

ケイ酸カルシウム水和物を前駆体とした P置換型トバモライトの合成

日大生産工 ○亀井 真之介 鵜澤 正美 町長 治

1 まえがき

近年では、東日本大震災の影響によりさらに身近に感じられるようになった放射性元素の除去がこれまで以上に重要視されている。この解決のひとつとして、本申請課題は、環境浄化材料として期待ができるトバモライト($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)に捕集させ固定化させることに着目した。トバモライトは、層状ケイ酸塩の一種であり、不規則配列の SiO_4 四面体鎖と規則性の高い CaO_x 多面体鎖を基本単位層として形成される層状構造の層間に Ca^{2+} イオンと水分子が存在する。この Ca^{2+} イオンは、イオン交換性を有しており、1~3価の種々のイオンを取り込むことが可能である。また、一部の SiO_4 四面体鎖の一部に Al^{3+} イオンを固溶させることが可能であり、層間（結晶）構造を制御したトバモライトを合成することができる。このため、特定の重金属イオンを選択的に捕集できる可能性があり、実際に Al^{3+} イオンを固溶させたトバモライトは Cs^+ イオンの捕集選択性が向上する報告がある¹⁾。本研究では、このトバモライトの層構造の SiO_4 四面体鎖の一部に P^{5+} イオンを固溶させ、トバモライトの層間構造を制御したP置換型トバモライトの合成を目的とした。 P^{5+} イオンを固溶させたトバモライトは結晶構造が変化しているため、特定の重金属イオン捕集能向上について期待ができる。そこで、本研究では、前駆体であるケイ酸カルシウム水和物に P^{5+} イオンを固溶させ、これを出発原料としたP置換型トバモライトの合成方法の確立について検討を行った。

2 実験方法および測定方法

P置換型トバモライトの合成は、まずP固溶ケイ酸カルシウム水和物の合成を行った。塩化カルシウム($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、メタケイ酸ナトリウム9水和物($\text{NaSi}_3\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)およびリン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)を、水/固体質量比40、 $\text{Ca}/(\text{P}+\text{Si})$ モル比0.83となるように室温下で0.5時間液相反応を行い、P固溶ケイ酸カルシウム水和物を得た。その後、これをオートクレーブ内で攪拌速度200 rpm、反応温度180℃、24時間反応させた。このとき $\text{P}/(\text{P}+\text{Si})$ モル比は0~0.15とし、トバモライト種結晶を10mass%添加した。得られた生成物を純水で洗浄し、乾燥させることによりP置換型トバモライトを得た。得られた試料のキャラクタリゼーションは、結晶相の同定にX線回折測定、形状の観察には走査型電子顕微鏡観察を用いて検討を行った。

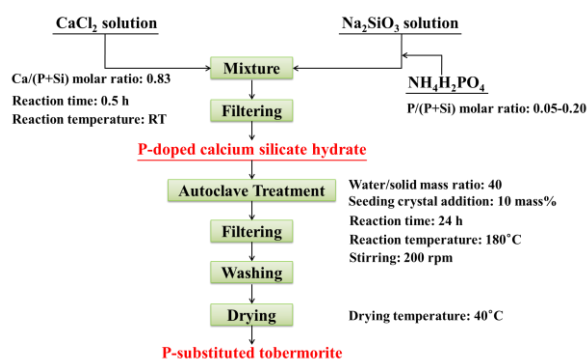


図1 本実験のフローシート

Synthesis of Phosphorus-substituted Tobermorite with Calcium Silicate hydrate

Shinnosuke KAMEI, Masami UZAWA and Osamu MACHINAGA

3 実験結果および検討

図2にP/(P+Si)モル比を変化させて得られた生成物のX線回折図形を示す. P/(P+Si)モル比0.05では, トバモライトに帰属される回折ピークが観察された. しかし, P/(P+Si)モル比が0.10以上となると, $2\theta = 29.8^\circ$ 付近の回折ピーク強度が低くなり, さらに副生成物の $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の回折パターンが観察された. また, わずかではあるが高角度側へのピーク移動が観察された. そこで, つぎにP/(P+Si)モル比と格子定数 a , b , c の関係を調査した.

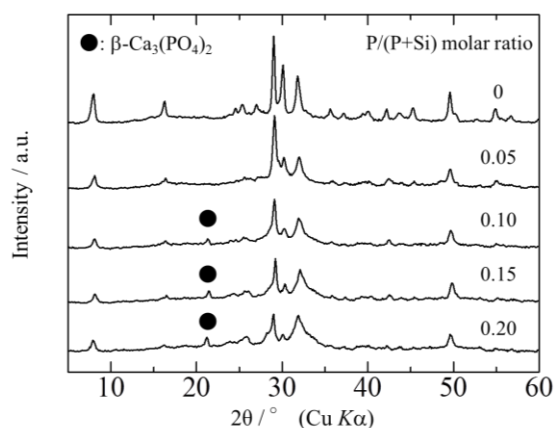


図2 P/(P+Si)モル比を変化させて得られた生成物のX線回折図形

図3にP置換型トバモライトの格子定数 a , b , c に及ぼすP/(P+Si)モル比の影響を示す. いずれの格子定数においてもP/(P+Si)モル比の増加に伴い, 格子定数は低下した. これは, P^{5+} イオン (配位数:4, 0.017 nm) のイオン半径は, Si^{4+} イオン (配位数:4, 0.026 nm) のイオン半径と比較して小さいために格子定数 a , b , c は低下したと考えられる.

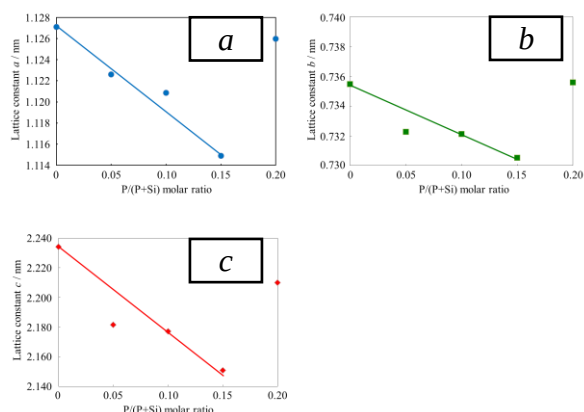


図3 各格子定数とP/(P+Si)モル比の関係

これらの結果から, トバモライトの構造内に P^{5+} イオンを置換できたと考えられる.

生成物の形態について走査型電子顕微鏡を用いて観察を行った. 図4にP/(P+Si)モル比の生成物の走査型電子顕微鏡写真を示す. 通常のトバモライトは薄板の花弁状であり (brank), P/(P+Si)モル比の増加に伴い薄板状の形状が観察された. しかしながら, 一次粒子はP/(P+Si)モル比の増加に伴い, 小さくなっていく傾向であった.

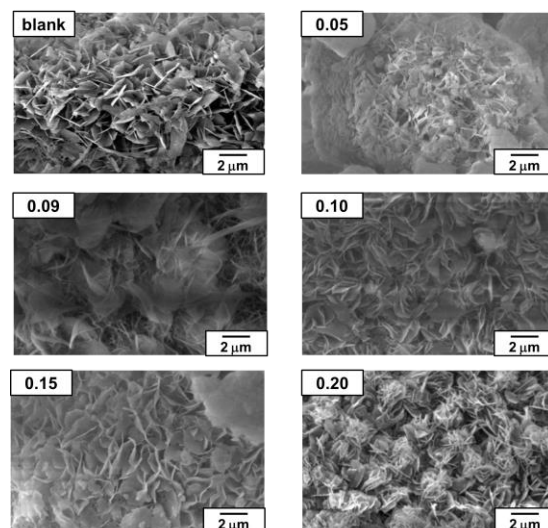


図4 P/(P+Si)モル比を変化させて得られた生成物の走査型電子顕微鏡写真

以上の結果から, 出発原料にケイ酸カルシウム水和物を用いたP置換型トバモライトの合成が確立できた.

「参考文献」

- 1) S.Komarneni, D.M.Roy, Science, 221, 647-648(1983).