

Magnetite-maghemite-hematite相転移の研究

Study on magnetite-maghemite-hematite transformation

*杵淵 伊吹¹、興野 純¹、佐野 喜成¹

*Ibuki Kinebuchi¹, Atsushi Kyono¹, Yoshinari Sano¹

1. 筑波大学

1. University of Tsukuba

地殻中に普遍的に存在するmagnetite (Fe_3O_4)は Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化することによってhematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)に相転移する。この酸化過程において、magnetiteと同形構造であるmaghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)が中間相として形成される。Maghemiteはmagnetite中の八面体席の一部が空孔になったものであり、magnetiteからmaghemiteへの局所構造の連続的な変化については未解明な部分が多い。そこで本研究では、magnetiteからmaghemiteを経てhematiteまで相転移するメカニズムを解明するために、熱重量・示差熱分析、粉末XRD測定、X線吸収微細構造(XAFS)の高温ex-situおよびin-situ測定を行って、magnetiteの酸化過程での局所構造変化を調べた。熱重量・示差熱分析の結果、magnetiteには加熱開始と同時に400 °Cまで連続的な発熱と重量増加が観察され、その後500 °Cまでは発熱量は減少し重量は一定となった。高温ex-situ EXAFSの動径構造関数から、250 °Cまで加熱したmagnetiteでは、出発物質のmagnetiteと比較して $\text{Fe}_{\text{oct}}\text{-O}$ 、 $\text{Fe}_{\text{oct}}\text{-Fe}_{\text{oct}}$ 、 $\text{Fe}_{\text{tet}}\text{-Fe}_{\text{oc}}$ のピークが弱く、Fe-Oの平均結合距離が短いことが分かった。これはmagnetite中の八面体席のFeの席占有率が減少していることを示しており、すでにmaghemiteへの相転移を示唆している。また、500 °Cまで加熱したmagnetiteでは、hematiteに特徴的なピークが強くなっていることから、hematiteに相転移していることが分かった。500 °Cでの高温in-situ XANESの結果から、Feの平均酸化数は加熱開始から135分まで連続的に増加し、135分以降はほぼ一定となることが明らかになった。また、高温in-situ EXAFSの動径構造関数から、加熱開始から70分まではmagnetiteのFe-O、 $\text{Fe}_{\text{oct}}\text{-Fe}_{\text{oct}}$ 、 $\text{Fe}_{\text{tet}}\text{-Fe}_{\text{oc}}$ のピークが連続的に減少しており、maghemiteへの相転移と非晶質相の存在を示唆した。その後、80分以降からhematiteに対応するピークが出現し始めた。以上の結果から、magnetiteは、加熱によってはじめに八面体席の Fe^{2+} が拡散し八面体席の一部が空孔となりmaghemiteに相転移する。さらに、拡散した Fe^{2+} の一部は非晶質相に濃集する。その後、maghemiteの空孔となった八面体席が再びFeの八面体配位を形成し、それと同時に非晶質相の Fe^{2+} が酸化して、hematiteに相転移していると考えられる。

キーワード：磁鉄鉱、赤磁鉄鉱、赤鉄鉱、熱分析、X線回折、X線吸収微細構造

Keywords: magnetite, maghemite, hematite, thermal analysis, X-ray diffraction, X-ray absorption fine structure