課題番号 :2018A-E06

利用課題名（日本語） :水酸化マグネシウム水和物の熱分解過程での非晶質構造解析

Program Title (English) :Amorphous structural analysis of hydrated magnesium carbonate in thermal decomposition process

利用者名（日本語） :山本弦一郎 [1)], 興野純 [2)], 佐野喜成 [1)]

Username (English) :Gen-ichiro YAMAMOTO[1)], Atsushi KYONO[2)], Yoshinari SANO[1)]

所属名（日本語） : 1) 筑波大学大学院生命環境科学研究科, 2) 筑波大学生命環境系

Affiliation (English) : 1) Graduate School of Life and Environmental Science,University of Tsukuba
2) Faculty of Life and Environmental Science, University of Tsukuba

キーワード : Hydromagnesite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2{\cdot}4H_2O$, 熱分解, 非晶質相, PDF 解析

1. はじめに（Introduction）

地球の歴史において大気中の CO_2 濃度は地球環境に大きな影響を及ぼし，氷期と間氷期のサイクルの要因の一つと考えられている．現在，地球温暖化問題には大きな関心が寄せられており，その対策の一つである CO_2 地中貯留技術は，化石燃料の燃焼によって排出された大気中の CO_2 を地殻中に炭酸塩として固定除去する方法である[1]．これまでの実験から，CO_2 は hydromagnesite（化学組成 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2{\cdot}4H_2O$）という炭酸マグネシウム水和物として固定されることが示されている[2]．しかし，hydromagnesite の熱的安定性に関する評価は十分ではない．さらに，hydromagnesite の温度に伴う相変化についても明らかになっていない．そこで，本研究では，温度上昇に伴う hydromagnesite の結晶構造変化と熱分解過程での局所構造変化について，高温その場 X 線回折(XRD)法と原子対分布関数(atomic-pair distribution function, PDF)法[3]を用いて詳細に調べた．

2. 実験方法（Experimental methods）

Hydromagnesite は，塩化マグネシウム六水和物と炭酸ナトリウム水溶液を 110℃で水熱合成することによって合成した．高温 XRD 測定は，物質材料研究機構の粉末 XRD 装置（リガク SmartLab）を用いて，室温から 525℃まで測定した．試料ホルダーに Pt 板を用い，それを加熱装置として使用した．X 線源には，CuKα (λ=1.54040Å)を用いた．PDF 法は，SPring-8 の BL14B1 のカッパ型多軸回折計を用いて，150 ºC, 300 ºC, 350℃, 425 ºC で 1 時間加熱した試料に対して， X 線全散乱測定を行った．測定温度は 20 K ，X 線波長は，λ= 0.20585 (2) Å，測定範囲は，$0.3 < Q(Å^{-1}) < 25$ である．

3. 結果と考察（Results and Discussion）

示差熱・熱重量分析の結果，hydromagnesite は 200 ºC から 300 ºC で脱水反応および脱水酸基反応し，その後，300 ºC から 450 ºC において脱炭酸反応し，明瞭な 2 段階の分解プロセスを示した．この結果は先行研究と良く一致する[4]．図 1 に，高温その場 XRD の結果を示す．Hydromagnesite は，200 ºC から 300 ºC の脱水反応および脱水酸基反応では，XRD パターンを変えずに XRD ピーク強度が徐々に減少した．さらに，300 ºC から 450 ºC の脱炭酸反応では，hydromagnesite の 回折ピークがほぼ消滅し，非晶質に変化したことを示した．その後，450 ºC で periclase (MgO)のブロードな回折ピークが出現した．

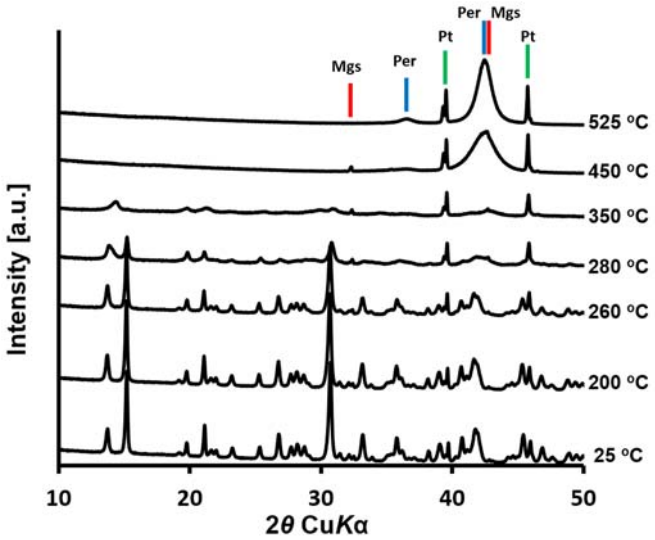

図 1. Hydromagnesite の高温 XRD パターンの変化

室温から 260 ºC までの hydromagnesite の格子定数の変化を図 2 に示す．Hydromagnesite の単位格子は，室温から 220 ºC まで，*a*, *c* 軸方向に単調に膨張し，それに伴って単位格子体積も単調に増加した．一方で，*b* 軸方向はほぼ一定を保った．この異方的な熱膨張特性は，*a*, *c* 軸方向に広

がる hydromagnesite の MgO_6 八面体の稜共有からなる 2 次元層構造を反映している．さらに，260 ºC では hydromagnesite の脱水反応によるものと思われる単位格子の収縮が観察された．

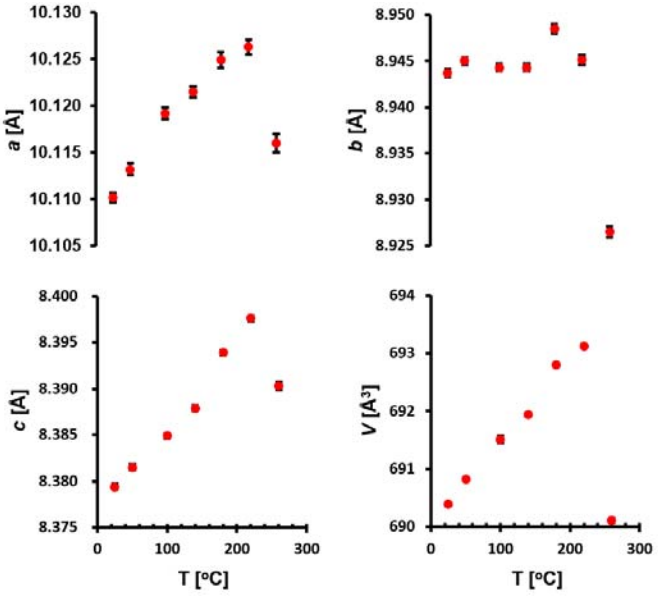

図 2. Hydromagnesite の格子定数の変化

PDF 解析の結果を図 3 に示す．本研究の結果から，hydromagnesite は，300 ºC から 450 ºC の温度範囲では，脱炭酸反応によって非晶質相であることが分かっている．Hydromagnesite の脱炭酸過程では，約 300 ºC から 450 ºC で magnesite ($MgCO_3$)が形成されるか否かで意見が分かれている[5,6]．本研究では，合成した hydromagnesite に magnesite がわずかに含まれていたため，室温から 450 ºC までの温度範囲に magnesite の回折ピークが観察されている（図 1）．しかし，温度上昇によって magnesite の回折ピークに変化が見られないことから，本研究では hydromagnesite の脱炭酸過程に伴って magnesite は結晶化していないと結論付けられる．一方，PDF パターンには，300 ºC で 1.3 Å 付近の C-O 結合に相当する強いピークが観察された（図 3）．これは，非晶質中に C-O 結合をもつ非晶質 magnesite のような相が一時的に出現していることを示唆している．次に，Mg-O 結合に相当する 2.0 Å 付近のピークは，温度上昇に伴って結合距離を一定に保ったまま強度が増加した．したがって，hydromagnesite の熱分解過程では，hydromagnesite の MgO_6 八面体配位形態は，非晶質相でもその配位形態を維持し，最終的に periclase まで相変化すると考えられる．

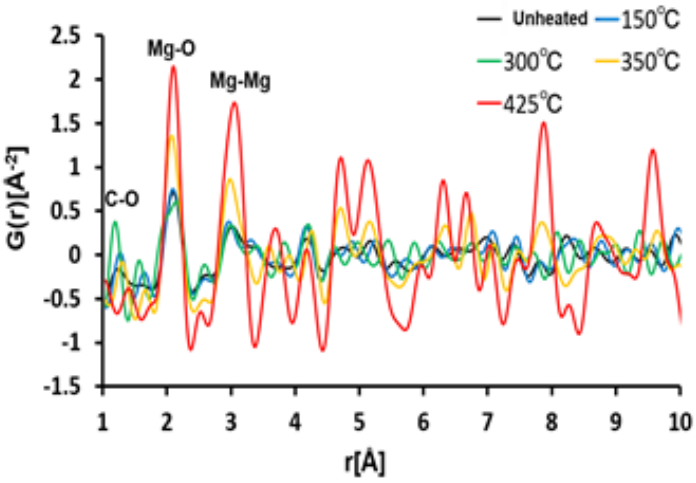

図 3. Hydromagnesite の熱分解過程での PDF パターンの変化

3.0 Å 付近のピークは，MgO_6 八面体の稜共有した Mg-Mg 結合距離に相当する．Hydromagnesite では，MgO_6 八面体が一部稜共有しているが，periclase ではすべての MgO_6 八面体が稜共有した結晶構造である．高温 XRD の結果は，450 ºC で periclase のブロードな回折ピークが出現しているが，PDF 解析の結果からは，350 ºC から Mg-Mg 結合距離に相当するピークの強度が増加している．したがって，350 ºC の時点ですでに非晶質相の中に MgO_6 八面体のみから非晶質 periclase のような構造単位が形成し始めていることを示唆している．

4. その他・特記事項（Others）

参考文献

[1] 薛自求，中尾信典：地学雑誌, 4, 117 (2008)

[2] 二ノ宮淳，水落幸広，加藤孝幸，岡本征雄，矢島達哉，粘土科学, 46, 28 (2007)

[3] Bhattacharjya, D., Selvamani, T., Mukhopadhyay, I: J Therm Anal Calorim, 2, 107 (2012)

[4] 米田安宏：日本放射光学会誌, 3, 28 (2015)

[5] Li, Q., Ding, Y., Yu, G., Li, C., Li, F., Qian, Y. Solid State Commun, 125, 117-120 (2003)

[6] Ballirano, P., De Vito, C., Mignardi, S., Ferrini, V. Cem Geol, 340, 59 (2013)