HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ZnFe2O4の生成反応に対するα-Fe2O3の調整温度の影響
Author(s)	古市, 隆三郎; 石井, 忠雄; 牧野, 光弘
Citation	北海道大學工學部研究報告, 67, 147-154
Issue Date	1973-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41118
Type	departmental bulletin paper
File Information	67_147-154.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

$ZnFe_2O_4$ の生成反応に対する α-Fe_2O_3 の調製温度の影響

古市隆三郎* 石井忠雄* 牧野光弘**

(昭和47年11月30日受理)

The Effect of Preparation Temperatures of α-Fe_2O_3 on the Formation of $ZnFe_2O_4$ Ferrite

Ryusaburo FURUICHI, Tadao ISHII and Mitsuhiro MAKINO

(Received November 30. 1972)

Abstract

The Effect of preparation temperatures of α-Fe_2O_3 on the formation of $ZnFe_2O_4$ ferrite was investigated by means of chemical analysis, x-ray and differential scanning calorimetric measurements. α-Fe_2O_3 was obtained by calcination in air of precipitated magnetite at temperatures ranging from 500°C to 900°C for 3 hr. The rate of $ZnFe_2O_4$ formation obeyed Jander's equation, namely, $kt=\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}^2$ (where k is the rate constant and α is the fractional conversion). The values of k and α for a fixed reaction time at 700°C were observed to show a steeper decrease at preparation temperatures between 600°C and 700°C than that below and above this temperature range. Above 800°C, α was almost independent of the preparation temperatura.

1. 緒　　言

$ZnFe_2O_4$ はフェライトの一つであるが，磁性材料[1]として，また最近は特異な活性を示す触媒[2]としても注目されている。$Me^{II}Fe_2O_4$ の組成を持ちスピネル型構造を有するフェライトは，通常湿式法または乾式法により製造されるが，後者の場合は酸化鉄と Me^{II} の酸化物を混合した後に空気中で加熱し固相反応を行なうことにより生成する。一般にこのような固相反応は，反応物質の調製条件の相違（製造履歴）によって，その反応の速度，生成物の物性に著しい影響があらわれる。Fe_2O_3 と ZnO との反応は，$ZnFe_2O_4$ の生成過程に熱分解，酸化反応などをともなわない最も単純なフェライト生成反応の一つである。したがってこの反応は調製条件の異なる固体反応物がいかなる反応性を示すかということを検討するためのもっともよいモデル反応の一つと思われる。本報告では酸化鉄を調製する際の焼成温度を変化させた場合に見られる反応性の相違を，主として $ZnFe_2O_4$ の生成率の変化から検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 試　　料

酸化亜鉛 (ZnO)，市販特級試薬（関東化学）をそのまま使用した。

* 応用化学科第六講座

** 現在凸版ムーア㈱

酸化鉄 (α-Fe_2O_3), 共沈法で作った四三酸化鉄 (マグネタイト) を空気中で 500, 600, 700, 800, 900°C の各温度で 3 時間焼成して作った。マグネタイトは田崎[3], 佐藤[4]らの方法に従い, 1M-$FeSO_4$ 溶液と 2 M-$Fe_2(SO_4)_3$ 溶液を等量混合して 100 ml とし, これを 95°C まで加熱する。この混合溶液にあらかじめ 100°C に加熱した 6 N-NaOH 溶液 (約 130 ml) を撹拌しながら添加すると黒色のマグネイト沈澱が生成する。NaOH 溶液の量は沈澱生成が終了した後の懸濁溶液の pH が 12.0～13.5 の範囲になるように, あらかじめ予備実験を行って定めた。なお使用した鉄塩, アルカリはすべて市販特級試薬 (関東化学) を用いた。

マグネタイト沈澱は温水で十分 ($BaSO_4$ の白色沈澱が認められなくなるまで) 洗浄した後, シリカゲルを入れた減圧デシケーター (20 mm Hg) で約 24 時間乾燥する。さらに約 90°C に保った真空乾燥器内で重量減少が認められなくなるまで (約 12 時間) 乾燥し出発試料とした。この試料は乳鉢で粉砕し 200 メッシュ以下とした。

次に出発試料を一定温度に保持した電気炉内で焼成して α-Fe_2O_3 を得た。α-Fe_2O_3 であることは X 線回折を行って確認した。高温度で焼成すると, 試料が焼結し大きな粒塊となるので, この場合には再び粉砕して所定の粒度にした。

2.2 $ZnFe_2O_4$ の生成反応および生成率の測定方法

上記の方法により調製した α-Fe_2O_3 と ZnO をモル比 1 : 1 (重量比 66.24 : 33.76) となるように混合し, 磁製ボートを用いて空気中で, 所定の温度に保った電気炉中で反応を行った。$ZnFe_2O_4$ の生成量は, 反応後に試料を NH_4OH-NH_4Cl (NH_4OH 400 ml, NH_4Cl 100 g を 1 l の水に溶解した) 混合溶液 70 ml 中に室温で 16 時間浸漬し, 未反応の ZnO を溶解する。抽出された Zn^{2+} の量を pH が 7 から 10 の条件で, 0.01 M-EDTA 標準溶液で滴定して求め, この値から反応した ZnO 量を計算し $ZnFe_2O_4$ の生成率を逆算した。なお本実験に用いた ZnO のみを同様にして溶解して分析した結果, 抽出率は 99.3% であった。

2.3 X 線回折, 差動熱量分析

試料と生成物の X 線回折は理学電機㈱製 2141 型回折計を用い, 対陰極 Co, 電圧 30 kV, 電流 10 mA, フィルター Fe, 走査速度 2°/min の条件で行った。

差動熱量 (DSC) 分析は理学電機㈱製 8001 型装置を用い, 空気中, 昇温速度 10°C/min の条件で行った。標準物質はメルク社製の Al_2O_3 を 1290°C 3 時間焼成したものを用いた。試料重量は約 30 mg である。

3. 実験結果と考察

3.1 α-Fe_2O_3 試料の調製条件の決定

本実験ではマグネタイトを空気中で焼成して α-Fe_2O_3 を調製したので, まず出発試料を 10°C/min の昇温速度で 90°C, 400°C, 600°C まで加熱し試料の構造変化をみるため X 線回折を行った。その結果 Fig. 1 に示したように, 90°C, 400°C では結晶性の低い Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3 の X 線図が得られるが, 600°C では明瞭な α-Fe_2O_3 の回折線を示すことから, 400°C と 600°C の間で焼成するとマグネタイトが γ-Fe_2O_3 を経て α-Fe_2O_3 に変化することがわかる。次にマグネタイト試料の空気中における DSC 分析を行ったところ, Fig. 2 のように 230°C と 560°C 付近に大きな発熱ピークが認められる。これらのピークは既に報告[5]したように, それぞれマグネタイトが γ-Fe_2O_3 になる酸化反応, γ-Fe_2O_3 から α-Fe_2O_3 への結晶構造転移に対応する。この図からわかるように, γ 型から α 型への転移による発熱が 500°C 付近から開始しているので, マグネタイトから α-Fe_2O_3 を得るための最低温度として 500°C を選ぶことにした。そこでマグネタ

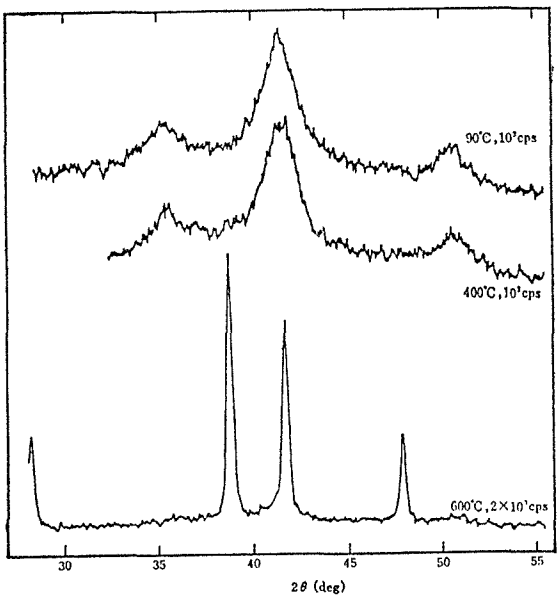

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of iron oxides calcined at 90°C, 400°C and 600°C

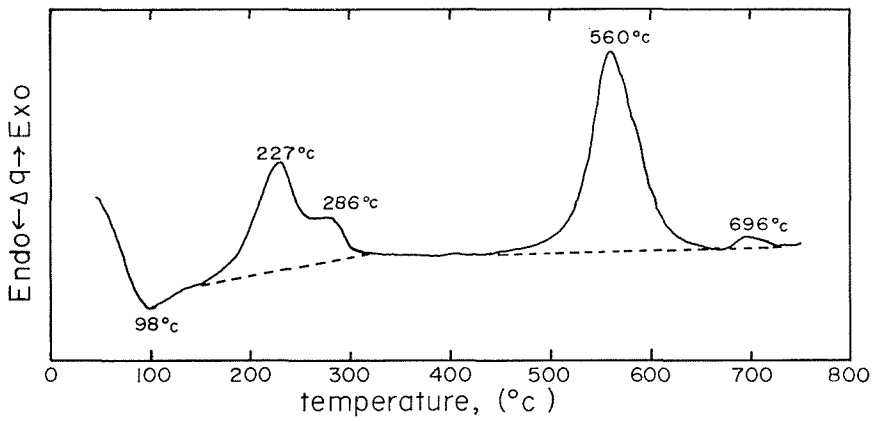

Fig. 2 Differential scanning calorimetric curve of magnetite. Δq : mcal/sec, heating rate :10°C/min, atmosphere:air, sample weight : 30 mg, reference material: Al_2O_3

イト試料を500°C に保持した電気炉中で3時間焼成した後に X 線回折を行うと，Fig. 3 の上側に示すように，Fig. 1 の 600°C 加熱試料と同様に α-Fe_2O_3 の回折線のみが認められる。なお，この試料を用いて，700°C で3時間 ZnO と反応させた後の試料の X 線回折を行なうと，Fig. 3 下側からわかるように $ZnFe_2O_4$ が生成（化学分析により求めた反応率は 23.6%）しているが，未反応の α-Fe_2O_3 と ZnO の回折線も認められる。以上のことから，α-Fe_2O_3 試料は出発試料を 500, 600, 700, 800, 900°C の各温度で焼成して作ることにした。

3.2 $ZnFe_2O_4$ の生成反応に対する α-Fe_2O_3 の調製温度の影響

Fig. 4 には各温で焼成して得た α-Fe_2O_3 を用い，800°C 以上の温度で反応を行った場合の生成率と焼成温度との関係を示した。図中の括弧で示した時間は，横軸に示した焼成温度での焼成

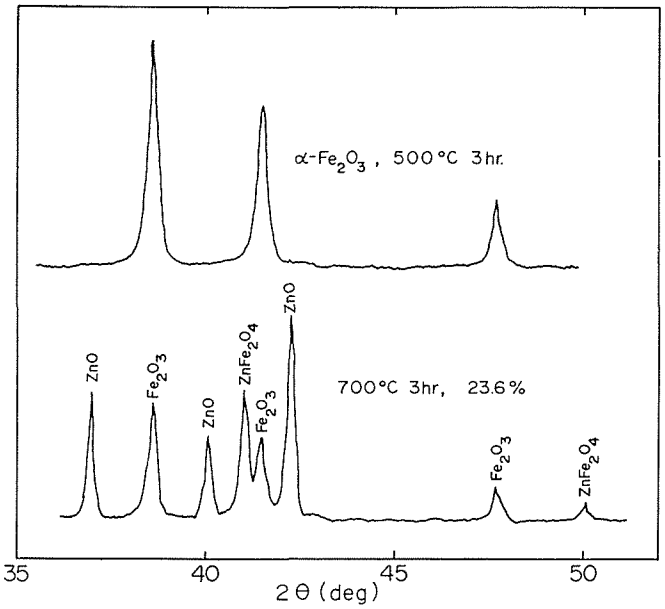

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of ferric oxide calcined at 500°C and of the reaction mixture heated at 700°C for 3 hr. Fe_2O_3 : ZnO = 1 : 1 (mole ratio), atmosphere : air

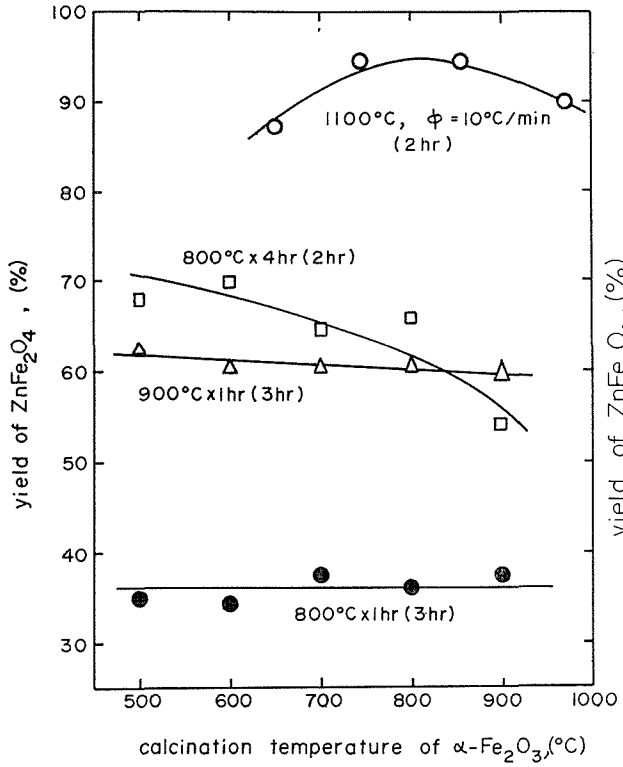

Fig. 4 Relation between calcination temperature of ferric oxide and yield of zinc ferrite above 800°C in air. ( ): calcination time, x:reaction time

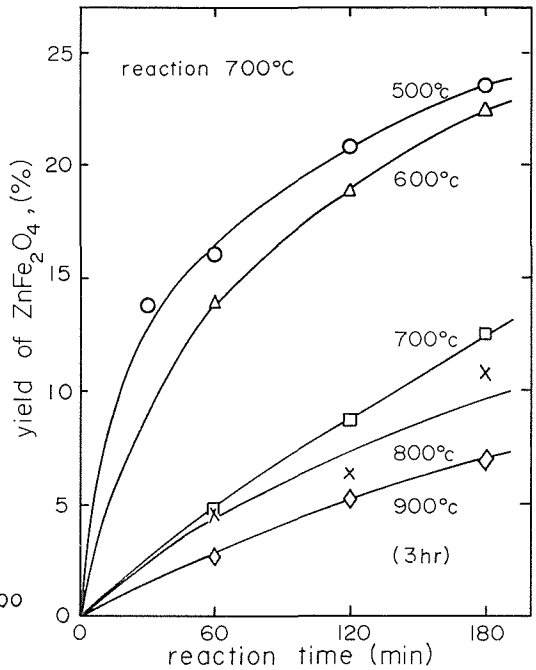

Fig. 5 Rate of formation of zinc ferrite at 700°C. Calcination temperature of ferric oxides is shown in the figure.

時間を示し，またたとえば 800°C ×1 hr の記号は反応温度が 800°C で反応時間が 1 時間であることを示す。なお反応温度が 1100°C の場合は，DSC 分析の装置を用いて，ZnO と α-Fe_2O_3 の混合物を 10°C/min の昇温速度 (ϕ) で 1100 °C まで加熱した場合の反応率の測定結果である。この図の結果からわかるように，反応率は反応温度が高いほど，また反応時間が長いほど大きくなっているが，800 °C で 4 時間反応した場合を除いては，α-Fe_2O_3 の焼成温度の相違による反応率の顕著な変化は認められない。このように 800°C 以上の反応温度では反応率が試料の調製温度に依存しないという結果は以下のように考えられる。反応温度が高い場合には，反応が進行すると同時に未反応の α-Fe_2O_3 がその反応温度で熱処理されることになるため，反応温度よりも低い温度で焼成した試料も高い温度で焼成した場合と同程度の反応性を示すようになるものと思われる。このことから反応温度は低いことが望ましいが，一方反応温度が 600°C 以下の場合には，$ZnFe_2O_4$ の生成反応の速度が小さいため本実験で行った測定時間内では，反応率が極めて小さく化学分析によりその値を求めることが困難であった。そこで反応温度を 700°C とし，焼成温度の異なる各試料について，反応率の時間的変化を測定したところ，Fig. 5 に示す結果が得られた。図中の各曲線に付した温度は試料 α-Fe_2O_3 の焼成時間 3 時間における調製温度を示す。この図から，同一反応時間における $ZnFe_2O_4$ の生成率を比較するとわかるように，試料の焼成温度が高くなるにしたがって生成率は著しく減少すること，また生成率は反応時間とともに増加するが，その速度（各曲線の勾配）は反応時間とともに減少している。従来の報告[6,7,8]によれば，$ZnFe_2O_4$ の生成速度は生成物層中を Fe^{3+} と Zn^{2+} の相互拡散，または Zn^{2+} のみが拡散する過程が律速段階であるとされている。Fig. 5 において反応速度が反応時間とともに減少するが，反応時間とともに生成率は増加するので，ここで反応速度が生成率に逆比例すると考えるならば，

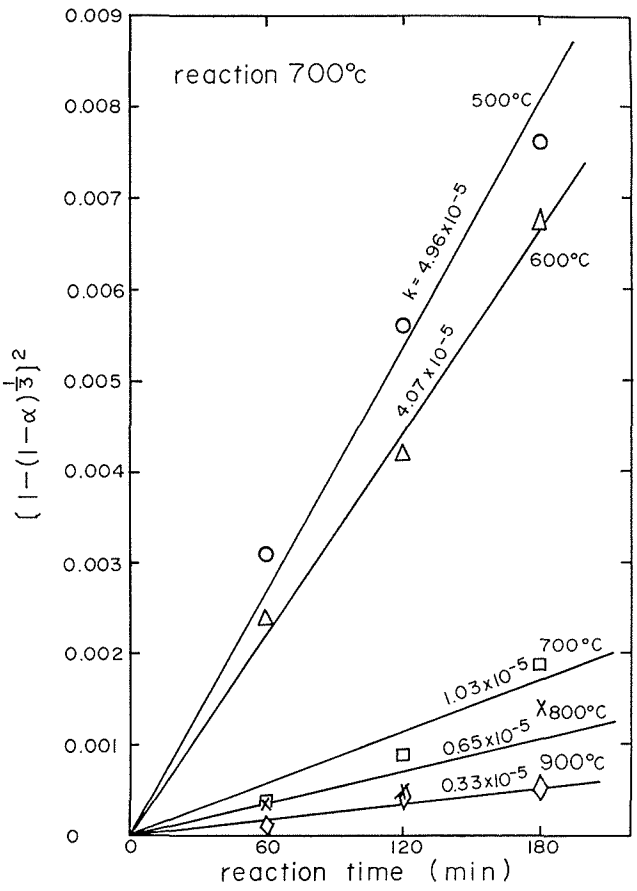

Fig. 6 Jander's plot of the results.

$$\frac{dx}{dt}=\frac{k}{x} \tag{1}$$

と置くことができる。この式で k は速度定数，x は時間 t における生成物層の厚さを表わす。ここで反応物質が球形であると仮定すると，生成率 (α) は $\alpha=[r_0^3-(r_0-x)^3]/r_0^3$ (r_0 は $t=0$ に

おける球形粒子の半径）となり，(1) 式も α の関数として表わし，積分（$t=0$ で $x=0$ として）すると，

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt \qquad (2)$$

が得られる。この (2) 式は Jander[9] の式と呼ばれ，(1)，(2) 式の速度定数は拡散定数（D）に比例[10]する拡散律速式である。Fig. 6 は Fig. 5 の測定結果を (2) 式に従ってプロットしたものである。この結果は $ZnFe_2O_4$ の生成速度は各試料についてほぼ (2) 式を満足しているとみなすことができる。図中の各直線の勾配は速度定数（k）の値に対応するが，得られた値は図中に示したようにほぼ 10^{-5} (min^{-1}) 程度であるが，試料の調製温度の上昇とともに小さくなる。従って α-Fe_2O_3 の調製温度が高いほど D の値は減少すると考えることができる。この傾向は新居[6]らの結果と一致するが，k の値を比べると（調製温度 700°C，反応温度 700°C）新居らの値は $k_{700°C}=2.36\times10^{-4}$ (min^{-1}) で本実験では $k_{700°C}=1.03\times10^{-5}$ であり 10 倍程度小さい。本実験ではマグネタイトから α-Fe_2O_3 を調製しているが，新居らは水酸化第二鉄の熱分解により調製していること，また焼成時間も異なることから k の値に相違があるものと思われる。この事実は α-Fe_2O_3 を調製する出発試料の相違によっても生成した α-Fe_2O_3 の反応性が異なることを示すものとして興味深い。

Jander の速度式は球形粒子の外側から反応が始まり，反応の進行とともに生成物層の厚さが球の中心方向に対して増加することを仮定[9]している。この仮定が厳密に満たされるには，一方の反応物質が他方の反応物質を均一に覆わなければならない。Dunkan[7]らによれば，ZnO は 300°C くらいから分解し酸素を発生し，金属亜鉛が生成すること，Hauffe[11]らは Fe_2O_3 粒子表面が ZnO で被覆さ

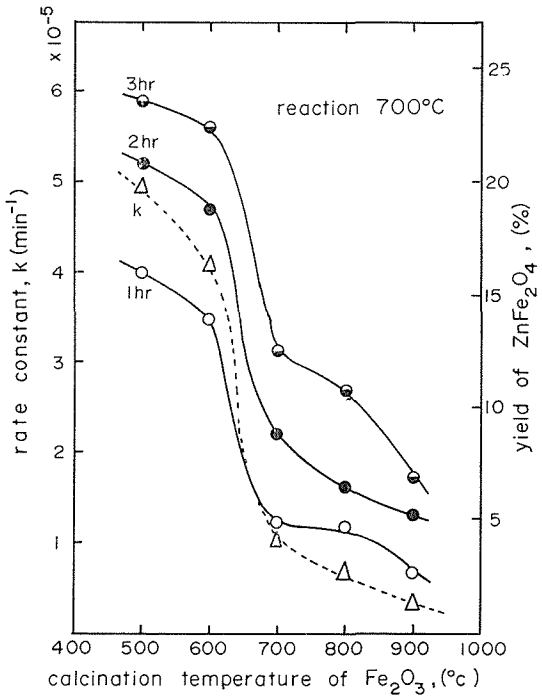

Fig. 7 Relation between calcination temperature, yield of zinc ferrite and the rate constant.

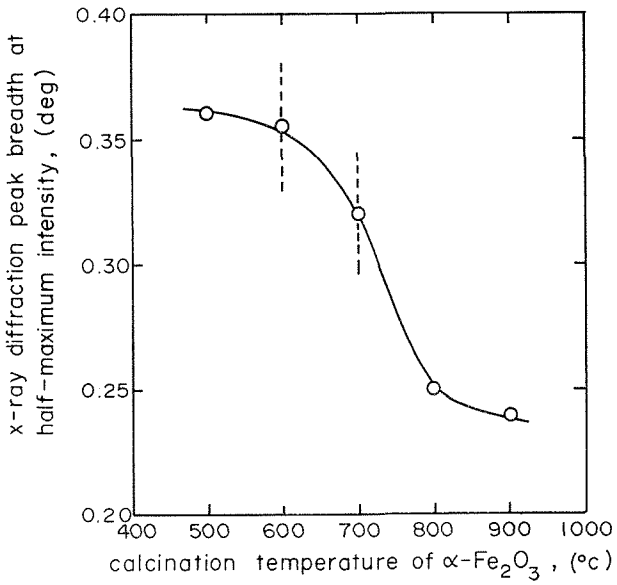

Fig. 8 Relation between calcination temperature and half breadth of x-ray diffraction peak of (104) of ferric oxide.

れる事実を見出している。従って ZnO-Fe_2O_3 系においては Jander の速度式を適応してもよいと考えられる。

前述のように Fig. 5, Fig. 6 に示した実験結果は，焼成温度が高いほど $ZnFe_2O_4$ の生成率，生成速度 (k) が小さくなる傾向を示しているが，焼成温度が 600°C と 700°C の間においては，これ以外の温度域におけるよりも，生成率と k の値は著しく急激な減少を示している (Fig. 7)。生成率に関しては同様な変化が Hopkins[12]により報告されている。固体が関与する反応に対する固体の反応に影響する因子としては，一般に固体の格子欠陥，格子不整，表面エネルギーなどが考えられている[13]。本実験で用いた α'Fe_2O_3 は Fig. 1 に示したように比較的非晶質に近いマグネタイトを空気中で焼成して得たものである。従ってこのマグネタイトは相当構造的欠陥を有するものと思われるが，焼成温度を高くすると格子歪あるいは欠陥の少ない酸化鉄になると考えられる。焼成温度の上昇とともに反応率と速度が減少する事実は，上記のように構造的な欠陥が減少するとして理解される。固体の欠陥濃度や歪，表面エネルギーなどの定量的な測定は困難であるが，ここでは粉末法 X 線回折図より測定できる回折ピークの半値幅は結晶子の大きさ，結晶にかかっている応力の大小，結晶化度などにより変化[14,15]するので，結晶の不完全性を示す一つの尺度と考えることができる。Fig. 8 は各温度で焼成 (3 時間) して作った酸化鉄の (104) 面 (2θ =38.6°) からの回折線の半値幅 (deg) を測定した結果である。半値幅は α-Fe_2O_3 の調製温度に対し逆 S 字型に変化している。従って酸化鉄の反応性に関与するような構造の完全性は焼成温度の上昇とともに減少していると考えてよいと思われる。しかし，この結果からは，Fig. 7 に示したような 600°C と 700°C の間での急激な反応性の減少に対応するような変化は認められない。この反応性の急激な減少に関する原因は現在のところ明確に説明できないが，以下に示すように，上記の温度範囲で α-Fe_2O_3 の種々の物性が変化することに関連があると思われる。

Fig. 2 の DSC 曲線は前述のようにマグネタイトの γ-Fe_2O_3 への酸化 (230°C 付近) と α-Fe_2O_3 への転移 (560°C 付近) によるピークを示すが，さらに 696°C を頂点とする第三の小さな発熱ピークが認められる。Feitknecht[16]らによれば，このピークは反強磁性の α-Fe_2O_3 が常磁性に変化する Curie 点に相当する (文献値[17]は 675°C)。またイオン結晶におけるイオンの表面移動が開始する温度として定義される Tanmann 温度[18]は 650°C である。御手洗[8]らによれば欠陥を多く含む格子定数の小さい α-Fe_2O_3 を加熱して熱膨張を測定すると 550°C から 700°C の間で膨張率が増加し，700°C 以上ではほぼ完全が結晶と思われる α-Fe_2O_3 の格子定数値に一致することを見出されている。(本実験で測定した X 線回折図からは，このような微少な格子定数の変化は認められなかった) 以上のように 600°C から 700°C の温度範囲は α-Fe_2O_3 の磁気的性質の変化，Fe^{3+} または O^{2-} の移動，格子定数の変化などが生ずる温度に相当しているので，これらと α-Fe_2O_3 の反応性に相関性があるものと推定されるが，さらに詳細な検討が必要である。

(日本化学会北海道支部 1972 年夏季研究発表会講演)

文　　献

1) 武井　武：フェライトの理論と応用，(昭和35)，p. 79，丸善。
2) Kotanigawa, T., Yamamoto ,M., Shimokawa, K. and Yoshida, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, (1971) p. 1961.
3) 田崎潤三：名工試報告，**7**，(1958) p. 833.
4) 佐藤寿彦，杉原　真，斎藤　実：工化.，**65**，(1972) p. 1748.
5) 古市隆三郎，石井忠雄，佐藤文昭，増川育弘：工化.，**74**，(1971) p. 1601.
6) 新居和嘉，久松　敬：日本鉱業会誌，**78**，(1962) p. 108.
7) Dunkan, J. F. and Stewart, D. J.: Trans. Faraday Soc., **63**, (1967) p. 1031.

8) 御手洗征明，白崎信一，真鍋和夫，久保輝一郎：工化., **72**. (1969) p. 1067.
9) Jander, w.: Z. anorg. allgem. Chem., **163**, (1927) p. 1.
10) Wagner, C.: Z. phys., Chem., (B) **32**, (1936) p. 447, (B) **40**, (1938) p. 455.
11) Hauffe, K. and Pschera,K.: Z. anorg. Chem., **262**, (1950) p. 147.
12) Hopkins, D. W.: J. Electrochem. Soc., **96**, (1949) p. 195.
13) Ston. F. S.: Reactivity of Solids, Proc. 4-th lnternat. Symposium, ed. by J. H. DeBoer, (1961) p. 7, Elsevier.
14) 山川宏二：化学，**26**, (1971) p. 1244.
15) 久保輝一郎：化学と工業，**16**, (1963) p. 901.
16) Egger, K. and Feitknecht, W.: Helvetica Chimica Acta, 46, (1962) p. 2042.
17) 岩田正子：応用物理，**34**, (1965) p. 812.
18) Welch, A. J. E.: Chemistry of the Solid State, ed. by W. E. Garner. (1955) p. 297, Batterwosths.