

超音波照射を用いた Ardealite の合成に及ぼす合成条件の検討

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

1. まえがき

Ardealite ($\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)は結晶型が同じ単斜晶である二水セッコウ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)およびリン酸水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の特性を示すことが期待できる複塩であるため、建築壁材であるセッコウボードや生体材料である人工歯などへの応用が期待できる。我々は、複塩のドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)において超音波照射合成法を用いることで単相合成が可能であることを確認しており¹⁾、リン酸固溶型セッコウ($\text{Ca}(\text{HPO}_4)_x(\text{SO}_4)_{1-x} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の合成条件に超音波照射を導入することでArdealiteの簡易合成が可能になると考えた。リン酸固溶型セッコウ合成に使用される Na_2HPO_4 - Na_2SO_4 - CaCl_2 系原料で合成した生成物に超音波照射を行うとArdealiteと考えられるナノ粒子の存在を確認している²⁾。原料P/S($(\text{HPO}_4)^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$)モル比を大きくすることで生成物のリン酸固溶量を上昇させ従来よりも優先的なArdealiteの生成を確認したが³⁾、不純物の存在も確認された。目的生成物の増大には、超音波出力の増加に伴うキャビテーション量の増加によるホットスポット(高温高圧)の増大が有効であると報告されている⁴⁾。本研究では、Ardealiteの生成量増大に最適な超音波照射条件を検討するため超音波出力を変化させ、さらに照射時間および超音波振幅がArdealite生成に与える影響についても検討した。

2. 実験方法および測定方法

本研究ではUX-050(20kHz, 50W, ホーン径5mm, 振幅13.0 μm), SFX-150(40kHz, 150W, ホーン径3mm, 振幅18.8 μm), NR-600M(20kHz, 600W, ホーン径36mm, 振幅6.26 μm)を使用した。超音波出力①50W, ②150Wは $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を0.32mol/L, Na_2SO_4 水溶液を0.08mol/LとしてP/Sモル比を4.0に調製した混合溶液を100mL用意し, 0.40mol/Lに調製した50mLの $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液のpHを希塩酸によりそれぞれ3.8に調整

した。溶液温度を50 $^{\circ}\text{C}$ とし、混合と同時に超音波を1時間照射し、ろ過および洗浄後に約1日乾燥(40 $^{\circ}\text{C}$)を行い生成物①, ②を得た。超音波出力③600Wの原料溶液は50W, 150Wの実験と同じ原料, 溶液濃度, 溶液pHとし合計溶液量を300mLとした。溶液温度を50 $^{\circ}\text{C}$ に調整後, 溶液混合と同時に超音波をチラーで冷却しながら1時間照射し, ろ過および洗浄後に約1日乾燥(40 $^{\circ}\text{C}$)を行い生成物③を得た。また, 出力600Wで照射時間を30minに調整して同様の実験を行い生成物④を得た。振幅は超音波出力150Wで⑤20%, ⑥40%, ⑦60%と変化させて実験を行い生成物⑤, ⑥, ⑦を得た。得られた生成物はX線回折(XRD)法, 赤外吸収(IR)法により物性評価を行った。

3. 実験結果および考察

Fig.1に超音波出力を①50W, ②150W, ③600Wで合成した生成物のXRD測定結果を示す。生成物①, ②でArdealite特有の回折ピークである $2\theta=11.4^{\circ}$, 22.86° を確認できたことから, Ardealiteが一部生成されたと考えた。生成物③は二水セッコウの回折ピークパターンの確認と二水セッコウの回折ピークに対して低角度側へのピークシフトを確認したため, 主生成物がリン酸固溶型セッコウではないかと考えた。また, 生成物①, ③ではリン酸水素カルシウム二水和物の $2\theta=11.64^{\circ}$, 23.42° の回折ピークを確認したが生成物②では確認できなかった。出力150Wの反応場では, 目的とするArdealiteの生成が促され, リン酸水素カルシウム二水和物の生成が抑制されることが分かった。つぎにIR測定を行った。Fig.2に生成物①, ②, ③のIR測定結果を示す。生成物①, ②にArdealiteのO-P(S)-O結合に帰属する約1140, 1100, 1005 cm^{-1} の吸収を確認したが, 生成物③ではリン酸固溶型セッコウのP-O結合に帰属する837 cm^{-1} の吸収を確認したため, XRD結果と同じ傾向を示した。生成物③では出力600Wであるためホットスポットが多く生成される。このため生成したArdealiteが加熱分解されリン酸固溶型セッコウに転移変化

Investigation of Synthetic Conditions on Preparation of Ardealite by
Sonochemistry
Toshiki OOTSUKA, Naoki TOYAMA, Sinnosuke KAMEI and Shigeki
FURUKAWA

したのではないかと考えた。出力600Wで照射時間を30minに変化させた生成物④のIR測定をしたところ、Ardealiteに特長的な約1140, 1100, 1005 cm^{-1} の吸収を確認したため、出力600Wでは照射30minでArdealiteが一部生成されるが、照射1hでは加熱分解しリン酸固溶型セッコウへ転移してしまうと考えられる。今回検討した合成条件においては、出力150WがArdealiteの生成が一番最適であり、加熱分解が防げることが分かった。そこで150Wの装置を用いて、つぎに振幅を検討した。生成物⑤, ⑥, ⑦をXRD測定したところ、Ardealite特有の回折ピークである $2\theta=11.4^\circ, 22.86^\circ$ を確認した。Fig.3にArdealiteの $2\theta=11.4^\circ$ における(040)格子面の回折ピーク強度比較を示す。振幅20%から60%と振幅を大きくすることで回折ピーク強度が3412cpsから4417cpsへ上昇した。振幅を大きくすると、キャビテーション量が増大し、結果的にホットスポットが増大することでArdealiteの結晶性が向上したと考えた⁵⁾。以上の結果より、Ardealiteの生成量増大には40kHz, 150W, ホーン径3mmの超音波照射が最適条件であることが分かった。また、振幅を大きくすることでArdealiteの結晶性を向上させることができることが分かった。

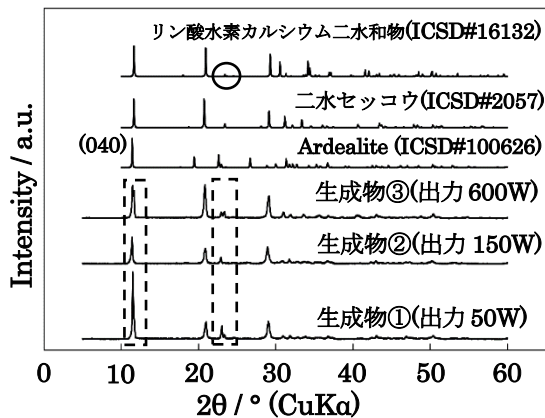


Fig.1 出力変化させた生成物のXRD図形

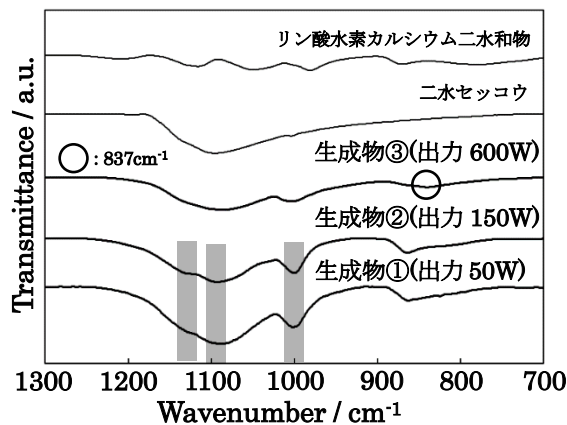


Fig.2 出力変化させた生成物のIRスペクトル

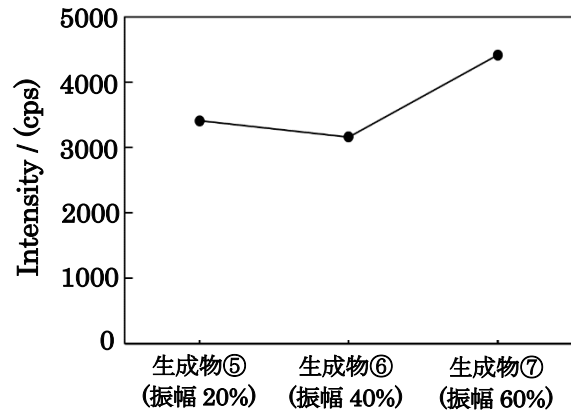


Fig.3 40kHz, 150W, ホーン径3mmで超音波振幅を変化させて得られた生成物の(040)回折ピーク強度比較

参考文献

- 1) 亀井真之介, 鶴永 賢, 岡村達也, 川島健, 松本真和, 古川茂樹, “超音波照射合成によるドロマイト生成メカニズムの検討”, 無機マテリアル学会第 135 回学術講演会, **46** (2017).
- 2) 大塚利貴, 外山直樹, 亀井真之介, 古川茂樹, “複塩(Ardealite)の合成における超音波照射の影響”, 無機マテリアル学会第 145回学術講演会, **38** (2022).
- 3) Toshiki OOTSUKA, Naoki TOYAMA, Shinnosuke KAMEI, Shigeki Furukawa, “Sonochemical synthesis of $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ”, *International Symposium on Inorganic and Environmental Materials*, **P1-6** (2023).
- 4) Sanhita Majumdar, Shirshendu Chakraborty, P. Sujatha Devi, Amarnath Sen, “Room temperature synthesis of nanocrystalline SnO through sonochemical route”, *Materials Letters*, **62** 12 49-1251 (2008).
- 5) Richard James Wood, Judy Lee, Madeline J. Bussemaker, “A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **38** 351-370 (2017).