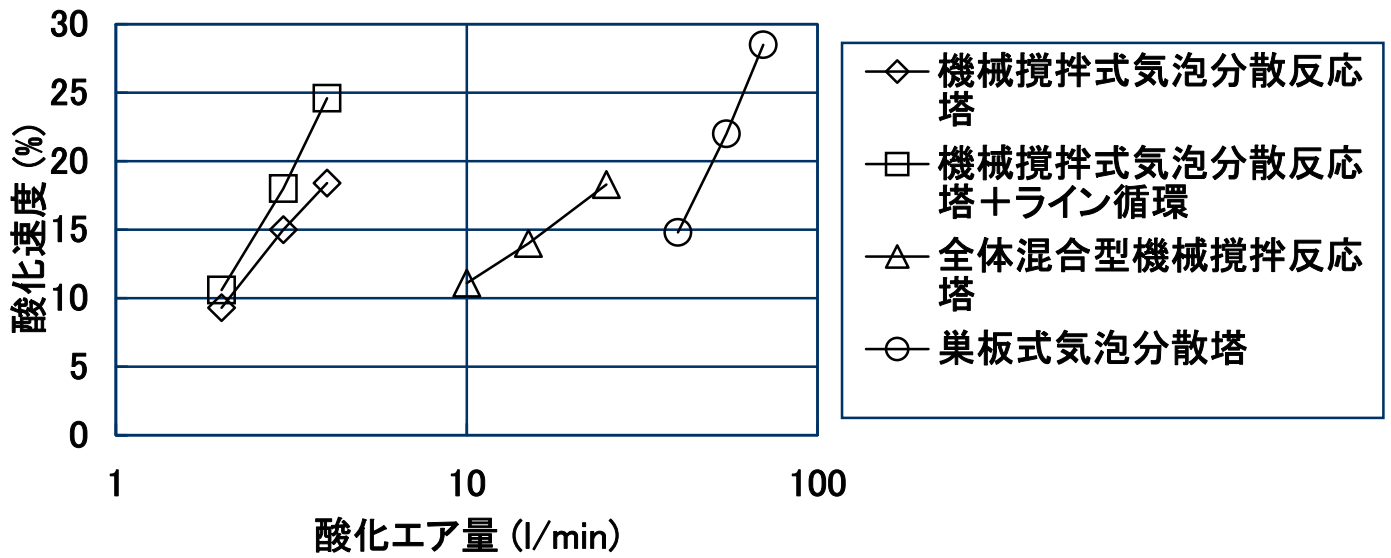


Fig.7-6 酸化エア量に対する酸化速度

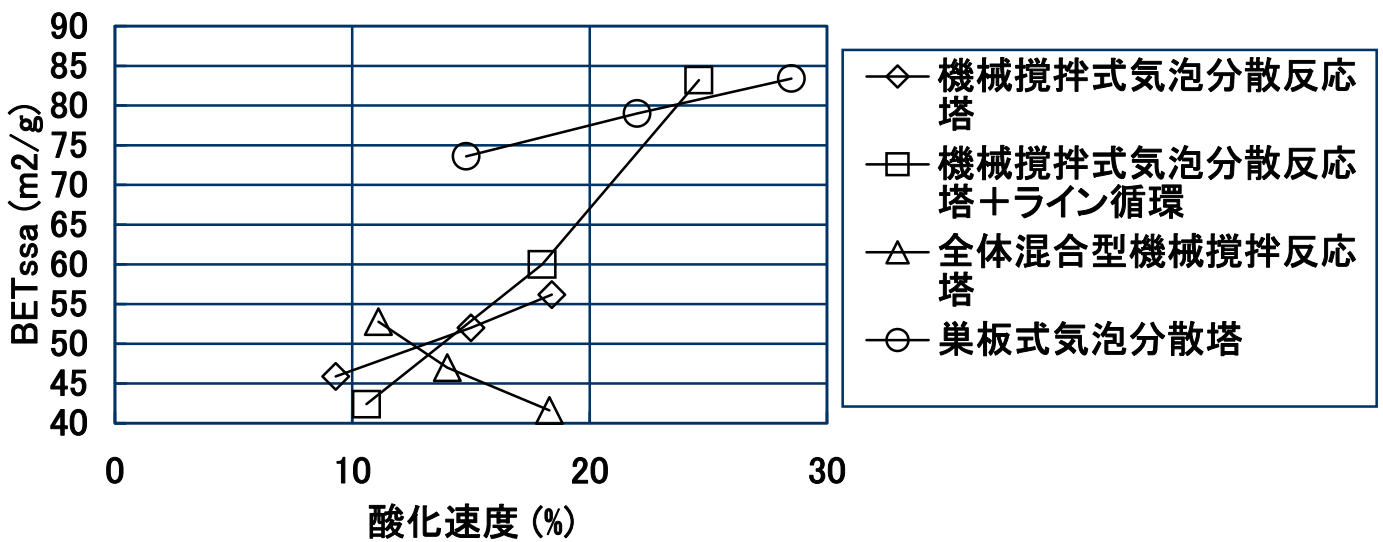


Fig.7-7 酸化速度に対する生成ゲータイト比表面積

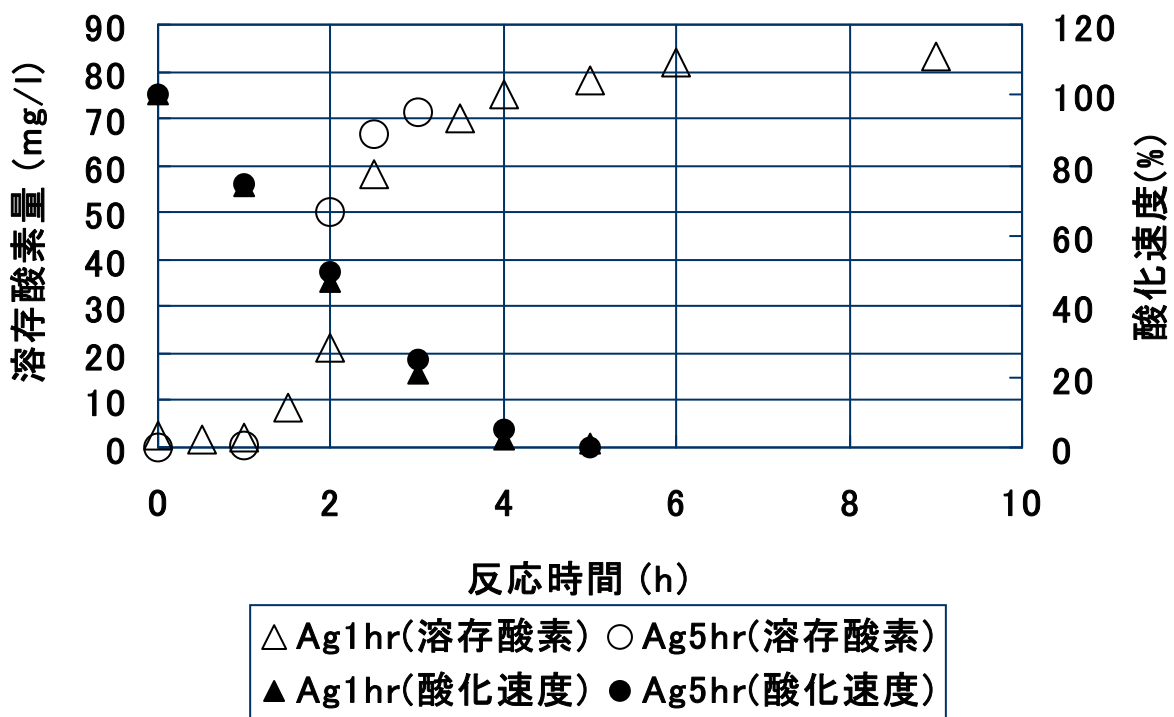


Fig.7-8 酸化時間に対する溶存酸素量
($\text{FeCO}_3\text{-Fe(OH)}_2$ 混合系で窒素バブリング時間を变化させたもの)

第8章 オキシアルキルアミンを共存させた水酸化第1鉄の湿式酸化法による板状ゲータイト粒子の合成

8-1 実験の目的

ゲータイトの生成方法は、水酸化第1鉄の酸化による方法⁹³のみならず、水熱合成による方法も報告されている⁹⁴。著者もゲータイトの反応条件が形状特性、結晶性に与える影響について報告した⁹⁵。着色顔料用としての色彩や磁気記録材料用としての磁気特性に与えるゲータイト粒子の形状の影響については既に幾つかの報告が為されており^{29,33}、ゲータイト粒子の形状制御は学術的のみならず工学的に重要な技術である。

ゲータイト粒子は通常<001>方向へ伸びた針状となる⁴⁷。しかし針状以外にも紡錘状⁹⁶、粒状⁹⁷、星形状³¹などが知られている。これらの形状は多様ではあるが、針状粒子が何らかの要因によって<001>方向への結晶成長が阻害され、アスペクト比(長軸径/短軸径)の小さくなった短針状ゲータイト粒子に帰属できる。このようなゲータイト粒子の多様な形状の中で、結晶成長の観点から興味深いのが板状粒子である。板状粒子は結晶成長の一軸異方性が消失することにより生成する。板状ゲータイト粒子の工業的な利用については明確ではないが前記理由で学術的に興味深い。板状ゲータイトは第2鉄塩を原料として、30~80当量の過剰のアルコールアミンで中和して、加水分解によって合成する方法が知られている⁹⁸。しかし、詳細な反応機構の説明はない。また2価の鉄を出発原料とした湿式酸化による板状ゲータイトの生成については未だ十分に知られていない。

本研究の目的は、オキシアルキルアミンを共存させた水酸化第1鉄の湿式酸化による板状ゲータイトの生成機構を形状特性と結晶性の関係に着目して解明することにある。

8-2 実験方法

3-2-1 試料の調製

反応塔は Fig.8-1 に示すように、全容積 8dm³ で測温センサー、加熱用ヒーターおよび気泡分散のための外径 10mm、内径 2mm のガス導入用ガラス管を備えたものである。

5dm³ の体積で所定の温度・濃度に調製された硫酸第1鉄水溶液を試薬特級モノエタノールアミン(H₂NCH₂CH₂OH)、トリエタノールアミン((HOCH₂CH₂)₃N)を用いて所定の中和率で中和し、空気通気流速 10dm³/m で、酸化によって反応を行い、ゲータイト粒子を得た。反応条件をまとめて Table1に示す。

8-2-2 試料の測定

反応生成物の特性は第2章に述べた方法で行った。

8-2-3 試料の滴定

電位差滴定は元来、被滴定物質の未知濃度を測定するものであるが、難溶性金属塩を存在させることで、難溶性金属塩の固体酸・塩基としての働きがわかり、ひいては固体表面の解析が可能となることが報告されている¹⁵⁾。硫酸第1鉄を本研究の反応におけるアルカリ源であるモノエタノールアミンおよびアンモニア水、水酸化ナトリウムで滴定した。滴定は所

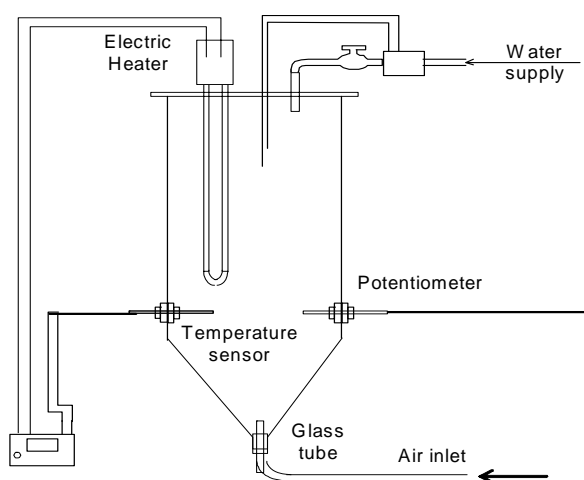


Fig.8-1 Schematic diagram of bubble column vessel

定の濃度に調整した硫酸第1鉄溶液 0.1dm³ に対して行った。水酸化ナトリウムでの滴定曲線については、水酸化第1鉄が沈殿しない、 $5.00 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3$ の稀薄溶液と 1.385mol/dm^3 の濃厚溶液の2つの濃度について行った。モノエタノールアミンについては濃厚溶液のみで行い、結果をアンモニアで確認した。さらにアルカリ源として水酸化ナトリウム使用したものでは板状ゲータイト粒子 (Table 1 の Sample STD) と針状ゲータイト粒子 (比表面積 $60.8 \text{m}^2/\text{g}$ 高アルカリ性領域で合成したもの) を 0.1mol/dm^3 の硫酸第1鉄溶液 0.1dm³ に対し、1g 存在させた状態でも滴定を行った。

8-3 実験結果

8-3-1 板状ゲータイトの合成

Table 8-1 Synthesis conditions of plate-like goethite particle

Sample	[Fe ²⁺] (mol/dm ³)	base ratio to Fe ²⁺	f-OAA (mol/dm ³)	Oxidation temperature (°C)	S _{BET} (m ² /g)	D ₀₁₀ (nm)	D ₁₁₀ (nm)	Crystallite size ratio (D ₀₁₀ /D ₁₁₀)
STD	0.40	2.0	0.8	40	103.4	46.1	14.5	3.18
C-1	0.20	2.0	0.4	40	84.6	40.5	14.4	2.81
CT-1	0.20	2.0	0.4	30	115.8	21.1	8.5	2.48
BR-1	0.40	1.25	0.2	40	73.6	37.3	14.2	2.62
TEA-1	0.40	2.0	0.8	40	198.7	-	-	-
T-1	0.40	2.0	0.8	20	88.4	21.6	12.9	1.67
T-2	0.40	2.0	0.8	60	-	-	-	-

第1鉄イオン濃度、アルカリの当量比、酸化温度を変化させたサンプルの特性をTable 1に示す。さらに代表的な試料の透過型電子顕微鏡像をFig.8-2-aからFig.8-2-dに示す。0.1～0.2 μ mの円盤状標準試料 (Table 8-1 sample: STD、Fig.8-2-a) に対し、酸化温度を下げると粒子は微細化した。第1鉄イオン濃度を下げると粒子はやや微細化した (Fig.8-2-b)。アルカリ当量比を下げると、円盤状から扁平針状に変わった (Fig.8-2-c)。アルカリをモノエタノールアミンからトリエタノールアミンに変えると粒子は極端に微細化し、比表面積は 103.4m²/gから 198.7m²/gへと増大した (Fig.2-d)。X線粒径D₀₁₀とD₁₁₀の比率 (X線粒径比: D₀₁₀/D₁₁₀) は、ゲータイト粒子のc軸に沿った断面の形状特性との間に相関性があることが示されている⁹⁵。過剰の水酸化ナトリウムで中和した水酸化第1鉄から生成するゲータイトは 1.8～2.0 となるが⁵³、過剰のモノエタノールアミンを使用したゲータイトはTable 1にあるように 3.18となった。酸化温度を下げるとX線粒径比は2.48と小さくなり、反応濃度や当量比を下げることで 2.81、2.62 とやや小さくなった。

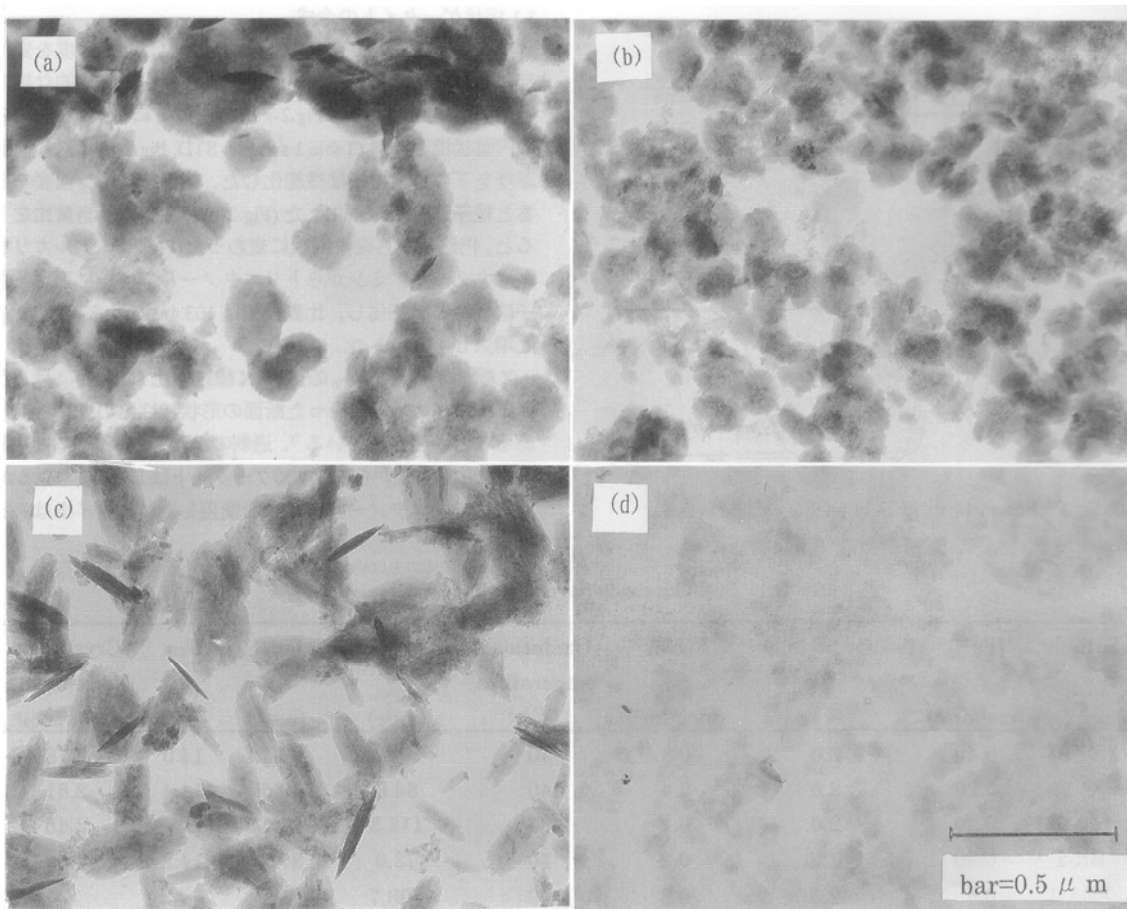


Fig.8-2 TEM figures of samples

- (a) Standard synthesis condition (Sample STD in Table 1)
- (b) Decreasing $[\text{Fe}^{2+}]$ (Sample C-1)
- (c) Decreasing base ratio (Sample BR-1)
- (d) Using TEA (Sample TEA-1)

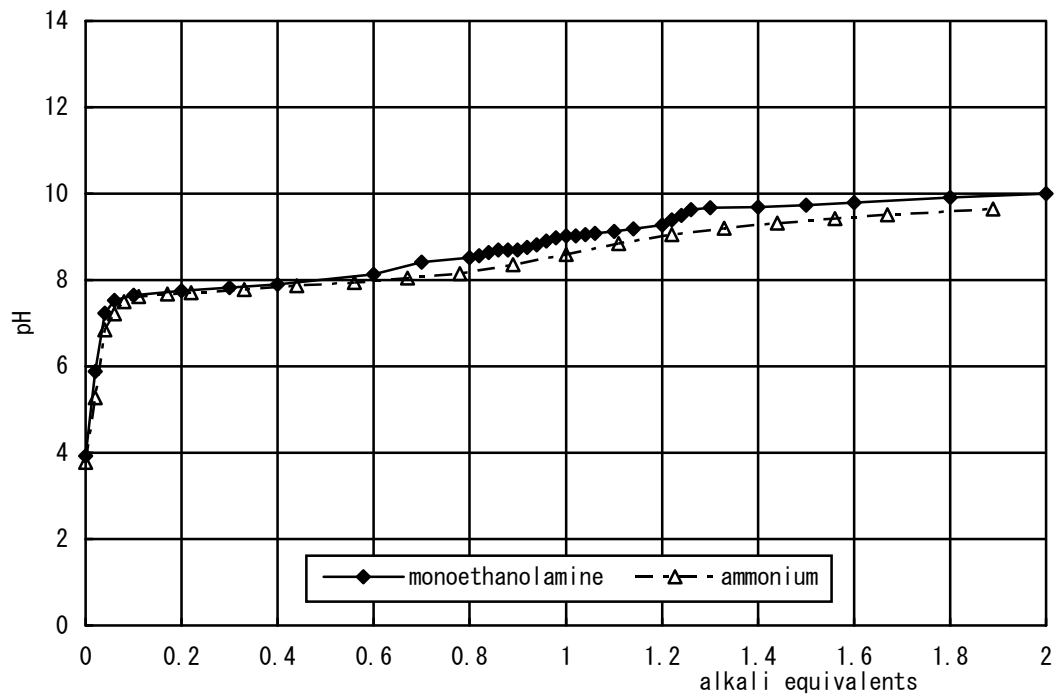


Fig.8-3 Titration curve of Fe(II) with OAA and ammonium

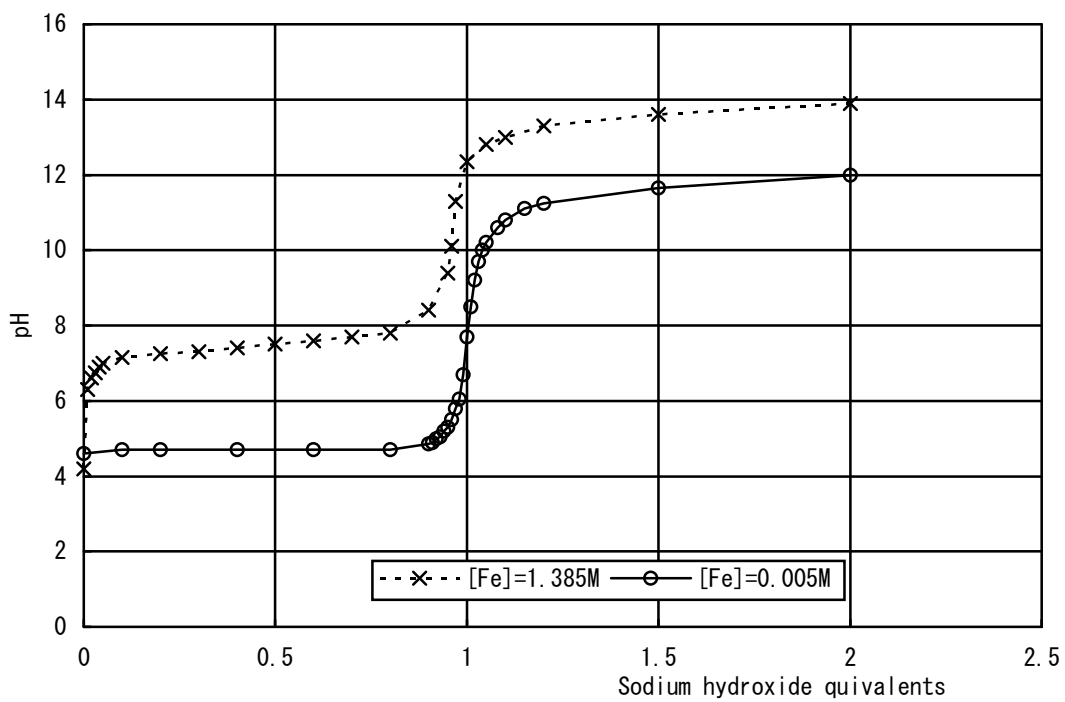


Fig.8-4 Titration curve of Fe(II) with NaOH

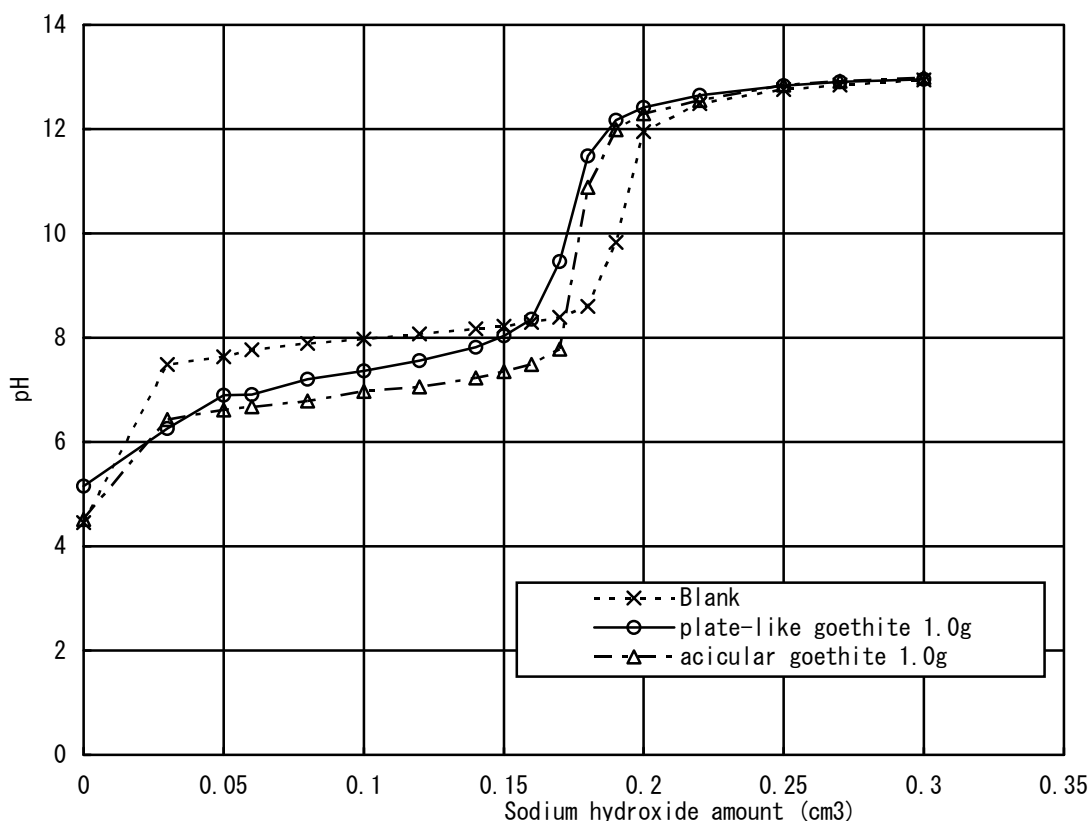


Fig. 8-5 Titration curve of Fe(II) with NaOH and goethite particles

8-3-2 硫酸第1鉄の滴定

硫酸第1鉄をモノエタノールアミン、およびアンモニアによる滴定曲線をFig. 8-3 に、水酸化ナトリウムによる滴定曲線をFig.8-4 に示す。水酸化ナトリウムでの滴定曲線より、水酸化第1鉄が沈殿した場合、水酸化第1鉄の溶解度が比較的大きいため水酸化第1鉄が解離し、水酸化物イオンを放出して弱アルカリ性を呈する⁵⁸。水酸化第1鉄が沈殿しない稀薄溶液ではこの現象は見られない(Fig.8-4)。中和点前のプラトーのpHは水酸化ナトリウムでのプラトーのpHとほぼ同じ値を示した。さらにモノエタノールアミン、アンモニアの場合とも生成した沈殿は、粉末X線回折により水酸化第1鉄であることが確かめられた。

Fig.8-5 に全容 0.1dm^3 、 $0.01\text{mol}/\text{dm}^3$ の FeSO_4 を 1N の NaOH で滴定した滴定曲線に対して、 1g の板状ゲータイトを添加したもの、 1g の針状ゲータイトを添加したもの、粉体を添加していないものの3つの滴定曲線を示す。粉体を添加したもののプラトーのpHはブランクのものが、約pH 8で最も高く、針状ゲータイトを添加したものが約pH 7で最

も低かった。板状ゲータイト添加したものはその中間的な値であり、しかもプラトーはゆるやかな正の勾配を持っていた。

8-4 考察

8-4-1 ゲータイト形状と結晶子サイズ

板状ゲータイトの生成機構について考察する。鉄前駆体として $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ⁵⁶、Green Rust(II)⁸⁵、 $\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$ ⁹⁶のうち何れを用いるかによって、生成ゲータイトの形状が異なることが知られている。しかし本研究においては粉末X線回折による生成相の同定から鉄前駆体が $\text{Fe}(\text{OH})_2$ であることが判明している。従って本研究による板状ゲータイトは水酸化第1鉄を前駆体としてゲータイト粒子の核が発生し、結晶成長する過程で特定の結晶面の成長が抑制されて異方性のある粒子が合成されたものと考えられる。この確認のためにX線回折での解析を行った。

結晶学的データと粒子の形状特性の間には相関性がある場合がある。それは例えば臭化銀の場合⁹⁹やNaCl結晶の場合⁸⁵などで報告されている。ゲータイト粒子については未だ明確な相関関係は認められていないが、著者ら⁵³はゲータイト結晶の形骸粒子の形状特性とX線粒径比 D_{010}/D_{100} についての相関関係を見出し、X線粒径比が反応条件によって変化することを明らかにした⁹⁵。既報ではX線粒径比が小さい方が、ゲータイト粒子がa軸方向に歪んだ、すなわち厚みが大きくなる方向へ変化している可能性を示唆した¹⁰⁰。また広田ら⁵²は短冊状ゲータイトの電子線回折像において、長軸は $\langle 001 \rangle$ 軸で一定であるが、短軸板面の法線が $\langle 100 \rangle$ 軸、厚みが $\langle 010 \rangle$ 軸の場合(Normal)と法線が $\langle 010 \rangle$ 軸、厚みが $\langle 100 \rangle$ 軸の場合(Inverse)があり、製造条件で変わることを報告している。このことも反応条件によって短軸方向のX線粒径が変化し、それにより形状が変化する可能性を示している。

本研究による板状ゲータイトのX線粒径の特徴は D_{010} が D_{100} に対して大きいことである。上記のX線粒径比と粒子形状の関係からいえば、 D_{010} が大きいのは、粒子の厚みに対し相対的に粒子幅が大きくなることを意味する。板状ゲータイト粒子のX線粒径比は、通常の湿式酸化法で合成されたゲータイト粒子のX線粒径比よりかなり大きく、さらにゲータイト結晶単位胞の a_0 、 b_0 から求められる面間隔の比の値 $2.386 (= (9.957/4.596)/\cos 24.8)$ より大きい⁵³。これは格子間隔 d_{hkl} に通常反比例する理論的

成長速度と空間群 (P_{bnm}) から Domingo ら³⁰により案出されたゲータイト結晶の理論的な成長形態に対し、 $\langle 100 \rangle$ 方向(厚み方向)の結晶成長が抑制された結果と思われる。

これを基にすると粒子形状が扁平針状となることが予測される。事実、遊離オキシアルキルアミン濃度(当量比)の小さい Table 8-1 の Sample BR-I は扁平針状であった。さらに、酸性領域でのゲータイトの合成において、オキシアルキルアミンを添加した、著者による別の実験¹⁰¹においても、5~10mol%のオキシアルキルアミンがゲータイトの D_{100} を小さくする効果があることが確認された。短軸方向の結晶成長制御に加えて $\langle 001 \rangle$ 方向(長軸方向)の結晶成長が抑制されると粒子形状は板状となる。しかし、長軸方向の解析にはX線回折は不向きであり、扁平針状粒子が凝集したものと判別ができない。そこで次に滴定による解析を試みた。

8-4-2 板状ゲータイトの表面特性

ゲータイト表面に対するオキシアルキルアミンの影響、特に鉄(II)イオンと板状ゲータイト間の相互作用の大きさや板状ゲータイトの露出面を針状ゲータイトと比較検討するために滴定実験を行った。田里ら^{102, 103}は、ブランクの滴定曲線に対する粉体を添加した滴定曲線のプラトーpHの低下は固体表面と鉄(II)イオン間の相互作用によるとしている。固体表面と鉄(II)イオン間に何の相互作用もなければ、水酸化第1鉄は固体表面上だけではなく、固体表面上以外でも均一に析出し、このときの滴定曲線は固体の存在しない場合と同じになる。従って、プラトーpHの低下が大きいということは相互作用が大きいことを意味する。

通常ゲータイト結晶と鉄(II)イオン間の相互作用は大きく、鉄(II)イオンは(001)面への吸着による $\langle 001 \rangle$ 方向の大きな相対的成長速度を持つために、針状粒子が生成するものと考えられる³⁰。針状ゲータイトを添加した場合の大きく平坦なプラトーpHの低下は一軸異方性成長の結果、表面に露出している結晶面が偏ったものであることを示している¹⁰²。

一方、板状ゲータイトを添加した場合は、プラトーpHの低下は小さく、かつ漸増した。プラトーpHが一定ではないのは表面に露出している結晶面が多様であるためといわれている^{104, 15}。板状ゲータイトの場合には一軸異方性成長の度合いが小さく、露出面が偏らなかつたものと思われる。一軸異方性成長の阻害は鉄(II)イオンの(001)面への

吸着性が小さく、(001)面の成長速度が小さくなったためであると考えられる。その原因の1つは、結晶成長時のオキシアルキルアミンのゲータイトへの吸着である。

8-4-3 オキシアルキルアミンのゲータイト表面に対する吸着性

1.5当量のアンモニアのみで中和し、酸化するゲータイト生成反応では板状ゲータイトは生成せず、針状ゲータイトしか生成しなかった。このことから板状ゲータイトの生成にはオキシアルキルアミンのアルコールの部分が関与していると考えられ、オキシアルキルアミンのゲータイトへの吸着もアルコール部分との反応の可能性がある。鈴木ら¹⁰⁵は酸化鉄のアルコール処理を検討し、エタノールと粉体表面の反応性を粉体表面の水酸基との間でのエステル化反応によるアルキル基の形成の可能性を示唆している。また鈴木・横井¹⁰⁶による磁化率測定による検討から鉄(III)イオンに対するトリエタノールアミンによるマスキングはヒドロキシル基の脱プロトンによる鉄(III)イオンへの配位によると結論づけられている。

神鳥は β -FeOOH、 γ -FeOOHに対するトリエタノールアミンの影響について報告している¹⁰⁷。それによれば、 γ -FeOOHに対してはトリエタノールアミンはほとんど何の効果も示さなかったが、 β -FeOOHはトリエタノールアミンによって相似形のまま大きさだけが縮小した。これは表面に露出する結晶面が異なる同質多形(α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH)において、オキシアルキルアミンの結晶成長に与える影響が異なることを示している。結晶形による含水酸化鉄表面の水酸基位置の違いは、水に対する湿潤熱や誘電率、吸着等温線の測定等で確かめられている¹⁰⁸。これらから、含水酸化鉄生成時のオキシアルキルアミンの吸着の影響はヒドロキシル基の吸着サイトが表面水酸基位置で異なり、鉄(II)イオンの結晶面への吸着に影響を及ぼし、結晶成長様式を各々変化させたものと考えられる。

水分子の吸着位置から考えて、オキシアルキルアミンはゲータイトの表面および表面から1原子分奥まった位置にある水酸基位置へ吸着するものと予測される¹⁰⁸。ゲータイトの結晶表面である(100)面(b-c面)については水酸基がc軸に沿って連続しているために吸着しやすいと思われる。このことから、オキシアルキルアミンは4.1で示したように主に(100)面上の水酸基に吸着し(Fig.8-6に模式図で示す)、短軸方向、特に粒子厚み方向の結晶成長を抑制すると思われる。

本研究のように過剰のオキシアルキルアミンで第1鉄塩を中和して水酸化第1鉄を合成し、それを湿式酸化した場合には、水酸化第1鉄生成の際に中和剤として作用したオキシアルキルアミンが、ゲータイト核生成時に表面近傍に遊離した状態でそのまま大量に存在し、ゲータイトの(001)面にも吸着して長軸方向の結晶成長も抑制するものと考えられる。水酸化

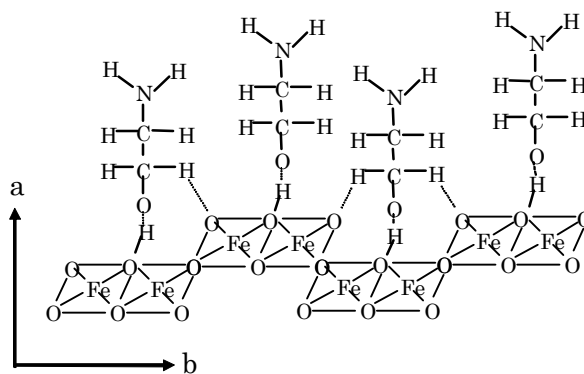


Fig.8-6 Schematic surface structure of goethite particle and possible adsorption site for OAA

第1鉄からゲータイトへの変性は溶解析出反応であるが、結晶学的な連続性があることが知られている³¹。遊離モノエタノールアミンが $0.2\text{mol}/\text{dm}^3$ (1.25 当量)では成長における一軸異方性が消失せず、 $0.4\text{mol}/\text{dm}^3$ 以上 (1.25 当量)で消失するのは、大量の遊離オキシアルキルアミンの存在がc軸を主体とした結晶構造の引き継ぎに影響を与えたものと考えられる。

8-5 結論

硫酸第1鉄をモノエタノールアミンで中和すると、水酸化第1鉄が生成し、それを酸化することでゲータイト粒子が生成する。その際、エタノールアミンはヒドロキシル基を(100)面上の水酸基に吸着させ、短軸方向、特に粒子厚み方向の結晶成長を抑制する。遊離オキシアルキルアミンが $0.4\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度で存在する場合には中和剤として作用したオキシアルキルアミンがゲータイト核生成時にも表面近傍にそのまま大量に存在する。このことが水酸化第1鉄からゲータイトへのc軸を主体とした結晶構造の引き継ぎに影響を与え、ゲータイトの(001)面にも吸着して長軸方向の結晶成長を抑制するために、ゲータイト粒子は針状を呈さなくなり、板状粒子となったものと思われる。

第9章 原料種を変えた場合のベンチスケールで合成したゲータイト粒子の結晶子サイズとモルフォロジーの関係

9-1 実験の目的

ゲータイトの生成条件のうち、鉄原料として何を用いるかによって $(\text{Fe}(\text{OH})_2)^{10}$ 、Green Rust(II)³²、 $\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2^{97}$ 、生成ゲータイトの形状、不純物組成が大きく異なる。異なる鉄原料に対して、形状特性と結晶性の関係も異なるが、その比較を行った例はほとんどない。本研究の目的は、ゲータイトの生成条件のうち鉄原料に着目し、ゲータイトの粒径・形状と鉄原料の依存関係を明らかにし、微細なゲータイト粒子を工業的に生産する方法を明確にすることである。

9-2 実験方法

実験は第2章の方法に準じ行った。

Table 9-1 iron and base sources and ranges in the synthesis conditions

iron sources	base	base ratio to Fe^{2+}	oxidation temp. (°C)	agitation rate (r/m)
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	NaOH	5.0~7.0	25-45	200~800
Green Rust(II)	NaOH	0.2~1.4	30-50	200~800
$\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$	Na_2CO_3	1.5~2.5	45-55	200~800

9-3 実験結果

表9-1の各条件で合成したゲータイト粒子およびその前駆体の代表的なTEM写真を図9-2-1($\text{Fe}(\text{OH})_2$ 由来ゲータイト粒子)、図9-2-2($\text{Fe}(\text{OH})_2$)、図9-3-1(Green Rust(II)由来ゲータイト粒子)、図9-3-2(Green Rust(II))、図9-4-1($\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$ 共存系由来ゲータイト粒子)、図9-4-2($\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$ 共存スラリー)に示す。

図9-5に各鉄原料($\text{Fe}(\text{OH})_2$ [◇]、Green Rust(II)[+]、 $\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$ [●])に対して生成したゲータイト粒子のX線粒径(D_{010} 、 D_{100})の変化を示した。 D_{100} をx軸に D_{010} をy軸にプロットした。各プロットの分散の度合いは各系の結晶子サイズの生成領域を示す。図9-6に各鉄原料に対して生成したゲータイト粒子のX線粒径比の D_{100} に対する依存性を示した。



Fig.9-2-1 TEM photographs of goethite particle from $\text{Fe}(\text{OH})_2$

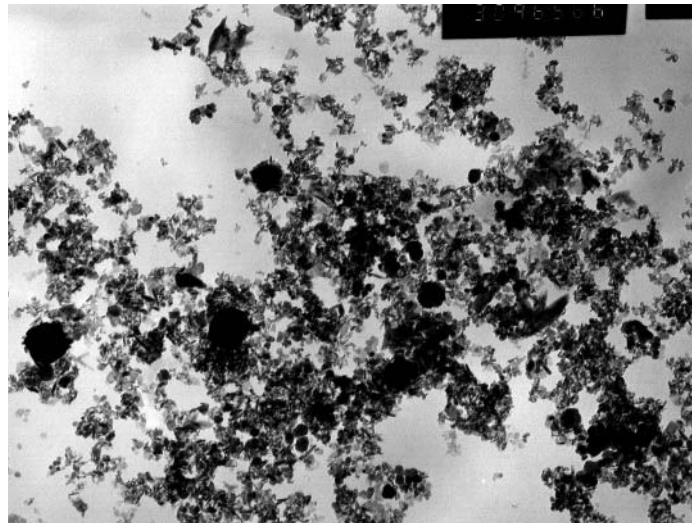


Fig.9-2-2 TEM photographs of $\text{Fe}(\text{OH})_2$

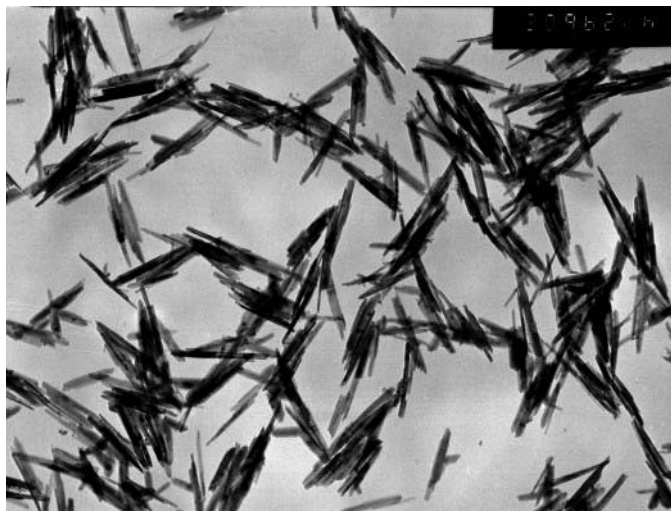


Fig.9-3-1 TEM photographs of goethite particle from Green Rust (II)

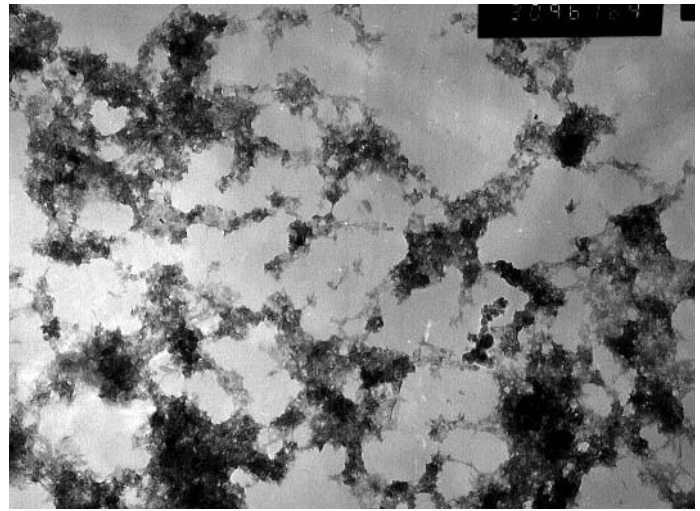


Fig.9-3-2 TEM photographs of Green Rust (II)



Fig.9-4-1 TEM photographs of goethite particle from $\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$

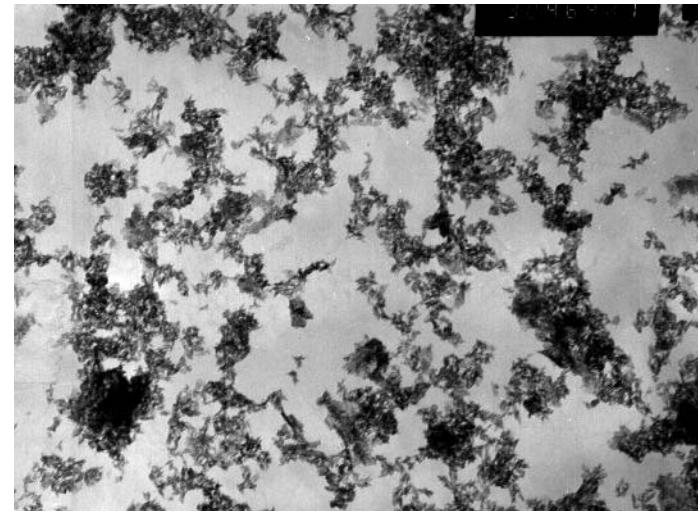
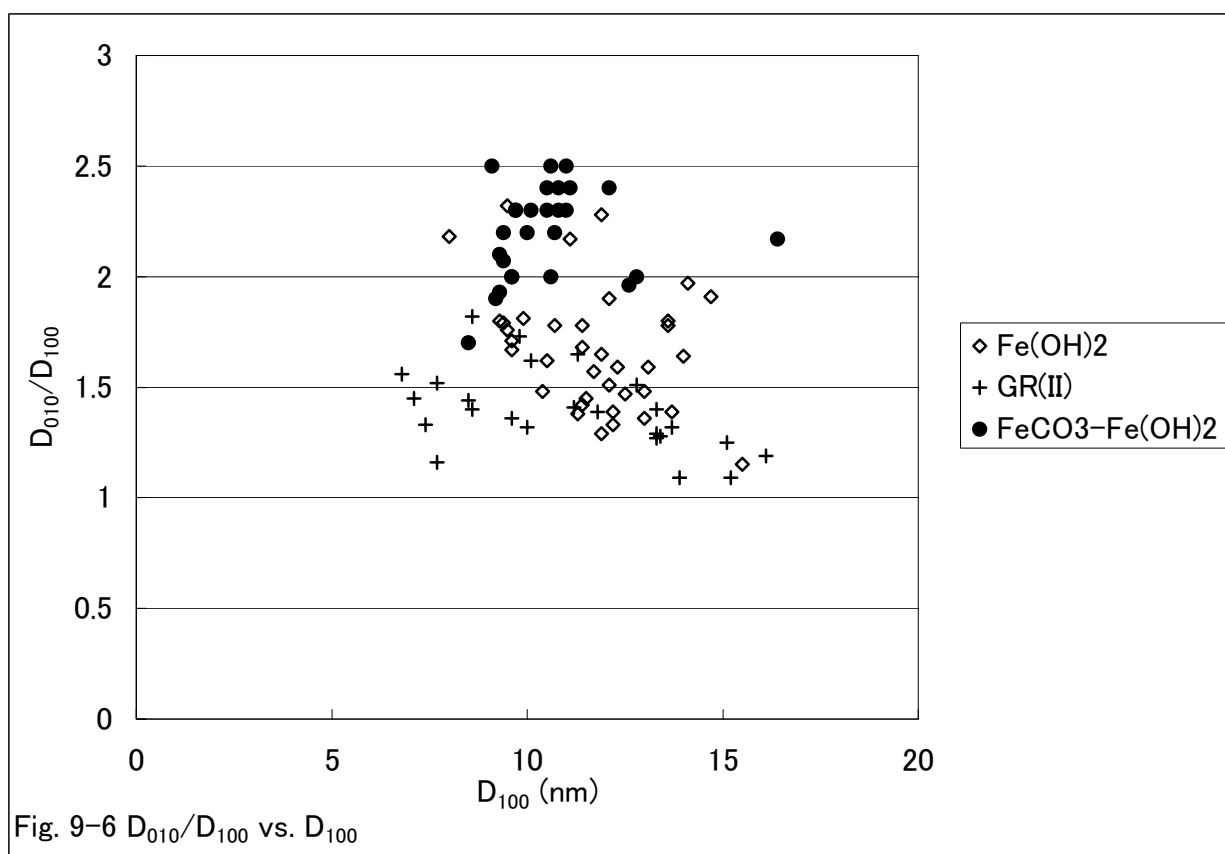
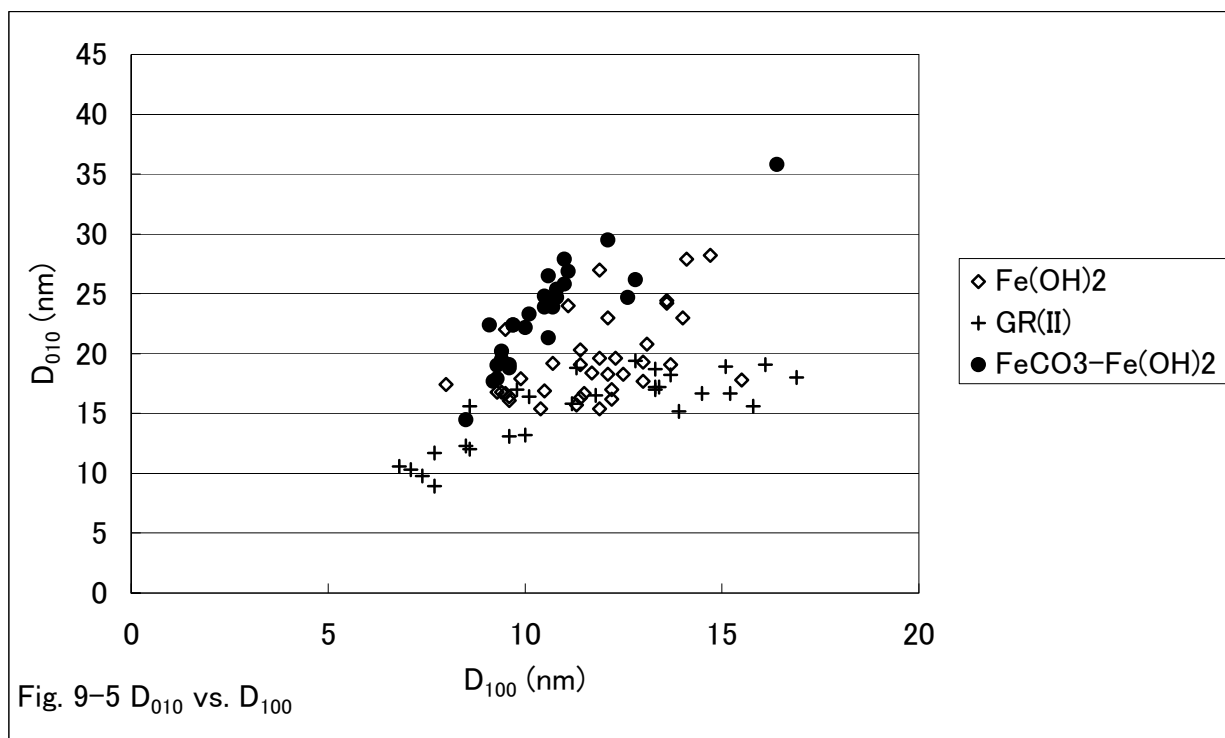
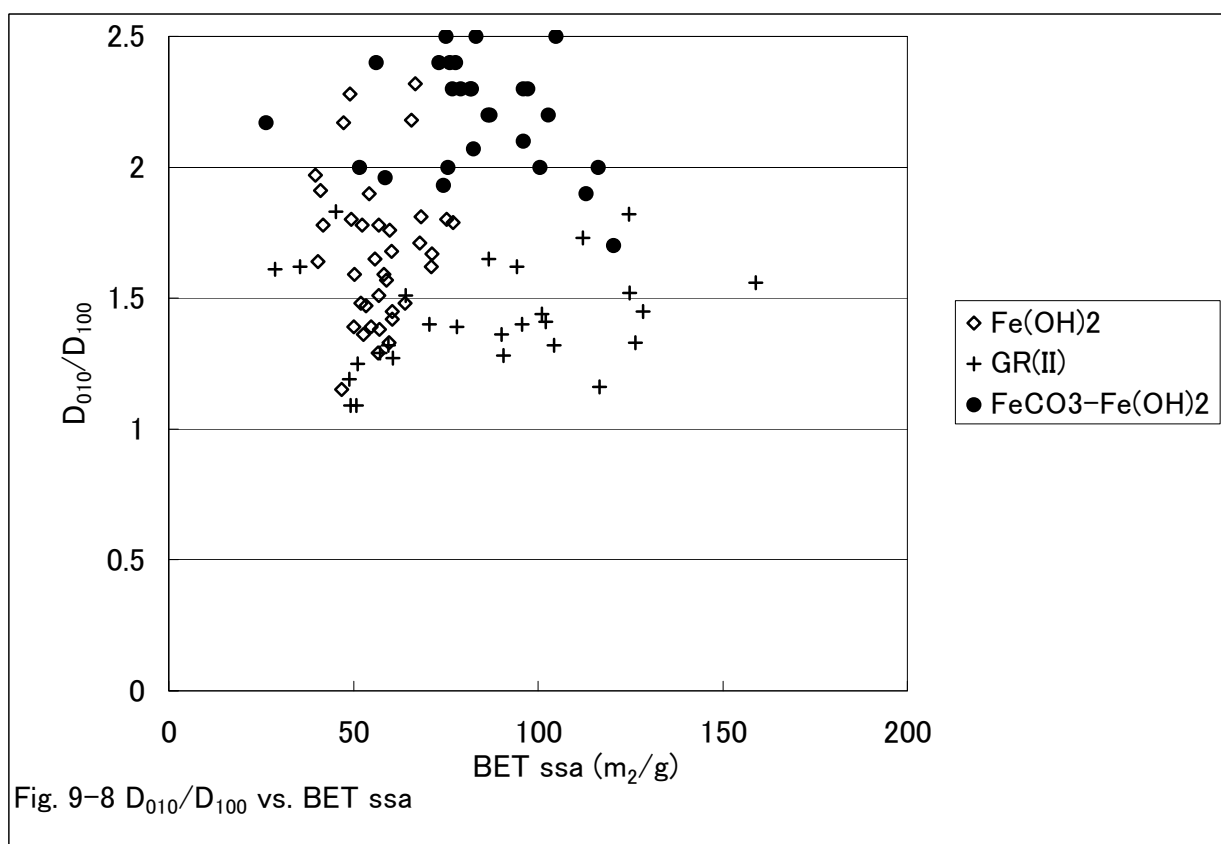
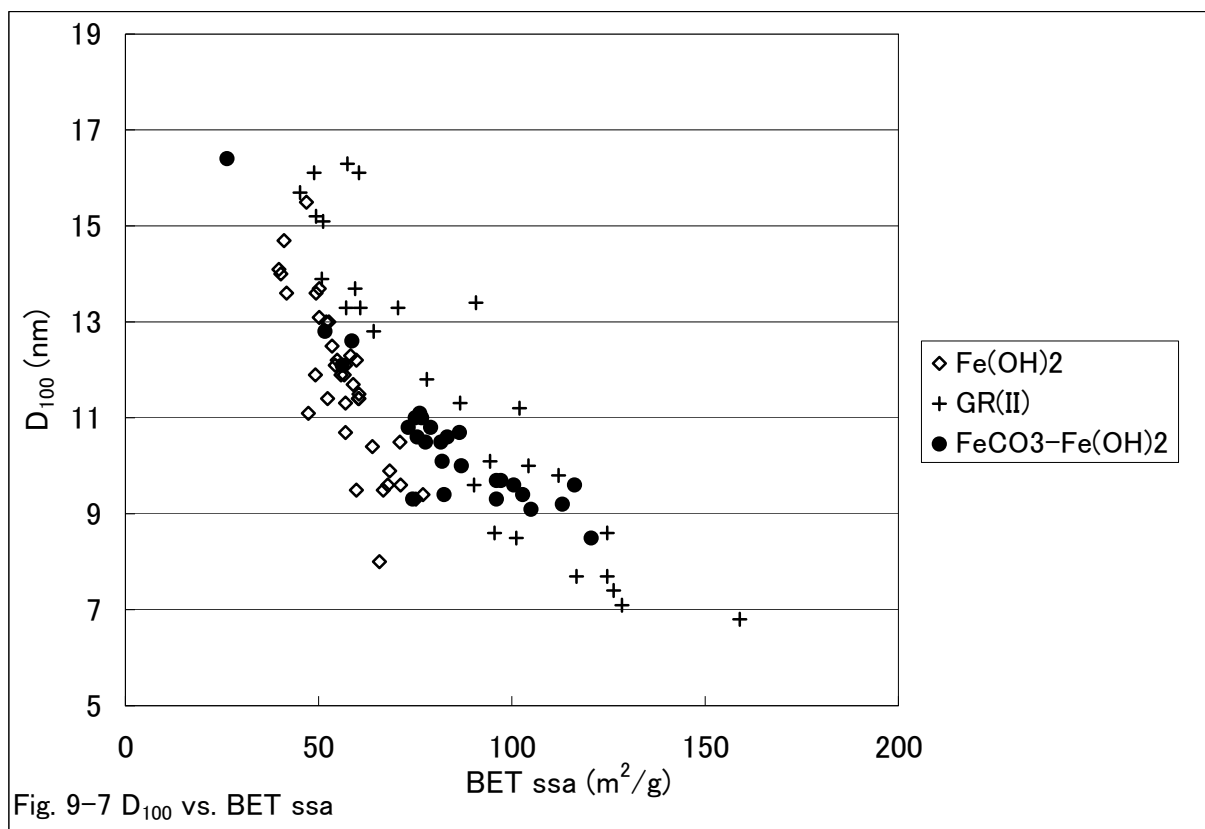


Fig.9-4-2 TEM photographs of $\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$





Fe(OH)₂原料系の生成領域は、D₁₀₀については約 100Å~200Å、D₀₁₀については約 200Å~400Åであった。D₀₁₀とD₁₀₀は比較的強い正の1次相関性(相関係数:0.88)を示した。X線粒径比は平均 1.8 程度で、D₁₀₀に対する依存性は見られなかった。

Green Rust(II)原料系の生成領域は、D₁₀₀については約 60Å~180Å、D₀₁₀については約 80Å~360Å で Fe(OH)₂原料系と同等程度の領域であった。D₀₁₀と D₁₀₀は比較的強い正の1次相関性(相関係数:0.86)を示した。X線粒径比は平均 1.6 程度で、D₁₀₀に対する依存性は見られなかった。

FeCO₃-Fe(OH)₂原料系の生成領域は、D₁₀₀については約 80Å~160Å、D₀₁₀については約 100Å~360Å で D₁₀₀についてはやや狭いものとなった。D₀₁₀と D₁₀₀は弱い正の1次相関性(相関係数:0.77)を示した。X線粒径比は大きく、平均 2.1 程度で、D₁₀₀に対する依存性は見られなかった。

形骸サイズとX線回折的なサイズ比の相関をみるために各粒子の比表面積とX線粒径をプロットした。図 9-7 に各鉄原料(Fe(OH)₂[◇]、Green Rust(II)[+]、FeCO₃-Fe(OH)₂[●])の比表面積に対して生成したゲータイト粒子のX線粒径(D₁₀₀)の変化を示した。X線粒径は系によって特徴が現れやすい D₁₀₀を用いた。

いずれの場合も比較的弱い負の相関関係があり(0.73[Fe(OH)₂]、0.81[Green Rust(II)]、0.80[FeCO₃-Fe(OH)₂]、形骸サイズとX線回折的なサイズ比の間には相関関係があることがわかる。しかしそれぞれ BET ssa に対する D₁₀₀の勾配は異なり、Fe(OH)₂で-0.154、Green Rust(II)で-0.115、FeCO₃-Fe(OH)₂で-0.068 となった。

また図 9-8 に各鉄原料に対して生成したゲータイト粒子のX線粒径比の BET 比表面積に対する依存性を示した。X線粒径比の BET 比表面積に対する依存性は見られなかった。

9-4 考察

いずれの系も D₀₁₀と D₁₀₀の正の1次相関性が見られ、粒径(D₁₀₀)に対するX線粒径比の依存性は見られず、X線粒径比が鉄原料により異なった。これは今回の実験条件では鉄原料に対するX線粒径比の依存性が大きかったことを示す。

Fe(OH)₂原料系においては、過剰アルカリ濃度が 0.3Nの場合には、酸化途中の粒子

も⁹⁵、酸化後の粒子も⁵³、X線粒径比に比表面積の依存性がある。一方、過剰アルカリ濃度が 2.0Nの場合には、酸化途中、終了後を問わずX線粒径比に対する比表面積の依存性は非常に小さかった。過剰アルカリ濃度とX線粒径比との関係について研究者らは、X線粒径比は(110)面と(010)面の相対的結晶成長速度によって決定され、反応条件(酸化速度、反応温度、初期Fe²⁺濃度)が関与している水酸化第1鉄近傍のFeOH⁺濃度に依存することを報告した⁹⁵。

Green Rust(II)はFe(OH)₂の場合と同様、生成ゲータイトとの間に結晶学的連続性が認められる^{31・56}。従って、ゲータイト核生成・結晶成長機構はFe(OH)₂の場合と類似しているものと考えられる。しかしGreen Rust(II)組成中には硫酸根が存在しており⁶⁵、Green Rust(II)原料から生成するゲータイトには硫酸分が多く含まれている。X線回折から求められた面間隔はFe(OH)₂の場合と変わらないことから、硫酸イオンは粒子表面に吸着しているものと思われる。Green Rust(II)は鉄-酸素によって構成される層と硫酸根によって構成される層が交互に存在しており、Fe(OH)₂のようにFe-O層が<001>_{HEX}方向に連続して並んでいない。この挟まれた硫酸根層の存在が(110)面の成長を遅らせてX線粒径比を低下させたのではないかと推測される。

一方、FeCO₃-Fe(OH)₂原料の系ではスラリー粘度が小さいために、反応速度が大きい。結晶成長においては、結晶面近傍での過飽和溶液の濃度が結晶面の中央より端に近づくにつれて高くなるといわれている(ベルグ効果⁵⁴)。今までの検討から^{53・95}、ゲータイト粒子は核発生直後にはX線粒径比が大きく、結晶成長に従ってX線粒径比が低下していくことが確認されている。ゲータイト粒子の露出面としては(110)面の比率が高く^{12・49}、過飽和溶液のFeOH⁺濃度の(110)面に対する勾配があるために、特に反応速度が小さい場合には、結晶面に対するFeOH⁺の濃度勾配が要求される(110)面の沿面成長が起こりにくいものと考えられる。FeCO₃-Fe(OH)₂原料系は反応速度が大きいために、Fe(OH)₂原料の系で反応速度を大きくした例と同様⁹⁵、(110)面の沿面成長が起こり易く、X線粒径比の低下が阻害されたのではないかと考えられる。

次に粒子の形骸サイズとの関係を考える。Fe(OH)₂原料系においては、粒子サイズが大きくなるとD₁₀₀は大きくなるが、同時にD₀₁₀も大きくなり、短軸方向には成長の異方性はない様に思われる。ただしX線粒径比が平均で2を超えないことから、(110)面の

沿面成長が起こりにくくなっているものと思われる。これは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 原料系で粒子を大きくするには反応速度が遅いためと思われる。Green Rust(II)原料系についても粒子サイズが大きくなると D_{100} は大きくなるが、 D_{010} は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 原料系ほどには大きくならず、粒子の厚み方向へ成長しやすいと考えられる。一方、 $\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$ 原料系では粒子サイズが大きくなっても D_{100} はあまり大きくない。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 原料系より(110)面の沿面成長が起こりやすく、また Green Rust(II)原料系のような硫酸根を挟み込みながらの成長も起こりにくいことを表しているものと考えられる。

粒子を微細化していく際に、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 原料系では、微細化することが出来れば反応速度が大きく、(110)面の沿面成長が容易に起こることが期待される。その場合には、微細ながらも結晶性に優れたものとなると考えられる。しかし今回の実験に用いた通常の工業的条件では微細化しにくく、きわめて希薄な水溶液を原料として用いるか、高速酸化の特殊装置を用いる必要があり、工業的に有利とは言えない。Green Rust(II)原料系では微細化は工業的に容易だが、微細なものでもX線粒径比が小さく、結晶性、ひいては機能の発現性が劣る場合があると考えられる。 $\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$ 原料系は微細化も比較的容易で $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 原料系より高い、結晶単位格子の値に近いX線粒径比を持つために微細ながらも結晶性に優れた、また高機能性微粒子を合成できる可能性が高いものと考えられる。

9-5 まとめ

ゲータイト粒子のX線粒径比は(110)面と(010)面の相対的結晶成長速度によって決定される。鉄原料の組成、構造によって、(110)面の沿面成長の起こり易さが異なるために、X線粒径比は鉄原料の組成、構造に依存する。アルカリ濃度の高い $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 原料系、 $\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$ 原料系では(110)面の沿面成長が十分に起こったために、X線粒径比が大きくなったものと考えられる。Green Rust(II)原料系では(110)面の沿面成長が阻害されて、X線粒径比が小さくなったものと考えられる。粒子を微細化してかつ高機能を維持するには、 $\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$ 原料系を選択することが最も工業的で、結晶性の観点からも好ましいと考えられる。

第10章 原料ゲータイト合成条件による針状 γ - Fe_2O_3 粒子の形状・磁気特性の制御

10-1 実験の目的

著者らはこれまでに、ゲータイトの粒径は初期沈殿量(初期 Fe^{2+} 濃度 \times アルカリ中和率)を変えることで制御することができ、初期沈殿量を初期 Fe^{2+} 濃度($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{initial}}$)で大きくした場合に比べて、アルカリ中和率(R_F)を上げた場合にはアスペクト比(長軸径/短軸径)は大きくなると報告した⁸⁵。これは中間酸化物であるグリーンラスト(II)の存在期間が長く、その間に起こるゲータイトの $\langle 001 \rangle$ 方向への結晶成長を促進しているためである⁸⁵。

中和率100%以下のアルカリでの2価鉄塩の中和物を通気酸化して得られたゲータイト粒子は工業的には、成長反応のためのシード粒子として使用される。ゲータイト粒子と Fe^{2+} の混在するスラリーはpH4以下の酸性を示し、これを最終製品として用いた場合、排水処理や収率等産業上の問題が発生するためである。この問題を回避するためにシード反応終了後のスラリーpHを4~6とし、残存する Fe^{2+} のほとんどすべてを消費してシードのゲータイト粒子を成長させる、2段階反応が広く行われている³³。

ゲータイト粒子のモルフォロジー特性に対しては、初期 Fe^{2+} 濃度、アルカリ中和率だけではなく、成長反応の条件も重要である。成長反応にも幾つかの方法があり、それらについては工業的に検討・実施されているが、詳細な報告例は少ない¹⁰⁹。工業的な反応条件では成長反応の比率がシード反応の中和率に依存する。すなわちシード反応で中和されなかった残りの Fe^{2+} が成長反応時に消費される。成長反応の比率とアルカリ中和率が連動して変化するために、個々のファクターの影響を論じることができない。

本報告では成長反応を強アルカリ性溶液中で行い、成長反応の比率(成長反応で消費した Fe^{2+} のモル数/全 Fe^{2+} モル数)を、 Fe^{2+} の除去・追加の Fe^{2+} 濃度操作をシード反応終了後に行うことによって、アルカリ中和率とは独立に変化させる。この方法で、成長反応比率のゲータイト粒子のモルフォロジー特性に与える影響を検討する。

すなわち、本研究の目的はゲータイト粒子のモルフォロジー特性に与える初期 Fe^{2+} 濃度、アルカリ中和率、成長反応比率のそれぞれの影響をゲータイト粒子の観察によって検討するだけではなく、ゲータイト粒子から一定条件で生成させた磁性酸化鉄の

磁気特性を評価することによってもゲータイト粒子のモルフォロジー特性に与える各ファクターの影響を明らかにすることにある。

10-2 実験方法

10-2-1 ゲータイト試料の調製

ゲータイト粒子は、硫酸第1鉄水溶液を水酸化ナトリウムを用いて100%以下の所定のアルカリ中和率で中和し、通気酸化によって得た。全容積80dm³の反応塔に各種センサーおよび気泡分散を行うディスクタービン翼、4枚の邪魔板を備えた体積50dm³の実験装置で反応を行った。反応温度は中和時30°C±1°C、徐々に昇温して2時間で最終温度の40°C±1°Cとなるように設定した。攪拌翼の回転数は毎分650回転、空気の通気流量は毎分50dm³で一定として酸化反応を行った。得られたゲータイトをシード粒子とし、所定の成長反応比率となるように残存第1鉄イオン濃度を調整し、水酸化ナトリウムを用いて100%のアルカリ中和率で中和し、さらに過剰アルカリ濃度を1Nとしてシードのゲータイト粒子と水酸化第1鉄含有の1Nのスラリーを得た。酸化温度を40°Cとし、250rpmのディスクタービン攪拌翼回転数、空気流量100dm³/mで酸化反応を行い、ゲータイト粒子を得た。系統的に変化させた実験条件を、Table1にまとめて示す。本報では攪拌回転数、通気流量および反応温度を一定とし、初期Fe²⁺濃度、アルカリ中和率、成長反応比率のいずれかのファクター1つだけを変化させたときのゲータイト粒子、 γ -Fe₂O₃粒子の特性変化に重点を置いて解析を行った。本研究の目的がモルフォロジー特性に与える初期Fe²⁺濃度、アルカリ中和率、成長反応比率の各ファクターの影響の検討であることから、各ファクターを変化させた場合の生成ゲータイト粒子または γ -Fe₂O₃粒子の長軸の変化幅がほぼ同じとなるレンジで比較した。得られたシード・ゲータイト粒子およびゲータイト粒子は濾過・水洗し、大気中120°Cで3.5h乾燥させ、特性測定用サンプルとした。

10-2-2 γ -Fe₂O₃ 試料の調製

成長反応後に得られたゲータイト粒子は水洗し、解膠した後にリン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウムをそれぞれ0.25wt%(P/Fe)、0.47wt%(Si/Fe)吸着させ、成型・乾燥して還元・酸化用原料とした。

全容13dm³回転式電気レトルト炉にゲータイト粒子500gを入れ、5dm³/mの流速にて

空気を導入し、300℃で30分間ゲータイトからヘマタイトへの脱水反応を行った。ヘマタイト粒子はそのままの流速にて空気を導入しながら、650℃で15分間アニールを行った。窒素ガスの置換を行った後、水素ガス流速 2dm³/m、340℃で180分間還元を行った。その後温度を下げ、窒素ガスの置換を行った後、5dm³/mの流速にて再び空気を導入し、300℃で120分間酸化を行い、 γ -Fe₂O₃試料を得た。

10-2-3 ゲータイト粒子特性

ゲータイト粒子の特性は比表面積を窒素吸着によるBET法(モノソープ[®]、Quanta Chrome MS-11)にて測定した。また形状観察を透過型電子顕微鏡(JEOL、JFM-100S)で行った。長軸径、短軸径、アスペクト比(長軸径/短軸径)はデジタルイザ(Hewlett Packard、85B[micro computer]、9111A[Graphic tablet])により測定した。

10-2-4 γ -Fe₂O₃粒子特性

γ -Fe₂O₃粒子特性はゲータイト粒子特性同様、BET法で比表面積を、形状観察を透過型電子顕微鏡で行った。磁気特性は静磁気特性をVSM(東英工業社製 VSM-35-15)により外部磁場 5kOeで測定した。

Table10-2で作成した塗料は、塗膜厚みがウエットで40 μ mとなるようにハンディ・コーターでスリット・コーティングした。その際、中心磁場が1650Gaussとなるように調整された、ギャップ20mmのアルニコ磁石間を通過させ、磁場配向させた。乾燥後、テープ幅5.6mmに切断し、膜厚測定後、VSM(理研電子製 Model BHV-35H)により、外部磁場 10kOeで磁気特性を測定した。

10-3 実験結果

10-3-1 ゲータイト粒子のモルフォロジー特性

Table 10-1 Goethite synthesis condition

Sample name	Initial Fe ²⁺ concentration、 [Fe ²⁺] _{initial} (mol/dm ³)	The ratio of alkali to initial Fe ²⁺ 、 R _F	The ratio of growth reaction to seed reaction、 R _G
Sample 1-1	1.0	0.50	0.50
Sample 1-2	0.7	0.50	0.50
Sample 1-3	0.6	0.50	0.50
Sample 1-4	0.4	0.50	0.50
Sample 1-5	0.3	0.50	0.50
Sample 2-1	0.6	0.30	0.50
Sample 2-2	0.6	0.40	0.50
Sample 1-3	0.6	0.50	0.50
Sample 2-4	0.6	0.60	0.50
Sample 2-5	0.6	0.70	0.50
Sample 3-1	0.6	0.50	0
Sample 3-2	0.6	0.50	0.33
Sample 1-3	0.6	0.50	0.5
Sample 3-4	0.6	0.50	0.60
Sample 3-5	0.6	0.50	0.67

Table 10-2 Formulation of sheet preparation

Composition	Component	content (wt%)	Weight (g)
Dispersant	Lecithin (Lecithin Yoneyama)	8.8	6.8
	Phosphoric ester (Gafac RE-610 Toho chemical)	8.8	
	Toluene	82.4	
Pigment	Magnetic powder		15
Media	Glass beads		100
Resin	Methyl ethyl ketone	54	40.5
	Toluene	18	
	Methyl iso-buthyl ketone	18	
	Vinyl resin (VAGH Union carbide)	8.3	
	Uretane (HYKER 1432J Nippon Zeon)	1.7	

* Preparation of orientation sheet : 100g of glass beads with 2mm diameter、 15g of γ -Fe₂O₃ powder and 6.8g of dispersant shown in table 2 were put into bottle of 100dm³. The mixture was shaken for 40-60 minutes by the paint conditioner with mixing by micro-spatula at an interval of 10 minutes. After coating with dispersant、 the γ -Fe₂O₃ with dispersant was mixed with urethane resin、 vinyl resin and mixed solvent shown in table 2、 then the mixture was shaken for 120 minutes by the paint conditioner.

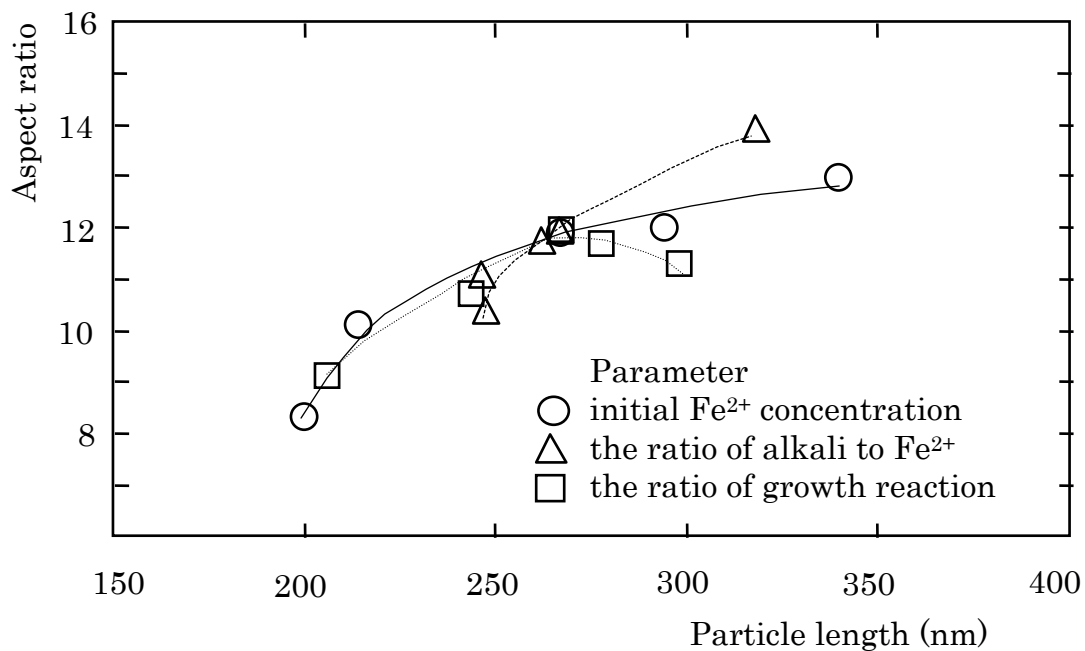


Fig.10-1-1 Changes in the aspect ratio with particle length of goethite (each parameter was varied base on the condition shown in Table 10-1). A solid line, a dotted line and a dashed line were supplement of each plot

標準サンプルとして、初期Fe²⁺濃度0.60mol/dm³、アルカリ中和率0.5、成長反応比率0.5の仕様(Table10-1における1-3)を選択した。

Fig. 10-1-1にゲータイト粒子の長軸径とアスペクト比の関係を示す。ゲータイト粒子長軸径の同一レンジ(250~300nm)で比較すると、初期Fe²⁺濃度を変化させた場合のアスペクト比の変化、11~12に対して、アルカリ中和率を変化させた場合には、アスペクト比の変化は10~13と大きく、成長反応比率を変化させた場合には、アスペクト比の変化は11~12であったが、粒子サイズが270nmより大きい場合には、アスペクト比は12以下に低下した。

Fig. 10-1-2にゲータイト粒子の長軸径とアスペクト比の変動係数(アスペクト比標準偏差/アスペクト比の平均値)を示す。変動係数が大きいほど粒子のアスペクト比分布幅が広い。3本の関係はいずれもFig. 1-1の場合と酷似しており、粒子サイズが大きい場合には変動係数が大きく、従ってアスペクト比分布幅が広い。一方、成長反応比率を大きくした場合には、変動係数の変化は3.5~4であり、粒子サイズが大きい場合には、変動係数は低下した。これは粒子成長に伴いアスペクト比分布が小さくなったことを示す。これらの代表的なもののTEM写真をFig. 10-2に示す。

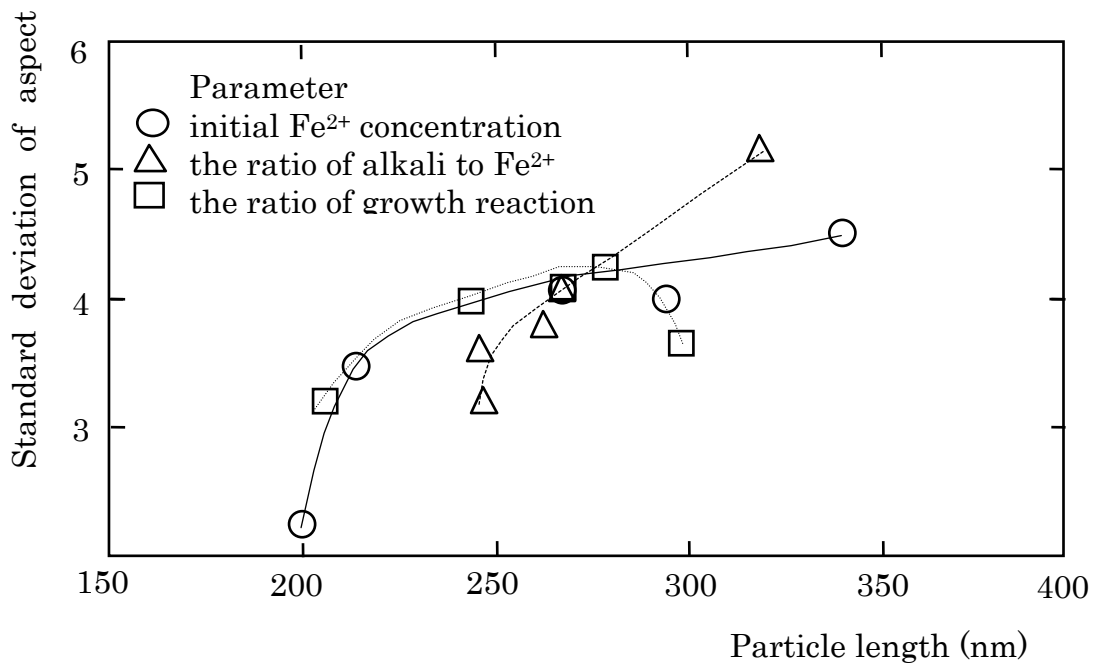


Fig.10-1-2 Changes in the fluctuation coefficient of aspect ratio (standard deviation / mean aspect ratio) with particle length of goethite

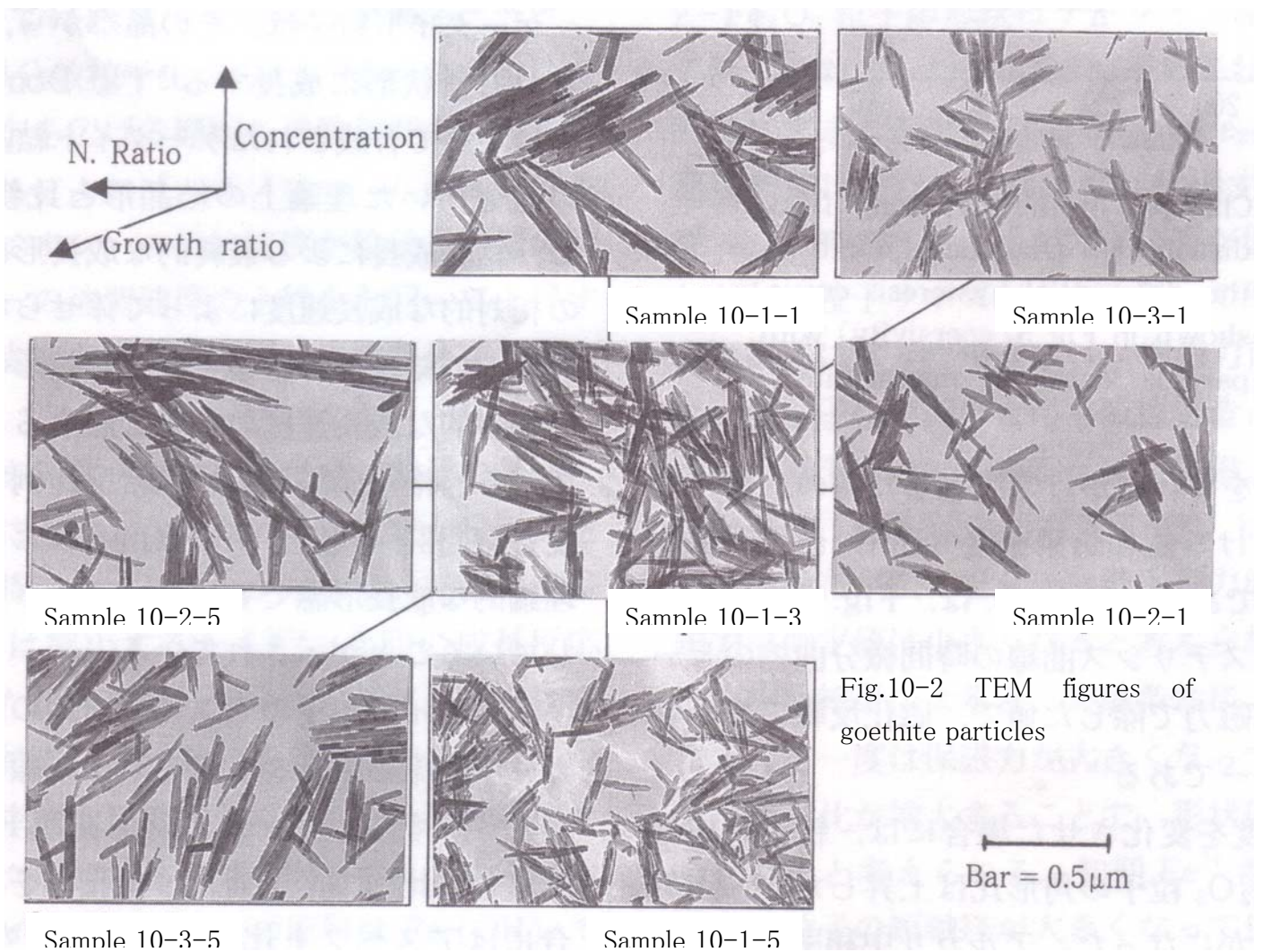


Fig.10-2 TEM figures of goethite particles

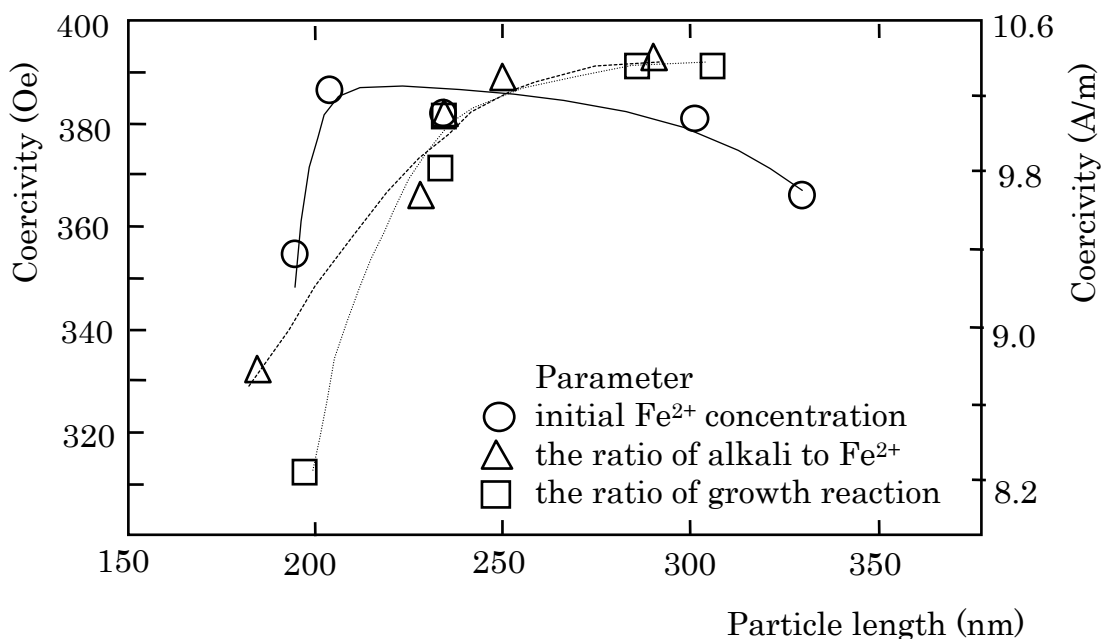


Fig.10-3 Changes in the coersivity with particle length of maghemite

10-3-2 γ -Fe₂O₃ 粒子の磁気特性

Fig. 10-3 に γ -Fe₂O₃ 粒子の長軸径と保磁力の関係を示す。Table10-1で示された実験条件で生成させたゲータイト粒子から得られた γ -Fe₂O₃ 粒子の長軸径は初期

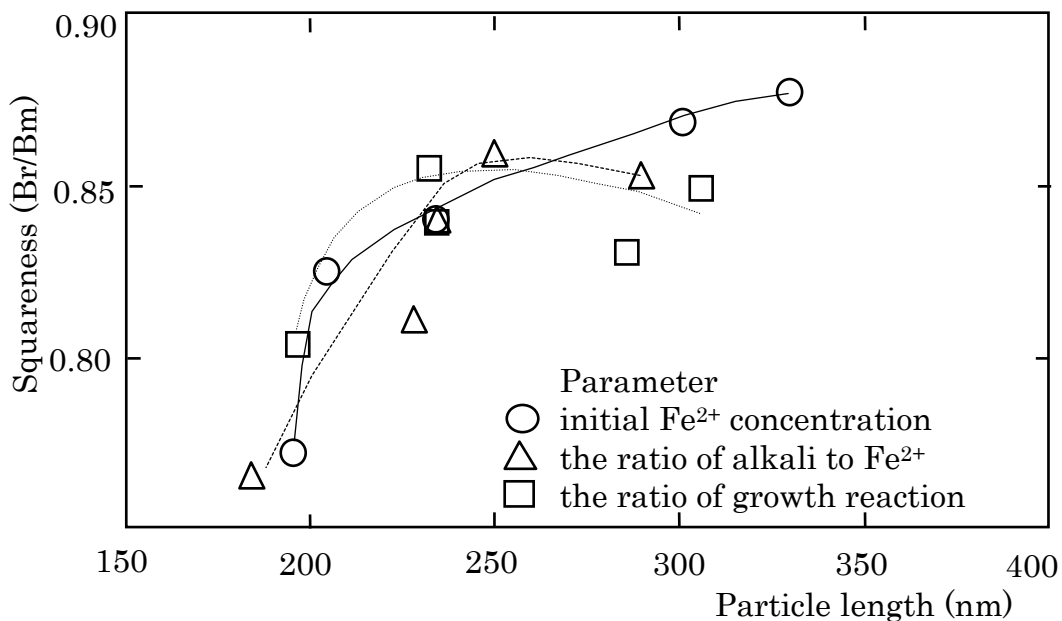


Fig.10-4-1 Changes in the squaresness (Br/Bm shown in Fig. 10-5) with particle length of maghemite

Fe²⁺濃度、アルカリ中和率、成長反応比率の3つのファクターのいずれを変えても大きな変化はなかった。初期 Fe²⁺濃度を变化させた場合には、粒子の成長につれてγ-Fe₂O₃ 粒子の保磁力は3870eまで急上昇し、その後3620eまで緩やかに低減した。アルカリ中和率を上昇させた場合には、成長に伴いγ-Fe₂O₃ 粒子の保磁力は上昇したが、上昇のカーブは緩やかになった。成長反応比率を变化させた場合には、アルカリ中和率を变化させた場合と同様の挙動を示したが、上昇のカーブはより急峻であった。

10-3-3 γ-Fe₂O₃ 粒子を含有する配向シート片の磁気特性

γ-Fe₂O₃ 粒子を含有する配向シート片の磁気特性として、Fig. 10-4-1 にγ-Fe₂O₃ 粒子の長軸径と角形比 (Br/Bm) の関係、Fig. 10-4-2 にγ-Fe₂O₃ 粒子の長軸径と S.F.D.(Switching Field Distribution) の関係を示す。角形比はFig. 5に示すように、シート片の配向方向に磁場を平行にかけて測定した時のヒステリシス曲線における飽和磁束密度(Bm)と残留磁束密度(Br)の比である。S.F.D.はFig. 5に波線で示した前述

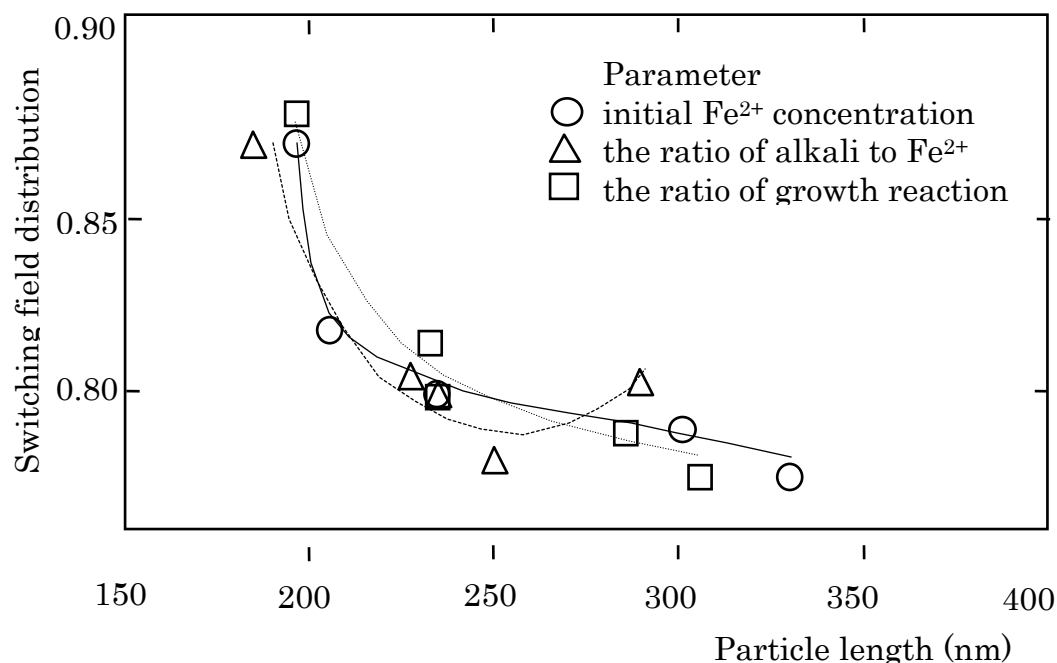


Fig.10-4-2 Changes in the switching field distribution (half peak width of the differential hysteresis curve shown in Fig. 10-5 / coersivity) with particle length of maghemite

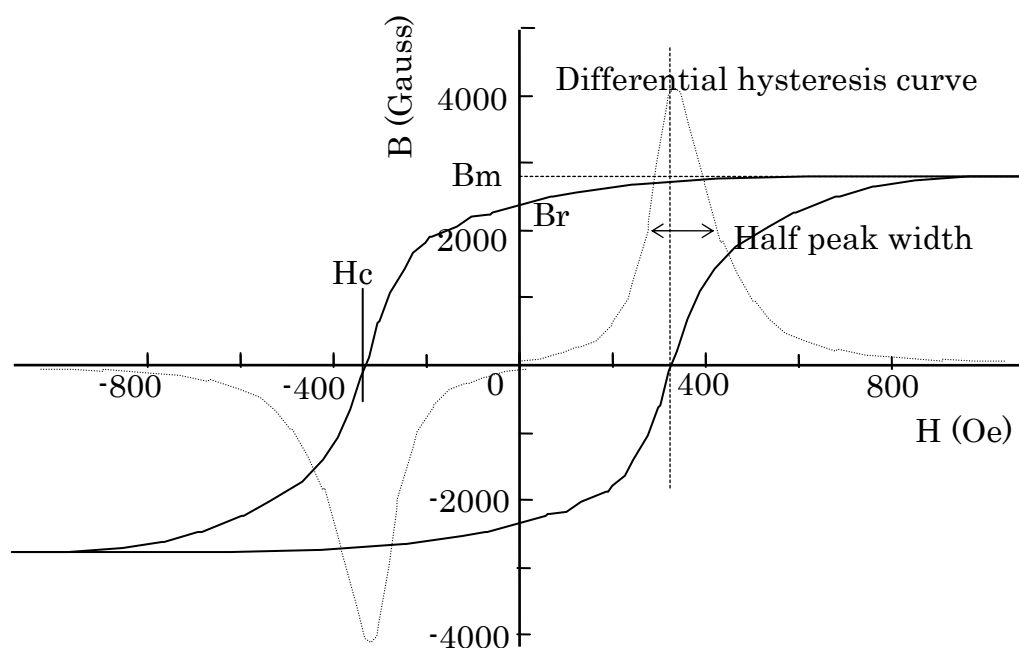


Fig. 10-5 Hysteresis curve of oriented sheet in the direction of orientation (a solid line) and differential hysteresis curve (a dash line) using maghemite of Sample 1-3 in Table 10-1

のヒステリシス曲線の時間微分曲線のピークの半値幅を保磁力で除した値で、磁化反転の均一性を示すファクターである^{110,111}。

初期 Fe^{2+} 濃度を変化させた場合には、粒子の成長につれて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の角形比は上昇したが、上昇のカーブは緩やかになった。アルカリ中和率を変化させた場合には、粒子の成長につれて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の保磁力は急上昇し、極大値を経て後、緩やかに低減した。成長反応比率を変化させた場合には、アルカリ中和率を変化させた場合と同様の挙動を示したが、低減の度合いは、より顕著であった。

一方、S.F.D.は初期 Fe^{2+} 濃度を変化させた場合には、粒子の成長につれて急下降し、その後、緩やかに減少した。アルカリ中和率を変化させた場合には、成長につれてS.F.D.は急下降したがその後上昇に転じ、極小値を示した。成長反応比率を変化させた場合には、初期 Fe^{2+} 濃度を変化させた場合と同様の挙動を示したが、低減の度合いは大きかった。

10-4 考察

10-4-1 ゲータイト粒子のアスペクト比

ゲータイト粒子は、その晶癖から、c軸方向に延長された針状形に成長する^{28,30,47}。Domingoら³⁰ は酸化によって合成されたゲータイト結晶の外形をGibbsの式を用いた理論上の結晶形との比較している。彼らは結晶成長による最終的な成長形はそれぞれの面の相対的な成長速度によって律せられるとしており、理論上の結晶形と観察された結晶形の差は各結晶面の相対的な成長速度の変化に帰することができるとしている。格子間隔 d_{hkl} に通常反比例する理論的成長速度と空間群(P_{bmm})から案出されたゲータイト結晶の理論的な成長形態でも、ゲータイトはc軸方向に成長していることが示されている。

ゲータイト粒子のアスペクト比の変化に対するアルカリ中和率の影響を、著者らは既報で以下のように論じた⁸⁵。すなわち、沈殿量を初期 Fe^{2+} 濃度で多くした場合に比べて、アルカリ中和率を上げて多くした場合にはアスペクト比はより大きくなるが、これはグリーンラスト(II)の存在期間が長くなりゲータイトの $\langle 001 \rangle$ 方向への結晶成長を促進しているためである。グリーンラスト(II)寿命の延長はアルカリ中和率を上昇させたことによる平衡の固相側への移動に起因している。

成長反応比率を大きくした場合にはアスペクト比は低下した。シード粒子が存在しない場合の粒子の生成は均一核生成による。本反応系の場合、溶質である鉄(III)イオン濃度が酸化により増加して、ある一定の臨界過飽和に達したとき、安定固相であるゲータイト核が形成される。

一方、シード粒子が存在する場合の不均一核生成は、均一核生成より低過飽和度で起こる¹¹²。 $Fe(OH)_2$ を前駆体とした成長反応の場合には、核生成が低過飽和度で起こるために、鉄前駆体の $Fe(OH)_2$ が速やかに消費され、継続して長期間存在することはない。そのため、 $Fe(OH)_2$ 粒子が十分に成長せず、ゲータイト粒子の $\langle 001 \rangle$ 方向の結晶成長を促進しにくい。 $Fe(OH)_2$ の消費速度はシード粒子が存在する場合の2~3倍であり、その要因は予め存在する Fe^{3+} の触媒効果である¹¹³。成長反応比率が大きい場合には、ゲータイト・シード粒子1個に対する、周囲に存在する $Fe(OH)_2$ 量が多いが、ゲータイト粒子の $\langle 001 \rangle$ 方向の結晶成長促進効果はほとんど発揮されず、成長反応で

消費される Fe^{2+} 量が多い分、短軸方向へ成長し、アスペクト比が低下したと考えられる。

10-4-2 ゲータイト粒子のアスペクト比分布の変化

核生成-結晶成長における粒子の粒度分布を決定する要因については、幾つかの報告がある^{112,114,56}。Sugimoto¹¹²は単分散粒子生成のLa Merモデル⁹²に基づき、粒度分布を広げる原因を過飽和度の観点から記している。それによればモノマー(八面体対称を有する鉄(III)イオン)の供給速度が粒子表面積の増大によるモノマーの消費速度の上昇を上回って上昇すると成長と核生成が同時に起こり、粒度分布の幅を増大させる。

成長反応比率を変化させた場合には、前述のように過飽和度が過度に上昇しないために核生成が殆どなく、成長反応時には成長のみが起きる。結晶の成長により粒度分布は縮小するから¹¹²、今回の成長反応比率を変化させた場合には、成長につれて分布が狭くなるという実験結果はこの理論を裏付けている。

アルカリ中和率を上昇させた場合、高い過飽和度が継続し、アスペクト比分布の幅が増加する。本系においては、ゲータイト析出の直接の原料は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ではなく、グリーンラスト(II)である。グリーンラスト(II)が共存する系のpHはアルカリ中和率が大きくなるに連れて増大する⁸⁵。

Fe^{3+} の過飽和度はEq. (1)で表わされ¹¹²、

$$\Delta C = C - C^* \quad (1)$$

ここで、 ΔC は過飽和度、 C は溶液中の Fe^{3+} 濃度、 C^* は Fe^{3+} の溶解度である。

一方、水酸化第2鉄生成時の Fe^{3+} の溶解度積はEq. (2)で表わされる⁵⁸。

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-37} \quad (2)$$

グリーンラスト(II)からゲータイトが生成する際の Fe^{3+} の溶解度は正確には見積もられていないが、高アルカリ側での Fe^{3+} の溶出量は小さい。従ってこのpH領域では(2)式より Fe^{3+} の溶出量が小さくなる。そのため過飽和度はpHが高くなると急速に大きくなる。グリーンラスト(II)が生成する領域ではpHの変動は少ない。すなわち、アルカリ中和率が大きい場合にはpHは高いまま維持される。このために過飽和度も高い状態で保持され、不均一核生成が逐次起こってアスペクト比分布の幅を増加させると考えられる。

10-4-3 γ -Fe₂O₃ 粒子の磁気特性およびモルフォロジー特性

ゲータイト粒子から α -Fe₂O₃ 粒子を経由して γ -Fe₂O₃ 粒子への変成はトポタキシー的であり⁵⁶、乾式の全過程で同一の形状が継続される。従って、 γ -Fe₂O₃ 粒子の形状はゲータイト粒子の形状によって決定される。 γ -Fe₂O₃ 粒子の形状異方性は磁気特性に大きな影響を与える。 γ -Fe₂O₃ の磁気特性の発現機構は形状磁気異方性に起因するものであり¹¹⁵、従ってアスペクト比が大きい方が保磁力は大きい。しかし、粒子サイズが大きくなって単磁区構造から多磁区構造になった場合には、保磁力は低下する¹¹⁶。また微粒子化が進むと超常磁性構造となり、保磁力は急速に低下する。このように保磁力の粒径依存性においては、極大値が存在する^{117,118}。従って、アスペクト比の分布が広い場合には低保磁力成分が混在し、保磁力の測定値は小さくなると考えられる。

本実験結果によると、実験条件に依らず、粒子成長によって一度は保磁力が大きくなっている。これはアスペクト比が増大することで、形状磁気異方性が高まったためと考えられる。初期 Fe²⁺濃度を大きくした場合、粒子の短軸径が大きくなって保磁力は低減していく。この原因の1つは、多磁区構造に移行ではないかと考えられる。アルカリ中和率を上昇させた場合においては、アスペクト比の分布がブロードとなるために、低軸比の粒子の存在量が相対的に増加するものの、アスペクト比が粒子成長に伴って大きくなるために、初期 Fe²⁺濃度を大きくして粒子成長をさせた場合のような、成長による保磁力の低下は今回の反応条件では見られなかった。成長反応比率を変化させた場合も同様であり、ゲータイト粒子のアスペクト比が低下するために角形比は低下するものの、粒子の成長に伴って逆にアスペクト比分布幅が小さくなったために低保磁力成分の混在量が少なく、保磁力は低下しなかったものと考えられる。

角形比は γ -Fe₂O₃ 粒子のアスペクト比とアスペクト比の分布に対して相関性があるが、アスペクト比との関係の方がより強い。配向方向とその垂直方向での角形比は大きく異なることからわかるように¹¹⁹、角形比の変化の主因は粒子の配向性であり、粒子が配向し易いほど大きくなる。 γ -Fe₂O₃ の長軸径と角形比の間には強い相関性が認められているが¹²⁰、本検討の場合には同一の長軸径で論じているために、粒子の配向は外形的要因のうちアスペクト比およびその分布によって殆ど決められる。そのた

め、本研究の目的である、ゲータイト粒子のモルフォロジー特性が各実験操作要因によってどのような影響を受けるかはゲータイト粒子の直接観察のみならず、 γ - Fe_2O_3 の磁気特性からも論じるものと考えた。

アスペクト比の小さい粒子が混在すると、粒子の配向性が劣化し、角形比は低下する。初期 Fe^{2+} 濃度を大きくして、粒子が大きくなった場合には、ゲータイト粒子のアスペクト比が大きくなったことで粒子の配向性が向上し、角形比が大きくなったものと考えられる。アルカリ中和率を上昇させた場合においては、アスペクト比は粒子の成長に伴って大きくなるものの、アスペクト比分布がブロードとなるために粒子の配向性が劣化し、角形比は低下した。成長反応比率を変化させた場合には、粒子の成長に伴って逆にアスペクト比分布がシャープとなるものの、ゲータイト粒子のアスペクト比が低下するために角形比は低下した。

磁化の反転機構については理論的な解析も含めて多くの研究が行われている^{121 122}[27、28]。磁化反転に対しては γ - Fe_2O_3 粒子のアスペクト比とアスペクト比分布が共に影響を与える。アスペクト比が大きくなれば、配向性が高く、磁化反転の均一性は高くなり、S. F. D. は低下する。

今回の実験においても、各パラメータを変化させた場合の S.F.D.の挙動は角形比と反対の動きを示したが、成長反応比率を変化させた場合には、粒子が成長しても S. F. D. が上昇しなかった。このことから S.F.D.は角形比の場合より顕著にアスペクト比分布の影響を受けているものと考えられる。S. F. D. は保磁力の分布に関係するパラメータであって、アスペクト比の平均値よりその分布の方が S. F. D. により大きな影響を与えていると考えられる。

10-5 まとめ

磁気記録用磁性粉にとって必要な条件はアスペクト比が大きく、しかもアスペクト比分布がシャープなことである。初期 Fe^{2+} 濃度、アルカリ中和率、成長反応比の3つの条件を適切に組み合わせることで、アスペクト比とアスペクト比分布を共に満足するようなゲータイト粒子が合成でき、それを原材料として、磁場配向シートのヒステリシス曲線において、高い角形比と低い S.F.D.を示す γ - Fe_2O_3 粒子を生成することが可能である。

第11章 結言

以下にまず、各章の内容を要約する。

第3章「系統的に変化させた生成条件下での針状ゲータイト粒子の幾何学的性質」では、電子顕微鏡観察とX線回折を組み合わせて合成された針状ゲータイト粒子の三次元的形状の解析を行った。二次元投影での断面形状(長軸と短軸)は Fe^{2+} 濃度が高くなるほど、酸化温度が高くなるほど、また酸化速度が小さくなるほど大きくなった。過剰アルカリ濃度を下げて比表面積が小さくなったときに、(010)面と(110)面のX線粒径比(D_{010}/D_{110})も小さくなる。この変化はゲータイト粒子の断面形状変化に起因すると考えられる。

第4章「ゲータイトの結晶学的モルフォロジー制御」では、2価の鉄を原料とする強アルカリ領域における過剰中和-湿式酸化反応によるゲータイトの生成法において、過剰アルカリ濃度が高い場合には原料である水酸化鉄(II)近傍の FeOH^+ 濃度が小さいために沿面成長が起こりやすく、(110)面の相対的結晶速度が大きくなる。そのために(110)面の連続性が保持されてX線粒径比が2に近づいたものと考えられる。酸化速度を遅くしたり、反応温度を高くしたり、反応物濃度(初期 Fe^{2+} 濃度)を大きくした場合には、沿面成長が阻害されることでX線粒径比が低下する。このことから沿面成長の起こり易さは、水酸化鉄(II)近傍の FeOH^+ 濃度・移動度が関与しているものと考えられる。反応途中からの酸化速度の変化でX線粒径比を変化させられることから、非平衡状態の FeOH^+ 濃度や移動度を変化させることでも(110)面の相対的結晶速度を制御できると結論づけた。

第5章「高軸比をもつ針状ゲータイト粒子プリカーサーであるグリーンラスト(II)の自己安定化」では、 Fe^{2+} 濃度を変化させた弱アルカリ性水溶液を原料として、酸化により針状ゲータイト粒子を得ることができる。特に準安定中間生成物であるグリーンラスト(II)の挙動に着目して酸化時のpHの変化を詳細に解析した。軸比の大きいゲータイトの生成は溶液中の Fe^{2+} の緩衝作用によって自分自身が安定化されたグリーンラスト(II)の存在によって、長手方向の成長が長時間持続することによる。

第6章「エイジング中の窒素ガス導入とエア酸化による針状ゲータイト粒子の成長および形態制御」では第1鉄塩を炭酸アルカリで中和して炭酸鉄と水酸化鉄が共存す

る状態のスラリーを酸化してゲータイト粒子を得る合成法では、ゲータイトの晶癖通りの針状粒子ではなく、紡錘状の粒子が生成する。炭酸アルカリでの中和後に、窒素による脱炭酸熟成反応を行うことで炭酸鉄と水酸化鉄の比率を変化させることができ、それにより短軸方向の成長を制御して軸比をコントロールすることが出来る。

第7章「気泡分散方式と機能性酸化鉄粒子のモルフォロジーの関係について」では、紡錘状ゲータイトの製造において、各種反応塔を使用して検討を行った。その結果、酸化速度を抑えることでゲータイト粒子の晶癖が出やすくなり、長軸径が大きくなった。結果として軸比は上昇した。酸化速度が大きくなった場合に、ある程度の機械的シエアが加わると微細核の合一が起き、粒子の短軸径が大きくなった。酸化速度が大きくなっても、ポンプ循環の強力な機械的シエアが加わると微細核の合一が起きず、粒子の短軸径が大きくならなかった。単純気泡塔はこの系では、凝集が起きる全体混合型やポンプ循環系以外の機械攪拌とある程度同じ挙動をする。これらの現象は核発生期が酸素のスラリー中への溶解が律速段階であることと、結晶成長期には律速段階が化学反応に移行することから説明できるとした。

第8章「オキシアルキルアミンを共存させた水酸化第1鉄の湿式酸化法による板状ゲータイト粒子の合成」では、硫酸第1鉄をモノエタノールアミンで中和すると、水酸化第1鉄が生成し、それを酸化することでゲータイト粒子が生成する。その際、エタノールアミンはヒドロキシル基を(100)面上の水酸基に吸着させ、短軸方向、特に粒子厚み方向の結晶成長を抑制する。遊離オキシアルキルアミンが 0.4mol/dm^3 の濃度で存在する場合には中和剤として作用したオキシアルキルアミンがゲータイト核生成時にも表面近傍にそのまま大量に存在する。このことが水酸化第1鉄からゲータイトへのc軸を主体とした結晶構造の引き継ぎに影響を与え、ゲータイトの(001)面にも吸着して長軸方向の結晶成長を抑制するために、ゲータイト粒子は針状を呈さなくなり、板状粒子となる。

第9章「原料種を変えた場合のベンチスケールで合成したゲータイト粒子の結晶子サイズとモルフォロジーの関係」では、サイズとモルフォロジーを 80dm^3 のベンチスケールで制御しつつ合成し、結晶子サイズ(D_{110} 、 D_{010})とその比(D_{010}/D_{110})は原料種およびアルカリ当量比を系統的に変化させて検討した。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ や $\text{FeCO}_3\text{-Fe}(\text{OH})_2$ を

原料としたものは、結晶子サイズ比や電子顕微鏡写真から判断すると、大きな形状異方性を持つ。一方、グリーンラスト(Ⅱ)を原料とする系は硫酸根の影響で(110)面の沿面成長が阻害され、形状異方性が低い。以上より、 $\text{FeCO}_3\text{-Fe(OH)}_2$ 原料からは、結晶性が高いゲータイト粒子が得られる。

第10章「原料ゲータイト合成条件による針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の形状・磁気特性の制御」では、ゲータイト粒子の形状特性により、その後の熱処理によって得られる磁気記録媒体用原料磁性粉 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の磁気特性を直接的に制御できることを示した。シード反応を酸性領域で行うゲータイトの生成反応において、初期 Fe^{2+} 濃度、シード反応時のアルカリでの2価の鉄イオンに対する中和率、シード反応と成長反応の鉄の消費比率のそれぞれを変化させ、生成ゲータイト粒子への影響およびそれを原料とした磁性酸化鉄の磁気特性への影響を検討した。その結果、これら3つのファクターを制御することで、ゲータイトの粒子サイズを200~340nm、アスペクト比を8~14、アスペクト比分布を2.2~5の範囲で変化させることができることがわかり、磁場配向シートのヒステリシス曲線において、高い角形比と低い S.F.D.を示す $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を生成できることを示した。

湿式酸化反応によるゲータイト合成の反応機構を解明することにより、高機能性のゲータイト粒子を効率よく合成するには、どのような方法が相応しいかを目的として行った本研究の結論として、以下の指針が得られた。

まず目的とする粒子の粒径・形状に関する目標値の設定が重要である。特殊なケースを除き、粒度分布・形状分布は狭い方が好ましいので、粒径がどうか、形状としては直接観察による軸比と結晶学的モルフォロジー(D_{010}/D_{110})をどう設定するかがポイントとなる。例えば軸比は第5章「原料ゲータイト合成条件による針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の形状・磁気特性の制御」で論じた通り、基本的には大きい方が磁気特性(保磁力)に優れる。粒径については、小さい方が高充填性や反応性に優れる。

次に硫酸第1鉄を中和するアルカリを決定する。モノエタノールアミンのような強力に成長抑制を行うアルカリは、板状と言った特殊用途・形状に限定される。一般的には水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウムを使用する。この場合、当量比が高い場合には Fe(OH)_2 または $\text{FeCO}_3\text{-Fe(OH)}_2$ が前駆体となる。当量比が1未満の場合には

Fe(OH)₂ を経てグリーンラスト(Ⅱ)が前駆体となる。上述のように前駆体組成により制御方法、ポイントは異なるが、目的に応じた前駆体を合成し、アルカリ組成を仕込みの当量比や窒素ガスによる脱炭酸ガス反応で制御して所望の粒子を得ることが出来る。ゲータイト合成反応の律速段階は酸素の溶解であるから、その際、第9章「気泡分散方式と機能性酸化鉄粒子のモルフォロジーの関係について」にあるように、機械的な要因にも配慮する必要がある。

このように一見複雑と思われるゲータイト合成反応の粒子デザインは、1. 前駆体の選択、2. アルカリ組成の制御、3. 酸素の溶解速度制御の3つの要因に分解でき、項目を絞ることで極めて効率の高い開発を行うことが出来る。

謝辞

本論文を纏めるに際し15年の永きに渡り、誠意的で献身的、時には厳しく叱咤しながら、時には優しく激励し、学問的に深い洞察で深みを与えご指導いただきました、慶應義塾大学理工学部応用化学科 仙名 保教授に深甚なる謝意を表させていただきます。

また学生時代高温合成に関するご指導を頂き、また今回快く論文審査を受諾いただきました慶應義塾大学 平島 碩教授、学会や会社を通じたご縁で今回快く論文審査を受諾いただきました、尊敬する岡山大学 高田 潤教授、東京工業大学 山崎陽太郎教授、慶應義塾大学 今井 宏明教授に心からの感謝の意を表します。

本研究の発表に理解とご支援を頂きました、戸田工業株式会社 戸田俊行社長に心からの感謝の意を表します。

本研究の実験や分析、また工業化や特許化に支援いただきました戸田工業株式会社の関係者ご一同に厚く御礼申し上げます。

またこの研究の動機付けとなりました共同開発事業の際、アドバイスを頂きました、バイエル社の B.U.Koller 博士、3M 社の Johh.A.Haglund 氏に感謝いたします。

最後に、終始支えてくれた家族に感謝します。

参考文献

- ¹ R. M. Cornel and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH(1996) Color plates XXVII
- ² 堀石 七生, 材料技術, 材料技術研究協会出版, 11 (1993) 119
- ³ 星野 愷, 日本電子材料技術協会, 第3回記録用磁性材料シンポジウム, (1975) 16
- ⁴ M. Orihara, W.B. Li, K. Nakagawa, T. Moriga, S. Sugiyama and I. Nakabayashi, 10th Int'l Ceramics Congress, part D (2002) 381
- ⁵ M. Katoh, M. Orihara, T. Moriga, I. Nakabayashi, S. Sugiyama and S. Tanaka, *J. Solid State Chemistry* 156 (2001) 225
- ⁶ 井上 勝也, 化学と工業, 24-5 (1988) 438
- ⁷ N. Enomoto, J. Akagi and Z. Nakagawa, *Ultrasonic Sonochemistry* 3 (1996) 97
- ⁸ K. Anime, H. Yasuda and M. Yamaguchi, *GS News Tech Rep*, 57-2,(1998) 2A07
- ⁹ D.H. Williams and J.T. Riley, *Inorganica Chimica Acta*, 8 (1974) 177
- ¹⁰ M. Kiyama, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47 (1974) 1646
- ¹¹ R. Bongiovanni, E. Pelizzetti, E. Borgarello and D. Meisel, *Scienza E Tecnologia* 76 (1994)261
- ¹² J.H.A. Van Der Woude, J.B. Rijnbout and F.L. De Bruyn, *Colloids and surfaces*, 11 (1984) 391
- ¹³ C. M. Flynn,Jr., *Chem. Rev.*, 84 (1984) 31
- ¹⁴ 木山 雅雄, 粉体及び粉末冶金, 42-6 (1995) 690
- ¹⁵ 高田 利夫, 化学工学, 11 (1976) 1145
- ¹⁶ O. Muller, R. Wilson and W. Karkow, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 2929
- ¹⁷ 木山 雅雄, 粉体及び粉末冶金, 23 (1976) 77
- ¹⁸ A.L. Mackey, *Mineral Mag.* 17-3 (1960) 545
- ¹⁹ M. Kiyama, N. Jikuhara and T. Takada, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46 (1973) 323
- ²⁰ 堀石七生, 粉体及び粉末冶金, 42-6 (1995) 685
- ²¹ M. Pourbaix, *Gautthier-Villars* (1963) 313
- ²² M. Taxiarchou, D. Panias, D. Douni, I. Paspaliaris and A. Kontopoulos, *Hydrometallurgy* 44 (1997) 287
- ²³ 黒川 晴己, 日本国特許, 特開平9-295814
- ²⁴ N.O. Nunez, M.P. Morales, P. Tartaj and C.J. Serna, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2561
- ²⁵ 栞原 重三, 色材協会誌, 49(10) (1976) 612
- ²⁶ 松本 清治, 色材, 57, (1984) 12
- ²⁷ 坂東 尚周, 表面, 16-6 (1978) 380
- ²⁸ Y. Maeda and S. Hirono, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20 (1981) No.10
- ²⁹ 浅井 孝, 阿度 和明, 中村 治, 色材, 65 , (1992) 68

-
30. C. Domingo, R.R.-Clemente and M. A. Blesa, *J. Colloid Interface Sci.*, 165 (1994) 244
 31. 佐藤 孝順, 岡本 祥一, 橋本 甲四郎, 窯業協会誌, 74 [12] (1986) 1201
 32. 田村 紘基, 後藤 克己, 永山 政一, 色材, 45 (1972) 1
 33. 信岡 聡一郎, 阿度 和明, 安藤 徳夫, 粉体および粉末冶金, 13 (1966) 192
 34. N. O. Nuñez, M. Puerto Morales, P. Tartaj and Carlos J. S. J. *Mater. Chem.*, 10, (2000) 2561
 35. G. Lefèvre, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 107 (2004) 109
 36. T. Hiemstra, R. Rahnamaie, and W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid and Interface Sci.*, 278 (2004) 282-290
 37. M. Katoh, M. Orihara, T. Moriga, I. Nakabayashi, S. Sugiyama, and S. Tanaka *J. Solid State Chem.* 156 (2001) 225
 38. M. Orihara, Wei-Bing Li, K. Nakagawa, T. Moriga, S. Sugiyama and I. Nakabayashi 10th International Ceramics Congress Part D, (2003), 381
 39. C. Sudakar, G. N. Subbanna, and T. R. N. Kutty, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 107
 40. C. Sudakar, G. N. Subbanna, and T. R. N. Kutty, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4271
 41. S. Glasauer, J. Friedl, and U. Schwertmann, *J. Colloid and Interface Sci.*, 216 (1999) 106
 42. M. Kosmulski, E. Maczka, E. Jartych, J. B. Rosenholmb, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 103 (2003) 57-7
 43. H. G. Voltz and G. Weber, *Frabe Lack*, 90 (1984) 642
 44. H. G. Voltz and G. Weber, *Congr. FATIPEC*, 17th (1984) 77
 45. M. A. Peacock, *Trans. Roy. Soc. Canada*, 36 IV (1942) 116
 46. C. F. Sampson, *Acta. Cryst.* B25 (1969) 1683
 47. R. M. Cornell, A. M. Posner and J. P. Quirk, *J. inorg. nucl. Chem.*, 36 (1974) 1937
 48. G. W. Van Oosterhout, *Acta. Cryst.*, 13 (1960) 932
 49. S. Ardizzone and L. Formaro, *Surface Technology*, 26 (1985) 269
 50. R. M. Cornell, S. Mann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 79 (1983) 2679
 51. 黒川 晴己, 第 31 回粉体に関する討論会講演予稿集, (1993) 117
 52. 広田 栄一, 広田 健, 里見 三男, 西川 友三, 粉体および粉末冶金, 25 [8] (1978) 307
 53. Haruki Kurokawa, *Mater. Sci. Eng. A202* (1995) 201
 54. 大川 章哉, 個体物理, 10 [3] (1975) 113
 55. J.D.Bernal, D.R.Dasgupta and A.L.Macky, *Clay Mineral Bull.*, 4 (1959) 15
 56. 桐山 良一, 坂東 尚周, 高田 利夫, 化学総説, 9 (1975) 61
 57. Yu.G.Pasopov, D.G.Kleschou, N.G. Krasnobui, P.N.Plentev and A.I.Sheinkman, *Mater. Chem. Phys.*, 30 (1991) 25
 58. G.Chalot, *LES REACTIONS CHIMIQUES EN SOLUTION*, MASSON ET C^{IE}, EDITEURS,

(1969) 298

- ⁵⁹. E.Sada, H.Kumazawa, M.Aoyama, Chem.Eng.Comm., Vol.71 (1988)
- ⁶⁰. 田村,後藤,永山, 色材協会誌, 45, [11] (1972)
- ⁶¹. 朝木 善次郎,近藤 良夫, 全国地下資源関係学協会合同秋季大会資料, [I] (1983)
- ⁶². Z.Yi,W.Yingxia, H.Tongwen, Chain.J.Met.Sci.Technol., Vol.7 (1991)
- ⁶³. Y.Tamura, T.Yoshida and T.Katsura, Bull.Chem.Soc.Jpn., 57, (1984) 2411
- ⁶⁴. 社本,木山,高野,新庄,高田, 日本化学会秋季年会講演要項集, 51st, (1985) 1B411
- ⁶⁵. 社本,渡辺,木山,高野,新庄,高田, 粉体および粉末冶金春季年会講演要項集, 2-30 (1984)
- ⁶⁶. J.M.R. Genin, A.A. Olowe Ph. Refait, L. Simon, Corros. Sci, [38] (1996) 1751
- ⁶⁷. R. Lin, R.L. Spicer, F.L. Tungate, B.H. Davis, Colloids and Surfaces, [113] (1996) 79
- ⁶⁸. R. Srinivasan, R. Lin, R.L. Spicer, B.H. Davis, Colloids and Surfaces, [113] (1996) 97
- ⁶⁹. T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaira, Corros. Sci, [14] (1974) 131
- ⁷⁰. K.K. Sagoe-Crentsil and F.P. Glasser, Corrosion, 49, [6] (1993) 457
- ⁷¹. H. C.B. Hansen, O.K. Borggaard, J. Sorensen, Geochimica Acta, [58] 12 (1994) 2599
- ⁷². J. Detournay, L. D. Miranda, R. Derie and M. Ghodsi, Corros. Sci., Vol.15 (1975) 295
- ⁷³. R.H. Yoon, T. Salman and G.Donnay, J. Colloid Interface Sci., 72 (1979) 483
- ⁷⁴. S. Okamoto and K. Tikakei, MAGNET-CERAMICS, GIHODO, (1985) 214
- ⁷⁵. M. Iwasaki and M. Hara, S. Ito, J. Mater. Sci., 35, (2000) 943
- ⁷⁶. M.Kosmulski, E. Maczka, E. Jartych and J.B. Rosenholmb, Adv. Colloid Interface Sci. 103, (2003) 57
- ⁷⁷. C. Sudakar, G.N. Subbanna and T.R.N. Kutty, J. Mater. Chem., 12, (2002) 107
- ⁷⁸. C. Sudakar, G.N. Subbanna and T.R.N. Kutty, J. Mater. Sci., 39, (2004) 4271
- ⁷⁹. G. N. Subbanna, C. Sudakar and T. R. N. Kutty, Mater. Chem. Phys., 78, (2003) 43
- ⁸⁰. L. Löffler and W. Mader, J. Eur. Ceram. Soc., 26, (2006) 131
- ⁸¹. Y. Cudennec and A. Lecerf, Solid State Sci., 7, (2005) 520
- ⁸². M. Kosmulski, E. Maczka, E. Jartych, and J.B. Rosenholmb, Adv. Colloid Interface Sci., 103, (2003) 57
- ⁸³. P. M. A. Debakker, E. Degrave, R.E. Van den Berghe, L.H. Bowen, R.J. Pollard and R.M. Persoons, Phys. Chem. Minerals., 18, (1991) 131
- ⁸⁴. M.G. SilesDotor, X. Bokhimi, A. Morales, M. Benaissa and A. Cabral Prieto, Nanostructured Mater., 8, (1997) 657
- ⁸⁵. H. Kurokawa and M. Senna, Powder Technol., 103, (1999) 71
- ⁸⁶. H. Kurokawa and M. Senna, Mater. Sci. Eng. B., 135, (2006) 55
- ⁸⁷. 樋口 敏三,川口 善澄,朝木 善次郎,近藤 良夫,津山高専紀要, 第 17 号(1979) 7
- ⁸⁸. 橋本 順義, 化学工学論文集, 第 20 卷 第 1 号 (1994) 8

-
89. V.A.Sokol, D.A.Rokhienko, and A.V.Bromberg, *J.Appl.Chem.USSR*, 43 (1970) 1923
90. 藤井 康博, *コロイド界面化学部会会誌*, 22(2) (1997) 6
91. H.Kumazawa, K.Higashimae, *Chem.Eng.Comm.*, Vol.171 (1999) 15
92. D. Sinclair and V. K. La Mer, *Chem. Rev.*, 44 (1945) 245
93. M. Kiyama, *Bull. Chem. Soc. JPN.*, 47, (1974) 1646
94. 信岡 聡一郎, 阿度 和明, *色材協会誌*, 60, (1987) 265
95. 黒川 晴己, 浦井 智明, *粉体および粉末冶金*, 43, (1996) 52
96. 黒川 晴己, 1996 年度粉体工学会秋期研究発表会講演論文集, (1996) 137
97. 黒川 晴己, *粉体粉末冶金協会平成7年度春季講演概要集*, (1995) 82
98. 信岡 聡一郎, 浅井 孝, 阿度 和明, 大段 恭二, 坂東 康夫, *公開特許公報*, 特開昭 61-168534
99. T. Sugimoto, *J. Colloids and Interface Sci.*, 91 [1] (1983) 51
100. 黒川 晴己, 第6回固体の反応性討論会講演予稿集, 22 (1995) 121
101. 黒川 晴己, *公開特許公報*, 特開平 5-70146
102. 金谷 輝久, 田里 伊佐雄, *日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会 講演要旨集*, (1994) 465
103. 武田 真一, 櫻谷 静佳, 田里 伊佐雄, 第 44 回コロイドおよび界面化学討論会 講演要旨集, (1991) 324
104. 田里 伊佐雄, 武田 真一, *旭硝子工業技術奨励会研究報告*, 53 (1988) 187
105. 鈴木 充, 伊藤 征司郎, 桑原 利秀, *色材協会誌*, 54, (1981) 131
106. 鈴木 芳和, 横井 弘, *日化*, 1998 (1998), 360
107. 神鳥 和彦, *表面*, 32 (1994) 197
108. 石川 達雄, 金子 克美, 井上 勝也, *日化*, 1975 (1975), 1635
109. 浦井 智明, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 35, (1998) 52
110. A.R. Corradi, W.B. Green, T.G. Price, G Bottoni, D.Candolfo, A. Cecchetti, F. Masoli and L. Molesini, *IEEE Trans. Magn.*, 26, (1990) 237
111. H. Auweter, H. Jakusch, E. Schwab and R.J. Veitch, *IEEE Trans. Magn.*, 27, (1991) 4669
112. T. Sugimoto, *Surface*, 29 No.12 (1991) 978
113. B. Higuchi, Y. Kawaguchi, Z. Asaki and Y. Kondo, *Tsuyama Kousen Kiyou*, 17 (1979) 7
114. K. Okuyama and M. Shimada, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 29, (1992) 701
115. Y. Tokuoka, H. Sugihara, S. Oka and Y. Imaoka, *J. Chem. Soc. Japan*, (1981) 1564
116. E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, *Phil. Trans., Roy. Soc.*, A240 (1948) 599
117. S. Tochiyama, Y. Imaoka and M. Namikawa, *IEEE Trans. Magn.*, 6 (1970) 808
118. A.E. Berkowitz, W.J. Schuele and P.J. Flanders, *J. Appl. Phys.*, 39, (1968) 1261
119. K. Sumiya, K.Nakamae, S. Watatani, F. Hayama and T. Matsumoto, *Jpn. J. Polym. Sci.*

Tech., 37 [1] (1980) 49

^{120.} Y. Sawada, Y. Kageyama, M. Iwata, S. Harada and T. Tasaki, Kagaku Kougaku Ronbunshu, 20 [3] (1994) 367

^{121.} I.S. Jacobs and C.P. Bean, Phys. Rev., 100, (1955) 1060

^{122.} D.F.Eagle and J.C. Mallinson, J. Appl. Phys., 38, (1967) 995