



炭酸カルシウムの X 線吸収分光

岡島敏浩¹, Iesari Fabio¹, 畑田圭介²

1 あいち SR, 2 富山大学

キーワード：XAFS, 炭酸カルシウム, デバイワラー因子

1. 背景と研究目的

炭酸カルシウム (CaCO_3) は、calcite、aragonite、vaterite の 3 つの結晶相があることが知られている。この中で calcite は高温において可逆的な I (~700°C)–IV (~980°C)–V 逐次相転移を起こす。I 相では、炭酸基 (CO_3) に含まれる 3 個の酸素原子がそれぞれ独立に、炭酸基の平面から少し斜めの方向により大きく振動している。IV 相では、酸素が O1 席と O2 席の 2 箇所の位置に統計的に分布し、1 つの炭素の周りの 3 つの酸素は O1 席 (とその透過な位置) の周りで振動しているか、あるいは O2 席 (とその透過な位置) の周りで振動しているかのどちらかである。V 相では、酸素は炭素の周りで波を打ったような軌道の周りに一様に分布し、酸素位置の局在性は失われている^[1]。このように calcite の高温相で、酸素の特異な熱振動が起こっており、このような熱振動が EXAFS スペクトルの解析で、どのように得られるかについて大変興味湧くところである。本実験では、calcite の酸素の得意な熱振動が Ca K 吸収端の EXAFS スペクトルの測定と解析から、検出することができるか検討を行うことを目的としている。

2. 実験内容

測定には CaCO_3 の他に標準試料として CaO を用いた。これらの化合物は窒化ホウ素 (BN) 粉末と混合・希釈し、ペレットを作製し、測定試料とした。

Ca K 吸収端 (4038 eV) の XAFS 測定は、あいち SR BL5S1 で行った。測定は、透過法又は蛍光法 (7 素子 SDD 使用) で行った。蛍光 X 線検出器に特有なデッドタイム補正を行って、所望のスペクトルを得た。 CaCO_3 試料加熱は、BL5S1 に整備されている蛍光 XAFS 測定用の加熱セルを用い、室温→500°C→600°C→700°C→800°C→室温の順番で試料温度を変化させ XAFS スペクトルの取得を行った。加熱セル内には He ガスを充填させた。

3. 結果および考察

Fig. 1 はペレット化した CaCO_3 粉末から室温で得られた Ca K 吸収端での XANES スペクトルである。今回試料に用いた CaCO_3 は calcite、aragonite、vaterite の 3 つの結晶相があるが、既報^[2]のスペクトルとの比較から、 CaCO_3 は目的の calcite であることがわかった。今後、800°C までの加熱下で測定した EXAFS スペクトルの解析を行い、目的とする酸素の振動が得られるか検討していく。

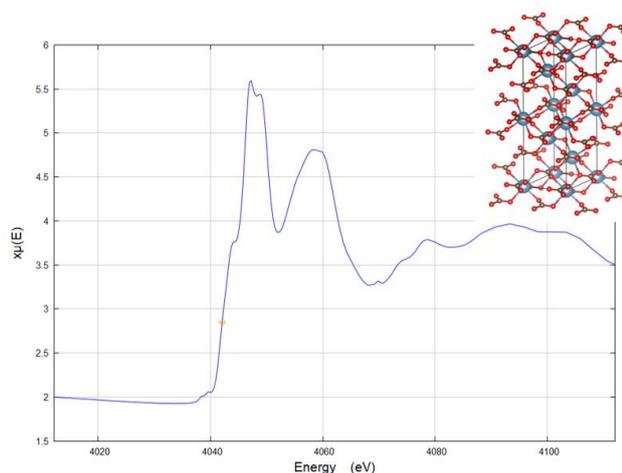


Fig. 1 室温で測定した CaCO_3 (calcite) の Ca K-edge XANES スペクトルと calcite の結晶構造。一つの炭酸基が 6 個のカルシウムからなる八面体の中に包摂されている。

4. 参考文献

1. N. Ishizawa, H. Setoguchi and K. Yanagisawa, *Sci. Rep.*, **3**, 2832 (2013).
2. S. Hayakawa, Y. Hajime, S. Qiao, H. Namatame and T. Hirooka, *Anal. Sci.*, **24**, 835 (2008).