

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400508

研究課題名(和文)フェリハイドライトの中距離秩序構造と環境修復機能

研究課題名(英文)The medium range ordering and environmental reclamation function of ferrihydrite

研究代表者

川又 透 (Kawamata, Toru)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：90638355

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：地球表層環境に広く存在するフェリハイドライト(含水鉄酸化物、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ )は、潜晶質鉱物であり、土壌や地下水における微量元素や重金属の重要な吸着体であると考えられているが、物理化学的な特性を担うフェリハイドライトの中距離秩序構造の理解は未踏の研究領域に位置している。本研究では、申請者らのグループで開発したランダム構造解析手法である、X線異常散乱法と逆モンテカルロシミュレーションを利用した新しい構造解析法(AXS-RMC法)を導入し、潜晶質および非晶質におけるナノメートルレベルの中距離秩序構造の評価を実施した。

研究成果の概要(英文)：Ferrihydrite as hydrous ferric oxyhydroxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) is widespread mineral in environment of the earth's surface, and can be regarded as important adsorbent for trace elements and heavy metals in ground water and soil. However, the medium range order of atomic arrangement in ferrihydrite which is closely related to the physicochemical properties has not been revealed yet. In this study, we demonstrate the structural study of ferrihydrite by state of art AXS-RMC method, coupling of anomalous X-ray scattering and reverse Monte-Carlo simulation.

研究分野：金属材料

キーワード：X線異常散乱 非晶質 潜晶質 フェリハイドライト

1. 研究開始当初の背景

通常の結晶とも非晶質とも異なるランダム構造をもつと理解されている潜晶質鉱物は、高いイオン吸着性や反応性を示し、地球表層環境での微量元素の移動や固定に密接に関わっている。近年、非晶質ガラスをはじめとするランダム構造物質の物理化学的性質は、数 nm レベルの中距離秩序構造がそのキーポイントであるとの指摘がされており、潜晶質鉱物においても数 Å レベルの配位多面体構造 (短距離秩序構造: 最近接原子間距離とその配位数) に加えて数 nm レベルまでの配位多面体の連結様式 (中距離秩序構造: 配位多面体間の結合角度とその分布) を詳細に解明することが、特性発現メカニズムの解明において重要な要素と考えられている (図 1)。

地球表層環境に広く存在するフェリハイドライト (含水鉄酸化物、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) は、潜晶質鉱物である。フェリハイドライトは、大きな比表面積や表面における酸化還元反応に起因する吸着特性から、土壌や地下水における微量元素や重金属の重要な吸着体であると考えられており、吸着特性に関する研究が盛んに行われている。原子レベルでの構造に関しては、2つの構造モデルが提案されている。

(a) フェリハイドライトは、少なくとも 2 相以上の混合相でありどの相においても短距離秩序構造は Fe 原子に酸素が 6 配位する八面体構造である (Drits et al. 1993)。

(b) フェリハイドライトは、20 % の 4 配位  $\text{FeO}_4$  と 80 % の 6 配位  $\text{FeO}_6$  の短距離秩序構造から構成される単相である (Michel et al. 2007)。

Drits らのモデルは X 線回折の結果に基づいて逆空間で説明づけられており、Michel らのモデルは実空間における二体分布関数 (Pair Distribution Function: PDF) の解析により求められている。2つの構造モデルは潜晶質構造の回折パターン h 理解において方法論が大きく異なり、それぞれの研究アプローチの延長上での議論の収束は事実上困難である。結果として、物理化学的な特性を担うフェリハイドライトの中距離秩序構造の理解は未踏の研究領域に位置している。

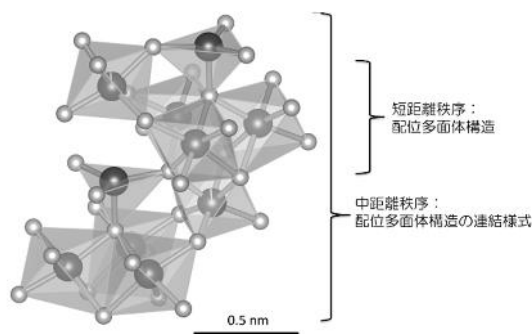


図 1 フェリハイドライトにおける短距離-中距離秩序構造の概念図

2. 研究の目的

以上のような背景から、本研究では、結晶性の異なるフェリハイドライトと、それに関連する非晶質物質の構造解析に、申請者らのグループで開発したランダム構造解析手法である、X 線異常散乱 (Anomalous X-ray Scattering : AXS) と逆モンテカルロ (Reverse Monte-Carlo : RMC) シミュレーションを利用した新しい構造解析法 (AXS-RMC 法) を導入した。これによって、潜晶質および非晶質におけるナノメータレベルの中距離秩序構造を明らかにすることで、本鉱物の環境修復機能を積極的に利用する新しい材料素材の開発方針を提示することを目標とした。

3. 研究の方法

(1) フェリハイドライト粒子の合成および評価: ゼルゲル法により含水鉄酸化物を異なる合成条件 (ゼルゲル原液の組成、pH) で作製し、潜晶質の構造と生成環境の関係について知見を得、イオン吸着機構への影響を考察する。そのため作製したフェリハイドライトについて XRD による相同定及び結晶性の評価、TG/DTA による含水量の測定及び SEM による粒子形状の観察により評価を行った。

(2) AXS-RMC による三次元構造モデルの構築: 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 (茨城県つくば市) のシンクロトロン放射光を利用して Fe-K 吸収端における XAFS、AXS 測定および高エネルギー X 線回折 (HEXRD) 実験を行った。実験的に得られたこれらの構造情報をもとに RMC シミュレーションを実施し、三次元構造モデルを構築した。

(3) 層状複水酸化物の解析: フェリハイドライトおよび関連する非晶質/潜晶質の構造解析を実施した。Ni-Fe- $\text{CO}_3$  層状複水酸化物について金属イオン濃度比 (Ni/Fe) を変化させて合成するとともに高エネルギー回折実験による構造解析を行い、粒子サイズと中距離構造を PDFfit プログラムを用いた実空間構造モデリングにより評価した。

4. 研究成果

(1) フェリハイドライト粒子の合成および評価

本研究では、金属イオンを含んだ酸性の水溶液に塩基性水溶液を滴下することにより生じる沈殿を、乾燥させることによりフェリハイドライト試料を合成した。塩基性水溶液の滴下および乾燥の条件を適切に制御することにより、異なる 2 種類のフェリハイドライト (2-line, 6-line) を合成することに成功した。得られたフェリハイドライト試料の XRD パターン及び試料写真を図 2, 3 に示す。これらのフェリハイドライト試料の示差熱分析測定による加熱時の挙動を図 4 に示す。2-line, 6-line とともにパターンは類似している。重量減率はすべて脱水による寄与のみであるとし、さらに組成を  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と仮定したうえで、n を算出した結果、2-line および 6-line の組成はそれぞれ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  と見積もられた。

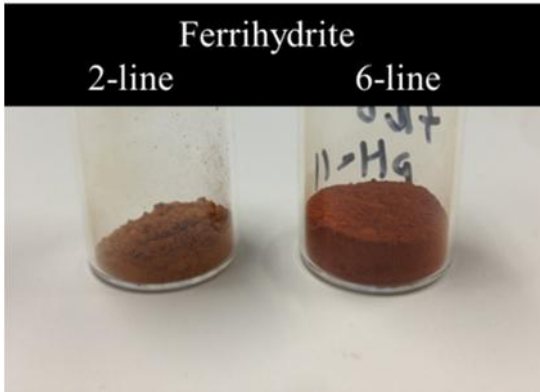


図2 ゴルゲル法によって作製したフェリハイドライト粒子

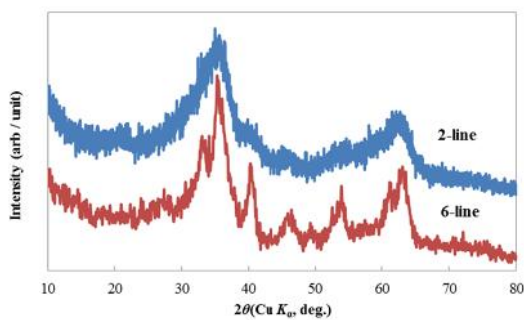


図3 2-line および 6-line フェリハイドライトの XRD パターン

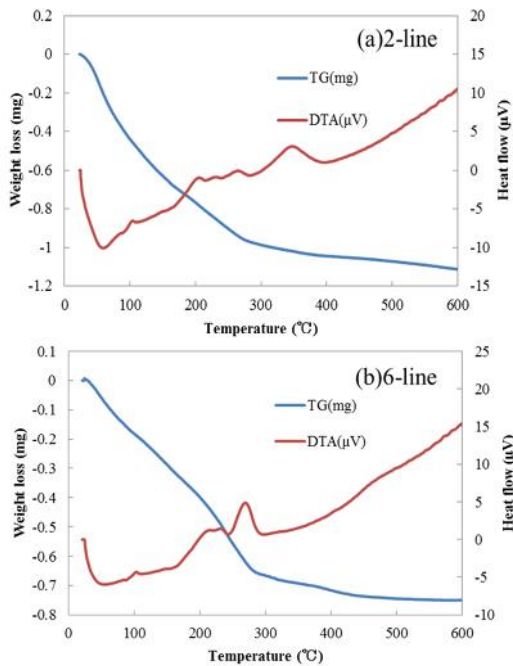


図4 (a) 2-line および (b) 6-line フェリハイドライトの TG/DTA 測定結果

(2) AXS-RMC による三次元構造モデルの構築

図5に HEXRD および AXS 測定から得られた pair distribution function,  $g(r)$  の比較を示す。HEXRD と比較して AXS は 0-0 の相関が現れておらず、Fe 周囲のみの環境構造を示し

ている。これらの構造情報をもとに、RMC シミュレーション を実施し、これらの構造情報を再現する三次元構造モデルを得た(図 6, 7)。さらに、これらの構造モデルに対して、Fe 元素周囲の Voronoi 多面体解析による短距離秩序構造評価、結合角度分布解析および八面体構造連結様式の多体相関解析による中距離秩序構造の評価を実施した。その結果、これらの試料間では Fe 原子を中心とする四面体および八面体配位構造の存在比率が異なり、潜晶質度の高い 6-line 試料中には多くの八面体配位構造が存在すること、6-line 試料中の八面体配位構造は稜共有結合(図 8)を介して 2-line 試料に比べて密な多面体配置をとっていることが示唆された。

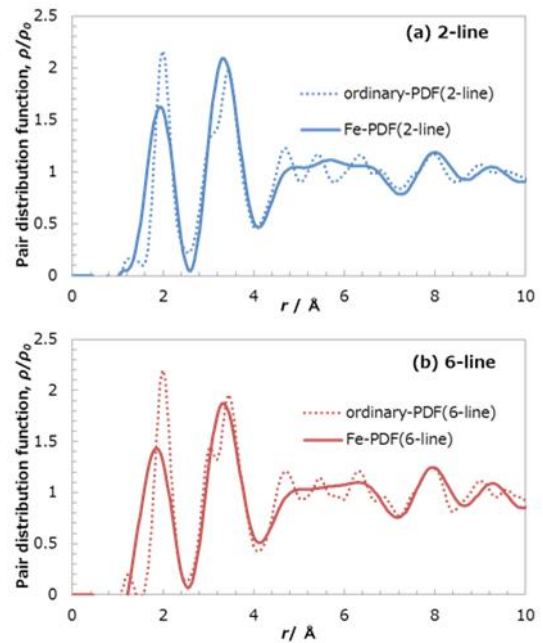


図5 (a) 2-line および (b) 6-line フェリハイドライトの HEXRD (Ordinary-PDF) および AXS (Fe-PDF) 測定から得られた  $g(r)$

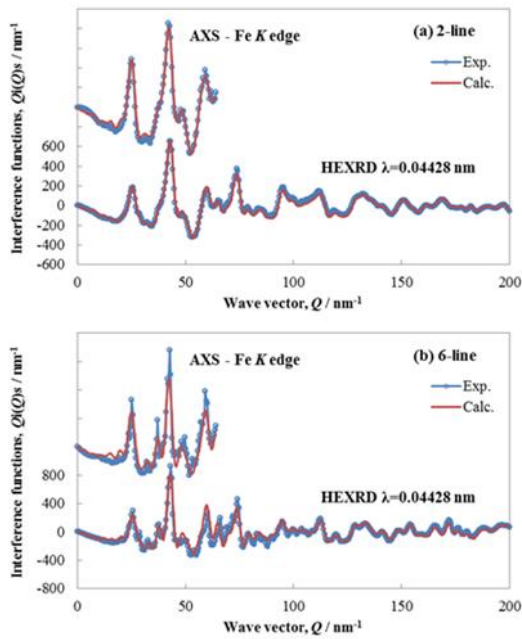


図 6 (a) 2-line および (b) 6-line フェリハイドライトにおける干渉関数の実験値と RMC シミュレーション結果との比較

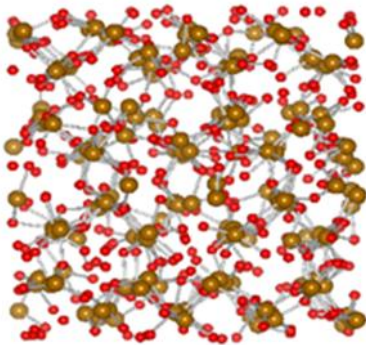


図 7 RMC シミュレーションによって得られた 2-line フェリハイドライトの三次元構造モデル

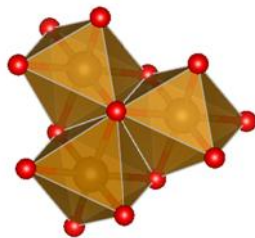


図 8 6-line フェリハイドライトの三次元構造モデルに多く観察される八面体配位の陵共有構造

### (3) 層状複水酸化物の解析

金属イオン濃度比を Ni/Fe=3, 2, 1, 0.5 および 0.33 とした 5 種類の合成試料の粉末 XRD パターンを図 9 に示す。いずれの試料でも一様な回折パターンであることが確認され、基本構造は LDH 結晶であると考えられる。また、3 価金属 ( $Fe^{3+}$ ) の量比に比例して散乱ピークのブロードニングが大きくなる傾向を示した。回折ピ

ークが同様の  $2\theta$  に現れ、かつシャープネスが異なる 3 つの合成試料 (Ni/Fe=3, Ni/Fe=1, Ni/Fe=0.5) に関して、HEXRD 測定を行った。HEXRD 測定から得られた二体分布関数  $G(r)$  を図 10 に示す。 $G(r)$  におけるピーク位置はいずれの試料でも類似しているが、一方で 3 価金属の量比に比例して減衰が小さい原子間距離  $r$  から生じており、回折ピークのシャープネスと粒子サイズとの相関が示された。さらに、Ni-Fe- $CO_3$  LDH 系鉱物のハイドロタルサイト (Reevesite) を初期モデルとして、実空間モデリングを実施した。図 11 に示しように、最近接領域の局所構造単位は類似していたが、 $r > 0.9$  nm 以遠の八面体層の連結様式に関しては Reevesite の構造モデルで再現することができなかった。つまり、これは Reevesite と合成した試料の組成が異なることが格子定数や層間イオンの分布に大きな変化をもたらしたためと考えられる。

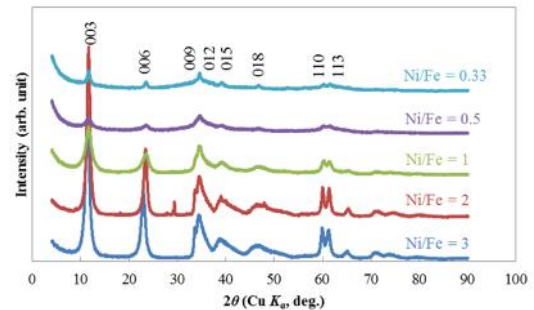


図 9 金属イオン濃度比を Ni/Fe=3, 2, 1, 0.5 および 0.33 とした 5 種類の合成試料の粉末 XRD パターン

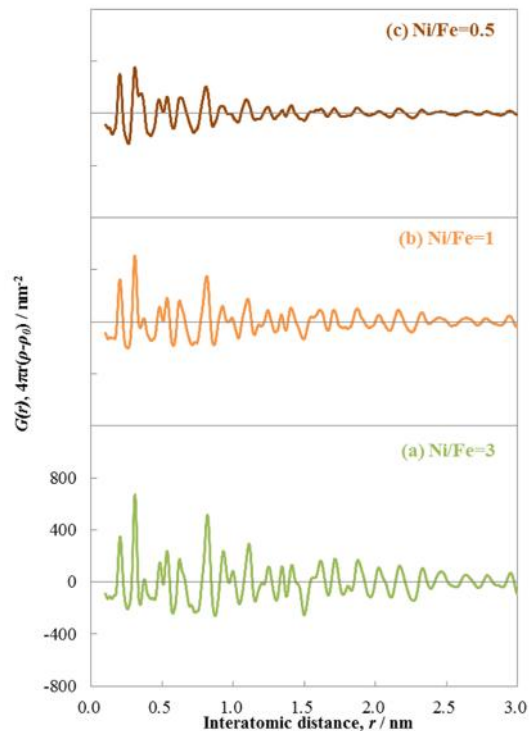


図 10 Ni/Fe 比率 (a) 3, (b) 1 および (c) 0.5 で合成した試料の HEXRD 測定から得られた二体分布関数  $G(r)$

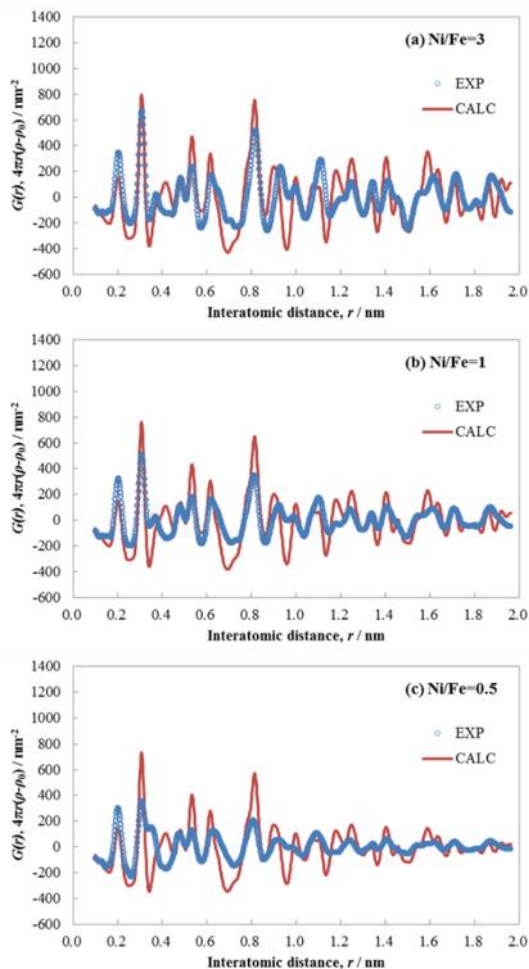


図 11 Ni/Fe 比率 (a)3, (b)1 および (c)0.5 で合成した試料に関する、Reevesite を初期モデルとした実空間モデリングの結果

## 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 5 件)

①川又 透, 杉山 和正 : 放射光を用いた非晶質金属の構造解析, 金属 86 (2016) 674-681.

査読有.

②S. Jinnouchi, A. Yoshiasa, K. Sugiyama, R. Shimura, H. Arima, K. Monma and R. Miyawaki, Crystal structure refinements of legrandite, adamite, and paradamite: The complex structure and characteristic hydrogen bonding network of legrandite. [Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 111, (2016), 35-43] 10.2465/jmps.141216

査読有.

③A. Nakatsuka, S. Kuribayashi, N. Nakayama, H. Fukui, H. Arima, A. Yoneda, and A. Yoshiasa, Temperature dependence of crystal structure of CaGeO<sub>3</sub> high-pressure perovskite phase and experimental determination of its Debye temperatures studied by low- and high-temperature single crystal X-ray diffraction.

[American Mineralogist, 100, (2015), 1190-1202]

10.2138/am-2015-4945

査読有.

④A. Nakatsuka, H. Arima, O. Ohtaka, K. Fujiwara and A. Yoshiasa, Crystal structure of SrGeO<sub>3</sub> in the high-pressure perovskite-type phase.

[Acta Crystallographica Section E, 71(5), (2015), 502-504]

10.1107/S2056989015007264

査読有.

⑤H. Arima, T. Kawamata and K. Sugiyama, Local structure around Ge in lithium germanate glasses analyzed by AXS and EXAFS techniques.

[Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 110, (2015), 60-64]

10.2465/jmps.141022f

査読有.

[学会発表] (計 1 件)

①針生剛, 有馬寛, 杉山和正

AXS および HEXRD 法によるフェリハイドライトの構造解析

日本鉱物科学会, 熊本大学 (熊本県), 2014-09-17

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

川又 透 (Kawamata Toru)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 90638355

### (2) 研究分担者

有馬 寛 (Arima Hiroshi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 60535665

### (3) 連携研究者

杉山 和正 (Sugiyama Kazumasa)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号: 40196762