

超音波を利用した Ardealite の合成

日大生産工 (院) ○大塚利貴 日大生産工 外山直樹 日大生産工 亀井真之介
日大生産工 古川茂樹

1. まえがき

複塩化合物である Ardealite ($\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) は化学組成より2種類の単塩 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の特性を示すことが期待できるため、建築壁材であるセッコウボード、人工歯や人工骨などの生体材料への応用が期待できる。特に建築壁材として利用する場合は、単塩の二水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と比べて結晶水を2倍多く含むことから熱分解時における水分量が多くなるため火災時の延焼防止効果の向上が期待できる。Ardealite は二水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) およびリン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と結晶型が同じ単斜晶で結晶構造が類似しているため、これら単塩の合成方法を工夫すれば複塩化合物である Ardealite の合成が可能になると考えた。従来は加温や長期間の熟成を利用した蒸発乾固による合成が検討されてきたが、不純物の含有、実験過程の煩雑などの問題点がある¹⁾。近年、無機化合物の合成に超音波照射合成法を取り入れることで、合成時間の短縮ならびに高純度無機化合物の合成、副生成物の結晶成長阻害効果が報告されている。また、超音波照射時間を増大させると結晶化を促進させるといった報告もある²⁾。これは超音波照射により大量に生じる気泡(キャビテーション)が断熱圧縮過程の影響で内部に高エネルギーを有するため、これらキャビテーションの連続的圧壊が結晶化に最適な高温高压環境を提供する。これにより、超音波の攪拌効果による反応性の向上が目的生成物の結晶化を促進させると考えられている。

Ardealite の合成は、 HPO_4^{2-} と SO_4^{2-} は価数が同じであり結合距離も P-O が 0.154nm, S-O が 0.149nm と類似しているため³⁾, Ca^{2+} 存在下で容易に置換固溶が起きると考えた。しかし、 HPO_4^{2-} と SO_4^{2-} が 1:1 となる Ardealite の生成条件は明確にされていない。そこで、本研究では HPO_4^{2-} と SO_4^{2-} の異なるモル比で合成したリン酸固溶型セッコウの合成条件をベースに超音波照射を組み込んだ Ardealite の合成につい

て検討した。さらに、超音波照射時間がリン酸固溶型セッコウの結晶化に及ぼす影響について調査した。

2. 実験方法および測定方法

実験方法のフローシートを Fig.1 に示す。出発原料は $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - Na_2SO_4 - $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系とし、P/Sモル比 (HPO_4/SO_4 モル比) をそれぞれ ① 0.5, ② 1.0, ③ 2.0 とした。 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - Na_2SO_4 系水溶液を 90°C とし、 $\text{Ca} : (\text{HPO}_4 + \text{SO}_4)$ モル比が 1:1 となるように $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を混合させた。溶液内で沈殿物が確認できたら、超音波(周波数 20kHz, 出力 600W, ホーン径 35mm) を 5 分間照射し、ろ過および洗浄によりそれぞれの生成物を得た。生成物を温度 40°C で 1 日以上乾燥させ低結晶性物質を得た。乾燥後、500mL ビーカーを用いて、それぞれの生成物を添加した。水溶液とした場合再溶解が起きたためアセトン 300mL 中に低結晶性物質を懸濁させ、これらの結晶化のために照射 1h と 2h は 0.1g を、照射 5h は 0.3g をそれぞれ添加した。照射条件は、周波数 20kHz, 出力 600W, ホーン径 35mm とした超音波照射装置(NR-600M)を使用した。得られた生成物は X 線回折法(XRD), 赤外分光法(IR) により物性評価を行った。

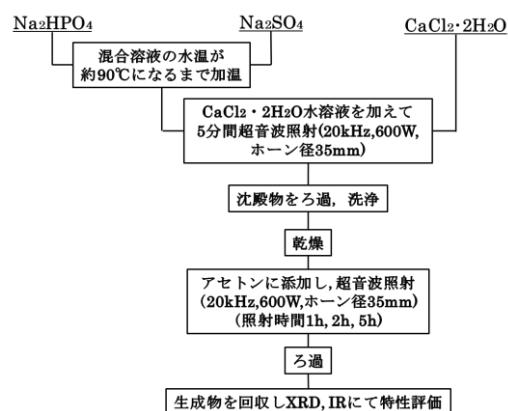


Fig.1 Ardealite 合成のためのフローシート

Synthesis of Ardealite by Sonochemistry

Toshiki OOTSUKA, Naoki TOYAMA, Sinnosuke KAMEI and Shigeki FURUKAWA

3. 実験結果および考察

Fig.2に超音波照射5hで照射したそれぞれの生成物におけるXRD結果を示す。いずれの生成物において $2\theta = 28.12^\circ$ にハイドロキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp)に帰属される回折ピークを確認できた。生成物③においては $2\theta = 31.74^\circ$ が確認できることから、主生成物がHApである。これより、P/Sモル比が2.0では、単塩のリン酸水素カルシウム二水和物が得られず、HApが合成できることが分かった。また、生成物①および生成物②において $2\theta = 11.6^\circ$, 22.4° , 31.16° , 33.36° に二水セッコウに帰属される回折ピークよりも低角度側にシフトした回折ピークを確認できた。これよりP/Sモル比が0.5~1.0では二水セッコウに HPO_4^{2-} が置換固溶した物質が結晶化したものが合成できることが示唆された。超音波照射前の沈殿物は低結晶性のX線回折パターンであったが、超音波照射を行うことで結晶性が向上することを確認した。また、照射時間条件を検討した結果、超音波照射時間の増大によるXRDピークの変化は見られなかったが、低結晶性物質の結晶化促進を確認した。一方で、照射5hでは2hと比較すると回折強度が全体的に低下した。これはキャビテーションによる高速攪拌中の生成物同士の衝突による結晶性の低下が要因として考えられる。

また、生成物①および生成物②において置換固溶による HPO_4^{2-} の存在を明確にするためIR測定を行った。Fig.3にそれぞれの生成物のIR測定結果を示す。生成物①、生成物②において約 837cm^{-1} の吸収を確認した。これはリン酸固溶型セッコウ中の HPO_4^{2-} のP-O-H伸縮振動に帰属される吸収と一致した。いずれの生成物において、P-O伸縮振動に該当する 984cm^{-1} の吸収が高波数側にシフトした約 1015cm^{-1} の吸収を確認できた。これは HPO_4^{2-} の置換固溶によるものと考えた。これより生成物③にもリン酸固溶型セッコウの含有が予想された。

以上の結果からモル比P/S=0.5, 1.0において、沈殿時の反応条件の改善が必要であることが分かった。また、低結晶性物質に対する超音波効果は結晶化のみであることが確認できたため、モル比 $\text{HPO}_4^{2-} : \text{SO}_4^{2-} = 1:1$ の低結晶性のリン酸固溶型セッコウ、化学組成がArdealiteと同じ固溶体の合成が重要であると考えられる。

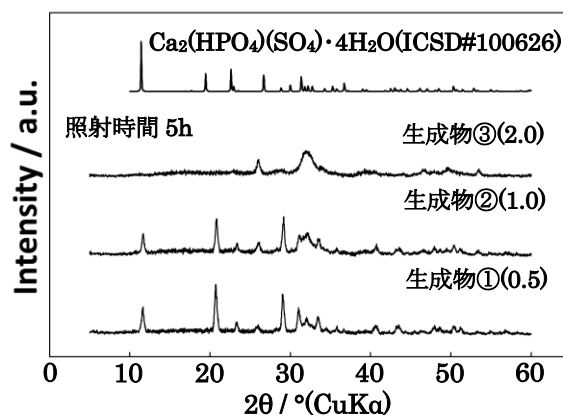


Fig.2 P/Sモル比を変化させて得られた生成物のXRD図形

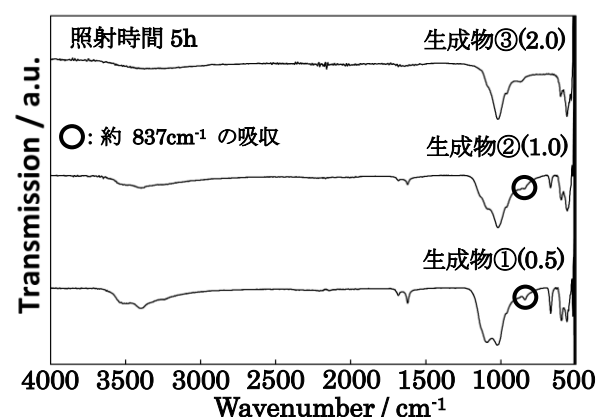


Fig.3 P/Sモル比を変化させて得られた生成物のIRスペクトル

参考文献

- 1) 中西晋伍, 遠山岳史, 西宮伸幸, “硫酸カルシウム半水和物とリン酸水素二アンモニウムの反応による複塩アーディアライト($\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)の合成”, 日本大学理工学部学術講演会論文集, **13**, (2013) pp.1117-1118.
- 2) Reza Mahdavi, S. Siamak Ashraf Talash, “The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **39** (2017) pp.504-510.
- 3) 安江 任, 竹久英治, 荒井康夫, “セッコウの熱的性質におよぼす微量リン酸分の影響”, *Gypsum & Lime*, **143** (1976) pp.24