

Mn, Co および Al 含有 α -FeOOH 微粒子の脱水反応

岩崎和春¹・大崎祐太²

要旨：

ゲーサイト微粒子がヘマタイト微粒子に変態する際の脱水反応に及ぼす含有 Mn^{3+} , Co^{3+} および Al^{3+} イオンの影響について示差走査熱量分析で調べた。またゲーサイト微粒子の構造と形態に及ぼす含有 Mn^{3+} イオンの影響について調べた。Mn 含有 α -FeOOH 微粒子において、Mn/Fe モル比=0~0.28 の Mn 含有量で Mn^{3+} イオンはすべて α -FeOOH 結晶内に組み込まれる。 α -FeOOH 微粒子の Mn, Co および Al 含有量と吸熱反応のピーク温度の関係を明らかにした。ピーク温度はカチオン含有量の増加とともに増大する。小沢の方法による昇温速度と吸熱反応のピーク温度の關係に良好な直線性が得られた。 α -FeOOH 微粒子の脱水反応の活性化エネルギーのカチオン含有量依存性を明らかにした。

キーワード：Mn, Co および Al 含有 α -FeOOH 微粒子, 脱水反応, DSC, 小沢の方法, 活性化エネルギー

1. 緒言

針状ゲーサイト (α -FeOOH) 微粒子は、顔料や磁気記録媒体用磁性粒子の出発材料として利用される重要な工業材料である。加熱脱水によるゲーサイトからヘマタイト (α -Fe₂O₃) への変態過程は製品特性に大きな影響を与える重要な工程である。しかし針状ゲーサイト微粒子の脱水反応に及ぼすゲーサイト中の含有カチオンの影響に関する報告は少ない。加熱脱水によるゲーサイトからヘマタイトへの変態に関するメスバウアー測定、磁化測定、熱分析、FTIR、X線回折および TEM 微細構造などの研究¹⁻¹⁰⁾が報告されているが、脱水反応に及ぼすカチオンの影響について十分に明らかにされていない。例えば、Wolska ら⁴⁾は α -Al_xFe_{1-x}OOH から α -(Fe,Al)₂O₃ を経由して (Fe,Al)₃O₄ および γ -(Fe,Al)₂O₃ を合成し、それらの格子定数と磁化の Al(OH)₄⁻ 含有量依存性を調べ、スピネル γ -(Fe,Al)₂O₃ 中のカチオンと空孔の規則化は α -Al_xFe_{1-x}OOH の合成条件に依存すると報告している。E.E.Sileo ら¹⁰⁾は Cr 置換ゲーサイトにおいて、示差熱、粒子形状および格子定数の Cr 含有量依存性を調べ、Cr 含有量の増加とともにゲーサイトからヘマタイトへの変態に抗するカチオン欠損の化合物が形成されると報告している。また Özdemir ら⁹⁾はメスバウアー測定と SQUID の磁化測定によりゲーサイトからヘマタイトへの変態過程でスピネル相の中間体(微量のマグネタイト)が形成されると報告している。さらに、L.Diamandescu ら⁵⁾はメスバウアー測定によってゲーサイトからヘマタイトへの変態過程の反応速度と反応機構を調べ、Avrami-Erofeev 機構に基づいてこの固相反応を解釈している。このようにゲーサイトからヘマタイトへの変態において、ゲーサイトの置換カチオンがどのように反

応過程に影響を与えるか、十分に解明されていないため不明な点が多い。

著者らはこれまで針状ゲーサイト微粒子の合成におけるアニオンとカチオンが粒子形態に及ぼす影響およびゲーサイト微粒子から金属微粒子への水素還元反応について報告してきた¹¹⁻²²⁾。続けて本研究では、 α -FeOOH および α -Fe₂O₃ 中の Fe³⁺ イオンのイオン半径と比較的近いイオン半径を有するイオン種を選び、各種イオンの添加が微粒子の形態と結晶構造に及ぼす影響を調べた。イオン半径はそれぞれ Fe³⁺=0.064nm, Mn³⁺=0.065nm, Co³⁺=0.053nm, Al³⁺=0.053nm である²³⁾。Co³⁺ イオンの添加に関しては既に前報^{16, 18, 19, 21)}において明らかにしている。

本研究では、ゲーサイト微粒子の形態と構造に及ぼす含有 Mn^{3+} イオンの影響について調べ、さらにゲーサイト微粒子がヘマタイト微粒子に変態する際の脱水反応に及ぼす含有 Mn^{3+} イオンの影響について熱分析によって調べた結果を報告する。また比較のため Co^{3+} および Al^{3+} イオンの脱水反応に及ぼす影響についても合わせて報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料の作製

FeCl₃・6H₂O の特級試薬を溶解して、0.750kmol/m³ の塩化第二鉄溶液を用意した。同時に NaOH 特級試薬を溶解して、3.75kmol/m³ の水酸化ナトリウム (A 液) と 0.750kmol/m³ 水酸化ナトリウム (B 液) を用意した。また MnCl₂・4H₂O, CoCl₂・6H₂O および AlCl₃・6H₂O の特級試薬を溶解して塩化マンガン溶液、塩化コバルト溶液および塩化アルミニウム溶液を用意した。次に塩化第二鉄溶液に塩化マンガン溶液、塩化コバルト溶液または塩化アルミニウム溶液をそれぞれ所定量滴下し混合した。続けて水酸化ナトリウム (A 液), (B 液) を所定量滴下し混合して懸濁液を作製した。この懸濁液を攪拌機で 30 分

1 舞鶴工業高等専門学校 機械工学科 教授

2 専攻科学生, (現) 株式会社 カネカ

高速攪拌し中和反応させた。懸濁液の Fe^{3+} 濃度を $0.034 \sim 0.042 \text{ kmol/m}^3$ の範囲で、pH を 12.0 一定に調整した。その後、熟成温度 80°C 一定、熟成時間 $18 \sim 493 \text{ h}$ で保温器内にて懸濁液を熟成させスラリーを得た。このスラリーを、ろ液が pH9.0 以下になるまで蒸留水で十分希釈・洗浄した。ろ別したケーキを 80°C で $24 \sim 48$ 時間乾燥させ乳鉢で粉砕し粉末試料に供した¹¹⁻²²⁾。

2. 2 試料の測定

透過型電子顕微鏡(TEM)による形態観察, 制限視野電子線回折法(SAED)による構造解析, 示差走査熱量分析(DSC), 粉末X線回折法(XRD)による構造解析および蛍光X線組成分析を行い, 生成粒子の諸特性を測定した。TEM 観察および SAED には加速電圧 200 kV の日本電子製透過型電子顕微鏡 JEOL-200CX を使用し, スラリー状試料の粒子形態を観察し, 制限視野電子線回折によって試料の結晶構造を同定した。また電子顕微鏡写真から粒子の粒子数 100 個について, 長軸, 短軸, 軸比を計測し統計処理をして粒径分布を計測した。示差走査熱量分析には島津製作所製 DSC-60 を用いて 12 mg の粉末試料を測定した。昇温速度 $2, 3, 4, 6, 8, 10^\circ\text{C}/\text{min}$, 測定温度を室温 $\sim 450^\circ\text{C}$, 雰囲気を大気中とした条件で測定した。XRD には理学電機製 RAD-3A を使用し, X線管球には $\text{CoK}_{\alpha 1}$ を用い, 加速電圧 40 kV , 電流 40 mA の条件で測定した。蛍光X線組成分析にはガラスビード定量分析を行い, 理学電機製 3370 を使用し, Rh 管球によって電圧 50 kV , 電流 50 mA の条件で測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 Mn 含有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微粒子の形態と結晶構造

$\alpha\text{-FeOOH}$ の結晶構造は正八面体構造をしている。この正八面体の中心には Fe^{3+} イオンが配置されており, Mn^{3+} , Co^{3+} および Al^{3+} イオンを添加するとそれぞれ一部の Fe^{3+} イオンを Mn^{3+} , Co^{3+} および Al^{3+} イオンで置換する。加熱することにより $\alpha\text{-FeOOH}$ から H_2O が脱離し $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変態する。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造は正六面体をとる。この正六面体の中心には Fe^{3+} イオンもしくは置換された Mn^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} イオンが配置されている。

本研究の作製法によって得た Mn 含有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微粒子の TEM 像および電子線回折図形を Fig.1 に示した。図の粒子は FeCl_3 濃度 0.0383 kmol/m^3 , 母液 pH12.0, 熟成温度 80°C の条件で作製された。Mn 含有量は Mn/Fe モル比 = 0.275 であった。回折図形は明らかに斜方晶の $\alpha\text{-FeOOH}$ 結晶を示している。TEM 観察によれば Mn 含有 $\alpha\text{-FeOOH}$ において, Mn/Fe モル比 = 0~0.28 の Mn 含有量で Mn^{3+} イオンはすべて $\alpha\text{-FeOOH}$ 結晶内に組み込まれることが分かった。しかも Mn 添加の粒子は針状形を維持することが分かる。この Mn 添加の場合も前報の Co 添加^{16, 18, 19, 21)} と同様な結果が得られた。

Fig.2 および Fig.3 にそれぞれ長軸長および軸比の累積分布を示した。Mn 含有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 針状微粒子の場合, Mn

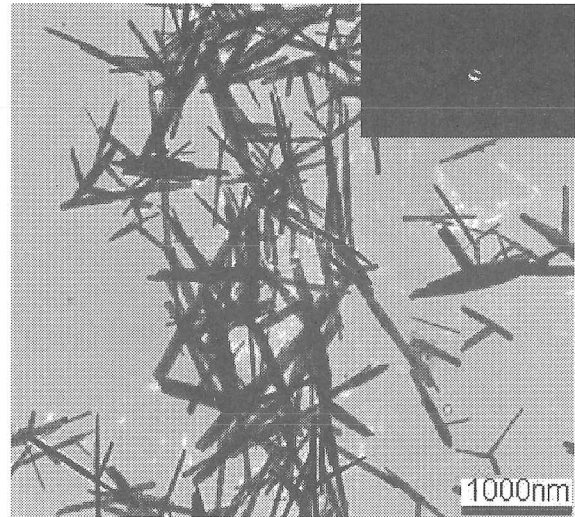


Fig.1 TEM image and selected-area electron diffraction pattern of $\alpha\text{-FeOOH}$ particles containing Mn. Mn content; Mn/Fe mole ratio is 0.275. FeCl_3 concentration, pH and aging temperature of mother liquid are 0.0383 kmol/m^3 , 12.0 and 80°C , respectively.

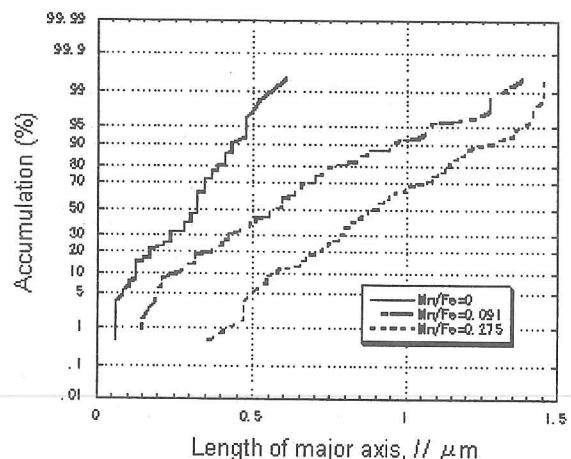


Fig.2 Relationship between lengths of major axis and Mn contents of acicular $\alpha\text{-FeOOH}$ particles containing Mn.

含有量の増加とともに長軸長と軸比は増加する。長軸のメジアン径は $0.35 \mu\text{m}$ から $0.90 \mu\text{m}$ まで増加し, 軸比(長軸/短軸)は 6 から 22 まで増加した。Co 含有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微粒子および Al 含有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微粒子もまた Mn 含有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微粒子と同様にカチオン添加量とともに長軸長と軸比は増加する。このカチオン添加による長軸長と軸比の増加の原因については前報²¹⁾において報告した。

Fig.4 に Mn 含有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 針状微粒子の X 線回折図形に及ぼす Mn 含有量の影響を示した。Mn 含有量が Mn/Fe モル比 = 0.038 と 0.205 の場合, 微粒子は $\alpha\text{-FeOOH}$ のみを示すが, Mn/Fe モル比 = 0.442 のように Mn 含有量が多い場合には, $\alpha\text{-FeOOH}$ の他に微量の

$Mn_{5-x}(Mn,Fe)_{1+x}O_8(OH)_6$ が副生することが分かる。これは α -FeOOH の Mn 固溶限より過剰の Mn が他の Mn 化合物を生成したことによると考えられる。

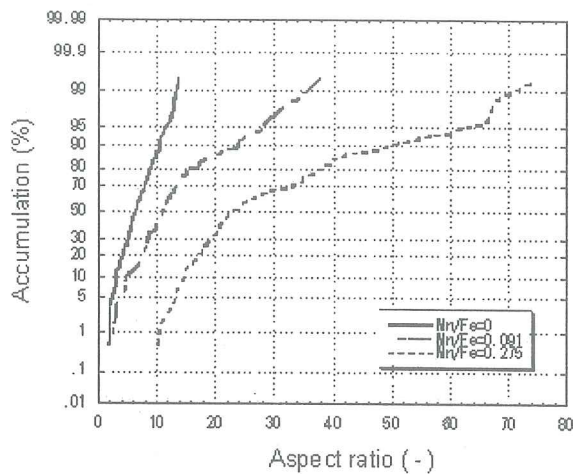


Fig.3 Relationship between aspect ratios and Mn contents of acicular α -FeOOH particles containing Mn.

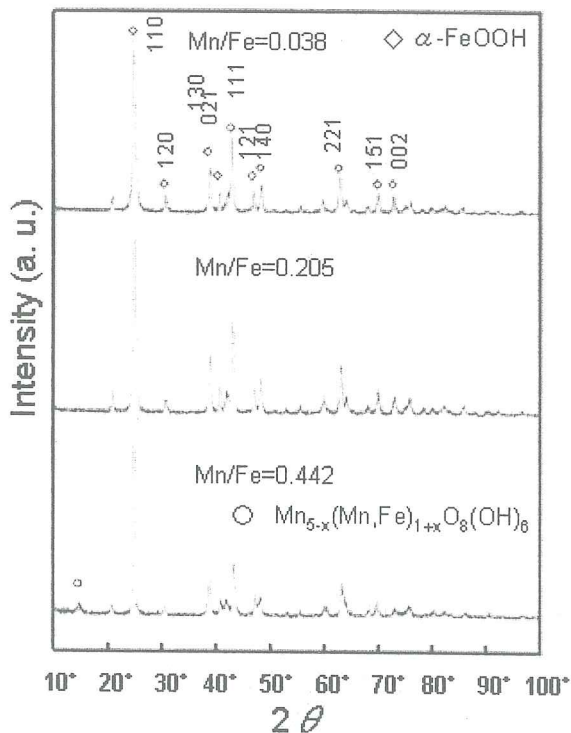


Fig.4 Relationship between X-ray diffraction patterns and Mn contents of formed particles.

Fig.5 に Mn 含有 α -FeOOH 針状微粒子の格子面間隔の Mn 含有量依存性を示した。(110), (111)および(221)面の格子面間隔は Mn 含有量の増加とともに減少し, 面間隔は収縮することが分かる。他方, (140), (130)面の面間隔は Mn 含有量の増加とともに増大し, 面間隔は膨張する。

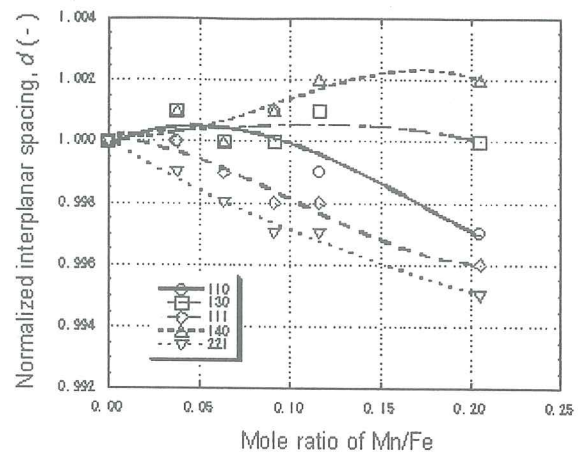


Fig.5 Dependence of normalized interplanar spacing, d on Mn contents in α -FeOOH particles containing Mn.

Mn³⁺を添加するとヤーンテラー効果によって α -FeOOH 単位格子の a 軸が膨張し, b 軸と c 軸が収縮すると Schwertmann ら²³⁾は述べている。本研究における(140), (130)面の膨張もこれに合致するものと考えられる。a 軸, b 軸および c 軸のいずれもが収縮すると報告されている Co 含有 α -FeOOH²¹⁾, Al 含有 α -FeOOH⁴⁾および Cr 含有 α -FeOOH¹⁰⁾の場合と比較して Mn 含有 α -FeOOH の場合は明らかに異なる。

3. 2 Mn, Co および Al 含有 α -FeOOH 微粒子の脱水反応の示差走査熱量

本研究で作製した Mn 含有 α -FeOOH, Co 含有 α -FeOOH および Al 含有 α -FeOOH 微粒子を使用して, それらの微粒子の脱水反応過程を示差走査熱量分析で調べた。

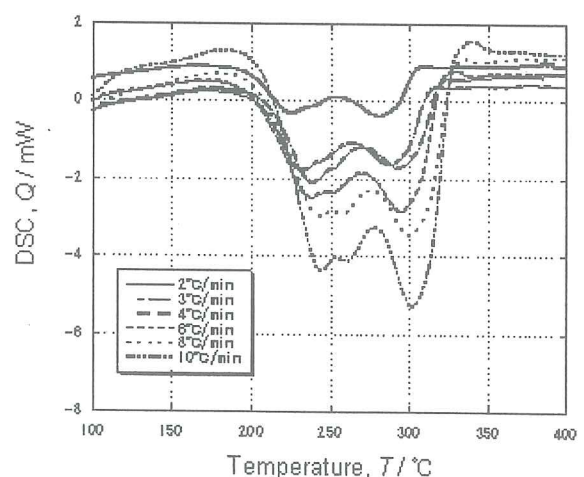


Fig.6 Dependence of the differential scanning calorimetry, Q on the rate of heating in α -FeOOH particles containing Mn. Mn content; Mn/Fe mole ratio is 0.063.

Mn, Co および Al 含有量が M/Fe モル比(M: 含有カチオン)=0.04~0.063 の α -FeOOH の DSC 曲線の昇温速度

依存性をそれぞれ Fig.6, Fig.7 および Fig.8 に示した。昇温速度は 2~10°C/min とした。DSC 曲線には脱水吸熱反応が見られる。吸熱ピークには 2 段もしくは 3 段のピークが観測された。Mn, Co および Al 含有 a-FeOOH 微粒子のいずれの場合も、吸熱ピークの最大深さを示す温度(ピーク温度)は加熱昇温速度が大きくなるとともに高温側にシフトすることが分かる。

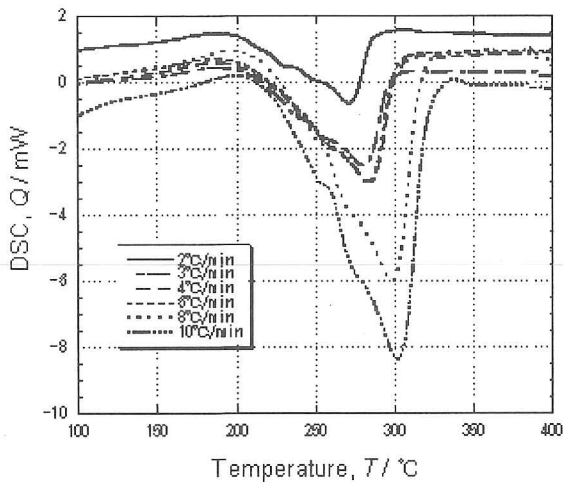


Fig.7 Dependence of the differential scanning calorimetry, Q on the rate of heating in a-FeOOH particles containing Co. Co content; Co/Fe mole ratio is 0.043.

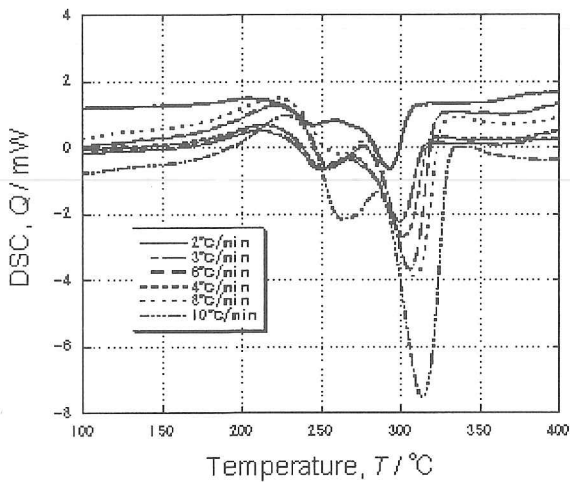


Fig.8 Dependence of the differential scanning calorimetry, Q on the rate of heating in a-FeOOH particles containing Al. Al content; Al/Fe mole ratio is 0.04.

次に Fig.9, Fig.10 および Fig.11 に Mn, Co および Al 含有 a-FeOOH 微粒子の Mn, Co および Al 含有量とピーク温度の関係を示した。Mn 含有 a-FeOOH 微粒子の場合、いずれの昇温速度においてもピーク温度は Mn 含有量の増加とともに増大する。Co 含有 a-FeOOH 微粒子では、い

ずれの昇温速度においてもピーク温度は Co/Fe モル比 = 0.05 以上で増大し、0.08 でほぼ飽和する。Al 含有 a-FeOOH 微粒子の場合、Al/Fe モル比 = 0.02 までピーク温度は増大し、0.02~0.08 の範囲で飽和し、更に 0.08 以上では再び増加する傾向を示した。Cr 含有 a-FeOOH の場合も、Cr/Fe モル比 = 0~0.142 の範囲で Cr 含有量の増加とともにピーク温度が増大することを E.E.Sileo ら¹⁰⁾も報告している。

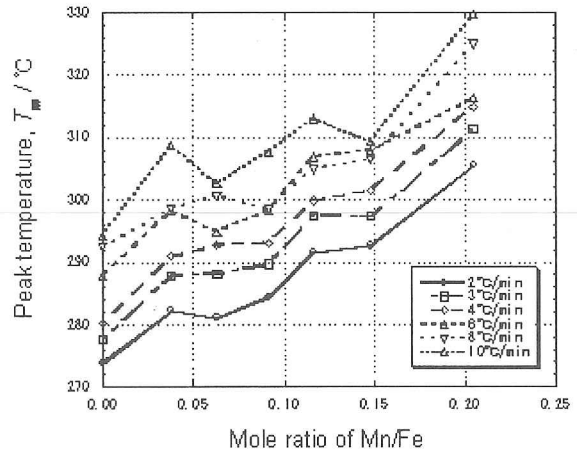


Fig.9 Relationship between peak temperatures of endothermic reaction and Mn contents in a-FeOOH particles containing Mn.

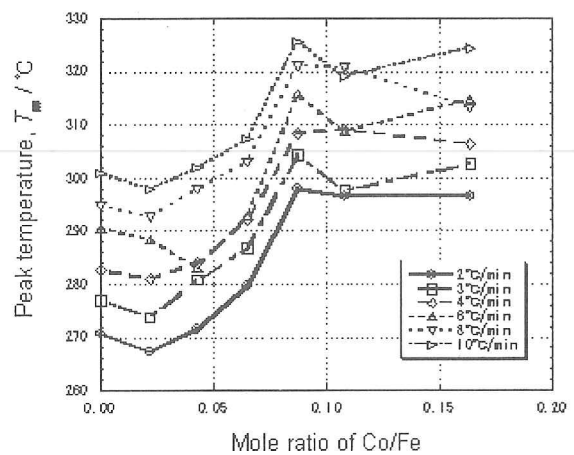


Fig.10 Relationship between peak temperatures of endothermic reaction and Co contents in a-FeOOH particles containing Co.

小沢の方法^{24,25)}によれば、昇温速度 a とピーク温度 T_m に式(1)のような関係が成り立つ。

$$\log a = -0.4567(\Delta E / RT_m) - 2.315 + \log(\Delta E / R) \quad (1)$$

ここで、 A は頻度因子、 R はガス定数、 ΔE は活性化エネルギー

ギーである。

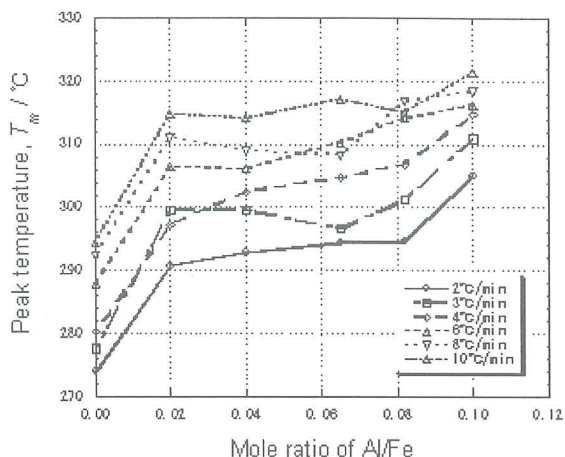


Fig.11 Relationship between peak temperatures of endothermic reaction and Al contents in α -FeOOH particles containing Al.

Fig.9, Fig.10およびFig.11から昇温速度 a とピーク温度の逆数 $1/T_m$ を求め, Fig.12, Fig.13 および Fig.14 にそれぞれ Mn, Co および Al 含有 α -FeOOH 微粒子の場合について昇温速度 a の温度依存性を示した. 縦軸に $\log(a/K \cdot \text{min}^{-1})$ をとり, 横軸に T^{-1} をとった. いずれの場合も良好な直線性が得られた. その直線の勾配から脱水反応の活性化エネルギーを算出した.

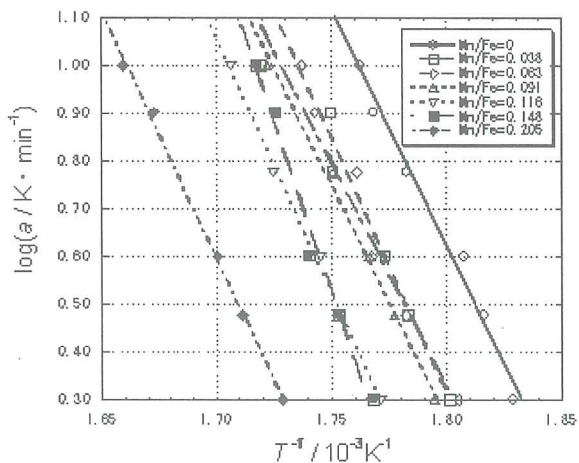


Fig.12 Temperature dependences of the rate of heating, a in α -FeOOH particles containing Mn.

本研究の結果に小沢の式を適用することが妥当かどうかの検証するため,式(2)から導出される(3)式を用いて頻度因子 A を求めた. 次にアレニウスの式(4)より反応速度定数 k を求めた. 反応速度定数 k を用い反応が50%進行する時間 $t_{1/2}$ を式(5)より計算した.

$$\ln(a/T_m^2) = \ln(AR/\Delta E) - \Delta E/RT_m \quad (2)$$

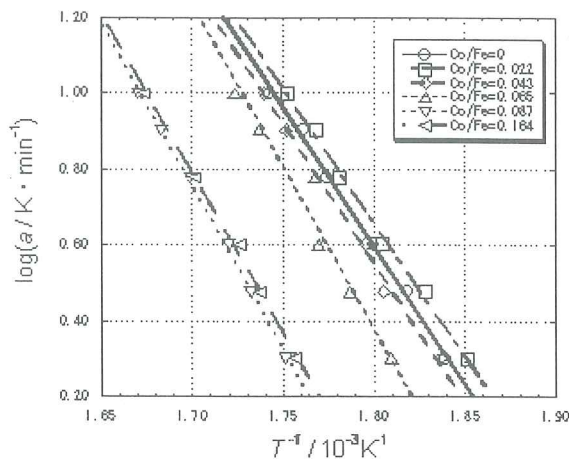


Fig.13 Temperature dependences of the rate of heating, a in α -FeOOH particles containing Co.

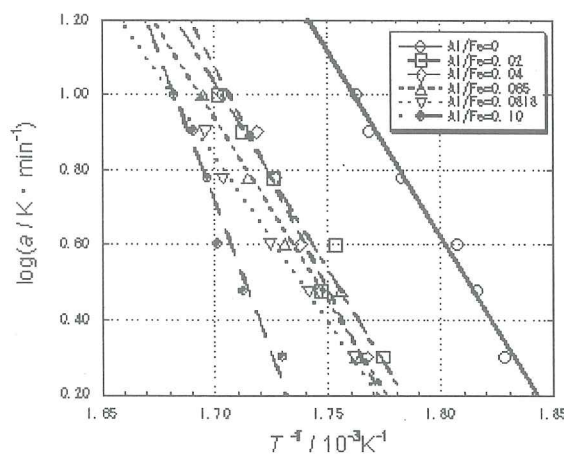


Fig.14 Temperature dependences of the rate of heating, a in α -FeOOH particles containing Al.

$$A = a\Delta E/RT_m^2 \exp(\Delta E/RT_m) \quad (3)$$

$$K = A \exp(-\Delta E/RT_m) \quad (4)$$

$$t_{1/2} = (1/k) \ln 2 = 0.69315/k \quad (5)$$

Fig.15 に Mn/Fe モル比=0.038 の Mn 含有 α -FeOOH の熱処理粒子と未処理粒子の DSC 曲線を示した. 昇温速度 10°C/min の条件下における DSC 曲線である. ここで熱処理粒子とは, 任意の熱処理温度における小沢の式から算出した 50%進行する反応時間 $t_{1/2}$ の条件下で熱処理を施した粒子を指す. また未処理粒子とは熱処理を行っていない粒子を指す. 図の DSC 曲線から熱処理粒子と未処理粒子の脱水反応の吸熱量をそれぞれ測定し, それらの割合の値から小沢の式の適用の妥当性が判断できる.

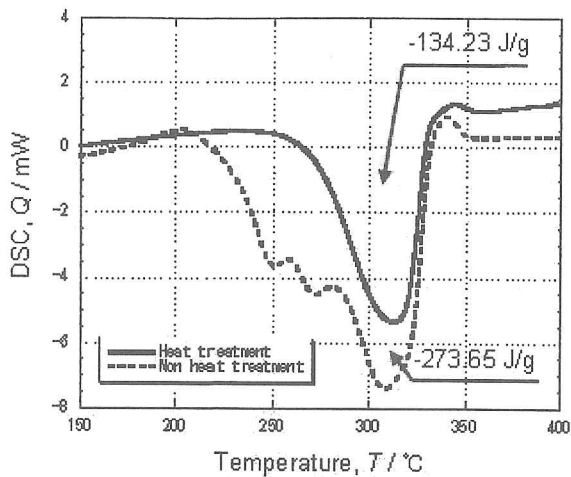


Fig.15 Differential scanning calorimetry, Q curves of the heat treated particles and non-heat treated particles in α -FeOOH particles containing Mn. Mn content; Mn/Fe mole ratio is 0.038.

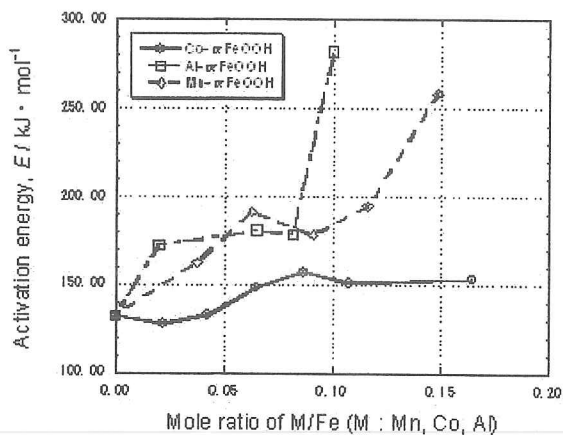


Fig.16 Dependences of activation energies, E of dehydration reaction on Mn, Co and Al contents in α -FeOOH particles containing Mn, Co and Al.

M/Fe モル比=2~16.4 の組成範囲の全ての Mn, Co および Al 含有 α -FeOOH の熱処理粒子と未処理粒子の吸熱量およびその熱量比を測定した結果, 熱量比(熱処理粒子/未処理粒子)の実測値は 0.44~0.59 の値を示した。計算値は 0.5 であることから, 測定誤差を考慮すると, この値はほぼ計算値と一致すると判断できる。以上のことから, 本研究における小沢の式の適用は妥当性を有すると考えられる。

Fig.16 に Mn, Co および Al 含有 α -FeOOH 微粒子の脱水反応の活性化エネルギーの Mn, Co および Al 含有量依存性を示した。Mn/Fe, Co/Fe および Al/Fe 含有量をモル比=0~0.0164 の範囲で示した。図から分かるように, Co 含有

α -FeOOH 微粒子の場合, 活性化エネルギーは 130~160kJ/mol であるのに対して Mn および Al 含有 α -FeOOH 微粒子の場合, 160~280kJ/mol と高い。また Co 含有 α -FeOOH 微粒子の場合, モル比=0.06 以上で活性化エネルギーは増加するが, その増加量は小さい。他方, Mn および Al 含有 α -FeOOH 微粒子の場合, およそモル比=0.08 以上で活性化エネルギーは著しく増加し, その増加量も大きい。これは Mn および Al 含有 α -FeOOH 微粒子では, 粒子内部に緻密な構造の Mn および Al を含む化合物相が形成され, この相が脱水過程における H_2O 分子の拡散を妨げるように作用するために活性化エネルギーが大きく増加するものと考えられる。一方, Co 含有 α -FeOOH 微粒子において Co を含む化合物相が H_2O 分子の拡散に対する抵抗が小さいため活性化エネルギーの増加量が小さいと考えられる。L.Diamandescu ら⁹⁾はメスbauer測定から Avrami-Erofeev 反応機構に基づいてゲーサイトからヘマタイトへの変態過程の反応速度を求め, Polanyi-Wigner 式から反応の活性化エネルギーを算出した。その活性化エネルギー E は 125kJ/mol であった。この値は, 本研究の小沢の方法で求めた活性化エネルギー ΔE の 130kJ/mol とほぼ一致している。

α -FeOOH 微粒子において加熱によって(6)式の脱水反応が行われる。



α -FeOOH 表面から H_2O 分子が拡散して離脱すると, その残存生成物相は α - Fe_2O_3 に相変態する。さらに粒子内部からの H_2O 分子は, この α - Fe_2O_3 相を拡散して離脱する必要がある。 H_2O 分子の離脱の進行とともに未反応核の α -FeOOH は減少し, 生成物相 α - Fe_2O_3 は粒子内部に向かって増大する。Mn, Co および Al 含有 α -FeOOH 微粒子の脱水反応の場合, H_2O 分子の離脱の進行の際, Mn, Co および Al 含有 α - Fe_2O_3 生成物相が形成される。この生成物相が H_2O 分子の拡散を妨げるように作用するものと推察できる。E.E.Sileo ら¹⁰⁾は Cr 置換ゲーサイトにおいて, Cr 含有量の増加とともにゲーサイトからヘマタイトへの変態に抵抗する安定なカチオン欠損化合物が形成されると報告している。また Özdemir ら⁹⁾はゲーサイトからヘマタイトへの変態過程でスピネル相の中間体(微量のマグネタイト)が形成されると報告している。いずれの報告も本研究の推論を支持するものと考えられる。

4. まとめ

ゲーサイト微粒子がヘマタイト微粒子に変態する際の脱水反応に及ぼす含有 Mn^{3+} , Co^{3+} および Al^{3+} イオンの影響について示差走査熱量分析で調べた。またゲーサイト微粒子の構造と形態に及ぼす含有 Mn^{3+} イオンの影響について調べた。

(1) Mn 含有 α -FeOOH 微粒子において, Mn/Fe モル比

= 0~0.28 の Mn 含有量で Mn^{3+} イオンはすべて α -FeOOH 結晶内に組み込まれる。しかも Mn 添加後の粒子は針状形を維持する。また Mn 含有 α -FeOOH 針状微粒子の格子面間隔の Mn 含有量依存性を明らかにした。

- (2) Mn, Co および Al 含有 α -FeOOH 微粒子の加熱脱水反応の示差走査熱量の昇温速度依存性を明らかにした。DSC 曲線には吸熱反応が見られ、吸熱ピークには2段もしくは3段のピークが観測された。吸熱ピークの最大深さを示す温度(ピーク温度)は加熱昇温速度が大きくなるとともに高温側にシフトする。
- (3) Mn, Co および Al 含有 α -FeOOH 微粒子の Mn, Co および Al 含有量と吸熱反応のピーク温度の関係を明らかにした。ピーク温度はカチオン含有量の増加とともに増大する。
- (4) 小沢の方法による昇温速度と吸熱反応のピーク温度の関係に、Mn, Co および Al 含有 α -FeOOH 微粒子のいずれの場合も良好な直線性が得られた。
- (5) 本研究に小沢の式を適用することは妥当性を有すると考えられる。
- (6) Mn, Co および Al 含有 α -FeOOH 微粒子の脱水反応の活性化エネルギーの Mn, Co および Al 含有量依存性を明らかにした。Mn および Al 含有 α -FeOOH 微粒子では、粒子内部に緻密な構造の Mn および Al を含む化合物相が形成され、この相が脱水過程における H_2O 分子の拡散を妨げるように作用するために活性化エネルギーが大きく増加する。Co 含有 α -FeOOH 微粒子において Co を含む化合物相が H_2O 分子の拡散に対する抵抗が小さいため活性化エネルギーの増加量が小さいと考えられる。

謝辞 :

TEM 観察, SAED, XRD および蛍光 X 線組成分析に、それぞれご協力頂いたソニー株式会社仙台テクノロジーセンターおよび京都府中小企業総合センターに深謝致します。なお、本研究は舞鶴高専機械工学科平成 18 年度研究奨励金の支援を一部受けて行われた。

参考文献 :

- 1) G.N.Kryukova, S.V.Tsybulya, L.P.Solovyeva, V.A.Sadykov, G.S.Litvak and M.P.Andrianova: "Effect of heat treatment on microstructure evolution of haematite derived from synthetic goethite", *Materials Science and Engineering*, **A149**(1991)121-127.
- 2) A.K.De : "An X-ray Study of the Thermal Transformation of Goethite into Hematite", *Transactions of the Indian Ceramic Society*, **50**(1991)98-100.
- 3) G.M.DA COSTA and M.F.DE JESUS FILHO : "X-ray differential line broadening on tabular haematites", *Journal of Materials Science*, **27**(1992) 6116-6122.
- 4) E.Wolska, W.Szajda and P.Piszora: "Effect of the anionic sublattice hydroxylation on the goethite→maghemite transformation in the $Al_xFe_{1-x}OOH$ system", *Materials Letters*, **21**(1994)191-195.
- 5) L.Diamandescu, D.Mihaila-Tarabasanu and S.Calogero : "Mössbauer study of the solid phase transformation α -FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 ", *Materials Chemistry and Physics*, **48**(1997)170-173.
- 6) Özden Özdemir and David J.Dunlop: "Intermediate magnetite formation during dehydration of goethite", *Earth and Planetary Science Letters*, **177**(2000)59-67.
- 7) H.D.Ruan, R.L.Frost and J.T.Klopprogge: "The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite", *Spectrochimica Acta Part A*, **57**(2001)2575-2586.
- 8) H.D.Ruan, R.L.Frost, J.T.Klopprogge and L.Duong: "Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite", *Spectrochimica Acta Part A*, **58**(2002)967-981.
- 9) L.A.Perez-Maqueda, J.M.Criado, C.Real, V.Balek and J.Subrt: "Study of thermal evolution of porous hematite by emanation thermal analysis", *Journal of European Ceramic Society*, **22**(2002)2277-2281.
- 10) E.E.Sileo, A.Y.Ramos, G.E.Magaz and M.A.Blesa: "Long-range vs. short-range ordering in synthetic Cr-substituted goethites", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(2004)3053-3063.
- 11) Kazuharu Iwasaki, Takuya Itoh and Tsutomu Yamamura : "Effect of pH of Colloidal Mother Liquid on Formation of Acicular α -FeOOH Particles Made from Amorphous Ferric Oxyhydroxide", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **46**(1999)235-240.
- 12) Kazuharu Iwasaki, Takuya Itoh and Tsutomu Yamamura : "Effect of $FeCl_3$ Concentration of Colloidal Mother Liquid on Formation of Acicular α -FeOOH Particles", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **46**(1999)241-246.
- 13) Kazuharu Iwasaki and Tsutomu Yamamura : "Effect of Carbonate Ion in Colloidal Mother Liquid on Formation of Acicular α -FeOOH Particles", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **46**(1999)247-251.
- 14) Kazuharu Iwasaki and Tsutomu Yamamura : "Effect of pH of Colloidal Mother Liquid Containing Carbonate Ion on Formation of Acicular α -FeOOH Particles", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **46**(1999)252-256.
- 15) Kazuharu Iwasaki, Takuya Itoh and Tsutomu

- Yamamura : “Formation of Fe₃O₄ Particles Made from Heterogeneous Junction Particles of α -Fe₂O₃ and α -FeOOH Particles”, Ferrites : Proceedings of the 8th International Conference on Ferrites (ICF8), M. Abe and Y. Yamazaki ed., Kyoto and Tokyo, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy (2000)746-748.
- 16) Kazuharu Iwasaki and Tsutomu Yamamura : “Formation of α -FeOOH Particles Containing Co and Properties of Magnetic Metal Fine Particles Made from Their Particles”, Ferrites : Proceedings of the 8th International Conference on Ferrites (ICF8), M. Abe and Y. Yamazaki ed., Kyoto and Tokyo, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy (2000)772-774.
- 17) Kazuharu Iwasaki, Takuya Itoh and Tsutomu Yamamura : “Formation of Asterisk Type Heterogeneous Junction Particles of α -Fe₂O₃ and α -FeOOH Particles”, Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, K. Kosuge and H. Nagai ed., Kyoto, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy (2000)409-412.
- 18) Kazuharu Iwasaki and Tsutomu Yamamura : “Formation of α -FeOOH Whisker Like Particles Containing Co”, Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, K. Kosuge and H. Nagai ed., Kyoto, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy (2000)506-509.
- 19) Kazuharu Iwasaki and Tsutomu Yamamura : “Morphology Control Factors of The Goethite Particles Produced by Gel Aging Method”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 48(2001)107-116.
- 20) Kazuharu Iwasaki, Takuya Itoh and Tsutomu Yamamura : “Heterogeneously Junctioned Nano-Particles of Hematite and Goethite Formed in a Wet Process”, Materials Transactions, 42(2001)1629-1637.
- 21) Kazuharu Iwasaki and Tsutomu Yamamura : “Whisker-Like Goethite Nanoparticles Containing Cobalt Synthesized in a Wet Process”, Materials Transactions, 43(2002)2097-2103.
- 22) Kazuharu Iwasaki, Takuya Itoh and Tsutomu Yamamura : “Production Conditions of Acicular Magnetic Metal Nanoparticles for Magnetic Recording”, Materials Transactions, 46(2005)1368-1377.
- 23) U.Schwertmann and R.M.Cornell : Iron Oxides in the Laboratory Preparation and Characterization, WILEY-VCH (2000)8, 47.
- 24) T.Ozawa: “Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis”, Journal of Thermal Analysis, 2(1970)301-324.
- 25) T.Ozawa: “A Modified Method for Kinetic Analysis of Thermoanalytical Data”, Journal of Thermal Analysis, 9(1976)369-373.
- (2006. 11. 10 受付)

DEHYDRATION REACTION OF α -FeOOH NANOPARTICLES CONTAINING Mn, Co AND Al

Kazuharu IWASAKI and Yuta OHSAKI

ABSTRACT : Effects of doped Mn³⁺, Co³⁺ and Al³⁺ ions in goethite nanoparticles on the dehydration reaction of goethite to hematite were investigated by a differential scanning calorimetry analysis. Effect of doped Mn³⁺ ion on the structure and morphology of goethite was also investigated.

In α -FeOOH nanoparticles containing Mn, Mn³⁺ ions were all incorporated into α -FeOOH crystals at Mn/Fe mole ratio; 0 to 0.28. Relationships between peak temperatures of endothermic reaction and the Mn, Co and Al contents were clarified in α -FeOOH particles containing Mn, Co and Al. Peak temperatures increase with increasing cation contents. Good linear relationships between the rates of heating and the peak temperatures of endothermic reaction were obtained by using Ozawa's method. Dependences of activation energies of dehydration reaction on cation contents were clarified in α -FeOOH particles containing Mn, Co and Al.

Key Words : α -FeOOH particles containing Mn, Co and Al, dehydration reaction, DSC, ozawa's method, activation energy.