

第2回理学部講演会

8月9日 16:00-17:00 理学部1号館12番教室

酸化鉄の酸化メカニズム

講師：興野 純 准教授（筑波大学生命環境系）

鉄は、宇宙や地球、生命、人類の歴史の様々な側面で重要な役割を果たしてきた。46億年前に誕生した地球は、太陽との距離が近いこと、宇宙存在量が多く重い元素である鉄を、地球の主要な構成元素とした。その結果、地球の重量のおよそ30%を鉄が占めている。鉄は、地球の磁場を形成し、海洋と大気を太陽風プラズマから守り、大気の宇宙空間への散逸を防いだ。さらに、地球の磁場によって有害な宇宙放射線が遮られ、生物が地球上で暮らすことができる環境を作った。約30億年前に誕生したシアノバクテリアは、光合成によって酸素を発生し、海洋中の鉄イオンを酸化物として沈殿させ、大規模な縞状鉄鉱層を形成した。また、動物の血液中のヘモグロビンも鉄を中心とした構造であり、これによって動物の体内の隅々まで酸素を運ぶことを可能にした。人類の文明も、鉄を利用することで発展し、鉄器や鉄建造物の製造に必要な製鉄の技術革新とともに高度な文明を築き上げてきた。また、生命がどのように誕生したかについては、いまだによく分っていないが、最初の生命体として可能性が高いと考えられているのは、海底の熱水循環を利用した好熱性細菌である (Lovly, 2000)。原始生命は、嫌気的な環境で、海水中の鉄イオンの酸化還元反応で得られるエネルギーを利用していたと考えられている。鉄は、地球大気下の酸化環境では3価である hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) が最も安定な相である。また、2価と3価の鉄からなる magnetite (Fe_3O_4) も地球大気下で存在している。しかし、magnetite では徐々に2価の鉄が酸化され、中間相である準安定な maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を経て、最終的には hematite へ変化する。

Magnetite は FeO_4 四面体と FeO_6 八面体からなる逆スピネル型構造を有しており、空間群は $Fd\bar{3}m$ に分類される (Pecharrómán et al., 1995)。四面体サイトは全て3価の鉄が占めており、八面体サイトには3価の鉄と2価の鉄が1:1の比で存在している。Magnetite の結晶構造中では、四面体サイトと八面体サイトに存在する3価の鉄の数が等しく、それぞれが逆向きのスピンを持つため、互いに打ち消しあって2価の鉄のスピンのみが残る。これによって磁気モーメントが発生するため、magnetite はフェリ磁性を発現する。一方、maghemite は、magnetite と同様に逆スピネル型構造を有するが、結晶構造内の鉄が全て3価であり、八面体サイトの一部に空孔が生じている。八面体サイトの空孔が秩序配列する場合は、maghemite の空間群は $P4_132$ (Pecharrómán et al., 1995) や $P4_332$ (Shmakov et al., 1995), $P4_32_12$ (Pecharrómán et al., 1995) といった P 格子の構造となる。空間群は $P4_132$ の場合は、八面体サイトが $\text{Fe}_{\text{oct}1}$ サイトと $\text{Fe}_{\text{oct}2}$ サイトの2種類に分かれ、 $\text{Fe}_{\text{oct}1}$ サイトの3分の2が空孔になり、 $\text{Fe}_{\text{oct}2}$ サイトには空孔はない。一方、八面体サイトの空孔が無秩序配列する場合は、空間群は $Fd\bar{3}m$ を維持し、八面体サイトの6分の1が空孔になる (Pecharrómán et al., 1995)。また、maghemite の結晶構造中では、四面体サイトと八面体サイトに存在する3価の鉄の数

が異なるため、スピンの打ち消されず磁気モーメントが発生し、magnetiteと同様にフェリ磁性を発現する。Hematiteの結晶構造はmagnetiteやmaghemiteとは異なり、すべて八面体サイトから成るコランダム型構造を有しており、空間群は $R\bar{3}c$ に分類される。Hematiteの結晶構造中に存在する鉄は全て3価であり、スピンの互いに打ち消しあって磁気モーメントが発生しない。このため、hematiteは磁性を示さない反強磁性の性質を持つ。

Magnetiteの酸化過程は未解明な点が多く、現在も盛んに研究が進められている。例えば、magnetiteは温度変化に伴い電気特性が連続的に変化する性質が知られている。Cuenca et al. (2016)は、magnetiteのバンドギャップが温度上昇に伴い2.0 eVから単調に増加し、300 °Cで絶縁体になることを確認した。これは、magnetiteが温度上昇でmaghemiteへと変化する過程で八面体サイトの2価の鉄が拡散し八面体サイトに空孔が形成されたことが原因であると考えた。Magnetiteとmaghemiteの相関係は、magnetiteとmaghemiteが連続固溶体を形成する固溶体モデル(Gehring et al., 2009)と二相が端成分として共存し、コア-シェル構造を形成している2相共存モデル(Frison et al., 2013; Li et al., 2019)の2種類が提案されている。これまでの研究では、magnetiteの物性の変化から、間接的にmaghemiteへの酸化過程を推察しており、magnetiteからmaghemiteへの結晶構造の連続的な変化や結晶構造内の2価の鉄の拡散を直接観察しているわけではない。また、magnetiteからmaghemiteへの酸化過程が、固溶体としての変化か、あるいは、magnetiteとmaghemiteの端成分の混合相であるのかについては、依然として議論が分かれている。本講演では、最近我々が行ったmagnetiteからmaghemiteへの酸化過程への酸化過程での長距離構造変化、局所構造変化、鉄の価数変化、酸化過程でのmagnetiteの表面組織の観察などから、magnetiteの詳細な酸化メカニズムについて明らかになったことを紹介する。

問い合わせ先: 永畷 (nagashim@yamaguchi-u.ac.jp)