

[研究論文]

ロンドルフアイトの人工合成と フォトクロミズム --材料分析室利用研究成果、その XXIX(4)--

竹本稔・吉岡健太

応用化学科

Artificial synthesis of Rondorfite and its photochromism

--Research works accomplished by using materials analysis facilities: XXIX(4)--

Minoru TAKEMOTO, Kenta YOSHIOKA

Abstract

Rondorfite with the ideal chemical composition of $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ was artificially synthesized by solid state reaction using CaCO_3 , MgO , SiO_2 and $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as starting materials. Since $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is a low melting point material, we succeeded in synthesizing a high purity sample by modifying the nominal composition and considering the sintering conditions (temperature and time). Artificially iron doped and synthesized Rondorfite, $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ was colored in pink after ultraviolet irradiation. The color density depends on the amount of iron, and becomes highest at $x = 0.005$.

Keywords: Photochromism, Rondorfite, Powder X-ray diffraction, Diffused reflectance

1. まえがき

フォトクロミズムは光の照射により着色し、別の波長の光の照射、または加熱によって元の色に変化する現象である。無機フォトクロミック材料や有機フォトクロミック材料など、これまでにさまざまなフォトクロミズムを示す物質が見出されてきた。本研究では塩化ケイ酸カルシウムマグネシウム $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ (鉱物名: Rondorfite) に注目し、これを基盤とする新しい無機フォトクロミック材料の研究を行った。この物質の結晶構造[1]を図 1 に示す。構造中で Ca^{2+} は 6 個の O^{2-} に囲まれ、それらとともに八面体を形成しており、一方、 Mg^{2+} や Si^{4+} はそれぞれ 4 個の O^{2-} に囲まれ、それらとともに四面体を形成している。これら八面体や四面体どうしの連結は独特で、同図(右)に示すように、まず、 MgO_4 四面体と 4 つの SiO_4 四面体が頂点を共有して 5 量体を形成している。さらに、この 5 量体どうしが 6 個の CaO_6 八面体によって連結され、結果として形成される籠構造中に 1 個の Cl が収容されている。この物質は人工的に合成することができ、これをホスト物質とする蛍光体がいくつか報告されている[2-6]。

文献[2-6]の方法を参考にして、 CaCO_3 、 MgO 、 SiO_2 、お

よび $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を出発原料に用い、空气中焼成の後、還元処理を行って $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ の人工合成を試みた。主相として $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ を合成することはできたが不純物が多く共存した。また、試みに紫外線を照射したところ、試料のいくつかは照射後にピンク色に着色していることが目視で確認された。このフォトクロミズムの発現の理由、そしてそれが安定的に出現しない理由について興味を持たれた。

Akiyama らは、強く還元した BaMgSiO_4 が紫外線照射によるピンク色のフォトクロミズムの発現を報告し[7]、さらに、これに鉄を導入することでその着色強度が増加することを報告している [8]。先に記した我々の $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ の合成では $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をステンレス製のスパチュラで秤量していた。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ には腐食性があり、スパチュラを腐食することにより試料に鉄が混入する可能性が考えられ、そして、それは $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ におけるフォトクロミズムの発現に密接に関係する可能性が考えられた。

そこで本研究では不純物の少ない良質の $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ の合成条件を確立し、さらにこれに鉄を導入した試料を合成し、フォトクロミズムへの関わりを調

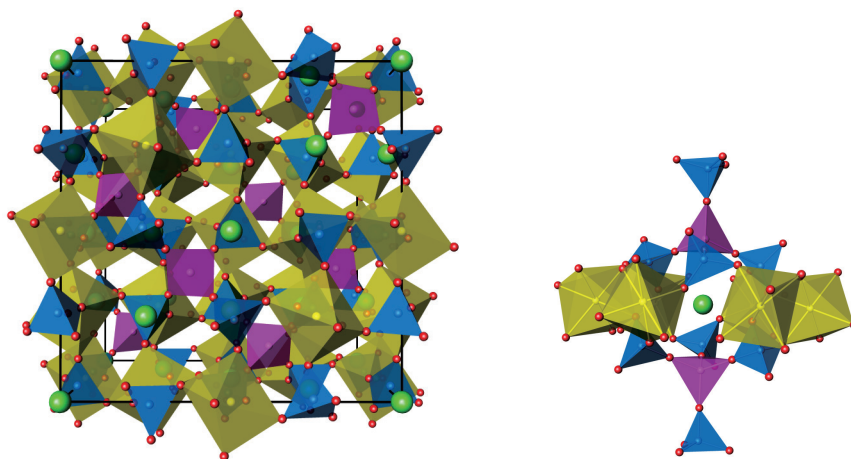


図1 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ の結晶構造(左)と Cl^- イオン周辺の局所環境(右)
黄色: CaO_6 八面体、赤紫色: MgO_4 四面体、青色: SiO_4 四面体、緑色: Cl^- イオン

べることを目的とした。

2. 実験方法

CaCO_3 (関東化学、99.99%)、 MgO (和光純薬工業、99.9%)、 SiO_2 (quartz) (高純度化学、99.9%)、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業、99.9%)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業、99.9%)を出発原料に用いた。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は 0.2 mol L^{-1} 、 0.02 mol L^{-1} 、または 0.004 mol L^{-1} のエタノール溶液を調整し、置換量によって使い分けた。ドイツのエトリンゲン近郊の採石場で採取された Rondorfite は Fe と Al を含み、いずれも Mg サイトを占有していることが X 線回折によって明らかにされている[1]。そこで本研究でも Fe が Mg サイトを置換するものとして鉄が導入された試料の目標組成を $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ とした。また、不純物の生成を抑えるために、各原料を化学量論比に対して過剰や不足にして合成を試みた。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を秤量する際、先に記したように、ステンレス製のスパチュラを用いると腐食によって微量の鉄が混入する可能性がある。そこでステンレス製ではなく、プラスチック製のスパチュラを用いた。試薬の秤量後、湿式混合を行い、乾燥後、アルミナるつばに混合粉を入れてアルミナ蓋を被せて電気炉(ETR-11K、いすゞ製作所)中、空气中で焼成した。 800°C 、 850°C 、または 900°C で 4 h の焼成をそれぞれ複数回行った。焼成試料をアルミナボートに載せ、シリコニット管状炉中、5% H_2 -95% N_2 の混合ガスを 200 mL min^{-1} の流量で流し、 900°C で 4 h 加熱して還元処理を行い、試料を得た。

得られた試料について粉末 X 線回折測定(XRD)を行い、生成相の同定を行った。また、254 nm の紫外線を照射して試料の着色状態の観察を行った。紫外可視分光光度計(U-4000、日立)を用いて拡散反射率 R を測定し、拡散反射関数 $f(R) = (1 - R)^2/2R$ を求め、光吸収スペクトルを得た。紫外線照射前後での $f(R)$ の差、 $\Delta f(R)$ を着色強度とした。

3. 実験結果と考察

3.1. 良質の試料合成方法の探索

先に述べたように試料は空气中焼成の後、還元処理を行って合成される。まず、空气中焼成について各種の合成条件を検討した。図2は各原料の過剰量を変えて 900°C 、4 h の加熱で合成した試料の粉末 X 線回折測定結果である。全ての試料で $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ が主相として確認できた。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を化学量論比に対し 100%過剰にした調合組成((a)、以降 $\text{Cl}100\%$)、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を化学量論比に対し 100%過剰にし、かつ MgO を化学量論比に対し 6%過剰に

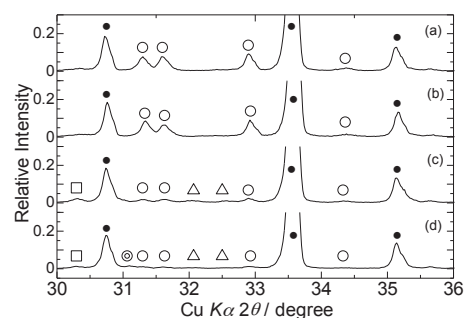


図2 各原料の過剰量をさまざまに変更して合成した試料の粉末 X 線回折測定結果。(a) $\text{Cl}100\%$ 、(b) $\text{Cl}100+\text{Mg}6\%$ 、(c) $\text{Cl}100+\text{Si}12\%$ 、(d) $\text{Cl}100 - \text{Ca}15\%$ (これらの表記については本文を参照)。図中の●は $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ (PDF #49-1855)、○は $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ (PDF #70-2447)、Δは Ca_2SiO_4 (PDF #33-0302)、□は $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ (PDF #48-0827)を示す。

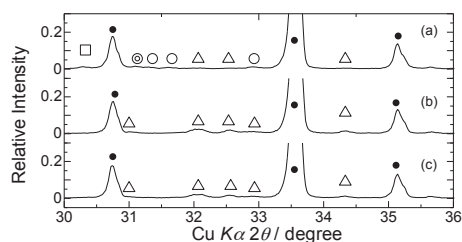


図3 CaCl_2 100%過剰+ CaCO_3 15%不足試料の焼成温度・時間変更試料の粉末 X 線回折測定結果。(A) 900 °C で 4 h 焼成した試料、(B) 850 °C で 4 h 焼成を 2 回行った試料、(C) 800 °C で 4 h 焼成を 3 回行った試料。図中の●は $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ (PDF #49-1855)、○は $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ (PDF #70-2447)、△は Ca_2SiO_4 (PDF #33-0302)、□は $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ (PDF #48-0827)、◎は $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (PDF #35-0592)を示す。

した調合組成((b)、以降 Cl100+Mg6%)では $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ (図中○)が不純物として検出され、その強度が高かった。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を化学量論比に対し 100%過剰にし、かつ SiO_2 を化学量論比に対し 12%過剰にした調合組成 ((c)、以降 Cl100+Si12%)では不純物として、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ の他に Ca_2SiO_4 (図中△)及び $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ (図中□)が検出されたが、それらの生成量は(a)や(b)と比較して少なかった。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を化学量論比に対し 100%過剰にし、かつ CaCO_3 を化学量論比に対し 15%不足にした調合組成((d)、以降 Cl100 - Ca15%)では、不純物の種類は(c)と同じ 3 種の他に $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (図中◎)が検出されたが、それらの生成量は(c)と比較して少なかった。以上のことから、原料の混合比は(d)が好ましいと判断される。

図3は温度・時間を変えて合成した Fe 未置換の Cl100 - Ca15%試料についての粉末 X 線回折測定結果である。900 °C で 4 h 焼成した試料(a)(図3の(d)と同データである)、850 °C で 4 h 焼成を 2 回行った試料(b)、800 °C で 4 h 焼成を 3 回行った試料(c)全てにおいて $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ 相が主生成相として確認できた。(a)では検出された不純物が 4 種であったのに対して(b)、(c)では 2 種に減った。また、(b)は(c)と比べて時間が短い。よって焼成温度は 850 °C、時間は 4 h とし、これを 2 回行うことで良質の試料が得られると判断される。

空气中焼成の条件が確立したので、次に還元処理を試みた。図4は原料の混合比を Cl100 - Ca15%として合成した $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ($x=0.01$)の粉末 X 線回折測定結果である。空气中、850 °C で 4 h 焼成を 2 回行った試料(a)を 5% H_2 -95% N_2 中、900 °C で 4 h 還元処理した。得られた試料(b)について、 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ が主相として確認できた。 x が異なる他の調合組成の試料についても同様の結果を得た。以上のことから還元処理条件は 900 °C、4 h がよいことが分かった。

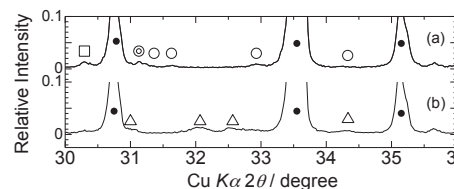


図4 $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ($x=0.01$)の粉末 X 線回折測定結果。(a) 空气中焼成、(b) 空气中焼成+5% H_2 -95% N_2 還元処理。図中の●は $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ (PDF #49-1855)、○は $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ (PDF #70-2447)、△は Ca_2SiO_4 (PDF #33-0302)、□は $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ (PDF #48-0827)、◎は $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (PDF #35-0592)を示す。

3.2. 合成した試料のフォトクロミズム

紫外線照射後試料は目視による観察を行うとごくわずかなであるがピンク色に着色している事が確認できた。

図5(a)は $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ の光吸収スペクトルである。いずれの試料も 3.1 で確立した合成条件、すなわち、空气中 850 °C で 4 h 焼成を 2 回行い、それを 5% H_2 -95% N_2 中、900 °C で 4 h 還元処理して得たものである。紫外線(254 nm)を 10 min 照射すると、照射前と比較して 450 nm ~ 550 nm の範囲で新たに光吸収が発生している。この範囲内の

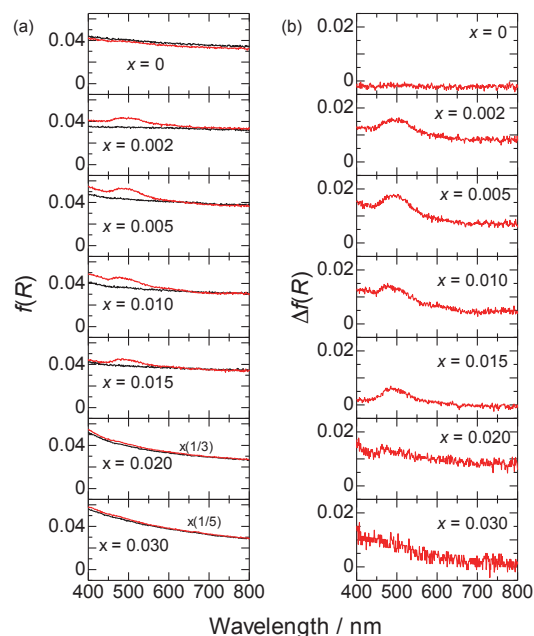


図5 $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ の(a) 光吸収スペクトルおよび(b) 着色強度 $\Delta f(R)$ 。(a)において、黒線は紫外線(254nm)照射前、赤線は紫外線(254nm)10分照射後を示す。

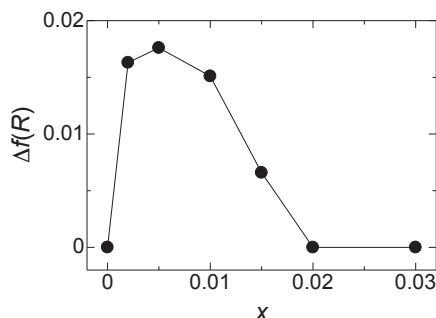


図6 着色強度と Fe 置換量 x との関係。

光は緑色に見える光であり、紫外線照射後にはその光を吸収する性質をもつようになっていることになる。したがって緑の補色であるピンク色に試料が着色していることになり、目視による観察結果を説明する。(b)は紫外線照射前と照射後の $f(R)$ の差 $\Delta f(R)$ であり、本研究ではこれを着色強度としている。着色強度には Fe 置換量 x 依存性があることが分かる。図6に着色強度と Fe 置換量との関係を示す。本研究で合成した試料(図中●)については、Fe の置換量 $x = 0.005$ 付近までは x の増加に伴い着色強度が増加、その後は着色強度が減少している。

4. まとめ

本研究では出発原料の過剰量や焼成温度及び時間を変更にして良質の $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ を合成する方法を確立することができた。まず、調合組成は化学量論比ではなく、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を化学量論比に対して 100%過剰にし、かつ CaCO_3 を化学量論比に対し 15%不足にすることが有効である。そして焼成温度を 850 °C、焼成時間を 4 h とし、それを 2 度行うこと、さらに引き続き、5% H_2 -95 % N_2 中で 900 °C、4 h の還元処理を行うことで不純物の種類が少なく、その生成量も少ない良質な試料が合成できることを見出した。Fe を含む試料は、紫外線(254 nm)照射によって 450 nm ~ 550 nm の範囲の光を吸収する性質を持つようになり、ピンク色のフォトクロミズムを示した。さらに、 $x = 0.005$ までは置換量とともに着色強度が増加し、それ以降は減少するという着色強度の Fe 置換量依存性を見出すことができた。本研究で確認されたフォトクロミズムには Fe が深く関係していることを示唆する結果を得たが、そのフォトクロミズムの発現機構はまだ明らかではない。今

後はそれを明らかにする研究を行っていく予定である。

参考文献

- [1] T. Mihajlović, C. L. Lengauer, T. Ntaflos, U. Kolitsch and E. Tillmanns: Two new minerals, rondorfite, $\text{Ca}_8\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4\text{Cl}_2$, and almarudite, $\text{K}(\square, \text{Na})_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Be}, \text{Al})_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$, and a study of iron-rich wadalite, $\text{Ca}_{12}[(\text{Al}_8\text{Si}_4\text{Fe}_2)\text{O}_{32}]\text{Cl}_6$, from the Bellerberg (Bellberg) volcano, Eifel, Germany, N. Jb. Miner. Abh. 179, 265-294 (2004).
- [2] N. Park, K. H. Jung, H. L. Park, Y. Song and H. S. Moon: Photoluminescence and phase studies on $\text{Ca}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor, J. Mater. Sci. Lett. 13, 1252-1253 (1994).
- [3] J. Wang, M. Zhang, Q. Zhang, W. Ding and Q. Su: The photoluminescence and thermoluminescence properties of novel green long-lasting phosphorescence materials $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$, Appl. Phys. B87, 249-254 (2007).
- [4] H. Y. Koo, J. M. Han and Y. C. Kang: $\text{Ca}_{7.97-x}\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.03}, \text{D}_x$ ($\text{D} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Mn}$) phosphor particles prepared by spray pyrolysis, Jpn. J. Appl. Phys. 47, 163-166 (2008).
- [5] J. Zhou, Y. Teng, X. Liu, S. Ye, X. Xu, Z. Ma and J. Qiu: Intense infrared emission of Er^{3+} in $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ phosphor from energy transfer of Eu^{2+} by broadband down-conversion, Opt. Express 18, 21663-21668 (2010).
- [6] C. Guo, M. Li, Y. Xu, T. Li, Z. Ren and J. Bai: A potential green-emitting phosphor $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ for white light emitting diodes prepared by sol-gel method, Appl. Surf. Sci. 257, 8836-8839 (2011).
- [7] M. Akiyama, H. Yamada and K. Sakai: Multi color density photochromism in reduced tridymite BaMgSiO_4 by wavelength of irradiation light, J. Ceram. Soc. Jpn. 119, 105-109 (2011).
- [8] M. Akiyama, H. Yamada and K. Sakai: Photochromism enhancement in reduced tridymite BaMgSiO_4 by Fe-doping, J. Ceram. Soc. Jpn. 119, 338-341 (2011).