

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月6日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23840049

研究課題名（和文）界面ナノスケール解析に基づく有機分子-鉄鉱物相互作用の素過程の研究

研究課題名（英文）Investigation on the elementary process of organic molecules - iron oxide minerals interaction based on nanoscale interfacial characterization

研究代表者

越後 拓也（ECHIGO TAKUYA）

独立行政法人物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット・NIMS ポスドク研究員

研究者番号：30614036

研究成果の概要（和文）：地球表層に産出する代表的な鉄鉱物であるヘマタイト（ Fe_2O_3 ）とゲーサイト（ FeOOH ）について、その結晶形態・粒径が表面化学状態や化学反応活性に与える影響を調べた。ヘマタイトについては、代表的な有機酸であるアスコルビン酸による還元溶解速度と結晶形態・粒径の関係を、バッチ式溶解実験と透過電子顕微鏡観察（TEM）を組み合わせた手法で詳細に解析した。ゲーサイトについては、生成温度の違いによる結晶形態と表面化学状態の変化を原子間力顕微鏡（AFM）と X 線光電子分光法（XPS）を用いて定量的に解析した。その結果、針状や平板状といった異方性の高い形態を持った微結晶（粒径 50 nm 以下）の場合、結晶形態や粒径が表面化学状態や化学反応活性に著しく影響していることが判明した。

研究成果の概要（英文）：We investigated the influence of particle size, morphology and aggregation state on surface chemical state and chemical reactivity of the most typical iron oxide minerals, hematite (Fe_2O_3) and goethite (FeOOH). For hematite, this study focuses on the relation between the dissolution rate of hematite and crystal morphology and size by batch experiment using ascorbic acid and TEM. For goethite, crystal morphology and surface chemistry were examined using AFM and XPS; the analyzed goethite samples were synthesized by different temperature. In summary, highly anisotropic morphology such as needle- and platelet-shape and small particle size (< 50 nm) significantly affect the surface chemistry and chemical reactivity of iron oxide minerals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
2012 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,600,000	480,000	2,080,000

研究分野：数物系科学

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：鉄鉱物、表面構造、結晶形態、化学反応性、透過電子顕微鏡、光電子分光分析

1. 研究開始当初の背景

酸化（水酸化）鉄鉱物（iron (oxyhydr-)oxide minerals、以下、鉄鉱物と略記する）は鉄を含む造岩鉱物の分解・風化で生じる、地球表層環境において最も普遍的

な鉱物グループである。地球表層環境におけるほとんどの鉄鉱物は 1 μm 以下の粒径を持ち、粘土鉱物をはじめとする層状珪酸塩鉱物と同じく、微結晶鉱物として地球表層の元素移動に深く関与している。

河川・湖沼・土壌といった鉄鉱物の多く存在する環境では、ほとんど全ての場合、生物起源の有機分子が鉄鉱物と共存することになる。生物起源の有機分子の中でも、アスコルビン酸やシュウ酸をはじめとした水溶性有機酸は鉄鉱物表面に吸着し、鉄鉱物の溶解反応や金属イオンの吸着反応を促進する働きがあるため、それらの相互作用を詳細に検討することは、溶解した金属イオンの挙動や生物学的利用能 (bioavailability) を予測するためにも重要である。

近年、鉄鉱物の中でも特に、粒径が 100 nm 以下のナノスケール鉄鉱物は比表面積が極めて大きくなるため、同一鉱物種でも粒径の大きなものと異なった特性を示すことが明らかになりつつある。そのため、粒径の異なる鉄鉱物の物性や結晶構造、表面構造などが盛んに研究されている。しかし、こうした特性の違いが、鉄鉱物と有機分子の相互作用に与える影響を定量的に解析した例は少なく、未解明な点が数多く残されている。

2. 研究の目的

上記の研究背景を踏まえ、本研究では、平板・針状・菱面体といった様々な形態および 100 nm 以下の様々な粒径を持つナノスケール鉄鉱物を合成し、結晶形態や粒径が表面化学特性や化学反応性に与える影響を解明することを目的とした。特に、ナノスケールでの観察結果とバルク分析で得られる反応速度の関係を定量的に考察し、マイクロとマクロの現象を継ぎ目なく連結することを目指した。

3. 研究の方法

本研究課題においては、代表的な鉄鉱物であるヘマタイト (Fe_2O_3) とゲーサイト (FeOOH) について、その結晶形態・粒径が表面化学状態や化学反応活性に与える影響を調べた。具体的な実験方法および分析方法を以下に記述する。

① アスコルビン酸によるヘマタイトの還元溶解作用 (reductive dissolution) の実験的研究：ヘマタイト試料は、粒径および結晶形態の違う 2 種類を高純度化学試薬を用いて合成し、pH3.3 に調整した緩衝液中でアスコルビン酸と反応させ、バッチ式溶解実験によって溶解速度を定量的に比較した。また、反応前および反応後のヘマタイト粒子を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察し、それぞれの反応様式を解析した。

② ゲーサイトの結晶形態・粒径と表面化学特性の関係：結晶性や結晶形態の異なるゲーサイト (FeOOH) を合成し、その結晶形態を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察し、表面ヒドロキシル基密度を X 線光電子分光法 (XPS) で決定した。

③ フェリハイドライトからヘマタイトへ

の結晶化過程の研究：鉄を含む鉱物が風化・変質して生じる粒径約 5nm の非晶質物質フェリハイドライト ($\text{Fe}_{8.2}\text{O}_{8.5}(\text{OH})_{7.4} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) が粒径約 30nm のヘマタイト結晶 (Fe_2O_3) に変化する過程を電子線トモグラフィ法を用いて研究した。

4. 研究成果

① バッチ式溶解実験の結果、平均粒径 7nm、六角板状のヘマタイト粒 ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$)、平衡溶解速度が $1.94 \pm 0.53 (10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1})$ であり、平均粒径 30nm、菱面体状のヘマタイト粒子の初期溶解速度は $4.48 \pm 1.62 (10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1})$ 、平衡溶解速度が $1.29 \pm 0.36 (10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1})$ となった。この結果は、粒径の小さなヘマタイト粒子は、特に初期溶解速度が大きくなることを示している。続いて、ヘマタイト粒子の溶解挙動を観察するため、反応溶液中から懸濁液を 0.2 ml 取り出し、透過電子

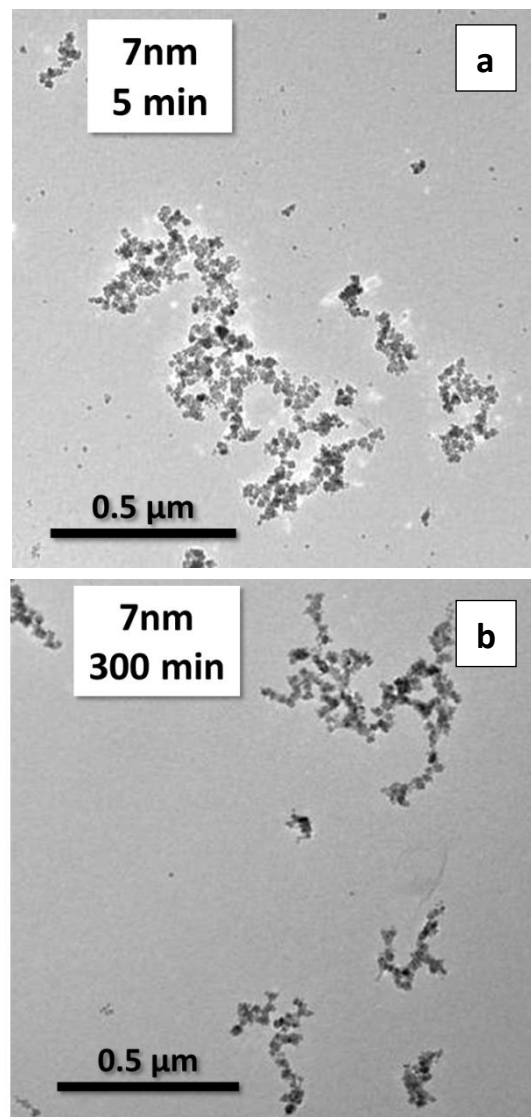


Fig. 1 (a) 溶解反応開始後 5 分経過した粒径 7 nm のヘマタイト粒子の透過電子顕微鏡写真 (b) 溶解反応開始後 5 時間経過した粒径 7 nm のヘマタイト粒子の透過電子顕微鏡写真

顕微鏡 (TEM) で観察したところ、反応初期は極めて分散のよい懸濁液であったものが (Fig. 1a)、反応が進むにつれて粒子の凝集が激しくなり、凝集体内部での液体拡散が抑制され (Fig. 1b)、溶解速度が小さくなることが判明した。

一方、平均粒径の大きなヘマタイト粒子は、表面の欠陥や転移といった反応活性の高い場所 (reactive site) から溶解反応が始まり、それらの活性の高いサイトが消費されると、平衡反応に移行していくことが明らかになった。反応が進むにつれ、凝集状態も変化していたが、溶解速度には影響しないことが判明した。これは、粒径が大きいため粒子間も大きくなり、液体の拡散が抑制されなかったためと予想される。このように、バッチ式溶解実験と TEM 観察を組み合わせることで、溶液中で起きる微粒子の化学反応に新たな知見を得ることができた。

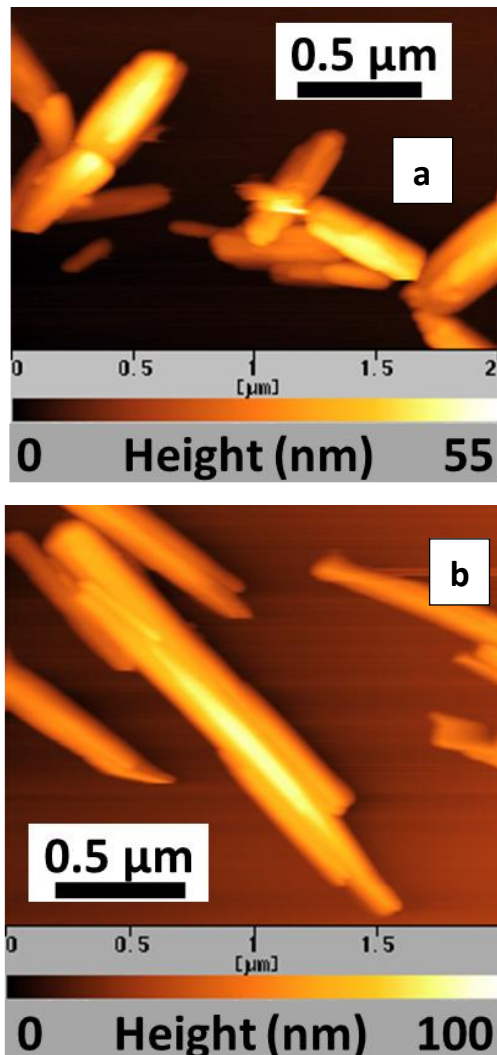


Fig. 2 (a) 低温 (4 ° C) で結晶化したゲーサイトの原子間力顕微鏡写真 (b) 高温 (70 ° C) で結晶化したゲーサイトの原子間力顕微鏡写真

② 低温 (4° C) で結晶化した低結晶性ゲーサイトを原子間力顕微鏡で観察した結果、アスペクト比 (長辺と短辺の比) が非常に低いことが判明した (Fig. 2a)。続いて、同試料を XPS を用いて表面ヒドロキシル基密度を測定したところ、 6.6 nm^{-2} であった。一方、高温 (70° C) で結晶化した高結晶性ゲーサイトはアスペクト比が高く (Fig. 2b)、表面ヒドロキシル基密度が 7.7 nm^{-2} と変化することが判明した。本研究は、XPS によってゲーサイトの表面ヒドロキシル基密度を定量分析した最初の例であり、生成温度や結晶形態によってその密度が変化することを明確に示すことができた。

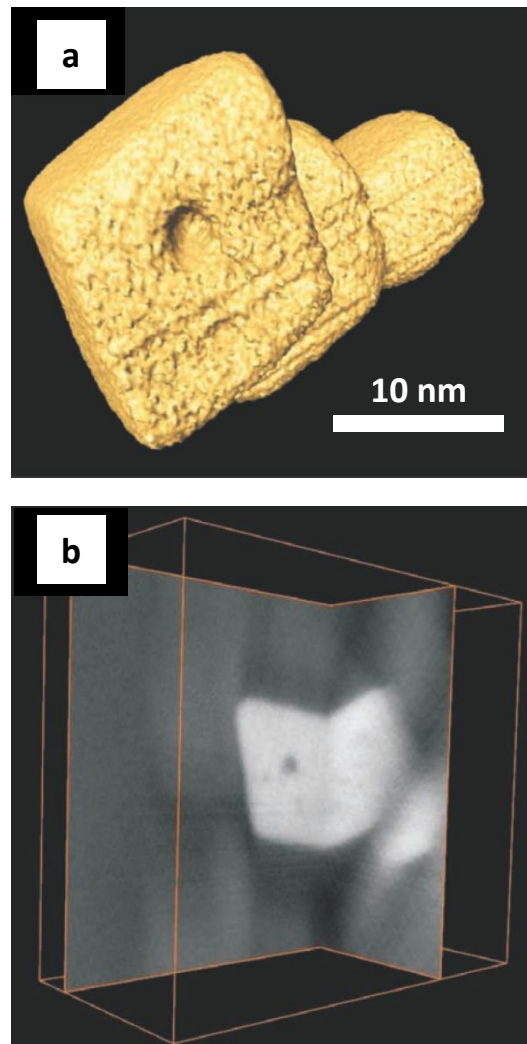


Fig. 3 フェリハイドライトから結晶化したヘマタイトナノ粒子の電子線トモグラフィ像 (a) 結晶形態の三次元観察 (b) 断面図

③ 電子線トモグラフィ法を用いて、世界で初めて粒径 30nm のヘマタイト粒子の内部構造を観察することに成功し (Fig. 3a)、結晶内部に直径約 5nm の空孔が多数含まれていることを解明した (Fig. 3b)。この内部空孔は、前駆物質であるフェリハイドライトが凝

集した際の粒間に相当する。また、生成したヘマタイト粒子に対し、アスコルビン酸 ($C_6H_8O_6$) で溶解実験を行ったところ、これらの空孔から優先的に鉄が溶出することが判明した。この結果から、微結晶ヘマタイトの反応活性は、前駆物質の凝集状態にも影響を受けていることが明らかになった。

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 9 件)

- ① Takuya Echigo, Niven Monsegue, Deborah M. Aruguete, Mitsuhiro Murayama, Michael F. Hochella Jr. (2013) Nanopores in hematite (α - Fe_2O_3) nanocrystals observed by electron tomography, *American Mineralogist*, Vol. 98(1), p. 154-162. 査読有
- ② 山田裕久・渡辺雄二郎・越後拓也・宮原英隆・田村 堅志 (2013) ジオマテリアルを利用した除染, *表面科学*, Vol. 34(3), p. 143-148. 査読有
- ③ Takuya Echigo, Tamao Hatta, Seiko Nemoto and Shigeru Takizawa (2012) X-ray photoelectron spectroscopic study on the goethites showing the variations in crystallinity and morphology: their effects on surface hydroxyl concentration, *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 39(9), p. 769-778. 査読有
- ④ Takuya Echigo, Deborah M. Aruguete, Mitsuhiro Murayama, Michael F. Hochella Jr. (2012) Influence of size, morphology and aggregation state on reductive dissolution of hematite nanoparticles with ascorbic acid, *Geochimica Cosmochimica Acta*, Vol. 90, p. 149-162. 査読有
- ⑤ Dongbo Wang, Laura M. Hamm, Anthony J. Giuffre, Takuya Echigo, J. Donald Rimstidt, James J. De Yoreo, John P. Grotzinger, Patricia M. Dove (2012) Revisiting geochemical controls on patterns of carbonate deposition through the lens of multiple pathways to mineralization, *Faraday Discussion*, Vol. 159, p. 371-386. 査読有
- ⑥ Niven Monsegue, Xin Jin, Takuya Echigo, Ge Wang, Mitsuhiro Murayama (2012) Three-dimensional characterization of iron oxide (α - Fe_2O_3) nanoparticles: application of a compressed sensing inspired reconstruction algorithm to electron tomography, *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 18(6), p. 1362-136. 査読有
- ⑦ Kazuya Morimoto, Tamao Hatta, Seiko Nemoto, Takuya Echigo, Jinhua Ye, Hirohisa Yamada (2012) Hybridization of sugar alcohols into brucite interlayers via melt intercalation

process, *Journal of Colloid & Interface Science*, Vol. 368(1), p. 578-583. 査読有

- ⑧ Akio Ichikawa, Hiroshi Ono, Takuya Echigo, and Yuji Mikata (2011) Crystal structures and chiral recognition of the diastereomeric salts prepared from 2-methoxy-2-(1-naphthyl) propanoic acid, *CrystEngComm* Vol. 13(14), p. 4536-4548. 査読有
- ⑨ Tamao Hatta, Takuya Echigo, Seiko Nemoto, Kenji Tamura and Hirohisa Yamada (2011) Intercalation of sugar alcohols to interlayer of montmorillonite by wet and dry processes, *Clay Science* Vol. 15(1), p. 61-66. 査読有

[学会発表] (計 11 件)

- ① 越後拓也・齋藤 庸一郎・木股三善・清水雅浩・西田憲正・滝沢茂 ”新潟県上川村産流紋岩質溶結凝灰岩中の球晶とその形成機構” 日本鉱物科学会年会 (2012 年 9 月 21 日 京都大学)
- ② 越後拓也・山田裕久・田村堅志・鈴木達 ”Na-cancrinite の単結晶育成と結晶構造精密化” 日本鉱物科学会年会 (2012 年 9 月 20 日 京都大学)
- ③ 越後拓也 ”有機鉱物の生成機構と研究意義” 鉱物科学若手の会 (YMO) ショートコース (2012 年 9 月 18 日 京都大学)
- ④ 越後拓也・星野美保子・木股三善・清水雅浩・松井智彰・西田憲正 “三宅島産灰長石巨晶に産する Al/Si 完全無秩序型灰長石” 日本地質学会第 119 年学術大会 (2012 年 9 月 17 日 大阪府立大学)
- ⑤ Takuya Echigo, Hirohisa Yamada, Kenji Tamura and Tohru Suzuki “Crystal structure and cation exchange properties of Na-cancrinite” The 2nd Asian Clay Conference (2012 年 9 月 7 日, 梨花女子大学, ソウル, 韓国)
- ⑥ 越後拓也・山田裕久・田村堅志・鈴木達 ”シユウ酸を含む溶液中における sodalite から cancrinite への相転移機構” 日本地球惑星科学連合 2012 年大会 (2012 年 5 月 22 日 幕張メッセ)
- ⑦ 越後拓也・山田裕久・田村堅志・八田珠郎・

坂上潤一・辻本泰弘 “非晶質鉄-リン酸塩からの spheniscidite $[\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ の生成機構” 粘土科学討論会 (2011年9月14日 鹿児島大学)

⑧ 越後拓也・山田裕久・田村堅志・鈴木達 “Sodalite を出発物質としたシュウ酸含有 cancrinite の合成” 日本鉱物科学会年会 (2011年9月11日 茨城大学)

⑨ 越後拓也・星野美保子・木股三善・清水雅浩・松井智彰・西田憲正 “三宅島産灰長石巨晶に産する Al/Si 完全無秩序型灰長石: Al-排除則のブレイクスルー” 日本鉱物科学会年会 (2011年9月11日 茨城大学)

⑩ 越後拓也・Deborah M. Aruguete・村山光宏・Michael F. Hochella Jr. “ヘマタイトナノ粒子の還元的溶解に与える粒径・形態・凝集状態の影響” 日本地球惑星科学連合 2011年大会 (2011年5月20日 幕張メッセ)

⑪ 越後拓也・八田珠郎・根本清子・滝沢茂 “ゲータイト表面のドメイン構造と欠陥の生成機構” 日本地球惑星科学連合 2011年大会 (2011年5月20日 幕張メッセ)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

越後 拓也 (TAKUYA ECHIGO)

独立行政法人物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット・NIMS ポスドク研究員
研究者番号: 30614036

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし