

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：82121

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14414

研究課題名(和文)非晶質炭酸カルシウムの構造解析による結晶化過程へのアプローチ

研究課題名(英文)Structure and crystallization process of amorphous calcium carbonate

研究代表者

有馬 寛 (ARIMA, Hiroshi)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び中性子科学センター(研究開発・中性子科学センター・研究員)

研究者番号：60535665

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文):非晶質炭酸カルシウムおよびその類似物質における結晶化過程と非晶質構造に着目し、高温/高湿その場X線観察実験およびX線吸収微細構造測定により構造変化の詳細を調べた。非晶質中において、陽イオン周囲の構造は結晶相におけるアラゴナイト構造に類似することがわかった。また、Ca/Mg/Srの陽イオン種ごとに非晶質構造の温度および湿度に対する安定性が変わることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非晶質炭酸カルシウムは生体鉱物としてのカルサイトやアラゴナイトの前駆物質と考えられている。本研究成果を起点に地球表層環境において環境物質として注目されているフェリハイドライトなどナノ粒子物質の構造、生成および特性に対しても構造と水の相互作用の観点からアプローチするといった今後の展開が考えられる。

研究成果の概要(英文):Structures and crystallization processes of amorphous calcium carbonate and its analogues are studied in high-temperature/high-humidity X-ray observations and X-ray absorption fine structure measurements. In the amorphous state, the structure around the cations was found to be similar to that of aragonite in the crystalline phase. I also found that the stability of the amorphous structure changes with temperature and humidity for each ion species.

研究分野：鉱物物理

キーワード：非晶質炭酸カルシウム 非晶質構造解析 X線その場観察 調湿 高温

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

非晶質炭酸カルシウム(化学式  $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )は生体鉱物としてのカルサイトやアラゴナイトの前駆物質と考えられている。結晶化に際し、圧力や温度、湿度条件により、いくつかの結晶多形に構造変化することが知られている。従って、最終的に析出する結晶相を制御することにより例えば多孔性物質のような様々な機能性材料が実現することが期待されている。しかし、非晶質から結晶化する過程の具体的な描像については未解明であった。

非晶質炭酸カルシウムのようなランダム系物質の物理化学的性質は、数ナノメートルレベルの中距離秩序構造がキーポイントである。非晶質炭酸カルシウムの結晶化過程を理解する上で Ca-C-O フレームワークおよび水の存在形態を理解することで、水が非晶質炭酸カルシウムの構造中のどこにどのように分布し、外部の水がどのように作用するか、また、非晶質炭酸カルシウムの構造および結晶化過程が含水量でどのように変化するかについて理解を進めることが必要とされていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、結晶化過程のなかで出発物質の非晶質構造と陽イオンの効果に着目し、フレームワークと含水量および結晶化過程との関連性から、生体鉱物および新規機能性材料開発の方向性を提示することを目的とした。非晶質炭酸カルシウムの結晶化過程に関して、申請者はこれまでに結晶化に至る X 線回折パターンの時間変化を測定するとともに、透過電子顕微鏡観察により結晶多形およびサイズの観察を行い、出発時の含水量および湿度条件により、結晶化後の結晶サイズや出現する結晶多形が異なることを明らかにしていた。そのうえで、本研究では以下に提示する各項目について取り組んだ。

- (1) 陽イオン種による非晶質構造への影響
- (2) 陽イオン種による非晶質構造の安定化
- (3) 陽イオン種による結晶化過程の変化

これらから非晶質における陽イオンの存在形態に着目し、非晶質炭酸カルシウムの中距離構造を含めた構造モデルを確立したうえで、結晶化過程と構造の関連性について含水量との関係を含めて明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 非晶質炭酸カルシウム試料の合成

本研究で使用した非晶質炭酸カルシウム試料は、0.1 M 塩化カルシウム溶液と 0.1 M 炭酸水素ナトリウム溶液の沈殿物として作製した。必要に応じて、0.1 M 塩化ストロンチウム/0.1 M 塩化マグネシウム溶液を添加した。各溶液を氷水浴によって約 0℃ とした後、ビーカー中で混合および攪拌し、アスピレータによって吸引濾過することで白色の沈殿物を得た。その後、デシケータ中で 24 時間保持し、真空乾燥した。得られた試料の組成は ICP 発光分析によって求めた。図 1 に Ca/Sr および Ca/Mg の割合を変えて合成した非晶質炭酸カルシウムの組成について示す。Sr 添加の場合は溶液組成とほぼ同程度に非晶質中に取り込まれるのに対して、Mg 添加の場合は、取り込み量が二分の一未満であった。以降、試料名として、仕込み溶液中の陽イオン組成を用いることとする。

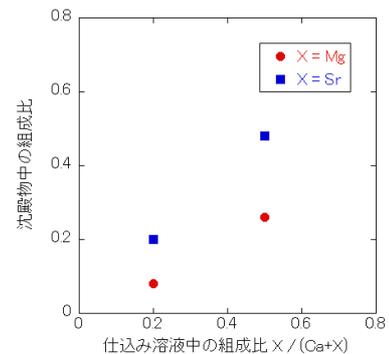


図 1 合成試料の組成

#### (2) 熱分析および構造評価

合成した試料の温度安定性を熱重量示唆熱分析(TG-DTA)によって評価した。高温/高湿その場観察 X 線回折実験によって結晶化過程を観察した。高温実験では加熱炉に赤外線集光炉を用いるとともに 1 次元検出器と組み合わせることで、短時間での測定を可能とした。また、高温実験では分流法にもとづく調湿ガスを X 線試料チャンバーに導入することで、精密な湿度発生を実現した。局所構造解析は Mo 線源による X 線回折測定および高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光施設 Photon Factory での X 線吸収微細構造測定(XAFS)によって行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 陽イオン種による非晶質構造への影響

XANES スペクトルおよび動径構造関数から Mg 含有非晶質炭酸カルシウム中の Ca の環境構造はアラゴナイトに類似していることがわかった。calcite 構造では Ca と炭酸塩はすべて頂点共有で連結し、かつ距離が単一であるのに対し aragonite 構造ではより多様性をもつ構造をとっている。ランダムな構造をもつ Mg 含有非晶質炭酸カルシウムおよび非晶質炭酸カルシウムにおいても aragonite の Ca 周囲と類似した局所構造をとりやすいと考えられる。また、XRD パターンにみられる 1st ピークの位置が Mg 添加に伴い、低角度側へシフトした。1st ピーク位置は陽イオン間距離に対応していることから、Ca 単体の場合と比較して、Mg 添加により陽イオン間距離

が増加する傾向にあると推測できる。

(2) 陽イオン種による非晶質構造の安定化

TG-DTAの結果から非晶質炭酸カルシウムは大きく分けて3段階での重量減少を示した。第1段階は100 までの重量減少、第2段階は400 までの重量減少、そして第3段階は1000 までの重量減少である。それぞれ、表面吸着の水、構造中の水、そして脱炭酸過程と考えられる。含水量減少はMg含有非晶質炭酸カルシウムのほうが大きい。また、Mg含有非晶質炭酸カルシウムの重量減少には複数のステップが観察された。構造中において水がいくつかの異なる存在形態で存在することが考えられる。DTA曲線について、400 付近の発熱ピークがMg含有非晶質炭酸カルシウムではカルシウム単体の非晶質炭酸よりも高温で観察された。結晶化プロセスがより高温で起こっていると考えられる。

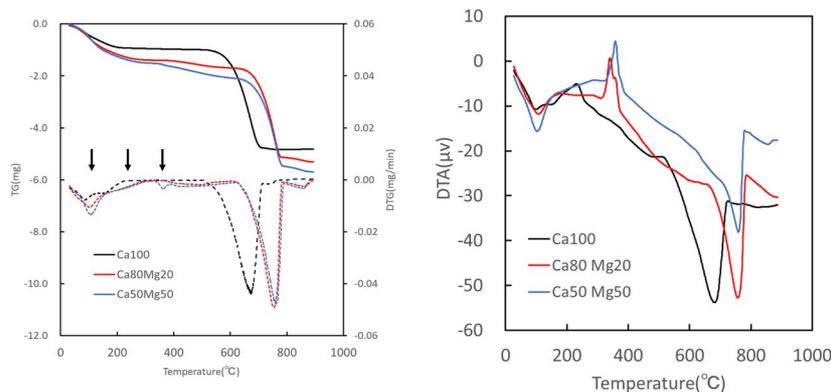


図2 TG-DTA曲線 (左) TG (右) DTA

次に、各試料の安定性について、調湿下でのその場観察 XRD によって水の影響について調べた。25 °C・相対湿度 90%の環境に4時間おいたときのXRDの時間変化を図3に示す。非晶質炭酸カルシウムは約1時間以内に結晶化した。一方、Mgを添加した場合は1時間以上、非晶質構造を保持した。Caのみの試料では、最終的に calcite 構造および vaterite 構造が出現したのに対して、Ca<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>では aragonite 構造と vaterite 構造に対応する、微小かつブロードなピークが観察された。また、Ca<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>では結晶相の存在を示す回折ピークは観察されなかった。これらの結果から、Mg添加は湿度に対して非晶質構造を安定化させているといえる。

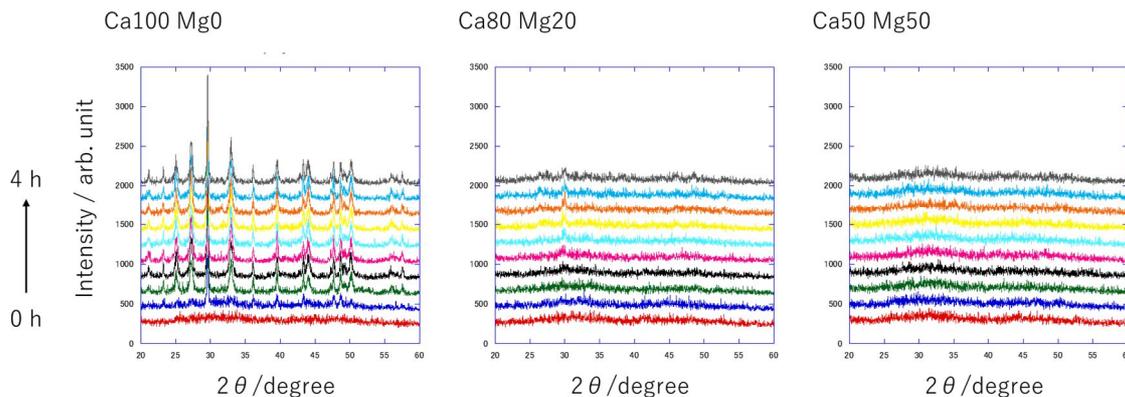


図3 25 °C・90%RHにおけるXRDパターンの時間変化

次に湿度実験と連続して加熱による結晶化過程を観察した。Ca<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>とCa<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>のMg含有非晶質炭酸カルシウムから湿度下において結晶化を試みた試料についてXRDの温度変化を比べるとどちらも400 °C以上で calcite 構造が出現した。ただし、前者は室温で aragonite 構造と vaterite 構造の混合物であり、後者は400 °Cまで非晶質構造が安定である。両者とも800 °Cで分解反応が起こっている。これらの構造変化/分解温度は非晶質構造から昇温した場合のTG-DTAの結果と一致する。非晶質構造の安定化には水の存在形態が関与していると考えられる。

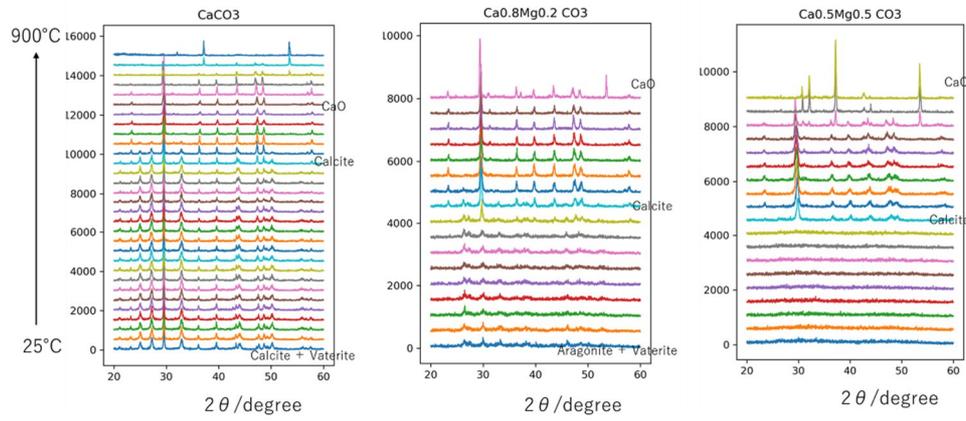


図4 XRD パターンの温度変化

### (3) 陽イオンによる結晶化過程の変化

非晶質炭酸カルシウムとの比較のため、非晶質炭酸マグネシウムを同様の手法で合成し、結晶化過程を観察した。窒素雰囲気では 300 までは非晶質であった。400 で MgO ブルーサイトに対応するブロードなピークがあらわれた。二酸化炭素雰囲気では 300 までは非晶質であった。400 で結晶化がおり、その際 magnesite と NaCl の回折線があらわれた。500 では magnesite は分解して MgO の回折線があらわれた。非晶質炭酸マグネシウムの分解温度は二酸化炭素分圧に依存する。TG-DTA からは脱水過程が 2 段階、脱炭酸過程も 2 段階で重量減少が起こることがわかった。可能性として、脱水による無水非晶質炭酸マグネシウムの出現(吸熱)、無水非晶質炭酸マグネシウムの結晶化(発熱)、magnesite の脱炭酸(吸熱)が起こることが考えられる。

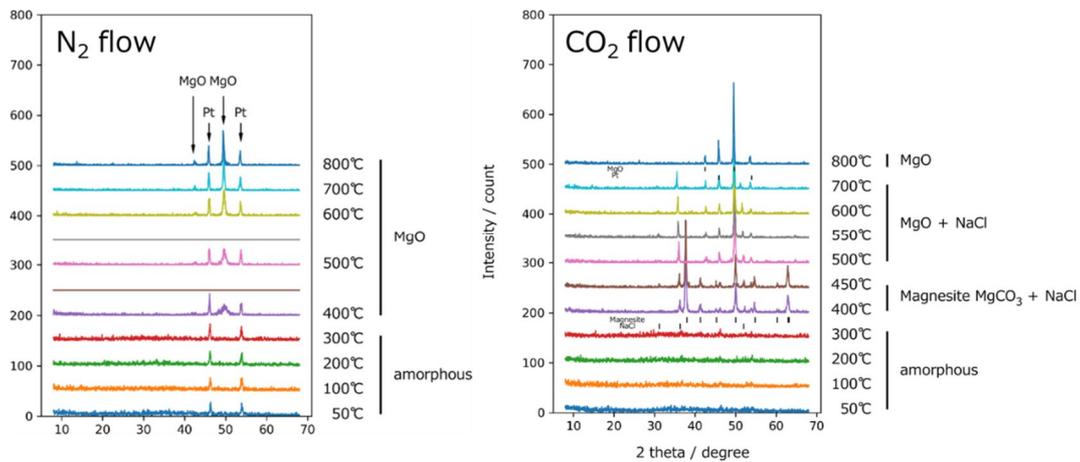


図5 非晶質炭酸マグネシウムの XRD パターンの温度変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 ARIMA Hiroshi, KIDA Yusuke, MIKOUCHI Takashi, SUGIYAMA Kazumasa	4. 巻 113
2. 論文標題 The location of Mn (MnO: 2.0 wt%) in fluorapatite from Lavra da Golconda, near Governador Valadares, Minas Gerais, Brazil	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 119 ~ 125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.170928	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 ARIMA Hiroshi, TANI Yuki, SUGIYAMA Kazumasa, YOSHIASA Akira	4. 巻 113
2. 論文標題 Determination of the locations of Mn and Fe in Mn-bearing andalusite by anomalous X-ray scattering and X-ray absorption fine structure analyses	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 273 ~ 279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.180520	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 脇本 聡, 有馬 寛, 杉山 和正
2. 発表標題 Mg添加非晶質炭酸カルシウムの構造評価
3. 学会等名 第35回PFシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 有馬 寛, 脇本 聡, 杉山 和正
2. 発表標題 Mg含有非晶質炭酸カルシウム結晶化のX線その場観察による評価
3. 学会等名 IMR-CROSS workshop J-PARCとJRR-3の相補利用による偏極中性子科学の新展開
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----