

平成22年 5月14日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19540479
 研究課題名（和文） 珪藻及び放散虫を形成する非晶質シリカー有機物複合体の構造化学とその圧密挙動
 研究課題名（英文） Structure chemistry and compression of non-crystalline silica - organic composite materials for diatom and radiolaria
 研究代表者
 奥野 正幸（OKUNO MASAYUKI）
 金沢大学・自然システム学系・教授
 研究者番号：40183032

研究成果の概要（和文）：赤外分光法測定などにより、珪藻及び放散虫が、わずかな有機物（アミノ酸）と OH 基及び水分子を含む非晶質シリカであり、珪藻の非晶質シリカはシリカゲルとシリカガラスの中間的な構造の特徴を持つことを明かにした。その加熱による変化についても解明した。また、珪藻の非晶質シリカは粉碎によりナノスケールの構造が変化し高密度化することを見出した。さらに、関連したシリカゲル及びオパールについて、その構造の加熱及び圧縮・粉碎による構造変化についても解明した。

研究成果の概要（英文）：By IR measurement, it was found that diatom and radiolaria are made of non-crystalline silica with organic matter, OH and H₂O and non-crystalline silica of diatom has an intermediate structure between silica gel and silica glass. The structural change of non-crystalline silica of diatom and radiolaria were also investigated in this work. Structural change and densification of non-crystalline silica of diatom by mechanical milling are also investigated. Structural changes of silica gel and opal by heat treatment, compression and mechanical milling are also investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：非晶質物質学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地質学

キーワード：珪藻，放散虫，非晶質シリカ，ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

(1) 珪藻は、シリカ (SiO₂) を主成分とし少量のアミノ酸を含む生物であり、地質学的時間スケールで大量に堆積し珪藻土形成する。珪藻土については、地質学の分野で多く

の研究がなされるとともに、工業的な利用も進められている。しかし、現世の珪藻本体については 1970 年前後に珪藻殻の組成や形態についての先駆的な研究が行われているが、生体鉱物化作用に着目した研究は少ない。

他方、放散虫もシリカを主成分とする生物であるが、物質科学的な研究は皆無であった。

(2) 研究代表者は、本研究開始までに珪酸塩ガラスなどの非晶質物質の構造化学的研究を行っており、従来の X 線回折法以外に赤外分光法、ラマン分光法が有効であることを明らかにするとともに、非晶質物質の構造が物質全体の特性を知る上で重要であることを示した。

(3) 上記のような研究背景より、珪藻や放散虫そのものの物質科学的研究や珪藻や放散虫が無機物質を生成する生体鉱物化作用についての研究は、珪藻などを構成する非晶質シリカや珪藻土の特性を解明し、地球環境学、地球生命科学及び資源科学への応用につながることを認識するに至った。

2. 研究の目的

(1) 1. のような背景と動機から、本研究では珪藻と放散虫を構成する非晶質シリカ (SiO_2) に焦点をあてた物質科学的研究を中心に以下のような研究を行うことを当初の目的とした。

(2) 当初の目的

① 珪藻殻及び放散虫の骨格部分を構成する SiO_2 を主成分とする非晶質物質のナノメータスケールの構造科学的な特徴を明らかにする。

② 珪藻殻及び放散虫骨格のナノスケール構造の加熱による変化を明らかにし、石英結晶より低エネルギーで利用できる新たなシリカ原料としての可能性を探る。また、構造中の OH 基ならびにアミノ酸の耐熱性についても明らかにする。

③ 非晶質シリカと共存するアミノ酸の関係についての構造モデルを検討する。

④ 珪藻について圧密実験を行い、珪藻土生成に至るナノスケールの変化過程を明らかにする。

⑤ 結果をまとめ、地球生命の起源についての情報を収集するとともに、珪藻の新しい原料としての可能性を検討する。

3. 研究の方法

2. で述べた目的を達成するための具体的な研究方法は以下の通りである。

(1) 珪藻殻及び放散虫の骨格部分のナノスケールの構造及びその加熱変化は、電子顕微鏡観察、赤外線分光測定ならびに X 線回折測定を行うことにより研究した。赤外分光測定は、既存の装置を利用し 400cm^{-1} から 4000cm^{-1} で行った。スペクトルの例とその帰属を図 1 に示す。加熱変化は加熱した試料を、室温に冷却して測定した。

X 線回折測定は、粉末 X 線回折装置を用い、Cu-K α 線で 2θ が 10° から 140° の範囲で測定を行った。

また、珪藻シリカと構造的に類似している非

晶質オパールについても珪藻と同様に粉末 X 線回折測定及び赤外吸収スペクトルを測定しその構造を調べた。非晶質オパールは、Okudera and Hozumi(2003)で報告された方法で、テトラエトキシシランを原料として合成したものを実験に使用した。また、熱処理による構造変化についても、同様な手段で調べた。

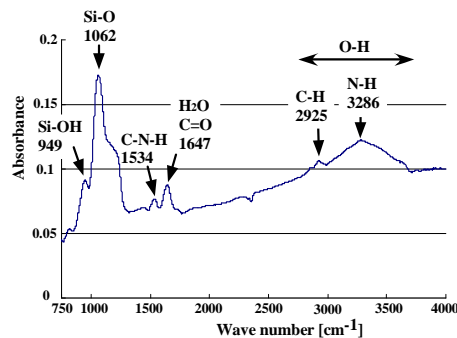
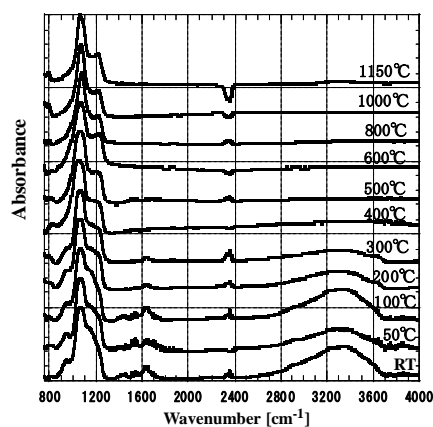


図 1 珪藻の赤外吸収スペクトル (室温)

(2) 赤外吸収スペクトル (図 2) の加熱変化の結果から、珪藻中のアミノ酸や OH 基及び水の変化を解析し、非晶質シリカと有機物の関係についての情報を得る。また、シリカ資源としての可能性についての情報も得る。図 2 熱処理による珪藻の赤外吸収



スペクトルの変化

(3) 珪藻についての圧密実験は、良質の珪藻を多量に培養することができなかったため、珪藻土から抽出した珪藻試料の機械的粉碎実験を実施した。ここでは、石川県珠洲市産の珪藻土を用い、そこから珪藻のみを抽出したものを実験試料とした。得られた試料を用いて、試験機による圧密実験を試行したが、試料の量が構造研究を行うためには十分でなく、代わりに機械的な粉碎により圧縮下の珪藻の構造変化を調べた。珪藻試料の機械的粉碎は自動乳鉢を用いて最大 200 時間行った。また、珪藻シリカと構造的に類似しているシリカゲルならびにオパールについて、機械的粉碎及び衝撃圧縮実験による圧縮効果実験

を行い、その変化プロセスを調べた。シリカゲルは、テトラエトキシシランを原料としたゾルゲル法で作成し、非晶質オパールについてもテトラエトキシシランを原料として合成したものを実験に使用した。機械的粉碎実験は、珪藻と同様に自動乳鉢を使用した。さらに比較対象として、シリカガラス (SiO₂) についても精密な粉碎実験を行った。

衝撃圧縮はオパール試料についてのみ実施した。衝撃圧縮実験は熊本大学衝撃・極限環境研究センター所有の一段式火薬銃を用いて行った。衝撃圧力はそれぞれ 10.9, 18.4, 23.9, 27.3, 38.1 GPa であった。回収した試料について、SEM 観察、粉末 X 線回折測定、赤外及びラマン分光測定を行った。

4. 研究成果

(1) 珪藻及び放散虫の非晶質シリカー有機物複合体の構造

① 室温での構造

珪藻の赤外吸収スペクトルは図 1 に示したが、6 つの特徴的な吸収バンドが認められた。これらのバンドは、図に示した分子振動に帰属される。ここで、Si-OH 及び Si-O バンドは主として珪藻殻によるものであり、このことから珪藻殻は、Si-OH 結合を含む非晶質シリカからなっていることを示している。

図 3 は、放散虫の赤外吸収スペクトルである。このスペクトルは珪藻と類似しており、やはり 6 つの特徴的なバンドが認められる。珪藻のスペクトルと比較すると、放散虫では $\nu=800\text{cm}^{-1}$ 付近の Si-O-Si のバンドが強くて

いる。珪藻、放散虫のスペクトルを他のシリカ物質と比較した。珪藻と放散虫のスペクトルは類似しているが、他のシリカ化合物とは異なっていた。特に、 $\nu=1100\text{cm}^{-1}$ の付近スペクトルは、大きく 1050cm^{-1} と 1200cm^{-1} 付近の構造に分かれている。これは S-OH 結合や有機物との結合が影響し、Si-O の結合距離が 2 分化し、SiO₄ 四面体が大きく歪んでいる可能性があることを示すものと思われる。

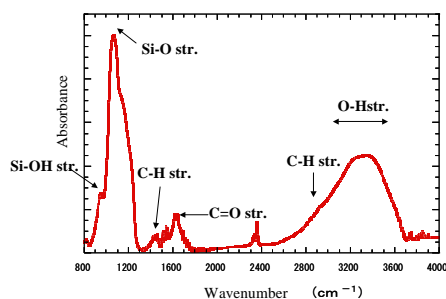


図 3 放散虫の赤外吸収スペクトル (室温)

また、珪藻の X 線回折パターンを、シリカガラスのものと比較すると、珪藻のパターンは

シリカガラスのものと同様にブロードであり、非晶質物質からなること考えられる。また、珪藻では $2\theta=10^\circ$ 以下の低角度部分の強度が強くなっている。これは、珪藻殻はシリカゲルに類似した 10~100nm の構造単位を持っていることを示している。

これらの結果から、珪藻殻と放散虫骨格は SiO₂ を主成分とし、OH 基、水分子ならびにアミノ酸等の有機物を含んだ非晶質部物質であることが明らかとなった。また、そのナノスケールの構造が、Si 原子が酸素もしくは OH で 4 配位され四面体を形成し、その四面体がネットワーク構造をとっていることが明らかとなった。しかし、ネットワーク構造はシリカガラスやシリカゲルと異なり、かなり歪んでいることが予想される。

② 珪藻、放散虫を構成する非晶質シリカー有機物複合体の構造変化

加熱処理した珪藻の赤外吸収スペクトルは図 2 に示したが、同様に加熱処理した放散虫のスペクトルを図 4 に示す。

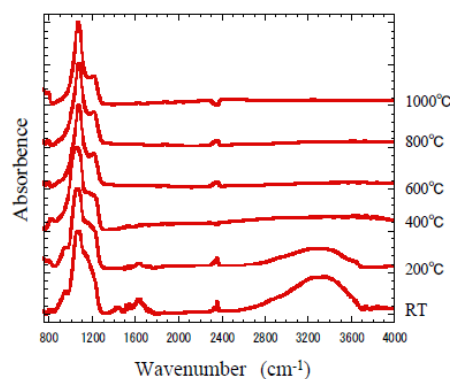
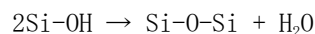


図 4 熱処理による放散虫骨格の赤外吸収スペクトルの変化

図 2 と図 4 より、珪藻殻と放散虫骨格を形成するシリカネットワークは加熱しても類似の構造変化をすることが明かである。加熱により、約 400°C でネットワーク構造中の有機物及び水酸基が抜ける。ここでは、以下のような脱水縮重合反応が起こっていると考えられる。



加熱温度が 600°C を超えると、 $\nu=1200\text{cm}^{-1}$ 付近のバンドが鋭くなることから、ネットワークの規則性が高くなり結晶化し始めていることを示している。

他方、オパールにおいても約 600°C で構造中の水酸基や水分子のほとんどが失われることが分った。また 1200°C 以上では、 $\nu=600\text{cm}^{-1}$ 付近にシャープなピークが現れる。これは別途実施した X 線回折測定及びラマン

分光測定の結果よりクリストバライトの結晶化が始まっていることが明らかになっていて、その結果とよく一致している。

また、X線回折図形で第一回折ピーク的位置の変化を解析した結果、合成オパールは加熱によりシリカゲルと同様な SiO_4 四面体の4員環からなる構造からシリカガラスに近い6員環からなる構造に変化していることが明らかとなった。

(2) 珪藻殻の非晶質シリカと水酸基及び有機物などの関係について

珪藻殻の加熱変化の結果から、水分子、水酸基及び有機物は、約 400°C まで存在していることから、これらの物質は、非晶質シリカネットワークの一部を置換するか、水素結合により構造中に取り込まれていると考えられる。つまり、珪藻殻は従来より、水や水酸基を含む非晶質シリカのネットワーク部分とその表面の有機物(アミノ酸)の部分に分けられるモデルが提案されているが、本研究の結果から水や水酸基を含む非晶質シリカネットワークの部分にも有機物が含まれていると考えられ、非晶質シリカ-水酸基-有機物の3次元的なネットワーク構造を形成していると考えられる。

他方、約 600°C 以上では水、水酸基、有機物のほとんどが抜けるか分解し、 SiO_4 四面体の重合が進むことからシリカガラスに近い物性を持つようになる。このことから、珪藻ないしは珪藻土は、シリカ純度が高く、シリカの供給源となると思われるが、天然の珪藻土には、粘土鉱物などの不純物も含まれるためそれらを除去する必要があると思われる。

(3) 珪藻、シリカゲル、シリカガラスの機械的粉碎によるナノ構造の変化

① シリカゲル及び珪藻の機械的粉碎による構造変化

シリカゲルの機械的粉碎による構造変化

図5に、1~40時間粉碎して得られたシリカゲルのX線回折パターンをシリカガラスのものとともに示す。シリカゲルの回折パターンは非晶質物質特有のハローパターン(第一回折ピーク: FSDP)を示し、粉碎時間の増加とともに、ハローのピーク位置 $S1(=4\pi \sin \theta / \lambda)$ が高角度側にシフトしていることが明らかになった。

Iwao et al (2010) はシリカガラスの粉碎による構造変化を研究しており、同様のX線回折パターンの変化を報告し、その変化が SiO_4 四面体のリング構造の変化と高密度化に関係していることを明かにしている。

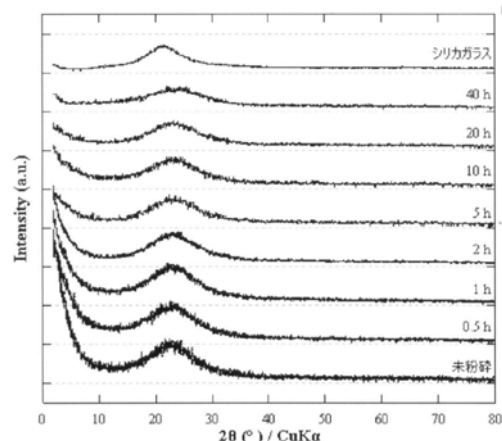


図5 機械的粉碎によるシリカゲルのX線回折パターンの変化

また、Tan and Arndt(1999)は、シリカガラスの圧縮による高密度化についての研究において、同様の構造変化を報告している。これらの結果から、シリカゲルにおいても、粉碎によって SiO_4 四面体のリング構造などの中距離構造単位が小さくなるとともにその密度も増加していると考えられる。また、回折パターンの $2\theta < 10^\circ$ の小角散乱強度が、粉碎時間の増加に伴い減少している。このことは、シリカゲルが粉碎によってより均一な構造に変化したことを示している。

他方、赤外吸収スペクトルには、粉碎による大きなバンドの変化は認められない。このことから、シリカゲル中の SiO_4 四面体自身の形には大きな変化がないものと思われる。

珪藻殻の粉碎による構造変化

珪藻殻のX線回折パターンの粉碎による変化を図6に示す。ここで、未粉碎試料のFSDPの位置 $S1$ は、シリカガラスとシリカゲルの中間の値を示している。一般にシリカガラスは SiO_4 四面体の6員環を、シリカゲルは4員環を主とする構造であることが知られている(Kamiya et al, 1998)。これらのことから、珪藻は SiO_4 四面体の4員環と6員環を含んでいると考えられる。また、 $S1$ 位置はシリカゲルと同様に高角度側にシフトするが、そのシフトの量はシリカゲルのシフトの約3倍に達する。この大きな変化は未粉碎の珪藻試料がシリカゲルよりも大きな構造単位を含んでいることが理由の一つであるとされる。また、小角散乱強度もシリカゲルと同様に、粉碎とともに減少することが認められた。これらのことは、未粉碎珪藻の非晶質シリカの構造はシリカゲルとは異なるものの、粉碎に伴って両者とも SiO_4 四面体のリング構造などの中距離構造単位や粒径が縮小し、均質化しているものと考えられる。

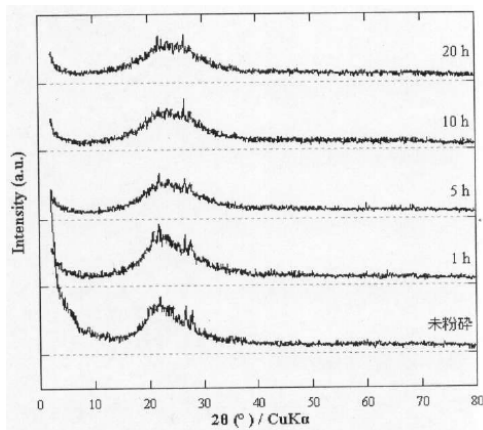


図6 機械的粉碎による珪藻のX線回折パターンの変化

赤外吸収スペクトルについては、シリカゲルと同様、粉碎に伴う大きな変化が認められないことから、 SiO_4 四面体そのものは粉碎により大きな変化は生じていないと考えられる。

② シリカ (SiO_2) ガラスの機械的粉碎による構造変化

ここでは、珪藻やシリカゲルなどの水酸基などを含む非晶質シリカの構造のとの比較を行うために、基本的な非晶質シリカであるシリカガラスの粉碎による構造変化を明かにした。

X線回折測定、赤外分光測定及びラマン分光測定の結果をもとに、シリカガラスの機械的粉碎による構造変化を考察した。なお、シリカガラスについては、ボール・ミルを用いて粉碎を行った。粒子サイズは80時間の粉碎まで減少し、その後 $3\ \mu\text{m}$ のサイズで一定となった。粉碎によるX線回折パターンの変化を図7に示す。

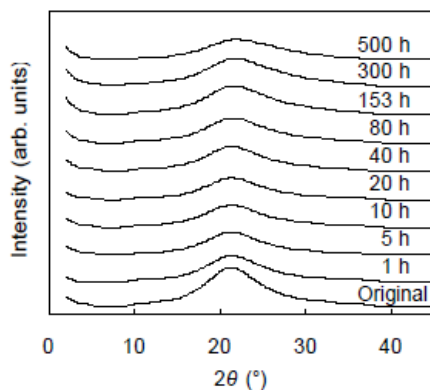


図7 粉碎に伴うX線回折パターンの変化

ここで、第一ピーク (FSDP) の位置 ($q1$) は、500時間の粉碎で 1.500 から $1.544(\text{\AA}^{-1})$ に変化し、この変化はシリカガラスの中距離構造の変化に対応すると考えられ、粉碎によ

りその構造単位が小さくなっていることを示す。500時間粉碎したシリカガラスのFSDP位置は、 $1,000^\circ\text{C}$ でアニールすることによって未粉碎のガラスの値まで回復する。このアニーリングの挙動は2つの成分を含んでいて、 500°C までのアニーリングでは構造緩和はわずかで、 SiO_4 四面体ネットワークのSi-O-Si角の増加に対応し、 $500\sim 1,000^\circ\text{C}$ へのアニーリングでは大きく回復し、3員環などの小さな構造単位の減少に対応すると考えられる。

赤外吸収スペクトルは、粉碎に伴い $\nu=1100\text{cm}^{-1}$ 付近のバンド (Si-O伸縮振動) がシャープになるとともに $\nu=800\text{cm}^{-1}$ 付近のSi-O-Siのバンド強度が減少する。この変化は、粉碎によりSi-O-Siリンケージが少なくなっていることを示す。つまり、四面体間の結合の一部切断され、 SiO_4 四面体が規則的になったと考えることができる。

また、80時間以上の粉碎では、粒子サイズの減少はほとんどないことから、赤外吸収スペクトルの変化はおもに粒子内の構造変化に対応すると考えられる。

また、ラマンスペクトルは、40時間までの粉碎によってルミネッセンスが増加する。このルミネッセンスはシリカガラス粒子表面の欠陥構造が原因であると考えられる。このルミネッセンスの増加は粉碎に伴う粒子サイズの減少と良く対応する。

(4) オパール衝撃圧縮による構造変化

合成したオパール (図8) は、 $13.5\text{wt}\%$ の水を含み、密度は $1.87\text{g}/\text{cm}^3$ で青い虹彩を呈する。

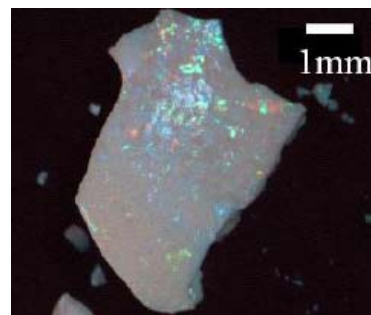


図8 合成オパールの光彩 (opalescence)

非晶質オパールの衝撃圧縮による構造変化については、以下のような成果が得られた。

合成オパールは非晶質シリカ球の規則的な3次元積層構造からなり、中に多量のシラノール基及び水分子を含み、青色及び赤色を中心とした光彩を示す。そのナノスケールの構造は、主として SiO_4 四面体の4員環で特徴づけられ、シリカゲルの構造と類似している。

10.9GPa で衝撃圧縮したオパールは、合成時のシリカ球の積層構造が残っており、光彩を示す。X線回折パターン及び赤外吸収スペ

クトルは未衝撃の合成オパールと類似したもので、この結果と矛盾しない。

18. 4GPa の圧縮でオパールは光彩を失い、表面のシラノール基の脱水と縮重合により SiO₄ 四面体のネットワーク構造が増加し、その平均構造は SiO₄ 四面体の 6 員環が優勢な構造に変化した。

18. 4 から 27. 3GPa の圧縮では、大きな構造の変化は認められなかったが、23. 9GPa の試料は再び光彩を示すようになった。おそらく、この試料に認められる 100~300nm の薄いシート状の構造が、光彩の原因であると考がられる。

27. 3GPa 以上の圧力で、試料は再び光彩を示さなくなった。

さらに、38. 1GPa で圧縮した試料は高い残留熱で溶融した形跡があり、赤外吸収スペクトルもその構造が溶融シリカに類似していることを示した。しかし、赤外吸収測定の結果から、内部のシラノール基は依然として残っていることも明らかになった。

(5) 期待される効果と今後の研究

上述の研究結果から、次のような効果が期待される。

生物起源物質を考える上で、非晶質物質も非常に重要な意味をもつことから、今後生物ないでの鉱物生成プロセス（生物鉱物化作用）の理解が向上する。

珪藻をより付加価値の高い、シリカ原料として利用するための情報を与える。

生命発展の場として非晶質シリカの重要性が理解され、地球上での生命の初期段階のプロセスの理解につながる。

今後は、本研究で達成できなかった、プレスなどを用いた、珪藻の圧縮実験を成功させより精密な圧縮プロセスを解明したい。また、珪藻、放散虫以外の植物を含む生物起源非晶質物質を計画的に調べあらたな機能を持つ資源を探索してゆきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

1. Inoue, A., Okuno, M., Okudera, H., Mashimo, T., Omurzak, E., Katayama, S., Koyano, M., Shock compression of synthetic opal, J. Phys.:Conference Series in press, 査読有
2. Iwao, M. and Okuno, M., Structural change of soda-silicate glass by mechanical milling, J. Phys.: Conference Series in press, 査読有
3. Iwao, M., Okuno, M., Koyano, M., Katayama, S., Structural change of SiO₂ glass by mechanical milling, J.

Mineral. Petrol. Sci. in press, 査読有

4. Okuno, M., Kitagawa, Y., Asada, R., Tazaki, K., Structural change of non-crystalline bionic silica of diatoms by heat treatment, Proceedings of IV International Mineralogical Seminar, 2007, pp197-199, 査読無

[学会発表] (計 10 件)

1. 奥野正幸, 井上 茜, 奥寺浩樹, 合成オパールの加熱変化, 日本セラミックス協会北陸支部平成 21 年度秋季講演会, 2009 年 11 月 19 日, AOSSA (福井県)
2. 奥野正幸, シリカゲルの機械的粉碎による構造変化, 平成 21 年度日本鉱物科学会年会, 2009 年 9 月 10 日, 北海道大学 (北海道)
3. Okuno, M., Shock compression of synthetic opal, International Conference on High Pressure Science and Technology, 2009. 7. 30, 東京国際交流センター (東京都)
4. Okuno, M., Structural change of soda-silicate glass by mechanical milling, International Conference on High Pressure Science and Technology, 2009. 7. 30, 東京国際交流センター (東京都)
5. 奥野正幸, 衝撃圧縮によるオパールの構造変化, 日本セラミックス協会北陸支部平成 20 年度秋季講演会, 2008 年 11 月 21 日, ウイングウイング高岡 (富山県)
6. 奥野正幸, 粉碎による SiO₂-Na₂O ガラスの構造変化, 第 49 回高圧討論会, 2008 年 11 月 13 日, 姫路商工会議所 (兵庫県)
7. 奥野正幸, 竹の葉に含まれるシリカの構造とその加熱変化, 平成 20 年度日本鉱物科学会年会, 2008 年 9 月 22 日, 秋田大学 (秋田県)
8. Okuno, M., Structural change of non-crystalline bionic silica of diatoms by heat treatment, IV International Mineralogical Seminar, 2007. 5. 23, Russia

[図書] (計 1 件)

1. Tazaki, K., Okuno, M., Furumoto, M., Nova Science Publishers, Inc., Planet Mars Research Focus, 2008, pp. 105-115

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥野 正幸 (OKUNO MASAYUKI)
金沢大学・自然システム学系・教授
研究者番号: 40183032