

ドロマイトの有効利用を目指した簡易合成法

日大生産工 ○亀井 真之介 古川 茂樹

1 まえがき

ドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) は炭酸カルシウム (CaCO_3) と炭酸マグネシウム (MgCO_3) が1:1のモル比で組み合わせられた複塩で、カルサイト構造を示す菱面体中心のCaがMgに置き換わった構造を有している (Fig.1). しかしながら世界各地で産出される天然ドロマイトは、化学組成が $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ではなく、 SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 などをわずかながら含有しており、Ca/Mg比も1でないことが多い. 一般に複塩構造を示す物質は、固溶体と比較して物理的性質や化学的性質が高いことが知られている. ドロマイトの場合は単塩のカルサイトと比較すると、密度、硬度、屈折率が高い. 現在、ドロマイトは主に製鉄用耐火材、ガラス、苦土石灰肥料および土建用骨材 (道路用、コンクリート用) として利用されているが、この複塩構造または物性を利用した新たな用途の開発が期待される. 一方、ドロマイトの合成については、水熱合成、加圧合成、 Ca^{2+} および Mg^{2+} イオンを含む水溶液に HCO_3^- または CO_3^{2-} イオンを添加する溶液合成といった合成報告が多くあるが、現状として単一合成の報告が少ない. また、長時間、高圧力下、高温といった合成条件が多く、低エネルギー、短時間でドロマイト単一相が得られる新規合成プロセスの確立が重要であると考えられる. そこで、本研究は、水や液体に周波数20kHz以上の超音波を照射して生じるキャビテーションを利用したドロマイトの新規合成を目的とした. 超音波により発生するキャビテーションは、高温、高圧、高速流動の極限状態の化学反応場を形成する. まずは、ドロマイトの単一合成を目的とした種々の超音波照射条件の検討を行った. また、無機蛍光体の母体結晶としてのドロマイトの利用に着目した. 複塩構造を母体結晶とした報告例は少なく、蛍光特性についても未解明な部分が多い. 天然ドロマイトを母体結晶に用いてドロマイト蛍光体を合成する方法もあるが、この場合キラー元素となるFeが天然ドロマイト中には存

在するため、ドロマイト蛍光体の合成が行えたとしても蛍光特性に大きな影響を及ぼす可能性がある. そこで、超音波照射合成時に各種希土類イオンをドロマイト構造に固溶させることを目的とし、ドロマイト蛍光体の合成についての検討も行った.

2 実験方法および測定方法

$0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の塩化カルシウムおよび塩化マグネシウム水溶液と $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の炭酸ナトリウム水溶液を調製し、ウォーターバスを用いて 80°C に保温後、これらを速やかに混合し周波数20kHz、出力40Wの超音波照射を5~60分行った. 反応終了後、ろ過、洗浄、乾燥を行い試料とした. 蛍光体の合成については、希土類イオンに、Eu, Tb, Smの塩化物試薬を用いて、塩化カルシウムおよび塩化マグネシウム市う溶液にRE/(RE+Ca)モル比0.0005, 0.001, 0.005, 0.01となるように調製し、同様の手順で合成を行った. 得られた試料のキャラクタリゼーションは、結晶構造解析にX線回折、蛍光特性については蛍光分光光度計を用いて行った.

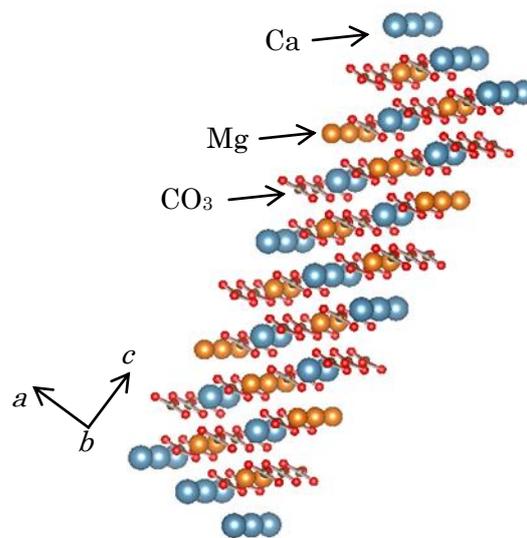


Fig.1 Crystal structure of Dolomite.

Improvement of Synthesis Process for Effective Use of Dolomite
Shinnosuke KAMEI and Shigeki FURUKAWA

3 結果および検討

Fig.2に超音波合成照射させて得られた生成物のX線回折図形を示す。超音波を照射させることにより、目的物であるドロマイト構造が得られたことを確かめた。つぎに、このドロマイトの結晶構造に希土類イオンを固溶させることが可能かどうかを検討した。Fig.3にドロマイトに各希土類イオンを添加させ同様の超音波合成を行った生成物のX線回折図形を示す。いずれの希土類イオンを用いて超音波合成を行っても、ドロマイトに帰属される回折パターンが確認された。他の固溶モル比においても、同様の回折パターンを確認し、希土類イオンに関わる副生成物は確認されなかった。これより、希土類イオンをドロマイトの超音波照射合成時に用いても、ドロマイトの単一相を合成することが可能であった。Fig.4にEu³⁺イオンをドロマイトに固溶させた各モル比におけるドロマイト蛍光体の発光スペクトルを示す。いずれのモル比においてもEu³⁺イオンに帰属される発光バンド ($^5D_0 \rightarrow ^7F_j$, $j=0,1,2,3,4$) が観察された。これより、Eu³⁺イオンがドロマイトの構造内に固溶していることを確かめた。また、他の希土類イオンであるTb³⁺イオン, Sm³⁺イオンについてもそれぞれのイオンに帰属される発光バンドが観察された。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ 遷移に帰属される発光バンドは磁気双極子遷移によるもので、反転対称性を持つサイトに4f-4f準位間の双極子遷移を行うEu³⁺イオンをはじめとする希土類イオンを固溶させると、従来とは全く異なった発光特性を示すことが期待できる。Eu³⁺イオンを固溶させたドロマイトの場合は、各モル比と比較して0.005と0.01のとき、この $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ 遷移に帰属される発光バンドが強く観測された。

4 まとめ

超音波照射合成により、従来の合成手段と比較して、簡便に短時間反応でドロマイト単相を得ることが可能であったことを確かめた。

ドロマイトの有効利用として、ドロマイト蛍光体の合成を検討した。Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺イオンを同様に超音波照射合成させることにより、ドロマイトに固溶させることが可能であった。

これらのドロマイト蛍光体の発光特性については、各希土類イオンに帰属される発光バンドが観察された。

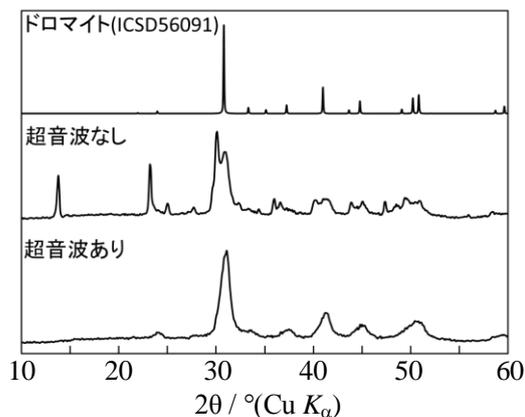


Fig.2 X-ray diffraction patterns of dolomite by sonochemical synthesis..

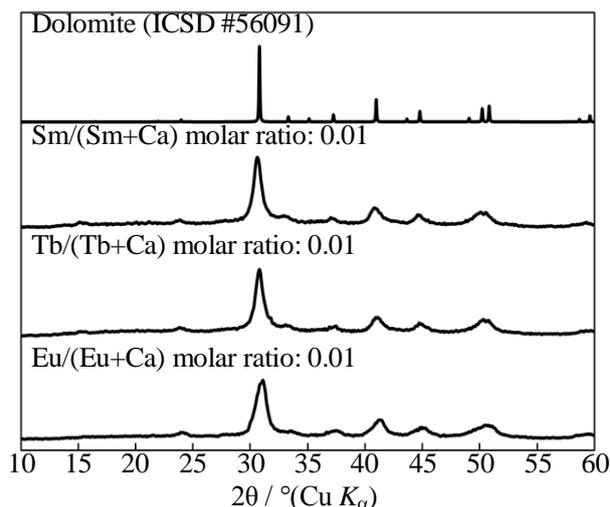


Fig.3 X-ray diffraction patterns of dolomite phosphors.

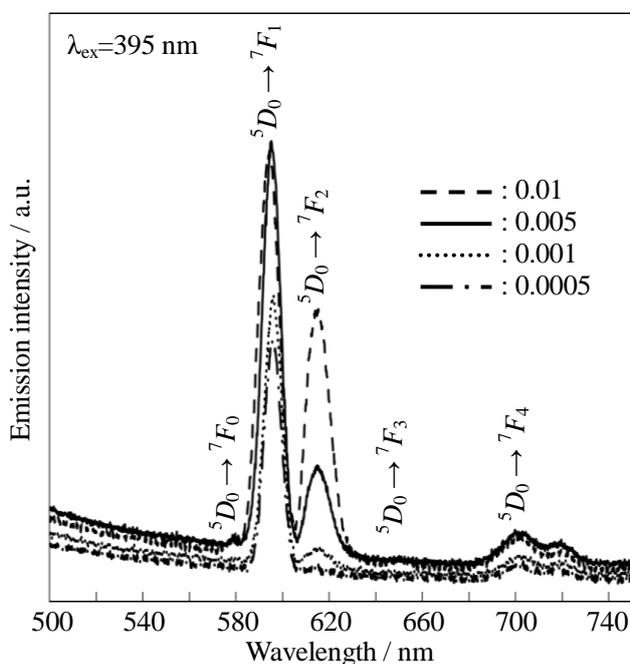


Fig.4 Emission spectra of Eu³⁺-doped dolomite phosphors.