

Green Rust(Cl^-)の酸化過程のその場測定

吉野 絢、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂

東北大学 多元物質科学研究所

【背景】2価および3価の鉄で構成された Green Rust(Cl^-)(GR(Cl^-))は液相中での酸化により、様々な鉄酸化物に変化する。鉄鋼の腐食過程の解明のために、酸化過程における GR(Cl^-)の化学状態や構造の変化をその場測定により調査することは重要である。しかし、GR(Cl^-)は溶液の電位の変化や溶存酸素により容易に酸化するため、その場測定を行うには短時間かつ精度の高い測定が必要である。そこで、本研究では、放射光を用いてその場 X 線吸収分光測定を行い、GR(Cl^-)の酸化過程における化学状態および局所構造を解析した。

【方法】鉄イオン濃度 0.2 mol/L の塩化第一鉄および塩化第二鉄を溶解させた水溶液に、5 °C において 8 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して GR(Cl^-)懸濁液を得た。Ar 雰囲気下で酸素透過性のポリエチレン袋に GR(Cl^-)懸濁液を封入し、それを大気下に置くことで酸化させた。X 線吸収分光測定は SPring-8 BL14B2 で行った。

【結果】右図に Fe の K 吸収端近傍の XANES スペクトルを示す。酸化開始 0 分から 108 分にかけて吸収端は高エネルギー側に変化し、これらの結果はポリエチレンを透過した酸素により GR(Cl^-)の酸化が起こり、3 価の鉄のみで構成される $\gamma\text{-FeOOH}$ が主に生成したことを示唆している。従って、水溶液中で酸素により GR(Cl^-)が分解し、 $\gamma\text{-FeOOH}$ に変態すると考えられる。

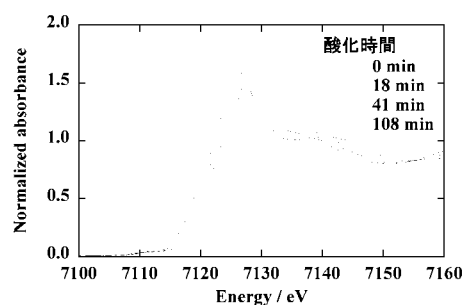


Fig.1 GR(Cl^-)の酸化過程における Fe K-edge XANES スペクトル

Green Rustの酸化とその場測定

○吉野絢、藤枝俊、篠田弘造、鈴木茂

東北大学 多元物質科学研究所

Introduction

α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、および γ -Fe $_2\text{O}_3$ などの鉄酸化物は、腐食生成物として鉄鋼材料等の表面に形成される。これらの腐食生成物は、鉄鋼表面のFe(金属鉄)がFe(II)やFe(III)へと酸化することで生成する[1]。近年、腐食過程において最終的な鉄酸化物に至る前にGreen Rust(Gr)(GR(Cl))と呼ばれるFe(II)およびFe(III)で構成された水酸化鉄が生成することが明らかになった。GR(Cl)中のFe(II)は液相中で酸素等の影響によりFe(III)に酸化し、様々な鉄酸化物に変化する[2]。従って、鉄鋼の腐食過程の解明のために、酸化過程におけるGR(Cl)の化学状態や局所構造の変化をその場測定により調査することは重要である。しかし、GR(Cl)は溶液の電位の変化や溶存酸素により容易に酸化するため、その場測定を行うには短時間かつ精度の高い測定が必要である。

[1] C. Leygraf, T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, (2000), (Wiley-Interscience, New York).
[2] F. Nagata et al., *ISIJ International*, 49 (2009) 1730.

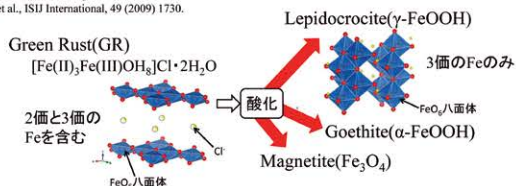


Fig.1 GRの酸化と酸化生成物

Objective

本研究では、放射光を用いてその場X線吸収分光測定を行い、GR(Cl)の酸化過程における化学状態および局所構造を解析した。

Experiments

GRの合成

合成は脱気雰囲気で行った
鉄溶液 $\text{Fe(II)} : \text{FeCl}_2, \text{Fe(III)} : \text{FeCl}_3$
 $[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(III)}] = 4.5$
↓
NaOH at 278 K
 $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}] = 1.5$
↓
GR(Cl)懸濁液

制御雰囲気下でのGR(Cl)懸濁液の酸化とXAFS測定

※試料は測定中も含め大気に触れないようにした
O $_2$ -N $_2$ ガス 200 ml/min
at 298 K, P $_{\text{O}_2}$ = 0.5 %
↓
サンプリング
→XRD, XAFS
最終酸化生成物

GR(Cl)懸濁液のその場XAFS測定

測定までAr雰囲気下で保持したGR懸濁液を、酸素透過性の袋に封入することにより測定中に酸化させる。XAFS測定は連続的に行う。
ビームライン: SPring-8 BL14B2、測定時間: 4分、ビームサイズ: 1 × 5 mm

Conclusion

- GR(Cl)懸濁液と最終酸化生成物のXAFS測定を行い、最終酸化生成物が γ -FeOOHであることを確認した。
- GR(Cl)懸濁液のその場XAFS測定において、酸化の進行に伴い吸収端が高エネルギー側に移動した。さらにXANESスペクトルのフィッティングによりGR(Cl)が γ -FeOOHに変化していく様子を定量的に評価した。

GR(Cl)懸濁液のその場XAFS測定に成功
GR(Cl)が減少し γ -FeOOHが増加して酸化が進行すると推察される

Results and Discussion

<制御雰囲気下でのGR(Cl)懸濁液の酸化とXAFS測定>

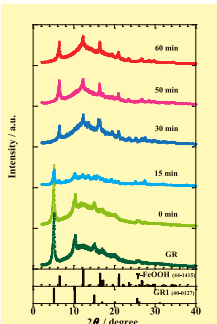


Fig.1 酸化温度25℃および酸素分圧5%の環境におけるGRのX線回折パターン

XRD測定では、
●その場での測定は不可能
●懸濁液中の水や測定中にGRの酸化を防ぐために塗布するグリセリンのためバックグラウンドが高い
→定性的および定量的な評価は困難

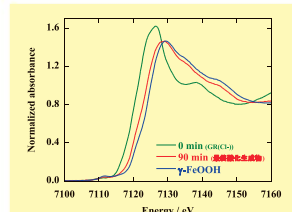


Fig.2 GR(Cl)と酸化生成物、および γ -FeOOHのFe K-edge XANESスペクトル

90分(最終酸化生成物)のFeのXANESスペクトルは0分(GR(Cl))と比較して吸収端が高エネルギー側にシフト

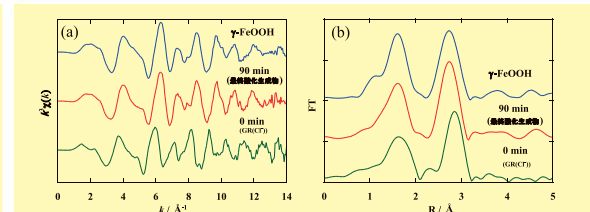


Fig.3 GR(Cl)と酸化生成物、および γ -FeOOHのFe K-edge (a)EXAFS振動と(b)そのフーリエ変換結果

90分(最終酸化生成物)のFeのEXAFS振動とそのフーリエ変換は γ -FeOOHとほぼ一致

→GR(Cl)の酸化により γ -FeOOHが生成したことをXAFS測定により確認

<GR(Cl)懸濁液のその場XAFS測定>



懸濁した状態を保持するためにコットンにGR(Cl)懸濁液を染み込ませ、酸化させるため酸素透過性の袋(ポリエチレン)に封入

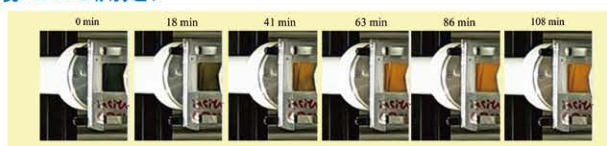


Fig.4 その場測定中の試料の様子

時間の経過とともに試料の色が変化
GR(Cl): 深緑 γ -FeOOH: オレンジ

GR(Cl)懸濁液と最終酸化生成物(γ -FeOOH)のXANESスペクトルでフィッティング

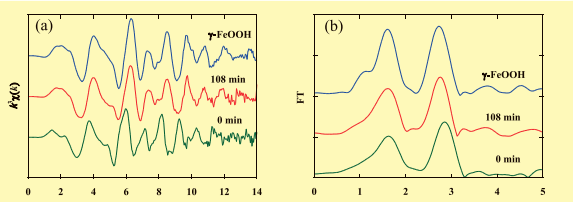


Fig.5 GR(Cl)懸濁液酸化開始0分と108分、および γ -FeOOHのFe K-edge(a)EXAFS振動と(b)そのフーリエ変換結果

酸化時間108分の試料のFeのEXAFS振動とそのフーリエ変換は γ -FeOOHとほぼ一致

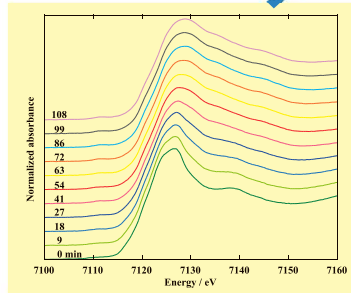


Fig.6 酸化過程におけるGR(Cl)懸濁液のFe K-edge XANESスペクトル

酸化の進行に伴い吸収端が高エネルギー側にシフト
→Fe(II)の割合が減りFe(III)の割合が増加

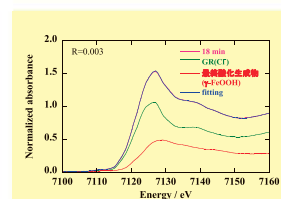


Fig.7 酸化時間18分におけるGR(Cl)懸濁液のFe K-edge XANESスペクトルとフィッティング結果

フィッティングしたスペクトルはほぼ一致
GR(Cl)の酸化は主にGR(Cl)と γ -FeOOHの2相で進行

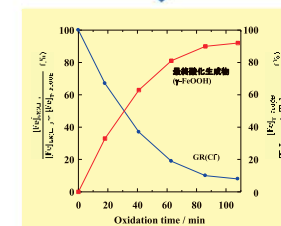


Fig.8 各相に含まれるFeの割合の経時変化

GR(Cl)懸濁液の酸化過程のその場 XAFS測定に成功
GR(Cl)が減少し γ -FeOOHが増加して酸化が進行する