方解石の熱分解について

石澤伸夫

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター
〒 507-0071　岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

On the Thermal Decomposition of Calcite

Nobuo Ishizawa

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu, 507-0071, JAPAN

Abstract

Thermal decomposition of calcite ($CaCO_3$) was investigated by the single-crystal X-ray diffraction technique. The sample exposed in a hot air stream decomposed at approximately 839 K, whereas the sample sealed in a silica glass capillary in an air atmosphere decomposed at approximately 1192 K. By replacing the sealed gas with carbon dioxide (CO_2), the decomposition temperature increased to 1275 K, enabling the observation of the reversible I–IV and IV–V phase transitions of calcite at approximately 985 and 1240 K, respectively (N. Ishizawa, H. Setoguchi & K. Yanagisawa, *Sci. Rep*. **3**, 2832, 2013). The decomposed solid product apparently maintained its original shape of calcite before decomposition, though numerous micorpores were found in the scanning electron micrograph. The composition of the decomposed product was identified as calcium oxide (CaO). The conventional decomposition mechanism expressed as $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, should require reconsideration in the light of the recent micro-Raman study (L. Bayarjargal, T. G. Shumilova, A. Friedrich & B. Winkler, *Eur. J. Mineral*. **22**, 29, 2010), in which an alternative decomposition mechanism, $CaCO_3 \rightarrow CaO + C + O_2$, is proposed on the basis of the experimental observation of the diamond formation from calcite under high pressure and temperature. Taking an advantage of the latter reaction which emits no CO_2, we shall pursue various possibilities to improve processing of carbonate materials in manufacturing industries in order to reduce emission of CO_2 to the Earth's atmosphere.

Keywords

Calcite, $CaCO_3$, Calcium carbonate, Thermal decomposition, Phase transition, Carbon dioxide

1．はじめに

最近、我々は炭酸カルシウム（$CaCO_3$）の代表的多形のひとつである方解石（calcite）の I–IV–V 高温相転移を明らかにした[1]。この相転移は 1912 年にすでに予想されていたものであったが[2]、高温相（特に V 相）の結晶構造は未知のまま残され、それを決めるまでに百余年を要したことになる。構造の詳細は、すでに原著論文として報告し[1]、またこのように長年にわたってわからなかった理由については和文総説等に書いた[3),4)]。本解説では方解石の「熱分解」に焦点を絞って、最近の研究成果を述べる。

ここで、「熱分解」と鍵括弧をつけて書いた理由は、多くの書物では、炭酸塩の「熱分解」は、「脱炭酸」と記述される場合があることによる。確かに、方解石を含め、すべての炭酸塩には炭酸イオン、すなわち CO_3^{2-} 陰イオンが構造中に含まれている。したがってその炭酸イオンが結晶から（種々の形で）取り外されるという意味で「脱炭酸」という言葉が使われるのかもしれない。しかし、その一方で、多くの人は、「脱炭酸」という言葉を、より狭義に、「結晶が分解して出てくる気体種が炭酸ガス、すなわち二酸化炭素（CO_2）分子である」という意味で使う。すなわち、「脱炭酸」という言葉には二通りの解釈があって、誤解を招きやすい。実際、「脱炭酸」に相当する英単語 “decarbonation” を “The American Heritage Dictionary of the English Language” で調べると、“To remove carbon dioxide or carbonic acid from.” と、両義になっている。本稿では、炭酸塩の「脱炭酸」の過程で出てくる気体種が「二酸化炭素」分子ではなく、「酸素」分子である可能性を指摘したい。そこで、混乱を避けるために、本解説の最後の第 6 節「おわりに」の前までは、「脱炭酸」という言葉は使わず、かわりに「熱分解」と言うことにする。

2. X線回折法でみる熱分解

本研究で用いた方解石結晶は、高知大学理学部附属水熱化学実験所において水熱法で合成された[1)]。高温X線回折実験用の試料は三通りの方法で用意した。

最初に試みたのは、このような実験で通常に用いられる方法で、具体的には、結晶を耐熱性のガラスキャピラリの先端にセメントで固定する。本実験では、キャピラリとしてシリカガラス（W. Müller社）、セメントとしてザウエライゼンセメント（Sauereisen Cements Company,（株）ニラコ）を用いた。試料の加熱は予熱した空気を試料の直上から吹き付けることにより行った。試料の直下にダクトを設け、加熱ガスを吸引することにより、試料の近傍部品の過熱を防いだ。

このような方法で試料を加熱すると、823 K（550 ºC）付近で熱分解が徐々に進行した。図1の上段に示すように、839 K（566 ºC）の実験開始時には方解石の単結晶回折パターンが観測されたが、約4時間後の同温度における回折データ測定終了時点では方解石の単結晶回折パターンが消失し、かわりに酸化カルシウム（CaO）の粉末回折環が現れた。これは、839 Kのデータ測定中の約4時間の間に熱分解が完了したことを示している。結晶は加熱された空気の流れに絶えずさらされているため、熱分解が比較的低温で生じたものと思われる。方解石のI相からIV相への相転移は約985 K（712 ºC）、IV相からV相への相転移は約1240 K（967 ºC）であるので、この熱分解温度では方解石の二つの相転移は観測できなかった。

次に、単結晶試料をシリカガラスキャピラリ内に封入した。この作業は空気中で行ったので、キャピラリ内の圧力は室温では1 atmである。こうすると、加熱によってキャピラリ内の空気圧が高まり、試料が熱分解する温度はかなり高くなった。図1の中段に示すように、995 K（722 ºC）までは全く熱分解の兆候を示さなかった。しかし、それ以上の高温では徐々に熱分解が進行し、1192 K（919 ºC）近傍で特に著しくなり、この温度以上での方解石の構造解析は不可能になった。方解石のI相からIV相への相転移は観測可能であったが、IV相からV相への相転移は観測不可能であった。なお、

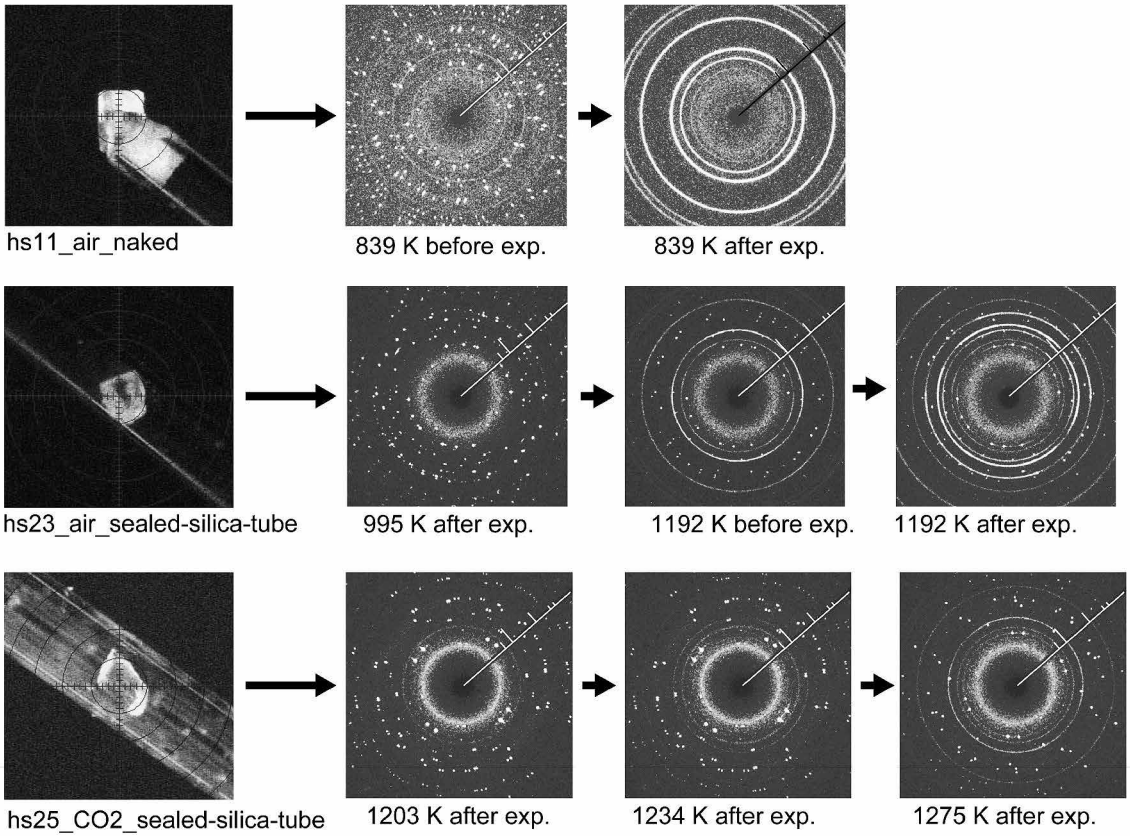

Fig. 1. Optical micrographs of three types of samples (leftmost) and X-ray rotation photographs at selected temperatures (Smart Apex II, Mo Kα)[1)]. The top line shows the sample (hs11) mounted on a capillary with cement, and the X-ray photographs were taken before and after the data collection at 839 K. The second line shows the sample (hs23) sealed in a silica glass capillary in an air atmosphere, and the X-ray photographs were taken after the data collection at 995 K, and then before and after the data collection at 1192 K. The third line shows the sample (hs25) sealed in a silica glass capillary in a CO_2 atmosphere, and the X-ray photographs were taken after the data collection at 1203 K, 1234 K and 1275 K. Optical micrographs were taken at room temperature. A schematic powder X-ray diffraction pattern of CaO is superimposed along the shadow of beam stopper in the rotation photographs, using lines of 111, 002, 022, 113 and 222 with increasing order of the Bragg angle.

1192 K の実験後の粉末回折環（図 1 中段右端）には、酸化カルシウム以外の粉末成分に起因する回折環が 2 本観測された。これはシリカガラスキャピラリの内壁に堆積成長した珪酸カルシウムと推定された。

最後に、炭酸ガス雰囲気中で単結晶試料をシリカガラスキャピラリ内に封入した。こうすると、図 1 下段に示すように、1234 K（961 ºC）まではほぼ完全に熱分解を抑えることができた。1275 K（1002 ºC）の実験終了時にはわずかに酸化カルシウム結晶粉末の回折環が観測されたが、方解石の構造は十分に良い精度で解析可能であった。そしてこの温度領域で方解石の V 相の構造をついに決定することができた [1]。しかし，この温度を超えると，結晶はただちに熱分解を起こした.

3. 走査型顕微鏡でみる熱分解

X 線回折実験に用いたのとほぼ同様な大きさをもつ単結晶試料をマッフル炉に入れ、空気中 1300 K（1027 ºC）で 6 時間熱処理し、完全に熱分解させた。熱処理前後の結晶試料を走査型顕微鏡（JSM-7000F、日本電子（株））を用いて観察したところ、図 2 のようになった。同時に EDS 分析（JSM-2300、日本電子（株））を行った結果、熱処理前の結晶は $CaCO_3$、熱処理後の結晶は CaO であることを確認した。後者において、結晶表面上の炭素の存在は実験誤差の範囲で確認できなかった。これは第 5 節で議論する。

熱分解前の方解石の表面はきわめて滑らかであるが、熱分解後の結晶には多くの開気孔が観測された。この穴の大きさはおよそ数十ナノメートルである。熱分解後の結晶部分は酸化カルシウム（CaO）であり、その大きさも数十から数百ナノメートルであった。分解で生成したガス種はこの開気孔を経由して結晶表面に到達するものと推定された。このガス種の正体についても第 5 節で議論する。

4. 状態図でみる熱分解

G. K. Jacobs ら（1981）は方解石の熱分解に関して図 3 に示すような状態図を報告している [5]。同図より 1270 K（997 ºC）における方解石の分解時の平衡二酸化炭素ガス分圧は 4 気圧程度であろうと推定される。

炭酸ガス雰囲気下でキャピラリに結晶を詰め、マイクロトーチを用いてキャピラリの両端を溶封したときのキャピラリ内の正確な炭酸分圧はわからない。もし仮に、キャピラリ内が完全に炭酸ガスに置換され、炭酸ガス分圧が 1 atm になっていたとしよう。溶封されたキャピラリ内部が長さ 10 mm、直径 0.2 mm であるとして、ここに含まれる炭酸ガス量（n mol）は、理想気体の状態方程式、$n = PV / RT$ を仮定して求められる。すなわち、R = 8.31451 m^3 Pa mol^{-1} K^{-1}、T = 300 K、V = 3.14 × 10^{-10} m^3、P = 1.013 × 10^5 Pa として、n_0 = 1.278 × 10^{-8} mol を得る。この状態で、温度を 1270 K に上昇するとキャピラリ内の炭酸ガス分圧は約 4.2 atm になる。1300 K に上昇すると、キャピラリ内の圧力は約 4.3 atm になる。すなわち、脱炭酸を抑えることがようやく可能な圧力となる。

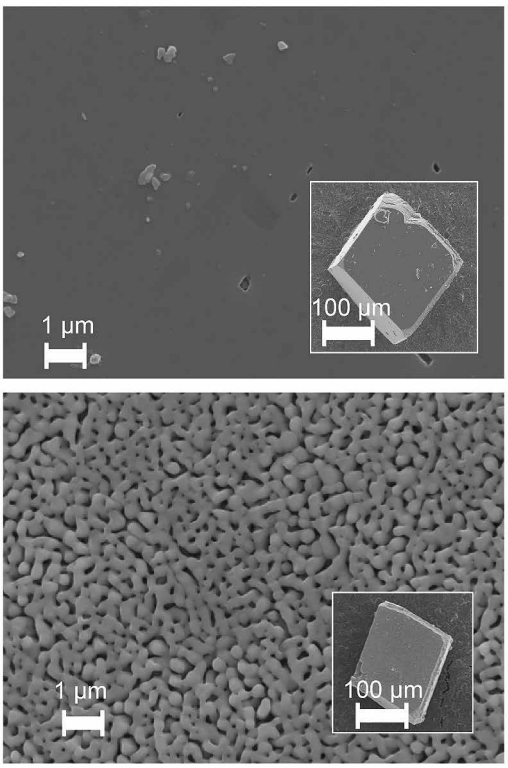

Fig. 2. Typical SEM photographs of crystals before (top) and after (bottom) the heat treatment in a muffle furnace at 1300 K for 6 h in an air atmosphere [1]. The composition of the former is $CaCO_3$, whereas the latter is CaO. The two crystals in the insets are not identical.

もし、方解石の分解時の平衡炭酸ガス圧力が 5 atm（温度 1300 K）だったら、どうなるだろうか？方解石結晶の表面層の一部が分解して炭酸ガス分圧が増加し、平衡に達すると推定される。結晶表面から均一に分解されるとして、どの程度の深さまで分解するだろうか？

T = 1300 K、P = 5 × 1.013 × 10^5 Pa、V = 3.14 × 10^{-10} m^3 をもちいて、n_1 = 1.472 × 10^{-8} mol を得る。$n_1 - n_0$ の差分、すなわち、1.96 × 10^{-9} mol の炭酸ガスが結晶から取り込まれた分となる。今、結晶は直径 0.2 mm の球形であると仮定する。結晶の表面積 S は、1.256 × 10^{-7} m^2 となるので、表面から深さ Δd m だけ、分解したとすると、その体積は $S \times \Delta d$ である。これを $CaCO_3$ 一分子の体積で割れば、その数は分解で生成した CO_2 分子の数（1.96 × 10^{-9} mol ×アボガドロ数）と同じになるはずである。これから、Δd = 0.577 μm を得る。すなわち、平衡炭酸ガス分圧がたとえ 5 atm であったとしても、結晶表面のサブミクロン程度の厚みの部分が分解すれば、それ以上の分解は進行しないことがわかる。

では逆に、方解石の分解時の平衡炭酸ガス圧力が文献通り 4 atm だったとして、また、方解石の表面層が分解して CaO 粉体になったとして、いったい、結晶を常温常圧でキャピラリに詰めた時の炭酸ガス分圧はどの程度だったのだろうか？

例えば、具体的に、室温で結晶をキャピラリに詰めた時の炭酸ガス分圧が 0.5 atm の場合を考えよう。このとき、$n_1 = 6.38 \times 10^{-9}$ mol、$P = 2.17$ atm（1300 K）、$n_1 - n_0 = 5.40 \times 10^{-9}$ mol、$\Delta d = 1.58$ μm である。これは元の結晶（0.2 φ）の体積の 4.7% に相当する。この場合でも（すなわち空気を炭酸ガス置換する際に、せいぜい半分くらいしか置換できなかった場合でも）、1300 K では結晶表面が高々 1–2 μm 程度分解するだけで、4 atm の炭酸ガス平衡が保てることが分かる。

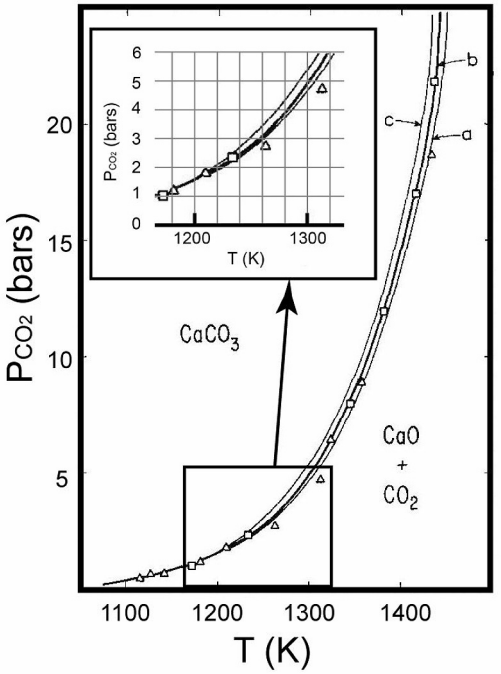

Fig. 3. Temperature–pressure diagram of the decomposition of $CaCO_3$ into CaO and CO_2 after Jacobs et al. [5]

最悪のケースで、最初に炭酸ガス置換を全くしなかった場合はどうか？この場合、平衡条件に必要な炭酸ガスを殆どすべて方解石から供給しなければならない。温度を 1300 K（1027 ºC）、平衡炭酸ガス分圧を 4 atm として、必要な炭酸ガス量は 1.18×10^{-8} mol、結晶分解深さは 3.5 μm である。これは元の結晶（0.2 φ）の体積の 10.0% に相当する。これはかなり深刻である。この場合の熱分解は、表面層から順次というよりは、むしろ結晶欠陥などを利用して、結晶の内部からも同時進行するように思われる。実際、回折実験では、相転移直前で結晶は完全に壊れた。結晶が微粒子化すると、反応性がますます上昇し、熱分解を促進するようである。

このように Jacobs の示した熱分解の相図は回折実験で観察された結晶の熱分解の様子とおおむねよい対応を示していた。

5. 熱分解で起きる本当の反応

方解石の熱分解は、多成分不均一多相系（multi-component inhomogeneous multi-system）であり、伝統的に次の反応式をもちいて説明される。

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (1)$$

一方、最近になって Bayarjargal らはこの反応式に異を唱えている [6]。彼らは方解石をダイヤモンドアンビルに入れ、試料をレーザ加熱しながらマイクロラマンスペクトルを調べ、4000 K、9–21 GPa の高圧力下で 2–11 nm のグラファイトのナノ粒子が生成し、その後ダイヤモンドに変化することを見出した。彼らは、この実験から方解石の熱分解が反応式（1）ではなく、次の反応式で起きると結論している。

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + C + O_2 \quad (2)$$

Bayarjargal らの研究結果に対して疑問をはさむこともできる。たとえば、加圧に用いたアンビルセルを構成するダイヤモンドは炭素の同素体である。この炭素が反応に関与する可能性を全く否定することはできないであろう。

我々は方解石の相転移を調べ、熱分解直前に現れる V 相の構造を決定した [1]。炭酸イオン基は基底状態では図 4 に示すように三種類の状態が共鳴し、炭酸イオン基を構成する 3 個の酸素は正三角形をなしている。しかし熱分解直前の V 相では、これらの酸素は図 5 に示すように，うねった円軌道に沿って炭素の周りを回転している [1), 3), 4)]。炭酸イオンの基底状態は瞬間的にしかあらわれず、図 6 に示すように、大半の時間は傘変形した励起状態にあり、しかも、基底状態を経由して傘反転を繰り返していると推定される。

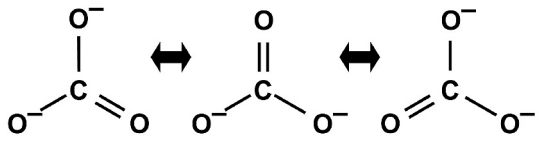

Fig. 4. Resonance structure of carbonate ion, CO_3^{2-}.

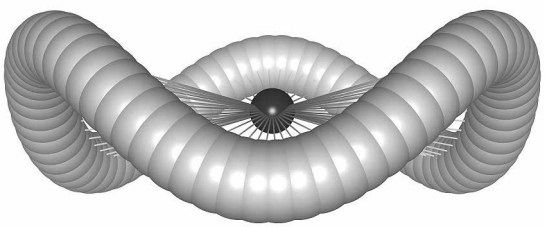

Fig. 5. Schematic drawing[4] of the carbonate group in Phase V by VESTA[7]. The undulated circular orbital is represented with 90 oxygen atoms surrounding the carbon atom.

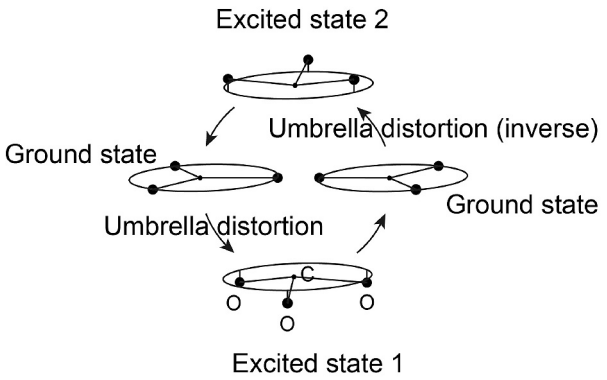

Fig. 6. Four representative states during the assumed rotation of the oxygen triangle along the orbital [1), 4)]; (1) the ground state (no distortion), (2) the excited state 1 with the umbrella distortion, (3) the ground state (no distortion) and (4) the exited state 2 with the inverse umbrella distortion (counterclockwise from the leftmost state).

V 相の安定領域は、実験に用いた炭酸ガス分圧下において、1240 K（967 ºC）から 1275 K（1002 ºC）の間のわずか 35 K であり、その温度以上で速やかに熱分解する。したがって、炭酸基の傘反転は分解の予兆であり、方解石の完全な熱分解とは次のようなものと考えられる。

$$CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + C^{4+} + 3\,O^{2-} \quad (3)$$

式（3）に示した全分解に引き続き、電子移動と酸素分子の生成が次式に従って直ちに生じると予想される。

$$C^{4+} + 4e \rightarrow C^{0+} \quad (4)$$

$$2\,O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e \quad (5)$$

式（3）で生成し、式（5）で消費されなかった残る一つの O^{2-} は近隣の Ca^{2+} と結晶格子を組みなおし、CaO 結晶を形成する。

$$Ca^{2+} + O^{2-} \rightarrow CaO \quad (6)$$

式（3）から（6）までを合わせたものが式（2）である。

ここで、式（1）と（2）のどちらが正しいかについて我々の実験から答えを出すことはできない。ただし、式（2）で生成するガス種が酸素分子であることは、開気孔を経由したガス種の系外排出の点で有利である。それは第二ビリアル係数から実験的に求められた酸素分子の大きさが 3.6 Å と、二酸化炭素ガスの 4.1 Å に比べて小さく [8)]、また分子量も小さいので、平均速度（酸素は 425 m s^{-1}、二酸化炭素は 362 m s^{-1}）、および平均自由行程（酸素は 633 Å、二酸化炭素は 390 Å）を考慮すると、酸素は二酸化炭素分子よりも容易に結晶内の開気孔を通過できるからである。また、式（2）あるいは（5）で生成する C は原子状炭素であり、これは結晶格子間を高速拡散できる。もし式（2）に従った熱分解が起き、原子・分子の濃度差に基づくポテンシャル勾配が結晶の内部と外部間に生じるとすれば、気孔を抜けていくのは酸素分子であり、原子状炭素は結晶格子をすり抜けていくと予想される。すなわち両者は結晶表面への到達経路が異なる。

ところで、十分高い温度で熱分解する場合は式（2）も結局のところ式（1）と区別がつかない。結晶表面にたどり着いた原子状炭素は結晶をとりまく大気中の二酸化炭素と反応して一酸化炭素となり（ブードア反応 [9)]）、

$$CO_2 + C \rightarrow 2\,CO \quad (7)$$

さらに、その一酸化炭素は、開気孔を経由して現れた酸素分子と反応して二酸化炭素になるからである。

$$CO + 1/2\,O^{2-} \rightarrow CO_2 \quad (8)$$

ブードア反応率は 773 K（500 ºC）付近から直線的に上昇し、1273 K（1000 ºC）でほぼ 100% になることが知られている [9)]。つまり、本研究で行った 1275 K（1002 ºC）近傍でおきる方解石の熱分解で、たとえ式（2）に従った反応が起きていたとしても、表面に現れた原子状炭素あるいはその集合体は二酸化炭素に 100% 変化してしまうので、式（2）の反応が起きたかどうかを実験後に確かめにくい。

式（2）の妥当性を検証するには、ブードア反応の進行しにくい 773 K（500 ºC）以下で熱分解するような系に変えて実験し、結晶表面に残存する炭素を実験後に検出するか、あるいは雰囲気ガスを変えて、高温実験中に生成した原子状炭素を反応させ、二酸化炭素や酸素とは反応しにくい分子にしてしまうか、あるいは酸素ガスの発生を，実験中に，何らかの方法で検出するなどの方法をとるしかないと思われる。これは今後の課題である。

6. おわりに

方解石の熱分解は、従来想定されてきた酸化カルシウム固体と二酸化炭素分子気体への単純な分解（いわゆる「脱炭酸」）ではなく、実際はもっと複雑で、酸化カルシウムに加えて原子状炭素と酸素分子がともに発生する反応である可能性がある。後者であれば、プロセシングの工夫次第では、方解石の「脱炭酸」の工程で、炭酸ガスの発生を原理的にはゼロに、現実的には大幅に減らすことができるかもしれない。セラミックス工学者の腕の見せどころといえよう。また、この「酸素」の発生する「脱炭酸」現象は、方解石に限らず、すべての炭酸塩の「熱分解」に共通するものである可能性もある。もしそうならば、この改良されたプロセシング技術の有用性と汎用性は計り知れない。

大気中への二酸化炭素放出の量的削減が製鉄、セメント、および各種セラミックスなどの製造業界に要請される昨今、炭酸塩の熱分解に関する基礎的研究とその工学的応用の重要性がより一層増してきている。今後の展開に期待したい。

参考文献

1） N. Ishizawa, H. Setoguchi, K. Yanagisawa, Sci. Rep., 3

(2013) 2832. 本紙表紙に掲載されている炭酸基の連結確率密度分布関数の温度変化のイラストも参照されたい。
2） H.E. Boeke, Neues Jahrb. Mineral., 1 (1912) 91–121.
3） 石澤伸夫 , J. Flux Growth, 8 (2013) 52–61.
4） N. Ishizawa, Powder Diffarction, 29 (2014) in press.
5） G.K. Jacobs, D.M. Kerrick, K.M. Krupka, Phys. Chem. Minerals, 7 (1981) 55–59.
6） L. Bayarjargal, T.G. Shumilova, A. Friedrich, B. Winkler, Eur. J. Mineral., 22 (2010) 29–34.
7） K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272–1276.
8） Tables of Physical & Chemical Constants: 2.2.4 Mean velocity, free path and size of molecules. Kaye & Laby Online. Version 1.0 (2005), http://www.kayelaby.npl.co.uk
9） A.F. Holleman, E. Wiber, N. Wiberg, Inorganic Chemistry, Academic Press, (2001) 810–811.