

[研究ノート] 還元雰囲気でのクロロケイ酸塩の合成  
--材料分析室利用研究成果、その XXXI(2)--

竹本稔・平塚裕

応用化学科

Synthesis of chlorosilicate under reducing atmosphere  
--Research works accomplished by using materials analysis facilities: XXXI(2)--

Minoru TAKEMOTO and Yu HIRATSUKA

Abstract

In this study, we attempted to synthesize  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  in a reducing atmosphere using  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as starting materials and by firing in a 5%  $\text{H}_2$  stream or with activated carbon. In order to confirm that the reducing atmosphere was realized,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  was added as a starting material, and the introduction of sulfur or europium into the sample and their states in the sample were examined.  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  phase was produced by both firing methods, but there were many impurities when firing in a 5%  $\text{H}_2$  stream, while there were few impurities when firing with activated carbon. Sulfur was detected by energy dispersive spectroscopy in the sample obtained by adding  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as a starting material and firing with activated carbon, but  $\text{SO}_4^{2-}$  could not be confirmed by Raman scattering spectroscopy. The sample obtained by adding  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  as a starting material and firing with activated carbon showed green fluorescence originated from  $\text{Eu}^{2+}$  by ultraviolet irradiation. When activated carbon is used, the  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  phase can be successfully synthesized in a reducing atmosphere.

Keywords: Chlorosilicate, Solic state reaction, Photochromism, Fluorescence

1. はじめに

当研究室は無機化合物の光学的特性としてフォトクロミズムと蛍光に注目している。フォトクロミズムとは光を当てると着色し、別の波長の光を当てると脱色し元の色に戻る現象のことである。無機化合物ではソーダライト  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$  をホスト物質とし、S を導入したハックマナイト  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{Cl}_{2-2x}\text{S}_x\text{O}_x)$  (□は陰イオン空孔を表す)がその一つの例である<sup>1)</sup>。ハックマナイトは  $\text{NaAlSiO}_4$  (A 型ゼオライト)、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を原料に用い、これらの混合粉を還元雰囲気で焼成することにより人工的に合成できる。一方、蛍光体についてはホスト物質に発光イオンが導入されるように合成することが多い。発光イオンを狙い通り発光させるためには還元雰囲気焼成が必要になることがある。例えば、 $\text{Eu}^{2+}$ <sup>2)</sup>、 $\text{Mn}^{2+}$ <sup>3)</sup>、 $\text{S}^{2-}$ <sup>4)</sup>などを発光イオンとして使用するときである。

以上のことから、新しいフォトクロミック材料や蛍光材料を開発する際、材料設計方針によっては還元雰囲気でも合成可能、あるいは分解しないホスト物質が必要になることがある。これまで数多くの種類の物質がホスト物質として検討されてきたが、クロロシリケートは近年注目を集め始めた物質群である。その中で、当研究では  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ <sup>5)</sup>に注目し、2 種類の方法によって還元雰囲気での合成を試みた。さらに、還元雰囲気の有効性を確認するため S または Eu を導入した試料の合成を試みた。

2. 実験方法

出発原料として  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  または  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  を用いた。目標組成は  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}(\text{Cl}_{2-2x}\text{S}_x\text{O}_x)$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ )、または  $(\text{Ca}_{9.7}\text{Eu}_{0.3})\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  とした。化学量論比で秤量したものと、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を化学量論比からモル比で 20%過剰、50%過剰、100%過剰、150%過剰に秤量した調合組成についても合成を行った。これは出発原料のうち  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のみ融点が低く、焼成中に揮発して失われることを見越し、過剰に加える必要があると考えたためである。原料混合粉に対して 2 種類の還元雰囲気焼成を行った。一方は  $\text{H}_2$  中での焼成である。原料混合粉をアルミナボートに移し、5% $\text{H}_2$ -95% $\text{N}_2$  混合ガスを流通させた管状炉で焼成を行った。もう一方は活性炭とともに焼成する方法である。大小 2 つのるつぼを二重に使い、内側のるつぼに原料混合粉を、内側と外側のるつぼの間には活性炭を入れ、蓋をして焼成した。

得られた試料について粉末 X 線回折測定(XRD)により、生成相の同定を行った。さらに、ラマン分光測定とエネルギー分散型 X 線分析(EDX)を行った。また、Eu 導入試料については紫外線(365 nm)照射による発光のようすを観察した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1. 還元条件の検討

図1に5% $H_2$ 中1000°Cで3h焼成して得られた試料のXRD結果を示す。 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を過剰にして合成した試料の結果も同時に示す。化学量論比の試料(a)では目的の $Ca_{10}Si_6O_{21}Cl_2$ 相は生成しておらず、 $Ca_2SiO_4$ の生成と原料の $SiO_2$ の残存が確認された。20%過剰試料(b)、50%過剰試料(c)、100%過剰試料(d)、150%過剰試料(e)では $Ca_{10}Si_6O_{21}Cl_2$ 相の生成が確認されたが、主生成相は(a)と同じく $Ca_2SiO_4$ であり、同様に $SiO_2$ の残存も確認された。100%過剰試料(d)で最も相対的に多くの $Ca_{10}Si_6O_{21}Cl_2$ 相が検出された。よって、5% $H_2$ 気流中での焼成については

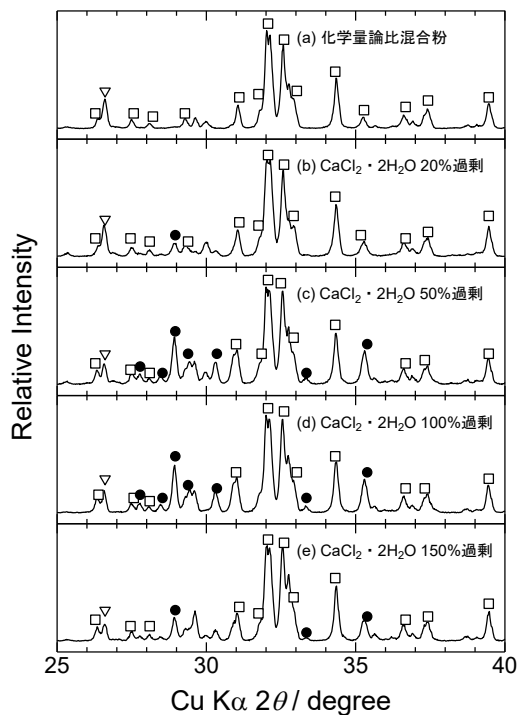


図1 5% $H_2$ 気流中、1000°Cで3h焼成して得られた試料のXRD結果。●： $Ca_{10}Si_6O_{21}Cl_2$  (PDF #48-0827)、□：単斜晶  $Ca_2SiO_4$  (PDF #33-0302)、▽： $SiO_2$  (PDF #46-1045)

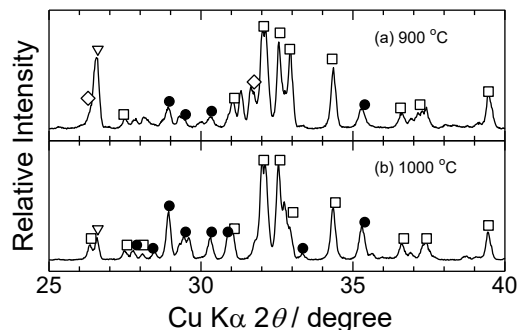


図2  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を100%過剰にした原料混合粉を5% $H_2$ 気流中、(a)900°C、または(b)1000°Cで3h焼成して得られた試料のXRD結果。●： $Ca_{10}Si_6O_{21}Cl_2$  (PDF #48-0827)、□：単斜晶  $Ca_2SiO_4$  (PDF #33-0302)、▽： $SiO_2$  (PDF #46-1045)、◇： $Ca_3SiO_4Cl_2$  (PDF #23-0873)

$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を100%過剰に調合した原料粉を用いることが最も適しているといえる。しかし、主生成相は目的物質ではなく、 $Ca_2SiO_4$ であるため合成法を検討する必要がある。

まず焼成温度の検討を行った。図2に、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を100%過剰にした混合粉を5% $H_2$ 気流中で(a)900°C、または(b)1000°Cで3h焼成して得られた試料のXRD結果を示す。なお、(b)は図1(d)を再掲したものである。900°C焼成試料(a)の主生成相は $Ca_2SiO_4$ であり、目的物質 $Ca_{10}Si_6O_{21}Cl_2$ が確認され、その他に $SiO_2$ と $Ca_3SiO_4Cl_2$ の生成が確認された。1000°C焼成試料(b)よりも不純物が多く生成したため、焼成温度は900°Cよりも1000°Cの方がより適していると判断される。

目的物質 $Ca_{10}Si_6O_{21}Cl_2$ は生成するものの、その生成量が少ないことに疑問を持ち、空気中での焼成とその結果を確認することにした。 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を100%過剰にした混合粉を空気中、1000°Cで3h焼成した。その結果得られた試料のXRD結果を図3(a)に示す。5% $H_2$ 気流中で焼成して得られた試料(b)では主生成相が $Ca_2SiO_4$ であったのに対し、空気中で焼成した試料(a)では主生成相が目的物質 $Ca_{10}Si_6O_{21}Cl_2$ となった。同じ原料混合粉を活性炭とともに1000°Cで3h焼成して得られた試料のXRD結果を図3(c)に示す。主生成相が目的物質 $Ca_{10}Si_6O_{21}Cl_2$ となり、5% $H_2$ 気流中で焼成した試料(b)よりも目的物質の生成量は多く、より合成に適している方法といえる。化学量論比の原料混合粉を同様に活性炭とともに焼成した。得られた試料のXRD結果を同図(d)に示す。 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を100%過剰にした混合粉を用いたとき(c)と比べ、不純物生成量が概ね10分の1ほどになった。 $H_2$ 気流中での焼成で目的物質 $Ca_{10}Si_6O_{21}Cl_2$ の生成量が少なかったのは焼成中に低融点の $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ が蒸発し、 $H_2$ 気流によって輸送され、炉外に排出されたためではないかと推測している。

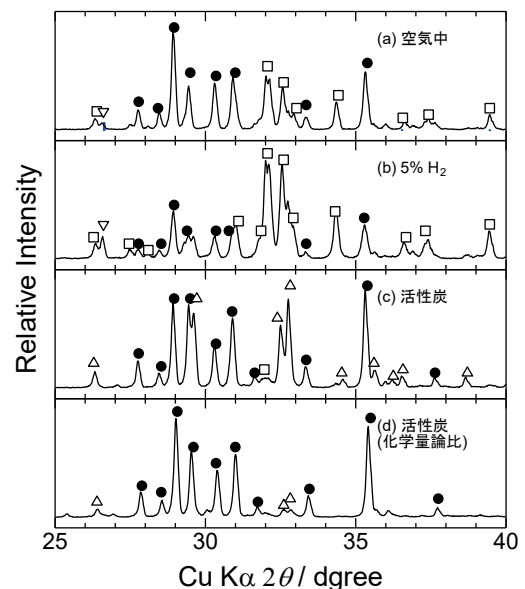


図3  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を100%過剰にした原料混合粉((a)~(c))、または化学量論比の原料混合粉(d)を1000°Cで3h焼成して得られた試料のXRD結果。(a)空気中焼成、(b)5% $H_2$ 気流中焼成、(c)活性炭とともに焼成。●： $Ca_{10}Si_6O_{21}Cl_2$  (PDF #48-0827)、□：単斜晶  $Ca_2SiO_4$  (PDF #33-0302)、▽： $SiO_2$  (PDF #46-1045)、△：斜方晶  $Ca_2SiO_4$  (PDF #49-1672)

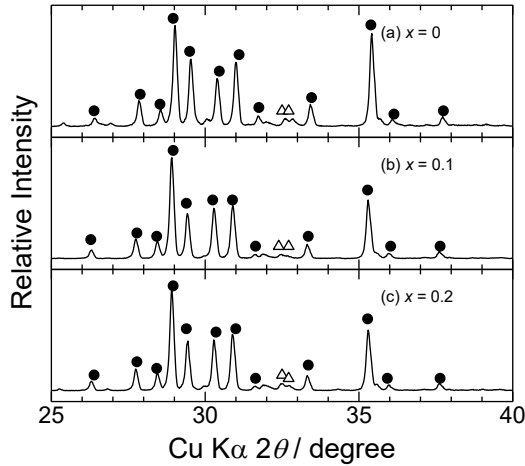


図4 目標組成を  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}(\text{Cl}_{2-2x}\text{S}_x\text{O}_x)$  とし、化学量論比の原料混合粉を活性炭とともに  $1000^\circ\text{C}$  で 3 h 焼成して得られた試料の XRD 結果。● :  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  (PDF #48-0827)、△ : 斜方晶  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (PDF #49-1672)

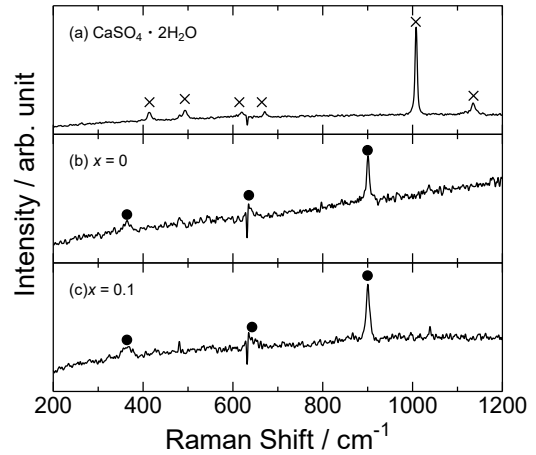


図6  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および調合組成が  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}(\text{Cl}_{2-2x}\text{S}_x\text{O}_x)$  ( $x = 0, 0.1$ ) である試料のラマン散乱分光測定結果。

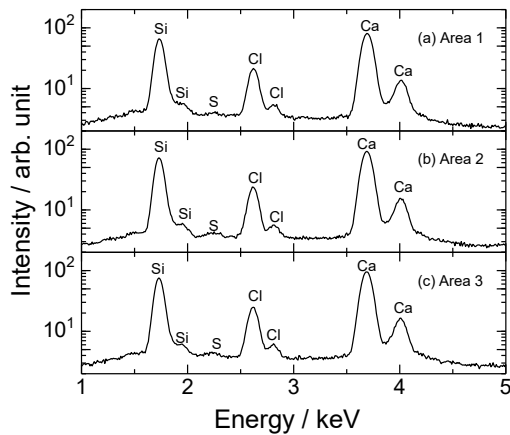


図5  $x = 0.1$  試料の EDX 定性分析結果。

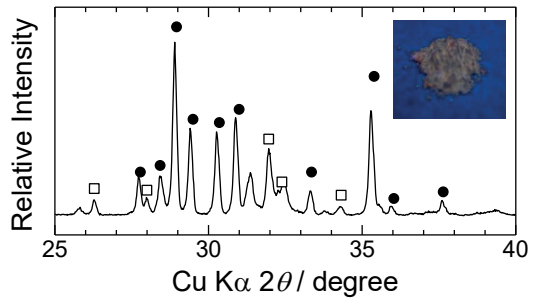


図7 目標組成が  $(\text{Ca}_{9.7}\text{Eu}_{0.3})\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  であり、化学量論比の原料混合粉を活性炭とともに  $1000^\circ\text{C}$  で 3 h 焼成して得られた試料の XRD 結果。● :  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  (PDF #48-0827)、□ : 単斜晶  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (PDF #33-0302)

### 3.2. 還元雰囲気が実現していることの確認

活性炭とともに焼成するという合成方法で実際に固溶体が合成できるか、また、合成時の雰囲気は還元性になっているか調べた。まず、目標組成が  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}(\text{Cl}_{2-2x}\text{S}_x\text{O}_x)$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) である硫黄導入試料の合成を試みた。図4に1得られた試料の XRD 結果を示す。いずれの試料も  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  が主生成相となった。

硫黄が導入されているかを確かめるために EDX 測定を行った。図5に  $x = 0.1$  の試料の定性分析結果を示す。無作為に選んだ3つの領域でいずれも硫黄が検出された。

図6に  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a) 調合組成が  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}(\text{Cl}_{2-2x}\text{S}_x\text{O}_x)$  ( $x = 0, 0.1$ ) である試料のラマン散乱分光測定結果を示す。(a)では  $\text{SO}_4^{2-}$  のラマンピーク(×)が観測された。(b)では●で記したピークが観測され、これは  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  の固有のラマンピークであると推測される。硫黄を含むことが明らかになった  $x = 0.1$  の試料(c)では  $\text{SO}_4^{2-}$  のラマンピークは観測されず、 $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  の固有のラマンピークのみが観測された。試料(c)には硫黄は含まれているが、 $\text{SO}_4^{2-}$  の形では存在していないと考えられる。したがって、合成の過程で

$\text{SO}_4^{2-}$  が別の硫黄種に変化しており、その変化をもたらしているのが活性炭による還元である可能性を考えている。

図7に目標組成が  $\text{Ca}_{9.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  であり、化学量論比の原料混合粉を活性炭とともに焼成して得られた試料の XRD 結果を示す。目標の  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  相が主生成相として生成した。得られた試料に紫外線(365 nm)を照射したときの発光の様子を同図に示す。緑がかつた蛍光が観察された。 $\text{Eu}^{3+}$  はオレンジ色、 $\text{Eu}^{2+}$  は緑色の発光を示すことが知られている。このことから活性炭とともに焼成する過程で  $\text{Eu}^{3+}$  から  $\text{Eu}^{2+}$  へ還元されていると考えられる。

### 4. まとめ

原料混合粉を活性炭とともに焼成するという方法で  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  を合成することができた。さらに、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を原料として追加することによって、 $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  に硫黄を導入することができた。試料中に  $\text{SO}_4^{2-}$  は確認されず、硫黄は別の化学種に変化し、試料中に存在していると考えられた。 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  を原料として追加することによって、 $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  を賦活し発光させることに成功した。発光色

は緑色であったため、活性炭とともに焼成することによって Eu は還元され試料中で  $\text{Eu}^{2+}$  として存在していると考えられた。以上のことから、原料混合粉を活性炭とともに焼成するという方法で、 $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  を還元雰囲気中で合成することが可能であることが分かり、このクロロシリケートをホスト物質とする新しいフォトクロミック材料や蛍光材料の創成が期待される。

#### 参考文献

- [1] R. D. Kirk: The luminescence, and tenebrescence of natural and synthetic sodalite, *American Mineralogist* 40, 22-31 (1995).
- [2] J. Wang, L. Qin, Y. Huang, D. Wei, H.J. Seo: Color centers and dynamic emission of  $\text{Eu}^{2+}$  ion doped halosilicate  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ , *Appl. Phys. A* 115, 1215–1221 (2014).
- [3] Y.S. Shi, H.R. Zhao, B.Q. Wang, S.H. Gu: Photoluminescence Properties of  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  Co-Doped  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  by Sol–Gel Method, *Advanced Materials Research*, 239-242, 2124-2127 (2011).
- [4] M. Gaft, G. Panczer, L. Nagli, H. Yeates: Laser-induced time-resolved luminescence of tugtupite, sodalite and hackmanite, *Phys. Chem. Minerals* 36, 127–141 (2009).
- [5] N.V. Galuskin, I.O. Galuskina, B. Lazic, T. Armbruster, A.E. Zadov, T. Krzykawski, K. Banasik, V.M. Gazeev, N.N. Pertsev: Rusinovite,  $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ : a new skarn mineral from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia, *Eur. J. Mineral.* 22(5), 837-844 (2011).