



炭酸カルシウムの X 線吸収分光 (2)

岡島敏浩¹, Iesari Fabio¹, 吉川和輝², 田村喜章², 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–($\sim 700^\circ\text{C}$)–IV–($\sim 980^\circ\text{C}$)–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。前回の実験では、測定した試料が目的の calcite であることを実験的に確認することができた。本実験では、この試料を $1,000^\circ\text{C}$ まで加熱し、XAFS スペクトルの変化を取得することを目的としている。

2. 実験内容

測定には、calcite 粉末を、窒化ホウ素 (BN) 粉末と混合・希釈して作製したペレットを用いた。Ca K 吸収端 (4038eV) の XAFS 測定は、あいち SR BL5S1 で透過法により行った。試料の加熱は、BL5S1 に整備されている透過 XAFS 測定用の加熱セルを用い、室温 $\rightarrow 600^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C} \rightarrow 1,000^\circ\text{C} \rightarrow$ 室温の順番で試料温度を変化させた。加熱セル内には CO_2 ガスをフローさせた。

3. 結果および考察

Fig. 1 はペレット化した CaCO_3 粉末を各温度に加熱した状態で測定した Ca K 吸収端での XAFS スペクトルである。XANES 領域に現れるスペクトルの形状から、室温において、試料は前回同様に calcite のスペクトルを示している^[2]。加熱により、スペクトルは大きく変化し、EXAFS 領域において EXAFS 振動が弱まっている。一方、pre-edge の形状が変化し、Ca 周りの対称性が変化していることを示唆している。今後、スペクトルの詳細な解析を行い、酸素の特異な熱振動や局所構造の変化の様子を明らかにしていく。

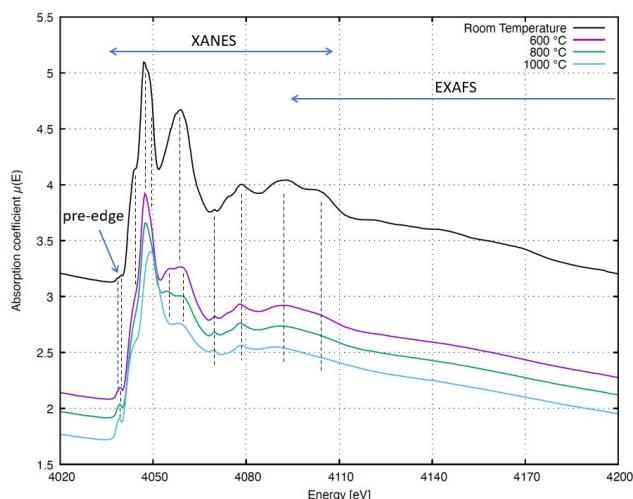


Fig.1 室温、 600°C 、 800°C 、 $1,000^\circ\text{C}$ で測定した CaCO_3 (calcite) の Ca K-edge XAFS スペクトル。スペクトルは、吸収端近傍の XANES 領域と、吸収端から離れた EXAFS 領域の両方が示されている。

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).