

海水を原料として利用するための 超音波照射を用いた無機材料合成

日大生産工 ○亀井 真之介 松本 真和 古川 茂樹

1 まえがき

海水中に溶存する成分としては、塩化物、硫酸、重炭酸、臭化物、ホウ酸、フッ化物といった陰イオンと、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、ストロンチウムといった陽イオンが存在しており、全塩分の99.9%以上がこれらで構成されている¹⁾。例えば、カルシウム系材料は、石灰石（炭酸カルシウム）を主体として大量生産、大量消費型の製鉄、セメント、セッコウ（硫酸カルシウム）、石灰（酸化カルシウムや水酸化カルシウム）、地球環境浄化をはじめ、生体材料（リン酸カルシウム）など広い工業分野で用いられている²⁾。海水中の陽イオンの多くは有用な機能性セラミックス材料の構成元素として使用されており、海水資源を原料として利用することで、機能性セラミックスを合成できる可能性がある。

一方で、無機材料に代表される機能性セラミックス材料は、例えば水熱合成を利用した合成では、高温、長時間、高圧などの反応条件が必要である。しかしながら、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すると、溶液内は超音波照射により発生した微小気泡の圧壊により、瞬間的に高温、高圧、高速流動といった極限状態の化学反応場（ホットスポット）を形成する。このホットスポットを利用することにより、簡便にかつ短時間で機能セラミックス材料の合成が行えることが期待できる。これまでに超音波照射合成により単純酸化物、複合酸化物の合成が報告されていることから、海水資源を原料としても超音波照射を用いることにより無機材料を合成することが可能ではないかと考えた。濃縮海水から炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの合成については数多く報告されていたため、我々は、炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの複塩であるドロマイト（ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ）に着目した。ドロマイトは炭酸カルシウム

（ 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。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原子比も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について、例えば蛍光材料、吸着材料、触媒材料といったファインセラミックス分野への用途が期待できる。そこで、本研究では、海水資源を原料とすることを最終目的とし、まずは単純水溶液からの超音波照射によるドロマイトの合成について検討した。

2 実験方法および測定方法

できるだけ海水組成に近くなるような出発原料を用いた。塩化カルシウム二水和物および塩化マグネシウム六水和物をCa/Mgモル比0.5～1.0に調製した。もう一方には、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを加えた所定濃度の炭酸溶液を調製した。65℃に設定したウォーターバス内で2液混合をさせ、混合直後から超音波ホモジナイザーを用いて、周波数20kHz、出力40W、反応1時間の条件で超音波照射を行いながら攪拌反応させた。合成反応の模式図はFig.1に示すように非常にシンプルで簡便な方法である。反応終了後、ろ過、洗浄、乾燥を行い試料とした。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、粒子形態観察に走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて

Synthesis of Inorganic Materials Using Ultrasonic Irradiation Method for Utilize
Seawater Resources
Shinnosuke KAMEI, Masakazu MATSUMOTO, Shigeki FURUKAWA

検討した。

3 実験結果および検討

超音波照射により合成した生成物のX線回折図形をFig.2に示す。超音波照射なしでも、炭酸源を供給することにより、炭酸マグネシウム三水和物、塩基性炭酸マグネシウムの合成が行えることを確認した。これらの炭酸マグネシウムの合成については、先例研究と同じ結果であった³⁾。また、超音波照射をすることによりドロマイトに帰属される回折パターンが確認された。すなわち、単純水溶液下による超音波照射合成においては目的とするドロマイトの単一相合成が行えることがわかった。

つぎに、得られた粒子の走査型電子顕微鏡写真をFig.3に示す。紡錘状の様な粒子群が観察され、一次粒子径は平均470 nmであった。また、得られたドロマイトの構成元素組成比について、CaとMgの元素マッピング分析および定量測定をエネルギー分散型X線分析により行った。超音波照射合成ドロマイトのCa/Mg原子比は1.08であった。これより超音波照射により、ナノサイズでありながらドロマイト組成に限りなく近いドロマイトが簡便に合成できることが確認された。

4 まとめ

単純水溶液下での超音波照射により、機能性セラミックスとして期待ができるドロマイトの合成が可能であることを見出した。単純酸化物、複合酸化物だけではない無機材料においても超音波照射を用いることにより簡便に合成できる可能性がある。今後は、濃縮海水を用いて超音波照射合成を行い、種々の無機材料の合成が可能かどうかを検討していく。

「参考文献」

- 1) 塩事業センター編, 海水と製塩 ーデータブッカー, 公益財団法人塩事業センター, (2006) p.2.
- 2) 安江 任, カルシウム系素材の材料設計, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, Vol.13, No.324 (2006) p.309-320.
- 3) 木佐木 尚, 杉岡 輝明, 矢野 忠文, 濃縮海水の精製ならびに塩基性炭酸マグネシウムの製造, 東洋曹達研究報告, Vol.7 (1963) p.29-39.

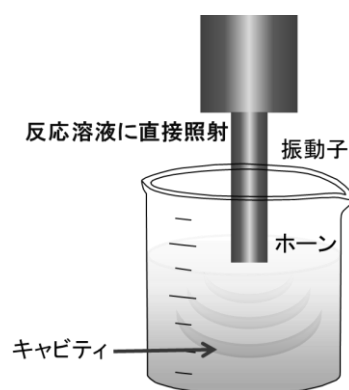


Fig.1 Schematic diagram of formation of dolomites with ultrasonic irradiation.

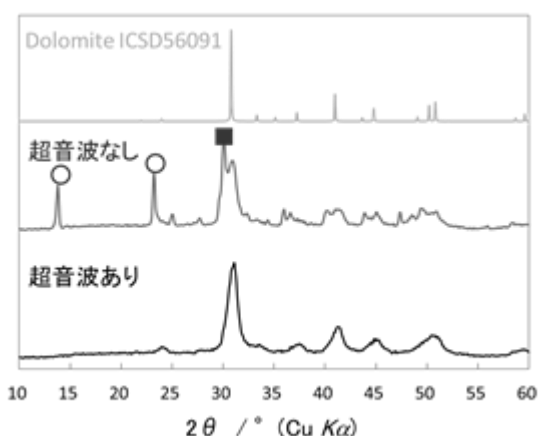


Fig.2 XRD patterns of sample prepared by sonochemical synthesis.

○: Magnesium Carbonate Trihydrate,
■: Basic Magnesium Carbonate

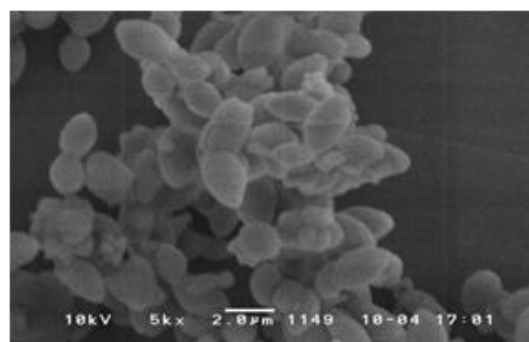


Fig.3 SEM image of dolomite prepared by sonochemical synthesis.