

X線散乱法による金属塩水溶液からの ナノ粒子生成および成長過程の考察

福山 勝也

1. 緒言

一般に金属塩の水溶液を加熱していくと、溶媒である水の誘電率が低下することにより、その平衡が金属塩から水酸化物側、さらには酸化物側にシフトすることが知られている [1]。具体的には、例えば硝酸鉄(Ⅲ) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 水溶液を加熱すると、水酸化鉄(Ⅲ) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)、さらにオキシ水酸化鉄(Ⅲ) (FeOOH) を経て酸化鉄(Ⅲ) (Fe_2O_3) に変化する、といった具合である [2]。この平衡のシフトを利用して金属塩水溶液から金属水酸化物や金属酸化物を合成する手法を水熱合成、あるいは水熱反応 [3, 4] という。この水熱合成・反応によるものに限らず、例えば、有機合成化学における生成物の分離精製の手法として用いられる再結晶なども含めて、溶液状態からの粒子の析出・生成については、その初期段階において、溶液内にいわゆる結晶核の発生やクラスターの形成などが起こるとするモデルがこれまでに提案されているが [5-7]、過飽和化した溶液からそれらが発生・形成するプロセスやメカニズム、さらにはその微視的構造に関する詳細など、まだはっきりとはわかっていない部分も多く残されている。また、この水熱合成・反応を用いることにより、金属塩から金属水酸化物、さらに金属酸化物へと至る化学変化の過程と、粒子生成の過程における構造変化

の様子をあわせて観測することができることも期待される。そこで本研究では、硝酸鉄(Ⅲ)水溶液を加熱することにより得られた各試料について、溶液内の局所的な電子密度変化から粒子サイズを見積もる目的で小角 X 線散乱 (Small-angle X-ray Scattering : SAXS) 測定を、また、生成した粒子の結晶性を調べる目的で広角 X 線散乱 (Wide-angle X-ray Scattering : WAXS) 測定をそれぞれ行い、金属塩水溶液からの粒子生成、成長に至る一連の構造変化の過程を考察することとした。

2. 実験操作

2-1 試料

0.5 M の濃度で調製した硝酸鉄(Ⅲ)水溶液について、回分式 (バッチ式) 反応装置 (AKICO 製) を用いて 250°C の温度条件にて 30, 35, 45, 60 ならびに 300 秒間それぞれ保持した試料を調製し、各測定に供した。

2-2 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定

SAXS 測定は、モリブデン (Mo) をターゲット金属に用いた回転対陰極型発生器 (ブルカー・エイエックスエス製 M 18 XHF²²-SRA) より生じた X 線を、グラファイトモノクロメータ、Kratky U-slit を通過させることにより単色化、整形した

MoK α 線（波長 0.0711 nm）を試料に照射し、試料からの散乱 X 線を 1 次元の位置敏感型比例計数管（Position Sensitive Proportional Counter：PSPC）で検出した。なお、測定（露光積算）時間は各試料とも 1800 秒で行なった。

2-3 広角 X 線散乱（WAXS）測定

WAXS 測定は、上記 SAXS 装置と発生器および線源を共有し、検出器にシンチレーションカウンタを用いた一般的な X 線回折（X-ray diffraction：XRD）測定装置により行なった。ポリイミド製のフィルムを窓材として製作したセル内に試料を充填し、通常の XRD 測定の要領により測定した。

3. 結果および考察

0.5 M 硝酸鉄（Ⅲ）水溶液（原液、保持時間 0 秒とする）と、それを 250℃にて 30, 35, 45, 60 ならびに 300 秒間それぞれ保持することにより得られた各試料の外観を図 1 に示す。ここで、35 秒間保持した試料から、以後の溶液の色調が変化し、懸濁も起こっている様子がはっきりと確認できる。

また、保持時間が長くなるほど試料溶液の色調がより赤みを帯びることも確認できる。

各試料の SAXS 測定結果を図 2 に示す。ここで SAXS とは、液体や固体などの試料中を X 線が通過する際、試料中にナノメートル（nm：10⁻⁹m）レベルの、周囲とは電子密度が異なる局所的な領域が存在する場合、入射 X 線が透過したダイレクトビーム近傍の極小角部（ダイレクトビームに対しておよそ 5°以下）に、その領域の大きさや形状などを反映した散乱が生じ、その散乱データを解析することにより構造情報を得ようとするものである [8-11]。一般に 1 nm から 100 nm 程度のサイズの構造評価において有効な手法であり、溶液中に生じたクラスターや結晶核など、溶液内で局所的に電子密度が異なっている部分の大きさや形状を SAXS によって見積もることが可能となる。なお、図 2 の横軸は散乱パラメータ q （ $= 4\pi \sin \theta / \lambda$ ； 2θ ：散乱角， λ ：入射 X 線波長）、一方、縦軸は、得られた生の散乱強度に対してバックグラウンドや吸収などの補正を施した散乱強度であり、 $I(q)$ と表す。ここで、図 2 における各試料の散乱強度を比較しやすくするために、今回の装置の小角限界である $q=0.2 \text{ nm}^{-1}$ （散乱角 2θ にしておよそ

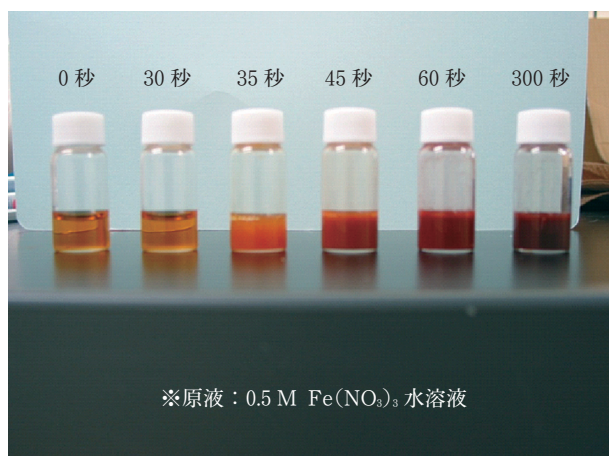


図 1 保持時間とそれぞれの生成物の外観

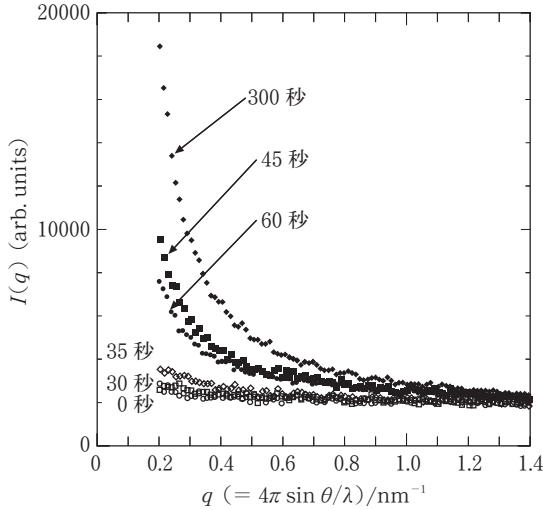


図2 各試料の小角 X 線散乱 (SAXS) 測定結果

0.13°) における各試料の散乱強度を図3に示した。図2および3から、保持時間0秒と30秒とでは両者の散乱強度はおおむね重なっており、両者間での大きな差異は認められないが、35秒の試料から小角部にわずかながら有意な変化が生じ始めており、この段階で何らかの構造変化が系中に起こっていることが示唆される。また、それよりも長い保持時間の試料では、散乱強度が急激に増大し、0秒や30秒、35秒の試料とは明らかに異なる散乱シグナルを与えていることがはっきりと確認できる。さらに、興味深いことに、45秒と60秒の試料を比べると、60秒の試料で一度散乱強度が低下する挙動をとることもわかる。

Guinierによると、散乱パラメータ $q=0$ 、すなわちダイレクトビーム近傍の極小角部におけるSAXS強度 $I(q)$ は、

$$I(q) = N \cdot I_0 \cdot n^2 \exp\left(-\frac{R_g^2}{3} q^2\right) \quad (1)$$

と近似的に表すことができる [8, 9]。ここで、(1)式中の N は結晶核やクラスターなど、SAXSにおいて散乱体となり得るものの数、 I_0 は電子1個

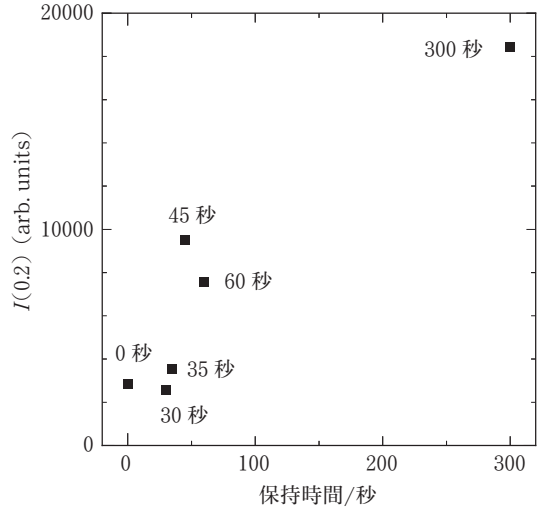


図3 $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ における各試料の散乱強度

あたりの散乱強度や入射 X 線強度などを含んだ定数である。なお n は散乱体中の全電子数であるが、実際には周囲と散乱体との間の電子密度差に相当する。また R_g は散乱体の慣性半径(または回転半径という)である。慣性半径とは、散乱体の重心からの根平均二乗距離のことである [3, 12]。

(1)式について両辺対数をとることにより、

$$\ln I(q) = \ln(N \cdot I_0 \cdot n^2) - \frac{R_g^2}{3} q^2 \quad (2)$$

と表すことができる。したがって q^2 に対して散乱強度の対数($\ln I(q)$)をプロットして得られた直線の傾きから、散乱体の慣性半径 R_g を求めることができる。これをGuinier plotという。なお、散乱体の形状を球形と仮定した場合、慣性半径 R_g と球の半径 R の間には次のような関係がある [9]。

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2 \quad (3)$$

各試料のGuinier plotを図4に示す。各試料とも広角領域において比較的良好な直線性を示して

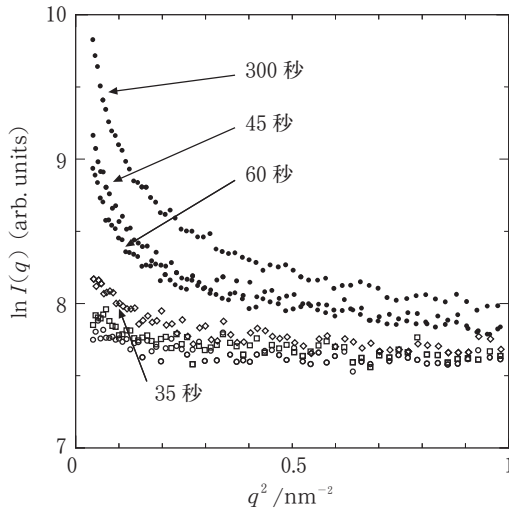


図4 各試料の Guinier plot

いることがわかる。図2の SAXS の結果から、保持時間 35 秒以上の試料において試料中に明らかに変化が生じていることが認められることから、ここで、35 秒以上の各試料に対してそれぞれの直線の傾きから散乱体の慣性半径 R_g の値を見積もり、さらに(3)式の関係を用いて、その形状を球形であると仮定した場合の散乱体の大きさ(直径 $2R$)を算出すると、保持時間 35 秒では 1.7 nm、45 秒では 3.5 nm、60 秒では 3.3 nm、300 秒では 4.6 nm とそれぞれ見積もられた。60 秒で散乱体の大きさが一度小さくなるという結果が得られたが、SAXS の強度は散乱体の体積の 2 乗に比例することが知られており [8, 9]、これは先述した、60 秒の試料で一度散乱強度が低下することとも対応しているものと思われる。

次に、試料溶液の上澄み部分、すなわち懸濁成分を含まない溶液部分を用いて、その濃度低下の割合から試料の「反応率」を見積もるべく、誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma : ICP) 発光分光分析 [13] を行なった。その結果、反応率は保持時間 35 秒で 2.4%、45 秒で 6.1%、60 秒で 47.3%、300 秒で 93.0% とそれぞれ見積も

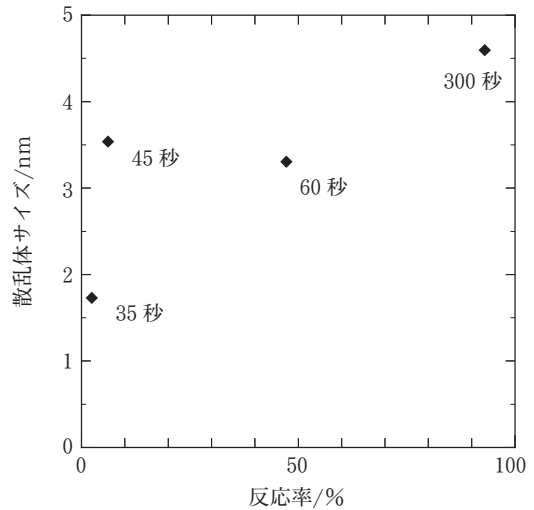


図5 反応率と散乱体サイズの関係

られた。ここで、反応率と先程見積もられた散乱体の大きさの関係を図5に示した。図5から、保持時間が短い試料において、その反応率はかなり低いにもかかわらず、散乱体の大きさはこの段階で大きく増加していることがわかる。このことから、比較的早い段階で、急激かつ大きな局所的電子密度変化が生じる、すなわちクラスターや結晶核のようなものが急激に溶液中に生成していることが示唆される。また、保持時間 45 秒以上の領域では、60 秒で一度小さくなるという挙動を示しつつ、比較的ゆっくりとしたペースで散乱体(粒子)が成長していくことが確認できる。

Guinier plot による解析の結果から、ほぼ同程度の大きさの散乱体を有していると見積もられた保持時間 45 秒と 60 秒の試料について、その散乱体の結晶性を調べる目的で行った WAXS 測定の結果を図6に示す。図6から明らかのように、45 秒の試料では有意な回折線がまったく認められないが、60 秒の試料ではそれをはっきりと確認することができる。この事実は、まず 60 秒の試料中に存在する散乱体(粒子)はその結晶性がかなり高く、また、45 秒の試料と 60 秒の試料と

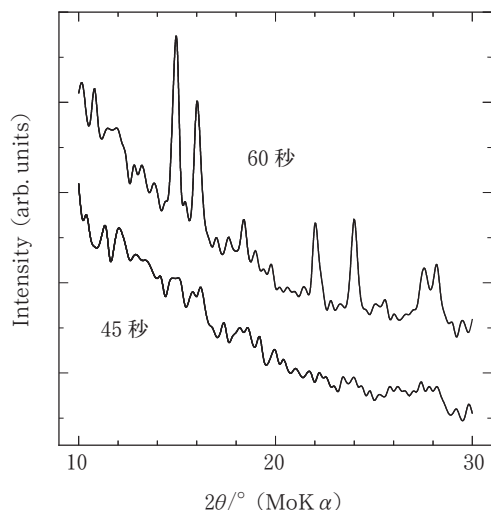


図6 保持時間45秒と60秒の試料の広角X線散乱(WAXS)測定結果

で試料中に存在する散乱体の大きさ自体は同程度であるものの、その結晶性の度合いは全く異なる状態にあることをはっきりと示している。45秒の試料と60秒の試料の反応率の違いも加味した上でこの構造変化について考察すると、金属塩水溶液からの粒子の発生において、最初からしっかりと結晶構造を有する粒子が析出しているのではなく、構造的規則性の低い粒子がまず形成され、その後、時間をおいて粒子内の“隙間”を埋めるかのようにして結晶化が進み、さらに粒子の外側にも付加していくことで結晶が成長していくというプロセスを経ているものと解釈できる。なお、回折線に影響を与える要素には結晶化度の違いのほかに、結晶のサイズの大小というものもあるが[14]、45秒と60秒とで散乱体の大きさは同程度であると見積もられており、もしも最初からしっかりと結晶構造を有する粒子が析出しているとするれば、WAXSにおいて両者は同じような結果を与えるはずであり、ゆえにこのことによる影響は今回の場合は考えにくい。

なお、本研究において示された挙動は、アミノ

酸の一つであるグリシンの水溶液を扱った Myerson らによる研究においても報告されている [7]。それによると、グリシン水溶液を過飽和化させていくと、まずグリシン分子の濃度が高い部分が多数発生し、その結果、溶液中に局所的な電子密度の粗密が生じ、その後、濃度の高い部分にあるグリシン分子が空間的な秩序を獲得するように再配置することによって結晶核が生じる、と結論し、今回本研究によって得られた知見と同様の現象について解釈し論じている。このことから、アミノ酸水溶液におけるアミノ酸分子のクラスター、あるいは結晶核の発生のメカニズムは、金属塩水溶液から金属酸化物ナノ粒子が形成されるメカニズムと同様の現象が起きていることが示唆される。

また、先述の通り、60秒の試料で散乱体の大きさが一度低下すると見積もられているが、これが例えば、結晶性の向上にともなって散乱体があったん“引き締まる”かのような振る舞いをすることを示している可能性もあるが、この部分の精査については今後の課題としたい。

ここで、60秒の試料でみられた回折線の「中身」を評価するため、市販の酸化鉄(Ⅲ) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) について同様に WAXS 測定を行い、得られた回折線を60秒の試料の回折線とともに図7に示した。ピークの位置や回折線の鋭敏さなどの違いから、両者でその結晶性は異なるものの、60秒の試料の回折線は市販の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折パターンとほぼ同じパターンを示していることから、60秒の試料中に生じた粒子は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることがわかる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は紅赤色の固体であり、図1に示したように、250°Cでの保持時間が長くなるほど試料溶液の色調がより赤みを帯びることともうまく対応する結果である。

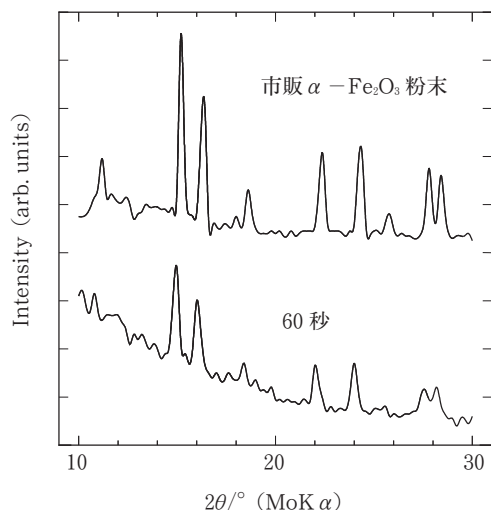


図7 市販の酸化鉄(Ⅲ) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) のWAXS測定結果と60秒の試料の回折線との比較

4. 結 言

SAXS測定ならびにWAXS測定の結果を用いて、金属塩(硝酸鉄(Ⅲ))水溶液から金属酸化物ナノ粒子の生成、成長に至る一連の構造変化の過程を観察、考察した。保持時間35秒(反応率2.4%)の試料からSAXS強度が増大することを確認し、この段階で系中に何らかの粒子状の物質の生成が起こっていることが示唆された。またWAXS測定において、保持時間60秒(反応率47.3%)の試料から回折線が生じることを確認した。これらの結果から、金属塩水溶液からの金属酸化物粒子の発生において、最初からしっかりとした結晶構造を有する粒子が析出しているのではなく、一旦アモルファス状の粒子が形成され、その後、時間をおいてから結晶化、結晶成長が起こるというプロセスを経ることが確認された。

なお今回、反応途中の化学変化については一切触れなかったが、例えばpHなどの液性の変化を

用いてこれを検討することもあわせて今後の課題としたい。

謝 辞

本研究における実験操作は、東北大学多元物質科学研究所 阿尻雅文教授の協力のもと、同教授の研究室において筆者が行なったものであり、ここに謝意を表す。

参考文献

- [1] 阿尻雅文, 市川和義『化学と工業』(日本化学会誌) **63** (4) (2010) 330-332.
- [2] T. Adschiri, *Chem. Lett.* **36** (10) (2007) 1188-1193.
- [3] 『化学辞典』東京化学同人.
- [4] 柳澤和道『ニチアス技術時報』No. 2 (2008) 1-7.
- [5] 平山令明 編著『有機化合物結晶作製ハンドブック—原理とノウハウ—』丸善出版(2008) 29.
- [6] J. W. Mullin, C. L. Leci, *Philos. Mag.* **19** (161) (1969) 1075-1077.
- [7] S. Chattopadhyay, D. Erdemir, J. M. B. Evans, J. Ilavsky, H. Amenitsch, C. U. Segre, A. S. Myerson, *Cryst. Growth Design* **5** (2005) 523-527.
- [8] A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays*, John Wiley & Sons Inc. (1955) New York.
- [9] O. Glatter and O. Kratky, eds., *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press (1982) New York.
- [10] 松岡秀樹『コロイド科学IV コロイド科学実験法』(日本化学会編)東京化学同人(1996) 66-93.
- [11] 畠山義清, 福山勝也, 西川恵子『炭素材料の新展開』(日本学術振興会炭素材料第117委員会編)(2007) 161-172.
- [12] 千原秀昭, 中村巨男訳『アトキンス物理化学(下)第8版』東京化学同人(2009) 717.
- [13] 『ICP発光分析』(分析化学実技シリーズ(機器分析編4))共立出版(2012).
- [14] 『結晶解析ハンドブック』(日本結晶学会「結晶解析ハンドブック」編集委員会編)共立出版(1999) 125.