

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{32}\text{Cl}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 3.40$) のラマン散乱

Raman scattering from $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{32}\text{Cl}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 3.4$)

東洋大院理工 °百瀬 達輝, 廣嶋 一哉, 和田 昇

Toyo Univ., °Tatsuki Momose, Kazuya Hiroshima, Noboru Wada

E-mail: nwada@toyo.jp

マイエナイト $\text{C12A7}(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3)$ は石灰とアルミナの化合物で、アルミナセメントの構成成分の一つとして知られている。内径 0.4nm 程度の籠状の骨格が面を共有して繋がった構造をとり、単位格子内の 12 個のケージのうち、2 つに酸素イオンを内包している。

本研究では、骨格の一部がケイ素からなる $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{32}\text{Cl}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 3.40$) を生成し、ケージ内の塩素アニオンの量を制御した。ラマン分光法および X 線回折を用いて、測定・分析をおこなった。

炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素および塩化カルシウムを化学組成に従い混合・攪拌したのち、 1150°C で 2 時間焼成し、室温まで急冷してサンプルを得た。組成は上記式の $x = 0, 0.85, 1.70, 2.55, 3.40$ の 5 パターンとした。

Fig. 1 は生成した各サンプルの X 線回折パターンを示す。 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{32}\text{Cl}_{2+x}$ はケイ素の割合を変えて焼成することにより、骨格の構造および結晶ケージ内でのアニオンの配置に変化が起こり、結果、ブラッグピーク相対強度に変化が観測されたと考えられる。

Fig. 2 はラマンスペクトルを表す。 1000 cm^{-1} より低いエネルギー領域は骨格に関するスペクトルであり、含まれるケイ素の割合によってピーク比に変化が見られ、Si 置換率が増えていくに従っていくつかのピークが高エネルギー側にシフトするのが確認された。 3450 cm^{-1} 付近のブロードなピークは H_2O 、 3570 cm^{-1} 付近にみられるピークは OH^- の伸縮振動に起因するものと考えられ、ケイ素の割合を増やすとラマン強度が相対的に低下し、(e) $x=3.40$ のサンプルでは完全に消失した。講演では PEFC での触媒と

しての活性度と OH^- , H^+ そして Cl^- アニオンの関連性について議論を行う。

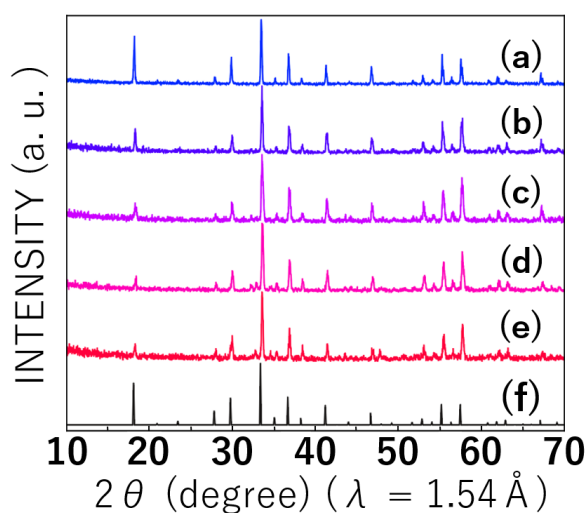


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{32}\text{Cl}_{2+x}$, where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.85$, (c) $x = 1.70$, (d) $x = 2.55$, (e) $x = 3.40$ and (f) Simulation of C12A7:Cl .

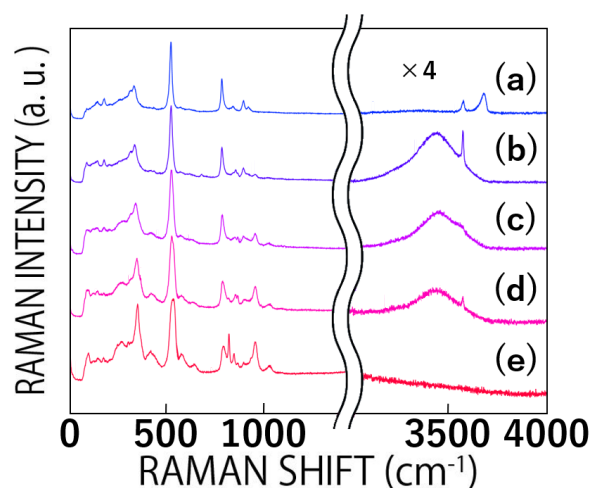


Fig. 2 Raman scattering taken from $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{32}\text{Cl}_{2+x}$, where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.85$, (c) $x = 1.70$, (d) $x = 2.55$ and (e) $x = 3.40$. The spectra were measured at room temperature using a semiconductor laser with a wavelength of 488 nm . In the higher energy region, the Raman intensity was quadrupled to see the details.