

(様式第4号)

EXAFS 解析による鉄酸化物ナノ結晶 (hematite) の構造変化サイズ依存性と有害重金属取り込み効果に関する研究

EXAFS study on hematite nanocrystals: Size-dependent Fe-coordination and nonformula metal incorporation

宇都宮 聡

Satoshi Utsunomiya

九州大学大学院理学研究院化学部門

Kyushu University, Department of Chemistr

1. 概要

鉄酸化物は地球表層に普遍的に存在し、有害重金属と高い親和性をもつため、環境化学分野において重要な物質であるとともに、hematite(α -Fe₂O₃)は半導体としての性質があり、産業的にも注目されている。また、ナノ粒子として存在する傾向が強く、そのサイズ依存性を解明する必要がある。本申請課題では、鉄酸化物として hematite(α -Fe₂O₃)ナノ粒子の物理化学的特性及び有害金属取り込み機構のサイズ依存性を定量化し、それに対する構造変化の効果を理解するためにシンクロトン光を用いた XAFS 解析を行う。測定対象はサイズを 7nm と 38nm に制御して合成した hematite ナノ粒子、微量有害金属イオン (As, Ni) との共沈ナノ粒子で、前もって透過型電子顕微鏡(TEM)及び X 線回折(XRD)で、個々の形態(粒径分布、化学組成、相、構造)の分析を行ってきた。本実験は XAFS を用いて Fe 原子周囲の幾何学的配位状態を解析することで、hematite ナノ粒子の構造、凝集、異種イオン取り込みのサイズ依存性という新規の知見を得ることを目的として、得られる結果は、放射性核種などの有害重金属と鉄酸化物との相互作用を理解する上で重要な基礎科学的基盤になると予想している。

(English)

Iron-oxides and -hydroxides ubiquitously occur on the Earth surfaces. Due to their high affinity to toxic metals, the iron oxides and hydroxides have been considered an important media in controlling mobility of toxic metals in the environment. Besides the environmental prospective, hematite has also been recognized an important semi-conductor material. Because hematite tends to occur as nanoparticle in nature, it is necessary to understand the nano-size effects of its physico-chemical property. This study has employed XAFS analysis on hematite nanoparticles that were synthesized with controlling the sizes as ~7 nm and ~38 nm. The XANES spectrums exhibit slight differences between the ~7 nm-sized and ~38 nm-sized nanoparticles, suggesting that the electronic structure in ~7 nm nano-particles are different from that of the bulk-sized hematite. In addition, a slight distortion of the hematite structure is expected to observe in 7 nm-nanoparticle. Such characteristics of electronic structure and crystal structure in smaller fraction of hematite should be of great importance in controlling the interaction with soluble toxic metals and the bulk rock. Consequently, our results would provide fundamental knowledge in terms of environmental process on the Earth surfaces as well as its industrial application as semi-conductor materials.

2. 背景と研究目的：

鉄酸化物は地球表層に普遍的に存在し、また有害重金属と高い親和性を示し、その挙動を支配する重要な物質である。その中でも hematite(α -Fe₂O₃)は半導体としての性質があり、近年産業的にも注目されている。また、比較的低温の条

件でナノ粒子として存在する傾向があり、そのナノの特性も理解する必要がある。これまでに Virginia Tech のグループによって hematite に対する吸着反応のサイズ依存性などが報告されてきたが、有害元素のナノ結晶への取り込み機構を研究した例は少ない。そこで、本申請課題

では、鉄酸化物として hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ナノ粒子の物理化学的特性及び有害金属取り込み機構のサイズ依存性を定量化し、それに対する構造変化の効果を理解することを目的として、シンクロトロン光を用いた XAFS 解析 (XANES, EXAFS) を行う。今回の実験では、サイズを制御して合成した単相 hematite ナノ粒子と、それぞれに対して Ni, As との相互作用を行った物質を対象としている。

3. 実験内容：

本研究は、まず、平均サイズを 7 nm、7.9 nm、38 nm で制御してヘマタイトのナノ結晶を合成し、さらに熱水反応を用いて Ni と As をナノ結晶にドーピングさせて合成する。これらのサンプルに対して、構造中の Fe に注目して XANES、EXAFS 測定を行った。サンプルはまず重金属を取り込ませていないサイズの異なる Hematite ナノ粒子 2 つについて測定した。そのあと、Ni、As、(Ce、Re) を取り込ませたサンプルおよび、Ni:Fe 比を変化させ取り込みを試みたサンプルについても測定を行い、金属の種類及びモル比が与える影響を比較検討する。

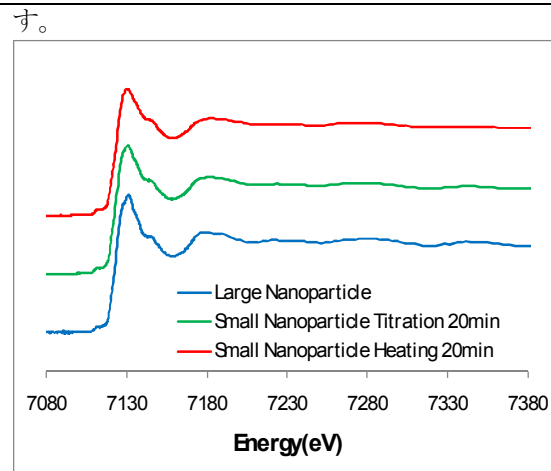
試料の準備に関しては、ヘマタイト粉末を BN で希釈し、錠剤成型プレス機でペレット状にし、透過法で測定をおこなった。また、粉末状をスライドガラス上で乾固させたものと純水中に懸濁した状態で小ビニール袋に入れたものも測定し、透過法、蛍光法二つの測定法を用いた時の違いがあるかを確認した。試料はスライド枠上の標準的な試料ホルダーとライトル検出器の二種類を用いた。

今回は Fe の K 端に対して、XANES、EXAFS 領域を測定した。

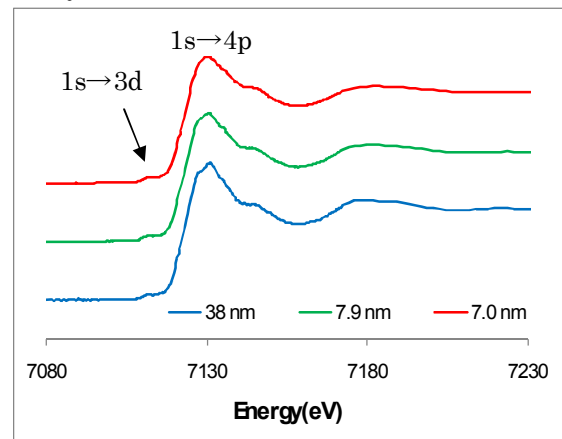
4. 結果、および、考察：

以下の結果はすべて Fe の K 吸収端のものである。

まず、重元素をいれない純粋な系での hematite の合成生成物に対する XAFS スペクトルを示



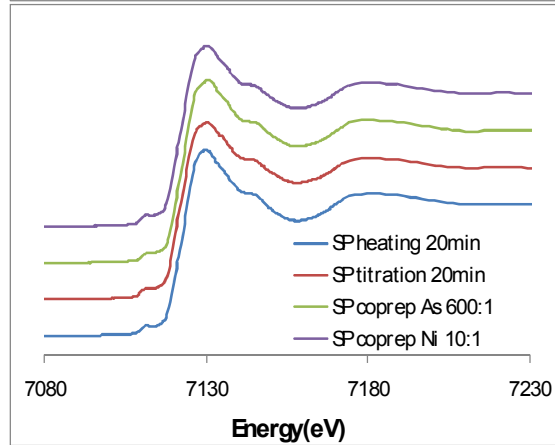
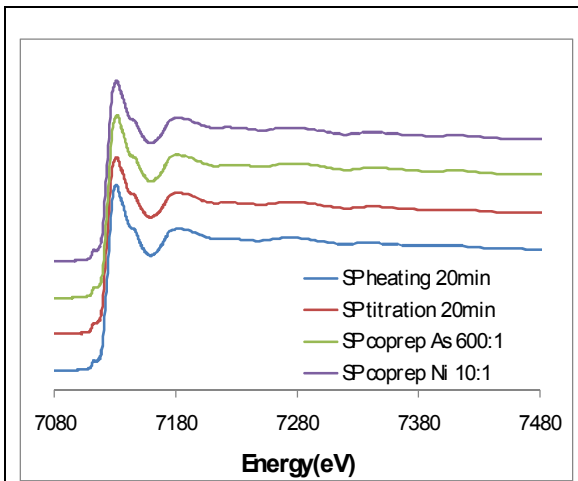
Large は 38 nm 程度、Titration でできたものは 7.9 nm 程度、単純な混合後の heating では 7.0 nm 程度とあらかじめ計測されている。この図からは XANES 領域、EXAFS 領域の振動振幅に微小な相違がみられる。XANES 領域を拡大してみると下図のようになった。



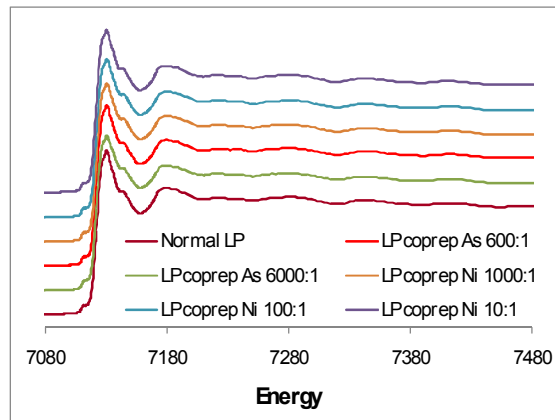
これから $1s \rightarrow 4p$ 遷移による吸収ピークの形状に微小な変化があり、ナノ結晶のサイズが小さくなるにつれて、このピークがブロード化しているのが観察された。これから結晶サイズが小さくなるにつれて結晶中の電子軌道状態が変化することが分かった。

EXAFS 領域に関しては、REX2000 を用いて解析途中である。

次に、small ナノ結晶試料に重金属をドーピングさせた場合の XAFS スペクトルを示す。As、Ni それぞれ初期濃度が最も高い条件で合成したサンプルである。続けて XANES 領域を拡大したものを載せる。特に拡大された図から、As、Ni それぞれをドーピングさせたサンプルにおいても、電子軌道状態が純粋な ~ 7.9 nm 程度の titration 法で合成された hematite のスペクトルとほぼ同じ形状をしており、重金属添加によるナノ結晶の電子状態への影響は少ないことが分かった。

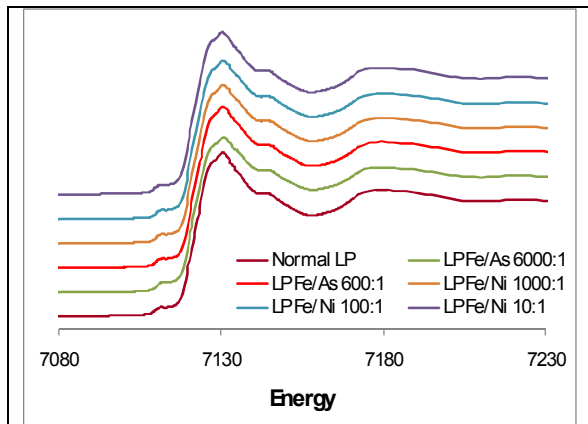


つづいて large ナノ hematite (~38 nm) の合成系に鉄との比を変化させて合成したものを測定した。結果を下に示す。



この図も XANES 領域を拡大して詳細を比較した。(下図) この図から、Large hematite ナノ結晶の場合、As、Ni を入れた系で合成されても、電子軌道状態はほとんど変わらないということが分かった。

EXAFS 領域の解析に関しては、ひきつづき行っている途中である。



また、ペレット状サンプルの透過法測定で得られる結果は、懸濁液状態の反射法で得られるスペクトルと変化はなかった。つまり、7 nm のサンプルにおいて、乾燥過程でナノ結晶の凝集、定方位化、結合によって電顕下で粗粒に見えるサンプルでも、電子状態は 7 nm の結晶と変わらないということがわかった。

今回得られた結果から、hematite に関して~7.9 nm 程度より小さい粒子サイズになってくると、ナノサイズ効果が電子軌道状態に出現することが明らかになった。また、有害重金属の取り込みによる電子軌道状態の変化は顕著ではないことも示された。

5. 今後の課題：

今後の課題としては EXAFS 領域の解析を行うことと、理論計算結果との比較をすることである。測定に関する課題としてはバルクのヘマタイトの測定と酸素の吸収スペクトルも行うべきかもしれない。

しかしながら、次期のテーマとして、今回測定したナノ結晶を用いた凝集過程の SAXS 解析、さらには同様の合成法をその場で行い、結晶成長過程を溶液化学的パラメータを変化させて測定することによって、成長、凝集速度論、パラメータの影響を議論できると予想している。

6. 論文発表状況・特許状況

3月30日、稲木・宇都宮「赤鉄鉱(alpha-Fe₂O₃) ナノ粒子のサイズ制御合成とその有害金属取り込み機構に関する研究」日本化学会

5月21日、Russian-German Symposium on Actinide nano-Particles、*Invited Talk*、宇都宮「Behavior of nanoparticles associated with radionuclides」 at Moscow State University

M. Hoashi, D. C. Bevacqua, T. Otake, Y. Watanabe, A. Hickman, S. Utsunomiya & H. Ohmoto. Haematite nucleation from hydrothermal solution in

an oxygenated sea 3.46 billion years ago. *Nature Geoscience*, **2**(2009) 301-306.

7. 参考文献

- P. Novikov, S. N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, F. Horreard, S. B. Clark, V. V. Tkachev, & B. F. Myasoedov. Colloid Transport of Plutonium in the Far-field of the Mayak Production Association, Russia. *Science*, **314** (2006) 638-641.
- M. Reich, S. Utsunomiya, S. E. Kesler, L. Wang, R. C. Ewing & U. Becker, Thermal behavior of metal nanoparticles in geologic materials. *Geology*, **34** (2006) 1033-1036.
- C.V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, & U. Becker, Formation of V_2O_3 nanocrystals by thermal reduction of V_2O_5 thin films. *Solid State Communications*, **137** (2006) 645-649.

8. キーワード

X線吸収スペクトル