

アーカイブ3

鉄塩の熱分解による酸化鉄 (Fe_2O_3) の粒子形態の研究

高田 利夫

粉体および粉末冶金 4 (1958) 120-138.

「鉄塩の熱分解による酸化鉄 (Fe_2O_3) の粒子形態の研究」に寄せて

京都大学化学研究所

島川 祐一

高田 利夫先生は、1946年に京都帝国大学理学部を卒業後、直ぐに副手として研究生活にはいられ、1963年に京都大学化学研究所教授に就任された。1986年5月～1990年5月の間、粉体粉末冶金協会の会長を務められた。粉体および粉末冶金に関して多くの顕著な功績を挙げられ、本協会の発展にも多大な貢献をされた。

本論文は、先生の研究初期の主要テーマであった固相反応に関するものであり、酸化鉄 (Fe_2O_3) の合成条件と粒子形態に関する詳細が報告されている。特にX線回折と電子顕微鏡観察によって明らかにされた粒子形態の解明は、まさに現代の「ナノ材料」研究といえるものであり、その先見の明には驚かされる。実は、この論文が掲載された「粉体および粉末冶金」第4巻4号には6編の論文が掲載されているのだが、全て高田先生の論文である（5報が単著で1報は共著の第一著者）。本論文はその一つであり、他の5報で発表されている成果と併せて、陶磁器の赤絵の科学的な解明につながり、また酸化鉄の工業的量产化の基礎となったものである。高田先生は、この論文で発表された成果を中心とする酸化物微粒子の生成の研究によって本協会研究功績賞を受賞され、またこの後に展開された磁性酸化鉄粉末の研究と併せて京都新聞社文化賞を授賞されている。

粉体及び粉末冶金

第4巻

1958年

第4号

鉄塩の熱分解による酸化鉄 (Fe_2O_3)
の粒子形態の研究

高 田 利 夫*

Toshio Takada: A Study on the Morphological Properties of Ferric Oxide Particles Prepared by Calcination of Iron Salts. Fe_2O_3 powders were prepared by calcination of iron oxalate, nitrate, sulphate, and oxyhydrate at various temperatures ranging from 400° to 1000°C, and their morphological properties were determined by optical microscope, electron microscope, and X-ray diffraction techniques, and also sedimentation method. X-ray diffraction and electron diffraction methods were used for the analysis of their crystal structures.

Observation by electron microscope showed that the Fe_2O_3 particles prepared, in all cases, consisted of the smallest unit particles which were linked with each other at points or areas of their contact, resulting formation of aggregates. The size of the unit particles increased with increasing temperature and period of calcination. The aggregates of Fe_2O_3 powders prepared at low calcining temperature, resembled in shape with original crystals of their mother salts or, at least, with crystals of intermediate products produced in the process of calcination, and, thus, the shape of aggregates prepared from oxalate was rod like, from nitrate plate like, from oxalate needle like, and from sulphate dendritic. When the calcining temperature was extremely high, however, material transport occurred between aggregates, and the aggregate lost their original shape. Most of the aggregates prepared at low calcining temperature gave a pattern of single crystal structure in electron diffraction and this fact was explained by an array of unit particles pointing to the same direction in the aggregates. The morphological properties of Fe_2O_3 powders prepared by decomposition of iron carbonyl gas were also examined.

I. 緒 言

著者は前報⁽¹⁾に於て硫酸鉄、蓼酸鉄および硝酸鉄を焙焼して得た Fe_2O_3 粒子に就いて焙焼温度と単一粒子径の関連を報じたが、その後二三の報告⁽³⁾⁽⁴⁾⁽¹²⁾があり著者と同結果を報じている。

一般に固態金属塩を空气中で焙焼熱分解して得られる酸化物粒子は単一粒子が連結した凝集粒子よりなり更にこれが集合体を形作っているが本報告では熱分解による Fe_2O_3 粒子に就いて単一粒子のみならず凝集粒子形態更にその集合形態に就いて、光学および電子顕微鏡観察等により、更にまた単一粒子および凝集粒子の結晶学的検討をX線および電子顕微鏡折法等を加えて究明し、粒子形態の全貌を明らかにし、これ等の結果と別報⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾の熱分解による粒子成長の検討結果を併せて粒子の生成や成長を考察し、更に母塩の異なる場合の粒子形態の相違について考察を試みた。

本報告の如く単一粒子のみならず凝集粒子やその集合形態に就いて検討を加えた報告は酸化鉄粒子においてはなく、又他の固態塩を分解してうる酸化物粒子に就いても殆ど見出されない。又、単一粒子の凝集形態に就いて顕微鏡折法による結晶学的検討を加えた例は

本報の外、佐々木、上田の還元金属粒子に就いての研究⁽²⁾があるのみである。

尚本稿で用いる単一粒子とは電子顕微鏡で観察し得る最小単位の形の粒子であつて、この単一粒子が連結して棒状、板状、樹枝状等になつている場合があるが、その物質の結晶で連続している単一粒子の連結したものを凝集粒子と呼ぶ。単一粒子や凝集粒子が単に積み重なり或は絡み合つたりしている寄り集りを粒子の集合体と呼ぶ。(詳しくは別報⁽¹⁵⁾を参照。)

II. 実験試料および方法

1. 実験試料

鉄塩としては硫酸鉄、蓼酸鉄、硝酸鉄、オキシ水酸化鉄を用いたが、硫酸鉄、硝酸鉄は化学薬品を数回再結晶し、蓼酸鉄、オキシ水酸化鉄はこの硫酸鉄と分析試薬蓼酸およびアンモニアとの反応によつて生成した。これ等鉄塩の加熱は磁製ルツボに容れ、電気炉中で各温度で焙焼して Fe_2O_3 粉末を調製した。

鉄塩の加熱による熱分析は石英の spring balance により連続的に測定した。試料は約 100mg をとり 1°/1min.~3min. で加熱したが精度は大約 0.1~

* 京都大学理学部化学教室金相学研究室

0.05mg である。

2. 粒子形態の観察および結晶学的検討

(1) X線粉末法による格子常数の測定

試料 Fe_2O_3 粉末を Debye-scherrer 法により (対陰極 Fe) 廻折環の格子常数を計算し文献値⁽⁵⁾と比較した。

(2) 光学顕微鏡観察

試料粉末を slide glass 上に振りかけ或は試験管中の水中に軽く振盪分散し、この液滴を採取乾燥して検鏡した。又場合により透明石英板上に原塩を置き加熱分解前後を検鏡比較した。光学顕微鏡では凝集粒子乃至粒子の集合体の形態が観察される。

(3) 電子顕微鏡観察

凝集粒子形態は(2)と同様振りかけ法および水中に軽く分散せしめた液滴を採取する法を用いて観察した。単一粒子は上法のほか分散液に超音波を照射、凝集粒子を破壊し多数の単一粒子を撮影し約 500 コの単一粒子に就て粒度分布を求めた。

又粉末表面を replica 法*によつて観察し単一粒子およびその凝集形態を知る資料とした。

(4) 電子顕微鏡折法による凝集粒子の結晶学的検討

凝集粒子の結晶学的検討は電子顕微鏡折法で行つたが、凝集粒子一コ乃至はその部分に視野をしぼつてこの部分の電子廻折像を得、解析した。

(5) 沈降法による粒度測定

凝集粒子の大約の大きさを知る為に行つたが、分散液として 0.003Mol/L の Na-pyrophosphate 溶液を用い、試料を約 3~5wt% の比に分散、充分振盪し、Wiegner の沈降管により沈降粒度を測定した。

尚沈降筒における沈降粒子層最上端の沈降速度より最小分散粒子径を算出した。

(6) X線による粒度測定

X線の Debye-scherrer ring の半減値巾より単結晶の粒度測定を行つた。詳細は p.130 附 1 の如くであるが試料作成に当つては凝集粒子を破壊しない様に注意し廻折環としては Fe_2O_3 の (0001) に垂直および平行方向に近い (01 $\bar{1}$ 4)(11 $\bar{2}$ 0) および (11 $\bar{2}$ 3) の 3 つを選んだ。測定は Norelco X-ray spectrophotometer により Fe-K α 線の廻折環を用いた。粒度計算上の補

* polyvinyl alcohol 水溶液を slide glass に塗附、乾燥直前に試料粉末をふりかけ約 20°~30°C で固着、次に methyl-metacrylate の 20% benzol 溶液をこの上に塗附乾燥後剥離し Al を蒸着し Cr shadow を施し後 acetone で methyl-metacrylate を溶解し replica 試料とした。

正は附 1 に詳述する。

Ⅲ. 蔞酸鉄の熱分解による酸化鉄粒子

著者は前報⁽¹⁾に於てこの塩を焙焼して得られた Fe_2O_3 粒子の単一粒子径と焙焼温度の関連を報じ、J.A Hedvall⁽¹⁶⁾の報告の誤謬を指摘した。その後舟橋⁽³⁾足立⁽⁴⁾は著者と同様の結果を報じている。

本報告では単一粒子のみならず凝集粒子の形態およびその結晶学的検討結果を報じ、粉末粒子形態全貌を明確にした。

1. 蔞酸鉄の熱分解過程

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を空气中で加熱する場合の加熱分析

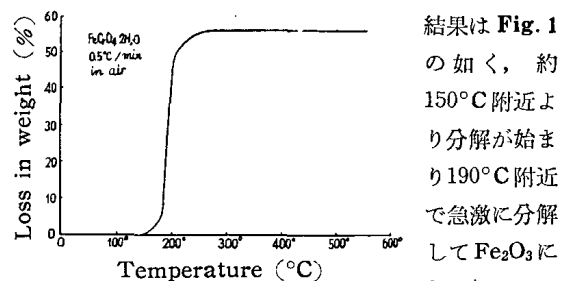


Fig. 1 Heating curve of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

結果は Fig. 1 の如く、約 150°C 附近より分解が始まり 190°C 附近で急激に分解して Fe_2O_3 になる*。

本実験試料は 400°~1000°C の各温度に保持した電気炉中に原塩を坩堝に容れて急熱して得たが X線粉末法による解析結果 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ** で格子常数は文献値⁽⁵⁾と一致する。

2. 粒子形態の検討

(1) 形態粒子

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶は斜方晶系⁽⁶⁾に属し Photo. 1(a) の如き外形の黄色透明結晶である。この結晶を焙焼して得られた Fe_2O_3 粒子は (b) の如く大体原塩の外形を保っている。我々はかゝる原塩の外形を残す粒子を形態粒子と命名することとした。形態粒子の中には微小な単一粒子が互に連結して存在するので (c) の形態粒子外周に凹凸が見え、粉末を乳鉢で粉碎したり、分散液に超音波を照射して粉碎した場合には (d) や (e) の如く形態粒子の破片や折れ目が電顕で観察され、単一粒子の存在と連結の様相が見られる。

形態粒子は少しく変形するものもあるが大体原塩の形を示し、高温で焙焼すれば後述の如く単一粒子が成長するに伴なつて少しく収縮する。(Fig. 2)

* 真空および CO , $\text{CO} + \text{CO}_2$ 等の雰囲気中で分解すると Fe_3O_4 ないし FeO が現われ空气中で分解する場合も分解と同時に発熱が認められるので低位の酸化物を経て Fe_2O_3 になるものと推察される。

** 300°~400°C 分解粉末では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が得られる。

1958年

鉄塩の熱分解による酸化鉄 (Fe_2O_3) の粒子形態の研究

3

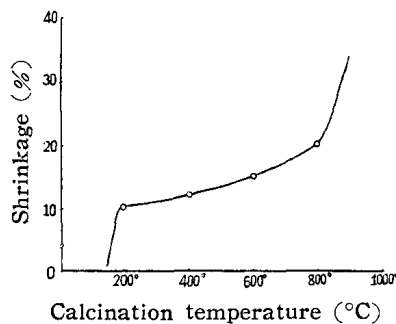


Fig. 2 Effect of calcining temperature on the shrinkage of aggregate.

硫酸鉄と蓚酸の反応により沈澱する $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶の大きさはその反応条件で種々異ならせ得るが、今大約 $4 \sim 10\mu$ の塩を調製しこれを 400°C , 600°C および 900°C で各 2hrs. 焙焼した Fe_2O_3 粒子の沈降粒度を測定すると Fig. 4 の如くなる。この結果(i)最小粒子径はいずれも 5μ 以上であつて一コの形骸粒子は分散媒中更に小さい単位に分散しない事と(ii) 30μ 以上の粒度のものが存在する事がわかる。(i)の結果は形骸粒子の中で単一粒子が互に連結しており、一コの形骸粒子が一コの凝集粒子よりなる事を示し*, (ii)の結果は2コ以上の形骸粒子が互に焼結したものが存在し高温程かかる焼結した粒子が多い事を示す。

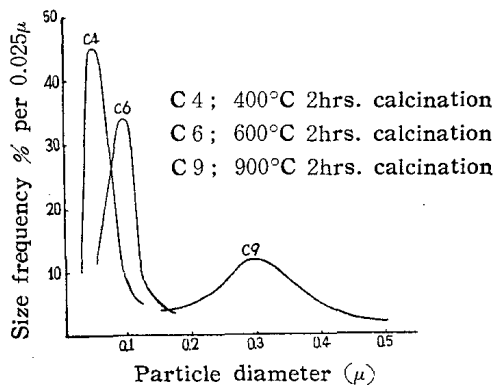


Fig. 3 Particle size distribution curves by electron microscope of Fe_2O_3 powder prepared by calcination of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(2) 単一粒子

Fig. 3 は形骸粒子中の単一粒子の粒度分布を電顕によつて求めたものであつて、高温焙焼程成長している事が見られる。

又 X 線による単結晶粒度の測定結果は Table 1 の如くであつて大体電顕での単一粒子径と同様の大きさ

* 電顕の観察結果 (特に後述のレプリカの結果) 等もこの結果を支持する。

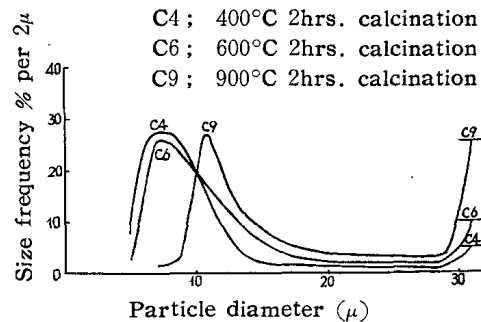


Fig. 4 Particle size distribution curves by sedimentation method of Fe_2O_3 powder prepared by calcination of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

を示して単一粒子は大体単結晶である事が推論される。(詳細は p.130 附 1 参照)

(3) 単一粒子の連結の様相

この塩を焙焼した Fe_2O_3 粒子では単一粒子が形骸粒子全体に亘つて連結しているが $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ で焙焼して得た粒子では形骸粒子の破片や折れ目に Photo. 1 (d), (e) の如く単一粒子がある方位性を持つて連結しているのが往々にして見出される。Photo. 4 (a) はかゝる部分であつて、この黒線の枠内に視野を限り電子線を照射、廻折像を結ばせると (b) の如き N 斑点が得られる。この N 斑点は次節で詳述するが $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の単結晶の (0001) に電子線が垂直に入射した場合に得られる像であつて (a) の黒線枠内の部分が単結晶状でありその (0001) の方向が紙面にあると考えれば説明がつく*。即ち単一粒子が外見上ある方位を持つて連結している部分は結晶学的に単結晶状と考えられる。

次に Photo. 3 は形骸粒子の表面 replica 像であるが単一粒子の並びに対応する縞模様が見られ、単一粒子が一定方位をもつて連結している部分が形骸粒子中に存在している事を示す。

然し乍ら形骸粒子全部がこの様に一定方位をもつ単一粒子の連結で出来ているかという点必ずしもそうではない。それは形骸粒子の破片でも単一粒子の連結が乱れた部分も見られ、顕微廻折像も二組以上の N 斑点が重なつて出る場合があり** replica 像においても連結の乱れが見出される。従つて形骸粒子中には単一粒子

* この塩を 400°C 以下で分解すると $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末が得られるが、この形骸粒子の破片でも単一粒子が一定方位をもつて連結しているのが見出され、顕微廻折では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の立方結晶の N 斑点が得られる。

** 次草硝酸鉄分解粉末では凝集粒子が一枚の薄板状であり、この中に単一粒子が美しく並んで連結していて一枚の凝集粒子より一組の N 斑点が得られるのが殆どである。

子が規則的に連結した部分があるが乱れた部分もある。

700°~900°Cの高温で焙焼した粒子においても上記の規則的な単一粒子の連結が見出されるものもあるが単一粒子が大きく顕微鏡折法では(電子線が透過せぬ為)に結晶学的の検討が出来なかつた。

蓆酸鉄を1000°C以上で焙焼する場合、或は400°C等低温で焙焼したものを再び1000°C以上で加熱する場合同様に単一粒子は著しく成長し、1コの形骸粒子中を数コが占める迄になり、更に相隣る形骸粒子に跨つて成長が起り粉末は焼結して多孔質の塊状になる。(詳細は別報⁽¹⁴⁾参照。)

3. 結果考察

別報⁽¹³⁾に詳述する如く塩の解離圧が一気圧に達する温度以上の温度で塩を焙焼すると、急激に分解が起り生成物の多数の核が生じ微細な単一粒子が生ずるがこれが高温で保持されると粒子間の蝕い合いによつて成長が起り、これと同時に粒子間に連結が起つて凝集粒子が形成される。

蓆酸鉄は空気中で190°C附近で急激な分解が起るのであつて実験の如く予め300°C以上の各温度に保持した炉中に塩を入れて焙焼する場合は、上記の如く分解直後一旦微小単一粒子を生じ、これが各温度に更に保持される間に成長し且連結が生じたものと考えられる。この塩の場合は空気中で加熱すると一旦低位の酸化鉄を生じこれが速かに酸化されて Fe_2O_3 になると考えられ、この為に発熱して瞬間的部分的に高温*になる。この為に単一粒子の成長が少しく助長され又その連結の起るのが促進されて1コの母塩より生じた形骸粒子中全部の単一粒子が連結して凝集粒子を作つたものと考えられる。

単一粒子が高温程大きく成長しているのは別報⁽¹³⁾の如く急激な分解によつて生じた微細単一粒子の成長が高温程速い為と考えられる。高温になる程単一粒子の成長が著しく形骸粒子が相重なつて接していれば、二コ以上の形骸粒子に跨つて単一粒子が成長し(別報⁽¹⁴⁾参照)或は連結が起つて形骸粒子同志が連結(焼結)するものと考えられる。

形骸粒子中の単一粒子の連結がある方位性を持つており、その部分は単結晶状と見られる現象は後章Ⅶ.

* 酸化による発熱は瞬間的で単一粒子の成長は助長されるが、各温度2hrs.焙焼粒子では上記の如くやはり保持温度が高温程単一粒子が大きくなつており、酸化により一時的に高温になるがこの効果よりも各温度2hrs.保持による成長が大きいものと推察される。

で詳しく考察する如く分解により生成する粒子の結晶方位が母塩結晶構造の影響を受けて、多数の生成単一粒子がすべて結晶学的方位を揃え、これが成長し連結するもその方位が崩れず残つた*ものではないかと考えられる。唯この塩の場合はⅣ.の硝酸塩の焙焼 Fe_2O_3 粒子の場合と異なり凝集粒子の部分には方位が乱れた部分もあるが、これは分解直後低位の酸化鉄が生じ、これが酸化されて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になる間粒子は結晶学的にも形態的にも変化が起る為に母塩の影響が乱れる部分も生ずるのではないかと考えられる**。尚この様に分解後低位の酸化物を生じこれが酸化されて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になる為、本塩を焙焼する際の焙焼条件や雰囲気等を異ならせると生ずる粒子の形態や結晶学的様相は自から異なつたものを生じる事が考えられる。

Ⅳ. 硝酸鉄の熱分解による酸化鉄粒子

筆者は前報⁽¹⁾でこの塩の単一粒子径と焙焼温度の関連に就て報じたが、現在迄他に報告はない。本報告では単一粒子のみならず凝集粒子の形態および結晶学的検討を加えた結果を報告する。

1. 硝酸鉄の熱分解過程

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を加熱する場合、筆者の測定した熱分析曲線はFig. 5の如くであり、125°C附近に FeOOH に相当する点で停止点があつて、以後300°C附近で Fe_2O_3 になる。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 結晶を加熱す

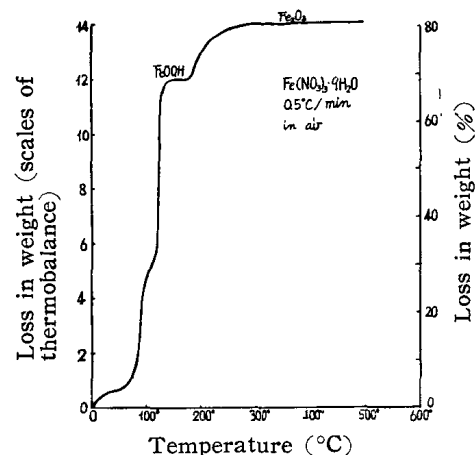


Fig. 5 Heating curve of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

* p.122の註に示す如く $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の段階でも単結晶状規則的配列を見出す事は母塩の影響が何段かの酸化反応後も残存する事があるのを暗示する。

** 硝酸鉄焙焼 Fe_2O_3 では分解によりかかる低位の酸化鉄が生じない為に低温焙焼による凝集粒子には殆どかゝる乱れが起らなつたものと推察する。

1958年

鉄塩の熱分解による酸化鉄 (Fe_2O_3) の粒子形態の研究

5

ると約 50°C で溶融して茶褐色の融液となり更に加熱すると刺戟臭のあるガスの蒸発を伴なつて融液表面に膜状に非常に薄い結晶が析出し漸次固化する。この融液を $80^\circ\sim 100^\circ\text{C}$ で蒸発乾固せる黄褐色粉末を X 線で検討結果 $\alpha\text{-FeOOH}$ なる事を確認した*。従つて $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の加熱過程では融液より $\alpha\text{-FeOOH}$ を析出後 Fe_2O_3 に分解するものと考えられる。

本実験では硝酸塩を磁製平皿中で約 100°C に加熱し原塩を熔融後蒸発固化しこのものを $400^\circ\sim 900^\circ\text{C}$ の各温度に保つた電気炉中で焙焼して Fe_2O_3 を得た。この粉末は X 線解析の結果 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ なる事を確認した。

2. 粒子形態の検討

(1) 形骸粒子

上述の如く $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ は加熱により熔融するから原塩の形は残らず熔液より析出した結晶 $\alpha\text{-FeOOH}$ の形が残るものと考えられる。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を slide glass 上に載せ 100°C に加熱しつつ光学顕微鏡で観察すると熔融後融液表面に結晶が析出して膜状になる。そして更に蒸発が進むにつれて膜状結晶が上下に相重なつた不定形の集合体となつて乾固しこれを加熱分解するとこの外形が Fe_2O_3 粉末に残る。従つて光学顕微鏡で分解後の Fe_2O_3 粉末を観察すると Photo. 5-1 (a) の如き不定形の集合体が見出される。然るにこの粉末を水中で軽く振盪すると $400^\circ\sim 600^\circ\text{C}$ 焙焼粉末は比較的微小粒子に分散され、(沈降粒度分布は Fig. 7 の如くで最小粒子径は 1μ 以下) こ

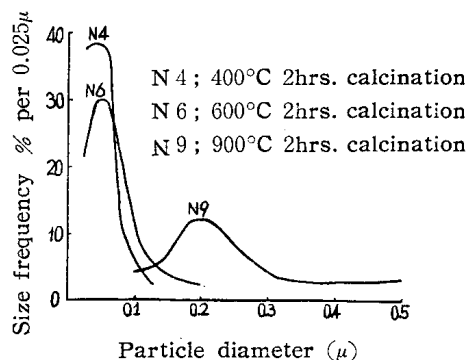


Fig. 6 Particle size distribution curves by electron microscope of Fe_2O_3 powder prepared by calcination of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

* 化学分析結果も硝酸根は未だ少しく残存し H_2O も少しく過剰であるが大体 FeOOH と考えられる結果を得た。尚文献に ferrous nitrate 水溶液を加熱沸騰すると $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ を得るとある。(Mellor, Vol. 14, p. 381)

の一滴を試料に採つて電顕で観察すると Photo. 5-1, 5-2 の如く薄板状の凝集粒子が見出される。これは上記の融液よりの析出結晶 $\alpha\text{-FeOOH}$ が薄膜状でこの外形が残つて形骸粒子となつたものと考えられる*。従つて Photo. 5-1 (a) の不定形の粉末はかかる薄板状凝集粒子の不定形の集合体である。(尚高温焙焼粉末では薄板粒子は上下互に焼結して大きな凝集粒子となつている。)

(2) 単一粒子

Fig. 6 は電顕写真による単一粒子の粒度分布図であつて高温成長している点は前報⁽¹⁾の通りである。X 線による単結晶粒度測定値は Table 1 の如くで大体電顕の単一粒子径と合致し、単一粒子は単結晶であると考えてよい。

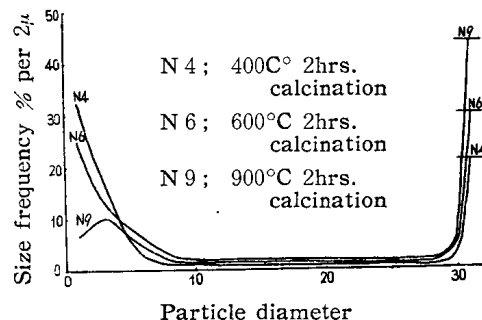


Fig. 7 Particle size distribution curves by sedimentation method of Fe_2O_3 powder prepared by calcination of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

(3) 単一粒子連結の様相 (凝集粒子の結晶学的検討)

低温特に 400°C , 500°C で焙焼した粒子は Photo. 5-1 (b), 5-2, 6, 7 に見る如く単一粒子が一定の方位をもつて連結した薄板状の凝集粒子が見出される。今 Photo. 6 (a) の黒線枠内の部分にのみ電子線を照射して廻折像を結ばせると (b) の如き N 斑点を得る。この解析結果は (c) の如くであつて (b) は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の単結晶 (0001) に垂直に電子線が入射した場合の廻折像である。即ち (a) の黒線枠内の凝集粒子全体が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の単結晶状であつてその (0001) が紙面にあるとすれば (b) の廻折像が得られるのである。次に (b) の N 斑点は凝集粒子の全体から或はその一部から得られたかと云う問に対して次の検討を行つた。Photo.

* 従つて薄板状形骸粒子の形や大きさは融液よりの析出結晶のそれに相当する故融液よりの結晶析出の操作 (加熱条件およびガスの蒸発の条件等) によつて結晶の形態が異なり、分解後の形骸粒子の形に影響を及ぼすものである。

7 (a), (b) は Photo. 6 (a), (b) に対応するが (b) の斑点中 A 斑点のみをとり出し、この spot に関連した電子線のみによつて暗視野像を結ばせたものが (c) であり、(b) の B 斑点に対して同様 (d) が得られる。(a), (c), (d) を比較すると凝集粒子全面が殆ど暗視野像で明るく出ていて* (b) の N 斑点は (a) の全面より得られた事が確認され凝集粒子全体が単結晶状と考えられる。

尚又 Photo. 6 (a) に矢印で示す方向に単一粒子が棒状に連なっているが電子顕微鏡像と廻折像の関連位置よりこの方向は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $(10\bar{1}0)$ に垂直の方向である事が明らかになった。

以上の如く 400°C および 500°C で焙焼して得た粉末には単一粒子が一定方位をもつて連結した薄板状凝集粒子が見出されるが Photo. 5-1, 2 の如くこの凝集粒子が二枚、三枚と上下に連結したものもある。又 Photo. 5-2 に見られる如く薄板状凝集粒子の一部が平板になつたものがあるがこの部分も電子廻折では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の上記同様の N 斑点を与えた。

600°C 以上の高温で焙焼した粉末では上記板状凝集粒子の外に Photo. 5-3(a), (b) の如く、単一粒子がさして規則性を持たない凝集粒子が見出され高温程後者が多い。Photo. 8 (a), (b) は、 400°C 2hrs. 焙焼粉末 (Photo. 5-1(b)) を 600°C で 10hrs. 再加熱したもので元の粒子に比して (a) の如く単一粒子が成長しその間隔が大きくなつたものや (b) の如く平板状凝集粒子や粒状単一粒子の不規則な凝集粒子 (600°C 以上の高温で焙焼した粉末に見られると同様のもの) が見出される。この結果より高温で得られる不規則な凝集粒子は薄板状凝集粒子が上下に相重なつていて上下の層は互に任意の方向性をもつから**単一粒子が上下の層に跨つて成長した結果生じたものと考えられる。(詳細は別報⁽¹⁴⁾参照。)

尚沈降粒度分布測定結果から高温焙焼による粒度程 2μ 以下に分散する粒子が少なく 30μ 以上の粒子が多い。この結果は凝集粒子の大きさが高温焙焼程大きい事を意味するが、これは高温焙焼程単一粒子の成長が著しく上下に相重なる何枚かの板状形骸粒子に跨る成長や連結が起る為に凝集粒子が大きくなつたものと考えら

れる。

3. 結果考察

本塩は加熱によつて熔融した融液より薄板状結晶 $\alpha\text{-FeOOH}$ が析出しこれが約 190°C で急激に分解して Fe_2O_3 になる。従つて本塩を 300°C 以上の温度で焙焼すれば、融液より析出した薄板状結晶 $\alpha\text{-FeOOH}$ の外形の中に多数の Fe_2O_3 微細単一粒子が生じこれが各焙焼温度に保持される間に加熱によつて成長し且つ互に連結して凝集粒子を形成し $\alpha\text{-FeOOH}$ 結晶の外形を保つた形骸粒子となる。

単一粒子が高温程大きいのは分解直後に生じた微細単一粒子がその後の加熱による成長が高温程著しい為である。凝集粒子が高温程大きいのは融液より $\alpha\text{-FeOOH}$ が相重なり絡み合つて析出し、これが分解後何枚かの形骸粒子の相重なつた集合体となるが、高温程単一粒子の成長が著しく上下相接する形骸粒子に跨つて成長が起り或は連結が生じる為に高温程大きな凝集粒子を生成するものである。

次に形骸粒子中の単一粒子が一定の方位性をもつて連結し*結晶学的に単結晶状に見られる凝集粒子を形成する現象は後章考察に詳述する如く母塩結晶構造の影響により分解時生成する多数の Fe_2O_3 微小粒子の結晶方位が一定方位に揃い、これがその後の成長や連結が起る間にも保持されて**凝集粒子となつたものと考ええる。

次に上の単一粒子が規則的な方位をもつて連結している凝集粒子による電顕廻折法による N 斑点を詳細に調べると 1 コの spot が真円でなく、楕円である事を見出す。この楕円は中心に対して円周の方向に伸びているものでその伸びより計算すると Fe_2O_3 結晶の (0001) 面内に 30° 以内の方向偏異のある事が知られる。この現象は X 線粒度測定より単一粒子は完全な単結晶である事が明らかであるからこの凝集粒子内で単一粒子が夫々少しずつ結晶方位を変えているが全体として (0001) 面内では 30° 以内の偏異の中に方向を揃えて連

* 単一粒子が連結している方向は主として $(10\bar{1}0)$ に垂直の方向で Fe_2O_3 結晶の成長容易方向であつて各単一粒子が成長してこの方向に伸び相隣る粒子がこの方向で連結したとも考えられる。

** (3) の実験に述べた如く 400°C 焙焼により得た単結晶状板状凝集粒子を更に 600°C で加熱すると単一粒子が成長するが、同様に規則的に連結した凝集粒子と然らざるものを見出すが前者はやはり電顕廻折法で N 斑点を与える点は単一粒子の成長が起るも尚単結晶方位を保つものの存在を暗示する。

* (c) (d) の暗視野像で暗い部分があるが、これを (a) で見ると凝集粒子が、この部分で二枚三枚と重なつていて電子線を透過しなかつたものと考えられる。

** 融液より薄板状結晶が析出する際上下に任意の方向に相重なつて析出する。これが分解後上下に相重なつた薄板凝集粒子となると考えられる。

1958年

鉄塩の熱分解による酸化鉄 (Fe_2O_3) の粒子形態の研究

7

結していると考えると解釈がつく (p.130 附1 参照)。

600°C 以上の高温で焙焼した粒子の中には単一粒子が不規則に連結した凝集粒子が見出される。又 400°C 焙焼の規則的な単結晶状凝集粒子が相重なったものを 600°C 再加熱すると同様の不規則な凝集粒子が生成されるのを見出した。

これは原塩を加熱熔融し、析出する板状結晶 $\alpha\text{-FeOOH}$ の何枚か上下相重なり絡み合つて析出するがこの際に上下の結晶は互に任意の方向をもち、従つてこれを分解して生じた形骸粒子も何枚か上下相重なっているがその方向は任意であり、これが高温加熱によつて単一粒子が成長し何枚かの形骸粒子に跨つて成長や連結が起ると、生ずる凝集粒子内の単一粒子は結晶学的に一定の方位をとらずに不規則に連結するものと考えられ、この為高温焙焼により不規則な凝集粒子が生じたものと考えられる。

(尚 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の加熱による融液より生じる結晶は $\alpha\text{-FeOOH}$ と認めたが、この形態は薄板状である。後章の $\alpha\text{-FeOOH}$ は針状乃至短冊状で (Ⅵ. 参照) 少しく形態を異にするがこれは後者は溶液中で生成したもので生成条件が著しく異なる為かと考えられる。然し乍らいずれもこの焙焼 Fe_2O_3 の形骸粒子が単結晶状である事は共通している。)

V. 硫酸鉄の熱分解による酸化鉄の粒子形態

筆者は前報⁽¹⁾でこの塩の焙焼温度と単一粒子径の関連に就いて報じたが、その後二、三⁽³⁾⁽⁴⁾⁽¹²⁾の報告があつて同様の結果を報じている。本報告では $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の加熱による変化を検討した結果と共に単一粒子、凝集粒子およびその集合の形態について検討した結果を述べる。尚硫酸鉄の分解反応や粒成長については別報⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾で詳述する。

1. 硫酸鉄の熱分解

硫酸鉄 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の熱分析に就ては過去に報告があるが著者の行つた結果は Fig. 8 の如くであつて

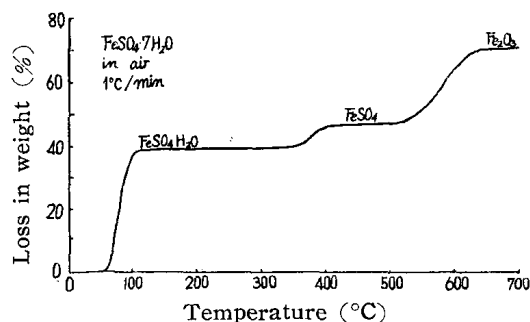


Fig. 8 Heating curve of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

大体文献⁽⁷⁾と一致する。

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を加熱すると約 57°C で incongruent melting を起して FeSO_4 溶液と $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を生じ更に 67.4°C において FeSO_4 溶液と $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ になる。この変化の様相は文献に示されている $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系平衡溶解度曲線を Fig. 9 の如く平衡状態図として表せば容易に理解出来る。尚 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を急激に加熱すると $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は生ぜず $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が最初に生ずる事もこの図の準安定系より理解される。

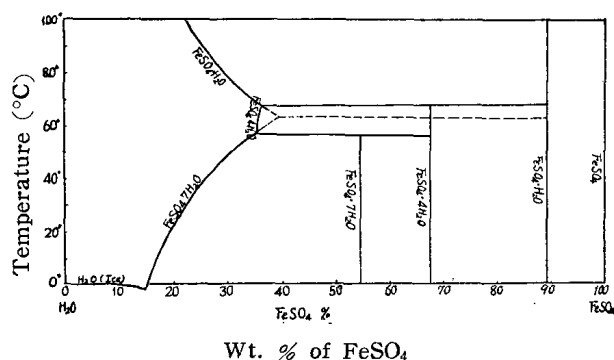


Fig. 9 Equilibrium in the system ; $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

今空气中で加熱すると incongruent melting によつて生じた FeSO_4 溶液より水蒸気が蒸発し夫々の温度で平衡する含水塩が溶液より析出するが約 110°C でこの溶液は沸騰して全部 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ になる。更に加熱すると Fig. 8 の如く FeSO_4 を経て Fe_2O_3 に分解する。但し一般に空气中で加熱すると $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は酸化して basic salt を経て Fe_2O_3 に分解する。

本実験では $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を磁製ルツボ中に容れこれを電気炉中で 600°~900°C の各温度で各 2hrs. 焙焼したが、これ等粉末は X 線廻折の結果 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ である事を確認した。

2. 粉末粒子形態の検討

(1) 形骸粒子および粒子の集合体

上記の如く $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は incongruent melting をなす為原塩の 7 水塩の外形は残らない*。 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は焙焼後その外形が Fe_2O_3 粉末にその儘残存するから** $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を加熱した場合生じた $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の外形が分解後の Fe_2O_3 粉末の外形に残存する。本実験の如く $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を急に高温で焙焼す

* $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を低温で徐々に加熱し又 incongruent melting で生じた溶液を速かに蒸発させると例外的に $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の形が残存する。又 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を風化する場合も同じ。

** FeSO_4 溶液より 70°C 以上で $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を析出させた結晶を加熱分解するとその外形がそのまま Fe_2O_3 に残る。(詳細は別報⁽¹⁴⁾ p.154 参照。)

る場合は *incorgruent melting* で生じた $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ およびこの際同時に生ずる FeSO_4 溶液が沸騰し蒸発して微細な $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ が生じこれが不定形の集合体乃至凝集粒子をなす為これを焙焼して得られる Fe_2O_3 粉末も光学顕微鏡では不定形の集合体乃至凝集粒子が観察される。

(2) 単一粒子

単一粒子の電顕による粒度分布は Fig. 10 の如くであり高温程成長する。

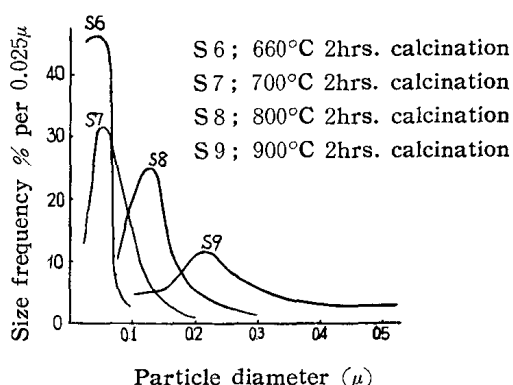


Fig. 10 Particle size distribution curves by electron microscope of Fe_2O_3 powders prepared by calcination of $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

又 X線による単結晶粒度は Table 1 の如く大体電顕単一粒子径と一致する。従つて単一粒子は単結晶と考えてよい。

(3) 単一粒子の連結の様相 (凝集粒子の形態)

光学顕微鏡で見られる不定形の集合体は 660°C ~ 700°C 焙焼粉末でこれを水中等分散媒中で振盪すると微細な粒子に分散される。

沈降法による粒度分布は Fig. 11 の如くで沈降速度より最小粒子径を求めると 660°C ~ 700°C 2hrs. 焙焼粉末粒子では 0.5μ 以下となる。この様な分散液を試料として電顕で観察すると Photo. 9 (a) ~ (d) の如く単一粒子の (0.05 ~ 0.2μ) の樹枝状に連結した凝集粒

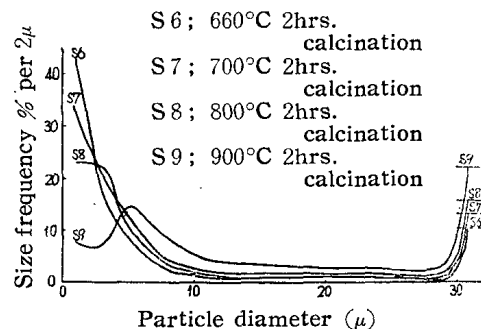


Fig. 11 Particle size distribution curves by sedimentation method of Fe_2O_3 powders prepared by calcination of $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

子が見出される。低温焙焼粉末では凝集粒子が小さく高温程大きくなる。

単一粒子の連結の様相は硫酸鉄、硝酸鉄の場合と異なり一般に間隙の開いた樹枝状の連結が多く明確な方位をもつた連結がない。但し樹枝状の連結の枝が互に 120°C をなす場合が見出される事があるが低温焙焼では凝集粒子自体が微細であつて電子顕微鏡折法による検討が出来ず高温焙焼粒子では単一粒子が大きく電子線を透過せぬので検討が出来なかつた。

3. 結果考察

上述した如く $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は *incongruent melting* によつて $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ と FeSO_4 溶液となり、後者は蒸発によつて $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ を析出し、かくて生成した $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 粒子の集合体或は凝集粒子の形が焙焼後 Fe_2O_3 の凝集粒子或は集合体の外形に残る。これは FeSO_4 溶液を約 75°C で蒸発して得られる $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ の 100μ 以上の立方体結晶を石英板上に置き焙焼して検鏡すると分解後も立方体の外形が残るので明らかである⁽¹⁴⁾。この $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ を 660°C ~ 700°C で短時間焙焼した際には母塩の外形は凝集粒子の集合体の外形に残り、これは水中で分散すると崩れて凝集粒子単位に分散する。800°C 以上で焙焼すると母塩の外形の中の単一粒子は全部連結して一コの凝集粒子となる。

別報⁽¹³⁾で詳述する如く $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ の微粒子を高温に保つた縦型電気炉を落下させ数秒以内の焙焼で生じる Fe_2O_3 粒子は 0.02μ 程度でこれを更に高温例えば 800°C に 15 分加熱すると約 0.15μ に成長した実験事実でも明らかな如く本実験の如く単一粒子が高温程大きい事は解離圧が一気圧以上の温度で焙焼すれば分解と同時に微細単一粒子が生じこれが加熱によつて成長し又互に連結して高温程単一粒子も凝集粒子も大きくなるものとする。焙焼条件と単一粒子の成長に就い

* 660°C および 700°C 焙焼粉末は沈降筒で分散、一定時間後例えば 24hrs. 後未沈降の上部懸濁液を捨て、更に分散媒を加えて振盪沈降させると 24hrs. 後未沈降の懸濁液が残る。かかる操作を繰り返すと沈降分が減じ殆どなくなる。この現象は凝集粒子の集合が漸次ほぐれて分散する現象と考えられるが 800°C, 900°C 焙焼粉末では見られない。(硝酸鉄 400°C および 500°C 焙焼粉末でも少しくこの現象あり) 従つて Fig. 11 の沈降粒度分布も 660°C および 700°C 焙焼粉末では 2μ 以下が増し、30μ 以上は殆どなくなる。

1958年

鉄塩の熱分解による酸化鉄 (Fe_2O_3) の粒子形態の研究

9

ては別報⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾に詳述する。

本実験条件で生じた Fe_2O_3 の凝集粒子は $660^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ の低温では小さく又単一粒子の連結の様相も他の塩の焙焼粒子に比し間隙のある樹枝状をなしている。これは $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を 660°C 以上に保持した炉中に挿入焙焼すると上記の incongruent melting を伴う $\text{FeSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ の析出が急速に起り生じた $\text{FeSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ は微細で (別報⁽¹⁴⁾参照) ある為と更には $\text{FeSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ は酸化して basic salt となり、これが分解して Fe_2O_3 になる等何段階かの変化を経る等の為にかゝる形態をなし、且硝酸鉄や硫酸鉄の焙焼粒子に見出される様な母塩結晶の影響と考えられる単一粒子の規則的な連結も見られないものとする。

VI. $\alpha\text{-FeOOH}$ (オキシ水酸化鉄) の熱分解による Fe_2O_3 粉末の粒子形態

FeOOH は二価の鉄塩溶液とアルカリ溶液を反応させ空気酸化させて得られるが反応条件によつて α および $\gamma\text{-FeOOH}$ が生ずる。R. Fricke⁽⁹⁾ はこの沈澱を電顕で観察し、いずれも針状の沈澱であると報じ、これ等の塩を焙焼し $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得この形態に就いて報じ針状 Fe_2O_3 が生ずると報じた。

著者は $\alpha\text{-FeOOH}$ に就いてこの焙焼 Fe_2O_3 粒子の単一および凝集粒子の形態と結晶学的検討を加えた。

1. $\alpha\text{-FeOOH}$ およびその熱分解過程

著者は硫酸鉄溶液に NH_4OH 溶液を反応させ空気を通じて黄色沈澱を得たが反応条件により沈澱の色合いが異なるが電顕での観察結果は主として Photo. 10 (a) の如き針状結晶でその大きさが異なつた*。X線で検討結果はいずれも $\alpha\text{-FeOOH}$ であつた。

著者の行つた熱分析曲線は Fig. 12 の如くで約 250°C で分解を始め 300°C で Fe_2O_3 になる。

著者等は原塩を $300^\circ\sim 900^\circ\text{C}$ の各温度で各2時間焙焼したがその粉末はX線で検討結果いずれも $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であつた。

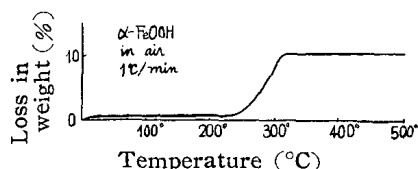


Fig. 12 Heating curve of $\alpha\text{-FeOOH}$.

2. 粒子形態の検討

$\alpha\text{-FeOOH}$ を $300^\circ\sim 900^\circ\text{C}$ の各温度で焙焼して得た

* R. Fricke は長さ $960\sim 4700\text{\AA}$ 巾 $82\sim 165\text{\AA}$ と報じているが著者は反応条件によつて長さ $1000\sim 10000\text{\AA}$ 巾 $50\sim 2000\text{\AA}$ の沈澱を得た。又形も針状以外にボート状、板状のものも得られた。

Fe_2O_3 の電顕像が Photo. 10(b)~(c) Photo. 11 (b), (c) であつて $300^\circ\sim 600^\circ\text{C}$ の低温加熱分解物の粒子は Photo. 10 (b), (c) の如く原塩の外形を残した針状の形骸粒子が見出される。

これは R. Fricke の観察結果と一致する。然るに (b), (c) に見られる如く形骸粒子中に非常に微細な単一粒子が見出されるのでその大きさは大約 $0.01\sim 0.02\mu$ 位で高温程稍大きい。従つて針状形骸粒子は多数の単一粒子の連結した凝集粒子である。

単一粒子の連結の様相を見ると針状形骸粒子の長さの方向に棒状に連結しているものが往々見出される。Photo. 12 (a) の粒子群全体の電子廻折像が (b) で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Debye ring を示し (a) の中央下部の一コの形骸粒子 (c) のみによる電子廻折像が (d) である。(d) は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ による N-Patten であるが一コの形骸粒子より主たる一組の外二、三組の N 斑点が得られる事が多く一コの形骸粒子は単結晶状凝集粒子乃至二、三組の単結晶状凝集粒子よりなる事が認められた。

高温焙焼粉末では単一粒子が成長し、形骸粒子が微小である為に単一粒子が形骸粒子の大きさを超えて成長し、形骸粒子の外形は漸次消え $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶の形の粒子になり、これ等の粒子が互に焼結するが Photo. 11 (c) はその例を示した。

以上の如くこの塩の焙焼粒子では低温加熱分解の場合は母塩の形が形骸粒子に残り微細単一粒子の連結した凝集粒子も単結晶状をなし、後述の如く母塩結晶構造の影響を受けたと考えられるが、高温焙焼粒子では単一粒子の成長が著しく且形骸粒子が微細である為に粒子外形に母塩の影響が残らず $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶の crystal habits を示す粒子が生じ、これが互に連結して凝集粒子をなしている。

VII. 全実験結果考察

上述の如く種々の鉄塩を焙焼して得る Fe_2O_3 粉末の粒子の形態はその焙焼条件や母塩の相違によつて様々の形態を示すが、総合すると次の如くなる。

- (1) いずれも単一粒子が連結した凝集粒子よりなり、
- (2) 単一粒子は焙焼温度が高温程大きく成長し、
- (3) 凝集粒子は低温加熱で単一粒子の成長が著しくない場合は母塩の種類により夫々特徴のある形態を示すが、高温加熱で単一粒子の成長が著しくなると、上記の特徴ある形態を失い、 Fe_2O_3 の crystal habits を示す単一粒子が多数連結して大きな凝集粒子を作

る。

(2)の単一粒子の成長に就いては別報⁽¹³⁾に詳述する処であつて大略を述べれば単一粒子の成長の過程は

(a) 母塩の分解によつて生成物の核を生じ、この核は引続いて起る分解による生成物によつて成長し微細単一粒子となる。

(b) 微細単一粒子は加熱によつて互に隣接する粒子を喰ひ合つて更に成長する。塩の分解が急激に起る場合、例えば塩の解離圧が一気圧以上の温度で大気中で加熱する場合は一般に多数の核が発生して(a)による成長は少なく分解直後は微細単一粒子が多数生成するが加熱をつゞければ(b)の成長が進み、これは高温長時間加熱する程大きい。本実験の加熱条件はすべてこれに属し(2)の結果はこの為である。(a)の成長の著しい場合は $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ の場合について別報⁽¹⁴⁾に報じる。

以上の単一粒子の生成および成長に伴なつて単一粒子同志が連結した凝集粒子が生成される。従つて凝集粒子の大きさも高温加熱により単一粒子の成長と共に大きくなるのが一般である。然し乍ら凝集粒子の大きさや形は単一粒子の成長の著しくない場合は(3)の如く母塩の影響を受ける。母塩の影響としては

(i) 母塩の形態

(ii) 母塩の結晶構造

であつて、蓂酸鉄やオキシ水酸化鉄では母塩の形がそのまま焙焼物の凝集粒子として残存し、硫酸鉄や硝酸鉄では加熱により生ずる中間生成物の形が凝集粒子の形に残存する。これ等は単一粒子の成長が著しくない場合であるが、かゝる場合例えば硝酸鉄では中間生成物($\alpha\text{-FeOOH}$)が薄板であり、オキシ水酸化鉄では母塩が微細針状で単一粒子の成長さえもそれら形態の影響を受けたと見られる形をとる事がある。単一粒子の成長が著しくなれば相接する凝集粒子に跨つて喰ひ合つて成長する為に、母塩の形態の影響が漸次消失する結果となる。

次に硝酸塩、オキシ水酸化塩、蓂酸塩では低温加熱分解物では単一粒子が一定の方位性をもつて連結した凝集粒子を生じ而もこの凝集粒子は顕微廻折の結果往々単結晶状のN斑点を与える。これ等粉末の分解は上記の如くいづれも塩の解離圧が大気圧以上の温度で分解したものであつて分解に伴ない多数の核が急激に生じ成長したのと考えられる。この様に考えれば生成した多数の核自体が母塩結晶構造の影響を受けて夫々の結晶方位が一定の方位に揃つておりこれが成長し更に連結しても結晶方位がその儘に残つてかゝる凝集粒

子を作したと考えられ、この様に多数の核が一定の結晶方位の許に揃うという現象は次の如く母塩結晶構造が生成核の結晶方位に影響を与えたものではないかと考えられる。

即ち、J.Garrido⁽¹⁰⁾は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の鉱石 Brucite の単結晶を焙焼し MgO の生成反応を X 線で検討し生成 MgO 層は単結晶状でその結晶方位は母塩の結晶方位と一定の関連のある事を報じている。この報告では生成 MgO 層の様相が観察されておらず単に低温焙焼程 X 線干渉像がぼけ、単結晶粒度が小さいものと推察している。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を分解して MgO を生成すれば一般に MgO は粉末になるが、W. Eubank は化学反応により $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の薄板沈澱を得これを Garrido と同様の加熱条件で加熱し MgO の粉末を得てその検討を行つてゐるが電顕による単一粒子径は高温焙焼程大きく X 線による単結晶粒子径も大体同様であると報じている。この報告も凝集形態に就いては触れていないが両報告を綜合すれば、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 単結晶を分解すれば微細単一粒子径の MgO が生成されるが母塩の影響を受けて多数の MgO 単一粒子は結晶方位が一定方位に揃つてゐるのではないかと考えられる。この様に考えれば著者等の上記現象も全く同様の現象と考えられる点が多く、上記の如く母塩結晶構造の影響が生成物核の結晶方位に及び多数の核が一定方位に揃つたものではないかと考えられる。(別報⁽¹⁵⁾参照)

一方かゝる母塩の結晶学的影響は分解反応の種類によつて起らない場合もあるとと考えられるが例え母塩の影響がある場合でも分解反応が何段も起り或は本実験蓂酸鉄、硫酸鉄等 2 価の鉄塩より 3 価の酸化物を生成する場合中間過程で酸化反応が起る場合等は最終粉末の粒子形態や結晶方位に母塩の影響が乱れ薄れる事のあるのは当然の事と推察される。蓂酸鉄の焙焼粒子で単一粒子の配列が乱れた部分があつたり硫酸鉄焙焼の粒子形態はこの為かと考えられる。

又硝酸鉄や水酸化鉄の場合高温加熱による粒子では単一粒子が成長し、相接する他の凝集粒子(互に方向が任意である)にも跨つて成長する為に母塩の影響が漸次消えて来る。そして単一粒子自体は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶の crystal habits に従う外形をとるに到るものと考えられる。(別報⁽¹⁴⁾参照)

終に臨み本研究の指導を賜つた岩瀬慶三教授に深甚の感謝を捧げ多くの有益な助言を賜つた小川和彦氏に厚く感謝する。

1958年

鉄塩の熱分解による酸化鉄 (Fe_2O_3) の粒子形態の研究

11

文 献

- (1) 高田：粉体及び粉末冶金 **2**, 153 (1948)
 (2) 佐々木, 上田：Rev. Sci. Inst., **23**, 136 (1952)
 (3) 舟橋：機械試験所報告, **6**, 78 (1952)
 (4) 足立：応用物理, **24**, 186 (1955)
 (5) L. Pauling, S. B. Hendrick：J. A. C. S., **47**, 781 (1925)
 (6) Danas' System of Mineralogy: Vol. II, 1102 (1951, London)
 (7) Saito: Science Rep. of Tohoku univ, **14** No. 1 (1927)
 (8) F. Franckel: Zeit. anorg. chem., **55**, 223 (1907)
 (9) R. Fricke, G. Weitbrecht: Z. anorg. chem., **251**, 424 (1943)
 (10) J. Garrido: Amer. Min., **36**, 773 (1951)
 (11) W. Eubank: J. Amer. Cer. Soc., **34**, 225-9 (1951)
 (12) 上田, 大頭, 戸田：応用物理, **22**, 239 (1953)
 (13) 高田：本誌, p. 139
 (14) 高田：本誌, p. 149
 (15) 高田：粉体及び粉末冶金, **4**, 1 (1956)
 (16) J. A. Hedvall: Z. anorg. allg. chem., **240**, 15 (1938)

Table 1 Particle diameter of Fe_2O_3 powder by X-ray method and electron microscope.

Sample No.	Mother salt	Calcination		Particle diameter by X-ray method (Å)			Particle diameter by electron microscope (Å)
		Temp.	Period	(0114)	(1120)	(1123)	
C-1	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	400°C	2hrs.	540	510	520	300~600
C-2		"	10 "	600	660	650	400~800
C-3		700°C	2 "	1100	1150	1050	800~1500
C-4		"	6 "	1300	1250	1260	1000~2000
C-5		900°C	2 "	2600	2400	2400	1500~5000
N-1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400°C	2hrs.	330	310	340	300~500
N-2		"	10 "	330	330	330	400~600
N-3		700°C	2 "	900	1000	950	750~1250
N-4		"	6 "	930	1000	960	800~1500
N-5		900°C	2 "	1100	1200	1200	1000~3000
S-1	$\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	700°C	2hrs.	510	570	530	500~1000
S-2		"	6 "	900	1000	950	750~1500
S-3		900°C	2 "	1700	1600	1800	1000~3000

附 1 鉄塩の熱分解による Fe_2O_3 粒子の X 線による結晶粒度の測定に就いて*

I. 緒 言

固体鉄塩を焙焼して得た Fe_2O_3 粒子は前述の如く複雑な形をしている。即ち単一粒子が互に連結して凝集粒子を形成しているのが常であるが、単一粒子が不規則に連結したものがあつた又単一粒子が一定方向に多数連結した凝集粒子もあり後者は電子顕微鏡により単結晶状の廻折像を示す。

本実験では上記種々の Fe_2O_3 粒子に就いて X 線の廻折像の巾より単結晶粒の大きさを計算し、粒子形態と結晶学的関連を検討し、如上の複雑な形態を把握

し、粒子生成に就いての考察の資料を得る事を期待した。

尚、 Fe_2O_3 粒子に対してはかゝる検討は未だないが固体塩を焙焼して得た $\text{MgO}^{(3)}$, $\text{Al}_2\text{O}_3^{(4)}$ 等に就いて X 線による結晶粒子径と電子顕微鏡による単一粒子径を比較した報告がある。

II. 各種 Fe_2O_3 試料

実験に供した Fe_2O_3 試料は p.130, Table 1 に示す如くで、蓼酸鉄、硝酸鉄および硫酸鉄を 400°~900°C の各温度に保持した電気炉に挿入各 2~10hrs. 焙焼して得た Fe_2O_3 粉末である。これ等粒子の形態は前述した処であるが電子顕微鏡による単一粒子径は Table 1

* 本実験担当者は安達寛理学士である。

に示す如く焙焼温度が高く時間の長い方が大きくなる。但し各試料共粒度分布の巾があり、この巾は各塩共低温焙焼程狭く高温焙焼程分布の巾が広く且山が低い。

次に単一粒子の連結した凝集粒子の様相であるが、硝酸鉄の 400°C 焙焼 Fe_2O_3 では単一粒子が一定方向に連結した板状凝集粒子をなし電子顕微鏡廻折の結果は1組のN斑点が得られ、この結果板状凝集粒子は単結晶状で板状面が(0001)に当り単一粒子の連結している方向は(10 $\bar{1}$ 0)面に垂直な方向である。硝酸鉄を 700°C 以上で焙焼した粒子には上の如き単結晶状板状凝集粒子は殆どない。蓼酸鉄焙焼 Fe_2O_3 粒子では低温焙焼のものにやはり硝酸鉄に見られた単一粒子が規則的に連結した凝集粒子が見られる。硫酸鉄には上の如く規則的に単一粒子が連結した凝集粒子は見出されない。

Ⅲ. X線に依る粒度測定

X線の Debye-Scherrer ring の半減値巾より単結晶の大きさを測定した。測定法および単結晶粒の大きさの計算法は次の通りである。

測定試料は Table 1 に示す各種 Fe_2O_3 で試料粉末をシンナーおよびラッカーの3:1の混合液中に懸濁せしめ、これを水平に保持した硝子板上に流して、表面張力で試料表面が平滑且水平になる様にして乾燥した。この際凝集粒子が粉碎されない様に注意したが、X線試料作成後再びシンナーで溶解して試料粉末を電顕によつて検討した結果、これ等の操作で凝集粒子に殆ど変化が起らない事を認めた。

Norelco X-ray spectrophotometer を用いたが照射 X線は Fe の $\text{K}\alpha_2$ 線を用い、これをしぼる slit の巾は $1^\circ (2\theta)$ でこれを受ける slit の巾は $0.006^\circ (2\theta)$ のものであり。廻折角 2θ は 0.001° 迄読みとる事が出来る。測定は各廻折 X線の強度最大の点をはさんで前後 $0.5^\circ (2\theta)$ の範囲を 0.02° 間隔で廻折 X線強度を geiger tube の32秒間のカウント数で測定した。特に標準試料の Quartz 粉末および天然 Hematite (Fe_2O_3) の $5\sim 10\mu$ の粗砕粉に就いては3回の測定値の平均をとった。

測定に用いた Fe_2O_3 の廻折線の面指数は次の如く選んだ。

前述の硝酸鉄、蓼酸鉄焙焼の単結晶状凝集粒子に注目すれば板状面に垂直の方向(0001)および単一粒子が連結している(10 $\bar{1}$ 0)に垂直な方向の結晶の長さが知り度いのであるが残念乍ら、(0001)および(10 $\bar{1}$ 0)よりの

廻折線がないので(01 $\bar{1}$ 4)および(11 $\bar{2}$ 0)および(11 $\bar{2}$ 3)を選んだ。これ等と(0001)および(10 $\bar{1}$ 0)との関係は(0001)に垂直の方向には(10 $\bar{1}$ 4)の垂直方向が近く、(0001)に平行の方向には(11 $\bar{2}$ 0)の垂直方向があり、(11 $\bar{2}$ 3)面に垂直方向は後者と $28^\circ 46'$ をなす。この三つの結晶面を選んだ理由には次の点が考慮に入れている。即ち(i)強度分布の精度の上で廻折角 2θ が $20^\circ\sim 90^\circ$ の間に選ぶ⁽¹⁾事、(ii)強度の強い一次反射を用いる事、(iii)測定する廻折角が互いに接近し、且その附近に標準試料 Quartz の廻折線が存在している事等である。

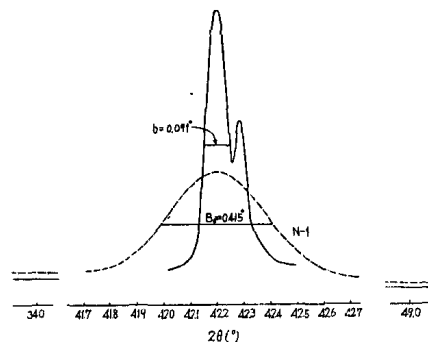
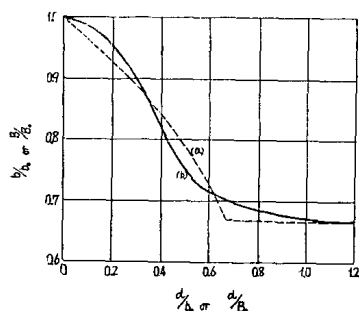


Fig. 1 Diffraction contours of (01 $\bar{1}$ 4) plane of Fe_2O_3 powder. Solid line by $5\sim 10\mu$ Fe_2O_3 particles and dotted line by Fe_2O_3 powder prepared by calcination of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ at 400°C .

以上の如くにして測定した廻折 X線強度分布に就いて粒子径の算定に当つて次の補正を行つた。即ち先ず背景による散乱 X線の強度の補正を行つたが測定区間で実測した背景強度より背景の強度は測定区間で直線的に変化すると仮定して計算した値を引き去つた。この様にして強度分布を書き図上で半減値巾を計算した。Table 2 はかくして求めた各試料の半減値巾である。Fig. 1 は酸化鉄 Fe_2O_3 標準試料(天然鉄石の粉碎粉で大きさは約 $5\sim 10\mu$)および硝酸鉄 400°C 2hrs. 焙焼 Fe_2O_3 試料の(01 $\bar{1}$ 4)面よりの廻折環の強度分布図である。

次いで Table 2 の半減値巾より $\text{K}\alpha_2$ による巾を除き $\text{K}\alpha_1$ のみの半減値巾を求めた。これは Jones⁽²⁾ の方法に従つた。即ち先ず d/B_0 を計算し、Fig. 2 の補正曲線(b)より、 B/B_0 を求め補正值 B を得た。但し B_0 は測定された半減値巾であり、 d は $\text{K}\alpha_1$ および $\text{K}\alpha_2$ の夫々で作られる廻折環の強度最大の点の距離である。

次にこの半減値巾と標準 Fe_2O_3 の半減値巾より試料結晶の大きさのみによる真の半減値巾を算出した。

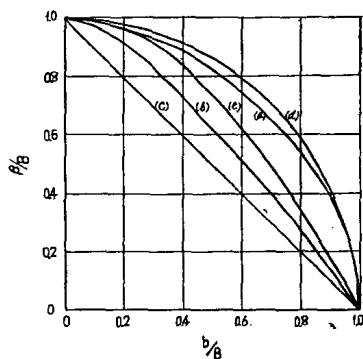
Fig. 2 Correction curves⁽²⁾.

この補正は Alexander⁽¹⁾ の方法によつた。この場合も前補正と同様で補正曲線 Fig. 3 (e) によつた。

かくして得た半減値巾を Scherrer の式

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

に代入して $K=1$ と置いて計算した。かくて得た各種 Fe_2O_3 の結晶粒子径の値が Table 1 (p.130)である。

Fig. 3 Correction curves⁽¹⁾.

IV. 実験結果および考察

Table 1 に掲げた各 Fe_2O_3 粒子の結晶粒径を見ると測定した3つの結晶方向で大体よい一致が認められる。

今この X線 で測定した結晶粒径と電子顕微鏡による単一粒子径を比較すると

(i) 単一粒子径が 0.1μ 迄の大きさの試料では両者の値は大体一致し

(ii) 単一粒子径が 0.1μ 以上の試料では単一粒子径の粒度分布の山より稍小さい値を X線 による値が示す。

電子顕微鏡による単一粒子の粒度分布は各鉄塩とも低温で焙焼して得た Fe_2O_3 では巾が狭いが高温で焙焼し単一粒子径が大きく成長した場合は分布の巾が広く且山が低い。X線 により測定した結晶粒度は試料粒度が大小混じった場合は X線 廻折線の強度分布の形が複

雑⁽³⁾で尚今後検討の余地がありとされている。又 X線 による粒度は $1000\text{\AA}$ を超えると精度が極めて悪くなるので(ii)の結果は厳密に論ずる事は出来ない。

以上の結果から X線 で測定した結晶粒の大きさは電子顕微鏡で観察される単一粒子径と略一致するもので、この結果より単一粒子は大体単結晶と考えて差支えない。

この様に固体塩を熱分解して得る酸化物粒子に対して X線 による結晶粒度と電子顕微鏡による単一粒子径の略一致する例は既に一、二の報告がある。

L. S. Birks, H. Friedman⁽³⁾ は炭酸マグネシウムを焙焼して得た酸化マグネシウムに就いて、又 Weibrecht⁽⁴⁾ は $\gamma\text{-AlOOH}$ の焙焼による $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に就いて検討しているが、電顕単一粒子と X線 結晶粒が略一致し、両者共単一粒子径の方が X線 結晶粒径より僅かに大きい結果を得ており、いずれも上の実験結果と同傾向を示している。

硝酸鉄を 400°C で焙焼した Fe_2O_3 試料に就いても三つの結晶学的方向はいずれも 0.03μ 程度で異ならず、単一粒子径と略一致する。測定した結晶面は単一粒子の連結した方向 (1010) に垂直の方向でないから来る結晶が出るも当然とも云える。蓼酸鉄 400°C で焙焼した Fe_2O_3 粒子に就いても同様の結果を得た。

一方硝酸鉄 400°C で焙焼した上記板状凝集粒子より得られる電子顕微鏡折による N斑点は真円でなく廻折像中心に対し円周方向に伸びた楕円であつて、これよりこの単結晶は (0001) 内で約 $30'$ の結晶方位に偏異がある事が結論され、多数単一粒子が厳密に一定

Table 2

Sample No.	Half maximum Value ($^\circ 2\theta$)		
	(0114)	(1120)	(1123)
SiO ₂ powder			
Standard Fe ₂ O ₃	0.091	0.095	0.093
		0.090	0.090
C-1	0.285	0.323	0.314
C-2	0.267	0.270	0.280
C-3	0.204	0.213	0.233
C-4	0.218	0.206	0.213
C-5	0.163	0.170	0.173
N-1	0.415	0.434	0.420
N-2	0.415	0.412	0.430
N-3	0.221	0.221	0.236
N-4	0.218	0.221	0.234
N-5	0.200	0.212	0.217
S-1	0.295	0.289	0.311
S-2	0.221	0.223	0.235
S-3	0.179	0.190	0.186

結晶方向に揃わず (0001) 内で $30'$ 以内の角のふれを持つて連結していると考えられる。若し連結する単一粒子がこの程度の角のふれをもつておれば X 線的には可干渉でなく、例え単結晶の連結した (10 $\bar{1}$ 0) の方向において X 線の単結晶粒径が測定出来てもかかる場合は単結晶粒径としては単一粒子径が出る事になる。

文 献

(1) L. Alexander and H. P. Klug: J. App. Phys.,

21, 137 (1950)

(2) F. W. Jones: Proc. Roy. Soc., A 166, 16 (1938)

(3) L. S. Birks and H. Friedman: J. App. Phys., 17, 687 (1946)

(4) G. Weitbrecht: Z. anorg. chem., 253, 9 (1945)

附 2 鉄カーボニール熱分解による酸化鉄の粒子形態に就いて

I. 緒 言

鉄カーボニール $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の蒸気を熱分解すると酸化鉄の粉末が得られる。前報告⁽¹⁾には固態鉄塩の熱分解によつて得た酸化鉄粉末の例であるがこの場合は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の気相に於ける熱分解によつて酸化鉄粒子が得られるのであつて生成条件が異なり形態的に興味があるので検討を加えた。

鉄カーボニールの分解による酸化鉄粒子の形態に就いて電子顕微鏡による観察結果は既に一、二の報告がある。D. Beischer⁽¹⁾ 等によれば $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を空気中で熱分解すると繊維状の粉末が得られこの糸の巾は $0.1 \sim 2.4 \mu$ 長さは約 0.1 mm に達する⁽²⁾。然るに電子線の Debye ring より粒子径を求めると約 $50 \sim 200 \text{ \AA}$ と算出される。又 O_2 free の窒素中で分解して得られる Fe_2O_3 も同様繊維状でその大きさは上記と大体同様である⁽³⁾。一方岡村等⁽⁴⁾は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と CO の混合ガスを空気中で熱分解して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得ているがこの形状は平均約 0.1μ で六角乃至八角のものが見られその少数が連結したものが観察されている。

上記の如く生成条件によつて粒状や繊維状のものが得られるが中でも繊維状の粒子は形態的にも結晶学的にも興味があるので以下一、二の検討を加えた結果を述べる*。

II. 鉄カーボニールの熱分解

鉄カーボニールを約 30 mm の減圧蒸溜を数回繰返えしこれを直ちに oil bath でその沸点 120°C 迄加熱し発生する蒸気を硝子のノズルの先端より吹き出させノズルの先端で空气中で燃焼して酸化鉄粉末を得た。

得られた粉末は綿状の集合をなしその集合の外部が赤色で内部程暗い紫赤色を示した。赤色の粉末の一部

には磁性を有するものが混じ磁石で選別したが X 線の検討によりこのものは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であつて他は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ である事がわかつた。

III. 粒子形態と結晶に就いて

上記の如く綿状集合の粉末の外部の明るい赤色の部分と暗紫赤色の部分とを分離しこれを試験管水中内で軽く振盪集合をほぐして電子顕微鏡試料として検鏡した。

赤色粉末は Photo. 13(a) 暗紫赤色粉末は Photo. 13(b) に示す如くであつていずれも繊維状の形態を示しており、その巾は赤色粉末で約 $0.1 \sim 0.4 \mu$ 暗紫赤色粉末で約 $1 \sim 2 \mu$ 前後の巾を示す事が明らかになつた。(この点は粉末の色調と粒子形態の関連を示す資料として興味がある。)

次に更に詳細に検討すると次の通りである。Photo. 13(a) は赤色粉末であるが殆ど単一粒子がどれであるか判別し難い様な形態を示す。Photo. 14(a) Photo. 14(c) は寧ろ約 0.2μ の単一粒子の連結した粒子であるかに見られる。更に Photo. 13(a) は一本の繊維の中に白黒の濃度の差があつて厚さが一様でない事を示している。そして、この薄い部分は電子線を透過しているので多くの Fe_2O_3 粉末の電顕写真の結果よりすればその厚さは大体 0.05μ 程度以下であると考えられ、濃い部分は 0.1μ 以上の厚さと考えられる。従つて Photo. 13(a) の如きは寧ろ帯状の繊維と考えられ且その板状の帯の厚さに凹凸がある様にみられる。

暗紫赤色の粉末の繊維状粒子を見ると Photo. 13(b) に見られる如く一本の繊維の周辺は決して滑かでなく小さな凹凸を示している。これ等の小凹凸が単一粒子乃至は単結晶の大きさと考えるとその大きさは約 0.1μ 以下と見られ太い繊維がこの大きさの単結晶の多数より出来ているのではないかと考えられる。

* 本実験担当者は安達寛理学士である。

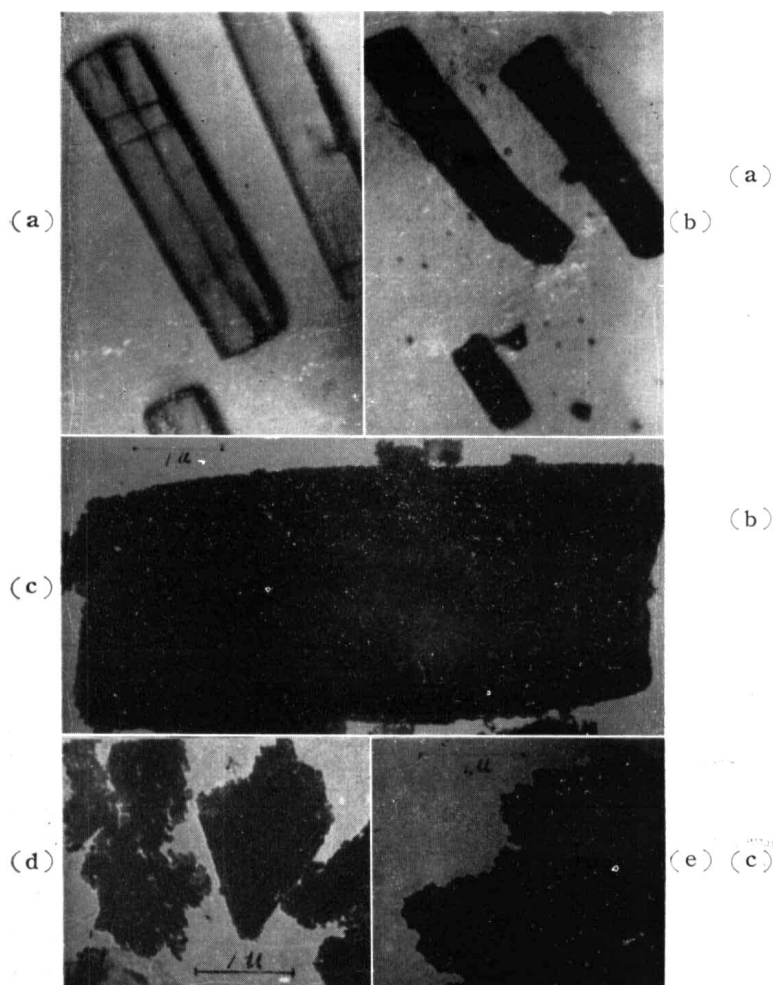


Photo. 1 Fe_2O_3 particles prepared by calcination of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 400°C 2hrs. (a) Crystals of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) Fe_2O_3 aggregate ((a) (b), $\times 400$ by optical microscope), (c) aggregate, (d) and (e) fragments of aggregate ((c), (d), (e) by electron microscope).

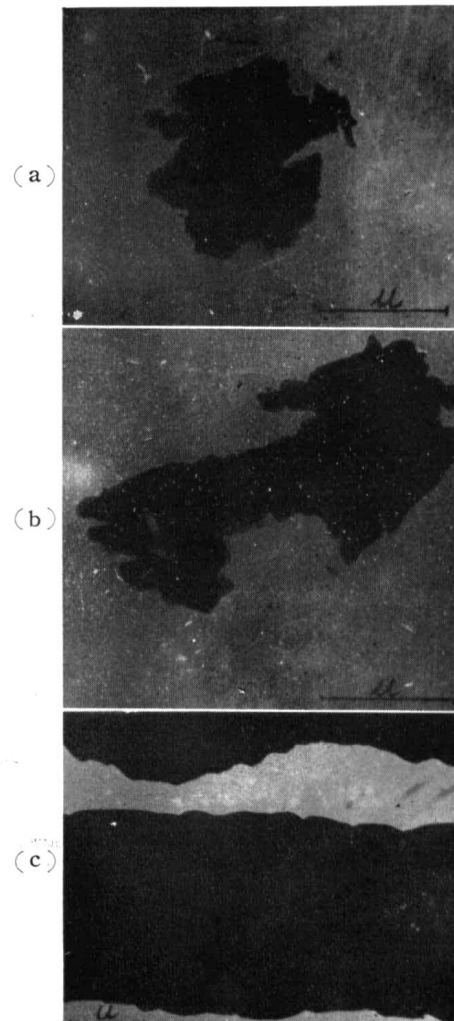


Photo. 2 Fe_2O_3 particles prepared by calcination of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 600°C (a), 700°C (b), and 900°C (c), for 2hrs., respectively.

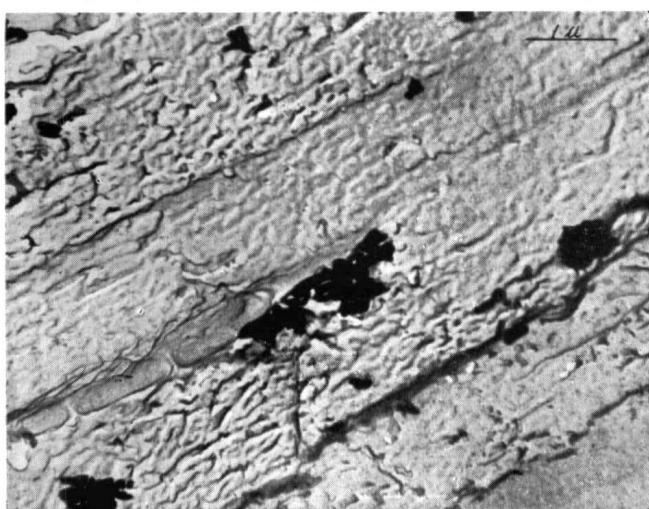


Photo. 3 Surface of aggregate of Fe_2O_3 prepared by calcination of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 600°C for 2hrs.

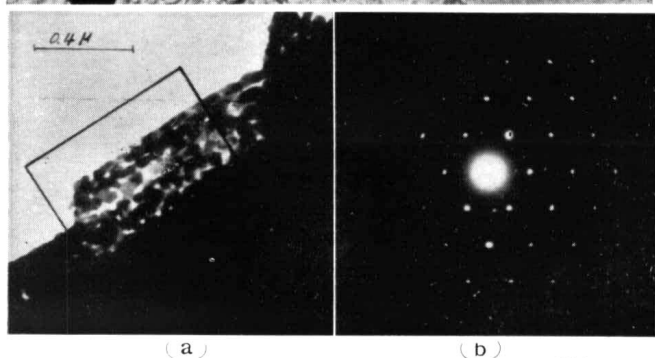


Photo. 4 (a) Electron microphotograph, and (b) corresponding diffraction pattern of Fe_2O_3 particle prepared by calcination of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 500°C for 2hrs.

16

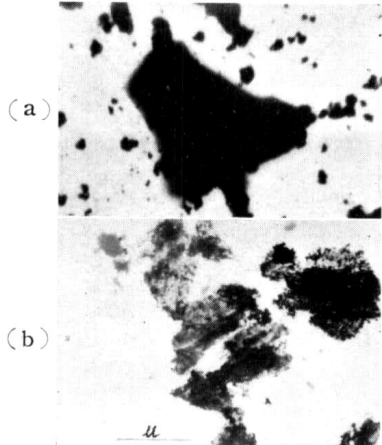


Photo. 5-1 Fe_2O_3 particles prepared by calcination of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ at 400°C for 2hrs. (a) Optical microphotograph of irregular agglomerates of particles, (b) electron microphotograph of plate like aggregates.

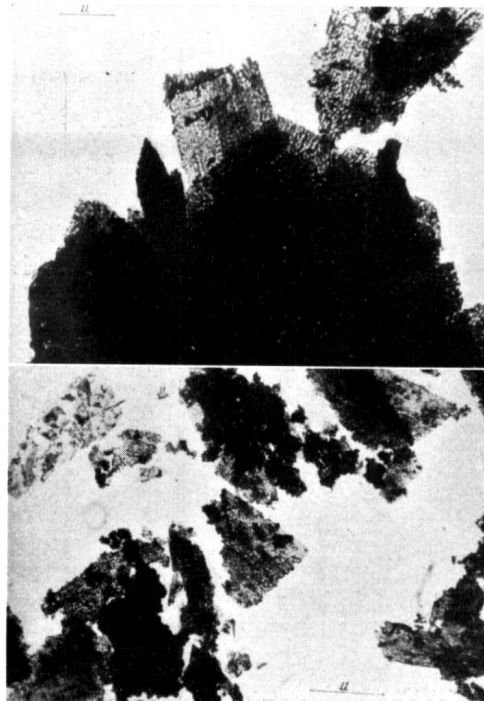


Photo. 5-2 Aggregates of Fe_2O_3 prepared by calcination of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ at 500°C for 2hrs.

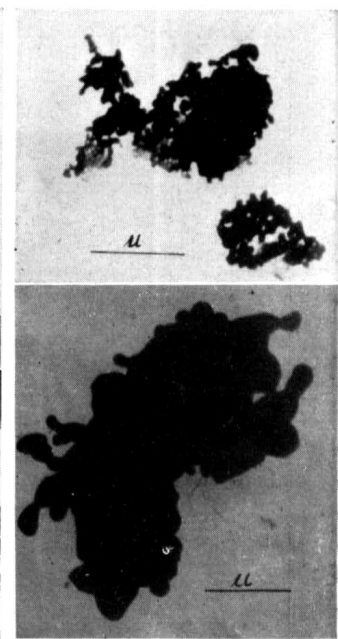


Photo. 5-3 Fe_2O_3 particles prepared by calcination of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ at 700°C (a), and 900°C (b), for 2hrs. respectively.

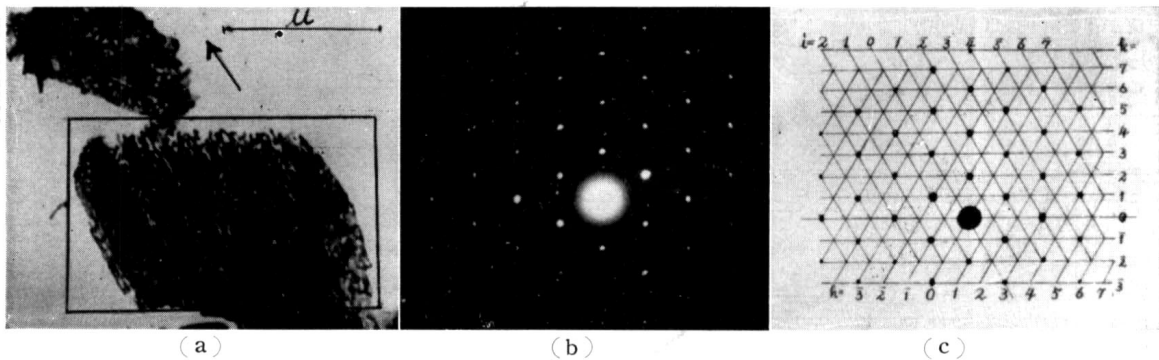


Photo. 6 (a) Electron micrograph, and (b) corresponding electron diffraction pattern of aggregate of Fe_2O_3 particles prepared by calcination of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ at 500°C for 2hrs.

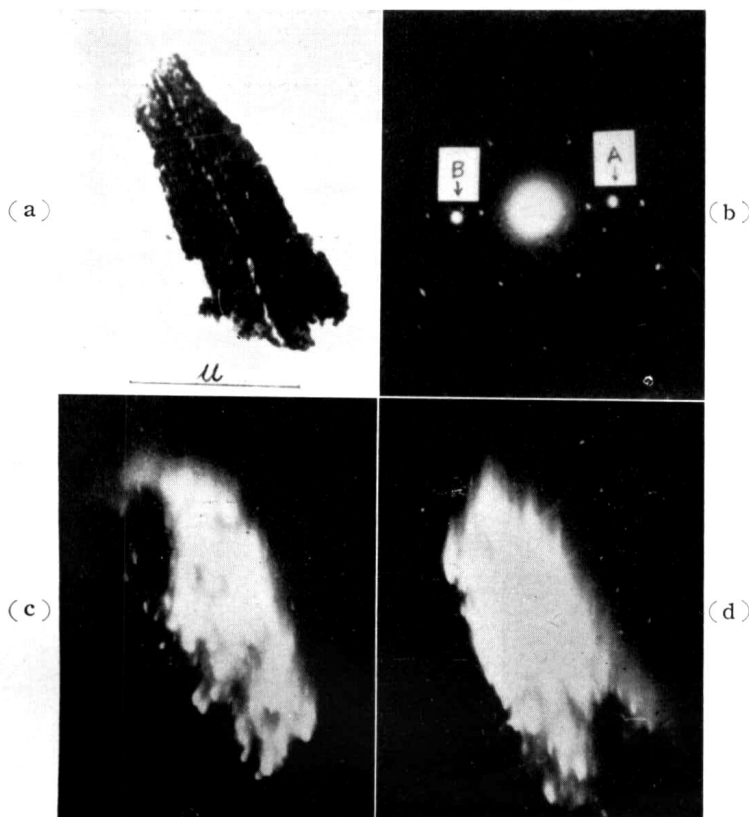
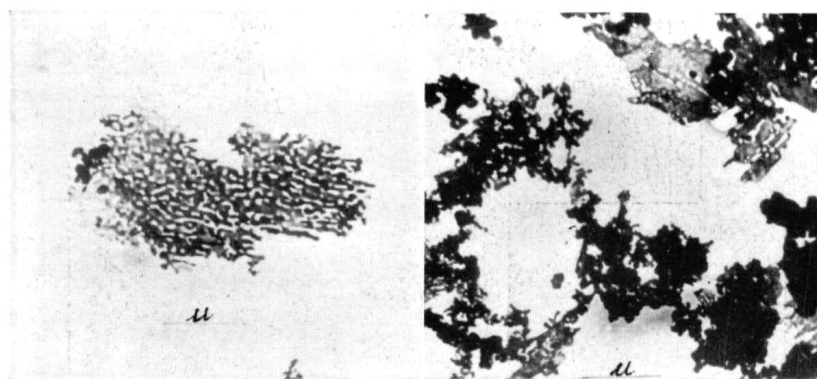


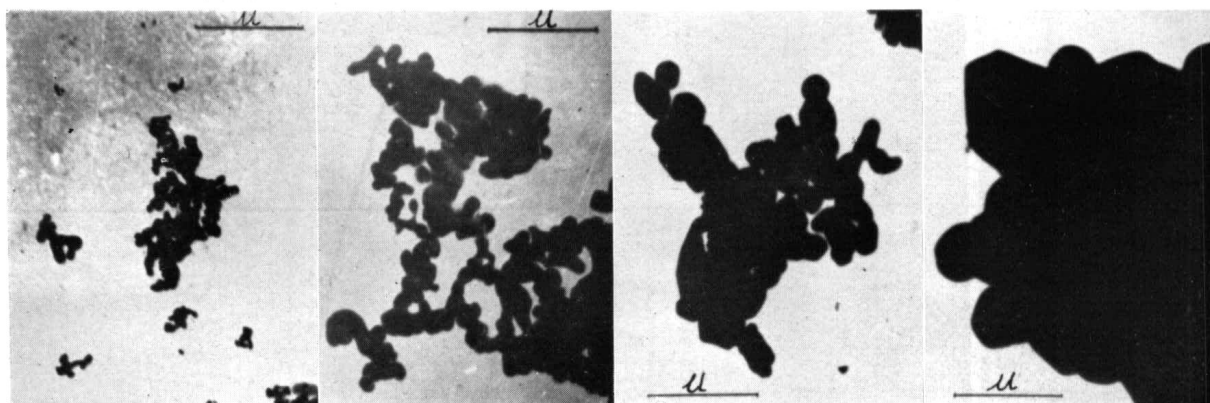
Photo. 7 (a) Electron micrograph of aggregate of Fe_2O_3 prepared by calcination of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ at 500°C for 2hrs., (b) corresponding electron diffraction pattern, (c) darkfield electron micrograph by electron beam of spot A in (b) and (d) by spot B.



(a)

(b)

Photo. 8 Aggregates of Fe_2O_3 particles prepared by calcination of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ at 600°C for 10hrs.



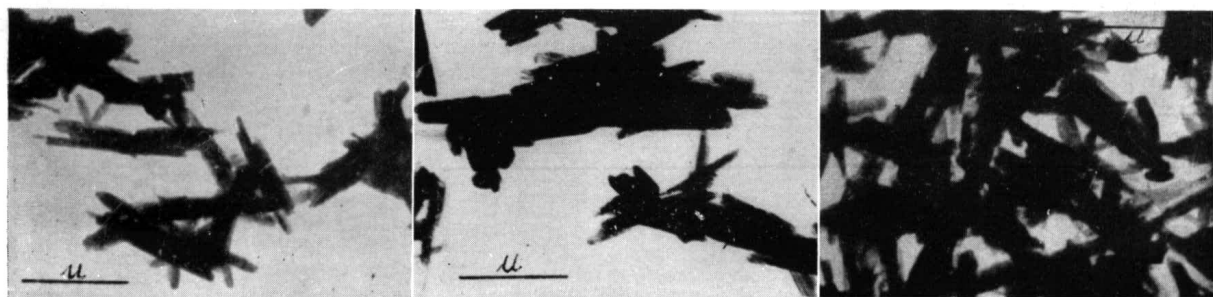
(a)

(b)

(c)

(d)

Photo. 9 Fe_2O_3 particles prepared by calcination of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at 660°C (a), 800°C (b), 900°C (c), and 1000°C (d), for 2hrs. respectively.

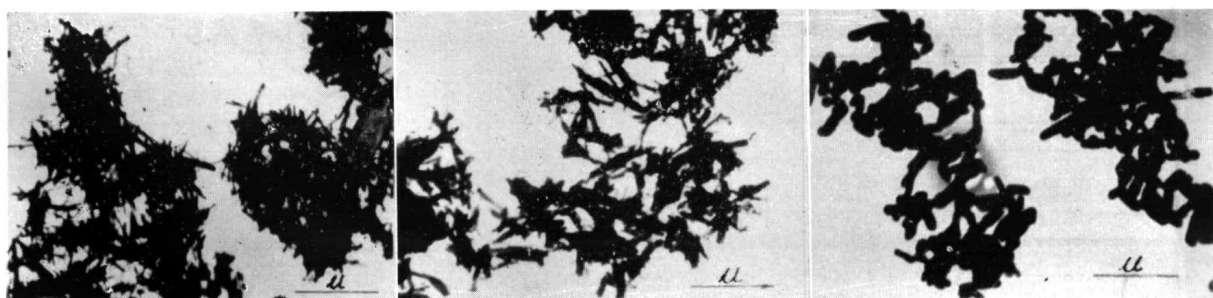


(a)

(b)

(c)

Photo. 10 Particles of $\alpha\text{-FeOOH}$ (a), and Fe_2O_3 particles prepared by calcination of $\alpha\text{-FeOOH}$ at 300°C (b), and 400°C (c), for 2hrs. respectively.



(a)

(b)

(c)

Photo. 11 Particles of $\alpha\text{-FeOOH}$ (a), and Fe_2O_3 particles prepared by calcination of $\alpha\text{-FeOOH}$ at 700°C (b) and 900°C (c), for 2hrs. respectively.

18

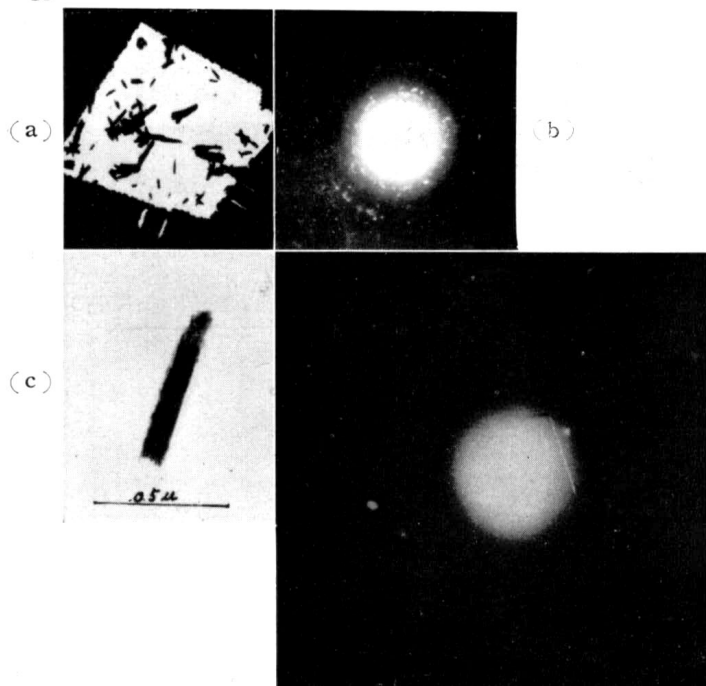


Photo. 12 (a), (c) Electron microphotograph of Fe_2O_3 particles prepared by calcination of $\alpha\text{-FeOOH}$, at 400°C for 2hrs. (b), (d) corresponding electron diffraction pattern, (b) by (a) and (d) by (c).

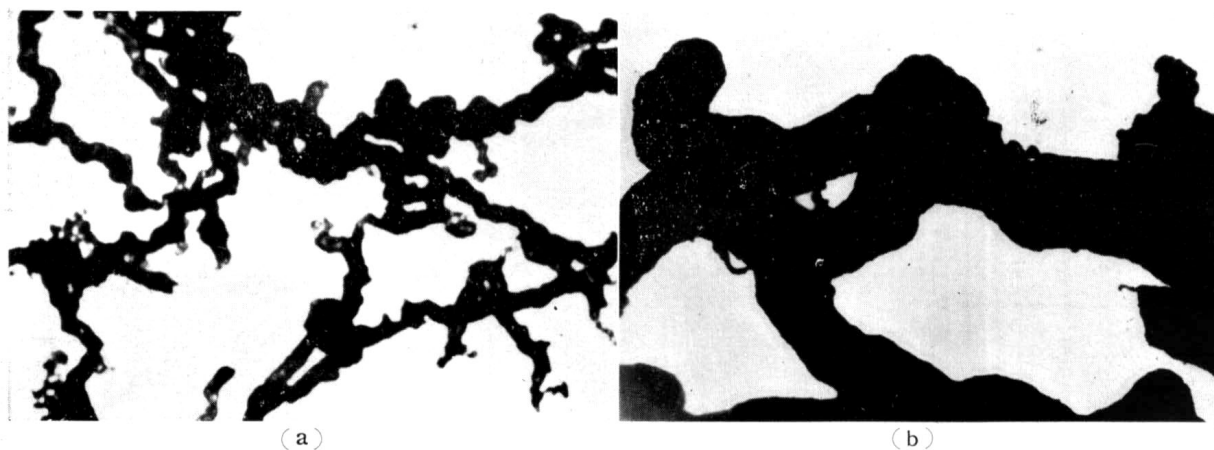


Photo. 13 Fe_2O_3 particles prepared by thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

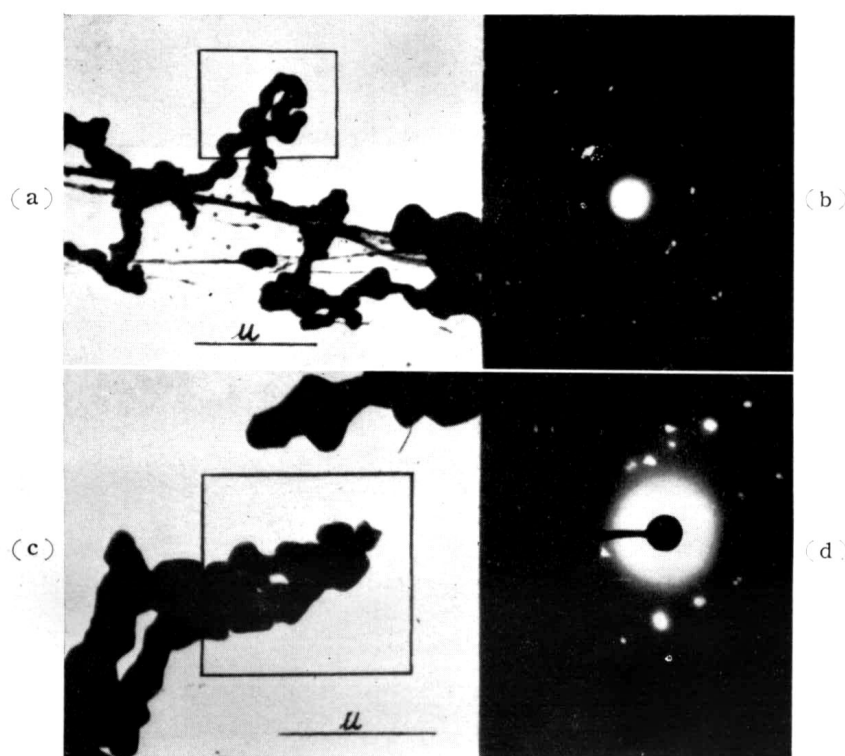


Photo. 14 (a), (c) Electron microphotograph of Fe_2O_3 particles prepared by thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. (b), (d) corresponding electron diffraction pattern, (b) by (a) and (d) by (c).

1958年

鉄塩の熱分解による酸化鉄 (Fe_2O_3) の粒子形態の研究

19

次に電子顕微鏡法によつて粒子の形態と結晶学的関連を検討した結果が Photo. 14 (a)~(d) である。

Photo. 14 (a),(b)は赤色粉末で磁性を有し $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であつて (a) に示す顕微鏡像の黒線で囲んだ部分のみに電子線を入射させこれより得た電子廻折像が (b) であつて1組の主なるN斑点が見出されるが1つの格子面より spot が円周方向に2, 3コに割れているものがあり僅かに方向の偏差がある二, 三組の単結晶よりの廻折像と見られる。このN斑点は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の spinel 格子の (111) 面に垂直に電子線の入射した場合の廻折像であつて (b) の1コの spot を暗視野像で検討すると (a) の黒線枠内の単一粒子が数コ連結したものが単結晶でこれが二組存在する事が認められた。又 Photo. 14 (c),(d) は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の赤色粉末でもあつて黒枠内の電子廻折像が (d) であり前例と同様数コの単一粒子が連結したものが単結晶状の廻折像を示した。即ちこの種粉末では単一粒子が高々数コ連結したものが単結晶状をなすものがあると考えられる。従つて繊維状の粒子は多数の多結晶よりなるものと推察される。尚又 Photo. 13 (b) の如く繊維が厚くなつたものでは電子線が透過せず電子廻折像は得られなかつた。

IV. 結果の考察

本実験に於ては $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸気を燃焼して酸化鉄粒子を得たが、その形態は繊維状のものと単一粒子が連結した如き形態の粒子を見出した。前者においては単一粒子が明確に識別されないが、一本の帯状繊維に厚さの不均一があつて、薄い部分は 0.05μ 以下と考えられ又繊維の周辺の凹凸より繊維状粉末は微少単結晶の不規則な凝集による多結晶よりなると考えられるがこの結果は D. Beischer の結果に近い。一方単一粒子が識別され、これの連結によつて繊維状粉末の出来ている場合は電子顕微鏡法の結果単一粒子が単結晶であるのみならずその数コの連結が単結晶状の廻折像を与える事のあるのを認めた。この後者の場合は岡村等の結果に近いものと考えられる。

岡村等の実験は液状カーボニール中に CO ガスを通じこの CO とカーボニールの混合気体を燃焼させて粒

子を得ており、本実験や D. Beischer の実験に比してカーボニールの濃度が稀薄であると考えられる。以上の如く $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を燃焼して Fe_2O_3 を生ずる際に $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の濃度や温度等の生成条件が異ると種々の形態の粒子が得られるが、生成条件と粒子形態の関連は尚今後研究の余地があり、特に何故、繊維状になるかに就いては今後の問題と考えられる。

本実験の結果では単一粒子の大小、その凝集の状態等が不均一であるがこれはカーボニール燃焼の焰が部分的に酸化鉄生成の条件を不均一にする為に起るものと考えられる。かゝる例はカーボンブラックを炭化水素の不完全燃焼によつて得る場合にも起る処であつて、カーボンブラックに於ても単一粒子に大小の差が生ずる事が報ぜられている⁽⁵⁾。

V. 結 論

鉄カーボニール蒸気を空气中で燃焼して酸化鉄 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を得たが、その形態は、繊維状をなすが

(1) 単一粒子が識別されそれが連結して繊維状の粉末をなす場合

(2) 単一粒子が明確には識別されない繊維状粒子の場合

等が見出され (1) の場合は単一粒子は 0.1μ 前後で大きく、これが単結晶であるのみならず、その数コ連結したものが単結晶である場合もあり (2) の場合は単結晶は微細であつて $0.02\sim 0.1\mu$ 程度と考えられる。

終りに臨み本実験を指導して頂いた岩瀬慶三教授に深甚の感謝を捧げる。

文 献

- (1) D. Beischer, A. Winkel: Naturwiss., **25**, 420 (1937)
- (2) M.V. Ardenne, D. Beischer: Z. Elektrochem., **46**, 270 (1940)
- (3) D. Beischer: Z. Elektrochem., **44**, 375 (1938)
- (4) 岡村, 小島, 鎌田: 応用物理, **21**, 9 (1952)
- (5) J.H.L. Watson: Rubber Age, **68**, 687 (1951)
- (6) 高田: 本誌, p. 120