

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 26 日現在

機関番号：32670

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410163

研究課題名(和文) 時間分解・蛍光X線イメージングによる、リーゼガングバンドの動的挙動の研究

研究課題名(英文) Spectroscopic analysis of spatiotemporal evolutions of Liesegang bands by time-resolved X-ray fluorescence imaging

研究代表者

林 久史 (Hisashi, Hayashi)

日本女子大学・理学部・教授

研究者番号：60250833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：高分解能モードと高感度モードの両方で操作できる、実験室用・蛍光X線(XRF)分光器を開発した。これを用いて、 $Mn^{2+}/Fe^{3+}/Co^{2+}$ イオンと $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ イオンの反応-拡散によって生じた様々な沈殿パターン(リーゼガングバンドも含む)について、 $Mn/Fe/Co$ の分布の時間変化を測定した。得られたXRF分布は、試料中の主バンドが主にプルシアンブルー類似体(PBAs)からなること、そしてそれらが調製条件に強く依存することを示した。熟成試料のXANESは、PBAsの沈殿パターンの分析に、時間分解XRFと位置分解XANESの組み合わせが強力なことを示唆した。

研究成果の概要(英文)：We have developed a laboratory-use X-ray fluorescence (XRF) spectrometer for studying the evolution of Liesegang bands in gels. The developed spectrometer has two types of operation mode: high-resolution mode and high-sensitivity mode. By using this spectrometer, we measured time-dependences of $Mn/Fe/Co$ distributions of several aggregate patterns (including Liesegang bands) formed in water-glass gels, which were generated by reaction-diffusion processes of $Mn^{2+}/Fe^{3+}/Co^{2+}$ and $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ ions. The obtained XRF results demonstrated that the turbid zones in gels mainly contained diffusive Prussian blue analogues (PBAs), and indicated that their metal distributions strongly depend on the preparation conditions. Additional XANES measurements of fully developed samples suggests that the combination of time-resolved XRF and position-dependent XANES is a powerful tool for analyzing the aggregate patterns stemming from the formation of PBAs.

研究分野：化学

キーワード：リーゼガングバンド プルシアンブルー類似体 時間分解・蛍光X線測定 位置分解XANES

1. 研究開始当初の背景

難溶性塩を形成するアニオンとカチオンを湿潤ゲル中で分散させると、イオンがゲル中をゆっくり拡散し、沈殿反応がおこる。こうしたゲル中での反応-拡散過程においては、イオンの濃度やゲルの種類などの条件を整えると、結晶粒や沈殿物のバンドが規則正しい間隔で出現することもある。このようなバンドをリーゼガングバンド¹⁾という。かの宮沢賢治も『イギリス海岸』という作品の中でリーゼガングバンドについて触れており、「この出来かたはむづかしいのです。膠質体(コロイド)のことをもう少し詳しくやっただけでなければわかりません。けれどもとにかくこれは電気の作用です」と述べている。

『イギリス海岸』から90年を経た現在、リーゼガングバンドは「自己組織化」をおこす散逸構造の好例として注目されている。しかしながら、ゲル自体が複雑で定量化しにくいこと、沈殿生成やイオンの拡散速度における「非線形性」が強く影響することから、リーゼガングバンドに関する定性的説明はできるようになったものの、バンド形成のメカニズムや熟成条件に関する定量的な研究は遅れており、まだわからないことが多い。

ゲル中の反応-拡散過程やリーゼガングバンドの形成を理解する鍵のひとつは、ゲル中のイオンを含む金属元素の濃度分布とその時間変化である。ところが、従来の研究-特に実験的研究-においては、生成した「結晶」のサイズや形、生成した場所や時間に着目したものがほとんどであり、「元素」分布に着目した例はなかった。

研究代表者はこれまでX線分光分析のあらたな可能性を求め、X線ラマン散乱や共鳴X線非弾性散乱、ランタノイドの $L\gamma_4$ 発光などの研究を行ってきた。そうした研究代表者にとってリーゼガングバンドは、(i)アニオンとカチオン、両方の金属イオンの空間分布が関与しており、(ii)非破壊の「その場測定」が本質的に重要であり、(iii)変化の進行する時間が数日~数週間のオーダーであることから、蛍光X線分析のよい研究対象と思われる。そこで、本研究において、リーゼガングバンドへの応用を主目的として、ゲル中の金属元素の空間分布とその時間変化を蛍光X線で追跡する方法を開発することにした。

リーゼガングバンドの研究には100年以上の歴史があるが、¹⁾時間分解・蛍光X線分光法を適用した例はなかった。また、ゲル中に分布したイオンの化学状態分析を*in situ*条件下で行った例もなかった。このように本申請は、分析化学としては、X線分析法の新たな応用領域を開拓するものであり、物理化学-無機化学としては、ゲル中のアニオンとカチオン、それぞれについての拡散と沈殿反応のダイナミクス、ならびにそれに応じたイオン周りの化学状態の変化という、これまででない研究領域を開拓するものであった。

近年リーゼガングバンドは、ヘニッシュによる以下の記述からわかるように、材料科学においても注目されてきている：「…この美しい現象の研究は、学術一般として価値あることであり、それだけで研究を正当化するのである。しかし、それを超える応用可能性も近年急浮上してきた。すなわちリーゼガングバンド的な微細構造をもった、異方的なセラミックスのデザインへの応用である。」¹⁾ 本研究は、こうした機能性材料開発の一助にもなりうるものである。

<引用文献>

- ① H. K. Henisch, "Crystals in Gels and Liesegang Rings," Cambridge University Press, Cambridge, 1988.

2. 研究の目的

本研究の第一の目的は、リーゼガングバンド形成に伴う金属元素の動的挙動を観測するための、時間分解・蛍光X線分光システムを開発することにある。そして、開発したシステムを適用して、金属元素分布の時間変化をモニターする方法論を確立することを第二の目的とする。さらに、放射光を用いたX線吸収端構造(XANES)測定を併用して、機能性材料のリーゼガングバンド、ひいてはゲル中での反応-拡散過程について理解を深めることを第三の目的とする。

3. 研究の方法

(1) リーゼガングバンド用・時間分解・蛍光X線分光システムの開発

リーゼガングバンドの時間分解・蛍光X線分布測定を行うため、まず、図1のような蛍光X線測定システムを開発した。

このシステムの特徴は、リーゼガングバンドを形成させる試料部(Sample holder)にある。ここに内径4mmのマークチューブ(石英ガラスのキャピラリー)を使うのがポイントである。従来のリーゼガングバンドの研究には試験管が用いられてきたが、試験管のガラス厚(~1mm)では、蛍光X線が透過しにくい。透過率を考慮し、カプトン窓をもったアクリル容器を試作してみたが、カプトン窓にゲルが固着せず、剥離してしまった。ガラスのキャピラリーなら、ゲルを維持したまま、有意な信号強度で蛍光X線が測定できた。このキャピラリーをX-Zステージにとりつけ、試料上の照射位置を変えながら、蛍光X線スペクトルを測定した。そして、イオンからの蛍光X線の強度変化を通じて、アニオンとカチオン、それぞれの強度分布とその時間変化を追跡した。

装置の光学系は、水生植物の蛍光X線測定¹⁾にもちいたものを改造して整備した。光学系は、通常の実験室用・エネルギー分散型・顕微X線発光分光システムとほぼ同じで

ある。タングステン (W) 回転対陰極から放出される X 線をポリキャピラリーレンズで集光し、試料に照射した。試料からの蛍光 X 線を Si-PIN 検出器で検出し、対象とする元素からの $K\alpha$ 線の積分強度をパソコン上で計算した。測定位置を変えながら求めた積分強度から、対象とするイオンの分布を解析した。このセットアップによって、空間分解能約 0.3 mm でイオンの分布測定ができた。

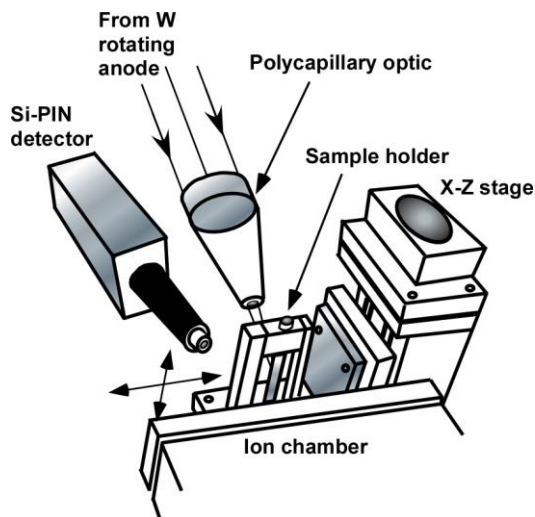


図1 リーゼガングバンド用・時間分解・蛍光 X 線分光システム (高分解能モード)

本研究ではさらに、図1に示した「高分解能モード」の他に、空間分解能をやや落とすこととひきかえに、信号/雑音比を向上させた「高感度モード」も整備した。高感度モードでは、銅回転対陰極からの $CuK\alpha$ 線を湾曲 SiO_2 結晶によって分光かつ横集光し、縦方向は幅約 1 mm のスリットで制限した。高感度モードによって、数 10 mM 程度しか金属イオンを含まないゲルについても、空間分解能約 1 mm での分布測定が、およそ 1.5 時間でできるようになった。

これら2つのモードを使い分け、ゲル中に生成した沈殿パターンにおける Fe (雑誌論文①~④)、Mn (雑誌論文①, ③)、Co (雑誌論文②) の $K\alpha$ 強度分布測定を行った。

(2) ゲル中での新規な沈殿・着色現象の探索

(1) の時間分解・蛍光 X 線分光システム開発と並行して、本研究に相応しいゲル中での新規な沈殿・着色現象の探索を行った。この探索にあたっては、水ガラスゲルを充填したダーラム管を用いて 1000 本近い試料を調製した。その結果、後述のように、これまであまりゲル中の挙動が研究されていなかった $[Fe(CN)_6]$ イオンを含む系 (プルシアンブルー類似体) が、多様で興味ある沈殿パターンを示すことが見いだされた (雑誌論文①~④)。探索にあたっては、現有の高分解能 X 線分光器を用いて、予備的な化学状態分析も行った

(雑誌論文⑤)。

(3) 放射光施設におけるガラスキャピラリーセルの試験測定

試料セルに用いるガラスキャピラリーの厚さ、長さ、内径、そして入射 X 線の散乱の影響を最適化するため、10 種類のキャピラリーを用意し、水や有機溶媒をつめて放射光施設 (SPring-8) で予備測定を行った。解析の過程で、このとき得られた試験データが放射線化学・生物に有用と判明したので、別途、論文発表した (雑誌論文⑥)。

(4) 放射光施設における熟成したゲル試料の XANES 測定

(1) と (2) を遂行する過程で、金属イオン分布の時間変化測定に加えて、最終生成物の化学種も同定できれば、本研究で見いだした新奇な沈殿パターンについての理解が深まると考えた。そこで、時間分解・蛍光 X 線分布を測定した後の、もはや顕著な時間変化が認められなくなった試料 (「熟成した試料」) を放射光施設 (PF・BL9C) に持ち込んで XANES 測定を行った。そして、ゲル中に生成している化学種の Fe まわり (雑誌論文②~④) や Mn まわり (雑誌論文①, ③)、Co まわりの局所構造 (雑誌論文②) を分析した。

<引用文献>

- ① H. Hayashi, In vivo time-resolved X-ray fluorescence mapping measurements of *Egeria densa* immersed in Cr(VI) aqueous solution, *X-Ray Spectrom.*, 43 巻, 2014 年, 292-297.

4. 研究成果

(1) 分子性液体の光学的振動子強度分布

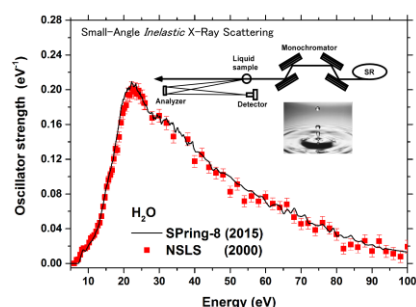


図2 キャピラリーセルに入れた水の振動子強度分布 (雑誌論文⑥)

3 の (3) に記した、キャピラリーセルの試験測定で得られたデータから、液体の光学的振動子強度分布を導出した。図2には、液体水の結果を、用いたセットアップとともに示した。こうしたデータは 2000 年にも NSLS (アメリカ国立シンクロトン光源) で測定されていたが、¹⁾ はるかに統計精度がよいものが得られた (雑誌論文⑥)。

(2) $\text{Fe}^{3+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系で見られる多色帯の X線分光分析

3の(2)に記した探索の過程で、キャピラリー中に低濃度(0.004 M)の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含む水ガラスゲルを入れ、続いて高濃度(0.15 M)の FeCl_3 を含むアガロースゲルを注入すると、図3のような予想外の、そして美しい多色の離散的な着色帯が観測された(雑誌論文④)。

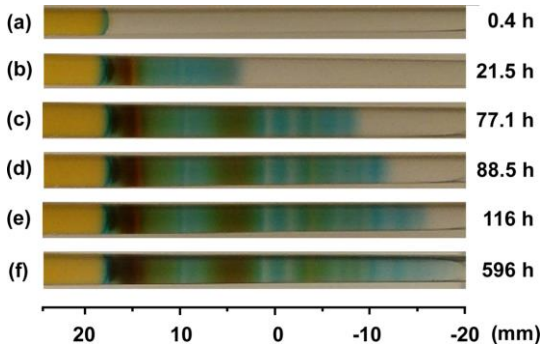


図3 $\text{Fe}^{3+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系で見られる着色帯の時間変化(雑誌論文④)

この着色帯について、3の(1)の装置で測定した $\text{FeK}\alpha$ 強度分布の結果を図4に示す。時間の経過につれて特徴的な分布の変化がうかがえる。約600時間たつと、幅広の茶色い帯の位置が、 $\text{FeK}\alpha$ 線の強度分布のピーク位置とよく対応した。この結果は、茶色のバンドは、ゲル内での Fe の局所的な蓄積と関係していることを示す。こうした情報はこれまでのゲル中の沈殿形成の研究では得られなかったものであり、X線分光法の有用性を広く知らしめるものである(雑誌論文④)。

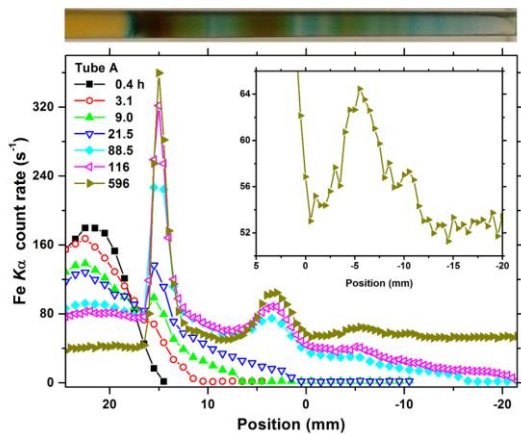


図4 $\text{Fe}^{3+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含むゲルの $\text{FeK}\alpha$ 強度分布の時間変化(雑誌論文④)

(3) $\text{Mn}^{2+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系で見られるリーゼガングバンドの X線分光分析

3の(2)に記した探索の過程で、近年、新たな磁性材料・電極材料として注目されている $\text{Mn}^{2+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系がリーゼガングバンドを形成することを見いだした(図5, 雑誌論文③)。

こうしたリーゼガングバンドの成長に伴

う、 $\text{MnK}\alpha$ と $\text{FeK}\alpha$ の強度分布の時間変化を図6に示す。どちらの分布も、茶色いリーゼガングバンドの成長に応じて、顕著な時間変化を示した。ゲルの接触直後(a)から、 $\text{MnK}\alpha$ 分布はゲルの接合面近くで鋭いエッジ構造を示し、 Mn^{2+} の水ガラスへの侵入を示唆している。これに対応する領域で、 $\text{FeK}\alpha$ 分布は、ピーク構造とそれに続く谷構造をとっており、接合部近くにあった $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の移動を示唆している。

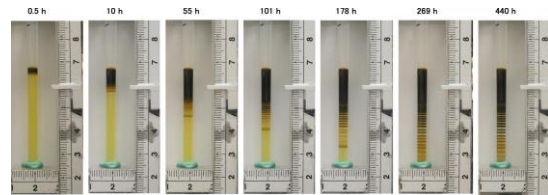


図5 $\text{Mn}^{2+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系で観測されたリーゼガングバンドの時間変化(雑誌論文③)

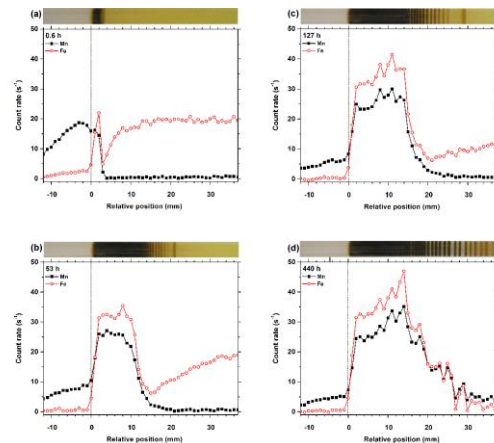


図6 $\text{Mn}^{2+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系のリーゼガングバンドの成長に伴う、 $\text{MnK}\alpha$ と $\text{FeK}\alpha$ の強度分布の時間変化(雑誌論文③)

時間とともに、キャピラリーの右側にリーゼガングバンドがあらわれるが((b)と(c))、 Fe と Mn ともに、太い「メインバンド」に集中しており、リーゼガングバンドは Mn 濃度が低い部分に形成されることを示している。

茶色いパターンが変化しなくなったおよそ250時間後(d)では、 Mn と Fe の両分布において、リーゼガングバンドに対応する位置に微細構造があらわれた。こうした対応は、リーゼガングバンドが Mn と Fe からなる化合物(ひいては Mn-Fe プルシアンブルー類似体)の生成によることを強く示唆している(雑誌論文③)。

引き続き行った実験では、こうしたリーゼガングバンドは、水ガラスの密度や添加剤の種類による影響を強く受けること、それに伴って、 $\text{MnK}\alpha$ と $\text{FeK}\alpha$ の強度分布も顕著に変化することが判明した(雑誌論文①)。概していえば、水ガラスの密度を低くすると、メインバンドにおける Mn と Fe の分布が不安定

化し、これに応じて、リーゼガングバンドは生成しにくくなる。また、添加剤を酢酸からホウ酸に変えると、イオンの拡散が大幅に阻害され、やはりリーゼガングバンドができにくくなる。これらのリーゼガングバンドができにくい条件下では、興味深いことに、メインバンド中に、Mn と Fe の濃淡に起因する「バンド内バンド」構造が現れる(雑誌論文①)。

このように、本研究で開発した時間分解・蛍光 X 線分光システムは、「プルシアンブルー類似体のリーゼガングバンド」という新しい現象に対して、様々な興味ある知見をもたらした。

(4) $\text{Co}^{2+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系で見られる着色帯の X 線分光分析

比較のため、 Mn^{2+} のかわりに Co^{2+} を置換した系 ($\text{Co}^{2+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) について得られた結果を図 7 に示す(雑誌論文②)。

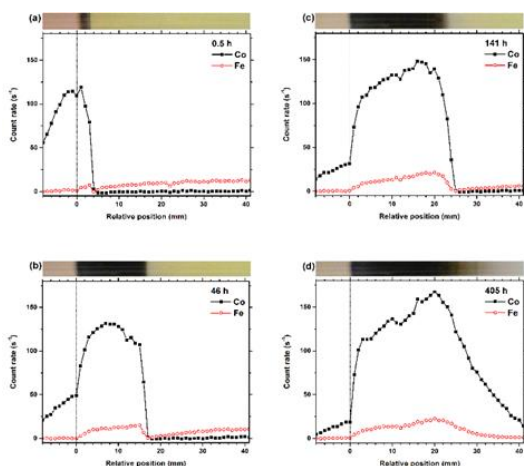


図 7 $\text{Co}^{2+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系のリーゼガングバンドの成長に伴う、 $\text{CoK}\alpha$ と $\text{FeK}\alpha$ の強度分布の時間変化(雑誌論文②)

Co に置換した系では、 Mn より $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ との濃度差をずっと大きくしなければ、リーゼガングバンドはもとより、メインバンド以外の離散的なバンドさえ観測されなかった。図 7 で Co の $\text{K}\alpha$ 強度が Fe より強いのは、濃度差を大きくしたことの反映である。

蛍光 X 線の強度分布は $\text{Mn}^{2+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系と同様、メインバンドに対応する位置で、 Co と Fe の両分布のどちらも大きな値をとり、このバンドが Co-Fe プルシアンブルー類似体から成っていることを強く示唆した。また、どちらの分布の重心も、時間とともにメインバンドの右側の端に移動していった。このことは、 Co-Fe プルシアンブルー類似体の微結晶が、ゲル中をただ拡散するだけでなく、その網目構造に制約されながら、熟成することを示唆している(雑誌論文②)。 Mn^{2+} 系とのこうした違いは、従来まったく知られていなかったものであり、今後のプルシアンブルー系材料の開発に重要と思われる(雑誌論文②)。

(5) XANES によるゲル中のプルシアンブルー類似体の化学状態分析

XANES の結果の例として、熟成した $\text{Mn}^{2+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系において、いくつかの場所で測定した Mn K-XANES の結果を図 8 に示す(雑誌論文③)。

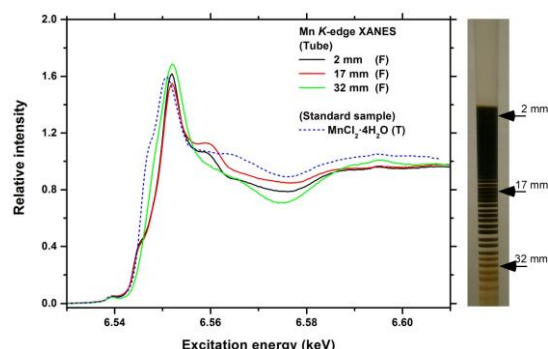


図 8 $\text{Mn}^{2+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系の Mn K-XANES スペクトル(雑誌論文③)。標準試料の $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結果も示した。スペクトルの右側には測定点を図示した。

XANES スペクトルは測定点によって、異なり、特に下方(32 mm)において、その違いは顕著であった。こうした違いは、 Mn まわりの局所構造や対称性が場所によってかなり異なっていること、つまり場所ごとに異なるタイプの Mn 化合物が生成していることを意味する。標準物質である $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルとの違いが顕著なことから、何らかの Mn-Fe プルシアンブルー類似体の生成が考えられる。実際、雑誌論文③に詳述したように、FEFF ソフトを使ったシミュレーションの結果もこの推定を裏付けた。

このように、プルシアンブルー類似体が生み出すリーゼガングバンドの生成過程や生成した化学種の分析には、本研究で開発した実験室用・蛍光 X 線分光装置による時間分解・蛍光 X 線分布測定と、放射光による位置分解・XANES 測定の組み合わせは、非常に強力な手段となりうる。類似の蛍光 X 線-XANES の結合実験は、 $\text{Fe}^{3+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系(雑誌論文④)や $\text{Co}^{2+}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (雑誌論文②)についても実施され、それぞれ興味ある結果を得た。

<引用文献>

- ① H. Hayashi, N. Watanabe, Y. Udagawa, C.-C. Kao, The complete optical spectrum of liquid water measured by inelastic x-ray scattering, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 97 巻, 2000 年, 6264-6266.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① H. Hayashi, H. Abe, Gel-State

Dependencies of Brown Patterns of Mn-Fe-Based Prussian Blue Analogues Studied by Combined X-ray Spectroscopies, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 2017年, 印刷中. DOI: 10.1246/bcsj.20170080

- ② H. Hayashi, H. Abe, An X-ray Spectroscopic Study of Co-Fe-Based Prussian Blue Analog Gels, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 89巻, 2016年, 1510-1517. DOI: 10.1246/bcsj.20160293
- ③ H. Hayashi, H. Abe, X-ray Spectroscopic Analysis of Liesegang Pattern in Mn-Fe-Based Prussian Blue Analogs, *J. Anal. At. Spectrom.*, 31巻, 2016年, 1658-1672. DOI: 10.1039/c6ja00173d
- ④ H. Hayashi, H. Abe, A combined X-ray spectroscopic study on the multicolored pattern formation in gels containing FeCl_3 and $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, *J. Anal. At. Spectrom.*, 査読有, 31巻, 2016年, 912-923. DOI: 10.1039/c5ja00481k
- ⑤ 林久史, 実験室用・1結晶型・高分解能X線分光器によるCrとFe化合物の化学状態分析, *X線分析の進歩*, 査読有, 46巻, 2015年, 187-201. URL: https://www.researchgate.net/publication/274314737_Chemical_State_Analysis_of_Cr_and_Fe_Compounds_by_a_Laboratory-use_High-Resolution_X-Ray_Spectrometer_with_Spherically-bent_Crystal_Analyzers_in_Japanese
- ⑥ H. Hayashi, N. Hiraoka, Accurate Measurements of Dielectric and Optical Functions of Liquid Water and Liquid Benzene in the VUV Region (1-100 eV) Using Small-Angle Inelastic X-ray Scattering, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 119巻, 2015年, 5609-5623. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01567

[学会発表] (計 2 件)

- ① 林久史, 阿部 仁, プルシアンブルー類似体によるリーゼガングバンドのX線分光分析, 第52回X線分析討論会, 2016年10月26日~28日, 筑波大学東京キャンパス文京校舎 (東京都文京区)
- ② 林久史, 立野真代, 阿部 仁, FeCl_3 と $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含むゲルに生成する「多色バンド」のX線分光分析, 第51回X線分析討論会, 2015年10月29日~30日, 西はりま地場産業センター (兵庫県姫路市)

[その他]

ホームページ等

<http://mcm-www.jwu.ac.jp/~hayashih/hayashi.files/sub1.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 久史 (HAYASHI HISASHI)

日本女子大学・理学部・教授

研究者番号: 60250833

(2) 研究分担者

なし