

## 金属と水の水熱反応を使った酸素同位体濃縮酸化物の合成

## Synthesis of oxygen isotope-enriched oxides by hydrothermal reaction of metals and water

# 神崎 正美 [1]

# Masami Kanzaki[1]

[1] 岡大・地物科研セ

[1] ISEI, Okayama Univ.

<http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/>

ケイ酸塩メルト/ガラスおよび結晶の局所構造をよりよく理解するためには陽イオン周りの情報のみだけでは不十分であり、酸素側からの情報を得ることが不可欠である。 $^{17}\text{O}$  NMR は酸素周りの局所構造を与える分光法として有用である。最近の多量子 NMR 法の発展により  $^{17}\text{O}$  のような核四極子モーメントを持つ核でも高分解能スペクトルが得られるようになり、より多くの情報を得ることができるようになっている。しかし固体試料の  $^{17}\text{O}$  NMR 測定は  $^{17}\text{O}$  の天然存在度が低いため、同位体を濃縮した合成試薬を使うことが必要不可欠であり、その利用は限定されている。これまでにいくつかの濃縮試薬の合成方法が利用されてきたが、手順が複雑、危険、または原料の酸素同位体の濃度を十分に生かしていきれていないなどの問題があった。最近 Schmidt ら (Solid State NMR, 26, 197, 2004) は金属 Al と酸素同位体を濃縮した水を水熱合成装置で反応させることにより、同位体濃縮した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を合成できることを示した。水の酸素が全て酸化物を作るために使われるため、濃縮水の酸素同位体比を薄めることなく、また高価な水を無駄にすることもない。反応で生じる水素はカプセルの Pt や Ag を透過して外に拡散していく。本研究では  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系で  $^{17}\text{O}$  NMR 測定に使える酸素同位体濃縮ガラスおよび結晶の合成を目指し、Schmidt らの方法を応用して Si, Mg, Ca について金属からの酸化物の合成を試みた。酸化物を全て濃縮することができれば、高圧試料のような微量な試料の測定に有効であろう。

水熱合成実験には通常 cold seal タイプの装置を使い、金属と(酸化物にするより5%程度過剰の)水を Pt 管に封入して、全て 1kb の圧力で処理した。これらのテスト実験には同位体濃縮していないイオン交換水を用いた。 $\text{SiO}_2$  については Si を出発物質として  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  で 2日~4日間処理した。 $500^\circ\text{C}$  では未反応の黒い Si 粉に白い粉が一部生じていたが、 $600^\circ\text{C}$  ではほとんど白い粉に変わり、ごく一部に Si が残っていた。未反応 Si が多く残っている場合には回収後白金管をあけた時に未反応の水が出てくるのが観察された。ラマン分光法による分析では生じた  $\text{SiO}_2$  相はクリストバライトと石英の混合物であったが、 $500^\circ\text{C}$  でクリストバライトが多い傾向が見られた。温度をもう少し上げるか、保持期間を長くすることで完全に  $\text{SiO}_2$  にすることが可能であろう。

Mg 金属は水と常温常圧で反応するが、表面に酸化層が生じると反応は遅い。そこで酸化層のついた Mg 棒1個に水を加え熱水合成炉で  $500^\circ\text{C}$  で4日間処理した。回収後は棒の形状のまま完全に白い粉に変換していた。 $\text{MgO}$  以外に  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  が少し見られた。後者の生成は少し過剰にいた水のせいであろう。Ca 金属は水と常温常圧で激しく反応するため、熱水処理はできず、常圧でガラス容器中に入れた金属 Ca にすこしづつ水を加えて反応させた。その結果白い粉に変換した。この場合反応を制御出来ないため、Ca を含む試料のもう1つの合成方法として  $\text{CaSi}_2$  を使った実験も行った。こちらは水との反応性は低いので水熱炉で  $600^\circ\text{C}$ 、3日間反応させた。こちらは完全に白い粉に変換したが、生成物についてはまだよく調べていない。Al についても Schmidt らの追試実験を行った。Schmidt らの実験条件は 3kb,  $600^\circ\text{C}$ 、2日間であったが、より低温低圧条件 ( $500^\circ\text{C}$ 、1kb、2日間)でも完全に白い粉に変換することを確認した。

これらの実験により金属と水の反応により  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を水熱合成できることが分かった。この方法で  $^{17}\text{O}$  濃縮水を使うことにより、 $^{17}\text{O}$  濃縮酸化物試薬を作ることができる。Ca については常圧で処理した後にさらに水熱合成炉で完全に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に変換してしまうことで利用することができるであろう。CaO 成分が少ない場合は  $\text{CaSi}_2$  からの合成物を使うことも可能かもしれない。今後は  $^{17}\text{O}$  濃縮試薬を出発物質としてガラスや結晶を合成し、 $^{17}\text{O}$  NMR 測定を行う。この方法は NMR 以外にも酸素同位体拡散実験用試料合成などにも応用できるであろう。