

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740352

研究課題名(和文)超微粒子化による水酸化鉄の結晶構造変化

研究課題名(英文)Crystal structural change of iron hydroxide by nanoparticulation

研究代表者

興野 純 (Kyono, Atsushi)

筑波大学・生命環境系・講師

研究者番号：40375431

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、原子対分布関数(PDF)法を用いて、フェリハイドライトの粒径増加によるヘマタイトへの相転移するメカニズムを解明するために行った。X線全散乱測定の結果、粒径サイズが3.5～4.0 nmからそれ以上に増加すると、ヘマタイトに相転移する。単位格子は、粒径サイズの増加とともにa軸、b軸長が減少し体積が減少する。このことから、フェリハイドライトは、FeO₄四面体を含む6員環が収縮することで、FeO₄四面体周囲の酸素原子間距離が短くなり、FeO₄四面体からFeO₆八面体への配位数変化が起こり、FeO₄四面体がすべてFeO₆八面体に変化することでヘマタイトに相転移している。

研究成果の概要(英文)：Aggregation-induced phase transition of ferrihydrite to hematite was investigated using atomic pair distribution function (PDF) analysis of synchrotron x-ray total scattering experiments. The particle size of six-line ferrihydrite estimated from attenuation of the PDF increases from about 4 nm to above 10 nm. Then the ferrihydrite starts to transform to hematite. The ferrihydrite structure exhibits a strong tendency for the a lattice parameter to decrease with particle size. As the a lattice parameter decreases continuously, contractions of the six-membered rings occur. When a six-membered ring comprising three FeO₆ octahedra and three FeO₄ tetrahedra is contracted, the FeO₄ tetrahedral coordination changes to octahedral. Consequently, the six-membered ring transforms to that comprising six FeO₆ octahedra, which is the same configuration as that of hematite. This coordination change caused by the six-membered ring contraction induces the phase transition of ferrihydrite to hematite.

研究分野：鉱物学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 ・ 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：フェリハイドライト ヘマタイト ナノ鉱物 PDF法 相転移 粒径サイズ

1. 研究開始当初の背景

地球には粒径が 100 nm 以下のナノ鉱物が、大気中や、河川、湖水、海洋、さらに堆積物などに普遍的に存在している。水酸化鉄であるフェリハイドライト($\text{Fe}_{4-5}(\text{O},\text{OH})_{12}$)は、水中に溶け出した鉄イオンが酸化沈殿するだけで容易に形成される大きさが数 nm の代表的なナノ鉱物の一つである。ナノ粒子化した物質は、表面の未結合手の割合が高まるため、吸着反応性が増加してコロイドとしての性質を帯び始める。そのため、フェリハイドライトは、表面に有機物や重金属元素を吸着して輸送する微粒子として機能しており、地球の物質循環や生命活動にとっても重要な役割を果たしていると考えられている。

ところが、フェリハイドライトの安定性は、その表面エネルギーが支配しているため、粒径サイズによってその性質が変化する。まず、フェリハイドライトは、粒子が凝集し 5~10 nm に成長すると、フェリ磁性の性質を示すようになり磁石として挙動する。さらに、粒径が 10 nm 以上になると、フェリ磁性は消え、ヘマタイト(Fe_2O_3)に脱水分解すると考えられている。このわずかな数 nm の粒径の違いでまったく異なる性質を示すのが、ナノ粒子の特徴である。地球上で原子や分子を吸着し輸送する微粒子として機能するか、あるいは重要な化学反応に関与するかといった性質は、その電子状態を含めた結晶構造が支配している。つまり、ナノ粒子の全原子位置を正確に把握できれば、その性質を完全に理解することができる。ところが、従来のナノ粒子の研究に用いられる電子顕微鏡観察では、個々の原子の正確な数値座標は得ることは出来ない。一方、原子位置を決定する通常の X 線回折法も、ナノ粒子に対しては、ブラッグピークが大きく広がり完全に重なり合うため、原子位置を決定することは出来なくなる。この問題を打開する方法として最近開発されたのが、「原子対分布関数(PDF)法」である。これは、主に非晶質物質に用いられてきた動径分布関数(RDF)法に、対関数(PF)法を組み合わせた方法である。この PDF 法から得られる統計データを解析することで、これまで不可能であったナノ粒子の原子位置を直接決定することが出来る。

2. 研究の目的

ナノ鉱物性質や挙動には未知な部分が多い。ナノ鉱物の結晶構造を明らかにすることは、ナノ鉱物が、どのような性質をもち、どのように挙動して、地球の諸現象にどのように関わっているのか、地球惑星システムの最も根本的なメカニズムを解明することである。地球上のナノ鉱物に焦点を当てる研究は、地球惑星科学の新たな世界の扉を開き、今後の発展に大きく貢献することが期待できる。そこで本研究では、PDF 法を用いてフェリハイドライトの粒径変化に伴う結晶構造の変化を明らかにすることを目的として行った。本研究では特に、フェリハイドライトの粒径が増加するにしたがってヘマタイトに変化する構造相転移メカニズムを解明することに焦点を当て

て実施した。

3. 研究の方法

研究遂行の上で、次の 3 つの点がポイントになることが、実験を行う過程で浮き彫りとなった。一つは、フェリハイドライトの試料の純度の問題、二つ目が PDF 法の解析精度、三つ目が、正確な粒径サイズの決定方法である。本研究では高純度の 6-line フェリハイドライト試料を合成するために、従来のコロイド溶液法を改良し、出発物質の硝酸鉄水溶液の pH を 7 にコントロールすることで、副生成物であるゲーサイトの生成を抑制し、さらに、75°C のウォーターバスで一定時間コロイド化させた後、液体窒素を用いて試料をクエンチすることで粒径サイズの均一化を図った。この方法によって、加熱時間を 5 分、10 分、20 分、30 分、60 分、2 時間、3 時間、4 時間、6 時間、12 時間、24 時間、48 時間と変化させ、粒径サイズの異なる試料を合成した。上記の合成によって得られたフェリハイドライト試料に対して、放射光 X 線全散乱測定を行った。高純度 6-line フェリハイドライトを実験に用いることで、二つ目の PDF 法の解析精度の問題と、三つ目の正確な粒径サイズの見積もりについても大きく改善できると考えている。実験は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光施設(PF)の BL8B で行った。照射する X 線は 20 keV ($\lambda = 0.61921 \text{ \AA}$)、測定範囲は $2\theta \leq 144.7^\circ$ ($Q_{\text{max}} = 19.3 \text{ \AA}^{-1}$) である。データ解析は、PDF 変換に PDF-GETX2 (Qui et al. 2004)、PDF 解析に PDF-GUI (Farrow et al. 2007)を使用した(図 1)。

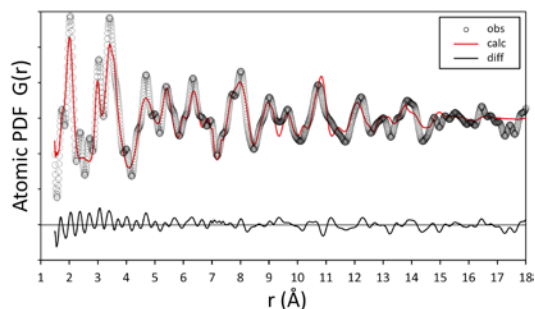


図 1. PDF 解析 (加熱 10 分のフェリハイドライト)

4. 研究成果

X 線全散乱測定の結果、フェリハイドライトは、4 時間加熱を行った試料からヘマタイトの回折ピークが出現し始め、48 時間で完全なヘマタイトに変化していた。透過型電子顕微鏡を用いてフェリハイド粒子を観察したところ、フェリハイドライトは微粒子の集合体であり、一つの平均粒子サイズは約 5 nm であった。さらに、加熱時間が 48 時間の試料では、粒子サイズが 20 nm を越え結晶面が発達している粒子も観察することが出来た。電子線回折の結果からは、X 線全散乱測定の結果と同様にフェリハイドライトからヘマ

タイトへの変化の様子を観察することが出来た (図 2).

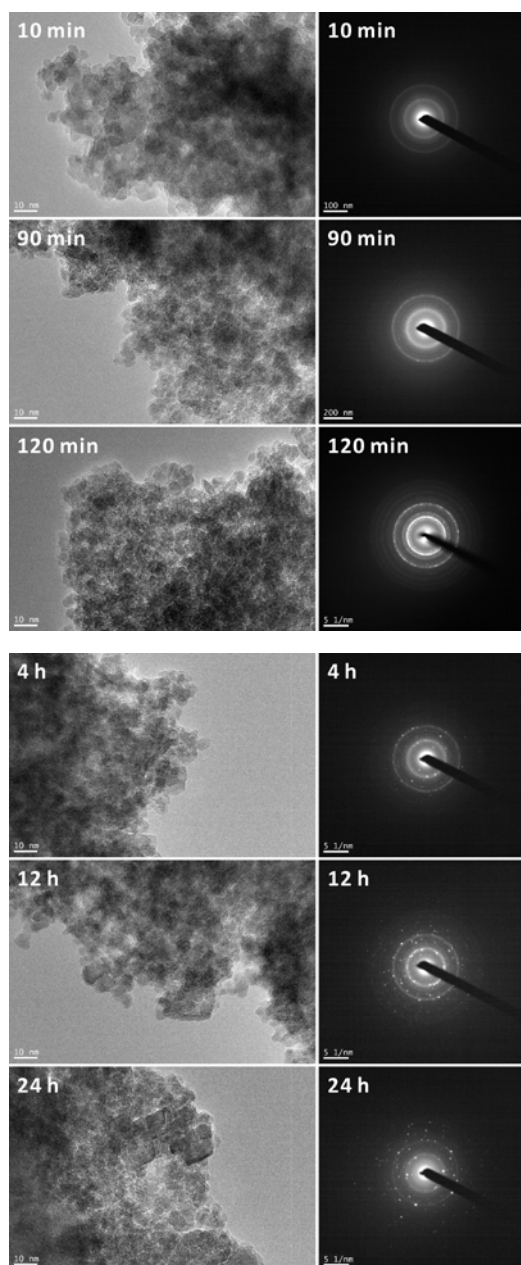


図 2. フェリハイドライト粒子と電子線回折

PDF 法による結晶構造解析の結果、減衰曲線から求められる粒径サイズの変化は、加熱時間 5 分から 2 時間の 6-line フェリハイドライトでは、粒径サイズが 3.5 nm から 4.0 nm であったが、ヘマタイトが出現した加熱時間 4 時間の試料からは、粒径サイズが急激に増加し、12 時間では粒径サイズは 10 nm 以上に成長している様子が確認できた。さらに、六方晶系であるフェリハイドライトの単位格子は、粒径サイズの増加とともに a 軸、b 軸長が単調に減少し、それに伴って単位格子体積が減少する様子が観察された。一方、c 軸と Fe-O 結合距離、O-Fe-O 結合角度には明らかな変化は観察されなかった。このことから、

フェリハイドライトからヘマタイトへの相転移メカニズムは、次のように考えることができる (図 3)。フェリハイドライトとヘマタイトはともに 6 個の Fe 配位多面体が環状に結合し a-b 面に平行に配列した層状構造である。フェリハイドライトとヘマタイトの構造の違いは、ヘマタイトは 6 個の FeO_6 八面体のみの環状構造からなるのに対し、フェリハイドライトには 6 個の FeO_6 八面体からなる環状構造と 3 個の FeO_4 四面体と 6 個の FeO_6 八面体からなる環状構造によって構成されている。PDF 解析の結果、六方晶系であるフェリハイドライトの単位格子は、粒径サイズの増加とともに a 軸方向、b 軸方向の長さが単調に減少する。つまり、フェリハイドライトの FeO_4 四面体を含む六員環が等方的に収縮することで、 FeO_4 四面体周囲の酸素原子間距離も短くなる。このことは、 FeO_4 四面体から FeO_6 八面体への配位数変化を引き起こす要因になり得ると考えられる。そして、フェリハイドライトの 3 個の FeO_4 四面体がすべて FeO_6 八面体に変化すると、フェリハイドライトの六員環はヘマタイトと同じ構造となる。したがって、粒径増加に伴う a 軸、b 軸方向への収縮による FeO_4 四面体から FeO_6 八面体への配位数変化が、フェリハイドライトからヘマタイトに相転移メカニズムである。

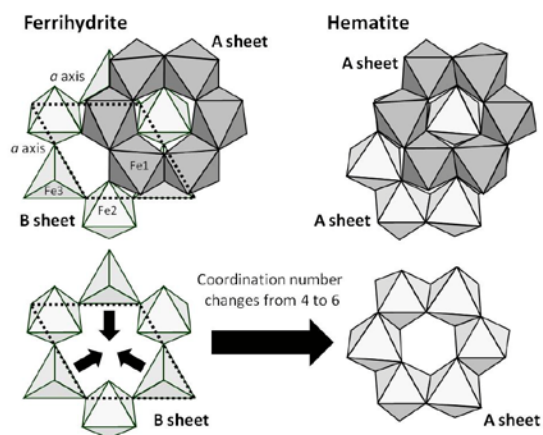


図 3. フェリハイドライトからヘマタイトへの相転移メカニズム

さらに、本研究の結果である粒径サイズの増加に伴う単位格子体積の減少は、粒径サイズが圧力パラメーターと同等の物理量として成立する可能性を示唆している。本研究によって得られた結果は、地球惑星科学の分野だけにとどまらず、今後のナノサイエンス全般を含んだ固体物理学にも貢献し得ることが期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Atsushi Kyono (2013) Ab initio quantum chemical investigation of arsenic sulfide molecular diversity from As_4S_6 and As_4 . *Physics and Chemistry of Minerals*, 40, 717-731. (査読有)
- ② Takamitsu Yamanaka, Atsushi Kyono, Yuki Nakamoto, Yue Meng, Svetlana Kharlamova, Victor V. Struzhkin, Ho-kwang Mao (2013) High-pressure phase transitions of $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ solid solution up to 60 GPa correlated with electronic spin transition. *American Mineralogist*, 98, 736-744. (査読有)
- ③ Atsushi Kyono, Stephen A. Gramsch, Takamitsu Yamanaka, Daijo Ikuta, Muhtar Ahart, Bjorn O. Mysen, Ho-kwang Mao, Russell J. Hemley (2012) The influence of the Jahn-Teller-effect at Fe^{2+} on the structure of chromite at high pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 39, 131-141. (査読有)
- ④ Atsushi Kyono, Muhtar Ahart, Takamitsu Yamanaka, Stephen Gramsch, Ho-kwang Mao, Russell Hemley (2011) High-pressure Raman spectroscopic studies of ulvospinel Fe_2TiO_4 . *American Mineralogist*, 96, 1193-1198. (査読有)

[学会発表] (計 9 件)

- ① Atsushi Kyono, Yuki Nakamoto, Masafumi Sakata (2013) The Jahn-Teller-effect on the cuprospinel ($CuFe_2O_4$) at high pressure. MR31A-2254, American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco, USA. 2013年12月11日.
- ② 興野純, 中本有紀, 坂田雅文 (2013) 高压下でのスピネル構造におけるヤーン・テラー効果. 日本鉱物科学会年会, つくば. 2013年9月13日.
- ③ 興野純 (2013) 第一原理計算による硫化ヒ素分子の構造多様性. 日本地球惑星科学連合, 幕張. 2013年5月20日.

- ④ Atsushi Kyono, Yuki Nishimiya (2012) A phase transition between hematite and ferrihydrite by particle size change. MR23A-2396, American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco, USA. 2012年12月5日.
- ⑤ 興野純, 西宮ゆき (2012) 粒径サイズ変化に伴うヘマタイト-フェリハイドライト相転移. 日本鉱物科学会年会, 京都. 2012年9月19日.
- ⑥ 興野純 (2012) As-S 分子は何種類存在するか. 日本鉱物科学会年会, 京都. 2012年9月19日.
- ⑦ Atsushi Kyono, Yuki Nishimiya, Yutaro Yoshigami (2012) Crystal structure refinement of ferrihydrite using atomic pair distribution function (PDF) analysis, EMC2012-84, European Mineralogical Conference, Frankfurt, Germany. 2012年9月3日.
- ⑧ 興野純, 西宮ゆき, 由上優太郎 (2012) フェリハイドライトの原子対分布関数 (PDF) 法による結晶構造精密化. 日本地球惑星科学連合, 幕張. 2012年5月24日.
- ⑨ Atsushi Kyono, Takamitsu Yamanaka (2012) High-pressure single-crystal and powder synchrotron X-ray diffraction studies of spinels. BIT's 1st Annual Conference and EXPO of AnalytiX 2012, Beijing, China. 2012年3月24日.

[その他]

ホームページ等

http://www.geol.tsukuba.ac.jp/~mineralogy_web/kyono_HP/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

興野 純 (KYONO, Atsushi)
筑波大学・生命環境系・講師
研究者番号: 40375431