

固相反応による Na 型フッ素金雲母の合成と膨潤能

(信州大院総合理工¹・信州大工²) ○梅沢 真史¹・山口 朋浩²・樽田 誠一²

Synthesis and swellability of Na-fluorophlogopite by a solid state reaction

(¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University・²Faculty of Engineering, Shinshu University) ○Masashi Umezawa¹, Tomohiro Yamaguchi², Seiichi Taruta²

Na-fluorophlogopite ($\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$, Na-Ph) micas were synthesized from raw batches containing small excess amount of NaF, as well as from the raw batch corresponding to the composition of Na-Ph, by calcination at temperatures between 1000°C and 1200°C. Common silica reagent or fumed silica (FS) was selected as SiO_2 source. In the case of using FS, the formation of swelling (i.e., hydrated) phase of Na-Ph progressed. Na-Ph micas obtained from raw batches containing slightly excessive NaF showed improved swellability.

Keywords : Na-fluorophlogopite; Solid state reaction; Swellability; NaF

【緒言】合成フッ素雲母は天然雲母に比べ耐熱性や白色性に優れ、不純物が少なく多機能であるため、その用途は多岐にわたる。また、合成フッ素雲母の一部は膨潤性を示し、この性質を利用した複合体形成能も注目される。Na 型フッ素金雲母 ($\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$, Na-Ph) も膨潤能を発現するが、これをインターカレーションのホスト結晶に用いる例は少ない。一方で、Na-Ph は層電荷の発現位置の違いに基づき層間に収容された化学種を強く保持する等の性質を示す可能性がある。本研究では、原料および原料組成の工夫により、固相反応法で膨潤能に優れる Na-Ph の合成を試みた。

【実験方法】原料試薬 (NaF, MgF_2 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2) を Na-Ph の組成に一致し全量が 0.3 g になるように秤量し、10 分乾式混合した。この原料混合物を 75 MPa で 5 分間真空一軸加圧成形した。この成型体を 60°C で 1 時間以上乾燥させた後、白金容器に充填・密封し 1000~1200°C で 12 時間焼成して Na-Ph 試料を得た。また、生成する Na-Ph 1 モルに対して NaF を 0.5~2.5 のモル比で過剰に添加した原料混合物からも、同様の方法で Na-Ph 試料を作製した。得られた試料について、XRD および SEM 等により分析・評価した。また、試料の吸湿前後の重量変化から、層間水量を測定した。

【結果と考察】 SiO_2 源に通常の SiO_2 試薬またはフュームドシリカ (FS) を用いたそれぞれの原料混合物を焼成したところ、いずれからも Na-Ph が生成した。このとき、焼成温度を高くするにつれて XRD パターン上の Na-Ph の回折線強度がより大きくなり、析出する Na-Ph の粒径も大きくなった。これらの試料において、Na-Ph は無水相および空気中の水による膨潤相として生成した。また、 SiO_2 源に FS を用いた試料では、膨潤相の Na-Ph が主相として生成した。 SiO_2 源に FS を用い、過剰に添加する NaF の量を変化させた原料混合物を焼成したところ、検討したいずれの温度と NaF 添加量の条件においても Na-Ph が生成した。焼成前後の試料の形状の変化から、1200°C では原料混合物の溶融によって Na-Ph の生成が進行し、1100°C 以下では固相反応によって Na-Ph の生成が進行したと考えられる。これらの試料の層間水量は、いずれの温度で焼成した試料においても、過剰の NaF を添加せずに作製した試料と比較して増加した。これらのことより、固相反応による Na-Ph の合成において、 SiO_2 源として FS を用いること、および適量の NaF を過剰に添加することは、生成する Na-Ph の膨潤能を向上させることがわかった。