



Title	酸化鉄の導電性に対する水蒸気吸着の影響
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, 95-103
Issue Date	1970-03-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40986">https://hdl.handle.net/2115/40986</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	56_95-104.pdf



# 酸化鉄の導電性に対する水蒸気吸着の影響

古市 隆三郎\* 佐藤 教男\*\*

岡本 剛\*\*\*

(昭和44年11月17日受理)

## Effect of Water Vapor Adsorption on Electrical Conductivity of Ferric Oxide

Ryusaburo FURUICHI\* Norio SATO\*\*

Go OKAMOTO\*\*\*

### Abstract

Ferric oxide, aged for various periods of time and calcined at different temperatures, was allowed to adsorb water vapor and the effect of the adsorbed water on the electrical conductivity was investigated.

The amount of water adsorbed after 4 hour-adsorption at 25°C decreases with the time of aging and calcination temperature of the oxide. The electrical conductivity ( $i$ ) at a temperature ( $T$ ) is represented by the equation:  $i = i_0 \exp(-E_W/2kT)$  where  $E_W$  is the activation energy for conduction,  $k$  is the Boltzmann constant and  $i_0$  is a constant. The oxides calcined at 200°C show the minimum values of  $E_W$  and  $i_0$  and these values increase with the time of aging of the oxide. This calcination temperature corresponds to the temperature at which the oxide begins to transform from an amorphous state to a crystalline state.

The increase of the amount of adsorbed water decreases  $E_W$  and  $i$ . The results obtained from the quantitative measurements of the conductivity with the non-aged oxide calcined at 200°C show that (1) the conductivity at a given temperature increases exponentially with the increasing the amount of adsorbed water, (2) the activation energy decreases linearly with the amount of adsorbed water, and (3) Meyer-Neldel's rule is satisfied. It was concluded that the adsorbed water acted as a donor center in the ferric oxide.

### 1. 緒 言

酸化鉄への水蒸気吸着に関しては多くの研究がなされている<sup>1~6)</sup>。従来の研究は主に水分子の吸着状態に着目したもので、例えば Richardson<sup>1)</sup> は水分子は OH<sup>-</sup> と H<sup>+</sup> とに解離吸着することを述べている。また Onoda<sup>7)</sup> は無水の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は水を吸着することにより FeOOH に変化することを指摘している。このように酸化鉄と水との相互作用のあることから、水の吸着にともなう酸化鉄の導電性にも変化が生ずることは当然予想される。本報は水の吸着にともなう酸化鉄の導電率の変化を測定することにより酸化鉄の導電特性に対する水の役割を明らかにしようとしたものである。一方導電率と水の吸着量との定量的関係を明らかにすることは、電気抵抗湿度計素子<sup>8)</sup>としての酸化鉄の実用的な問題にも寄与しうるものと考えられる。

\* 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)

## 2. 実験方法

試料は硝酸鉄(III)とアンモニアを用いて調製した沈澱酸化鉄(III)に熟成処理および焼成処理を行なったものである。沈澱の調製、熟成、焼成の方法は先に報告した<sup>9)</sup>。導電率の値は $10^{-6}$  mmHgの真空下において10Vの直流電圧を印加した場合の伝導電流を測定する方法によって得た。測定方法の詳細は省略する<sup>9)</sup>。試料酸化鉄に水蒸気を吸着させる方法は以下のごとくである。酸化鉄試料を30%の硫酸水溶液を入れたデシケーター中において25°Cで一定時間吸湿させた。水蒸気吸着量は試料の重量増加を測定して求めた。

## 3. 実験結果

まず酸化鉄の熟成時間および焼成温度の相違による水蒸気吸着量の変化をみるために、各試料について4時間の吸着を行なった場合の測定結果を図-1に示す。この図から水蒸気吸着量は試料

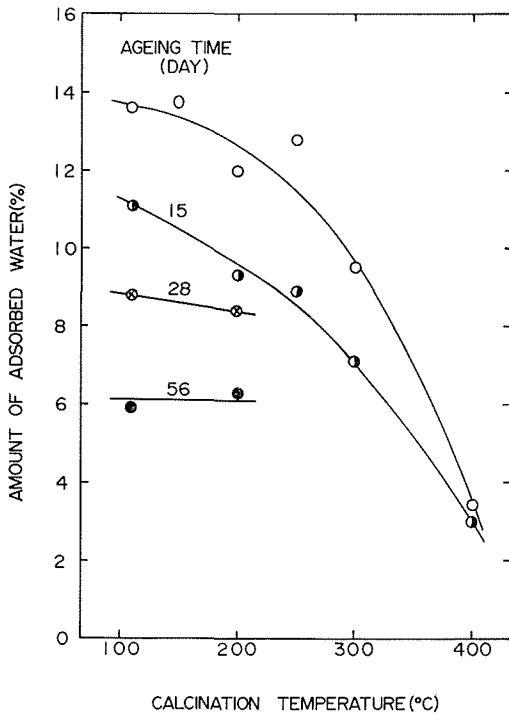


図-1 水蒸気吸着量に対する酸化鉄の熟成と焼成の効果  
(吸着温度: 25°C, 吸着時間: 4 hr, 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

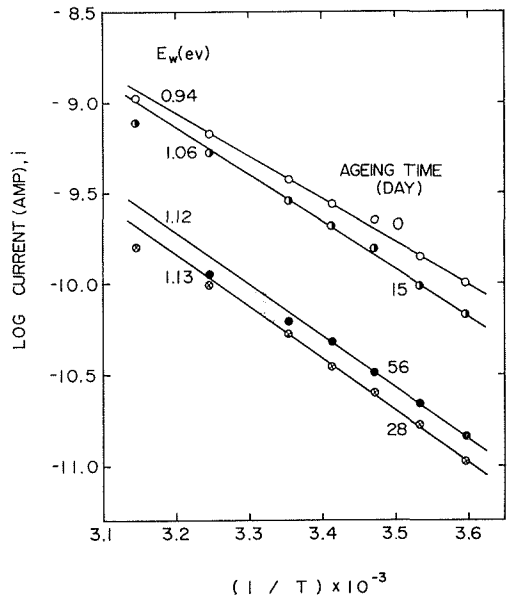


図-2 導電率の温度変化  
(各試料は110°Cで焼成した後4時間水蒸気吸着を行なった)

の熟成時間の増加とともに、また焼成温度の上昇にもなつて減少していることがわかる。4時間の水蒸気吸着を行なった酸化鉄の導電率( $i$ )の温度( $T$ )変化は、一例として図-2に示したように、(1)式で表わすことができる。この式で $E_w$ は伝導の活性化エネルギー、 $k$ は Boltzmann 定

$$i = i_0 \exp\left(\frac{-E_w}{2kT}\right) \tag{1}$$

数、 $i_0$ は定数である。図-2は110°Cで焼成した試料の導電率の測定結果であるが、110°C以上の

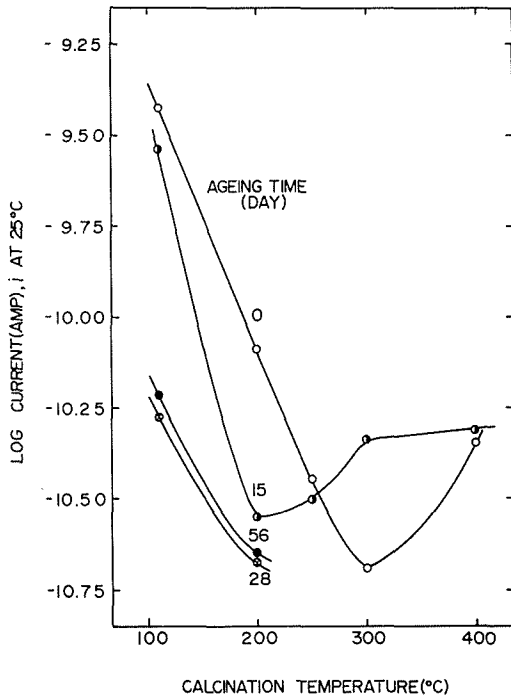


図-3 導電率に対する焼成と熟成の効果  
(各試料は4時間の水蒸気吸着を行なった)

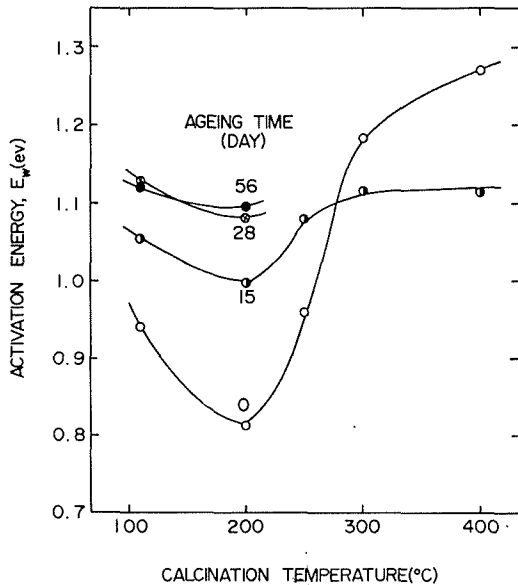


図-4 活性化エネルギーに対する  
熟成と焼成の影響  
(各試料は4時間の水蒸気吸着を行なった)

温度で焼成した試料についても、 $i$ の温度変化は(1)式に従う。水蒸気吸着を行なった試料について、導電率に対する焼成温度、熟成時間の影響をみるために、25°Cにおける $i$ の値を用いて図示したのが図-3である。この結果から、焼成温度が110°Cから200°Cに上昇すると $i$ の値は急激に減少すること、水蒸気吸着を行なわない場合の $i$ の値<sup>9)</sup>に比べ10倍程度増加していることがわかる。次に導電率の温度変化の測定結果から、(1)式によって各試料の $E_w$ と $i_0$ の値を求め焼成温度に対してプロットしたのが図-4、図-5である。 $E_w$ と $i_0$ の値はそれぞれ焼成温度、熟成時間の相違に対してほぼ同じ変化を示している。すなわち焼成温度200°Cに $E_w$ と $i_0$ の最小値があり、その値は熟成時間の長いほど大きい。次に $i_0$ と $E_w$ との関係を図示すると図-6のようになり、この結果は $a, b$ を定数とすると

$$\log i_0 = aE_w + b \quad (2)$$

で表わすことができる。図-1に示したように、4時間の水蒸気吸着を行なっても試料酸化鉄の熟成時間と焼成温度がことなると吸着量も変化する。そこで水蒸気吸着量と $i_0$ および $E_w$ との関係を調べると、図-7、図-8に示したように、測定値はかなりばらつくが、傾向としては水蒸気吸着量が増加するとともに $i_0$ および $E_w$ の値は減少する。なお導電率( $i$ )と水蒸気吸着量との関係も調べたところ、吸着量が大きくなるほど $i$ の値は増加する傾向は認められたが、明瞭な相関性は得られなかった。これは(1)式からわかるように $i_0$ と $E_w$ は互に相殺的な項であること、図-7、図-8のように両者は水蒸気吸着量の増加とともに減少するが、測定点がばらついていることから、見かけ上吸着量に対する $i_0$ の顕著な相関性が現れないものと思われる。

しかし先に述べたように、同一試料については水蒸気吸着を行なった場合には、水蒸気吸着を行なわない場合に比べて導電率

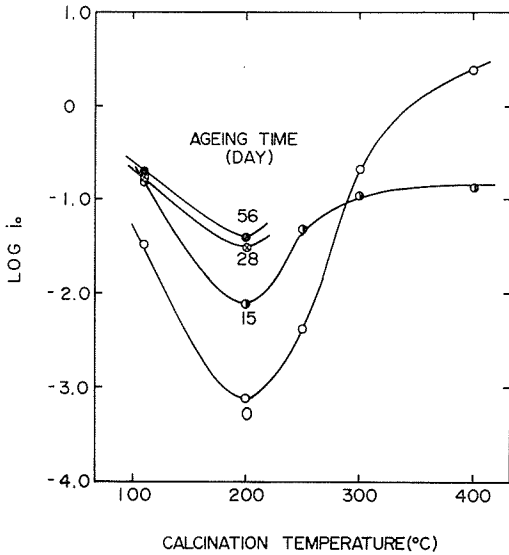


図-5  $i_0$  に対する熟成と焼成の影響  
(各試料は4時間の水蒸気吸着を行なった)

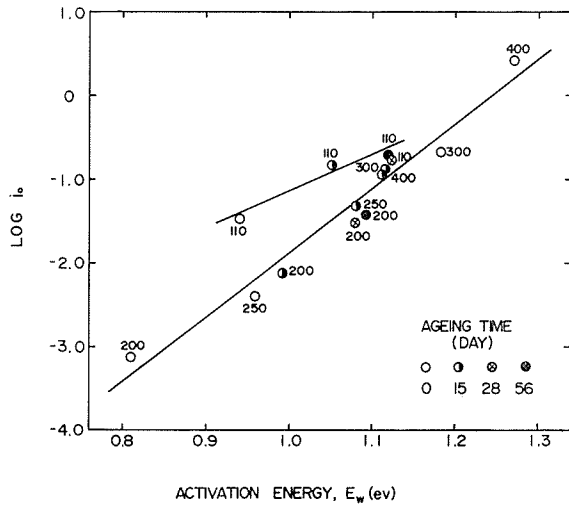


図-6  $i_0$  と  $E_w$  との関係  
(図中の数字は焼成温度 (°C) を示す)

は10倍程度増加する。そこで同一試料を用いて水蒸気吸着量を変化させ、吸着量と導電率、活性化エネルギーなどの関係をさらに詳細に検討した。使用した試料は非熟成、200°C 焼成の酸化鉄である。図-9には水蒸気吸着量と吸着時間との関係を示してある。次に図-9に示した吸着時間が 0, 30, 120, 240, 360 min の5種の試料の導電率の温度変化を測定した結果を図-10に示した。この結果から水蒸気の吸着時間(吸着量)の増加とともに導電率( $i$ )は増加し、伝導の活性化エネルギー( $E_w$ )は減少することがわかるが、水蒸気吸着量(図-9)と  $E_w$  および  $\log i$  の関係を示したのが図-11, 図-12である。また  $i_0$  と水蒸気吸着量との関係、さらに  $\log i$  と  $E_w$ ,  $i_0$  と  $E_w$  との関係を図-13, 図-14, 図-15に示した。

#### 4. 考 察

水蒸気吸着を行なった酸化鉄の導電率の温度変化は、図-2, 図-10に示した測定結果からわかるように(1)式によって表わされた。一方導電率を測定する際に、測定セルの空気圧(酸素圧)を  $10^{-6}$  mmHg から1気圧までに上昇すると導電率の値は低下した。このことから、水蒸気吸着を行なった酸化鉄も  $n$ -型の半導体と考えることができる<sup>9)</sup>。 $n$ -型半導体の伝導電子濃度( $n$ )は次式<sup>10)</sup>で与えられる。

$$n = (N_D)^{1/2} \left( \frac{2 \pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{-W_i}{2 k T} \right) \quad (3)$$

(3)式で、 $N_D$  はドナー中心の数、 $m_e$  は電子の質量、 $k$  は Boltzmann 定数、 $h$  は Plank 定数、 $T$  は温度 (°K)、 $W_i$  はドナー中心のイオン化エネルギーである。本実験で用いた試料の場合、ドナー中心は  $Fe^{2+}$  であり、 $Fe^{2+}$  の  $3-d^6$  バンドの電子が伝導にあずかるものと考えられる。<sup>11)</sup> 導電率は電子の電荷 ( $e$ )、易動度 ( $\mu$ )、濃度 ( $n$ ) の積、 $n\mu e$ 、で与えられるが、ここで  $\mu$  の温度による変化を無視すると、(1)式の  $E_w$  は (3)式の  $W_i$  に相当し、 $i_0$  は  $\mu$  と  $N_D$  の関数である。

水蒸気吸着した酸化鉄の  $E_w$  と  $i_0$  の熟成時間および焼成温度の相連にともなう変化は図-4.

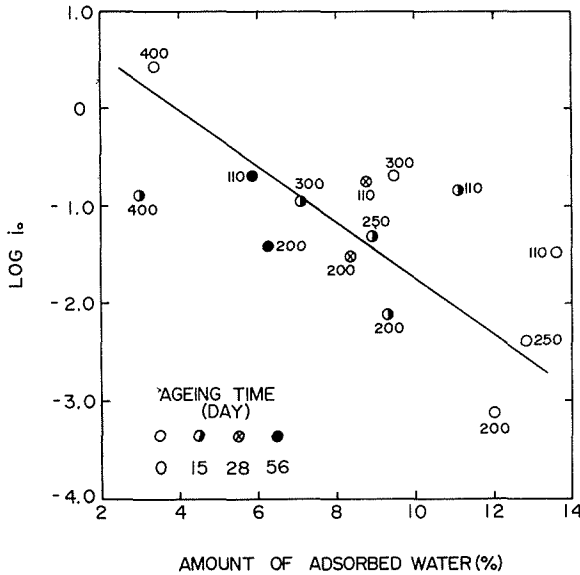


図-7 水蒸気吸着量と  $i_0$  との関係  
(図中の数字は焼成温度 (°C) を示す)

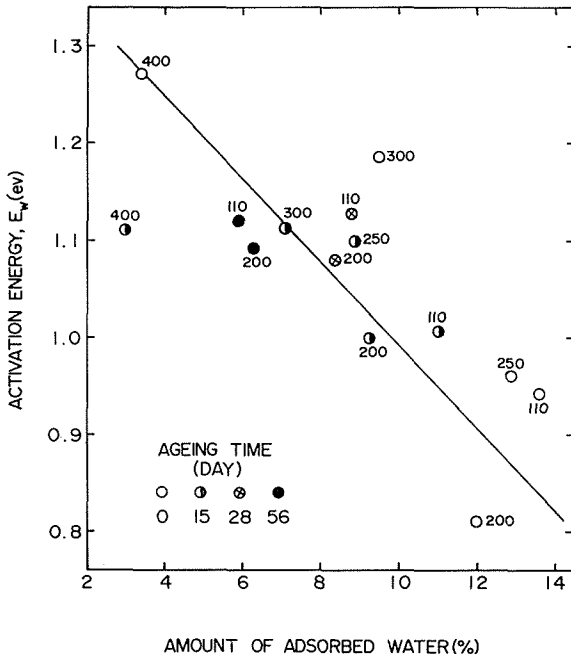


図-8 水蒸気吸着量と活性化エネルギーとの関係  
(図中の数字は焼成温度 (°C) を示す)

図-5に示したように 200°C の焼成温度で最小値となる。この温度はほぼ無定形酸化鉄が  $\alpha\text{-Fe}_2\text{C}_3$  に結晶化し始める温度<sup>12)</sup>に相当している。従って酸化鉄の構造が転移する際に  $W_i$  および  $\mu N_D^{1/2}$  の値が最も小さくなることになる。また焼成温度が 110°C および 200°C における  $E_w$  と  $i_0$  の値は酸化鉄の熟成時間が長いほど大きい (図-4 図-5)。このことは図-1に示した水蒸気吸着量が熟成時間が長いほど小さいことに対応しており、実際に図-7, 図-8に示したように、 $E_w$  と  $i_0$  の値は水蒸気吸着量の増加とともに減少する傾向を示している。一方水蒸気吸着を行わない酸化鉄の場合にも、110°C で焼成したものは結合水を有するが<sup>12)</sup>、この酸化鉄を 200°C~250°C に加熱し結合水を除去すると伝導の活性化エネルギーおよび  $i_0$  の値は増加する。<sup>9)</sup> 以上のことから水が酸化鉄に吸着 (結合) することにより、 $W_i$  および  $\mu N_D^{1/2}$  の値の減少効果が生ずることが結論される。しかし図-7, 図-8からわかるように試料の焼成温度、熟成時間がことなると  $E_w, i_0$  の値はかなりばらつき、 $E_w, i_0$  の変化は必ずしも吸着水分量のみ依存するとは言えない。これは焼成温度、熟成時間がことなると、酸化鉄の結晶性<sup>12)</sup>がことなるため導電特性 ( $E_w, i_0$ ) に変化を与えるような結合状態で吸着する水分の量が増えるためと考えられる。

そこで酸化鉄の導電特性に対する吸着水分量の影響を定量的に把握するために、非熟成、200°C 焼成の試料を用いて検討した。まず水の吸着量は吸着時間の増加とともに図-9のように増加

するが、これにともない導電率は図-10に示したように増加し、伝導の活性化エネルギーは減少する。この関係を図示したのが図-11および図-12である。図-10から導電率の温度変化は(1)式に従うことがわかるので、(1)式を変形すると次式になる。

$$\log i = \log i_0 - \frac{E_w}{4.606 kT} \tag{4}$$

次に図-11および図-13から、吸着水分量を  $m$  で表わすと、

$$E_w = E_0 - am \tag{5}$$

$$\log i_0 = \log I_0 - bm \tag{6}$$

となる。ここで  $a, b$  は比例定数、 $E_0, I_0$  は  $m=0$  における  $E_w$  および  $i_0$  の値である。(4)式に(5)および(6)式の  $E_w$  および  $i_0$  を代入すると(7)式が得られる。

$$\log i = \log I_0 - \left\{ \frac{E_0 - (a - 4.606 bkT)m}{4.606 kT} \right\} \tag{7}$$

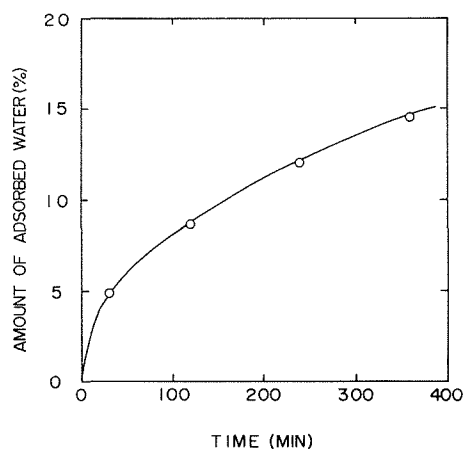


図-9 水蒸気吸着量の時間的变化  
(吸着温度: 25°C, 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
試料: 非熟成, 200°C焼成)

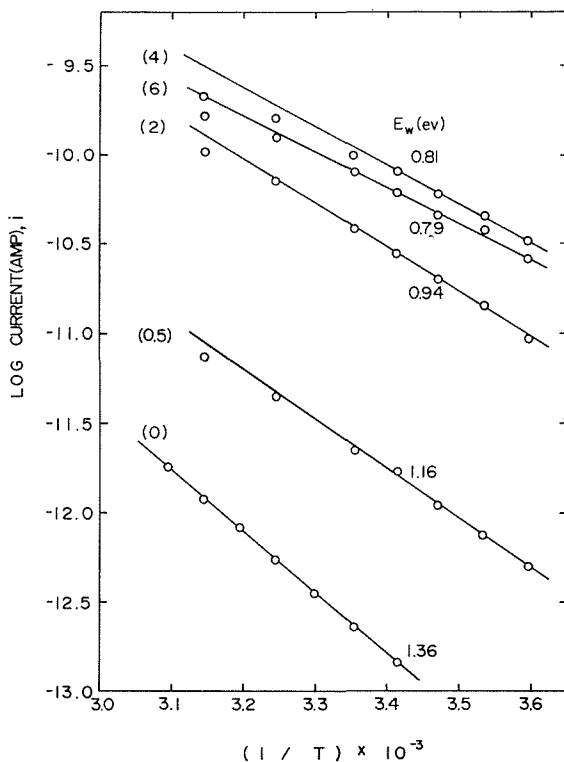


図-10 導電率の温度変化  
(試料: 非熟成, 200°C 焼成, 図中の括弧の  
数字は吸着時間 (hr) を示す)

(7)式から、ある温度における導電率、 $\log i(T)$  は吸着水分量 ( $m$ ) に対して一次の関係にあることになるが、この関係は図-12に示したように吸着水分量が10%程度までは成立している。なお  $\log i(T)$  は  $m$  の増加とともに増加しているので(7)式において  $(a - 4.606 bkT) > 0$  となる。また(7)式を変形し、 $A, B$  を定数とすると、

$$i(T) = A \exp(Bm)$$

となり導電率は吸着水分量に対し指数関数的に増加する式が得られる。

不純物濃度のことなる半導体の一定温度における導電率、 $i(T)$ 、と伝導の活性化エネルギー、 $E$ 、との間に(8)式の関係が成立する場合、これは Meyer-Neldel の経験則<sup>13)</sup>と呼ばれ、ZnO, WO<sub>3</sub>

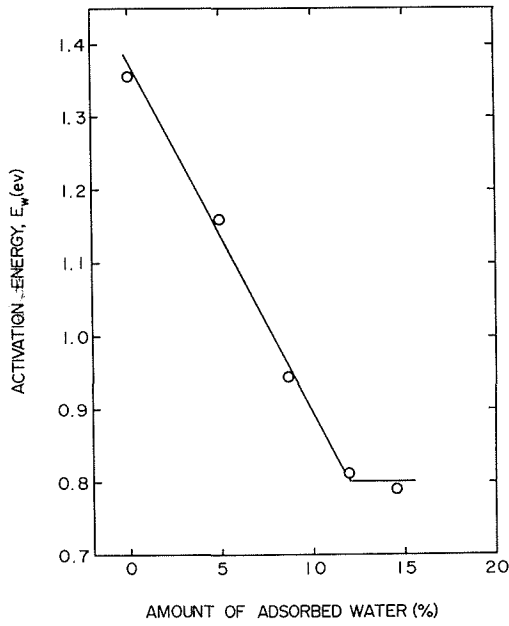


図-11 水蒸気吸着量と活性化エネルギーとの関係  
(試料：非熟成，200°C 焼成)

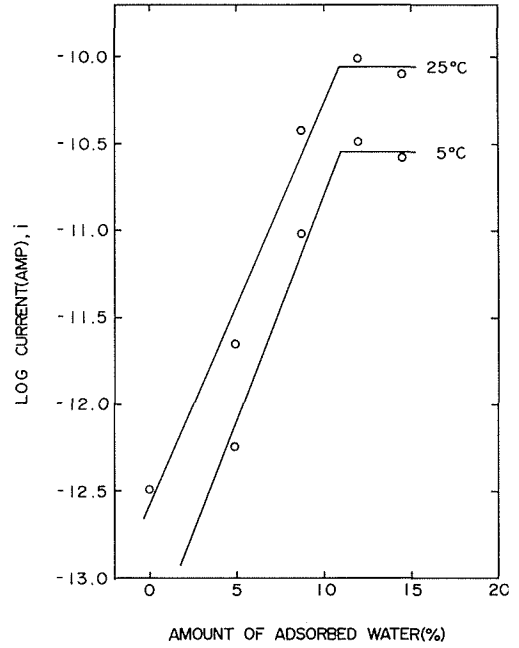


図-12 水蒸気吸着量と導電率との関係  
(試料：非熟成，200°C 焼成)

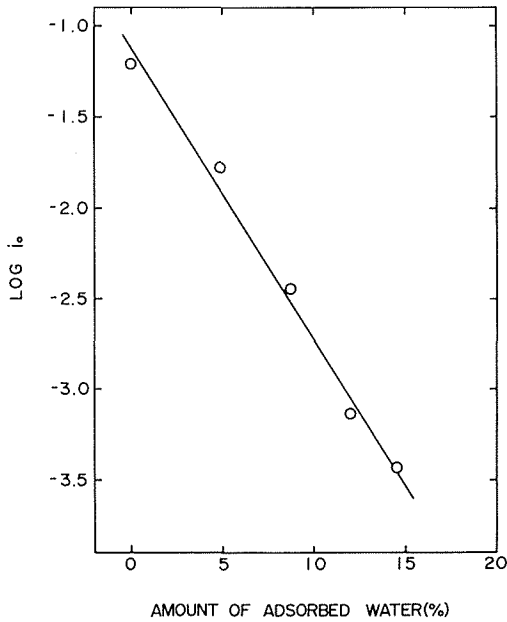


図-13 水蒸気吸着量と  $i_0$  との関係  
(試料：非熟成，200°C 焼成)

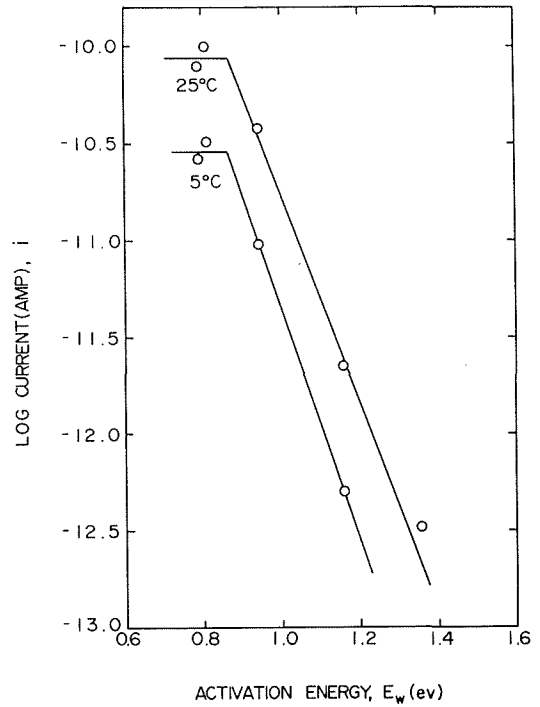


図-14 活性化エネルギーと導電率との関係  
(試料：非熟成，200°C 焼成)

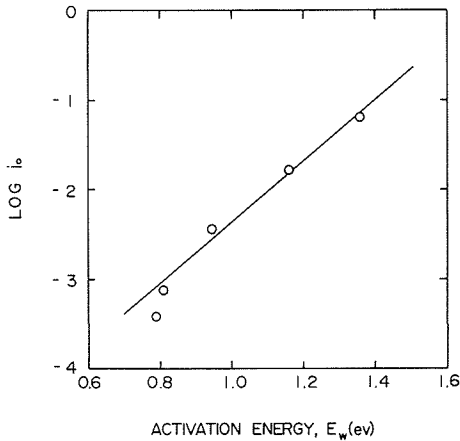


図-15 活性化エネルギーと  $i_0$  との関係  
(試料：非熟成，200°C 焼成)

さらにドナー中心のイオン化エネルギーとドナー中心の数との関係については、シリコン半導体については、Pearson<sup>14)</sup> らが、ゲルマニウム半導体については、Debye<sup>15)</sup> らが報告している。Pearsonによると、ドナー中心の濃度が非常に低い時はドナー中心間の相互作用がなくイオン化エネルギーの変化はない。しかしドナー中心の数 ( $N_D$ ) が多くなると、その相互作用によってイオン化エネルギー ( $W_i$ ) は次の(9)式に従って減少することが示されている。

$$W_i = W_{i_0} - \alpha N_D^{1/3} \quad (9)$$

ここで  $W_{i_0}$ ,  $\alpha$  は定数である。(9)式における  $N_D^{1/3}$  の項はドナー中心間の相互作用をどのように考えるかによって、その  $N_D$  の冪数は変化する<sup>16)</sup>。先に述べたように酸化鉄に水蒸気を吸着させた場合、図-14に示したように(8)式の関係が成立する。また図-11のように伝導の活性化エネルギーが水蒸気吸着量の増加とともに減少し、(9)式に類似の関係が成立する。これらのことから酸化鉄上に吸着した水分はドナー中心を形成すると推定することができる。

最後に(5)式、(6)式から  $m$  を消去すると、

$$\log i_0 = \left( \log E_0 - \frac{b}{a} E_0 \right) + \frac{b}{a} E_w \quad (10)$$

となり、図-15 (2)式) の関係を表わすが、この関係の物理的解釈は本実験の範囲では明らかではない。

## 5. ま と め

沈澱法で調製した酸化鉄に4時間の水蒸気吸着を行なうと、酸化鉄の熟成時間が長いほど、また焼成温度が高いほど吸着量は減少する。水蒸気吸着を行なった酸化鉄の導電率 ( $i$ ) の温度 ( $T$ ) 変化は、水蒸気吸着を行なわない場合と同様に、 $i = i_0 \exp(-E_w/2kT)$  で表わされる。伝導の活性化エネルギー ( $E_w$ ) および  $i_0$  は酸化鉄が無定形から結晶状態に移り始める温度 (200°C) で焼成すると最小値を示し、また水蒸気吸着量が多いほど減少する傾向を示した。非熟成、200°C 焼成の試料を用いて水蒸気吸着量 ( $m$ ) を変化させた場合、一定温度における導電率、 $i(T)$  は

$$i(T) = A \exp(Bm)$$

で表わされ ( $A$ ,  $B$  は定数)、伝導の活性化エネルギー ( $E_w$ ) は

$$E_w = E_0 - am$$

となる ( $E_0$ ,  $a$  は定数)。また

$$\log i(T) = A - BE_w$$

$$\log i(T) = A - BE \quad (8)$$

$UO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CrO_2$ ,  $U_3O_8$ ,  $Fe_2O_3$  などの各化合物半導体について、この関係が成立することが報告されている。(8)式の  $A$ ,  $B$  は定数)。この経験則は一般に伝導の活性化エネルギーが半導体中における電荷担体またはドナー中心の濃度の増加とともに減少するとして解釈されている。(8)式の関係は図-14に示した結果をみるとわかるように本実験の場合にも成立している。

さらにドナー中心のイオン化エネルギーとドナー中心の数との関係については、シリコン半導体については、Pearson<sup>14)</sup> らが、ゲルマニウム半導体については、Debye<sup>15)</sup> らが報告している。Pearsonによると、ドナー中心の濃度が非常に低い時はド

なる Meyer-Neldel の法則が成立することを見出した。これらの結果から吸着した水がドナー中心を形成することを結論した。

#### 参 考 文 献

- 1) Foster, A. G. : J. Chem. Soc., (1945), p. 360.
- 2) Rao, K. S. : J. Phys. Chem., 45, (1941), p. 500.
- 3) Healey, F. H., Chessick, J. J., Fraioli, A. V. : J. Phys. Chem., 60, (1956), p. 1001.
- 4) Blyholder, G., Richardson, E. A. : J. Phys. Chem., 66, (1962), p. 2597.
- 5) Gregg, S. J. : Chemisorption, ed. by Garner, W. E., (1957), p. 68, Butterworths.
- 6) Jurinak, J. J. : J. Colloid Soc., 19, (1964), p. 477.
- 7) Onoda, Jr. G. Y., DeBruyn, P. L. : Surface Science, 4, (1936), p. 48.
- 8) 河崎禎, 裴輪善藏, 稲松照子 : 応用物理, 35, (1966), p. 355.
- 9) 古市隆三郎, 佐藤教男, 岡本剛 : 北海道大学工学部研究報告, 第56号 (1970) p.75
- 10) Mott, N. F., Gurney, R. W. : Electronic Processes in Ionic Crystals, (1948), Oxford.
- 11) Morin, F. J. : Semiconductors, ed. by Hanny, N. B., (1959), p. 600, Reinhold.
- 12) 古市隆三郎, 佐藤教男, 岡本剛 : 工化誌, 68, (1965), p. 1175, : Electrochimica Acta, 12, (1967), p. 1287.
- 13) Meyer, W., Neledel, H. : Z. Phys., 36, (1939), p. 1014, Kröger, F. A. : The Chemistry of Imperfect Crystals, (1964), p. 475, North-Holland Pub.
- 14) Pearson, G. L., Bardeen, J. : Phys. Rev., 75, (1949), p. 865, Phys. Rev., 77, (1950), p. 303.
- 15) Debye, P. P., Conwell, E. M. : Phys. Rev., 93, (1954), p. 693.
- 16) Eley, D. D., Leslie, R. B. : Advances in Chemical Physics, VII, (1964), p. 238, Academic Press.