BL-8B/2024G512

Priceite (Ca₂B₅O₇(OH)₅·H₂O)の熱分解特性と構造進化に関する研究 Thermal decomposition and structural evolution of priceite Ca₂B₅O₇(OH)₅·H₂O

興野純*,山口航佑,岡田慧,長谷川拓紀 〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1 Atsushi KYONO*, Kosuke YAMAGUCHI, Satoru OKADA, and Hiroki HASEGAWA Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan

<u>1. はじめに</u>

ホウ素は,その軽量性,耐熱性,化学的安定性な どの観点から、工業的に極めて重要な元素であり、 特にガラス、セラミックス、洗剤、断熱材、農薬、 半導体などの分野で幅広く利用されている. これら の用途では、原料となるホウ酸塩鉱物の加熱により 結晶水や水酸基を脱水・脱水酸基させ、素材の構造 や物性を制御することが不可欠である.そのため, ホウ酸塩鉱物の熱分解特性や構造変化プロセスを詳 細に理解することは、応用材料設計における基礎的 な知見となる. 商業的に広く利用されている代表的 なホウ酸塩鉱物には, borax Na₂B₄O₅(OH)₄·8H₂O, $Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$ kernite ulexite . NaCaB₅O₆(OH)₆· 5H₂O, colemanite CaB₃O₄(OH)₃· H₂O $\cancel{3}$ ある.これらのホウ酸塩鉱物は、加熱により構造水 や水酸基を段階的に失い、非晶質相や無水相へと変 化することが知られており,鉱物ごとに異なる経路 や中間相を経る点が興味深い[1-3].本研究では、 カルシウムホウ酸塩鉱物である priceite(Ca₂B₅O₇(OH)₅·H₂O)に着目した. Priceite は世界各地で産出され、日本国内でも岡山県の布賀 鉱山での報告がある[4].特に注目すべき点は, priceite の基本構造単位 (FBB; Fundamental Building Block) が、 $\langle 3 \Box \rangle - \langle \bigtriangleup 2 \Box \rangle (\Box : BO_4 四面体,$ △: B03三角形)という B04四面体 3 つからなる三員 環とBO₃三角形1つとBO₄四面体2つからなる三員環 の二つが結合した結合様式であることである. この 構造ユニットが熱分解過程でどのように変化し、最 終的に無水相 CaB₂O₄(I) に到達するのかを解明する ことが、本研究の目的である. CaB₂O₄(I) は近年、 紫外光学材料として注目されており[5],その前駆 体であるホウ酸塩からの形成機構を明らかにするこ とは,新材料開発への応用的意義も大きい.

<u>2. 実験</u>

2-1. 試料

本研究では、アメリカ・カリフォルニア州デスバ レー産の天然 priceite を使用した.

<u>2-2. 化学分析</u>

試料の主要元素(Ca, B, Na)の定量には, ICP-AES (誘導結合プラズマ発光分光法)を用い, 微量元素 (A1, Mg, K, Fe, Sr など)の半定量には, ICP-MS(質 量分析法)を用いた. 試料は,酸分解により溶解後, 超純水により希釈して測定した. 各元素については, 既知の濃度の標準溶液を用いた検量線を作成し,線 形性のある濃度範囲内で分析を実施した. 2-3. 熱分析 (TG/DTA)

Priceite の脱水・脱水酸基反応を調べるため, TG/DTA(示差熱重量分析)を用いて、50から1000 $^{\circ}$ までの加熱実験を行った.アルゴン気流下で,加熱 速度10 $^{\circ}$ /min にて連続測定を実施したほか,一定 温度で60分間保持する恒温加熱実験も実施し、その 際の熱重量変化を記録した.測定温度は200,250, 300,350,400,450 $^{\circ}$ とし、それぞれにおける質 量損失と熱反応ピークの対応関係を解析した. 2-4. 高温 ex-situ 放射光 X 線回折

Priceiteの加熱に伴う結晶構造の変化を観察する ため、KEKフォトンファクトリーBL-8Bにて放射光 X 線による ex-situ 粉末 X 線回折測定を実施した. 試 料は、Pt るつぼに入れ、空気中で所定温度に 60 分 間加熱後、乾燥剤入りデシケーター内で冷却した. 測定には波長 1.2358 Åの単色 X 線を使用し、湾曲イ メージングプレート検出器 (R-AXIS RAPID)で取得し たデータを Rigakuのソフトウェアで積分処理した. 構造解析には GSAS プログラムを用い、Rietveld 解 析により格子定数の変化を追跡した.

3. 結果および考察

3-1. 化学組成

ICP-AES と ICP-MS により決定された priceite の化学組成は Ca 23.0 wt%, B 15.0 wt%, Na 0.2 wt% であり,理論組成と良好に一致した.13 個の 0 原子を基準とすると priceite の化学組成は Ca_{2.00}Na_{0.03}B_{4.84}O_{7.00}(OH)_{4.55} 1.45H₂O となり,本研究の priceite は B がやや欠損することにより OH 基もわ ずかに不足している点が特徴であった. 微量元素 (A1, Mg, K, Fe, Sr) は ppm~数+ ppm レベルにと どまり,これらは堆積環境や母岩からの流体によっ て導入されたと解釈することができるが,電荷バラ ンスを乱したり格子欠陥を引き起こしたりするほど の量ではない. デスバレー湖成蒸発岩では地下水起 源の微量元素が顕著に濃集することが報告されてい るが,本試料ではその影響は最小限であり,ホウ酸 塩鉱物が地球化学的トラップとして作用しにくいこ とが確認された.

<u>3-2. 熱分析 (TG/DTA)</u>

TG 曲線は、50から500 ℃の間で3段階の脱水・ 脱水酸基反応を示し、それぞれの質量損失ステップ は DTA の緩やかな吸熱ピークと対応した. 200 から 250 ℃の第1段階では4.1%の質量減少が観測され、 理論値の 5.3 % (1.0 H₂0 mpfu) とほぼ一致した. こ の脱水反応は、結晶構造の channel 間に配置された 構造水が供給源であり,格子パラメータの a 軸収縮 に結び付く. 300 から 350 ℃の第2段階では, さら に3.4 %の減少が起こり、TGは91.3 %から88.5 %に 減少した.吸熱ピークは290 ℃付近で最大を示した. 450 ℃における鋭い吸熱ピークはさらに 4.0 %の質 量減量を示し、これまでの質量損失は18.1%に達し、 この段階で残存水酸基はほぼ完全に失われた.興味 深いことに, colemanite や kernite ではこの温度域 で部分溶融を経由するが, priceite では非晶質化が 優先するため溶融シグナルは検出されなかった.

<u>3-3.</u> 高温 ex-situ 放射光 X 線回折

図1に, 50から1000 ℃までの priceite のX線回 折パターンの変化を示す. 50 から 200 ℃までは priceite のシャープな回折ピークが保持され, a 軸 0.4%, b軸 0.2%の単調収縮が確認された. 250 ℃ ではpriceiteのピークが急激に弱まり,それに代わ って幅広いピークが出現した.この温度領域での TG 減量を踏まえると、この変化は Ca₂B₅O₇(OH)₅への構 造相転移に対応し,脱水によって channel 構造間の 水素結合ネットワークが切断されることが原因であ ると考えられる. そして, 300 から 400 ℃ では Ca₂B₅O₈(OH)₃の回折線が徐々にシャープ化し、結晶性 が顕著に向上した.一方で、同温度域における TG 減量を考慮すると、FBB 内での BO₃と BO₄間の再配列 が推測される. そしてさらに, 450 ℃ で回折ピーク は完全に消失し,アモルファスハローのみを示す非 晶質パターンに変化した. 非晶質パターンは試料を 冷却後も回折ピークは戻らず、この非晶質化は不可 逆である. 700 °C を超えると CaB₂O₄(I)の明瞭なブ ラッグ反射が現れた. 同相は 1000 ℃ まで結晶度を 高めた.

<u>3-4. 基本構造単位(FBB)の進化</u>

Priceite の FBB は $\langle 3 \square \rangle - \langle \triangle 2 \square \rangle$ で表される二 つの三員環ユニットからなる.最初の脱水では FBB 自体は保持され, channel 間の構造水が脱水するの みである.第2 段階では FBB に配位する水酸基が 脱水酸基すること FBB の結合様式が再配列する. 450 °C での非晶質化は,配位多面体と FBB の長距離 秩序が失われる.その後 700 °C で出現する CaB₂O₄(I)では,一方向性に連結した BO₃ 無限鎖 (… $\triangle \triangle \triangle$ …)が支配的な構成要素となり,初期 FBB とは大きく異なるトポロジーへと変化する.こ の鎖状構造は強い異方性分極をもたらし,紫外域で の高複屈折性を示すことが知られている[5].同様 の BO₃ 鎖を有する鉱物は LiBO₂ の高圧多形のみであ り,カルシウムホウ酸塩における希少な構造特性が 確認できる.



図 1. Priceite の高温 ex-situ 放射光 X 線回折

<u>4. まとめ</u>

本研究では、カルシウムホウ酸塩鉱物である priceite (Ca₂B₅O₇(OH)₅·H₂O)の熱分解挙動と構造進化 について、熱分析および高温 ex-situ 放射光 X 線回 折測定を通じて詳細に検討した.その結果、以下の ような知見が得られた.

三段階の脱水・脱水酸基反応

Priceite は 200 から 450 ℃の範囲で 3 段階の脱水・脱水酸化反応を経て、最終的に非晶質相 $(Ca_2B_50_{9.5})$ へと変化する.この反応過程は、構造内 の水分子・水酸基の位置や FBB の結合様式の違いを 反映して段階的に進行するものであり、各温度に対応した中間相の存在が確認された.

・非晶質相からの再結晶

450 ℃で非晶質化により長距離秩序が失われるが, その後 700 ℃で CaB₂O₄(I)相が結晶化することが確認 された.この結晶は BO₃ 三角形が一方向に連結した 極めて稀な FBB を持ち,高温下でも安定に存在する. ・FBB 構造の変換過程

Priceiteにおける初期のFBBは、熱処理を通じて 段階的に再構築され、最終的にBO3 三角形からなる 一方向性の連結構造に変化する.このFBBのトポロ ジー変化は、ホウ酸塩鉱物に特有の構造進化メカニ ズムを示すものである.

・他鉱物との比較と意義

本鉱物は、ulexite と同様に中間結晶相を経て無 水相に至るが、colemanite のように直接アモルファ ス化を経て結晶化する鉱物とは異なる.このような 違いは、各鉱物が持つ FBB の種類や連結様式に起因 しており、ホウ酸塩鉱物の熱的性質を理解する上で の重要な比較対象となる.

本研究は、ホウ酸塩鉱物の熱分解挙動における FBB 構造の変化に着目した点で新規性が高く、特に CaB₂0₄(I)などの機能性材料への応用を見据えた基礎 研究として意義深い結果を示した.今後は、脱水中 間相の単結晶構造解析や、反応の速度論的評価を行 うことで、熱分解過程の微視的理解がさらに進展す ると期待される.

参考文献

- [1] W. Nishiyasu and A. Kyono, *Am. Mineral.*109, 533 (2024).
- [2] W. Nishiyasu and A. Kyono, J. Mineral. Petrol. Sci, 118, 230112 (2023)
- [3] A. Kyono and K. Yamaguchi, *Am. Mineral.*110, 306 (2025).
- [4] S. Kobayashi *et al.*, J. Mineral. Petrol. Sci, 112, 20 (2017).
- [5] XL. Chen *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 140, 16311 (2018).

* kyono@geol.tsukuba.ac.jp