

脱K苦汁を用いた機能性無機材料の合成

日大生産工 ○亀井 真之介 松本 真和 古川 茂樹

1. まえがき

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ことで、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可能性がある。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。第50回学術講演会講演において、単純な懸濁水溶液下での超音波照射を行うことにより、ドロマイトの合成が可能であることを見出している¹⁾。そこで次のステージとして、反応溶媒を海水にすることとした。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²⁾。これまでに、海水からでも超音波照射を用いた同様の手法でドロマイトが合成できるかどうか検討をしている^{3), 4)}。

本報告では、製塩企業より海水からの製塩工程を経て得られた脱K苦汁を用いてドロマイトの超音波照射合成について検討を行った。さらに、合成したドロマイトの応用利用を検討するために、希土類イオンの Ce^{3+} 、 Tb^{3+} イオンを共固溶させた緑色発光ドロマイト蛍光体の合成および Eu^{3+} イオンを固溶させた赤色発光するドロマイト蛍光体についても検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 脱K苦汁を用いたドロマイトの超音波照射合成

脱K苦汁100mlに $1.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に調製した炭酸ナトリウム水溶液および $0.8\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に調製した炭酸水素ナトリウム水溶液を添加し、3mmホーンチップのホモジナイザーによる超音波照射を行った。反応温度はウォーターバス

を用いて 65°C に保ち、20kHz、40Wの照射を20分間行った。その後、ろ過、洗浄、 40°C の乾燥を行い生成物を得た。また、試薬を用いたドロマイトの超音波照射合成における最適合成条件を基に、塩化カルシウムを用いて脱K苦汁中のCa/Mgモル比0.5で行った。このCa濃度調整脱K苦汁を用いた超音波照射合成も同様の手順で行い生成物を得た。

2.2 浸漬法によるドロマイト蛍光体の合成

合成したドロマイトの応用利用として、蛍光体化の検討を行った。浸漬処理による緑色発光蛍光体および赤色発光蛍光体の合成を行った。緑色発光蛍光体の合成は、それぞれ $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に調製した塩化テルビウム六水和物および塩化セリウム七水和物混合溶液に合成ドロマイトを1mass%添加し、室温下で2時間浸漬させた。その後、ろ過、洗浄、 40°C の乾燥を行い生成物を得た。同様に、赤色発光蛍光体の合成は、 0.1 または $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に調製した塩化ユウロピウム六水和物溶液を用いて浸漬処理を行い生成物を得た。

3. 実験結果および検討

3.1 脱K苦汁を用いたドロマイトの超音波照射合成

脱K苦汁を用いたドロマイトの超音波照射合成の生成物のXRD図形をFig.1に示す。リファレンスとなるドロマイトの回折パターンと比較したところ、脱K苦汁をそのまま用いて合成を行うと $2\theta=30^\circ$ 付近に回折ピークが観察された。ドロマイトの回折ピークとなる $2\theta=30.7^\circ$ と一致しなかったことから、合成はできなかった。そこで、これまで行っていた反応溶媒が水のみでの合成条件を基に、脱K苦汁中のCa/Mgモル比を0.5に変更した。Ca濃度調整脱K苦汁を用いて超音波照射合成して得られた生成物は、リファレンスのドロマイトの回折パターンと良く一致した。また、シェラー式を用いて合成ドロマイトの結晶子径を算出したところ17nmであった。これより、脱K苦汁からでも容易にナノ粒子を合成することが可能であった。

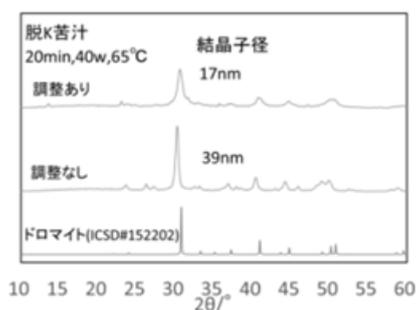


Fig. 1 XRD patterns of samples prepared by sonochemical synthesis using de-K ion bittern.

3.2 浸漬法によるドロマイト蛍光体の合成

脱K苦汁から合成したドロマイトを用いて蛍光体化の検討を行った。浸漬処理により得られたCe³⁺およびTb³⁺共固溶ドロマイト蛍光体の励起発光スペクトル測定を行ったところ、Tb³⁺イオンに帰属される発光バンドが観察された (Fig.2)。これより、脱K苦汁から合成したドロマイトの母体に発光イオンが固溶されたと判断した。紫外線 (254nm) 下で緑色発光を示す蛍光体が簡便に合成できた。

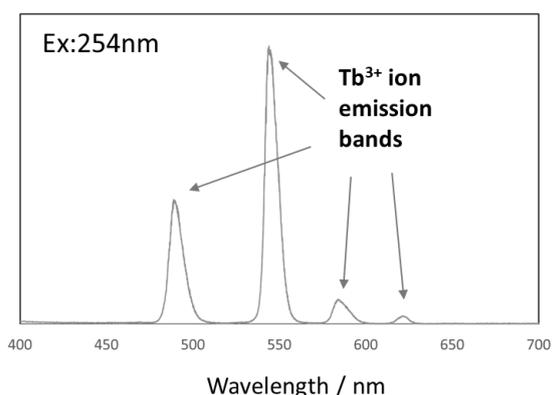


Fig.2 Emission spectrum of Ce³⁺,Tb³⁺-codoped dolomite phosphor.

同様に、浸漬処理により得られたEu³⁺固溶ドロマイト蛍光体の励起発光スペクトル測定を行ったところ、こちらもEu³⁺イオンに帰属される発光バンドが観察された。紫外線 (254nm) 下で赤色発光を示す蛍光体が簡便に合成できた (Fig.3)。

出発原料として試薬, 反応溶媒として純水を用いて合成したドロマイトと発光強度比較を行った。同様に浸漬処理を行い、それぞれの蛍光体の発光強度比較を行ったところ、ほぼ同じ発光強度を示した。これより、脱K苦汁からでも高純度のドロマイトが合成できることが示唆される。

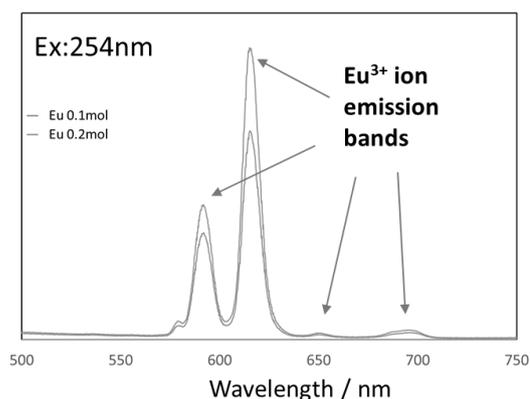


Fig.3 Emission spectra of Eu³⁺ doped dolomite phosphor.

4. まとめ

以上より、脱K苦汁からでも高純度のドロマイトが合成できることが示唆された。今回合成した緑および赤色に発光するドロマイト蛍光体の混合比を変化させることで、緑、黄緑、黄色、オレンジ、赤色といった多くの発光色を制御することが可能であった。これらの蛍光体は、例えば人感センサーによる誘導灯、ガイド灯といった利用や、室内インテリア灯としての活用として期待ができると考えている。

参考文献

- 1) 亀井真之介, 松本真和, 古川茂樹, 日本大学生産工学部第 50 回学術講演会講演, 4-24 (2017).
- 2) 塩事業センター編, 海水と製塩 -データブック-, 公益財団法人塩事業センター, (2006) p.2.
- 3) 亀井真之介, 松本真和, 古川茂樹, 第 35 回希土類討論会要旨集, 1A-06, p.18-19 (2019).
- 4) Kamei Shinnosuke, Matsumoto Masakazu, Furukawa Shigeki, the 12th European Congress of Chemical Engineering, NANOTECHNOLOGY TH-06 (2019).