

鉄細菌が合成したパイプ状酸化鉄ナノ微粒子の深さ 選択的光電子分光測定

Depth-selective photoelectron spectroscopy of hollow-shaped iron oxide nano-particles synthesized by iron bacteria

藤井達生^a、橋本英樹^b、渡辺理文^b、大橋浩史^b、田中博美^b、木村昌弘^b、吉川英樹^b

Tatsuo Fujii^a, Hideki Hashimoto^a, Yoshifumi Watanabe^a, Hirofumi Oohashi^b, Hiromi Tanaka^b,
Masahiro Kimura^b, Hideki Yoshikawa^b

^a岡山大学工学部、^b物質・材料研究機構

鉄細菌が生成するパイプ状酸化鉄の局所構造を、EXAFS 分析するとともに、パイプ状酸化鉄に含まれる不純物元素の分散を、深さ選択的な XPS 測定により解析した。その結果、パイプ状酸化鉄の構造は、ほぼ非晶質であり、鉄イオンは 6 配位の Fe³⁺ の状態にあることが判明した。また、パイプ状酸化鉄に微量に含まれる P や Si は、構造内に均一に分散していることが明らかとなった。

Local structure of tubular iron oxides produced by iron bacteria were analyzed by EXAFS. Moreover the dispersion of impurity ions in tubular iron oxides was examined by depth-selective XPS, respectively. The EXAFS spectra indicated that the tubular iron oxides had amorphous structure with octahedral Fe³⁺ ions. The impurity ions such as P and Si in iron oxides dispersed homogeneously in the structure.

背景と研究目的

環境に優しい浄水処理技術として、鉄細菌を利用した生物濾過法が注目されている。これは、原水に含まれる鉄やマンガンなどの不純物金属イオンを鉄細菌が酸化し、その体内に沈着、排除する性質を利用して浄水を得る方法である。鉄細菌、なかでもレプトスリックス種と呼ばれる細菌が生成する酸化鉄は非常に興味ある形状をしており、浄水場の濾過槽内に沈殿した赤錆状の水垢を顕微鏡で観察すると、図 1 に示すような直径約 1 μm、長さ数 10 μm にも及ぶ細

長いパイプ状の粒子を多数観察することができる。しかしながら、鉄細菌の生態はほとんど知られておらず、パイプ状酸化鉄の構造や生成機構も科学的にはほとんど解明さ

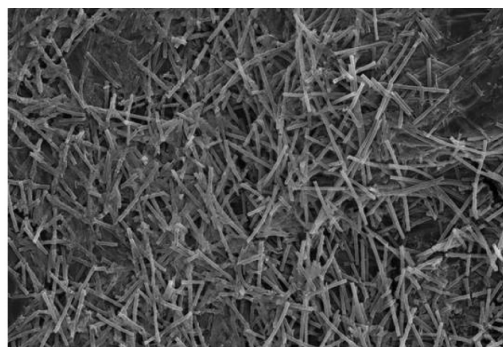


Fig. 1 Typical SEM image of tubular iron oxides

れていない。

一方、ナノテクノロジーの観点から見ると、パイプ状酸化鉄は、その特徴的な形状を生かし、新規な磁性マイクロチューブやナノ多孔体への材料学的な展開が期待される。しかもパイプ状酸化鉄は、生物由来の環境に優しい機能性材料として、社会的な意義も非常に大きい。しかしながら、鉄バクテリアが生成したパイプ状酸化鉄は、そのままでは含水量が非常に大きく、また、粒界や粒内に鉱物由来の Al や Si、あるいは生物由来の P など、さまざまな不純物元素を含んでいる。

そこで本研究では、まず、採取したパイプ状酸化鉄について XAFS 測定を行い、既知の酸化鉄試料と比較することで、その構造的な特徴を明らかにすることを試みた。また、入射 X 線エネルギーを変化させた非破壊の深さ選択的な XPS 測定を行い、パイプ状酸化鉄に含まれる不純物元素の分散状態の変化から、不純物元素の存在状態を解明することを試みた。

実験

パイプ状酸化鉄の XAFS 測定ならびに XPS 測定は、いずれも BL15XU にて実施した。試料は、京都府城陽市の浄水場において採取した濾過沈殿物であり、それを蒸留水で洗浄後、乾燥したものを試料とした。

XAFS 測定は、Fe K 吸収端において、通常の透過法により実施した。測定した試料は、乾燥したパイプ状酸化鉄、化学的に合成したオキシ水酸化鉄 α -FeOOH 及び 2-line ferrihydrite の 3 種類である。また、得られた EXAFS 振動パターンの解析は、REX2000 により行なった。

一方、深さ選択的 XPS 測定は、入射 X 線の

エネルギーを Mg 管球 ($h\nu=1253.6$ eV)、放射光 ($h\nu=2500$ 及び 4750 eV) と変え、光電子の脱出深さを変化させることにより、非破壊で行った。測定した試料は、光電子の光イオン化断面積のエネルギー依存性を補正するため準備した標準試料 (Fe_2O_3 , SiO_2 , KH_2PO_4 を 8:3:1 の比で均一に混合したもの) と、乾燥したパイプ状酸化鉄の 2 種類である。

結果および考察

パイプ状酸化鉄、オキシ水酸化鉄 α -FeOOH ならびに 2-line ferrihydrite について、Fe K 吸収端の XAFS スペクトルを図 2 に示す。パイプ状酸化鉄の XAFS スペクトルは、 α -FeOOH や 2-line ferrihydrite と同様のケミカル

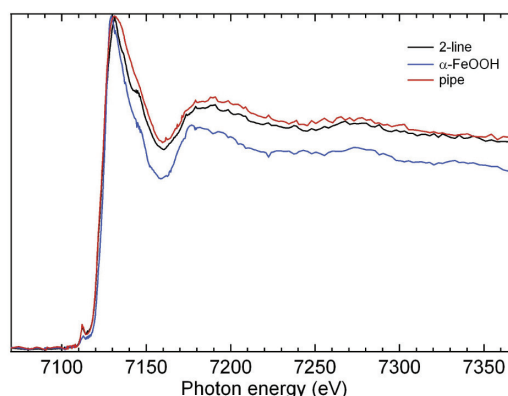


Fig. 2 Fe K-edge XAFS spectra of tubular iron oxide, α -FeOOH and 2-line ferrihydrite.

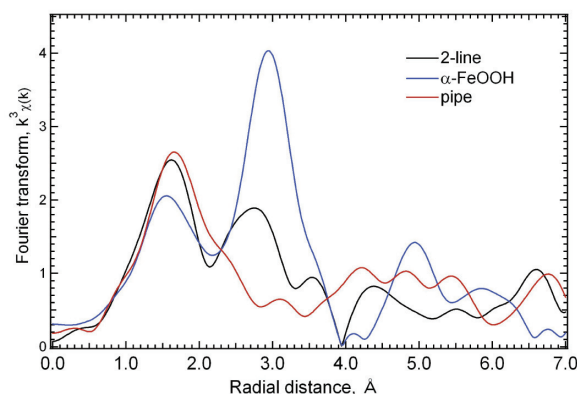


Fig. 3 Radial distribution curves of tubular iron oxide, α -FeOOH and 2-line ferrihydrite.

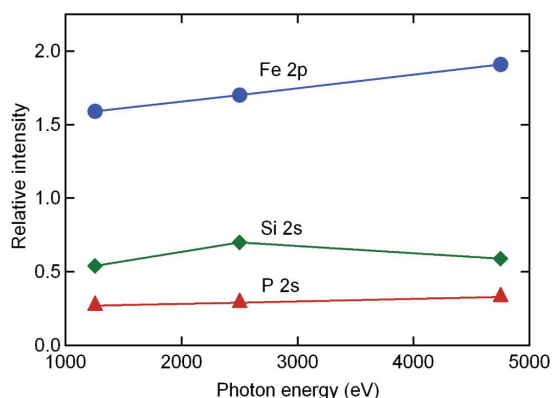


Fig. 4 Relative XPS peak intensities of tubular iron oxide dried at RT and 500 °C as a function of the incidence photon energy.

シフトや微細構造を示し、六配位 Fe^{3+} に特徴的なものであった。次に、それらスペクトルの EXAFS 振動を抽出し、フーリエ変換により求めた動径分布を図 3 に示す。

第一配位圏の構造は、いずれの試料についても、ほぼ同様であるが、第二配位圏以降の遠距離秩序は、 α - FeOOH 、2-line ferri-hydrate、パイプ状酸化鉄の順に消失しており、パイプ状酸化鉄の結晶性は非常に低く、非晶質な構造を持つことが明らかとなった。

一方、それぞれの入射 X 線エネルギーで測定したパイプ状酸化鉄の XPS スペクトルのピーク強度変化を図 4 に示す。Fe 2p, P 2s, Si 2s の各ピーク強度は、光イオン化断面積のエネルギー依存性を補正するため、標準試料のピーク強度で規格化している。それによると、パイプ状酸化鉄中に存在する Fe, P, Si の各ピーク強度は、X 線エネルギーにかかわらずほぼ一定であり、各元素は試料中に均一に分散していることが判明した。すなわち、パイプ状酸化鉄中に微量に存在する P や Si は、パイプ状酸化鉄の構造中に取り込まれており、パイプ状酸化鉄の生成機構に密接に関連している可能性が示唆された。

今後の課題

パイプ状酸化鉄中に含まれる不純物イオンの存在状態を明らかにすることで、パイプ状酸化鉄の生成機構をより厳密に解明するとともに、それが、パイプ状酸化鉄の形態や細孔分布、磁気特性におよぼす影響を検討する。

参考文献

- 1) G. A. Waychunas, et al., Phys. Chem. Miner. **10** (1983) 1.

論文発表状況・特許状況

- [1] H. Hashimoto, et al., Inter. Conf. Magnet. (ICM) 2006, Kyoto, PSTh-L-415 (口頭発表).

キーワード

・ XAFS

元素の吸収端付近に現われる X 線吸収スペクトルの微細構造から、その元素の電子状態や配位構造についての情報を得る分析手法。吸収端極近傍 (XANES) では、主としてその元素が関与する分子軌道の情報を反映した微細構造が出現し、一方、吸収端から数 10eV 以上離れた高エネルギー側の微細構造 (EXAFS) は、隣接原子間の光電子の干渉により生じる。

・ 深さ選択的 XPS

X 線光電子スペクトルにおいて、光電子が飛び出してくる試料表面からの深さを変化させることで、異なる深さ位置における原子の電子状態を知る分析手法。本研究では、入射 X 線のエネルギーを変えることで、光電子の平均脱出深さを変え、深さ選択的な情報を得た。