

(様式第4号)

小角 X 線散乱を用いた鉄酸化物ナノ粒子の  
生成・凝集プロセスのその場測定

Small angle X-ray scattering analysis on the behavior of iron oxides  
nanoparticles in controlled solution

宇都宮 聡

Satoshi Utsunomiya

九州大学大学院理学研究院化学部門

Department of Chemistry, Kyushu University

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示すため、その表層水中での挙動を理解することは汚染環境の改善を考える上で重要なプロセスと考えられる。また地球表層の比較的低温な環境条件で普遍的な含水酸化物 ferrihydrite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (さびの粒子) は数ナノメートルのサイズで存在するため、有害元素の環境中における拡散挙動を理解する上でその粒子-粒子相互作用、相変化のサイズ依存性を解明する必要がある。本申請課題では、ferrihydrite の安定性、成長・凝集プロセスとその時間変化を明らかにするために、自作の *in situ* 測定用反応セルを用いて小角 X 線散乱解析 (SAXS) 広角 X 線散乱解析 (WAXS) を行った。

(English)

Iron oxides and (oxy)hydroxides, which have high affinity with toxic heavy metals, are ubiquitously present on the Earth's surfaces. Their behavior in aqueous system is of critical importance to understand the migration of toxic metals in the polluted environments. In addition, because those Fe particles typically occur at the size of a few nanometer and tend to agglomerate by particle-particle interaction depending on the solution condition, it is necessary to understand the nano-size effects and the agglomerate characteristics. The present study have demonstrated *in situ* time-resolved measurement of small-angle X-ray scattering and wide-angle X-ray scattering to investigate the stability, growth and agglomeration process of ferrihydrite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  at BL-15.

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、その表層水中での挙動を理解することは汚染環境の改善を考える上で重要なプロセスである。一方、比較的低温な地球表層環境条件では hematite や、その含水性の ferrihydrite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  がナノ粒子として存在することから、有害元素の環境中における拡散挙動を理解する上で、鉄酸化物ナノ粒子の物理化学的挙動サイズ依存性を解明する必要がある。特に 2-line ferrihydrite は直径数ナノ程度の準安定相で複雑な結晶構造をしており、脱水過程を経て hematite へと相変化する。

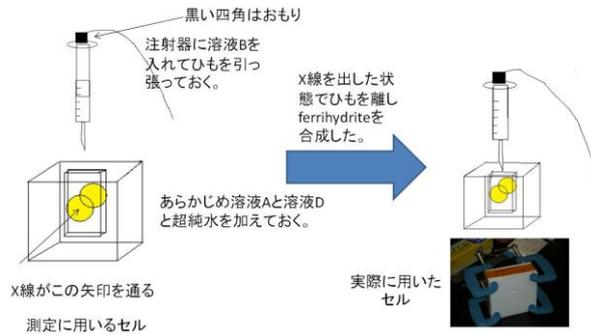
Ferrihydrite は地球表層に普遍的に存在し多種の重金属と強い相互作用を持つため、その挙動を調べて有害金属の拡散挙動を理解する必要がある。本研究では、特に ferrihydrite の核形成、結

晶化、成長、凝集、相変化のプロセスを SAXS、WAXS のその場測定によって解明することを目的としている。また、これらのプロセスが溶液中の化学的パラメータ、pH やイオン強度、有機酸の存在などでどのように変化するかを定量的に明らかにする。

3. 実験内容：

• 2-line ferrihydrite の合成 *in situ* 測定  
250 ml の超純水に 100 g の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を溶かした溶液を溶液 A とする。8M の KOH 水溶液を溶液 B とする。1M の  $\text{CH}_3\text{COOH}$  水溶液を溶液 C とする。1M の  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (クエン酸) 水溶液を溶液 D とする。この4つの溶液を用いて 2-line ferrihydrite を合成した。溶液 C、D は土壌中に多く存在する有機酸が ferrihydrite の生成に影響を与えるかを確かめるために加えた。混合割合は下に載せた

とおり。ここで溶液Bを加える前の溶液と超純水をセルに入れておき、X線を照射しながらセルに溶液Bを加えて、ferrihydriteの合成過程をSAGAシンクロトロンを用いてSAXS測定をした。



### In situ測定用の各溶液とその混合割合

	溶液A(ml)	溶液B(ml)	溶液C(ml)	溶液D(ml)	超純水(ml)
溶液1	0.095	0.03			0.19
溶液2	0.098	0.026	0.011		0.21
溶液3	0.098	0.039		0.027	0.15

### 長時間静置後測定用サンプルの混合割合

	溶液A(ml)	溶液B(ml)	溶液C(ml)	溶液D(ml)	超純水(ml)
溶液4	6.6	2.1			13
溶液5	6.5	2.2	1.4		13
溶液6	6.5	2.6		1.8	10

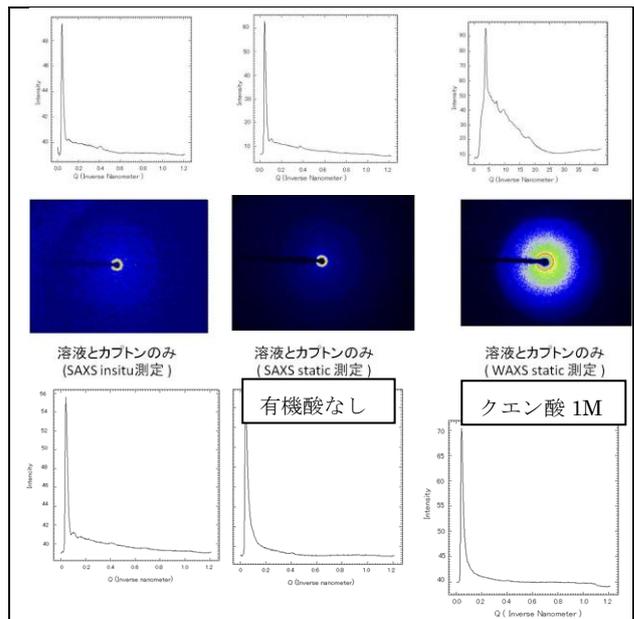
### SAXS測定条件

Beam energy 7keV、Wavelength 1.55 Å、Slit width 0.6mm×0.6mm、Beam stopper 3mm、Camera Length 1840mm、Camera width 0.55mm×0.6mm  
WAXS測定条件

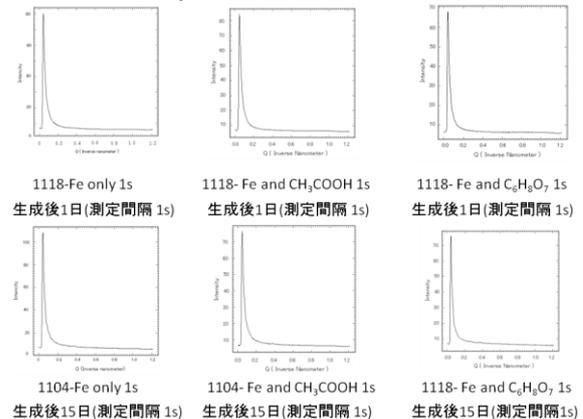
Beam energy 12keV、Wavelength 0.90 Å、Slit width 1.5mm×1.5mm、Beam stopper 3mm、Camera Length 78mm、Camera width 0.55mm×0.6mm  
両モードにおいてCCD検出器を用いて、1~3秒の時間分解で測定をおこない、得られた画像はFit2Dで円周積算して、q値を横軸にスペクトル化した。NanoSolverを購入し、解析を試みた。

### 4. 結果、および、考察：

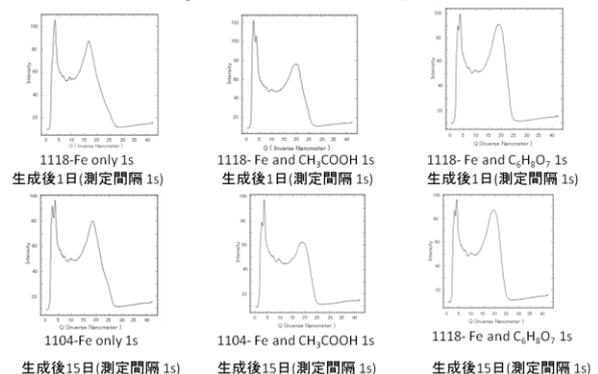
溶液を混合させる前の画像とスペクトルをバックグラウンドとして次に示す。セルのなかでX線の経路に用いられているカプトン膜による散乱強度が見られる。WAXS測定のためにセルの穴を大きくしたが、セル壁の影がまだ視野に存在している。



### 有機酸を加えたものと加えてないもの合成 FerrihydriteのSAXデータの比較 (static)



### 有機酸を加えたものと加えてないもの合成 FerrihydriteのWAXSデータの比較 (static)



フェリハイドライトは数秒の間で生成、凝集がおこり、その後はわずかに変化することがわかった。現在スペクトルの積算をおこない NanoSolver で解析を行っている。

### 5. 今後の課題：

- In situ 実験で散乱の動的変化を追うことができたが、CCDのダイナミックレンジが狭

いために、その後に NanoSolver で解析するのが非常に困難になった。そのため、大量のスペクトルの重ねあわせが必要となっている。次回はイメージングプレートを使用するほうがより定量的な議論をし易くなると考えられる。

- 装置は今回マニュアルであったため、セットアップ（位置調整等）に時間がかかった。今後は実験の固定ユニットを作製かつ遠隔操作端子をつけ、ハッチ外から操作が可能なものにする必要がある。

## 6. 論文発表状況・特許状況

### 7. 参考文献

A. P. Novikov, S. N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, F. Horreard, S. B. Clark, V. V. Tkachev, & B. F. Myasoedov. *Science*, **314** (2006) 638-641.

M. Reich, S. Utsunomiya, S. E. Kesler, L. Wang, R. C. Ewing & U. Becker, *Geology*, **34** (2006) 1033-1036.

C.V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, & U. Becker, *Solid State Communications*, **137** (2006) 645-649.

M. Fayek, S. Utsunomiya, S. M. Pfiffner, L. Anovitz, D. C. White, L. R. Riciputi, R. C. Ewing, & F. J. Stadermann, *Canadian Mineralogist*, **43** (2005) 1631-1641.

### 8. キーワード

SAXS（小角 X 線散乱）：散乱角が非常に小さい長周期構造を解析することができる。

WAXS（広角 X 線散乱）：通常に近い結晶内構造解析を行える。