

Magnetite の酸化と相転移メカニズム

Oxidation and phase transition mechanisms of magnetite

杵渕伊吹¹, 興野純¹

¹ 筑波大学大学院生命環境科学研究科

〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Ibuki KINEBUCHI¹ and Atsushi KYONO¹

¹School of Life and Environmental Science, Tsukuba Univ.,

High Energy Accelerator Research Organization,

1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8572, Japan

1 はじめに

酸化鉄は地球上に普遍的に存在し、物質の酸化還元や物質循環だけでなく生命活動においても非常に重要な役割を果たしている。また、近年はナノ材料としての研究も盛んに進められている。

酸化鉄は常温常圧下では、wüstite (Fe^{2+}O), magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), hematite ($\alpha\text{-Fe}^{3+}_2\text{O}_3$) の3相が存在しているが、大気中の酸素分下では hematite が最も安定な相である。Magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) も大気中では酸化されて最終的には hematite ($\alpha\text{-Fe}^{3+}_2\text{O}_3$) へと変化するが、magnetite と hematite には中間相として maghemite ($\gamma\text{-Fe}^{3+}_2\text{O}_3$) の存在が知られている。Maghemite は、magnetite と同形のスピネル型構造であるが、八面体席の 1/6 が空孔となっている。したがって、maghemite の構造式はスピネル型構造の $[\text{Fe}^{3+}]_{1/3}[\square_{1/3}\text{Fe}^{3+}_{5/3}]_2\text{O}_4$ のように表すこともできる。しかし、magnetite の酸化によって形成する maghemite にはいまだに不明瞭な点が多い。

これまでに maghemite の X 線回折(XRD)[1]や X 線吸収微細構造(XAFS)[2]によって、八面体席の空孔の秩序-無秩序配置や局所構造の変化が明らかになっている。また、近年の研究では、maghemite の酸化に伴う磁気構造の変化[3]や熱特性の変化[4]も明らかになっている。しかし、magnetite から maghemite の変化をその場観察によって連続的に調査した研究がないため、どのように magnetite 中の Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されるのか、また、どのように八面体席に空孔が生じるのか、未だに酸化に伴う構造変化の様子が明らかになっていない。さらに、magnetite と maghemite が固溶体を形成し連続的に化学組成を変化させるのか、それとも magnetite と maghemite が端成分として混在しているのか、どちらのモデルが正しいか依然議論が続いている。

そこで本研究では、放射光 XRD 測定と XAFS 測定を組み合わせ、magnetite の酸化過程における結晶構造変化、Fe 周辺の局所構造変化、Fe の価数変化を連続的にとらえ、magnetite の酸化と相転移メカニズムを詳細に検討した。

2 実験

出発試料には、富士フィルム和光純薬の magnetite (純度 99%) を使用した。約 20 mg の magnetite を両端が開いた石英ガラス管に入れて電気炉にセットした。試料は、100, 150, 200, 250, 300, 400, 500°C でそれぞれ 3 時間、大気中で加熱した。

放射光 XRD 測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (PF KEK) の BL8B で行った。各試料をリンデンマンガラスキャピラリーに充填し、露光時間は 5 分で測定した。波長は 0.6525 Å とした。

XAFS 測定は、同じく高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (PF KEK) の BL9C で行った。透過法を用いて Fe-K 吸収端について、各試料 3 mg と BN(Sigma Aldrich Co. LLC., 純度 99%) 100 mg を混合したペレットを測定した。

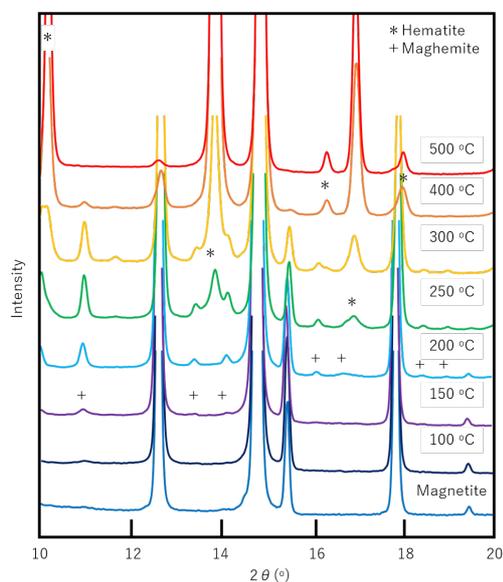


図1 XRD パターンの変化

3 結果および考察

XRD パターンを図1に示す。150°C で maghemite の回折ピークが出現し 300°C で最も明瞭になった。Magnetite と maghemite の存在量には強い相関があった。Maghemite の回折ピークは、スピネル構造の F

格子($Fd\bar{3}m$)の消滅則を破って P 格子($P4_32$)として現れていた。このことは、スピネル構造の八面体席が maghemite になったことで Oct1 席と Oct2 席にスプリットし、Oct1 席に空孔、Oct2 に Fe^{3+} が秩序配置されていることが示唆している。リートベルト解析の結果、magnetite の格子定数と八面体席の Fe の席占有率は、温度上昇に伴って減少した。つまり、 Fe^{2+} と Fe^{3+} および maghemite 中の空孔の量には明瞭な負の相関があった。Magnetite と maghemite の固溶体モデルと、magnetite と maghemite の 2 相混合モデルの検討を行った。200 °C の回折パターンに対するリートベルト解析の結果は、固溶体モデルは $R_{wp} = 6.335\%$ 、 $R_B = 6.286\%$ であるのに対し、2 相混合モデルは、 $R_{wp} = 5.032\%$ 、 $R_B = 4.911\%$ であった、つまり、2 相混合モデルの方が測定結果と良く一致していた。また、固溶体モデルでは 300 °C でも Fe^{2+} が固溶体中に残留しているのに対し、2 相混合モデルでは 300 °C では magnetite は完全に消失しすべて maghemite に変化していた。一方、300 °C で最も強くなった maghemite の回折ピークは、その後減少し 400 °C でもわずかに観察できたが、500 °C で完全に hematite へと変化した。Hematite と maghemite の存在量にも強い相関があった。

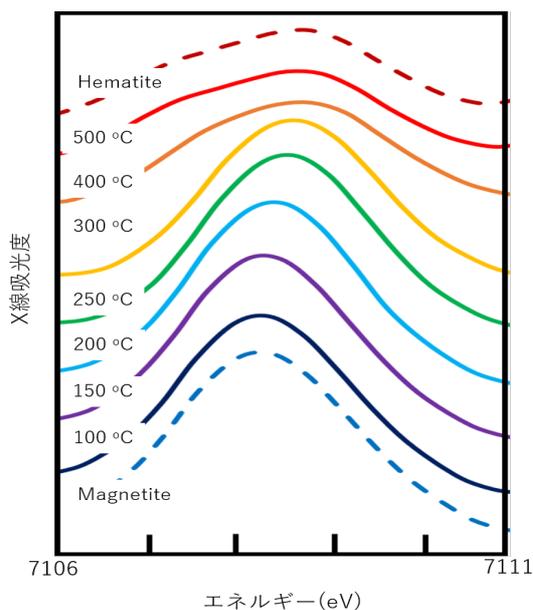


図 2 : XANES プレエッジピークの変化

XAFS 測定から得られた XANES プレエッジピークを図 2、EXAFS をフーリエ変換した動径構造関数を図 3 に示す。プレエッジピークのピークトップの位置から Fe の平均価数を計算した結果、 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ は 150 °C から増加し始め 300 °C まで単調に増加し 300 °C で $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 1.00$ になった。この結果は、300 °C で magnetite は完全に消失しすべて maghemite に変化していた 2 相混合モデルで解析の結果を支持している。XRD の結果からを踏まえると、magnetite はま

ず maghemite へと酸化し、その後 hematite へと相転移する (図 1)。したがって、動径構造関数の 300 °C までの変化は magnetite から maghemite への酸化に相当し、300 °C から 500 °C までの変化が maghemite から hematite への変化に相当している。図 3 において、温度上昇に伴って magnetite の Fe_{oct} に対応するピーク強度が減少していることは、八面体席の Fe が拡散し空孔になっていることを示唆している。

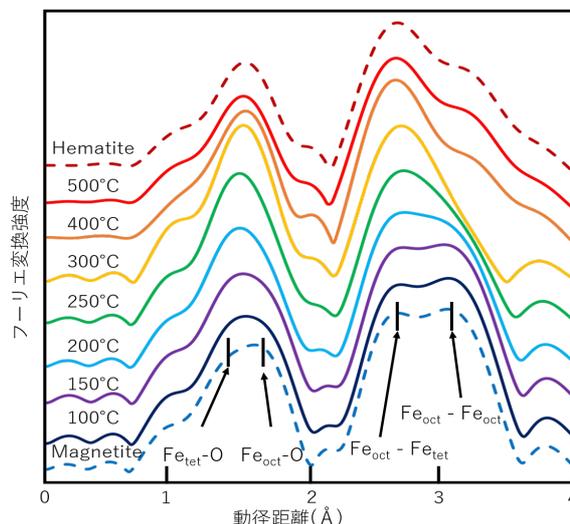


図 3 : 動径構造関数の変化

4 まとめ

XRD 測定と XAFS 測定から、magnetite の酸化過程における結晶構造変化、Fe 周辺の局所構造変化、Fe の価数変化を連続的にとらえ、magnetite の酸化と相転移メカニズムを詳細に検討した。実験の結果、magnetite は酸化によってスピネル構造の八面体席が Oct1 席と Oct2 席にスプリットし、Oct1 席に空孔、Oct2 に Fe^{3+} が秩序配置され、その後 hematite に相転移した。局所構造は、magnetite から maghemite の酸化過程で Fe_{oct} サイト内の Fe が連続的に拡散し空孔になっていく様子をとらえた。Fe の平均価数は、300 °C まで単調に増加し $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 1.00$ になった。また、本研究の結果は、magnetite の酸化過程では、magnetite と maghemite が端成分として混在している 2 相混合モデルを支持している。

参考文献

- [1] Pecharromás et al., *Physics and Chemical of Minerals*, **22**, 21-29 (1995).
- [2] Okudera et al., *Journal of Mineralogical and Petrological Science*, **107**, 123-132 (2012).
- [3] Cuenca et al., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **28**, 106002 (2016).
- [4] Malek et al., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **132**, 895-905 (2018).

* kinebuchi@geol.tsukuba.ac.jp