

新素材開発における X 線回折の重要性

鈴木正哉¹⁾

1. はじめに

X 線回折は、岩石・土壌などの構成鉱物を同定する上で必要不可欠なものである。X 線回折図形は物質の結晶構造によって定まるため、例えば同じ元素からなる物質でも、石英、クリストバライト、トリディマイト、非晶質シリカはそれぞれ全く異なった X 線回折図形を示す。その一方で元素が異なっても原子配列が同じであれば、同じピーク位置を有する X 線回折図形が得られるため、必ずしも X 線回折だけですべてを決めることができるわけではない。それゆえ化学組成と組みあわせることによって、構成鉱物の同定がなされている。

本章では、X 線回折の一般的な目的である構成鉱物の同定の一例として放射性セシウムを含む福島県の土壌を分級した際の構成鉱物と放射能濃度の関係を示し、もう一つの例として新素材開発にあたっての X 線回折の重要性について紹介する。

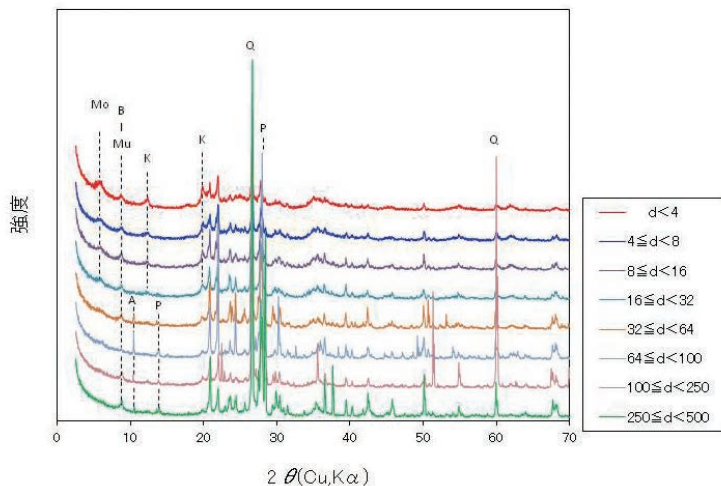
2. X 線回折測定例

2.1 福島県の土壌

試料は放射性セシウムを含む福島県内の土壌を用い、試

料の調整は以下のように行った。土壌に純水を加えよく攪拌した後、まず水篩により粒径 $64 \mu\text{m}$ 以上と $64 \mu\text{m}$ 未満とに分ける。 $64 \mu\text{m}$ 未満の試料については、続けて水篩を行うことにより、 $4 \mu\text{m}$ 未満、 $4 \sim 8 \mu\text{m}$ 、 $8 \sim 16 \mu\text{m}$ 、 $16 \sim 32 \mu\text{m}$ 、 $32 \sim 64 \mu\text{m}$ に区分し、 60°C で乾燥させた。 $64 \mu\text{m}$ 以上の試料については 60°C で乾燥させた後、篩いにて分級を行い、 $64 \sim 100 \mu\text{m}$ 、 $100 \sim 250 \mu\text{m}$ 、 $250 \sim 500 \mu\text{m}$ 、 $500 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、 $1 \sim 2 \text{mm}$ 、 2mm 以上に区分した。各サイズに区分した試料について、粉末 X 線回折測定は $500 \mu\text{m}$ 以下の試料に対して行い、ゲルマニウム半導体検出器を用いた放射能測定は全試料に対して行った。粉末 X 線回折測定は、X 線回折装置（リガク社製、RINT2500）を用い単色化した $\text{Cu-K} \alpha$ 線にて行った。また測定条件は、発散スリット 1° 、受光スリット幅 0.2mm 、ゴニオメーター走査速度は毎分 2° とした。

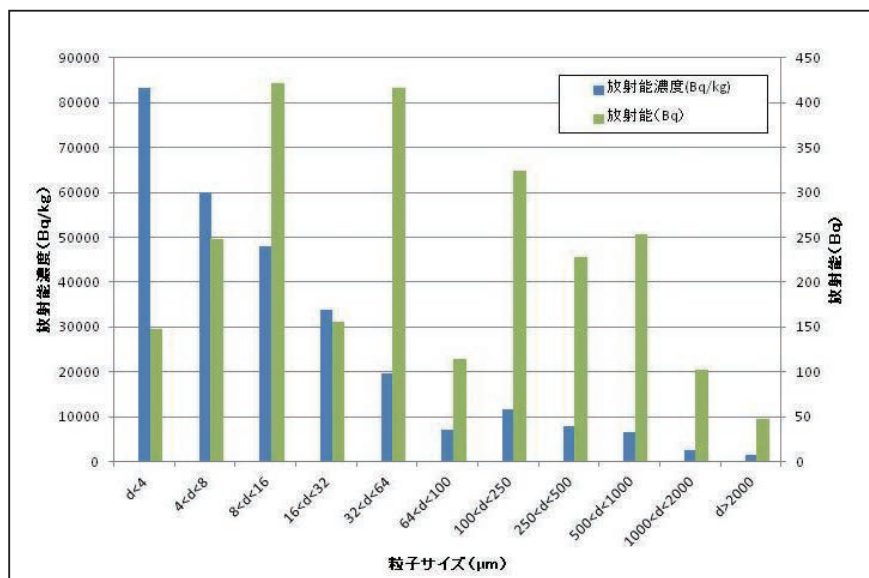
粉末 X 線回折測定の結果を第 1 図に示す（但し、ピークに対しての鉱物への対応付けは見やすいように一部のみを示した）。 $250 \sim 500 \mu\text{m}$ の試料における X 線回折測定の解析では、石英・長石・黒雲母・角閃石の鉱物が含まれていることが確認された。一方、 $4 \mu\text{m}$ 以下の試料における X 線回折測定からは、モンモリロナイトやカオリ



第 1 図 各分級試料における X 線回折図形。
Q：石英，P：長石，A：角閃石，B：黒雲母，Mu：白雲母，K：カオリナイト，Mo：モンモリロナイト，I：イライト。

1) 産総研 地圏資源環境研究部門

キーワード：X線回折，鉱物同定，放射線量，新素材，非晶質



第2図 各分級試料における放射能濃度と放射能量。

ナイトのピークが認められ、粘土鉱物が含有されていることが確認された。以上の結果より、本試料は石英・長石・黒雲母・角閃石と花崗岩に含まれる主要構成鉱物からなり、また小さい粒子においては粘土鉱物が含まれていることから、花崗岩起源の風化土壌であると推測される。

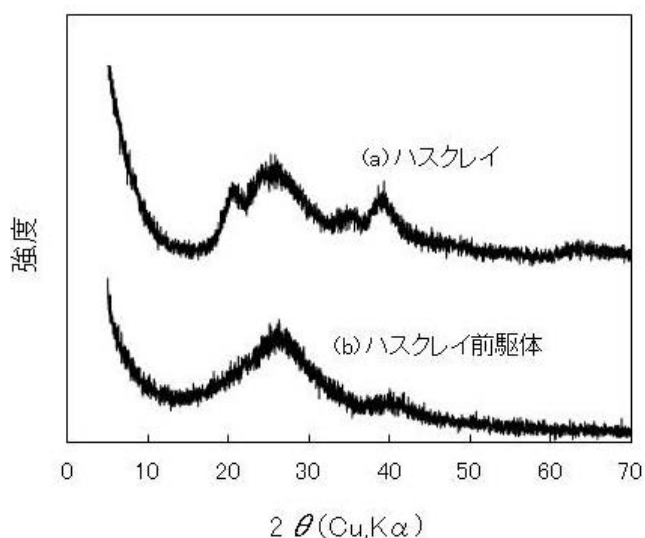
次に第2図に各サイズの試料における放射能濃度、および放射能濃度に試料重量を掛けた放射能量を示す。放射能濃度については、64～100 μmのサイズを除いて、サイズが小さくなるにつれ高くなっていった。これは粒子サイズが小さくなるにつれ比表面積が増え、それだけCs（セシウム）が吸着されるサイトが増えるためであると考えられるが、64～100 μmのサイズにおいて、100～250 μmのサイズよりも放射能濃度が減少している理由については、構成鉱物による可能性も考えられる。一般的にCsを吸着している鉱物としては、雲母類と粘土鉱物が主であると言われている。雲母類はどのサイズにも含まれているが、64～100 μmのサイズにおいて雲母類のピークは小さく、角閃石のピークが他のサイズよりも大きい。つまり64～100 μmのサイズの試料には、雲母類の含有量が少ないため放射能濃度が、100～250 μmのサイズよりも減少しており、また64～100 μmのサイズに多く含有される角閃石には、Csがあまり吸着されないことも示唆される。Csの吸着は当初、微細な粘土鉱物に吸着されていたが、第2図の結果から明らかのように、500～1000 μmという粒子サイズにおいても、全体としてみると相当量の放射能量を有している。雲母類の表面が風化したサイト（フレイドエッジサイト）にCs

が吸着されることが知られており、この吸着サイトの存在により大きな粒子でも相当量のCsが吸着されているため、単に微粒子を取り除く分級だけでは、除染が進まない一端を示している。

2.2 新素材開発におけるX線回折の重要性

粉末X線回折は、単に鉱物を同定するだけでなく、新素材開発においても大変重要な役割を担っている。未知の素材を開発した際、その物質が何であるか、またこれまでに既知となっている物質と異なるかどうかは、その構造を反映するX線回折が主に用いられる。しかし結晶性の低い物質においては、必ずしもこのX線回折が有効ではないが、最終的にはX線回折が決定力を有した一例を以下に示す。

2005年の秋に筆者らは、第3図(b)に示す最終的にはハスクレイ前駆体と称す、優れた水蒸気吸着性能を有する吸着剤を開発した(鈴木・前田, 2012)。図から明らかのように、ハスクレイ前駆体は明瞭なピークを有さず、非晶質アルミニウムケイ酸塩に特有なピークしか見られない。非晶質アルミニウムケイ酸塩には、ナノカプセル状をしたアロフェンが知られており、関東ローム、中でもサツキ等の栽培に用いられる保水性の高い鹿沼土は、その約半分がアロフェンからなる。アロフェンは、高い水蒸気吸着性能を有しているが、今回のハスクレイ前駆体はアロフェンよりもさらに高い水蒸気吸着性能を有しており、明らかに性能は異なる。しかし、X線回折図形が同じであるため、アロフェンと構造が異なることを示すことができず、産総



第3図 ハスクレイおよびハスクレイ前駆体のX線回折図形。
(a) ハスクレイ (b) ハスクレイ前駆体

研の大事な役目の一つである特許の出願ができずにいた。何とか特許出願にこぎつけるため、さまざまな分析を行った結果、ハスクレイ前駆体とアロフェンにおいて、²⁹Si-NMRにて現れるピークが異なることから2006年冬に出願が可能となった。優れた性能を有する吸着剤を開発できても、構造の違いを示した上での物質特許を出願するまで1年以上の時を費やした。

その後も、構造の違いを追いかけ続け、2007年冬に合成過程において、加熱温度をハスクレイ前駆体では95℃であったものを、180℃にして加熱することにより、第3図(a)に示すハスクレイ(Hydroxyl Aluminum Silicateの略称HASとClayから名づけられた造語)という新しい物質が生成されることを見出した。第3図(a)のX線

回折図形は第3図(b)のそれとは明らかに異なり、Cu線源を用いた測定において、 $2\theta = 20^\circ$ 付近と 35° 付近にシャープではないがブロードなピークを有している。その後、加熱温度95℃で合成した非晶質アルミニウムケイ酸塩は、合成時間を40日にする、あるいは180℃で加熱するとハスクレイが生成することが確認され、ハスクレイ前駆体と称することが可能となった。

通常、X線回折は既知の物質の同定に用いられるが、その一方で新たな物質を決める際にも、大きな手法となる分析法でもある。

3. 謝辞

福島県の土壌試料について、試料調整およびゲルマニウム半導体検出器による放射能を測定して下さった、地圏資源環境研究部門の末益 匠氏(現：戸田工業株式会社)に感謝申し上げます。そして長年に亘り、産総研第7事業所共同利用におけるX線回折装置の運営および利用に関しまして、多大なご尽力を頂きました小笠原正継氏に深く感謝申し上げます。

文 献

鈴木正哉・前田雅喜(2012)粘土系無機多孔質材料によるデシカント空調用吸着剤の開発—ハスクレイの除湿性能について—. 日本冷凍空調学会論文集, 29, 89-96.

SUZUKI Masaya (2013) Importance of the X-ray diffraction in new materials development.

(受付：2012年12月10日)