

展望

放射光の鉄鋼研究への応用-10

液相中における酸化還元により形成する鉄系化合物の構造解析 Structural Analysis of Iron-based Compounds Formed by Redox in Liquid

東北大学
多元物質科学研究所 教授

鈴木 茂 Shigeru Suzuki

京都大学 大学院
工学研究科 教授

松原英一郎 Eiichiro Matsubara

同上 助教授

篠田弘造 Kozo Shinoda

東北大学
多元物質科学研究所 教授

早稲田嘉夫 Yoshio Waseda

新潟大学 医学部
助教授

齋藤正敏 Masatoshi Saito

1 はじめに

鉄鋼の製鉄プロセスやスラブ加熱プロセスにも認められるように、金属元素の鉄は主に Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 及び Fe^0 の異なる化学状態をとる。それらを含む典型的な固体としては、ヘマタイト (Fe_2O_3)、マグネタイト (Fe_3O_4)、ウスタイト (Fe_{1-x}O)、金属鉄等がある。それら以外にも Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^0 を含む様々な鉄系化合物があり、その化合物中の鉄の状態は周囲の異種元素の種類や量、温度等に依存して変化する¹⁾。これらの鉄の酸化還元過程における原子レベルの情報、反応で形成する各種化合物の構造や特性等については未だに不明な点が多い。特に、室温付近の低温において液相中で形成する鉄系化合物には不安定なもの、あるいは多くの欠陥を含んでいるものがあるので、反応の素過程を明らかにするためにはそれらの構造解析が必要になる。たとえば、水溶液中に溶解している Fe^{2+} と Fe^{3+} は、酸化や脱プロトンにより各種の水酸化鉄、オキシ水酸化鉄、酸化鉄等に変化する¹⁾。これらの中間段階で形成するGreen Rust (以下、本稿ではGRと略記する)は、 Fe^{2+} や Fe^{3+} 等を含み幾つかの構造を取ることで、それらの構造や安定性等に関する研究は最近でも続けられている²⁻⁴⁾。これらの液相中で形成するGR等鉄系化合物は、溶液中の酸素量や化学種等の生成条件に敏感かつ複雑な変化を呈するため構造解析が容易でない。このため、GR等は鉄の腐食生成物の前駆体であるにもかかわらず、腐食の原子レベル素反応について十分な議論に使える状況になく、まだ不明な点が多い⁵⁾。

本稿では、液相中で鉄の酸化還元により形成する鉄系化合物の生成過程を検討するために、放射光等を用いて幾つかの化合物の構造解析を行った最近の研究結果を紹介する。放射光実験は、様々なエネルギーをもつ高輝度X線を利用することができるため、特定のエネルギーのX線を選べること、測定時間が短いこと、測定試料の量が少なく済むこと等が利

点として挙げられる。ここでは、酸化還元雰囲気を制御しつつ作製した幾つかの鉄系化合物について調べた結果を示す。

2 水溶液中で形成するGreen Rustのin-situ解析とex-situ解析

本章では、液相中における鉄の酸化過程で形成する化合物として、 Fe^{2+} と Fe^{3+} からなるGR等に注目して実施した構造解析結果を示す。 Fe^{2+} からなる $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (純粋なものは白色であるためWhite Rustとも呼ばれる)は、 Fe^{2+} イオンが層状に配列した構造をとる水酸化物であり、大気中の酸素の影響を受けて簡単に酸化するため市販の試薬として手に入れることができない。GRも酸化しやすく、その構造は Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンが層状に配列して、その間にアニオンがインターカレーションすることが示唆されている。これらの化合物は、鉄の電位-pH図では Fe^0 である金属鉄と Fe^{3+} からなる α - FeOOH または γ - FeOOH の間に示されるが、不安定で大気中の酸素の影響を受けやすいために通常の構造解析では十分な構造決定が困難である。ここでは、高輝度放射光等を用いて金属鉄表面に形成したGR等の Fe^{2+} を含むフレッシュな腐食生成物の構造のin-situ解析とex-situ解析を実施した例を示す^{6,7)}。

図1 (a) は、僅かな酸化層で覆われた純鉄表面にNaCl水溶液を滴下したときに表面に形成した腐食生成物からのX線回折パターンである。この結果より、主に γ - FeOOH が形成し、 α - FeOOH 、 Fe_3O_4 の他、僅かに Fe^{2+} からなる $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が形成することがわかる。図1 (b) は、その後に試料を少し乾燥させたときのX線回折パターンである。水溶液を少し乾燥させると、NaClの析出だけでなく $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の消滅が起こり、一方GR (正確にはGRの一つのGRII) が形成する。これは、乾燥過程で大気中の酸素により $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の Fe^{2+} が酸化して、 Fe^{3+} を含むGRが形成することを示唆し

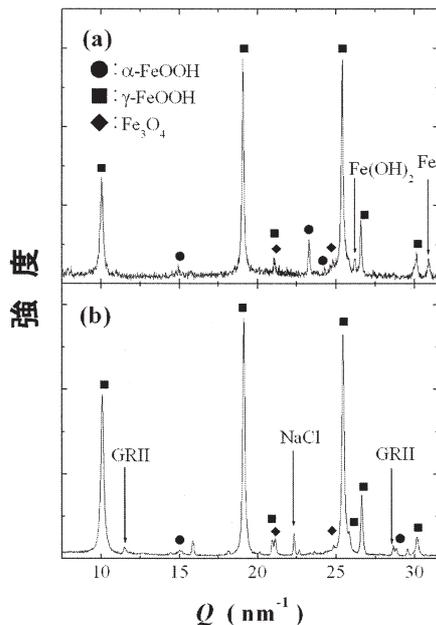


図1 NaCl水溶液を滴下したときの純鉄表面からのX線回折パターン (a)、およびその後乾燥させたときのX線回折パターン (b) 横軸は5.854keVのX線での測定による散乱ベクトル。

ている。これらの結果は、液相と金属鉄基板の間で Fe^{2+} や Fe^{3+} を含む中間生成物が少なからず形成し、その後大気中の酸素の影響を受けて安定なオキシ水酸化鉄へと変化することが鉄の腐食過程として重要な要素であることを示している。以上のようなin-situ解析は反応過程で形成する化合物をそのまま検出できる利点がある。しかし、異なる構造を持つ幾つかの鉄系化合物が混合している場合は、検出したい化合物の情報が薄められてしまう欠点がある。このため、局所的な場所から僅かな量だけ試料を抽出し、その構造を調べるex-situ解析も必要であり、これらの解析にも高輝度放射光の利用が有効である⁷⁾。

純鉄と鉄-2%シリコン合金の表面に硫酸ナトリウム水溶液を滴下し、液相中に形成した腐食生成物層の上層と下層付近から抽出した試料のX線回折パターンを、それぞれ図2 (a) および (b) に示す。鉄-シリコン合金の場合、腐食生成物層の下層、すなわち基板に近い層から抽出した腐食生成物には明瞭なGRの回折ピークが認められる。この結果は、金属鉄と腐食層界面付近で Fe^{2+} の量が多く、中間生成物がシリコン等の添加元素によって影響を受けることを示唆している。このように、水に溶解している鉄イオンの酸化経路において、 Fe^{2+} は複雑な過程を経て Fe^{3+} からなる最終的な腐食生成物に変化することが確認された。

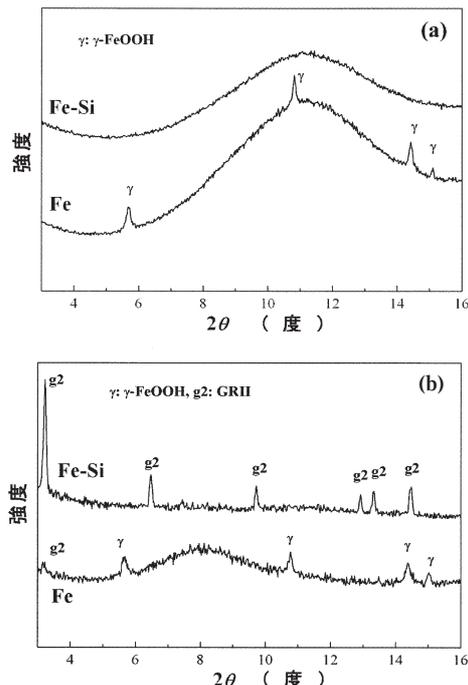


図2 純鉄と鉄シリコン合金の表面に形成した腐食生成物層の上層(a)と下層(b)から抽出した試料からのex-situ X線回折パターン 横軸は20keVのX線で測定したときの回折角を示す。

3 複雑な構造をもつオキシ水酸化鉄のX線異常散乱解析

放射光実験の大きな利点として、入射X線のエネルギーを選択できるということがある。物質に入射するX線のエネルギーを変えると、物質を構成する元素固有の吸収端のエネルギー近傍でX線の散乱において共鳴現象が起こる。この吸収端近傍の現象は異常散乱として現れ、異常散乱を起こした元素の原子散乱因子は入射X線のエネルギーに依存する異常分散項(実部 f' と虚部 f'' からなる)の寄与が大きくなる^{8,9)}。図3に、本稿で扱う元素のCr(原子番号 $Z=24$; K吸収端5.990 keV)、Fe($Z=26$; K吸収端7.112 keV)およびPt($Z=78$; L吸収端11.563 keV)の異常分散項のエネルギー依存性を示す。例えば、FeのK吸収端7.112 keVの低エネルギー側では、虚部 f'' の値が小さく、一方 f' の値が大きく変化することを利用して、強度のエネルギー依存性を測定すると、対象物質中の特定元素(この場合Fe)の環境構造に関する情報が得られる。以下では、この手法を β -FeOOH粒子の構造解析、およびFePt金属間化合物のナノ粒子の小角散乱測定に適用した結果について示す。

β -FeOOHは塩化物イオンを含むオキシ水酸化鉄であり、腐食生成物の中でも重要な成分である。Fe K吸収端より25eVと300eVだけ低いエネルギーのX線による合成した β -FeOOH粒子の散乱曲線を測定し、規格化した結果を図4に

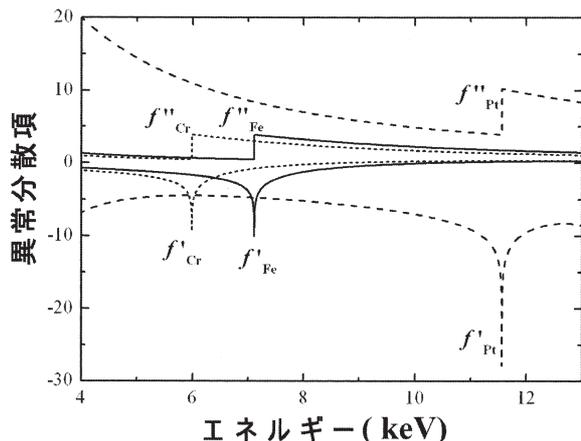


図3 Cr、FeおよびPtの異常分散項のエネルギー依存性

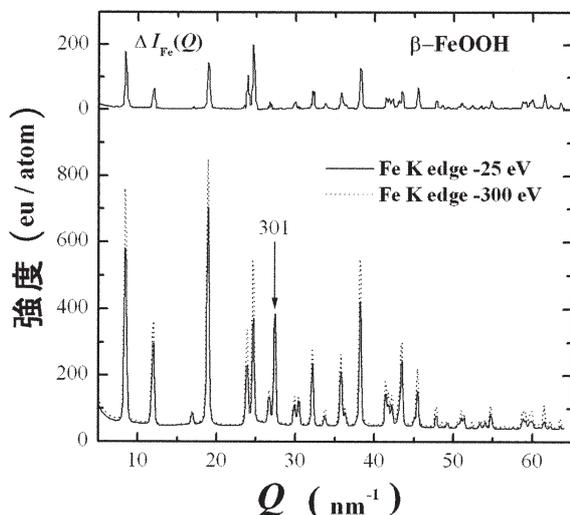


図4 β -FeOOH粒子についてFe Kの吸収端より25eVと300eV低いエネルギーをもつX線により測定したX線散乱強度、およびそれらの差プロファイル ($\Delta I_{Fe}(Q)$)

示す^{10,11)}。この図の上側に示す $\Delta I_{Fe}(Q)$ 二つのエネルギーで測定した強度曲線の差のプロファイルで、 β -FeOOH中のFe原子周囲の環境構造情報を反映している。実測の散乱曲線では(301)のピークが観察されているが、このピークは酸素原子の配列に起因する情報のため、Feの吸収端を利用したX線異常散乱データ(差プロファイル)では消滅している。ここでは、通常の散乱曲線のみではなく、このFe周囲の構造情報等を利用したオキシ水酸化鉄の原子配列に関する定量化を試みた。

図5は、 β -FeOOH粒子と16%Crを添加した β -Fe(Cr)OOH粒子の散乱曲線およびX線異常散乱データを再現できるモデルの部分二体分布関数 g_{Fe-O} 、 g_{Fe-Fe} および g_{O-O} を示している。この二体分布関数は、 β -FeOOH粒子と β -Fe(Cr)OOH粒子についてReverse Monte-Carloシミュレーション法を用いて得た結果である。特に、Fe-Fe相関にお

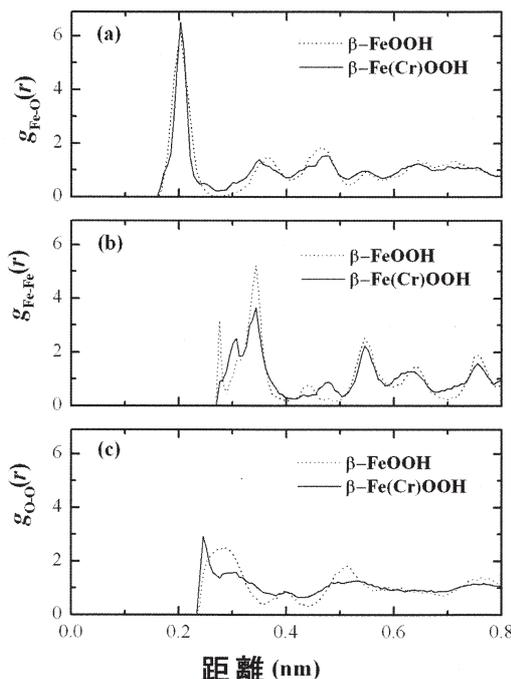


図5 β -FeOOH粒子とCrを含む β -Fe(Cr)OOH粒子について、Reverse Monte-Carloシミュレーションを行って得られたX線散乱曲線およびX線異常散乱曲線を再現できるモデル構造の部分二体分布関数、 g_{Fe-O} 、 g_{Fe-Fe} および g_{O-O}

いて、 β -FeOOHと β -Fe(Cr)OOHとの違いが認められる。この二体分布関数等で認められる構造の差を可視化するため、 FeO_6 八面体に着目して実験データを再現できるモデル原子配列を表した結果が図6である。図6(a)は参照構造に相当する β -FeOOHの理想的原子配列、(b)および(c)はそれぞれ β -FeOOHおよび β -Fe(Cr)OOHに関する実験結果に相当する。なお、この図では表記を簡単にするために水素原子と塩素原子は省略している。合成 β -FeOOH粒子の原子配列は理想的配列に近いのに対し、Crを添加した β -Fe(Cr)OOHでは β -FeOOH構造からの大きな乱れが認められる。これは、異種カチオンのCrにより FeO_6 八面体ネットワークを基本とする β -FeOOH構造の原子配列が大きく乱れることを示唆している。このような手法により、 β -FeOOHへの他の異種アニオン導入による構造乱れ¹¹⁾、あるいは γ -FeOOH等の他のオキシ水酸化物等における原子レベルの構造解析結果が系統的に整備されつつある¹²⁻¹⁶⁾。

4 液相還元で形成したFePt ナノ粒子の異常X線小角散乱解析

$L1_0$ 型金属間化合物であるFePtのナノ粒子等は大きな結晶磁気異方性を示すために、超微細な磁気記憶媒体として期待されている。これらのナノ粒子の合成法として、液相還元法のひとつであるポリオール(多価アルコール)法を用いる還

元合成法がある¹⁷⁾。この方法では、合成後にL₁₀転移温度(通常873K程度)以上の高温熱処理が必要であったが、改善が進み新しいプロセス(鉄アセチルアセトネートや白金アセチルアセトネートを含むテトラエチルグリコールを加熱して金属成分を同時還元)により、FePtナノ粒子の低温合成が可能になった^{18,19)}。この新しい方法で473Kと573Kで合成したFePtナノ粒子の構造や形態に関する最近の結果を以下に示す²⁰⁾。X線小角散乱法(SAXS)は、液相等のソフトプロセスで生成する不安定なナノ粒子等を評価するのに有用である^{21,22)}。真空を必要とする電子顕微鏡等による観察では調べにくい情報が得られる利点もある。また、多成分からなるナノ粒子における元素選択的情報を得るときには、異常X線小角散乱法が有用である⁹⁾。

図7(a),(b)は、それぞれポリオール法により473Kと573Kで合成したFePtナノ粒子からのX線回折パターンを示す²⁰⁾。573Kで合成した試料は、結晶粒サイズを大きくするために還元析出時の核生成量を制御するために塩化白金酸を、そして相対的に還元されやすいPtを錯形成によって安定化させPt析出を抑制するために錯形成剤としてコハク酸を、反応溶液に添加することにより合成した。473Kで合成したFePtナノ粒子は、fcc構造を反映したパターンを示すものの、回折線半価幅から求めた粒径が1.7nmと小さく各回折線が全体にブロードであるため、L₁₀構造が形成したかどうかを判別することはできない。しかし、fcc構造を有する純Ptの格子定数よりわずかに小さい値が得られ、その構造中にFeが混在していることが示唆された。さらに、磁気物性測定結果からも低温でわずかに強磁性を示す構造が存在することが確認された。一方、573Kで合成したFePtナノ粒子のXRDパターンには、L₁₀型構造における超格子構造に由来する明瞭な幾つかの回折ピークが現れている。

次に、これらのFePtナノ粒子におけるFeの局所環境構造を調べるために、Feの吸収端を利用して実施したEXAFS(拡張X線吸収微細構造)測定から得た動径構造関数(位相シフト補正なし)を、それぞれ図8(a)と(b)に示す。573K

で合成したFePtナノ粒子の動径構造関数は、Feが金属状態まで還元してFePtの構造になっていることを示している。これに対し、473Kで合成したFePtナノ粒子の動径分布関数のプロファイルからは、大部分のFe原子が金属状態に至っておらず、むしろ非晶質に近い酸化物となっていることが示唆された。

さらに、FePtナノ粒子中のPt成分のナノメータオーダーの

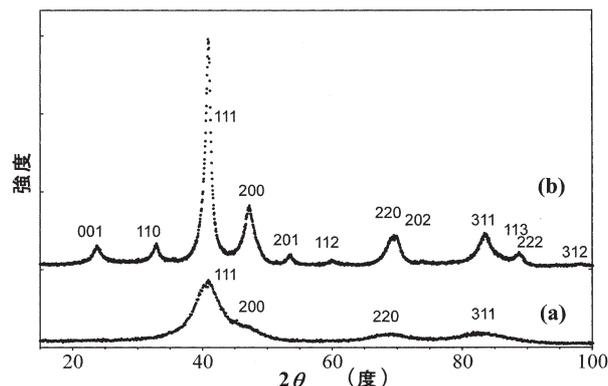


図7 ポリオール法により(a) 473Kと(b) 573Kで合成したFePtナノ粒子からのX線回折パターン(8.048keVのCu K α 線で測定)

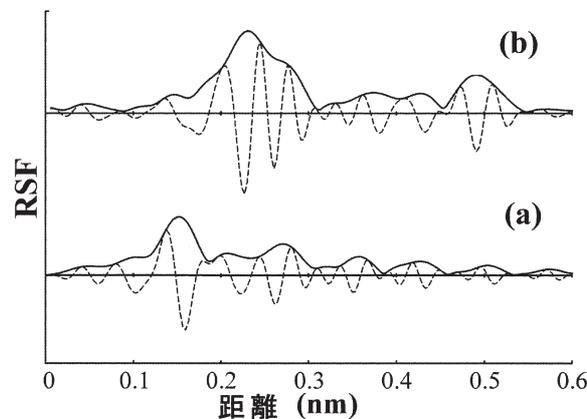


図8 ポリオール法により(a) 473Kと(b) 573Kで合成したFePtナノ粒子のEXAFSスペクトルのフーリエ変換で得られた動径構造関数(実線)、およびその虚数部(破線)

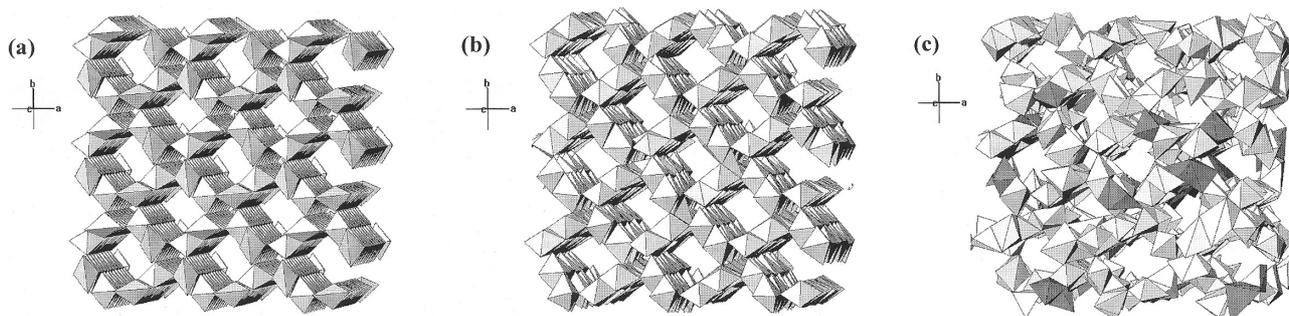


図6 (a) 理想的な β -FeOOHの原子配列、および合成した(b) β -FeOOH粒子と(c) β -Fe(Cr)OOH粒子の原子配列
原子配列はFeO₆八面体で記述。

分布を調べるために実施した異常X線小角散乱測定の結果を図9に示す。これらのSAXSプロファイルは、Pt L_{III}吸収端より25eVと300eVだけ低いエネルギーで測定し、それらの差のプロファイルを白丸で示してある。差プロファイルは主にFePtナノ粒子中におけるPtの分布に関する情報を選択的に表している。473Kで合成した粒子のSAXSプロファイルから、全体として平均2 nm程度の超微粒子と8 nm程度の粗粒子からなる二つの粒度分布をもっており、573Kで合成した粒子のプロファイルからはほぼ単一のそろった粒径をもつことが示唆された。また、473K合成粒子の差プロファイルは、573K合成粒子のものより広角側への広がりが観察される。このことは、473Kで合成した粒子中におけるPtは超微粒子中に分布しており、粗粒子中にはほとんど分布していないことを示している。さらに、Fe K吸収端近傍での測定から、Feは粗粒子のほうに多く含まれていることを示す結果が得られた。一方573Kで合成した粒子の場合は、全体のSAXSプロファイルと散乱強度差プロファイルの形状に大きな差異はなく、FeおよびPtが粒子中に均一に分布していることが示唆された。

473Kと573Kで合成したFePtナノ粒子の形態変化を模式的に表すと、図10のようになる。ポリオール法においては合成温度が低いと還元力や合金化の駆動力が十分でない。温度が573K程度になるとポリオール中の金属元素から金属間化合物のナノ粒子を生成するのに十分な条件が整えられると考えられる。また核生成制御剤や錯形成剤の添加が有効であることも示された。実際に生成する粒子は強く凝集しているために透過電子顕微鏡等で直接観察することとは困難であった。これは573Kの合成温度ではポリオール自身が重合等を起こして高分子化して粒子の分散を妨げているためと考えられ、ポリオールの選択や合成温度の設定にさらなる工夫が必要であろう。それでもこのプロセスによる合成温度は従来の合成法に必要な温度よりもずっと低いという点は魅力的であり、液相中での還元機構を検討する上でこれらのナノ粒子の形成や構造の解析が進むことが期待される。

5 おわりに

物質の原子レベルの構造情報は、実験室レベルでの精緻なX線回折実験と解析によりかなりの水準まで引き出すことができるが、微量で不安定な試料を対象とする場合や元素選択的な構造情報を得たい場合には、放射光を用いた実験が極めて有効である。ただし、放射光のビームタイムは限られているために、測定に当たっては試料の吟味とともに得られる結果の十分な予測や解析が必要である。本稿では、鉄鋼研究への応用という視点から、鉄系化合物に関するin-situやex-

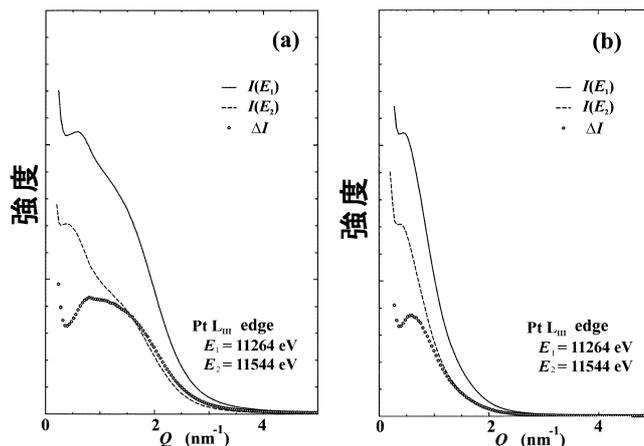


図9 ポリオール法により (a) 473Kと (b) 573Kで合成したFePtナノ粒子の異常X線小角散乱プロファイル
実線と破線のX線小角散乱強度は、PtのL_{III}吸収端より25eV (E=11.538keV)と300eV (E=11.263keV)低いエネルギーのX線で測定した結果であり、点線はこれらの強度差を表す。

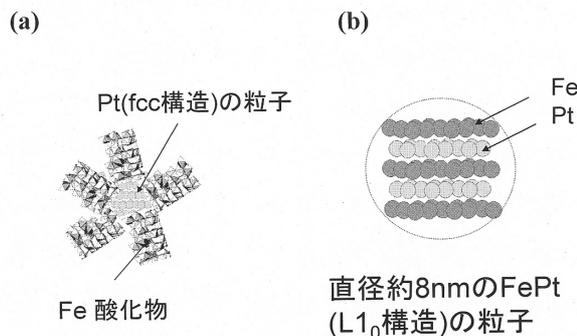


図10 ポリオール法により473K (a) と573K (b) で合成したFePtナノ粒子の模式図

situのX線回折による結果、X線異常散乱法により元素選択的な構造解析の結果を紹介した。鉄は古くから使われている材料であるが、反応による鉄の状態変化に関する研究は今でも数多く行われている。また鉄原子の錯化合物であるヘムは生体分子として非常に重要であり、生命科学分野においてその構造解析等が盛んに行われている。一方、最近注目されている各種ナノ粒子のプロセス制御においても、液相中でのFe等の遷移金属の酸化還元の重要性が認識されている²³⁾。これらの分野において、原子レベル情報を得る目的で放射光がしばしば利用されて新しい知見が得られており、今後一層の発展ができる魅力的な領域であると考えられる。本稿が鉄鋼分野関係者の研究展開の一助になれば幸いである。

謝辞

実験や研究の議論をして頂いた東北大学多元物質科学研究所 村松淳司教授、蟹江澄志助手、東北大学大学院環境科学研究科 田路和幸教授、B. Jeyadevan助教授、東京大学大学院理学研究科 杉山和正助教授等の皆様に深謝したい。各

種酸化鉄の構造解析に協力して頂いた権相九博士、井之上勝哉氏等の研究生や大学院生に感謝したい。実験の協力を頂いた日本原子力研究開発機構 水木純一郎博士、小西啓之博士、物質・材料研究機構 吉川英樹博士、田中雅彦博士、福島整博士、神津精機(株) 奥井真人博士にも感謝申し上げたい。本稿で紹介した結果は科学研究費補助金(17206075)、SPring-8ナノテク課題等の支援によるものである。

参考文献

- 1) R.M. Cornell and U. Schwertmann : The Iron Oxides, John-Wiley VCH, Weinheim, (2003)
- 2) J.M.R. Genin, A.A. Olowe, Ph. Refait and L. Simon : Corros., Sci., 38 (1996), 1751.
- 3) Ph. Refait, M. Abdelmoula and J.-M.R. Genin : Corros., Sci., 40 (1998) 1547.
- 4) Ph. Refait, A. Gehin, M. Abdelmoula and J.-M.R. Genin : Corros., Sci., 45 (2003) 659.
- 5) C. Leygraf and T. Graedel : Atmospheric Corrosion, Wiley-Interscience, New York, (2000)
- 6) Y. Takahashi, E. Matsubara, S. Suzuki, Y. Okamoto, T. Komatsu, H. Konishi, J. Mizuki and Y. Waseda : Mater. Trans., 46 (2005), 673.
- 7) E. Matsubara, S. Suzuki and Y. Waseda : Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, ed. by Y. Waseda and S. Suzuki, Springer-Verlag, Heidelberg, (2006)
- 8) 早稲田嘉夫, 松原英一郎 : X線構造解析, 内田老鶴圃, (1998), 225.
- 9) Y. Waseda : Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization, Springer-Verlag, Heidelberg, (2002)
- 10) S.K. Kwon, S. Suzuki, M. Saito, T. Kamimura, H. Miyuki and Y. Waseda : Corros. Sci., 48 (2006), 1571.
- 11) S.K. Kwon, S. Suzuki, M. Saito, T. Kamimura, H. Miyuki and Y. Waseda : Mater. Trans., 46 (2005), 2030.
- 12) Y. Waseda, S. Suzuki and M. Saito : J. Alloys Compounds, 401 (2005), 24.
- 13) Y. Waseda, S. Suzuki and M. Saito : Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, ed. by Y. Waseda and S. Suzuki : Springer-Verlag, Heidelberg, (2006)
- 14) K. Shinoda, E. Matsubara, A. Muramatsu and Y. Waseda : Mater. Trans. JIM. 35 (1994), 394.
- 15) K. Inoue, S.K. Kwon, S. Suzuki, M. Saito and Y. Waseda : Mater. Trans., 47 (2006), 243.
- 16) S.K. Kwon, K. Inoue, S. Suzuki, M. Saito and Y. Waseda : ISIJ Int., 46 (2006), 1208.
- 17) S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser : Science, 287 (2000), 1989.
- 18) B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, N. Chinanamy, K. Shinoda, K. Tohji, D.D. Djayaprawira, M. Tsunoda and M. Takahashi : Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003), L350.
- 19) B. ジャヤデワン, 佐藤王高, 小川智之, 久野誠一, 田路和幸, 高橋 研 : 日本応用磁気学会誌, 28 (2004), 896.
- 20) K. Shinoda, K. Sato, B. Jeyadevan, K. Tohji and S. Suzuki : J. Magnetism Magnetic Mater. (2006), in press.
- 21) O. Glatter and O. Kratky : Small Angle X-ray Scattering, Academic Press, New York, (1982)
- 22) 松岡秀樹 : 日本結晶学会誌, 41 (1999), 213.
- 23) Morphology Control of Materials and Nanoparticles, ed. by Y. Waseda and A. Muramatsu, Springer-Verlag, Heidelberg, (2004)

(2006年8月14日受付)