

課題番号 :2018B-E03
利用課題名 (日本語) :硫化鉄ナノ粒子の粒子サイズ成長に伴う結晶構造変化
Program Title (English) :Crystal structural changes of iron sulfide nanoparticle with grain growth
利用者名 (日本語) :佐野喜成¹⁾, 興野純²⁾ 山本弦一郎¹⁾
Username (English) :Yoshinari SANO¹⁾, Atsushi KYONO²⁾, Gen-ichiro YAMAMOTO¹⁾
所属名 (日本語) :1) 筑波大学大学院生命環境科学研究科, 2) 筑波大学生命環境系
Affiliation (English) :1) Graduate School of Life and Environmental Science, University of Tsukuba
2) Faculty of Life and Environmental Science, University of Tsukuba
キーワード: 硫化鉄ナノ粒子, マッキナワイト, 粒子成長

1. 概要 (Summary)

嫌気的な海底堆積物の間隙水中では、硫酸還元細菌が海水由来の硫酸イオン (SO_4^{2-}) を硫化物イオン (S^{2-}) に還元することで生命活動に必要な代謝を行っている。さらに、硫化物イオンが硫黄細菌によって硫黄 (S^0) から硫酸イオンまで段階的に酸化されることで、地球化学的な硫黄サイクルが成り立っている。この一連の反応において、硫化物イオンの一部が二価の鉄イオン (Fe^{2+}) と反応して硫化鉄のナノ粒子 (FeS) が生成され、その後、安定なマッキナワイト (FeS) に成長する。本研究では、硫化鉄ナノ粒子の粒子成長に伴う構造変化プロセスを解明することを目的として、放射光 X 線全散乱測定による原子 2 体相関関数 (atomic Pair Distribution Function: PDF) 解析及び X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。

2. 実験 (目的, 方法) (Experimental)

硫化鉄ナノ粒子の黒色懸濁液を合成し、 120°C の電気炉内で 2, 4, 6, 8, 12 時間加熱を行った。放射光 X 線全散乱測定は、SPring-8 の BL14B1 で実施した。X 線波長は $\lambda = 0.20606 \text{ \AA}$ 、測定範囲は $0 \leq Q (\text{\AA}^{-1}) \leq 25$ 、測定温度は 20 K 及び 300 K で行った。PDFgetX2 を用いて X 線全散乱データを原子 2 体相関関数 (PDF) に変換した後、PDFgui で結晶構造解析を行った。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 放射光科学研究施設 (PF) の BL9C で実施し、透過法を用いて Fe-K 吸収端を測定した。XAFS 解析は、Athena ソフトを用いて X 線吸収スペクトルを動径構造関数 (RSF) に変換し、Artemis ソフトを用いた。マッキナワイトの結晶構造は、リートベルト解析から求めた構造モデル[1]を使用した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

全ての試料で、ナノ粒子であるマッキナワイトに特徴的なブロードな回折パターンが確認された。PDF 解析の結果から、加熱時間によって PDF パターンに大きな変化は見られなかったが、PDF の周期性が伸びることが確認できた (図 1)。このことは、 120°C の加熱によってマッキナワイトの粒子サイズは増加したがそれによって局所構造には大きな変化は生じないことが明らかになった。

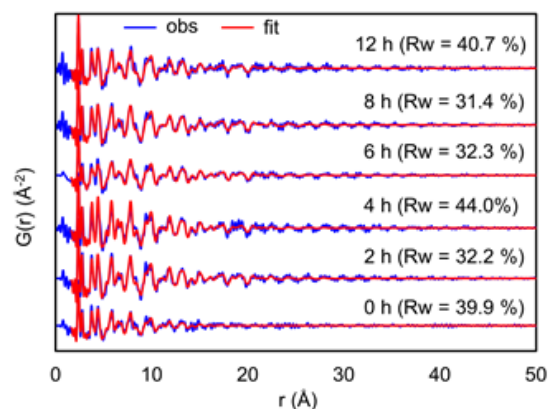


図 1. PDF パターンの加熱時間による変化

加熱前のマッキナワイトの粒子サイズは約 2 nm であったのに対し、加熱によって約 3 から 4 nm に増加した (図 2)。また、加熱前の格子定数は $a = 3.68 (1)$, $c = 5.14 (9) \text{ \AA}$ であり、透過型電子顕微鏡 (TEM) の観察結果から求めた c 軸の値 ($c = 5.10 - 5.19 \text{ \AA}$) [2] と良い一致を示した。一方、リートベルト解析から求めた結晶性の良いマッキナワイトの格子定数 ($a = 3.67$, $c = 5.03 \text{ \AA}$) [1] と比較すると c 軸方向へのわずかな膨張が認められた。本研究の結果は、粒子成長に伴う c 軸の収縮は起きないことを示唆する。先行研究から、マッキナワイトの FeS_4 四面体配列の歪みが指摘されているが [2,3], 本研究で確認された c 軸の膨張も、 FeS_4 四面体配列の歪みに由来する可能性が考えられる。

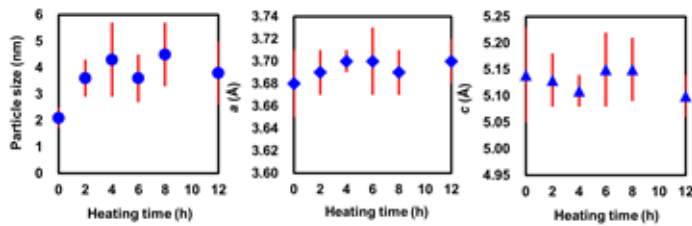


図 2. 粒子サイズと格子定数の加熱時間による変化

XAFS 測定により得られた動径構造関数 (PSF) は、全ての試料において第1ピークはFe-S結合距離を示し、第2ピークはFe-Fe原子間距離を示す(図3)。

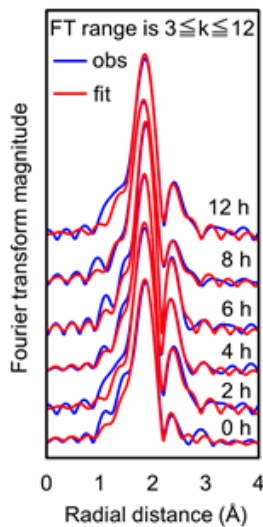


図 3. RSF の加熱時間による変化

加熱前のマッキナワイトのRSFは、第2ピークの強度が小さいためFe-Fe原子間距離を求めることが出来なかった。PDF解析の結果から、加熱前のマッキナワイトは加熱後の試料に比べて粒子サイズが約半分であることから、加熱前のマッキナワイトでは粒子サイズが小さいために平均的な中距離構造が失われ、RSFにおけるFe-Feピークが著しく減衰したと考えられる。

EXAFSフィッティングにより得られたFe-S結合距離は、2.25–2.26 Å, Fe-S配位数は約4であった(図4)。この結果は、結晶性の良いマッキナワイトの値(Fe-S結合距離 = 2.256 Å, Fe-S配位数 = 4)と良い一致を示す[1]。

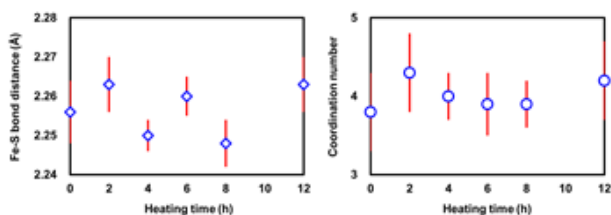


図 4. Fe-S 距離と Fe-S 配位数の加熱時間による変化

したがって、硫化鉄ナノ粒子が加熱によって粒子成長する過程では、FeS₄四面体の局所構造はほぼ維持されることが示された。

一方、Fe-Fe原子間距離は2.67–2.69 Å, Fe-Fe配位数は1から2であった(図5)。この値は、結晶性の良いマッキナワイトの結晶構造の値(Fe-Fe = 2.598 Å, Fe-Fe配位数 = 4)と比較すると、有意な差が生じている。

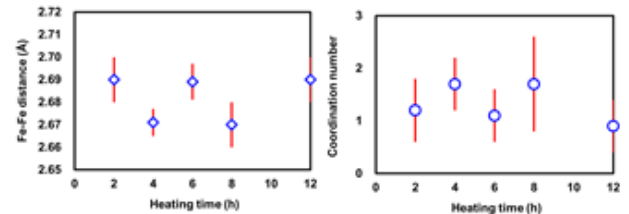


図 5. Fe-Fe 距離と Fe-Fe 配位数の加熱時間による変化

PDF解析の結果から、硫化鉄ナノ粒子はFeS₄四面体の配列に歪みが生じている可能性が示されている。したがって、EXAFS解析から得られたFe-Fe原子間距離の拡大は、FeS₄四面体シートの歪みに由来する可能性が考えられる。加えて、Fe-Fe配位数の減少も、ナノ粒子特有の平均的な中距離構造の欠如に加えて、FeS₄四面体シートの歪みによる局所構造の乱れが深く関わっていると考えられる。また、PDF解析の結果と同様に、FeS₄四面体シートの歪みは粒子成長後も持続している可能性が示された。

参考文献

- [1] Lennie A. R, Redfern S. A. T, Schofield P. F, Vaughan D. J. (1995) *Mineralogical Magazine*, 59, 677-683.
- [2] Ohfuji H. and Rickard D. (2006) *Earth and Planetary Science Letters*, 241, 227-233.
- [3] Wolthers M., Van der Gaast S. J., Rickard D. (2003) *American Mineralogist*, 88, 2007-2015.

4. その他・特記事項 (Others)

なし。