

カルシウムを端成分とする複酸化物とリン酸塩の反応

奥戸, 昭雄 / OKUDO, Akio

(発行年 / Year)

2005-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2005-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2004 年度修士論文

指導教授 守吉 佑介 教授

カルシウムを端成分とする
複酸化物とリン酸塩の反応

CHARACTERIZATION OF COMPOUNDS OBTAINED FROM
A REACTION BETWEEN CALCIUM MOLYBDATE
AND AMMONIUM PHOSPHATE

法政大学大学院工学研究科
物質化学専攻修士課程

03R2110

オクド アキオ

奥戸 昭雄

目次

第一章 序論

1	はじめに	1
2	アパタイトについて	1
2-1	アパタイトとは	1
2-2	水酸アパタイトの性質	2
2-3	アパタイトの合成	2
3	水熱合成について	3

第二章 セピオライトを原料とするリン酸塩の合成

1	緒言	4
2	セピオライトについて	4
3	実験方法	7
4	結果と考察	8
4-1	反応における温度変化の結果	8
4-2	反応における時間変化の結果	18
5	結論	19

第三章 カルシウムを端成分とする複酸化物とリン酸塩の反応

1	緒言	20
2	モリブデン酸カルシウムとタングステン酸カルシウムについて	20
3	実験	21
3-1	モリブデン酸カルシウムとリン酸塩の反応（実験Ⅰ）	21
3-2	タングステン酸カルシウムとリン酸塩の反応（実験Ⅱ）	21
3-3	三酸化モリブデンの分離	21
4	結果と考察	22
4-1	実験Ⅰの結果と考察	22
4-2	実験Ⅱの結果と考察	27
4-3	実験Ⅲの結果と考察	32
5	結論	35

付録	36
----	----

参考文献	45
------	----

謝辞	46
----	----

第一章 序論

1 はじめに

水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HAp) は脊椎動物の生体硬組織である骨や歯の主成分である。そのため生体親和性に優れ人工骨や人工歯根、骨補填材や歯科用セメントなど医科や歯科へ応用されている。また水酸アパタイトにはイオン交換性に優れ、Ca の位置には Cd^{2+} , Pb^{2+} などの金属イオンが置換されるため廃液中の重金属固定化材としても興味が持たれている。さらに有機物に対する吸着能も有しカルボキシル基を持つアミノ酸、有機酸、タンパク質などを吸着することから液体クロマトグラフィーの吸着カラムやタンパク質などの分離・精製に利用されている。これらの優れた性質を応用するための研究や合成法が数多く研究されてきた。本研究では、カルシウムを含有した鉱物に注目し、端成分であるカルシウムとリン酸を反応させて水酸アパタイトを合成することを目的とした。また、鉱物中に含まれるカルシウム以外の元素が水酸アパタイトを合成する際にどのように影響しているかを検討した。

2 アパタイトについて 1)

2-1 アパタイトとは

アパタイトは組成式 $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$ で表される化合物の総称である。表 2-1 のように M, Z, X には色々な元素が入り、これらを組み合わせるとアパタイト化合物がたくさんできることになる。しかし、実際に存在するアパタイトの基本組成は以外と少なく、次の 2 種類のリン酸カルシウムがよく知られている。

代表的なアパタイト組成

1. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 水酸アパタイト (ハイドロキシアパタイト), Hydroxyapatite
2. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ フッ素アパタイト (フルオロアパタイト), Fluorapatite

これらの 2 種類のアパタイトの中で、少量の炭酸イオンを含む水酸アパタイトは動物の骨や歯に、そして微量の不純物を含んだフッ素アパタイトは天然鉱物に多く見られる。アパタイト鉱物はわが国をはじめ世界のいたるところで見られる。資源としてのリン鉱石は、米国、中国、モロッコおよびロシアが 4 大産出国といわれる。リン鉱石の成因は火成系（マグマの固結）、水成系（水中で堆積固結）、グアノ系（鳥の糞）の 3 種類があり、いずれもアパタイト鉱物が主成分となっている。

表 2-1 アパタイトの組成式: $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$

M の位置
Ca^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ra^{2+} など
ZO_4 の位置
PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , UO_4^{3-} , SO_4^{2-} , GeO_4^{3-} など
X の位置
OH^- , F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , Br^- , BO_2^- など

2-2 水酸アパタイトの性質

水酸アパタイトは脊椎動物の骨や歯の無機物の主成分である。骨には 65%，歯はエナメル質，象牙質，セメント質などで構成されておりそれぞれ 97%，70%，60%が少量の炭酸イオンを含んだ水酸アパタイトでできている。そのため他の材料と比べて生体組織との親和性が良いことで注目されている。また骨や歯はアパタイトでできていることから当然水には少し溶け，酸にはよく溶ける，しかしながら溶解度は $0.001\text{g}/100\text{ml H}_2\text{O}$ と小さい。多くの研究者は溶解度積 $[pK_s]$ （塩を構成する陰陽両イオンの飽和濃度の積）は 110～120 の範囲で報告している。

$$pK_s = -\log([Ca^{2+}]^{10}[PO_4^{3-}]^6[OH^-]^2) = 110 \sim 120$$

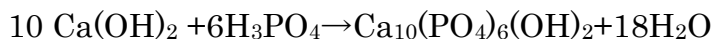
このことはアパタイトが水に溶けて，カルシウムやリン酸や水酸基がイオンとしてばらばらになっている量がきわめて小さいことを示している。

2-1 で述べたようにアパタイトは色々な元素をその構造中に取り込み，周囲の環境と平衡をたもつ。アパタイトのイオン置換は陽イオンおよび陰イオンの両方で起こり，両性の無機イオン交換体といえる。このイオン交換性は水酸アパタイトの優れた特徴の一つに挙げられる。さらに生体有機物に対する吸着能に優れ，おもにカルボキシル基（ COOH ）をもつアミノ酸，有機酸，タンパク質などとアパタイトの水酸基（ OH ）やリン酸基（ PO_4 ）が水素結合すると考えられている。そのため液体クロマトグラフィーの吸着カラムやタンパク質などの分離・精製に利用されている。

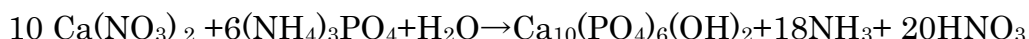
2-3 アパタイトの合成

水酸アパタイトは人工的につくることができ，その方法には①溶液法（湿式法），②固相法（乾式法），③水熱法，④アルコキシド法（熱分解反応），⑤フラックス法（融剤法）などがある。

①溶液法（湿式法）ではアルカリ性か中性の水溶液中でカルシウムとリンを，室温下でじっくり反応させれば純粋な水酸アパタイトの結晶が合成できる。消石灰（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）を水に懸濁させて，これに水で薄めたリン酸（ H_3PO_4 ）を徐々に加えて， pH が酸性にならないようにして攪拌すればアパタイトがつかれる。反応式は次のように表される。



溶液法でもう一つ代表的な合成法として塩と塩の反応がある。硝酸カルシウムのような酸と塩基から得られる原料で，これには純度の高いものが比較的安く購入できる利点がある。またアパタイトを構成する以外の物質を含むため次式のようにアンモニアなどの副産物ができる。



②固相法（乾式法）

高温で固体と固体を反応させてアパタイトを合成する方法で次式に示すようにカルシウム化合物とリン化合物をアパタイトの Ca/P 比(1.67)でよく混合し， 1000°C 以上の高温に加熱する。このときの水分は水蒸気から補給する。



3 水熱合成について

天然の鉱物の中には粘土鉱物のように構造水を含み加熱するとこれを放出するものがある。これは粘土鉱物が天然に高温と水蒸気の加圧下のもとに生成したことを表している。天然の場合と同じく高温と水蒸気の加圧下に合成するのが水熱合成法である。常温常圧下では水に溶けにくい物質でも、高温高压水溶液中への溶解度が増え、反応速度も増大する。通常は容器内で温度勾配をつけ、下部で原料を溶解し、上部で過飽和溶液として種結晶を育成する。

本実験ではステンレス製のジャケットに内容積 50ml のテフロン製ルツボを内蔵したもの（図 3-1）を使ってこの方法を用いた。反応温度での圧力はクラウジウス・クラペイロンの式から求めた水の蒸気圧曲線（図 3-2）によって見積もった。

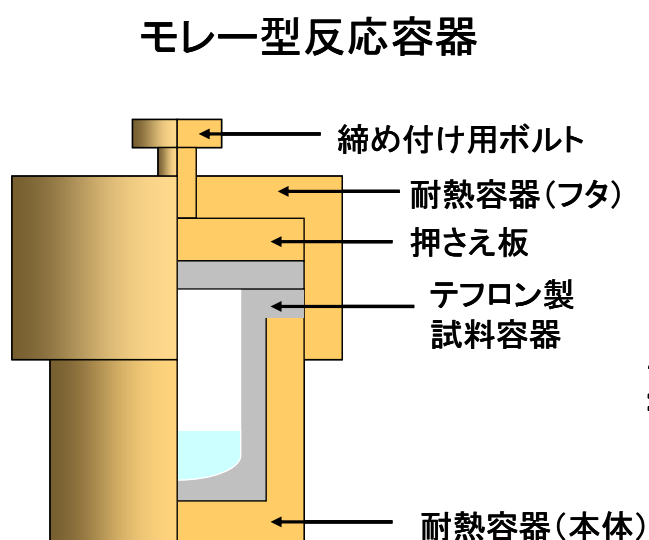


図 3-1 水熱容器

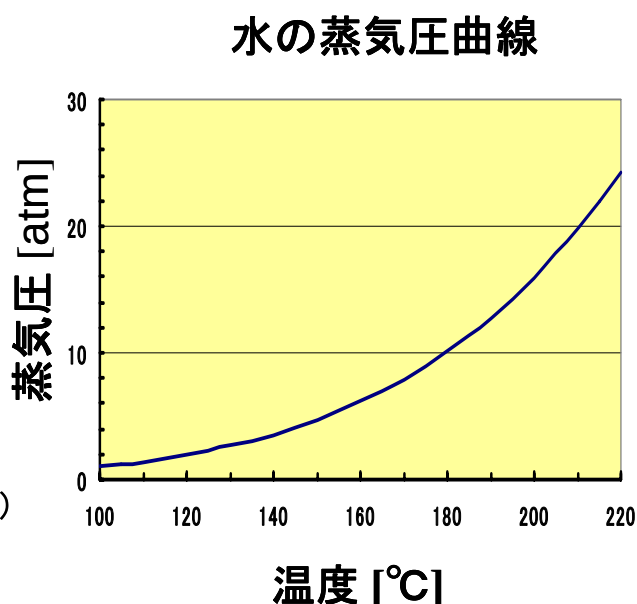


図 3-2 水の蒸気圧曲線

第二章 セピオライトを原料とするリン酸塩の合成

1 緒言

セピオライトは含水ケイ酸塩であり、粘土鉱物である。セピオライトはレオロジー特性、成形性、吸着性、触媒性など特異な性質を有する。近年ではこれらの特性を利用した塗料の増粘材、プラスチックなどのフィラー、煙草のフィルター、猫のトイレ、住宅や自動車の脱臭機能付内装材など多方面で利用されている。²⁾

セピオライトは、粘土鉱物の中では比較的特異な構造をもち、定まった大きさの細孔を有するという点でゼオライトに似ている。一方、結晶構造の点からは、ゼオライトとは異なり、むしろタルク等のような層状の粘土鉱物に類似している。³⁾

そこでセピオライトが比較的多量のカルシウムやマグネシウムを含有する鉱物であることに着目し、これらをリン酸と反応させて水酸アパタイトにすることにより、セピオライトに生体活性やイオン交換性などの新機能を付与することを目論んでいる。

ゼオライトにおいてはカルシウム置換型のゼオライトとリン酸アンモニウムの反応において、ゼオライト表層にアパタイトを有する物質の合成が報告されており、さらに放射性ヨウ素を吸着し、固定化する研究もされている。⁴⁾

またセピオライトは豊富存在するので、この鉱物を有効利用することで、我々が直面している環境問題、資源問題、エネルギー問題に資することができると考えている。

本実験ではセピオライトとリン酸アンモニウムを水熱反応させ、水酸アパタイトの合成の可能性と、得られた生成物を調べることを目的とした。

2 セピオライトについて

セピオライトは図 2-1 に示すように繊維状形態をした粘土鉱物である。わが国での産出は稀であるが、スペイン、トルコ、アメリカを始め諸外国では決して珍しい鉱物ではない。共生鉱物としては方解石 (calcite)、苦灰石 (dolomite)、蛇紋石 (serpentine) などがある。

図 2-2 は結晶構造を描画するソフト (ATOMS ver4. 0) によって描いたセピオライトの構造モデルである。ここではケイ素は Si^{4+} に 4 つの O^{2-} が配位した SiO_4 四面体として示した。図に垂直な方向 (c 軸) に結晶は成長して繊維状態を示す。この方向に沿って、断面積約 $3.7 \times 9.3 \text{ \AA}$ のチャンネルを形成している。この中には Ca や Mg などの交換性陽イオン、沸石水、および両端に位置する Mg に結合した結合水 (OH_2) が存在している。理想化学組成は $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と表され、本質的にはマグネシウムケイ酸塩である。⁵⁾ セピオライトの場合 Mg²⁺ が Al^{3+} 、Fe²⁺、Fe³⁺ と Si^{4+} が Al^{3+} と置換するという事は少ない。⁶⁾

またアスベスト (アスペクト比が高い石綿などの総称) のように繊維状形態をしている物質であることから、塵肺など人体への影響も危惧される。化学物質毒性ハンドブックによるとセピオライトの発がんの可能性に関する情報はほとんどない。人への具体的なデータはほとんどないが、一例として採掘や石のトリミングのさいに被曝したトルコのある村の作業員と住人を対象とした研究では、臨床的に、また X 線像で肺繊維症が証明されているのに、中皮腫やその他の胸膜疾患の症例は認められなかったということが記されている。また、動物での発がん性を評価する証拠は不足しているのが現状である。⁷⁾

今回使用した原料のセピオライトは中国産のものを用了．組成分析の結果は SiO_2 :40.7, MgO :18.0, CaO :15.6, Al_2O_3 :0.4, Fe_2O_3 :0.2, 強熱減量:24.1, 付着水:7.0[wt%]であった．⁸⁾ この組成分析では比較的カルシウムが多く含まれることがわかる．このことは不純物鉱物としてカルサイト，ドロマイトやチャンネル内に存在する Ca^{2+} が多く存在しているためと考えられる．

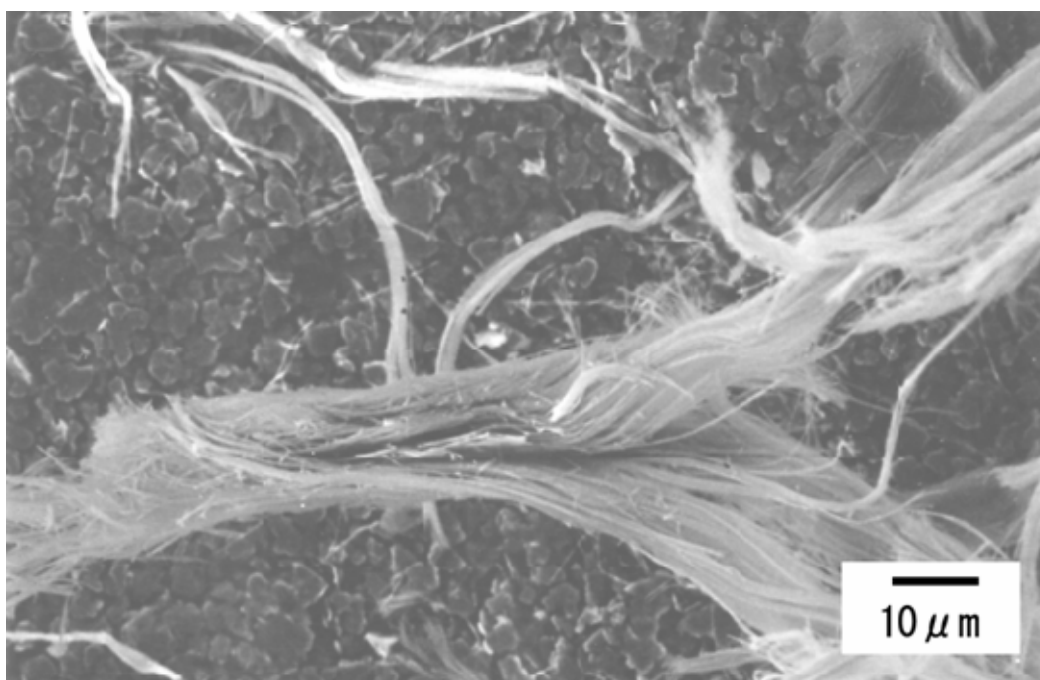


図 2-1 中国産セピオライト

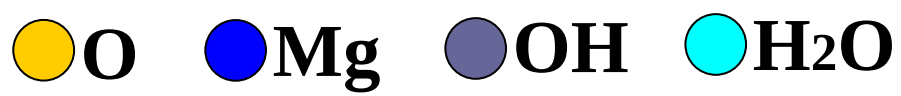
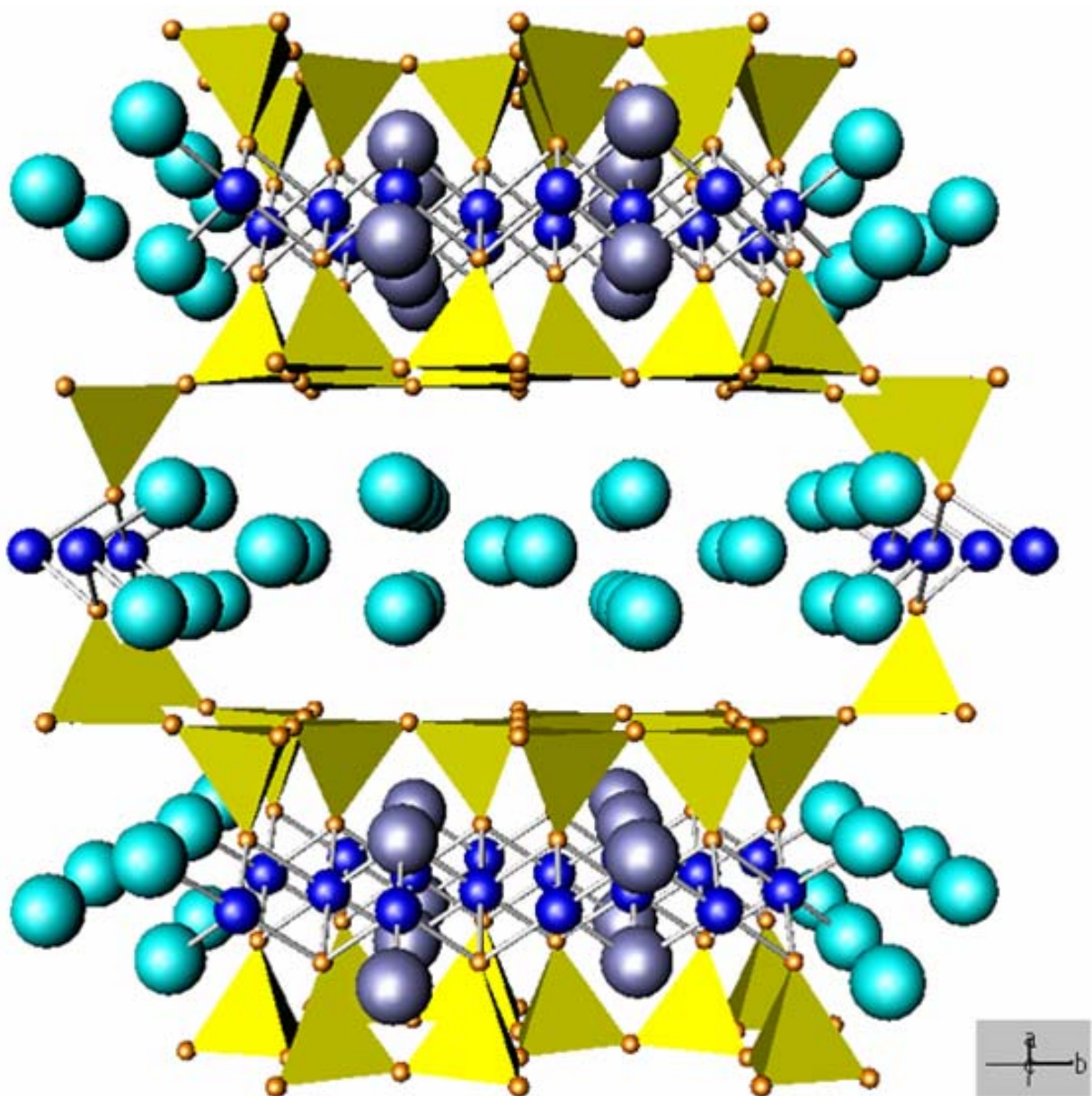


図 2-2 セピオライトの構造 (c 軸投影)

3 実験方法

原料のセピオライトは中国産のものをを用いた。このセピオライトを乾燥器で 130℃, 20 時間乾燥させた, その乾燥させたものを 0.3g と 1M のリン酸で pH9 に調整した 1M リン酸アンモニウム水溶液 20ml を水熱器具に入れて 90℃, 110℃, 130℃, 150℃, 170℃, 210℃ でそれぞれ 8 時間反応させた。また反応時間の影響を調べるために 170℃で固定して 2, 4, 6, 8, 時間それぞれ反応させた。水熱器具の加熱には乾燥器を用いた。その後, 蒸留水で洗浄をしてアスピレーターで吸引・ろ過した。得られたものを 130℃, 20 時間乾燥させた。これを試料とし X 線回折 (XRD), 電界放出型の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM), エネルギー分散 X 線分析 (EDS) と透過型電子顕微鏡 (TEM) で調べた。またこれらの実験手順の模式図を図 3-1 に示した。

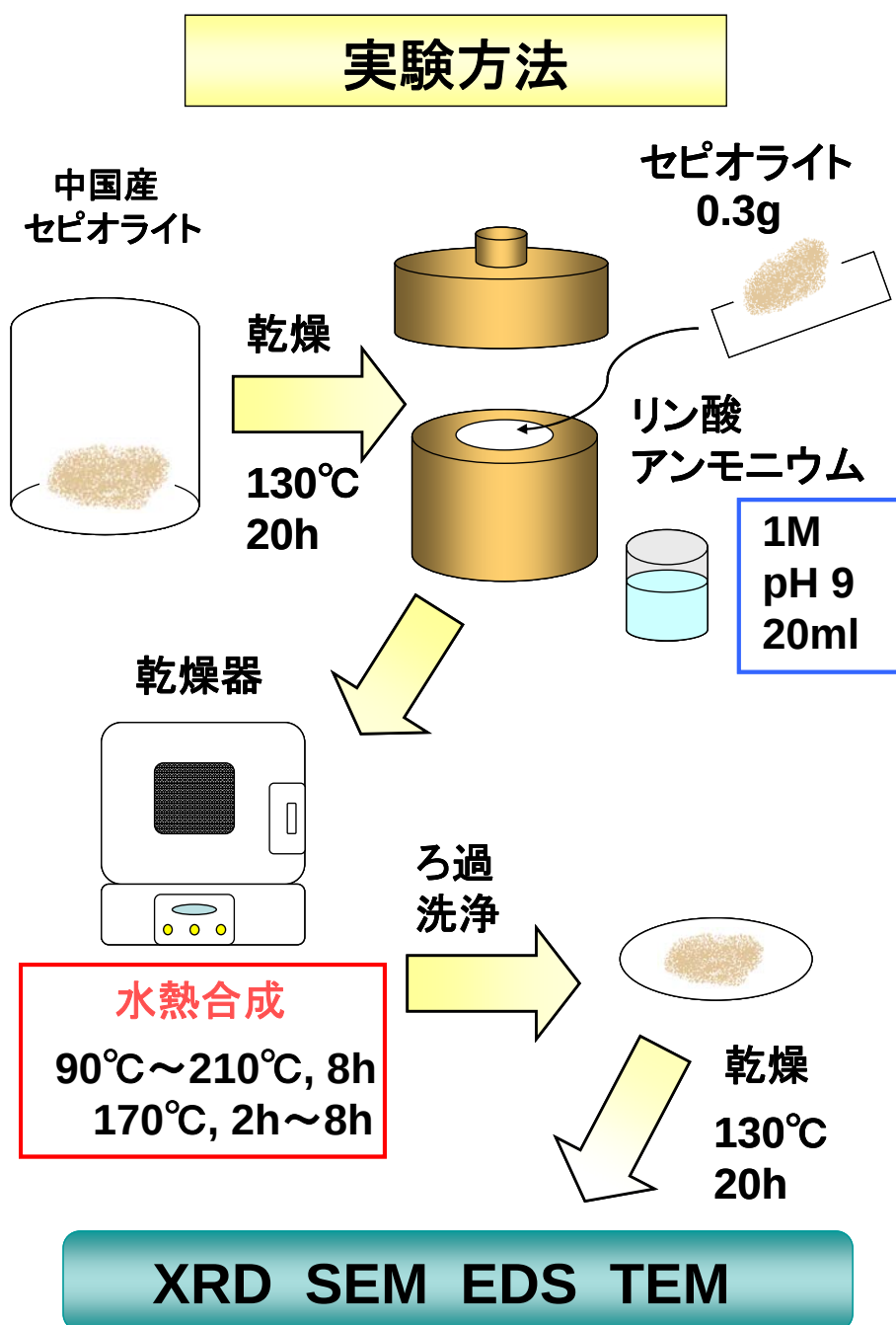


図 3-1 実験の流れ図

4 結果と考察

4-1 反応温度変化の結果

図 4-1-1 に 90℃～210℃で反応させたときの X 線回折結果を示した。原料のセピオライトには不純物鉱物としてカルサイト (CaCO_3) とドロマイト (CaMgCO_3) のピークが見られた。温度が高くなるにつれてセピオライトのピーク強度は低くなった。150℃以上ではセピオライトのピークはほとんど消滅し、リン酸アンモニウムマグネシウムの一水和物であるディットマライト ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) に帰属されるピークが明瞭になった。(付録の項参照) 人工合成された純粋な水酸アパタイトは 2θ の値が $31^\circ \sim 33^\circ$ の間に 3 つの強いピークを有している。この間において 90℃, 110℃のときはわずかに盛り上がっているため水酸パタイトが生成していることも考えられる。しかしながら, 130℃以上においてはディットマライトのピークが水酸アパタイトのピークとほぼ同じ所にピークが出現するために明確に同定することはできなかった。

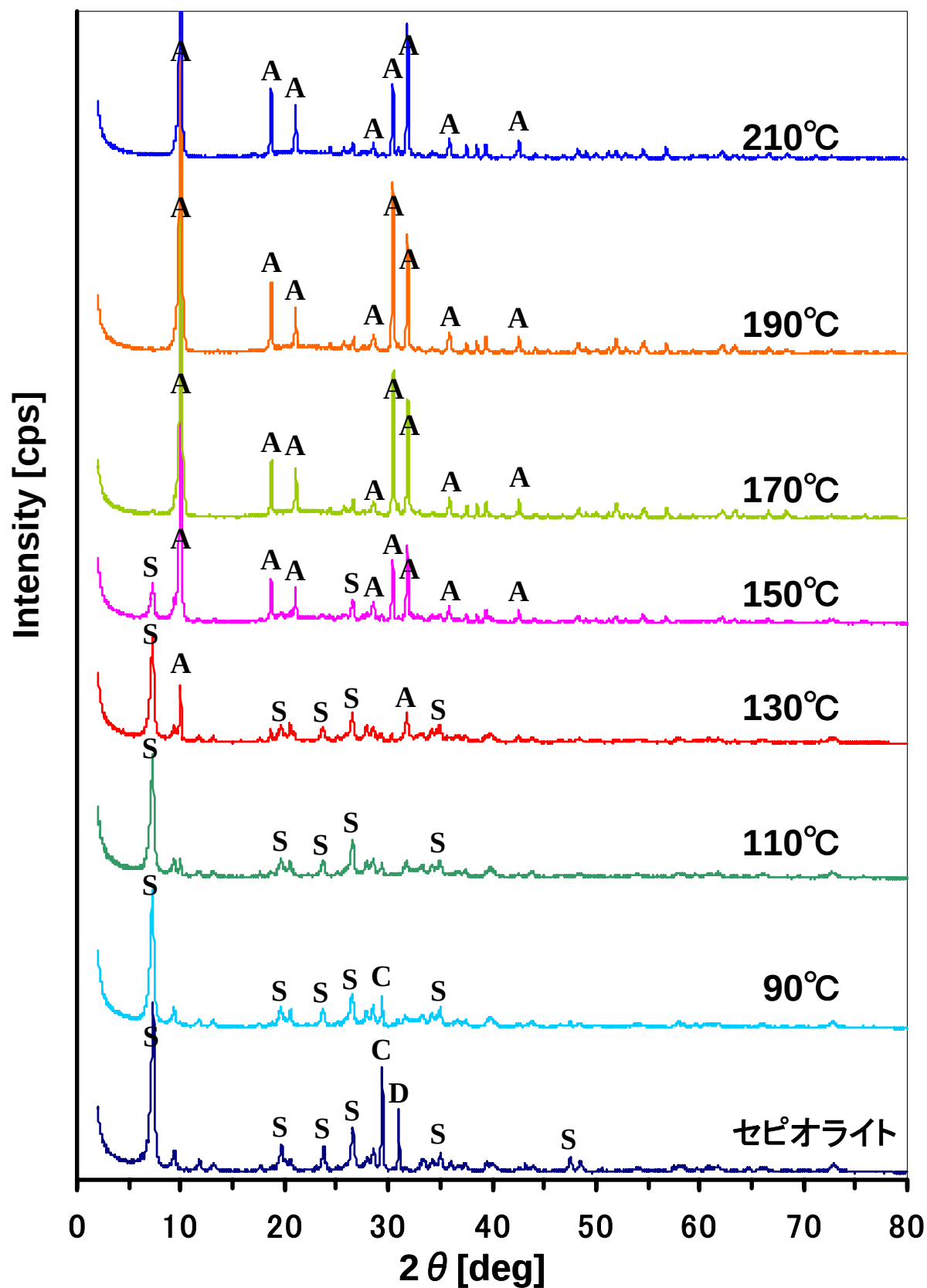


図 4-1-1 Sepiolite および各温度で反応させた試料の X 線回折パターン

(S : Sepiolite C : Calcite D : Dolomite A : Dittmarite)

次に SEM 写真による表面観察した結果を図 4-1-2, 3, 4, 6, 7 に示した. 図 4-1-2- a~d に示した原料の天然セピオライトは繊維状の物質であった. また図 4-1-2 -e, f のような結晶も観察された. これは X 線回折結果とあわせて考えるとカルサイトまたはドロマイトと考えられる.

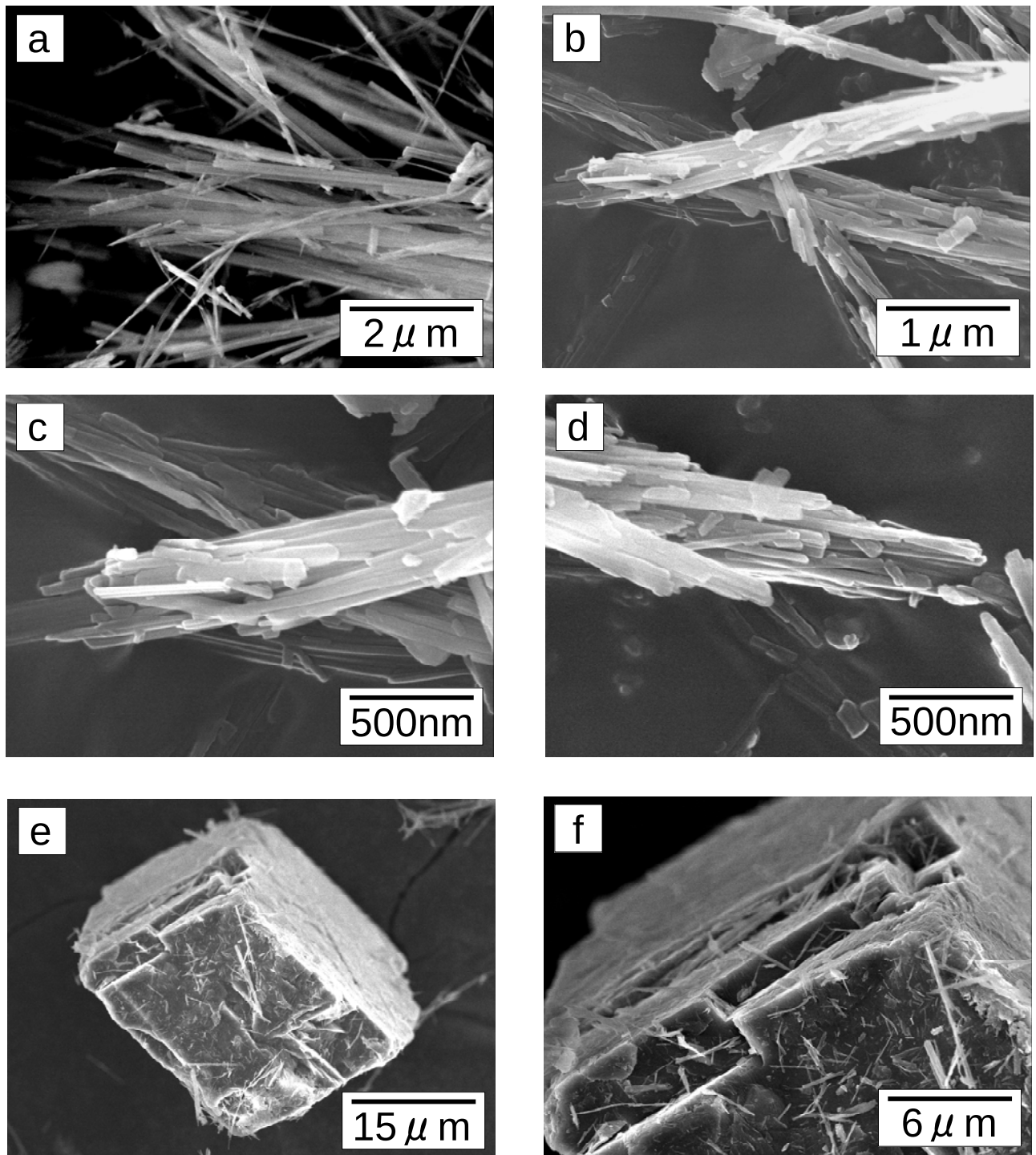


図 4-1-2 原料の中国産天然セピオライトの SEM 像

90℃（図 4-1-3 ）、130℃（図 4-1-4 ）では繊維状の物質が多く見られ、原料のセピオライトと同様の形態であった。そのセピオライトに直径 500nm $\sim$ 1 μ m の球形の粒子が観察された。この球形粒子を拡大して観察した SEM 像（図 4-1-3-b, 図 4-1-4-b ）をみるとバラの花びら状の形態をしていた。このバラの花びら状の球形結晶は結晶同士がくっついて集合体のようにになっているものではなく、一つ一つが散らばっていた。

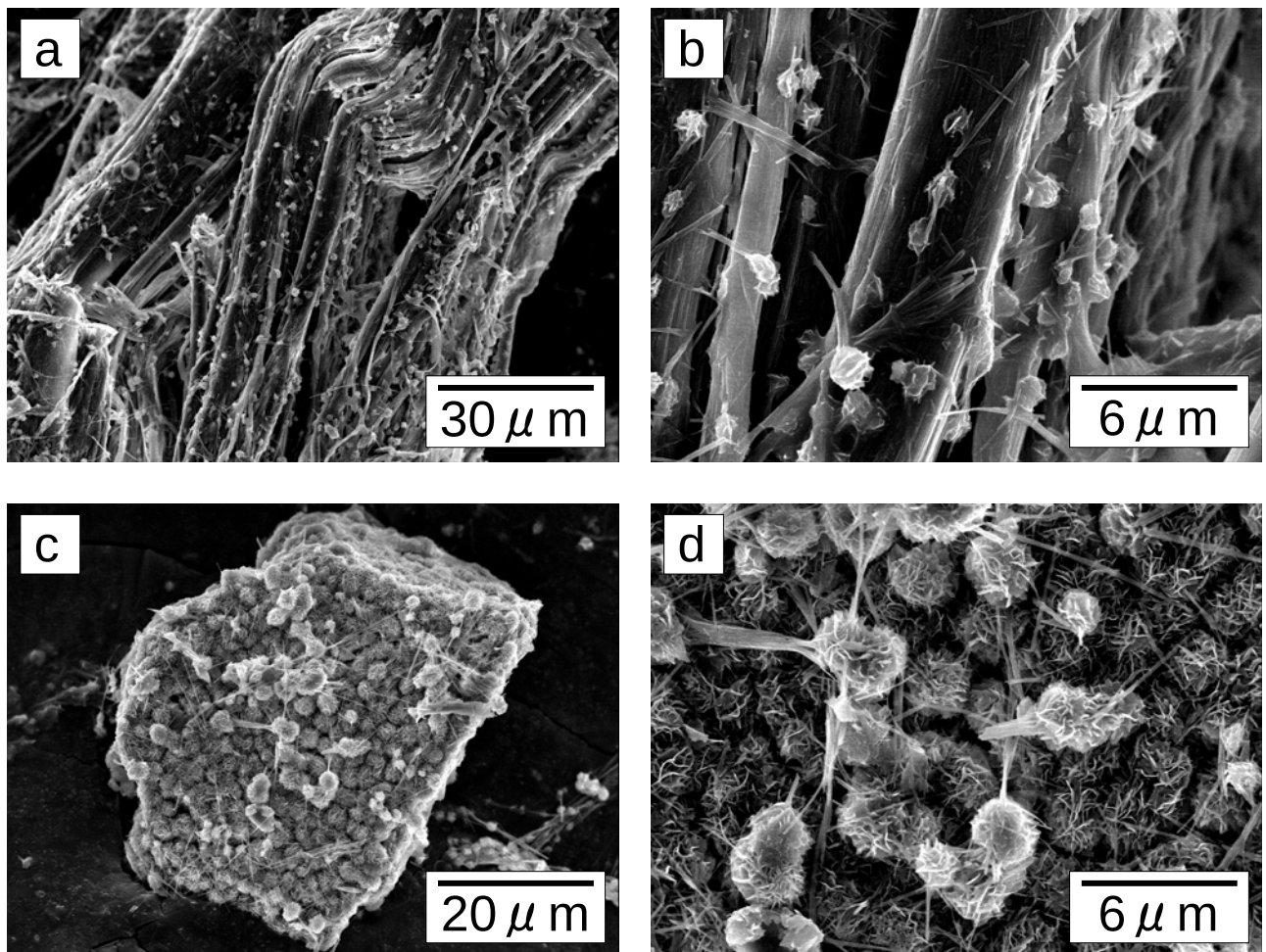


図 4-1-3 90℃, 8 時間で反応させた試料の SEM 像

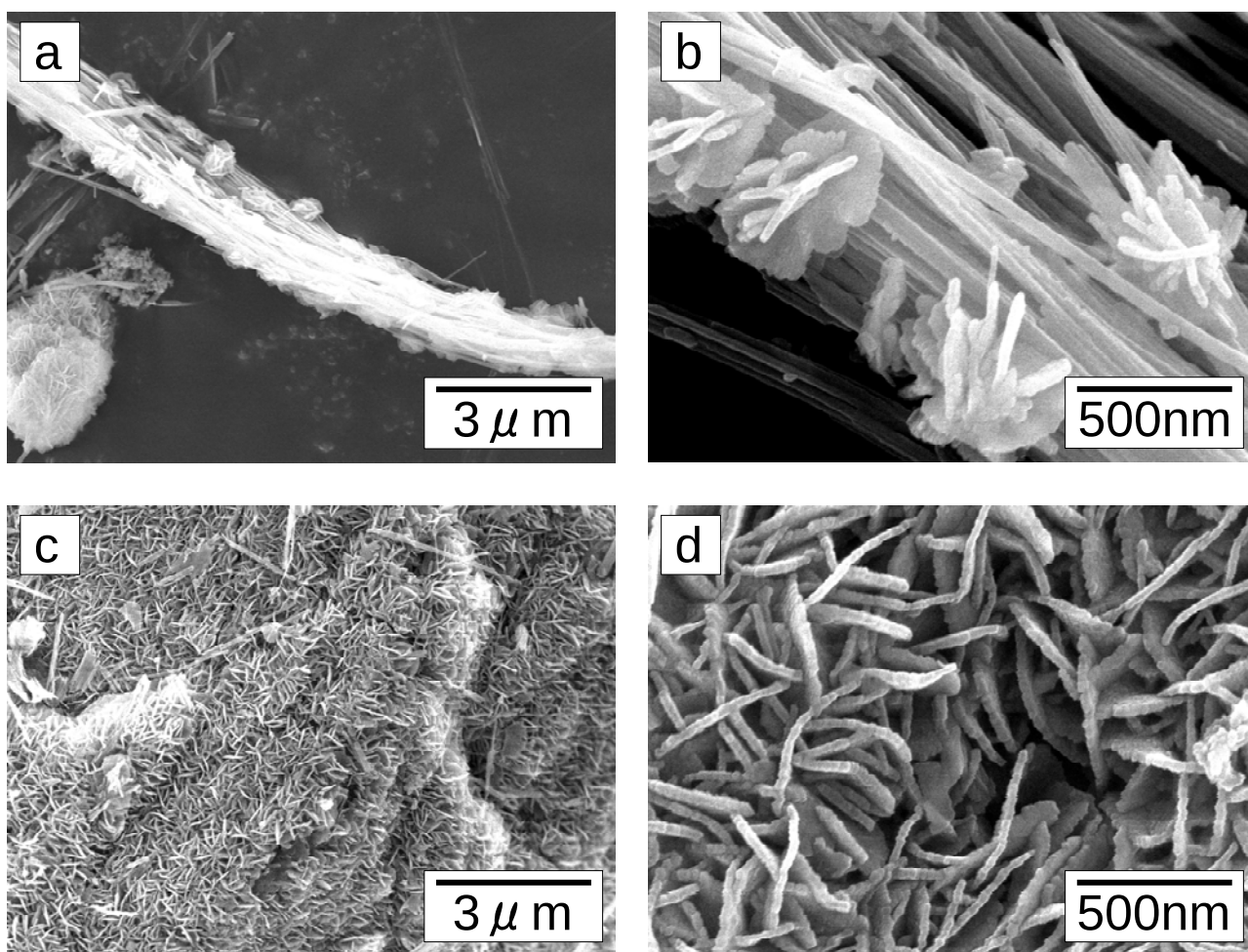


図 4-1-4 130°C, 8 時間で反応させたときの SEM 像

この物質をさらに詳しく調べるために TEM による観察と電子線回折を行った. (図 4-1-5) 図にはセピオライトの繊維の周りにバラの花びら状結晶が付いている様子が観察された.

セピオライトにあてないように, この花びら状の結晶のところにスポットをあて, 電子線回折を行い面指数を調べた. 水酸アパタイトの d 値[Å]が 2.81, 2.77, 2.72 に対して順に相対強度 (I/I_1) は 100, 60, 60 となっている.

図 4-1-5-a の一番の左の矢印のリングが一番太くみえているのは, これらの 3 つの強い回折強度がほぼ重なってしまうためと考えられる. また他の面指数を調べてみても, 水酸アパタイトに帰属されるものであった. このことから花びら状結晶は水酸アパタイトであると示唆された.

この水酸アパタイトは, セピオライトの細孔中に含まれる Ca^{2+} が NH_4^+ と陽イオン交換し, 溶液中には PO_4^{3-} , OH^- が存在していることから, 第一章の 2-2 で述べたように水酸アパタイトの溶解度積は常温, アルカリ性下にあるので非常に小さいために水酸アパタイトが析出して生成したものだと考えられる. そして繊維状のセピオライトのある地点において析出した結晶の核をもとに, そこから花びら状に結晶成長したと考えられる. また繊維状にびっしりと生成していなかったのは, セピオライトが繊維状に沿って細孔を形成しているためにひとつの方向でしか Ca^{2+} の出入りがないからではないかと思われる.

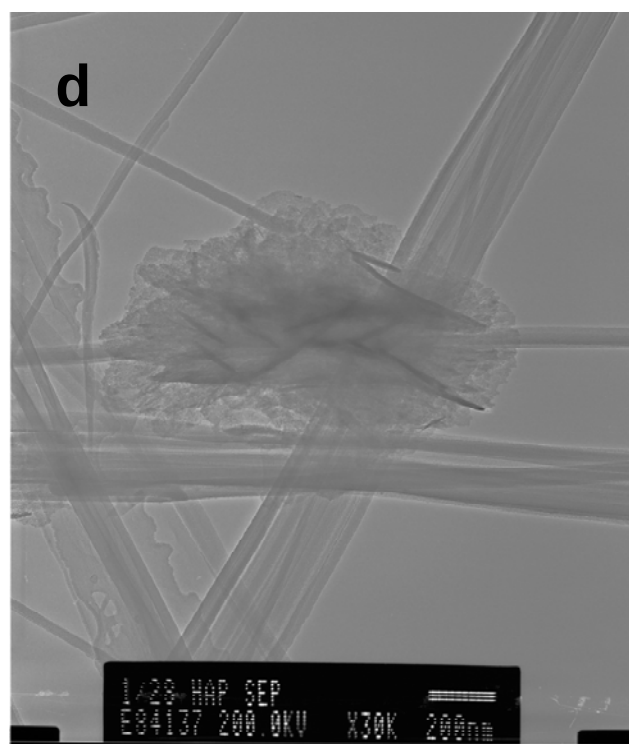
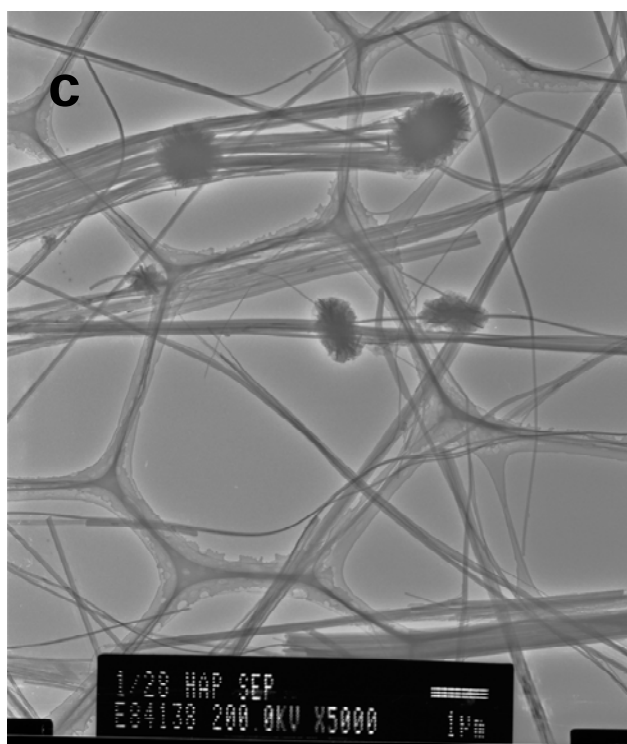
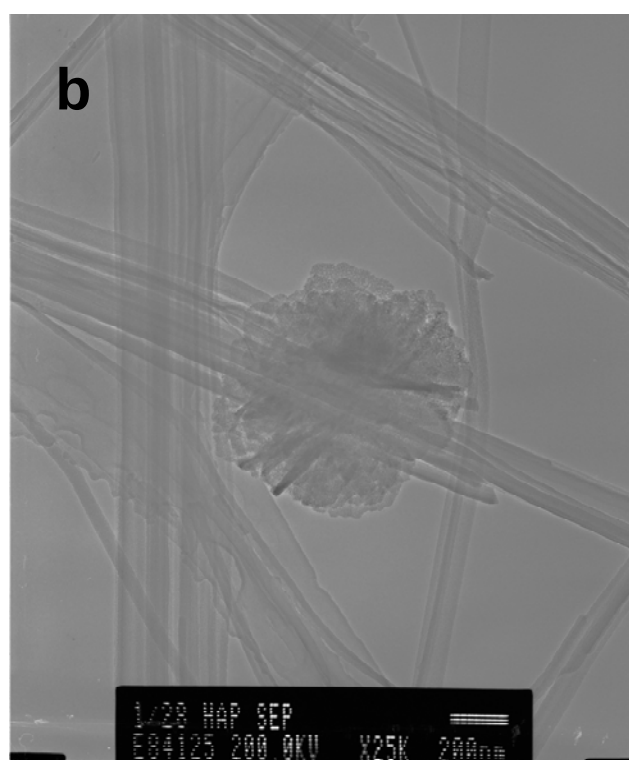
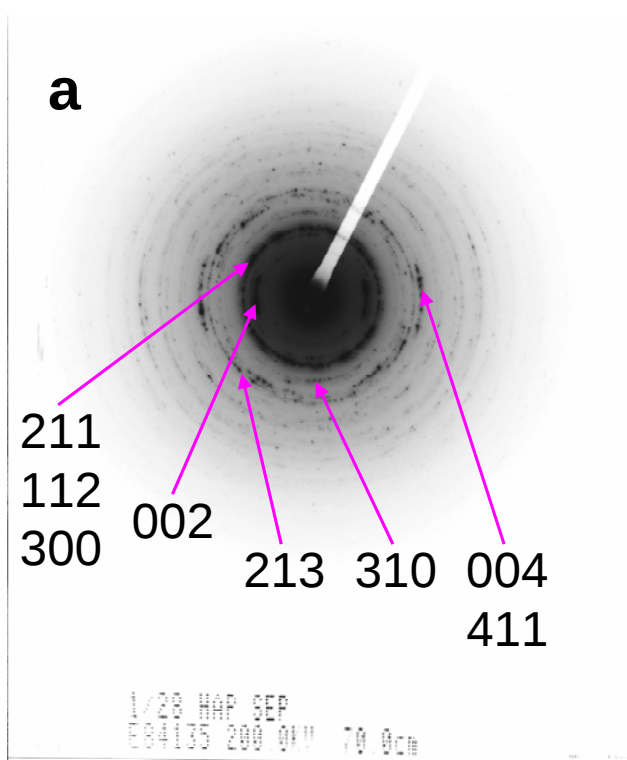


図 4-1-5 130℃, 8 時間で反応させた試料の TEM 像と電子線回折

また、反応前がカルサイトと思われる結晶には 90～210℃のどの温度でも水酸アパタイトと考えられる物質（図 4-1-3-c, d、図 4-1-4 -c, d、図 4-1-7-b）が生成していた。温度が高いか低いかで形態に特徴がみられ、90℃、130℃では大きく分けて二つの種類があり、一つは結晶表面に直径 $2\mu\text{m}$ ほどの大きさをもつバラの花びら状をした集合体のものともう一つは前者のようにバラの花びら状のように球形にはなっていないが表面にリン片状物質が生成しているものがあつた。前者はセピオライト繊維にできたものより大きいが同じような形態であつた。210℃以上ではバラの花びら状の集合体がさらに結晶成長し丸みを帯びた状態をしていた。170℃では 210℃のような形態と 90℃、130℃のときのようにリン片状の物質が表面状にびっしりと生成している様子が観察された。

得られた生成物を全体的にみると 170℃、210℃では繊維状のものはほとんど見られなかった。その代わりに、（図 4-1-6-a, b、図 4-1-7 -a）からも見られるように柱状、板状をした結晶が多く観察された。これは先に述べた X 線回折の結果よりディットマライト（ $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）と思われる。

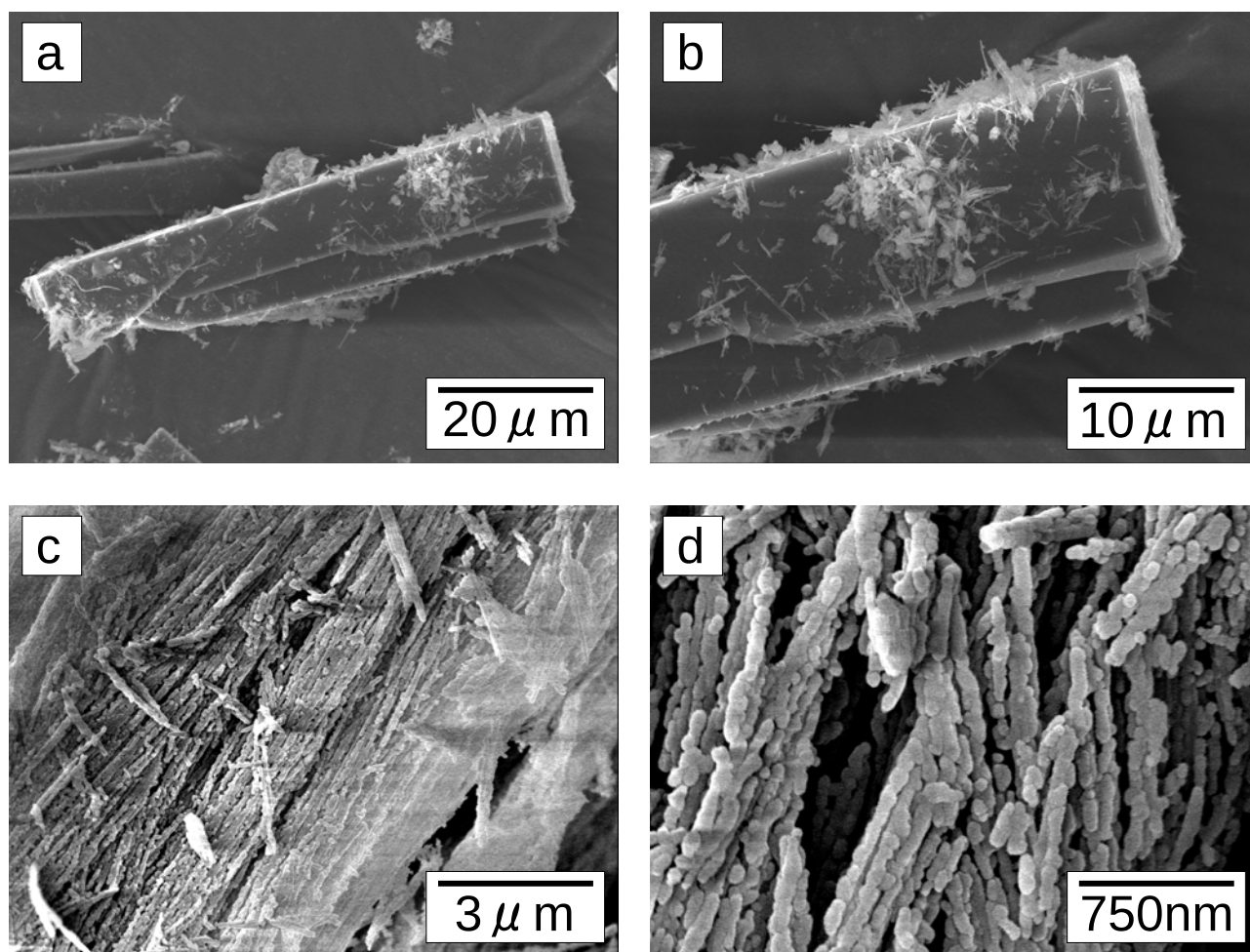


図 4-1-6 170℃, 8 時間で反応させた試料の SEM 像

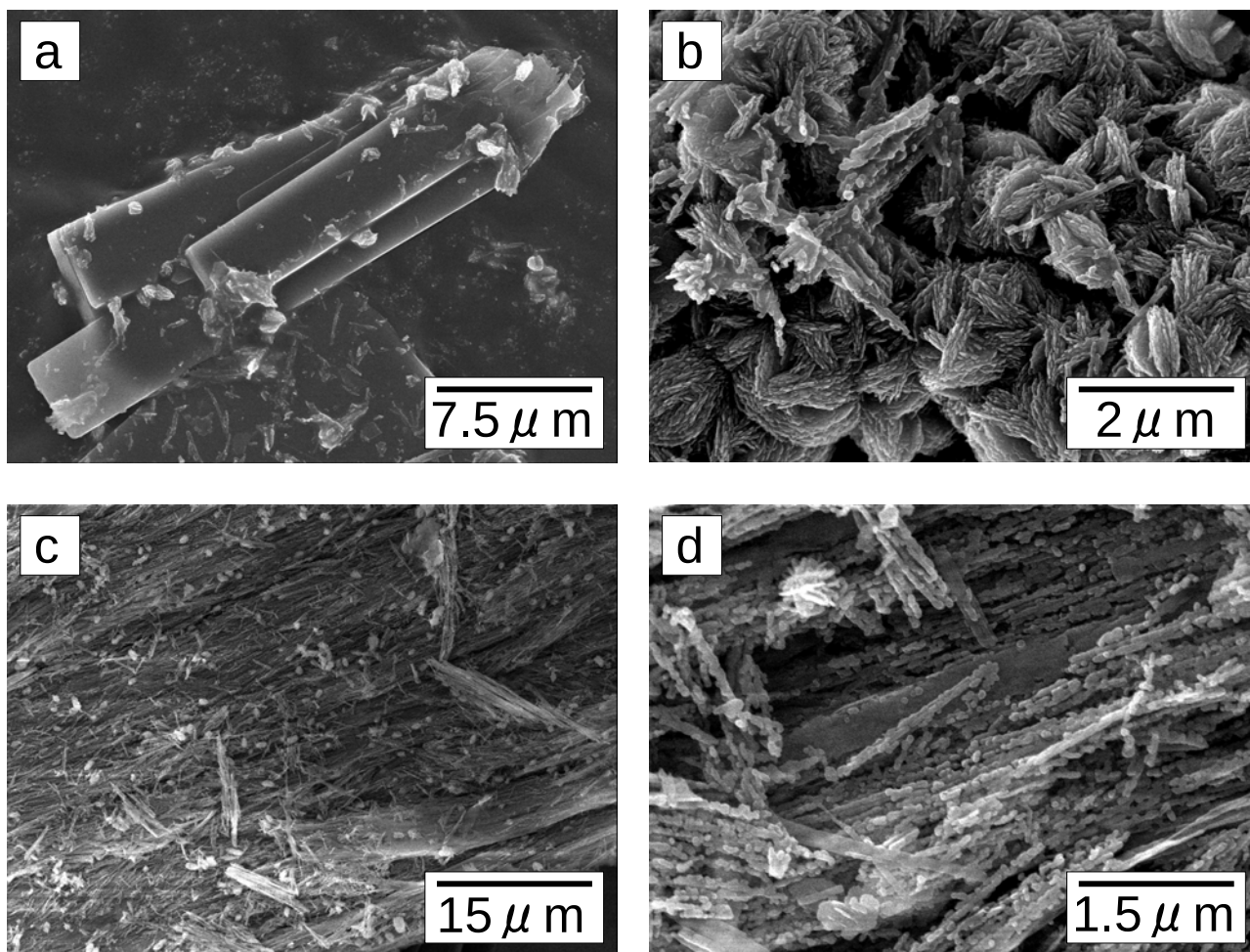


図 4-1-7 210℃, 8 時間で反応させた試料の SEM 像

さらにこのような大きな板状結晶の EDX 分析 (図 4-1-8) を試みた. 検出された強度は赤, 緑, 青の順で表示されているので, Ca, Si はあまり検出されていないが Mg, P がよく検出されていることがわかった. これまでのことからこの板状結晶はディットマライト ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) であるとわかった.

また 170℃以上では (図 4-1-6-c, d, 図 4-1-7-c, d) のように直径~100nm 微粒子が数珠のように細長く連なった束のように観察された. 低倍率で観察すると綿のようになっていことから, この部分を含む広範囲の EDX 分析 (図 4-1-9) を行ったところ, Si が強く検出された. X 線回折結果からは Si を成分とする化合物がみられないため, アモルファスのシリカ (SiO_2) であると考えられる. Mg, P が強くでているところはさきほど述べた柱状のディットマライトにあたる.

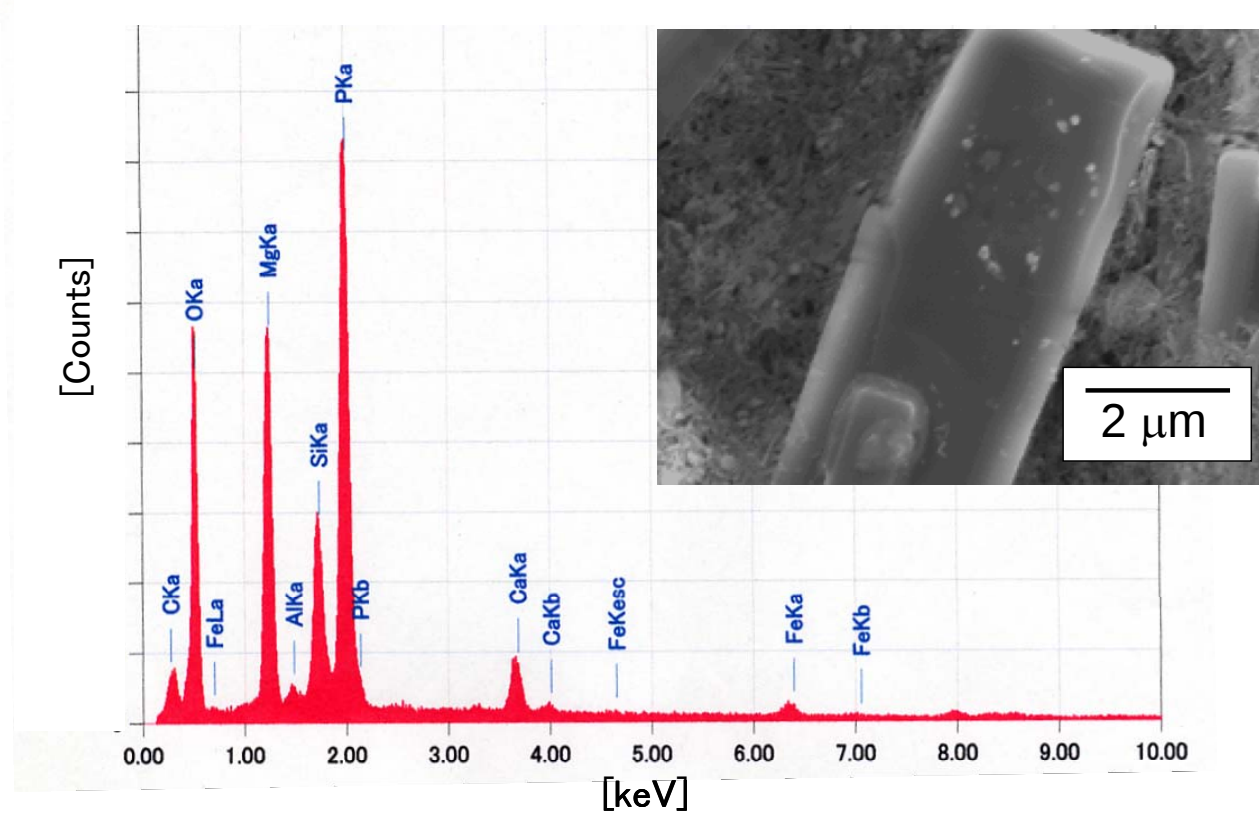
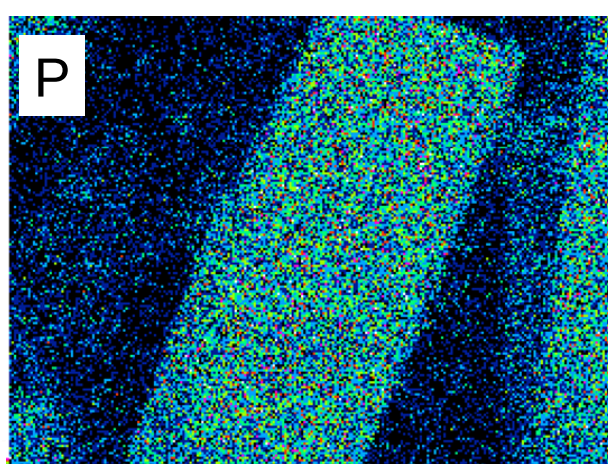
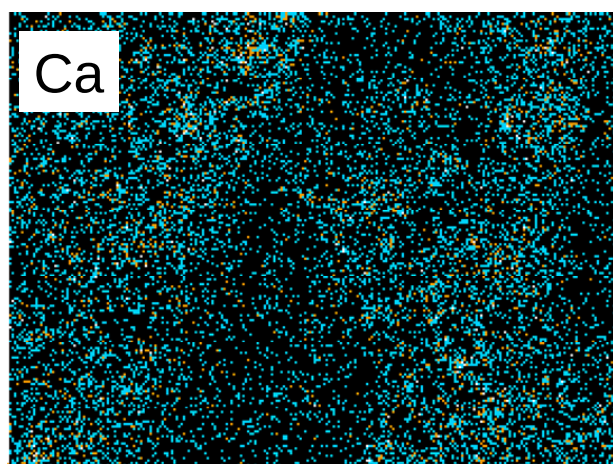
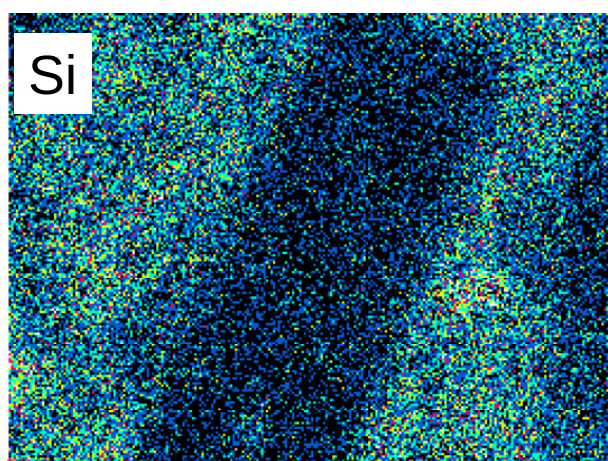
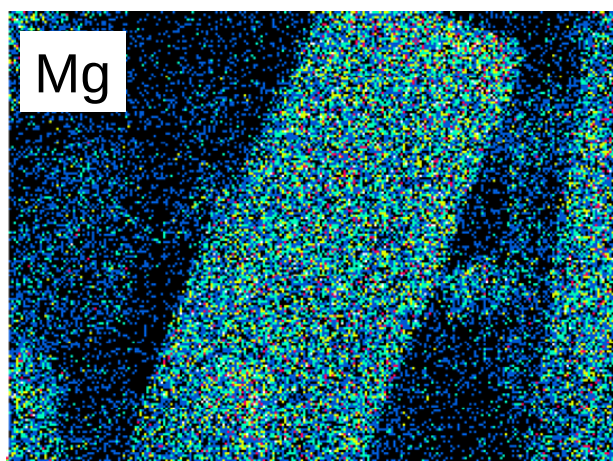


図 4-1-8 170℃, 8 時間で反応させた試料の元素マッピング I

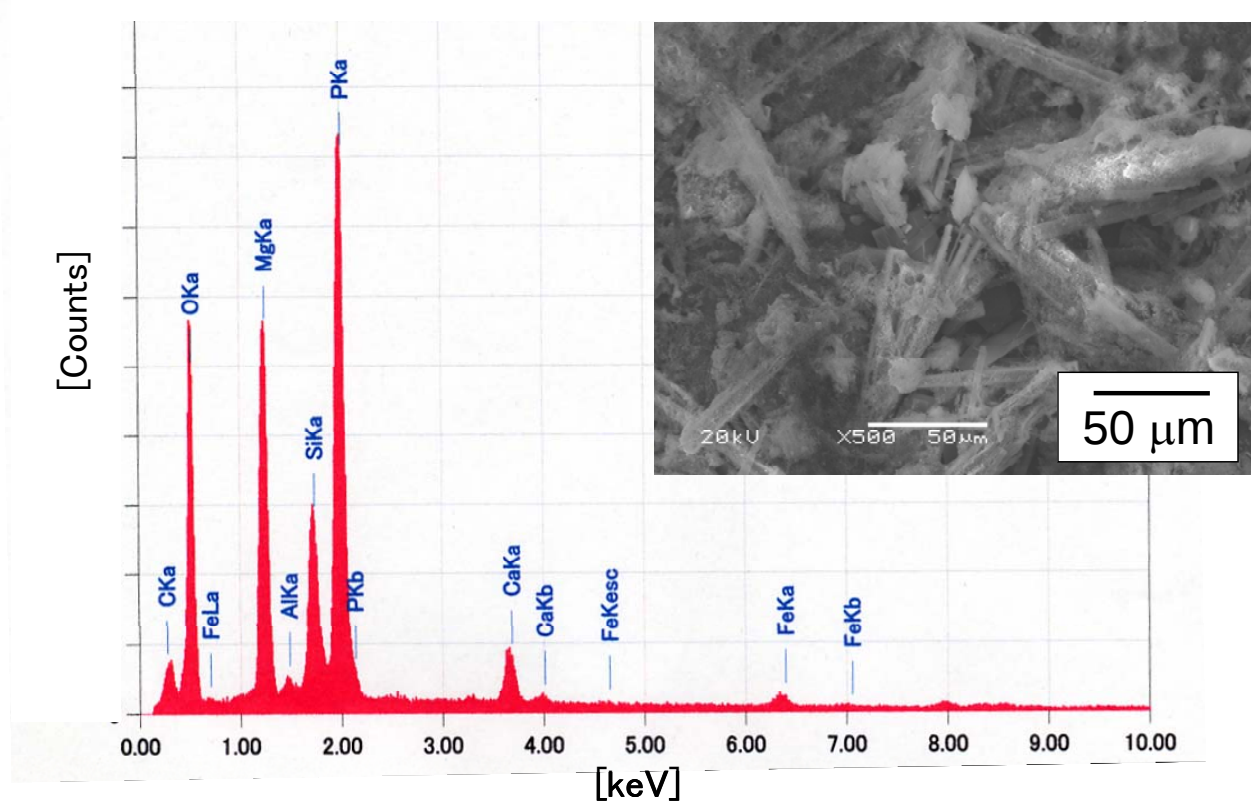
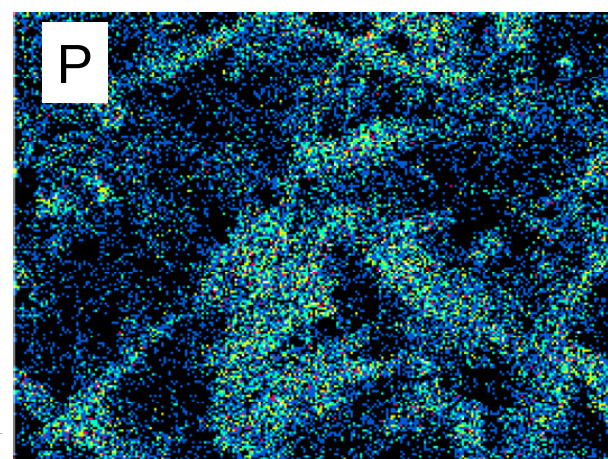
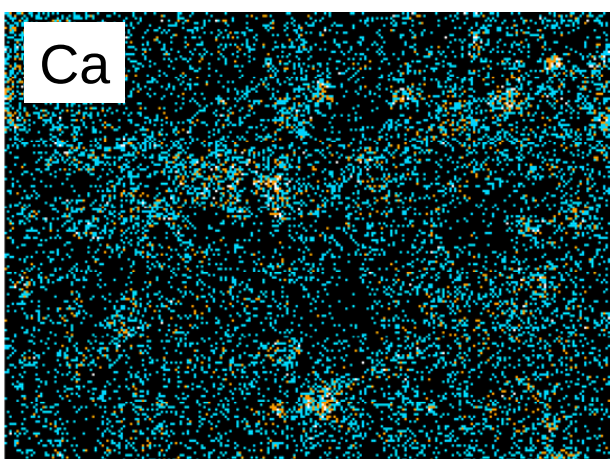
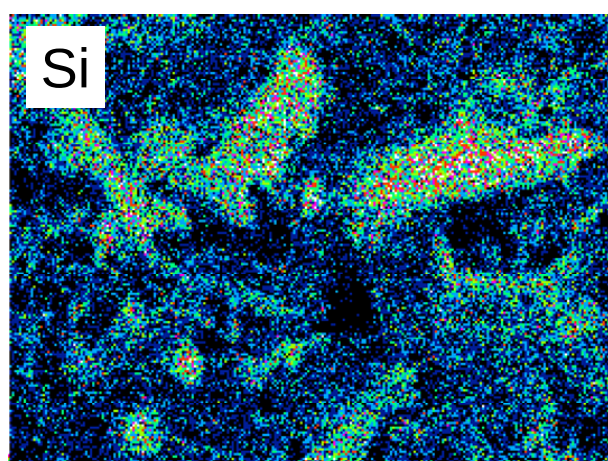
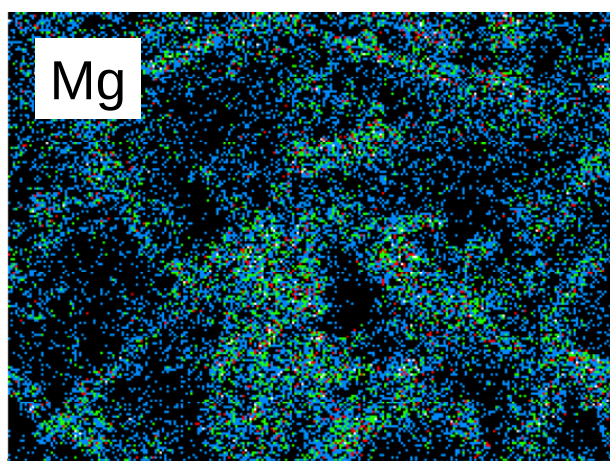


図 4-1-9 170℃, 8 時間で反応させた試料の元素マッピング II

4-2 反応温度変化の結果

反応温度を 170℃で固定して反応時間影響を調べた結果である。図 4-10 に示した 2 時間反応させた後ではセピオライトのピーク強度が低くなった。そして 4 時間で反応させたときにはセピオライトとディットマライト ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) のピークがみられた。そして 6 時間以上ではセピオライトはみられなくなり、ディットマライトが生成していることがわかった。

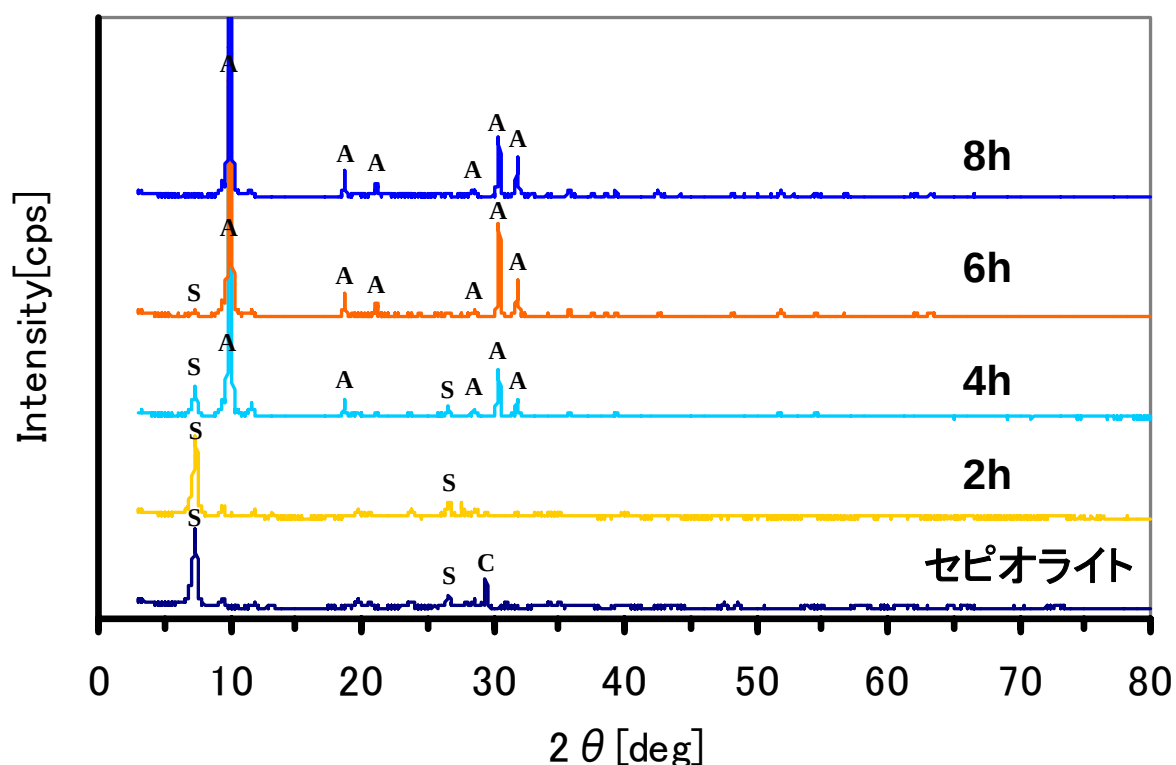


図 4-2-1 反応温度を 170℃として時間を変化させた試料の X 線回折結果

(S : Sepiolite C : Calcite D : Dolomite A : Dittmarite)

次に 2 時間で反応させたときの SEM 像 (図 4-2-2) を示した。図 4-2-2-a では図 4-1-4-a, b のようにセピオライトの繊維状に水酸アパタイトの微細な結晶が観察された。

図 4-2-2-c, d ではバラの花びら状の微細な結晶とそれに隣接して多角形の結晶が観察されたことからこの大きな塊はセピオライトに不純物鉱物としてのドロマイトが変化したものと考えられる。そしてドロマイト中のマグネシウムがディットマライトへ、カルシウムから水酸アパタイトが生成したものだとし唆される。4 時間以上反応させたものについては 170℃, 8 時間で反応させたとき (図 4-1-6) のように繊維状の物質があまりみられなくなり柱状・板状のディットマライトが観察された。しかしその形状にあまり違いは見られなかった。

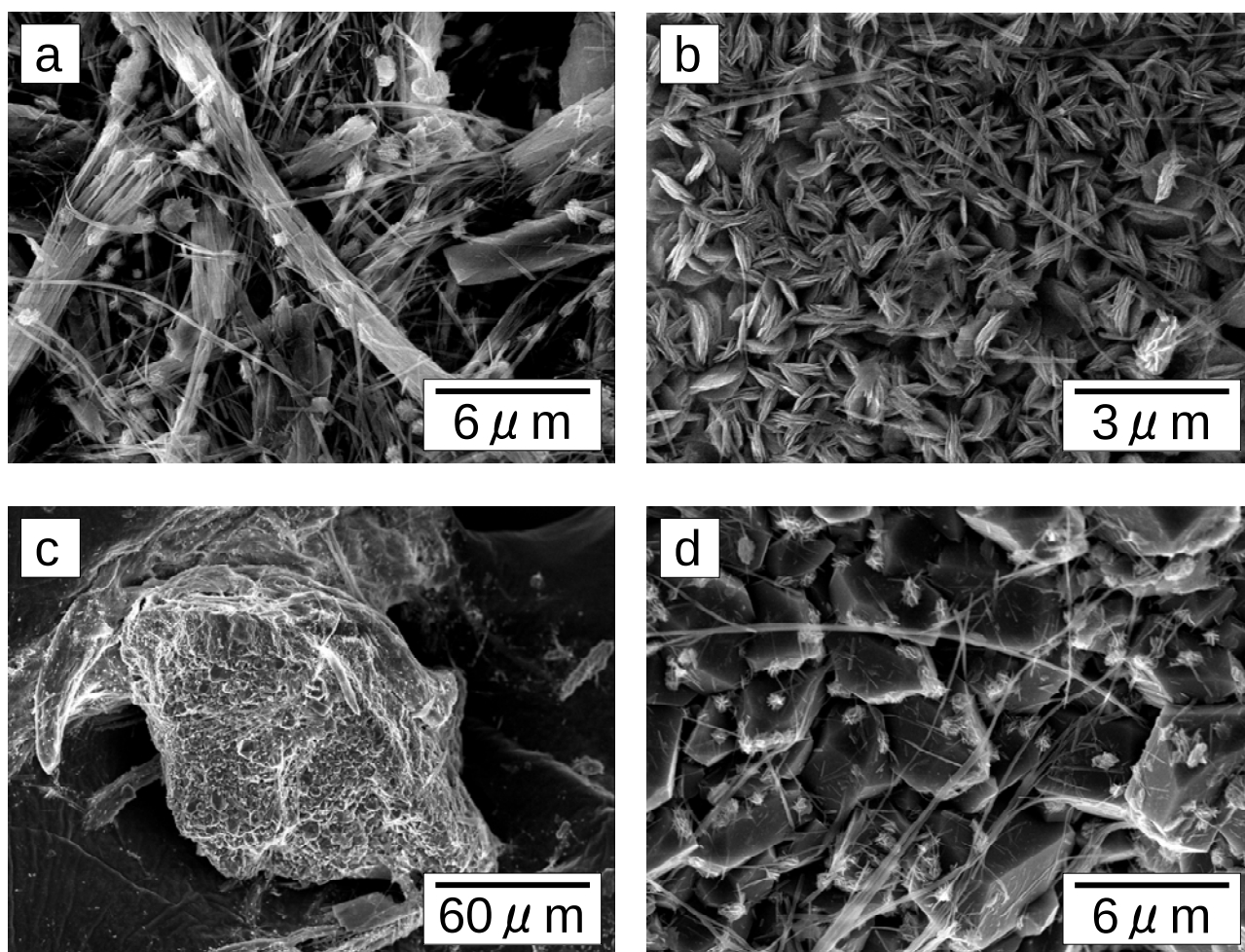


図 4-2-2 170℃, 2 時間で反応させた試料の SEM 像

5 結論

セピオライトとリン酸アンモニウムを水熱条件下で反応させた。生成物の同定をX線回折, SEM 観察, EDX による元素の定性分析と TEM による電子線回折とで行った。その結果, セピオライト, ドロマイトに含まれるマグネシウムはリン酸アンモニウムと反応してディットマライトへ変化した。150℃以上の高温, 高圧になると反応が進んで、形態が繊維状から柱状, 板状へと著しく変化した。セピオライトに一番多く含まれるケイ素は 150℃以上になるとセピオライトのマグネシウムがリン酸アンモニウムと反応してしまうため, アモルファスのシリカになったと推定される。またセピオライト, カルサイト, ドロマイトに含まれるカルシウムはリン酸と反応してアパタイトが生成することがわかった。

第三章 カルシウムを端成分とする 複酸化物とリン酸塩の反応

1 緒言

カルシウムを端成分とする複酸化物であるモリブデン酸カルシウムやタングステン酸カルシウムを原料として用い、各々の成分であるカルシウムとリン酸を反応させて水酸アパタイトの合成の可能性を調べた。その際にその他の成分であるモリブデンやタングステンは水酸アパタイトの生成にどのような影響を与えるかということも検討した。

また水酸アパタイトを合成するもう一つのアプローチとして、はじめにカルシウム化合物からカルシウム成分を分離してから合成することも試みた。

2 モリブデン酸カルシウムと

タングステン酸カルシウムについて ¹¹⁾

モリブデン酸カルシウムは天然にはパウエライト (CaMoO_4 ; powellite) として産出する。

製法としては①酸化カルシウムあるいは炭酸カルシウムと酸化モリブデン (VI) を強熱する。②モリブデン酸ナトリウム水溶液に塩化カルシウム水溶液を加える。などが挙げられる。構造は正方晶系で灰重石 (CaWO_4 ; scheelite) と同じ構造をとり、格子定数 a 5.23 Å, c 11.44 Åである。

性質は無色結晶、陰極線で発光する。溶解度は 12.7g/1L 水 (30°C) である。

次にタングステン酸カルシウムは天然には灰重石 (CaWO_4 ; scheelite) として産出する。

製法としては①炭酸水素カルシウムと酸化モリブデン (IV), または塩化ナトリウム, 塩化カルシウムとタングステン酸ナトリウムを混合し強熱する。②カルシウム水溶液にタングステン酸ナトリウム水溶液を加える。などが挙げられる。

構造は正方晶系, 格子定数 a 5.243 Å, c 11.376 Åである。

性質は X 線, 紫外線, 陰極線, α 線などで発光する。溶解度は 0.0064g/1L 水 (15°C), 0.0032g/1L 水 (50°C) である。

このようにモリブデン酸カルシウムとタングステン酸カルシウムは結晶構造, 製法, 性質など色々な点で似ていることがわかる。溶解度については文献によって様々な報告があるがここでは一例を記載した。¹²⁾

3 実験

3-1 モリブデン酸カルシウムと

リン酸塩の反応（実験Ⅰ）

出発原料物質には和光純薬工業株式会社のモリブデン酸カルシウム (CaMoO_4) を用いた。この粉末 0.5g を水熱容器に入れ、1M リン酸アンモニウム水溶液を 40ml に 1M のリン酸を 7.5ml 加えてほぼ pH9 に調整した溶液を 20ml 加えた。これを二つ用意し、50℃から 40℃おきに 210℃まで各温度で 8 時間反応させた。また、温度を 170℃で固定し 2, 4, 6, 8, 10 時間それぞれ反応させた。その後 500ml の蒸留水で洗浄をして、アスピレーターで吸引・ろ過した。得られたものを 130℃, 20 時間乾燥させた。これを試料として X 線回折を行い、SEM により形状を観察した。

3-2 タングステン酸カルシウムと

リン酸塩の反応（実験Ⅱ）

タングステン酸カルシウムを原料とする場合も 3-1 と同様の手順で実験をおこなった。

3-3 三酸化モリブデンの分離（実験Ⅲ）

出発原料物質には市販のモリブデン酸カルシウム (CaMoO_4) を用いた。この粉末 0.5g を水熱容器に入れ、3M アンモニア水 (pH~12.2) を 20ml または 1M 炭酸アンモニウム水溶液 (pH~9.08) を 20ml 加えた。これを二つ用意し 170℃で 8 時間反応させた。

4 結果と考察

4-1 実験 I の結果と考察

図 4-1-1 にモリブデン酸カルシウム (CaMoO_4) および 50~210°C で反応させた試料の X 線回折の結果を示した. 50°C では CaMoO_4 の回折強度が低くなり, 31~33° 付近でブロードなピークがみられたため水酸アパタイトが生成していることが考えられる. 90°C ではわずかに水酸アパタイトに帰属されるピークが確認できた. さらに 130°C, 170°C, 210°C では CaMoO_4 のピークがみられなくなり, 水酸アパタイトが生成していた. またこれらの温度ではモリブデン化合物のピークは現れなかった.

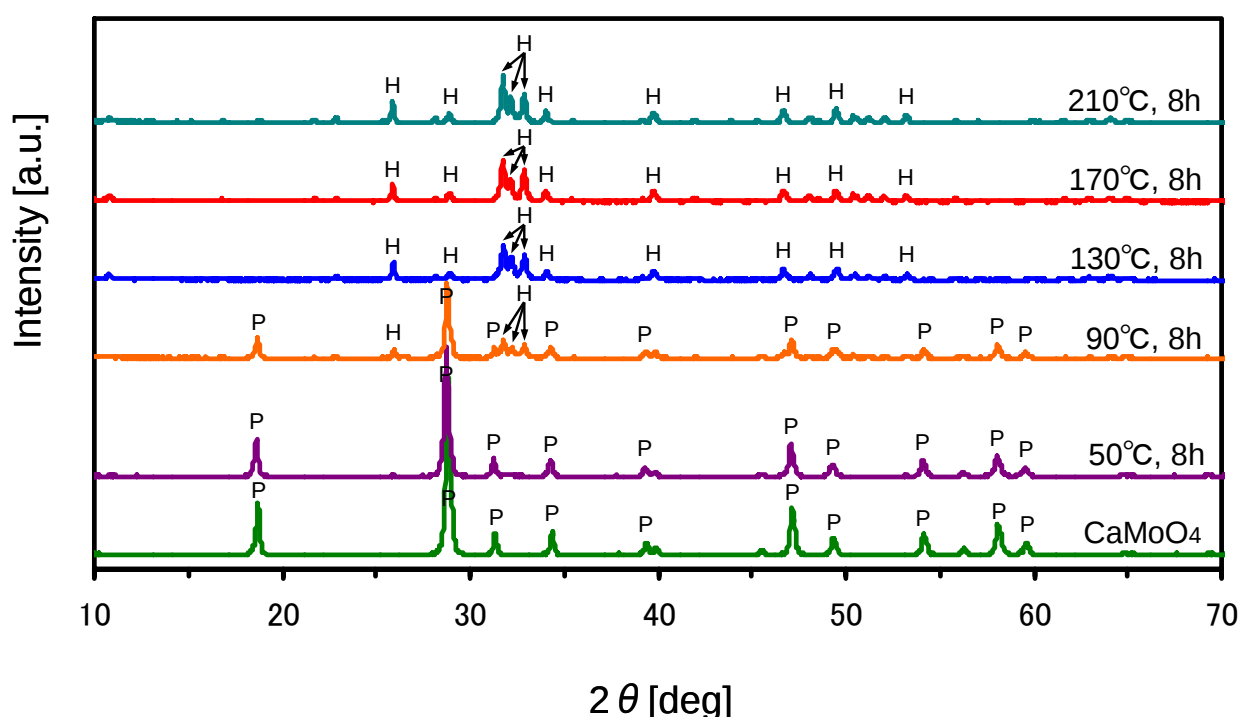


図 4-1-1 モリブデン酸カルシウム (CaMoO_4) および各温度で反応させた試料の X 線回折パターン (P : CaMoO_4 H : HAp)

SEM 写真による試料の表面観察の結果を図 4-1-2 に示した. 図 4-1-2-a, b に示したように原料の CaMoO_4 は平均粒径 100nm の微粒子が凝集した球形であった. 50°C では CaMoO_4 表面上で部分的に水酸アパタイトと思われる薄片の結晶が観察された. 90°C では球状の表面に薄片の HAp が生成していた. 210°C では細長い板状に HAp が成長していた.

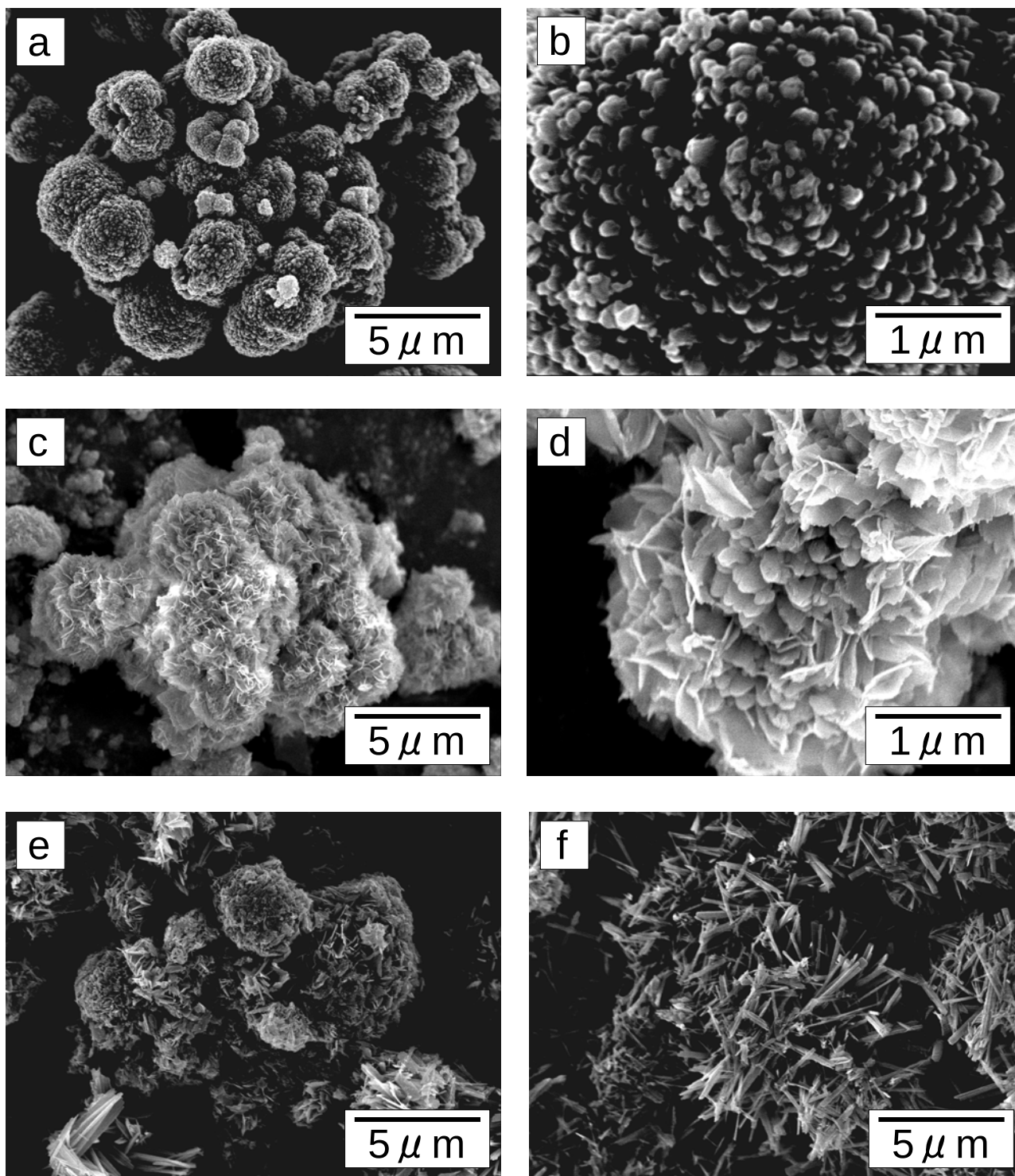


図 4-1-2 CaMoO_4 および各温度で反応させた試料の SEM 像

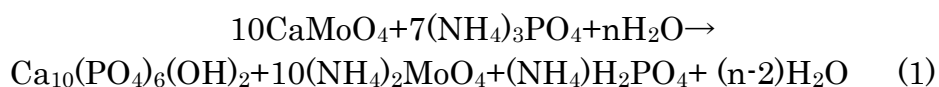
(a),(b) CaMoO_4 (c),(d)50°C,8h (e)90°C,8h (f)210°C,8h

表 4-1 には出発物質のから生成物へ変化したときの収率を示した。90℃では重量が 40.5%減少した。さらに 130℃, 170℃, 210℃での値はほぼ一定であり，出発物質から重量が平均して 50%減少していた。

表 4-1-1 各反応温度における生成物の収率

温度[℃]	CaMoO ₄ の重量 [g]	生成物の重量 [g]	収率[wt%]
50	1.000	0.812	81.2
90	1.000	0.605	60.5
130	1.000	0.506	50.6
170	1.000	0.480	48.0
210	1.000	0.516	51.6

この重量減少は反応式(1)に示すようにモリブデン酸アンモニウムが水溶液中に溶解していることが考えられる。そして 130℃以上の温度では CaMoO₄ はリン酸アンモニウム水溶液と完全に反応していると考えられる。



130℃のときを例にとると，はじめ 1.000g の CaMoO₄（分子量 200.02g/mol）は $4.999 \times 10^{-3} \text{mol}$ であり，得られた 0.506 g の生成物が X 線回折と SEM 観察も考慮にいれて，全て水酸アパタイト（分子量 1004.608g/mol）へ変化していると想定すると， $5.036 \times 10^{-4} \text{mol}$ となる。式(1)と比べると，モル数が 10 分の 1 となっており，化学量論的にほぼ一致した。このことから 130℃以上では原料中のカルシウムが全て水酸アパタイトへ変化し，またモリブデンが溶液に溶けていることが示唆された。

次に反応温度を 170℃で一定にして時間を変化させたときの X 線回折結果（図 4-1-3）を示す。2 時間での反応において，原料である CaMoO₄ のピークがあまりみられなくなり，水酸アパタイトのピークが発現するようになった。また，反応時間が長いほど若干ながら水酸アパタイトのピークが高くなった。これは水酸アパタイトが成長したことや，結晶性が良くなったことが考えられる。

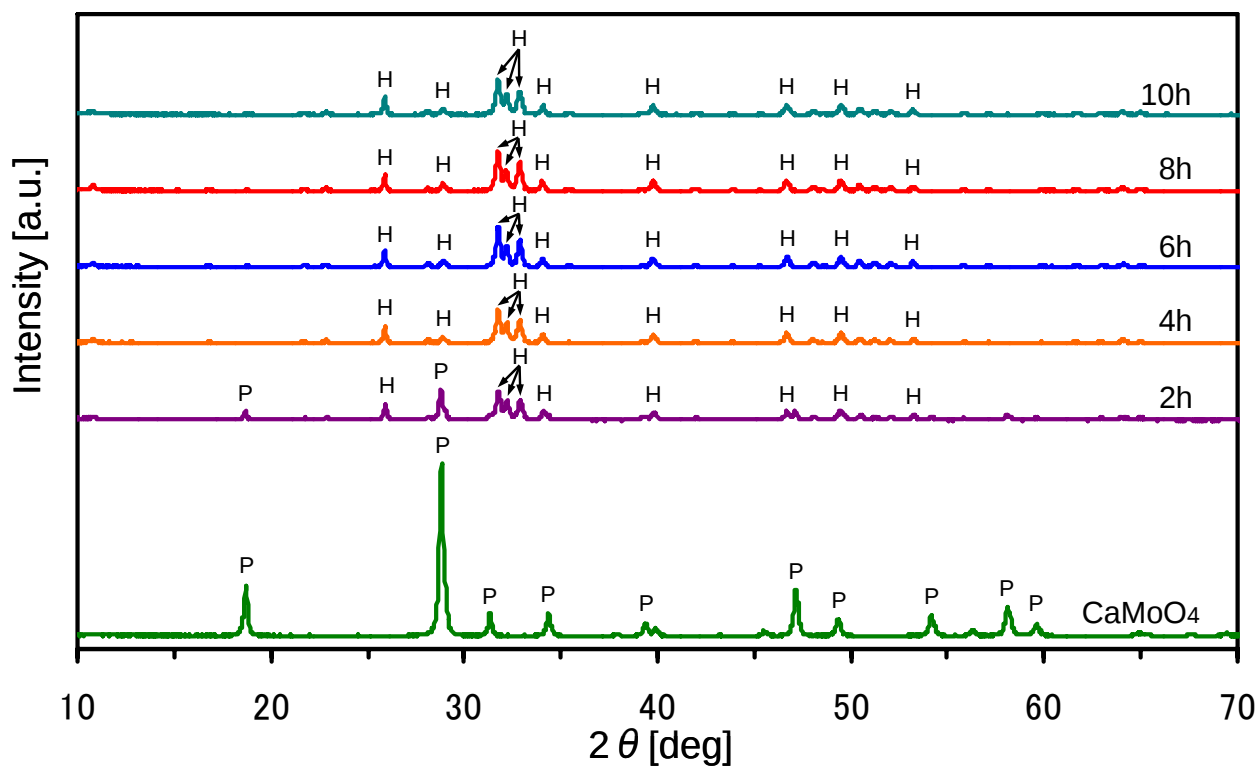


図 4-1-3 反応温度を 170°C として時間を変化させた試料の X 線回折パターン
(P : CaMoO_4 H : HAp)

図 4-1-4-a に示すように 2 時間反応させたときは CaMoO_4 の表面に薄片状や細長い板状の結晶が生成していた. 10 時間で合成したものは 2 時間に比べ局所的に水酸アパタイトの結晶が成長していた.

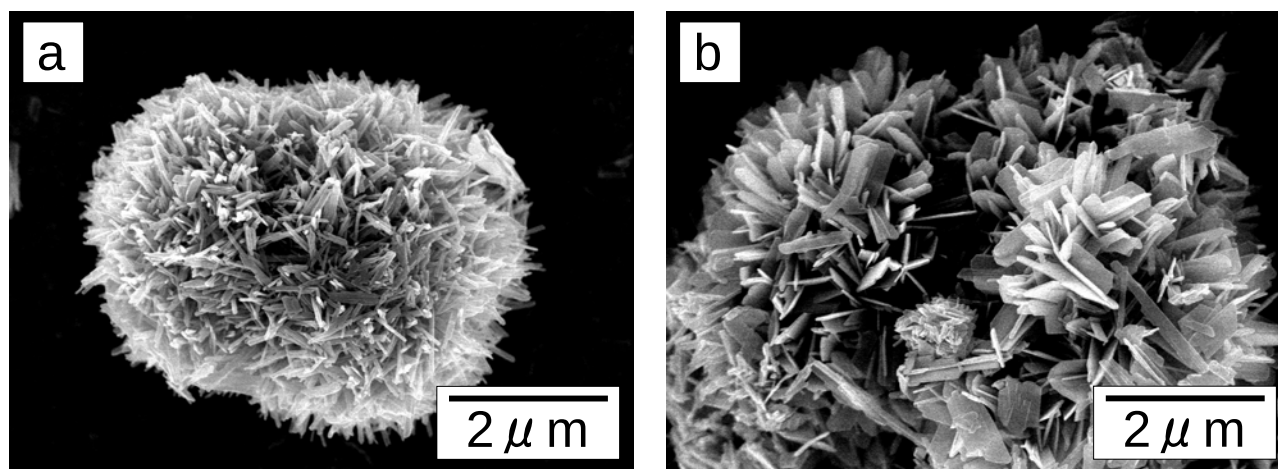


図 4-1-4 反応温度を 170℃として時間を変化させたときの SEM 像

(a)170℃, 2 h (b)170℃, 10h

表 4-1-2 時間を変化した（反応時温度 170℃一定）ときの生成物の収率

時間 [h]	CaMoO ₄ の重量[g]	生成物の重量[g]	収率[wt%]
2	1.000	0.532	53.2
4	1.000	0.505	50.5
6	1.000	0.494	49.4
8	1.000	0.486	48.6
10	1.000	0.498	49.8

収率（表 4-1-2）をみると 2 時間より 4 時間で反応させたほうでは収率が低くなり、4 時間から 10 時間反応させたときまで平均して収率は 49.5%であった。これはさきほどの温度変化での収率（表 4-1-1）と同様にほぼ 50%の重量減少があったことから、4 時間以上で完全に反応していると考えられる。

4-2 実験Ⅱの結果と考察

CaWO_4 とリン酸アンモニウムを反応させたX線回折結果を示す。(図4-2-1)

原料の CaWO_4 は先ほどのX線回折結果(図4-1-1, 3)における CaMoO_4 とピークが出現するところ(2θ [deg])とそれぞれに対するピークの相対強度が非常に良く似ていることがわかる。これは第三章の2で説明したように構成している元素がMoとWで違うものの同じ灰重石型の構造をとっているためである。90℃で合成したものは原料の CaWO_4 とほぼ同じ波形が得られた。130℃以上でもほぼ原料の回折と変わらないが31°~33°の間にわずかに水酸アパタイトに帰属されるピークが現れた。

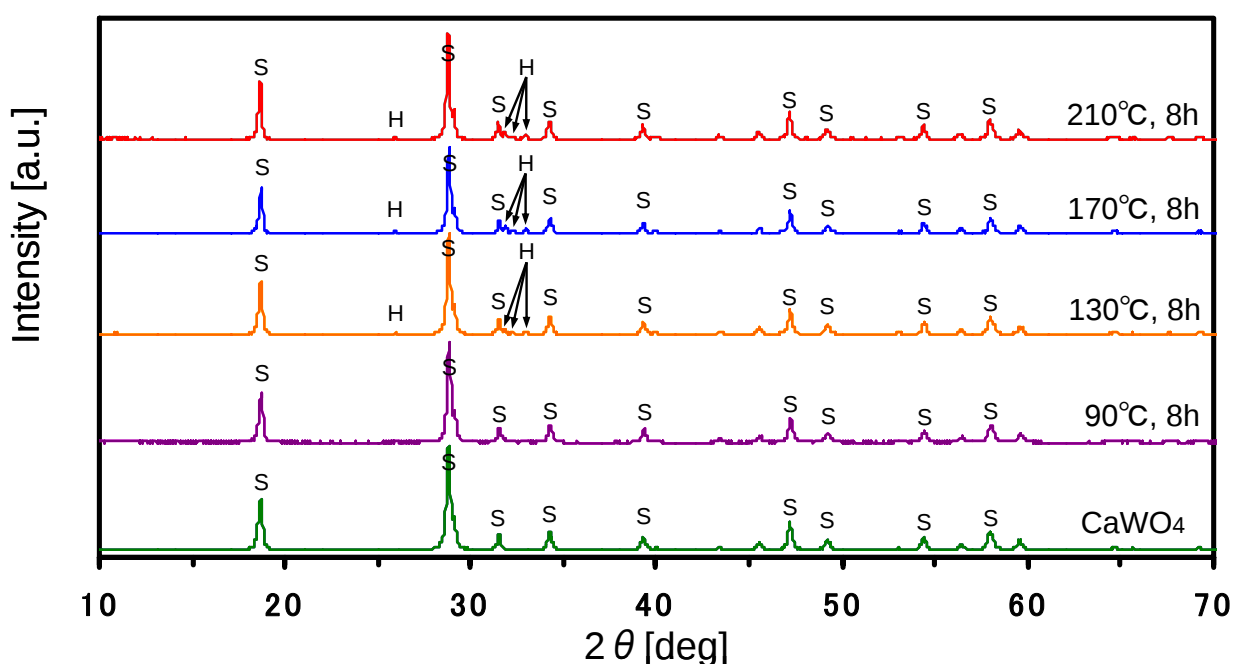


図 4-2-1 タングステン酸カルシウム (CaWO_4) および各温度で反応させた試料のX線回折パターン (S : CaWO_4 H : HAp)

SEMによって表面を観察すると原料の CaWO_4 は CaMoO_4 と形態も非常に似ており、直径約100nmの微粒子が凝集した球形であった。90℃で合成したものは原料の凝集した粒子のほかに棒状の結晶が束になって生成している様子が観察された。また210℃合成したものでは90℃で合成したものより棒状の結晶は全体的に太くなった。この結晶はさきほどのX線回折から水酸アパタイトであると考えられる。またこの柱状結晶の先端を見ると六角形をしている。水酸アパタイトは六角柱に成長する特徴をもっていることから水酸アパタイトが生成していると考えられる。凝集した微粒子の直径が200nmほどになり反応前より大きくなった。これはしだいに結晶が成長して柱状の水酸アパタイトが形成される初期の段階であることを伺わせる。また原料すべてがまんべんなく同等に反応していらず、結晶が成長しているところとそうでないところとが差があることがわかった。

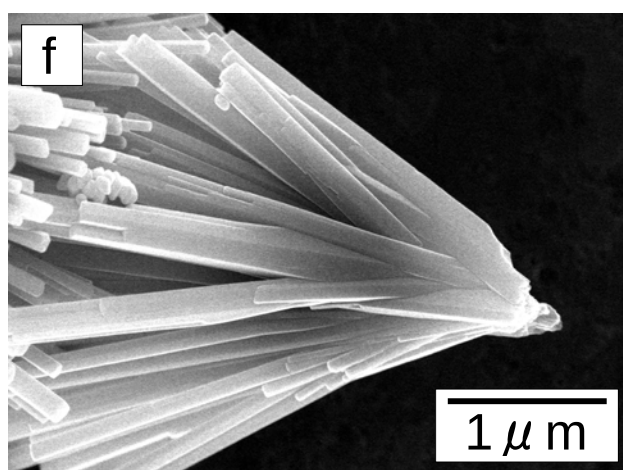
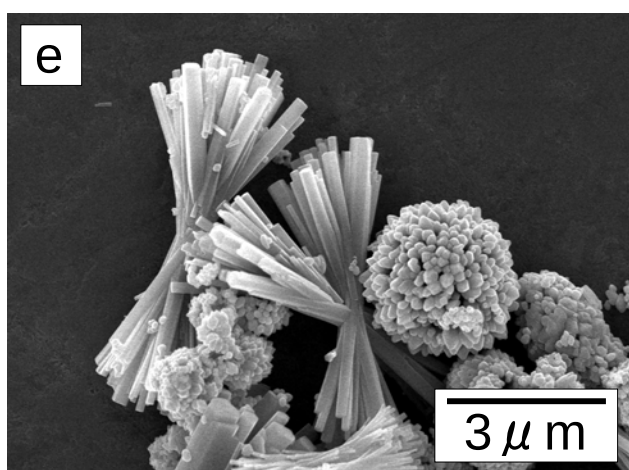
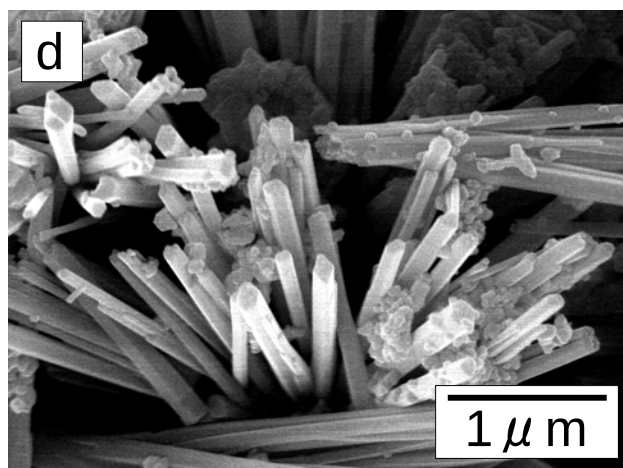
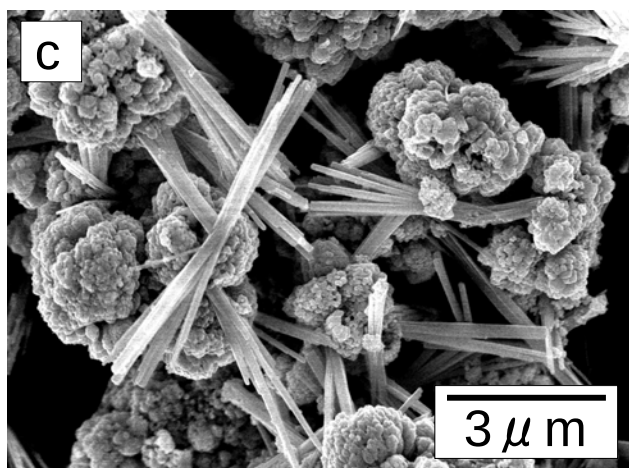
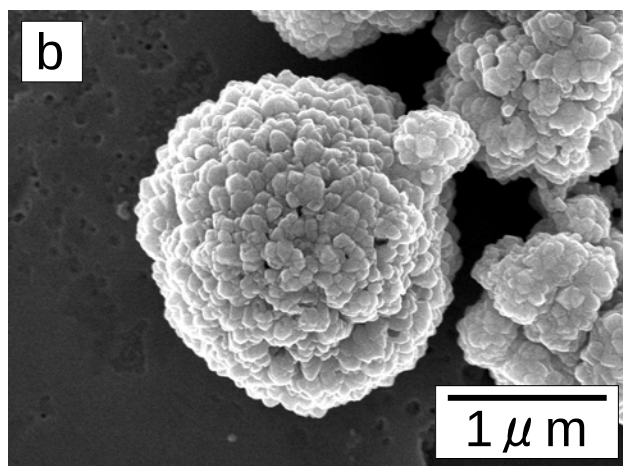
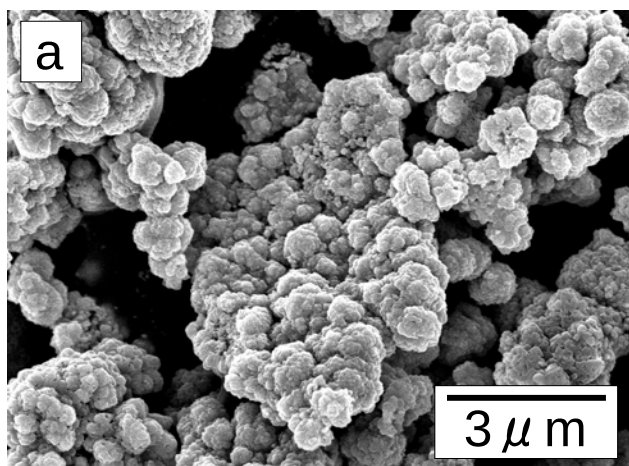


図 4-2-2 CaWO_4 および各温度で反応させた試料の SEM 像

(a),(b) CaWO_4 (c),(d)90°C,8h (e),(f)210°C,8h

各反応温度における生成物の重量を表 4-2-1 に示す。
 温度が高くなるにつれて収率が低くなっていることがわかる。これはモリブデン酸カルシウム（第三章 4-1）の結果と同じように、タングステン酸カルシウム中に含まれているタングステンがリン酸アンモニウム溶液へ溶解したための重量減少と考えられる。しかしながら、このタングステン酸カルシウムの場合では先の X 線回折や SEM 観察の結果から、全ての CaWO_4 が反応しているのではなく、一部のカルシウムが水酸アパタイトへ変化し、同時に一部のタングステンが溶液へ溶ける。この違いは第三章の 2 においての溶解度の差が原因ではないかと思われる。

表 4-2-1 各反応温度における生成物の収率

温度[°C]	CaWO_4 の 重量 [g]	生成物の 重量 [g]	収率 [wt%]
50	1.000	0.867	86.7
90	1.000	0.735	73.5
130	1.000	0.687	68.7
170	1.000	0.601	60.1
210	1.000	0.580	58.0

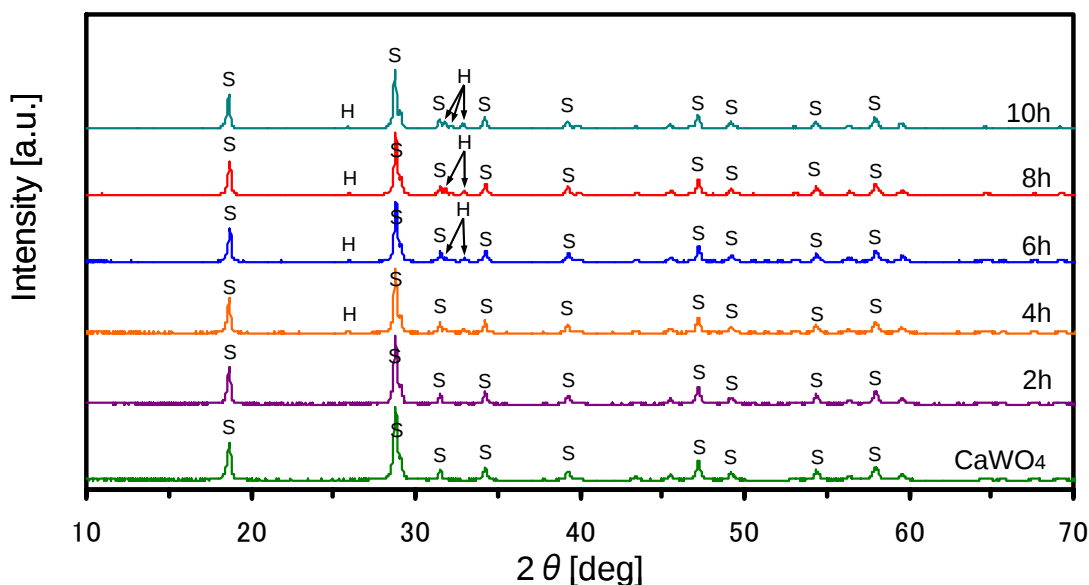


図 4-2-3 反応温度を 170℃として時間を変化させた試料の X 線回折パターン
(S: CaWO₄ H : HAp)

170℃で一定とし時間を変化させた X 線回折結果を示す。(図 4-2-3)

どの時間においても原料の回折パターンとあまりかわらないが 6 時間で合成したあたりから水酸アパタイトのピークがみられた。SEM 観察では原料の CaWO₄ と細長い水酸アパタイトの結晶が観察された。先ほどの温度変化と同じように長い間反応させたほうが細長い水酸アパタイトの結晶が太くなり、その結晶の生成量が多くなったり、CaWO₄ の微粒子が大きくなるといった変化がみられた。水酸アパタイトの結晶がいたるところに観察されたのに X 線回折の強度が低いことに関しては、生成した水酸アパタイトの結晶性がわるいためか、観察した量より原料の CaWO₄ の量を比べると実際は少ないことや、リン酸アンモニウム溶液と未反応の CaWO₄ があるためだと考えられる。

170℃で一定とし時間を変化させたときの生成物の重量を表 4-2-2 に示す。反応時間が長くなるにつれて収率が低くなっていることがわかる。

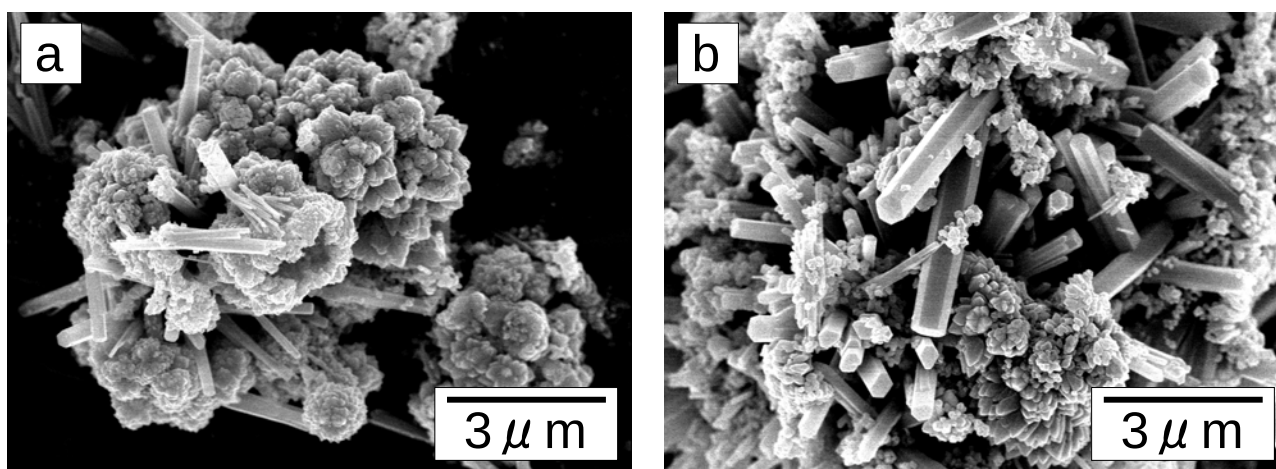


図 4-2-4 反応温度を 170℃として時間を変化させたときの SEM 像

(a)170℃, 2 h (b)170℃, 10h

表 4-2-2 時間を変化した（反応時温度 170℃一定）ときの生成物の収率

時間 [h]	CaWO ₄ の 重量 [g]	生成物の 重量 [g]	収率 [wt%]
2	1.000	0.730	73.0
4	1.000	0.604	60.4
6	1.000	0.603	60.3
8	1.000	0.601	60.1
10	1.000	0.518	51.8

4-3 実験Ⅲの結果と考察

今までの実験結果からモリブデン酸カルシウムとタングステン酸カルシウムはそれぞれ Mo, W がリン酸アンモニウム溶液へと溶けることがわかった。溶液が 100℃以上の高温であることや, pH が 9 とアルカリ性であることから溶解度が高くなるのではないかと考え, CaMoO_4 とリン酸アンモニウムの代わりに水熱合成する際の溶媒をアンモニア水や炭酸アンモニウムにして反応させた。 CaWO_4 も同様の実験をしたが, ここではモリブデン酸カルシウムのほうがタングステン酸カルシウムより反応性に富むという結果が得られたので CaMoO_4 についてのみの結果を報告する。

はじめに図 4-3-1 の X 線回折をみると炭酸アンモニウム溶液では原料のモリブデン酸カルシウムのピークと炭酸カルシウム (CaCO_3) のピークが見られた。アンモニア水ではほぼ原料のピークであった。また, 炭酸アンモニウムで反応させた場合では得られた生成物の収量が 0.635g とアンモニア水のと看 (0.838g) と比べ重量がより減少していた。このことから, ろ過したときのろ液にモリブデン酸が溶けていると考えられる。そこでこのろ液を 130℃, 20 時間乾燥させて 0.345g の乾燥物質を得た。このモリブデン化合物にはアンモニアが含まれていると思われるので, この乾燥物質を 5 分間乳鉢ですりつぶしたあとアンモニアをとばすため, さらに 500℃, 4 時間で加熱すると薄青緑色をした粉末が 0.278g 得られた。この粉末は X 線回折によって三酸化モリブデン (MoO_3) であると同定した。(図 4-3-2)

次に炭酸アンモニウムで反応させた場合において, ろ紙の上に残った物質を SEM によって観察したものを図 4-3-3 に示した。カルサイトと思われる $10\mu\text{m}$ 以上ある大きな多面体結晶が観察された。また微細な CaMoO_4 粒子が凝集した球形粒子に大小様々な空洞があったものが多数観察され, モリブデンが水溶液中に溶けていることを伺わせた。この合成された生成物とリン酸アンモニウムを同様にして 90℃, 8 時間反応させるとカルサイトと思われる結晶表面にりん片状の物質が得られた。(図 4-3-4) この結果から炭酸アンモニウム水溶液を使うことで CaMoO_4 からモリブデンを溶かして三酸化モリブデンが得られた。また炭酸とカルシウムが反応して炭酸カルシウムへ変化することでカルシウム (炭酸カルシウムとモリブデン酸カルシウムが混じった状態) とモリブデン (三酸化モリブデン) を一部分離させることができた。

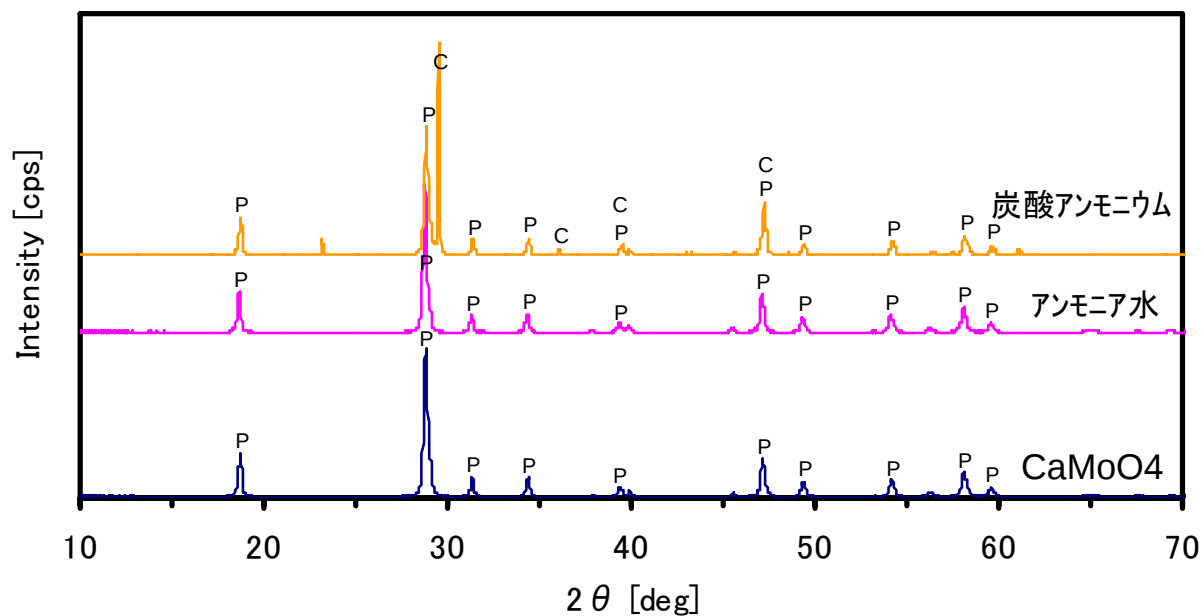


図 4-3-1 反応温度を 170°C として溶液を変化させた試料の X 線回折パターン
(P: CaMoO_4 C: カルサイト (CaCO_3))

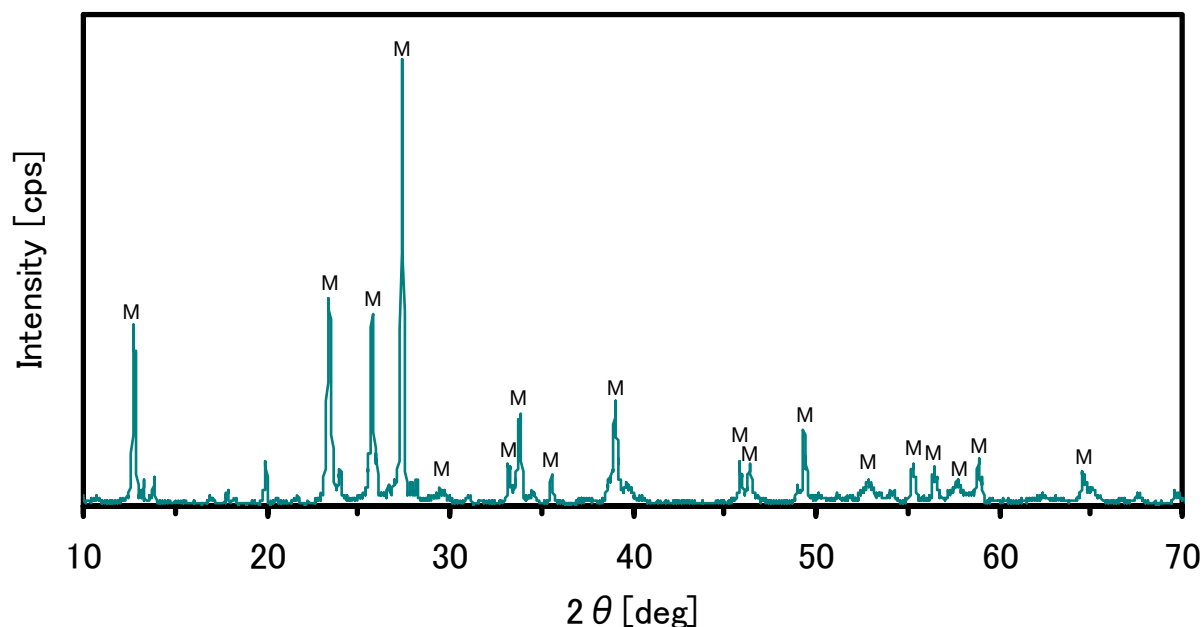


図 4-3-2 炭酸アンモニウムで合成した際のろ液を乾燥後 500°C , 4 時間か焼
した試料の X 線回折パターン (M: 三酸化モリブデン (MoO_3))

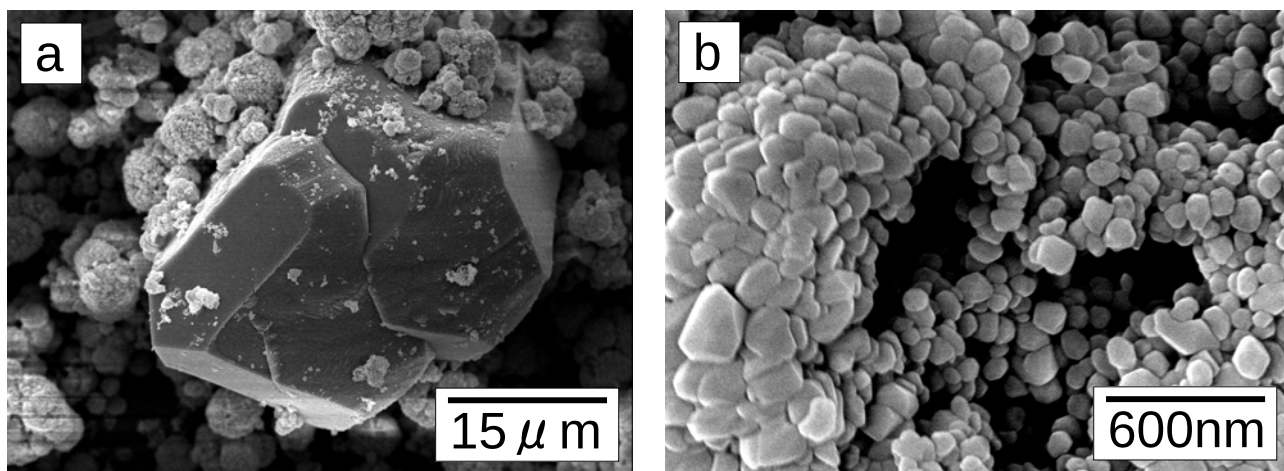


図 4-3-3 炭酸アンモニウムで合成した試料の SEM 像 (170℃)

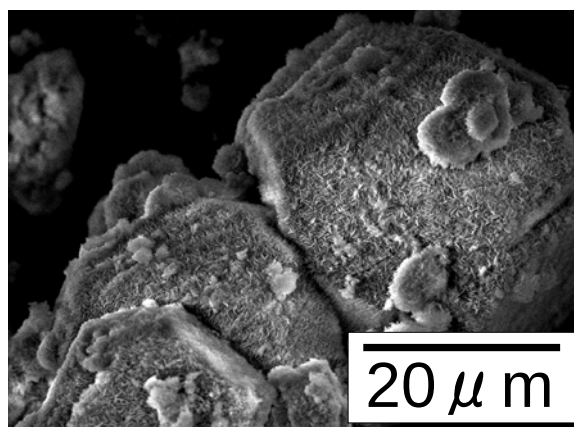


図 4-3-4 炭酸アンモニウムで合成した試料にリン酸アンモニウムを
90℃, 8 時間反応させたときの SEM 像

5 結論

本実験で CaMoO_4 とリン酸アンモニウム溶液を水熱反応させたところ、 170°C 以上では単相の水酸アパタイトが得られた。また 170°C で時間を変化させたところ、4 時間以上で単相の水酸アパタイトが得られることがわかった。

CaMoO_4 とリン酸アンモニウム水溶液を水熱反応させると、まず表面ではカルシウムとリン酸が反応して水酸アパタイトが生成する。また一方でモリブデン酸がリン酸アンモニウム溶液へと溶解していく。そして生成した水酸アパタイト間の微細な空隙においてさらに水溶液と反応していき、反応時間とともに水酸アパタイトが成長していくと考えられる。このことから CaMoO_4 中に含まれる Mo は溶液中に溶けていくことで新たな界面をつくり、水酸アパタイトの生成を促進するような働きをしていると考えられる。

CaWO_4 とリン酸アンモニウム溶液を水熱反応させた場合は SEM 観察と X 線回折の結果から 90°C のような低い温度からアパタイトの生成が示唆された。また 170°C で反応時間を変化させた実験においても 170°C 、2 時間で生成することがわかった。

CaMoO_4 と CaWO_4 の粒子を比較すると前者は原料とリン酸アンモニウム水溶液を反応させた初期の段階から CaMoO_4 粒子と比較的まんべんなく反応していくのに対して CaWO_4 を原料とした場合は局所的に反応している様子が観察された。これは水熱条件での溶解度の差や原子間の結合力が影響しているのではないかと考えられる。

また、原料のモリブデン酸カルシウムを分離する実験においては炭酸アンモニウム溶液を用いることで、一部を炭酸カルシウムと三酸化モリブデンとに分離できた。1 回の操作で原料の 27.8w% で MoO_3 が得られたのでさらに回数を増やすことで炭酸カルシウムと三酸化モリブデンへ分離・精製できるのではないかとと思われる。またリン酸アンモニウム溶液で反応させた場合でも溶液中の Mo, W を OH 型の陰イオン交換樹脂などで PO_4^{3-} をとり除き分離することも考えられ、今後の課題としたい。

付録

ここでは本研究の補足をする.

結晶構造

I 水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)

はじめに描画ソフト (ATOMS ver4. 0) によって描いた水酸アパタイトの結晶構造をいくつか示す. (図 I) 結晶系は六方晶で, 格子定数は a 9.428 Å, c 6.877 Å である. 歯や骨の水酸アパタイトは六方晶で, 加熱すると秩序型に変化して単斜晶系になるといわれている.¹⁾

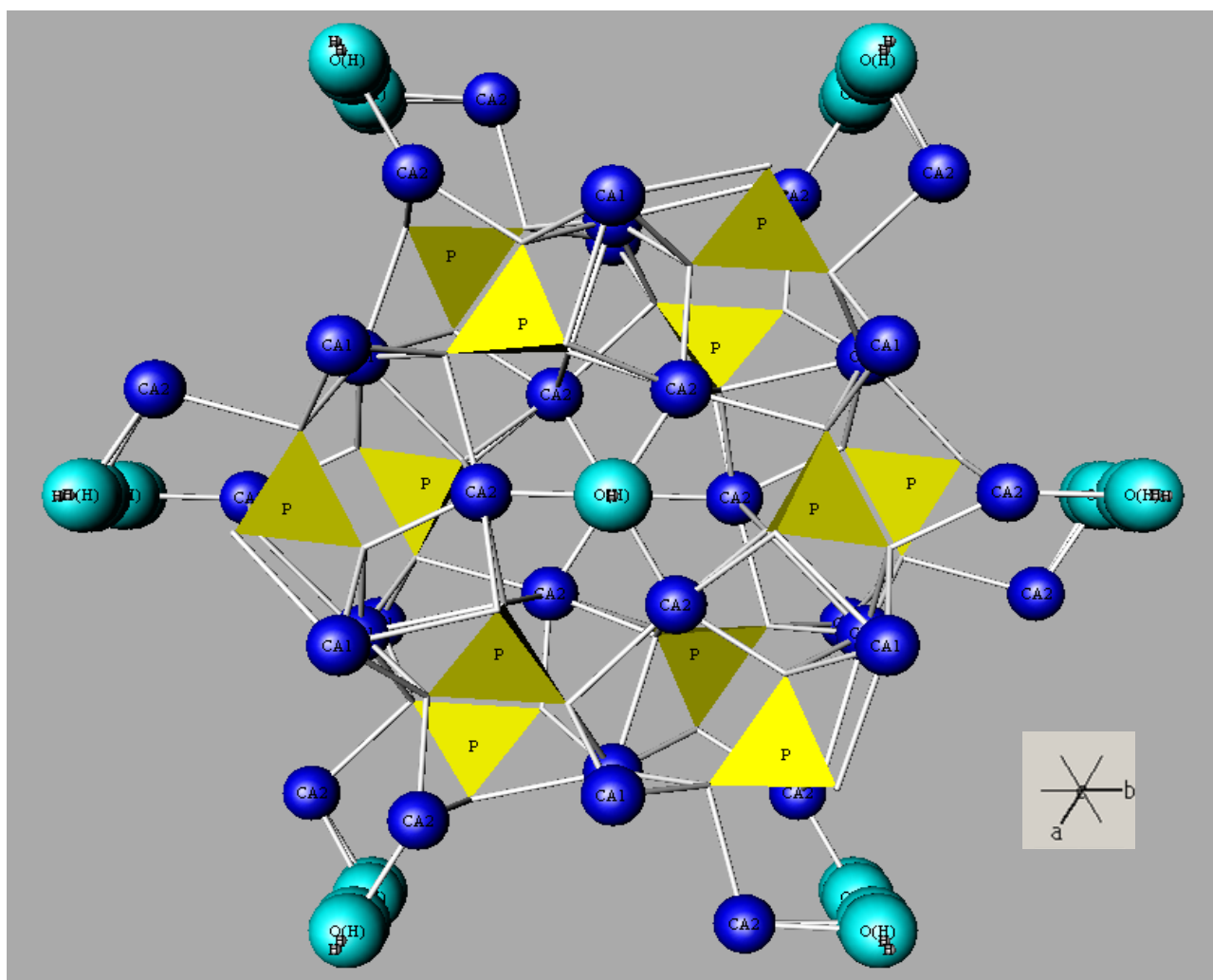


図 I -a 水酸アパタイトの結晶構造①

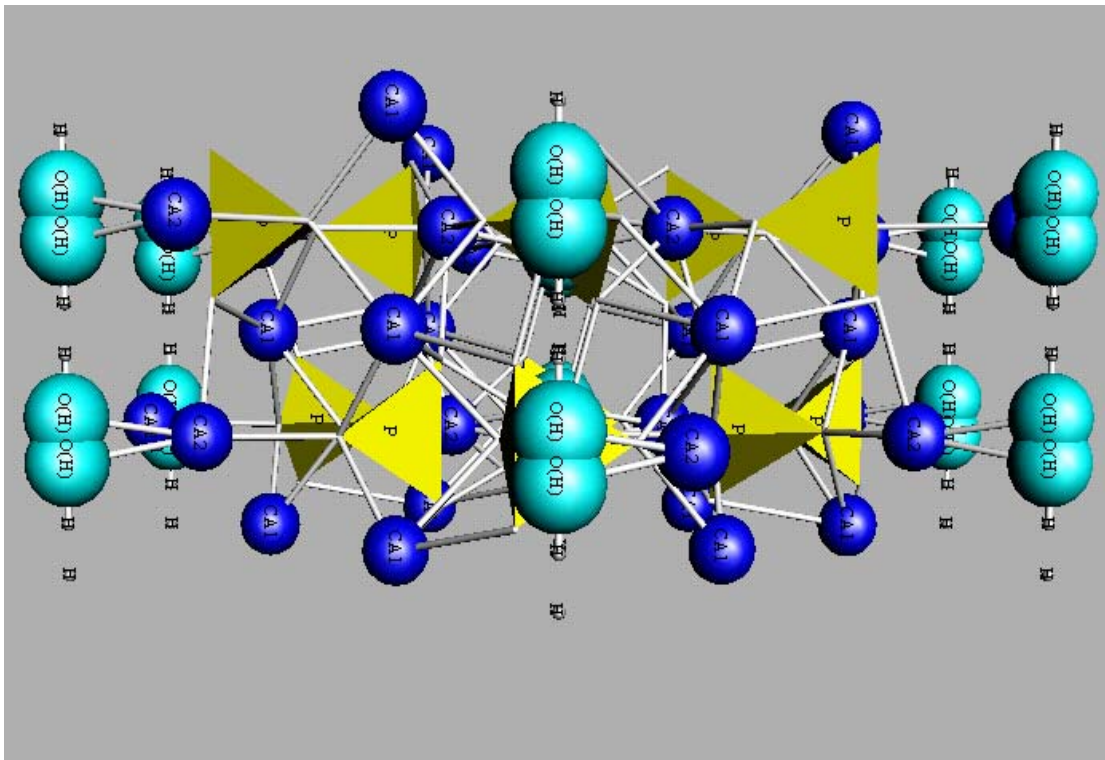


図 I -b 水酸アパタイトの結晶構造②

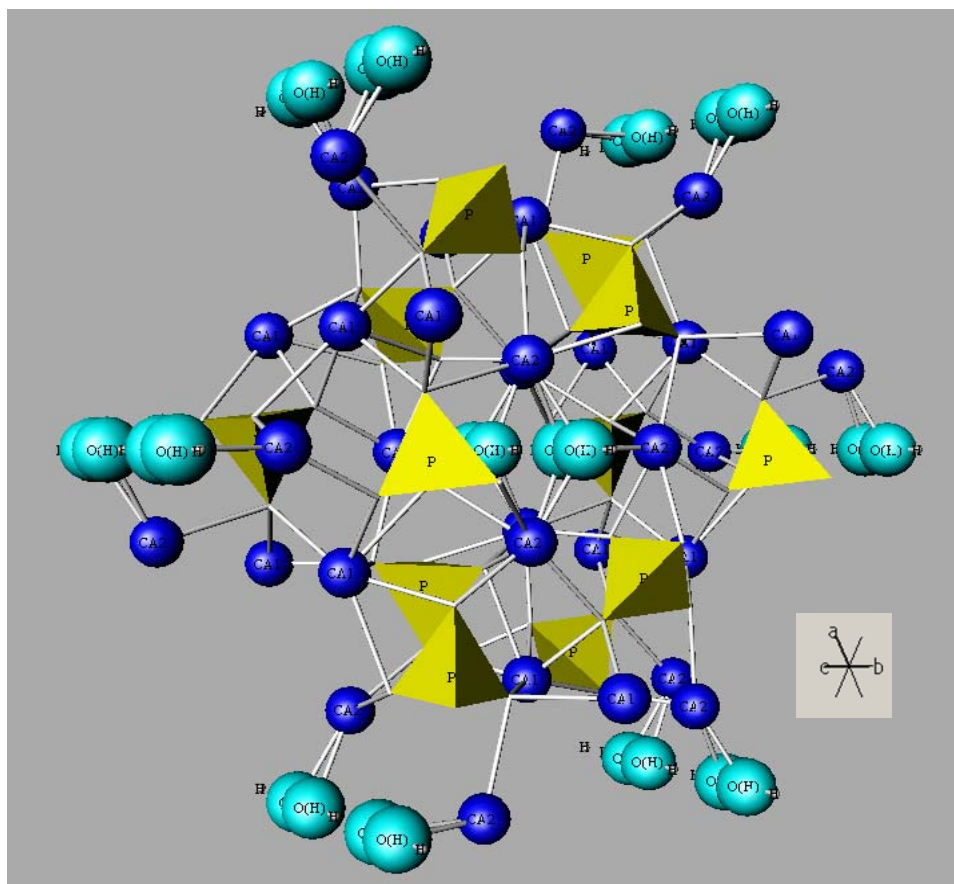
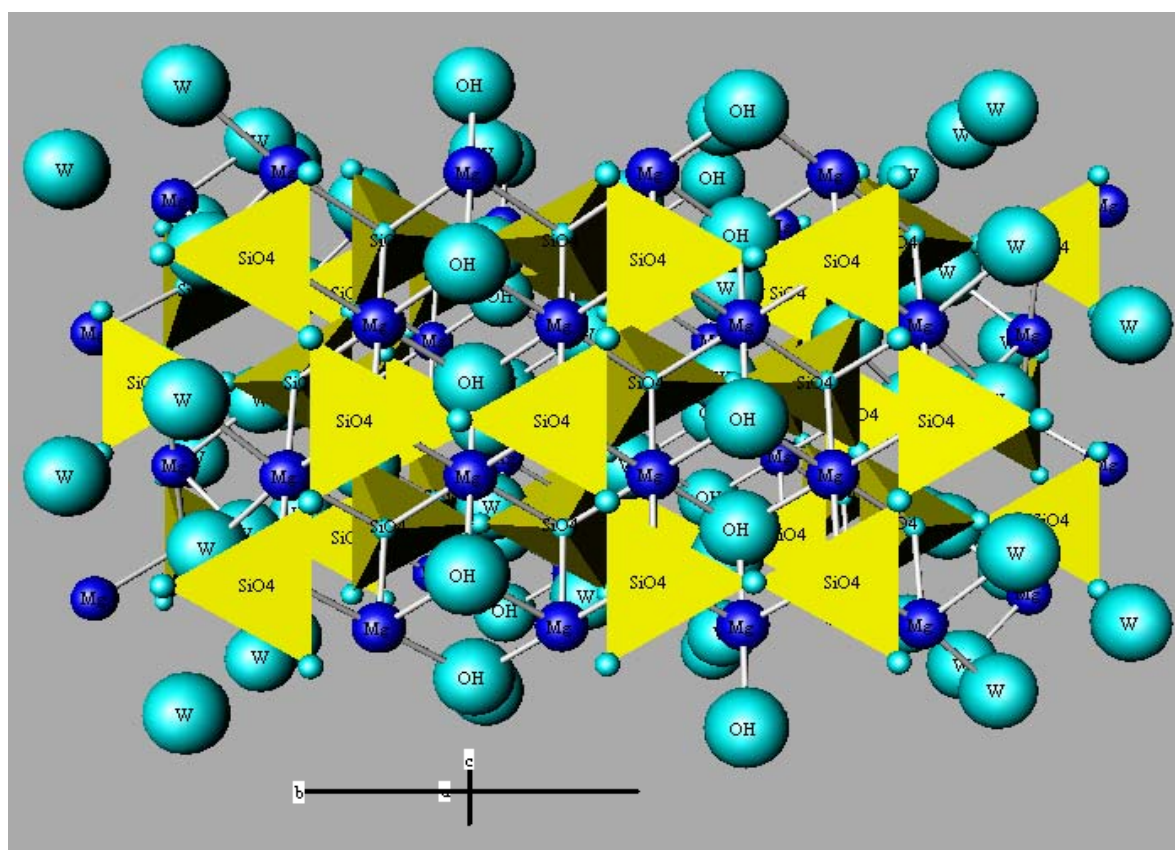


図 I -c 水酸アパタイトの結晶構造③

Ⅱ セピオライト ($\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

セピオライトは第二章の 2 にも載せたが違った角度から紹介する. (ATOMS ver4.0 使用)
構造は斜方晶系, 格子定数 a 5.28 Å, b 26.95 Å, c 13.37 Å である. このようなチャンネル構造と波状の表面を持つため表面積が非常に大きく, 比表面積は 550~700 m^2/g に達する.⁹⁾そして陽イオン交換容量 (CEC) は 20~30 $\text{meq}/100\text{g}$ と報告されている.⁶⁾



図Ⅱ-a セピオライトの結晶構造①

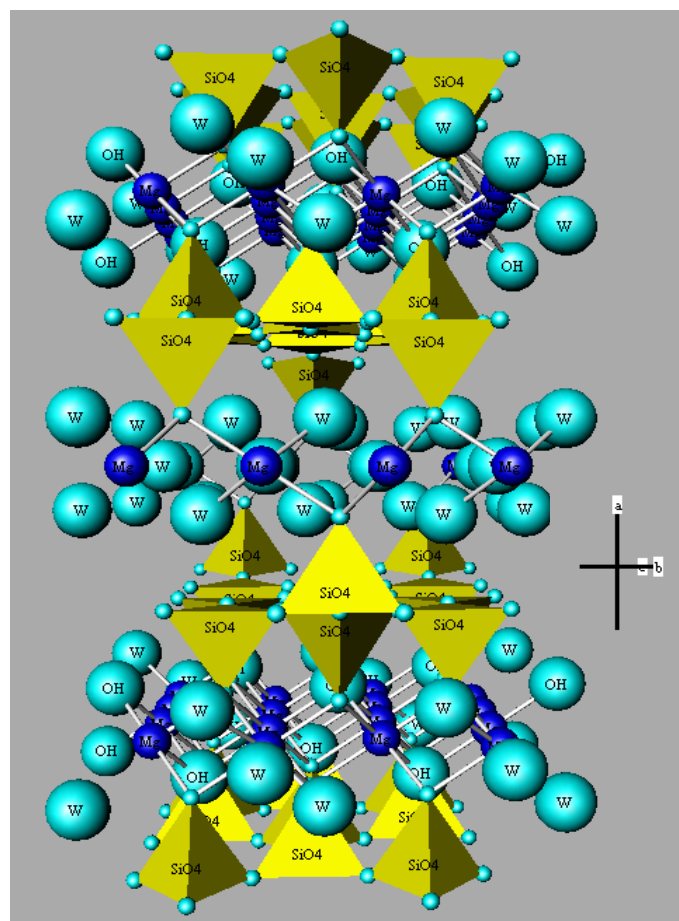


図 II -b セピオライトの結晶構造②

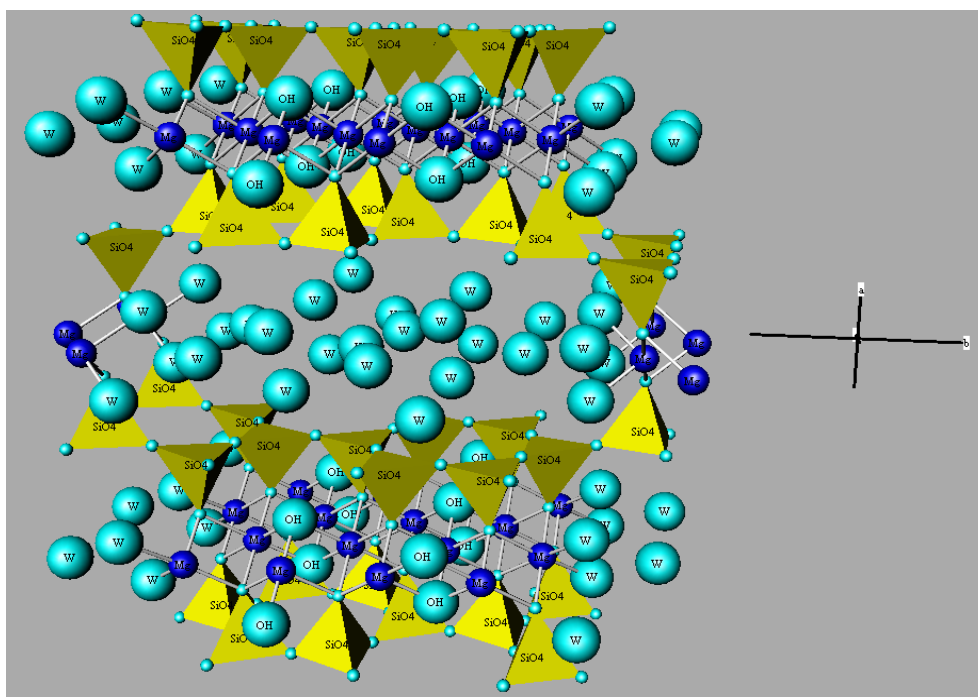
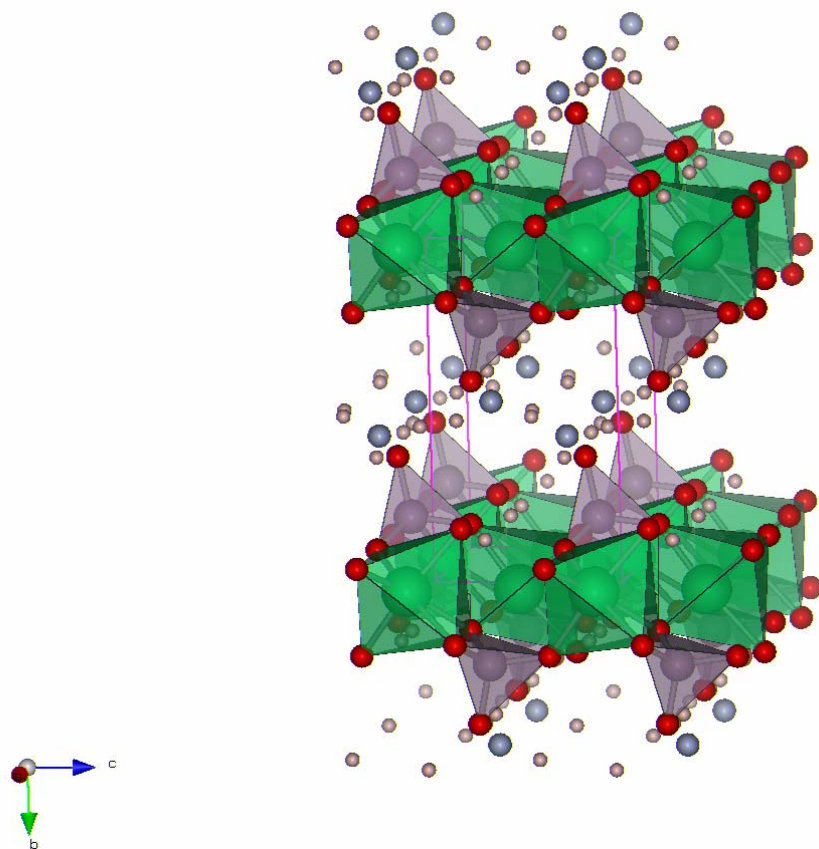


図 II -c セピオライトの結晶構造③

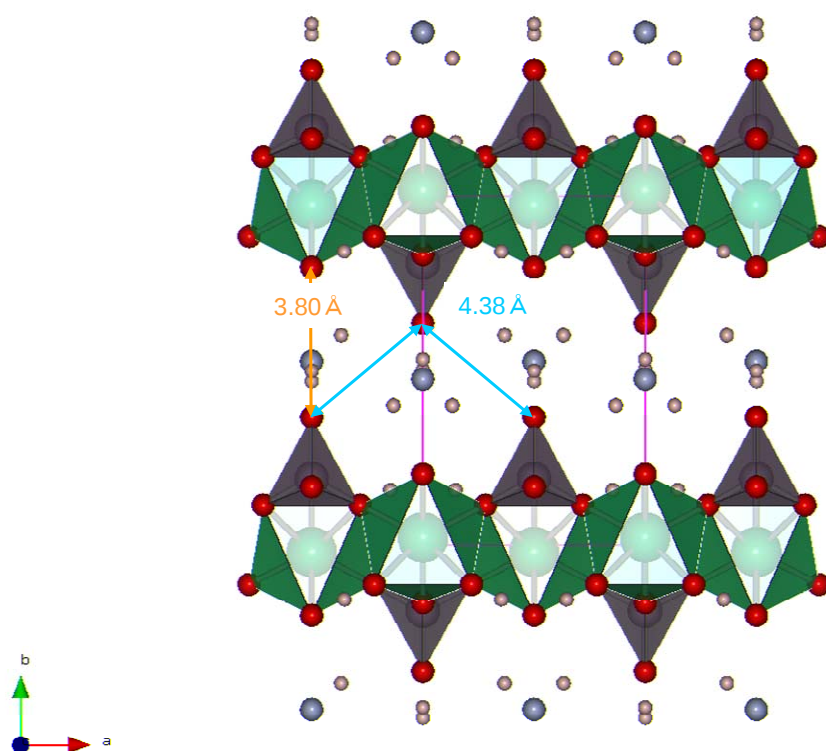
Ⅲ デイットマライト ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

デイットマライトの結晶構造には泉富士夫氏と Ruben A. Dilanian によって開発されたソフト (**V**isualization of **E**lectron/**N**uclear densities and **S**tructures : **V**ENUS) に含まれる結晶描画ソフト (**V**isualization of **C**rystal Structures: **V**ICS Ver. 5. 0. 3) を使用した。以下このソフトで描いた図には*を記した。この結晶描画の際に原子座標が必要になるが、デイットマライトのデータは参考文献の(13), (14)で報告している値を用いた。結晶学的データは斜方晶系, 格子定数 a 5.611 Å, b 8.763 Å, c 4.789 Åであり, 単位胞となる部分はピンクの直線で示した。

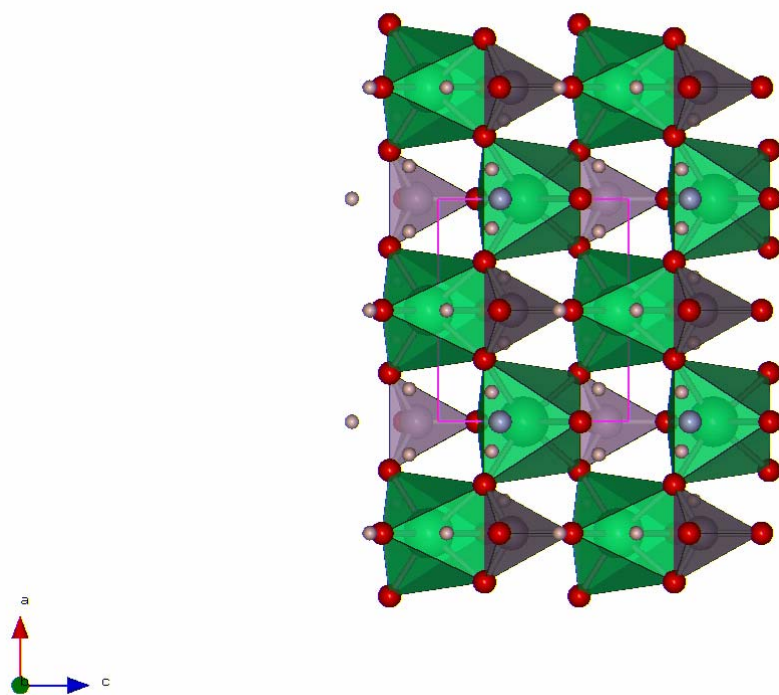


図Ⅲ-a デイットマライトの結晶構造①*

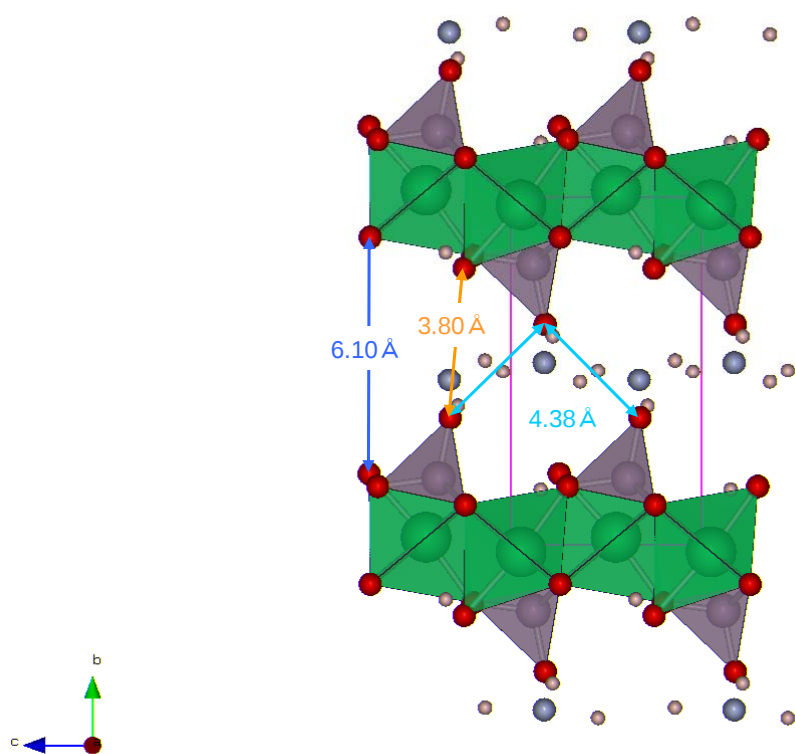




図Ⅲ-b ディットマライトの結晶構造②*



図Ⅲ-c デイットマライトの結晶構造③*



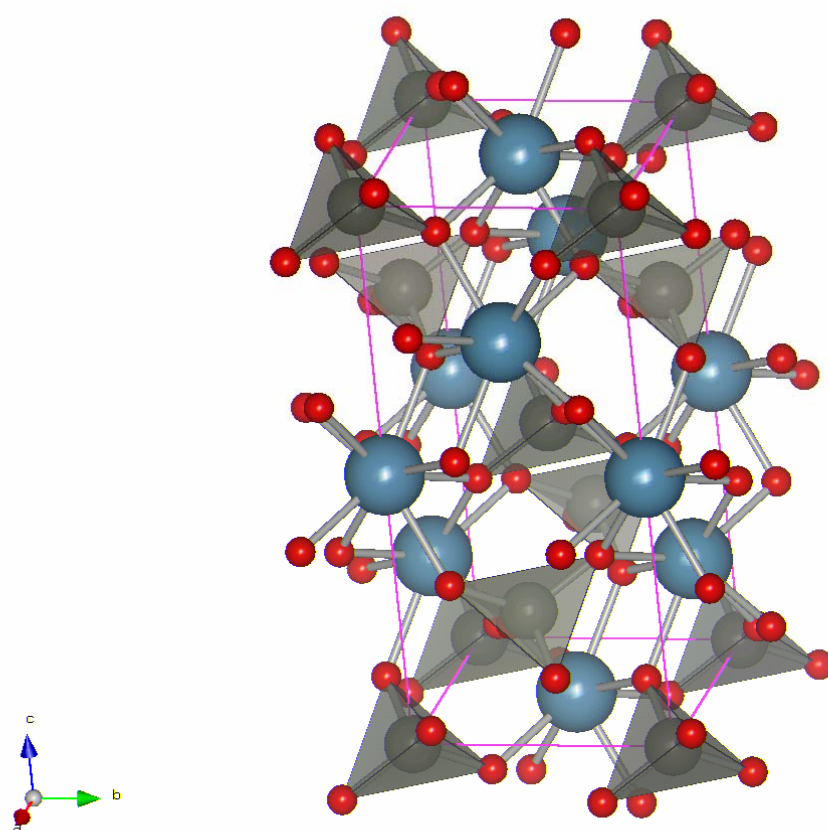
図Ⅲ-d デイットマライトの結晶構造④*

結晶構造を見ると、ディットマライトは層間にアンモニウムを有する層状リン酸塩である。本実験ではリン酸アンモニウムマグネシウムの一水和物であるディットマライトが生成したがこの物質に非常に近い六水和物のストルバイト ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) は生成しなかった。これらの物質は両者共に、水に非常に解けにくいという性質を持つのでどちらの物質ができて不思議ではない。本実験では水熱合成で実験しているので、六水和物が生成しないのは不思議でありとても興味深い。しかしながらディットマライトは湿式で合成されたり、¹⁵⁾ セメント硬化の際に生成する例もあり、^{16) 17)} 珍しいことではなく、実験手順においては合成後得られたものを 130℃で乾燥し、その後はデシケーターで乾燥しているためとも考えられる。

本実験の SEM 観察では大きな板状や柱状をしたディットマライトが観察されたが、これはセピオライトの繊維状の形態が由来していると思われる。セピオライトは第二章の 1 で層状の粘土鉱物に類似していると述べたようにこのようなことが層状物質をつくる原因の一つになっているかもしれない。

IV タングステン酸カルシウム (CaWO_4)

第三章でふれた灰重石の構造である．モリブデン酸カルシウムも同様の構造である．



図IV タングステン酸カルシウムの結晶構造*



参考文献

- 1) 青木秀希：驚異の生体物質アパタイト，医歯薬出版株式会社(1999)
- 2) 杉浦正治ら：豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol.28 , No.2 (1993)
- 3) 水谷義：粘土科学, 第 32 卷, 第 3 号, 173-176 (1992).
- 4) Y. Watanabe, Y. Moriyoshi, Y. Suetsugu, T. Ikoma, T. Kasama, T. Hashimoto, H. Yamada and J. Tanaka *J. Am. Ceram. Soc.*, 87[7], 1395-1397(2004).
- 5) 岡田清：セラミックス原料鉱物, 内田老鶴圃(1990).
- 6) 須藤談話会：粘土科学への招待—粘土の素顔と魅力—, 三共出版(2000).
- 7) 内藤裕史, 横手規子編：化学物質毒性ハンドブック, 丸善株式会社(1999)
- 8) 石部恵里：1998 年度修士論文
- 9) 日本粘土学会：粘土ハンドブック第 2 版, 技報堂出版(1987)
- 10) フィラー研究会編：フィラー活用事典, 株式会社大成社(1994)
- 11) 中村勝儼：無機化合物・錯体辞典, 講談社(1997)
- 12) 無機化学ハンドブック編集委員会：無機化学ハンドブック, 技報堂出版(1990)
- 13) J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, A. Goni, M. I. Arriortua, and T. Rojo, *Mater. Res. Bull.* 34, 1545-1555(1999)
- 14) K. O. Kongshaug, H. Fjellvag and K. P. Lillerud, *J. Mater. Chem.* , 10, 1915-1920(2000)
- 15) A. K. Sarkar, *J. Mater. Sci.* , 26, 2514-2518(1991)
- 16) B. E. I. Abdelrazig, J. H. Sharp and B. El-Jazairi, *Cem. Concr. Res.*, 18, 415-425 (1988)
- 17) Q. Yang and X. Wu, *Cem. Concr. Res.*, 29, 389-396 (1999)
- 18) B. E. I. Abdelrazig and J. H. Sharp *Thermochim. Acta*, 129, 197-215(1988)

謝辞

本研究を行うにあたり、御指導くださいました法政大学工学部物質化学科、守吉佑介教授に心よりお礼申し上げます。副査としてご指導いただきました中村暢男教授に深く感謝いたします。

独立行政法人物質材料研究機構物質研究所、小松正二郎主席研究員には本研究において緻密な分析を行えるようご配慮いただき、心より感謝いたします。

守吉研究室博士課程の渡辺雄二郎氏はいつも温かくご指導くださり励ましてくださりました。また、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) などの測定をしていただき厚くお礼申し上げます。一年間私を支えてくれた同輩の神山弘志氏、横山穰氏、石原早苗女史に心より感謝します。修士一年の風見大介氏には透過型電子顕微鏡 (TEM) による電子線回折に協力してくれました。感謝いたします。

付録の項における図Ⅲ, Ⅳは泉富士夫氏と Ruben A. Dilanian によって開発されたソフト VENUS を用いて描画しました。このソフトを使うことで、結晶構造はきれいに描け、さらに原子間距離などの計測でき、物質固有の構造をイメージしやすくなってとても勉強になりました。この場を借りてお礼を申し上げます。

最後に、私に助言して下さった皆様方に心より感謝します。