



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	含水酸化鉄の導電性
Author(s)	古市, 隆三郎; Furuichi, Ryusaburo; 佐藤, 教男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 56, 87-94
Issue Date	1970-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40982
Type	departmental bulletin paper
File Information	56_87-94.pdf



含水酸化鉄の導電性

古市 隆三郎* 佐藤 教男*
岡本 剛*

Electrical Conduction of Hydrrous Ferric Oxide

Ryusaburo FURUICHI* Norio SATO**
Go OKAMOTO***

Abstract

Hydrrous ferric oxide gel obtained by mixing ammonium hydroxide and ferric nitrate solution at 90°C was aged in water at 25°C and calcined at various temperatures up to 400°C, and the effect of aging and calcination on the electrical conductivity of the oxide was investigated.

The conducting current, i , decreases by the adsorption of oxygen on the oxide and i at a given temperature, T , is formulated by the equation: $i = i_0 \exp(-E_D/2kT)$ where E_D is the activation energy for conduction, k is the Boltzmann constant and i_0 is a constant. From these facts, the conclusion can be drawn that hydrrous ferric oxide is an n -type semiconductor. The conductivity decreases with increasing time of aging and calcination temperature. The minimum values of E_D and i_0 are obtained at a range of the calcination temperature from 200°C to 300°C where the oxide transforms from an amorphous state to a crystalline state. E_D and $\log i_0$ decrease linearly with the increase of the amount of bound water in the oxide calcined at 110°C. On the basis of these results, it was suggested that the bound water forms the donor-center in the ferric oxide.

1. 緒 言

α -Fe₂O₃ は化合物半導体に属し、他の遷移金属酸化物と同様に、化学量論的組成を有する場合には絶縁体に近い大きな比抵抗値を示す¹⁾。室温においては 10¹³ Ωcm の値が報告されている²⁾。しかし、その組成が化学量論的値からずれている場合および不純物を含む場合には、導電率は著しく増大する。例えば α -Fe₂O₃ に 0.2% の Ti^{3+} または V^{4+} を添加すると、添加しない場合に比べ導電率は 10³~10⁴ 倍も増加する³⁾。一方酸化鉄は酸化反応に用いられる代表的な触媒の一つであるが、1940年代から、その触媒活性と導電性との関係が研究され多くの報告が出されている⁴⁾。また従来から固体の反応性は固体構造の不完全性と密接に関係すると考えられており、固体の反応性、反応機構を論ずる際にしばしば導電特性に関する知見が重要な役割を果たしている⁵⁾。

以上のことからわかるように、酸化鉄の反応性に対する構造変化および不純物の影響を明らかにするための一方法として、その導電特性を知ることは重要である。本報告では、沈澱法で調

* 応用化学第六講座

** 理学第二講座

*** 名誉教授 (現, 東京理科大学理学部)

製した無定形の含水酸化鉄について、その構造が無定形状態から結晶状態に変化する際の導電特性の変化、酸化鉄中の水分と導電率との関係を検討することを目的として、熟成時間、焼成温度のことなる試料を用い、直流法によって測定した結果を述べる。

2. 実験方法

2-1 試料

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ から調製した 1 mol/l の水溶液 50 ml を蒸留水で希釈して 750 ml とし、 90°C において $6 \text{ N-NH}_4\text{OH}$ 54 ml と混合して水酸化鉄 (III) の沈澱を作る。沈澱生成後の溶液の pH は 9.05 であった。沈澱を洗浄した後 25°C の水中に浸漬して所定の時間熟成する。熟成後に濾別、乾燥 (100°C , 6 hr) したものを試料とする。なお試料は $200\sim 300$ メッシュに粉碎した。粉末試料は空気中で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で所定の温度まで加熱し、さらにその温度に 10 分間保持する方法で焼成した。

2-2 導電率の測定

試料の電気抵抗 (R) と導電率 (σ) の関係は次式で示される。

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad (1)$$

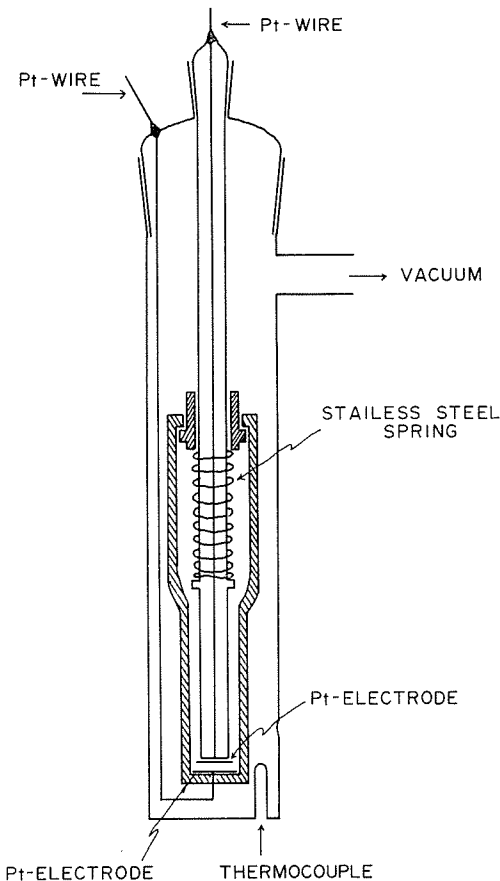


図-1 導電率測定セル

ここで S は試料の断面積、 l は試料の厚さである。本実験で用いた酸化鉄試料に対して、 150 V の印加電圧まではオーム則が成り立つことを確認したので、以下では導電率 (σ) の代わりに一定電圧における伝導電流 (i) の値を用いて議論を進めることにする。

導電率測定は図-1に示した硝子製セルを用いて行なった。試料 0.2 g を2枚の白金電極 (面積 0.95 cm^2) の間に入れステンレス線 (直径 0.8 mm) で作ったスプリングで約 $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の力で圧縮する。次に測定セルを真空排気系に接続し、 100°C の温度で加熱しながら 10^{-6} mmHg の真空度になるまで脱気する。排気後にセルを恒温槽に浸漬し所定の温度で伝導電流を測定する。恒温槽の温度は小松電子(株)製クールニックス (CTE-1 A) を用いて調整した。印加電圧は昭和電子(株)製の直流定電圧電源を用いて 10 V に設定し、電圧の測定は東亜電波(株)製の真空管電圧計により行なった。伝導電流は大倉電気(株)製振動容量型微小電流計を用いて測定した。なおセルを銅製金網で包み遮蔽には充分注意した。

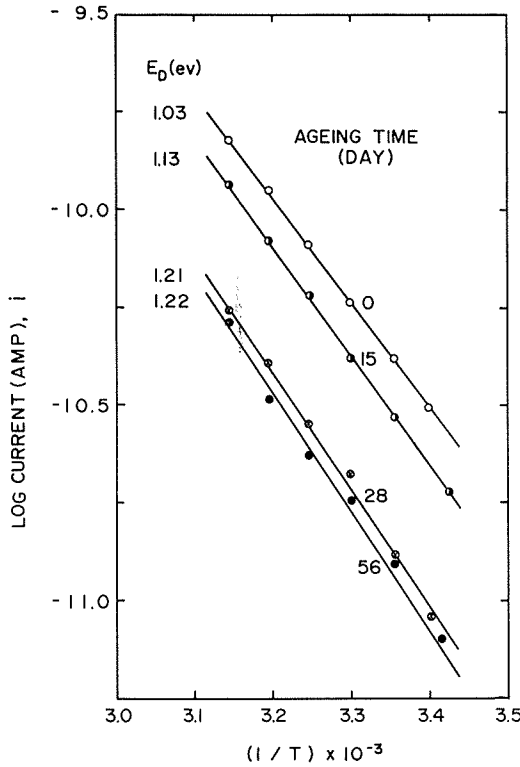


図-2 導電率の温度変化
(試料: 110°C 焼成)

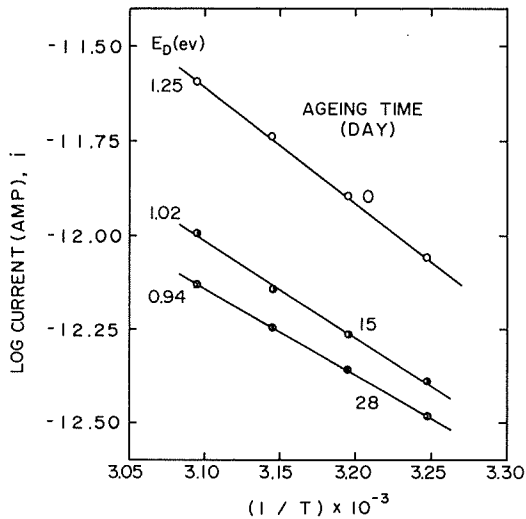


図-3 導電率の温度変化
(試料: 300°C 焼成)

3. 実験結果

まず試料酸化鉄の熟成時間と焼成温度の影響をみるため、熟成時間のことなる各試料を 110°C および 300°C で焼成した場合の導電率の温度変化を測定した。その結果を図-2, 図-3に示す。図の縦軸は伝導電流 (i) の対数値, 横軸は絶対温度 (T) の逆数で表わしてある。図-2, 図-3から伝導電流と温度の関係は各酸化鉄について次式で表わされることがわかる。

$$i = i_0 \exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right) \quad (2)$$

(2)式において, i_0 および E_D は定数, k は Boltzmann 定数である。

次に図-4には, 非熟成, 200°C 焼成の試

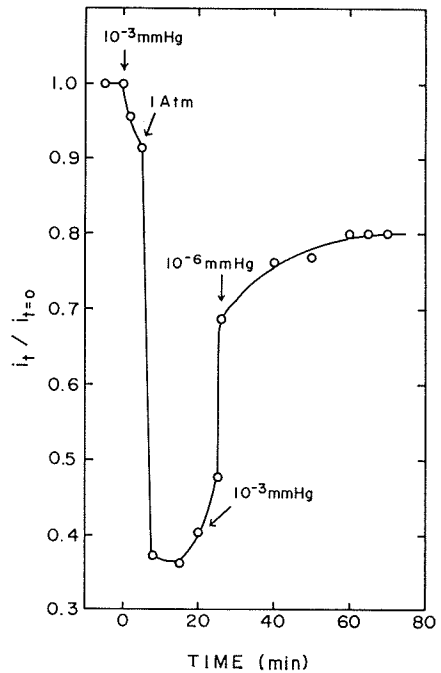


図-4 導電率と空気圧との関係
(試料: 非熟成 200°C 焼成, 測定温度: 200°C)

料を用いて, 100°C における導電率と空気圧 (酸素圧) との関係測定した結果を示した。まず 10⁻⁶ mmHg の真空下では時間的に変化しない一定の導電率 ($i_t = i_0$) を示すが, 測定セルに空気を導入すると導電率は $i_t = i_0$ よりも小さな値 (i_t) に変化する。図-4の縦軸は ($i_t / i_t = 0$)

の値を目盛っている。図からわかるように空気圧を 10^{-6} mmHg から 10^{-3} mmHg, さらに1気圧まで上昇させると導電率は急激に減少するが, 空気圧を再び 10^{-3} mmHg, 10^{-6} mmHg の順に低下させると導電率は上昇し, 70分後には $(i_t/i_{t=0})=0.8$ の値まで回復している。

以上のように導電率の温度変化が(2)式によって表わされること, さらに図-4に示したように酸素圧が上昇すると導電率が減少することから, 試料酸化鉄は *n*-型の半導体であると結論される。従って(2)式における E_D は伝導の活性化エネルギーに対応する。

次に図-2, 図-3の測定結果および200°C, 250°C, 400°Cで焼成した酸化鉄の導電率の測定結果を用いて, 導電率と焼成温度, 熟成時間の関係を示すと図-5のようになる。図中の導電率の値は

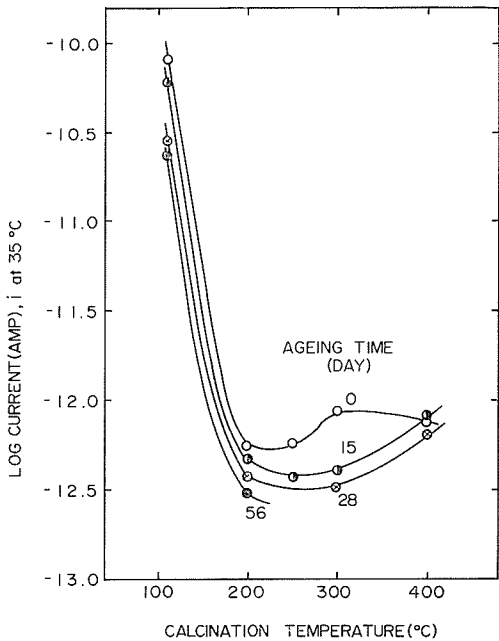


図-5 導電率に対する焼成と熟成の影響

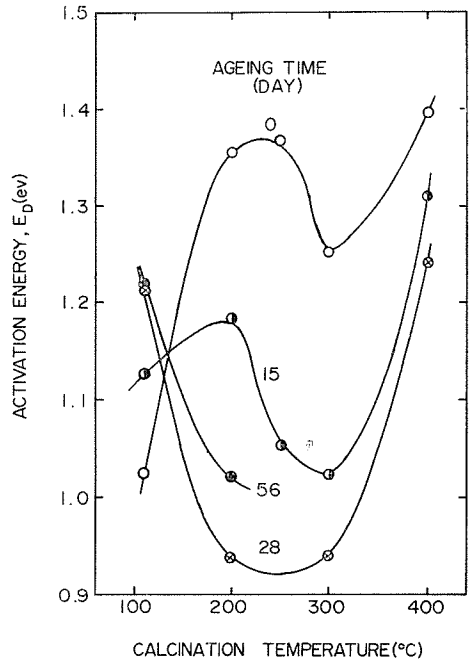


図-6 活性化エネルギーに対する焼成と熟成の効果

35°Cにおける測定値であるが, 測定温度を変えても図-5と同様の変化を示した。図-5から試料酸化鉄の熟成時間が長いほど導電率 (i) は減少すること, 焼成温度に対しては110°Cから200°Cにおいて i の値は急激に減少し, 110°Cで焼成した場合の1/100程度の値となるが, 200°C以上の焼成温度ではあまり変化しないことがわかる。次に図-2, 図-3に示したように, 導電率の温度変化は(2)式で表わされるので, 伝導の活性化エネルギー (E_D) は図に示した直線の勾配から求めることができる。また E_D の値を用いると(2)式によって i_0 の値が計算できる。 E_D および i_0 と焼成温度, 熟成時間との関係を調べると図-6, 図-7のようになる。この図からわかるように E_D と i_0 はほぼ同様の変化を示している。非熟成試料の E_D, i_0 は焼成温度200°Cまでは増加し, 300°Cで極小値となり, さらに焼成温度を高くすると再び増加する。一方熟成した試料では200°C~300°Cの焼成温度で最小値を示す。また焼成温度を110°Cの場合にかざれば, E_D の値は熟成時間の増加とともに大きくなるが, i_0 は逆の変化を示す。

次に i_0 と E_D の関係を図示すると図-8のように直線関係が得られる。この結果から両者は次

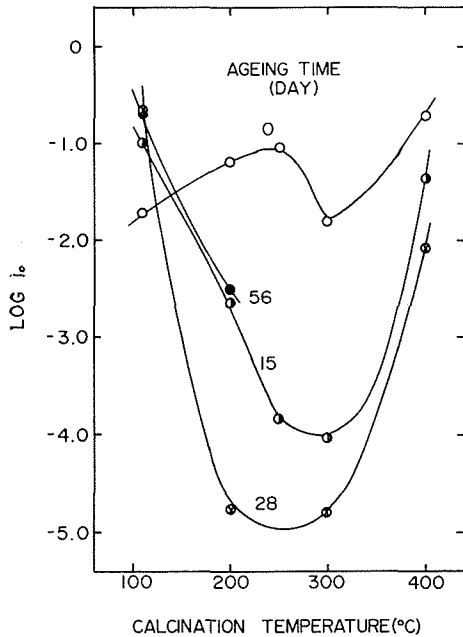


図-7 i_0 に対する焼成と熟成の影響

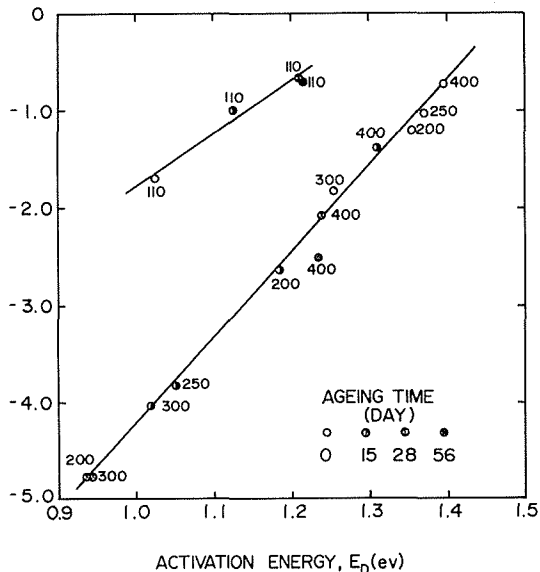


図-8 i_0 と E_D の関係

図中の各点の数値は焼成温度 (°C) を示す

て考察する。

先に述べたように、本実験で用いた試料は n -型半導体であることを結論した。Morin⁷⁾ によると酸化鉄の電気伝導にあずかる担体としては、 Fe^{3+} による $3-d^5$ バンド中の正孔、 O^{2-} の $2-p$ バンド中の正孔および Fe^{2+} の $3-d^6$ バンドの電子の三種のものが考えられる。しかし前者の二

の(3)式で表わすことができる。

$$\log i_0 = aE_D + b \quad (3)$$

この式で a, b は定数である。またこの図から焼成温度が $110^\circ C$ の場合と $200^\circ C$ 以上の場合とで a および b の値がことなり2本の直線になることがわかる。

4. 考 察

すでに報告⁶⁾したように、含水酸化鉄は熟成処理および焼成処理によってその構造が変化するが、要約すれば次のようになる。

- (1) 沈澱含水酸化鉄は熟成する以前は X-線的には無定形構造を有する。
- (2) 無定形酸化鉄は $200^\circ C \sim 300^\circ C$ の温度で焼成すると $\alpha-Fe_2O_3$ に結晶化する。
- (3) 無定形酸化鉄は熟成処理によっても $\alpha-Fe_2O_3$ に結晶化し、結晶化は熟成時間が長いほど進行する。
- (4) 含水酸化鉄中には吸着水、結合水、結晶水の三種の水分が存在する。
- (5) 結合水量は酸化鉄の結晶化の進行とともに減少するが、結晶水は逆に増加する (表-1)。
- (6) 結合水は OH 基の形で存在する。

結合水量および結晶水量を熱天秤を用いて測定した結果を示すと表-1のようになる。

表-1 含水量の熟成時間による変化

含水量(%)	熟成時間(日)			
	0	15	28	56
結 合 水	5.3	4.0	3.1	2.9
結 晶 水		1.7	2.8	3.0

以下に酸化鉄の熟成および焼成にもなる構造変化と導電率の変化との関係につい

つの担体を伝導に寄与するような状態に励起するには、大きな熱エネルギーを必要とするために、この二種の正孔は高温でないかぎり考慮する必要はない。従って本実験の測定温度域 (100°C 以下) では $3-d^6$ バンドの電子が導電率に寄与するものと考えてよい。

次に導電率 (σ) は伝導電子の密度 (n) とその易動度 (μ) によって決定され、 σ は (4) 式で表わすことができる。

$$\sigma = \mu n e \quad (4)$$

ここで e は電子の電荷である。また Mott と Gurney⁸⁾ によれば n -型半導体の電子密度 (n) は次式で与えられる。

$$n = (N_D)^{3/4} \left(\frac{2 \pi m_e k}{\hbar^2} \right)^{3/4} \exp\left(\frac{-W_i}{2 k T} \right) \quad (5)$$

(5) 式において、 N_D はドナー中心の数、 m_e は電子の質量、 W_i はドナー中心がイオン化して電子を放出するに要するエネルギーで、一般にイオン化エネルギーと呼ばれている。 \hbar および k はそれぞれ Planck 定数と Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。一方 (4) 式の電子の易動度 (μ) も Fe_2O_3 の場合には、温度 (T) とともに次式に従って変化するといわれている^{3,7)}。

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{-E_\mu}{k T} \right) \quad (6)$$

この式で、 μ_0 ; 定数、 k ; Boltzmann 定数、 E_μ ; 活性化エネルギーである。従って (2) 式における伝導の活性化エネルギー (E_D) は、(4)、(5)、(6) 式からわかるように W_i と E_μ の和に相当することになるが、 E_μ の値は $0.1 \sim 0.2 \text{ eV}^{3,7)}$ 程度であり E_D に対する寄与は W_i に比べて無視し得る。従って (2) 式における E_D は近似的に (5) 式の W_i に対応し、 i_0 は易動度 (μ) とドナー中心の数 (N_D) の関数であると考えることができる。

図5に示したように、(a) 含水酸化鉄の導電率 (i) は焼成温度を 110°C から 200°C とすることにより急激に減少し、(b) 110°C における i の値は試料の熟成時間が長いほど減少している。一方表-1に示したように結合水量は熟成時間が長いほど減少する。ここで OH 基の形で存在する結合水の量が多いほど伝導電子数 (n) が多くなると仮定すると、(b) の事実は結合水量が酸化鉄の熟成時間の増加とともに減少することにより、また (a) の事実は 200°C で焼成すると酸化鉄中の結合水が脱離することに起因するものと考えることができる。次に導電率 (i) の値は (2) 式からわかるように i_0 と E_D の関数であるが、両者は焼成温度、熟成時間の相違によって図-6、図-7のごとく複雑に変化する。まず 110°C で焼成した試料では、熟成時間が長いほど E_D および i_0 の値は大きくなる。しかし 200°C 以上で焼成した場合には、この傾向は逆になり熟成時間が長いほど E_D 、 i_0 値は小さくなっている。このことから結合水が存在する場合 (110°C 焼成) と存在しない場合 (200°C 以上で焼成) とで、導電率を支配する因子に大きな変化が生ずるものと考えられる。このことは図-8に示した i_0 と E_D の関係が、110°C で焼成した場合と 200°C 以上の温度で焼成した場合とで二本の直線になることから推定される。このような直線関係 (3) 式) は有機物半導体において、実験事実としてしばしば報告されている⁹⁾。この場合、有機物の分子構造がことなると (3) 式の比例定数 a 、 b の値が相違するため、ことなる直線で表わされるが i_0 と E_D の関係が (3) 式で表わされる事実に対する物理的解釈はまだ確立されていない。しかし Eley¹⁰⁾ は有機半導体中の電子移動をトンネルモデルにもとづいて考察し、理論的に計算された i_0 の値は分子の大きさや集合状態の性質に関係することを示した。このように i_0 が原子、分子の集合状態に関係した値であるとする、酸化鉄の場合、結合水の存在の有無、構造が無定形か結晶状態かによって i_0 の値は変化する可能性があることになる。 i_0 と結合水量の関係をみると図-9、 E_D に対しては図-10

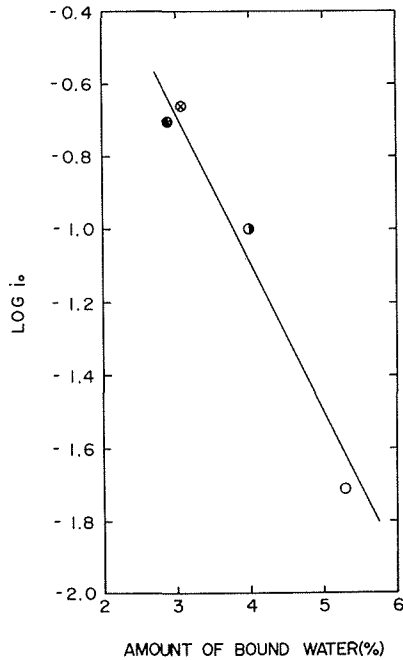


図-9 結合水量と i_0 との関係
(試料: 110°C 焼成)

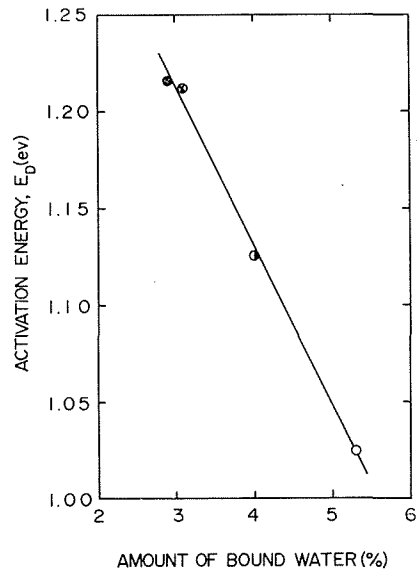


図-10 結合水量と活性化エネルギーとの関係
(試料: 110°C 焼成)

に示したように、結合水量が増加するほど i_0 , E_D の値は減少している。先に述べたように無定形含水酸化鉄は 200°C~300°C で焼成すると結晶化するが、この焼成温度範囲で i_0 , E_D の値は極小値または最小値 (図-6, 図-7) を示し、これは酸化鉄の構造が無定形から結晶状態に移行する遷移状態に対応している。以上のように結合水量、酸化鉄の構造の変化にともなって i_0 および E_D の値が変化するが、このうち i_0 の値はすでに述べたように μ と N_D の関数であるから両者の値を個々に測定しなければ、 i_0 の変化の内容を明らかにすることはできない。先に結合水量が多いほど n の値が大きくなることを仮定し導電率 i の変化を説明した。 n の値は(5)式のようにドナー中心の数 (N_D) とドナーのイオン化エネルギー (W_i) との関数である。Pearson⁽¹¹⁾はゲルマニウム半導体についてドナー中心の数が多くなると、ドナー中心の相互作用によって W_i の値が減少することを報告している。ここで結合水がドナー中心の形成にあずかると仮定すると、図-10のように結合水量の増加にともなって E_D が減少する事実は Pearson の考えで説明できる。しかしこの仮定が成立するとすると N_D の値も増加することになるが、 N_D の項を含む i_0 の値は結合水量の増加とともに減少しているので (図-9)、この点は μ を実測して検討しなければならない。

5. ま と め

沈澱法で調製した含水酸化鉄の熟成時間、焼成温度を変えた試料を用い、導電率 (i) の温度変化および酸素圧の影響を測定した。その結果試料は n -型の半導体であること、導電率 i は $i=i_0 \exp(-E_D/2kT)$ で表わされるが、無定形酸化鉄が結晶化する焼成温度域において、 E_D , i_0 の値が小さくなることを見出した。また、導電率は試料の熟成時間が長く結合水量が少ないなど、さらに焼成処理により結合水を脱離させることにより減少すること、伝導の活性化エネルギー

一は結合水量の増加とともに減少することから結合水がドナー中心の形成にあずかるものと推定した。

文 献

- 1) Verwey, J. W. : *Semi-Conducting Material*, ed. by Henisch, H. K., (1951), p. 151, Butterworths Sci. Pub. Ltd.
- 2) 今岡保郎 : 電化., 34 (1966), p. 515.
- 3) Morin, F. J. : *Semiconductors*, ed. by Hanny, N. B., (1959), p. 600, Reinhold.
Wagner, C. Hauffe, K. : *Z. Elektrochem.*, 44, (1938), p. 172.
- 4) 牧島象二 : 触媒化学, (1957), p. 61, 化学同人
河口武夫 : 半導体の化学, (1962), 丸善
Wolkenstein, T. H. : *Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern*, (1964).
- 5) Galwey, A. K. : *Chemistry of Solids*, (1967), p. 82, Chapman and Hall Ltd.
De Boer, J. H. : *Reactivity of Solids*, (1961), Elsevier.
Schwab, G. H. : *Reactivity of Solids*, (1965), Elsevier.
- 6) 古市隆三郎, 佐藤教男, 岡本剛 : 工化誌., 68, (1965), p. 1175.
Okamoto, G., Furuichi, R., Sato, N. : *Electrochimica Acta*, 12, (1967), p. 1287.
- 7) Morin, F. J. : *Phys. Rev.*, 38, (1951), p. 1005, 93, (1954), p. 1195.
- 8) Mott, N. F., Gurney, R. W. : *Electronic Processes in Ionic Crystals*, (1948), Oxford.
- 9) 井上博夫, 井本英二 : 化学, 19, (1964), p. 3.
- 10) Eley, D. D., Wills, M. R. : *Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solid*, (1960), p. 257.
- 11) Pearson, G. L., Badeen, J. : *Phys. Rev.*, 75, (1949), p. 865, *Phys. Rev.*, 77, (1950), p. 303.