

N-3

マイクロ波加熱による球状リン酸三マグネシウム八水和物の合成 Synthesis of spherical magnesium phosphate octahydrate using microwave heating.

○石ヶ谷拓哉¹・遠山岳史²・西宮伸幸²○Takuya ISHIGAYA¹, Takeshi TOYAMA², Nobuyuki NISHIMIYA²

Abstract: Magnesium phosphate hydrate is widely used as stabilizer of toothpaste, food additives and catalyst for organic synthesis. Microwave heating has advantages of convenient adjustment of heating rate, little convection and uniform heating. In the present study, we investigated synthesis of various magnesium phosphate hydrates from a high-concentration magnesium phosphate solution using microwave heating. Both crystal shape and amount of crystal water of products were able to control by microwave heating rate and holding time. Magnesium phosphate octahydrate with intended spherical shape was obtained at a microwave heating rate of $25.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, and its size was uniformly about $0.5\ \mu\text{m}$.

1. 目的

リン酸三マグネシウム水和物は石油化学工業用触媒、歯磨き粉の安定剤、食品添加物、リン、マグネシウムの補給剤などとして利用されている。リン酸三マグネシウム水和物には多数の組成が存在し、とくに無水和物、五水和物、十水和物、二十水和物などが知られている。一方、リン酸三マグネシウム水和物に関する研究は、構造については 1970～80 年代に詳細に行われたが、機能性材料としての研究はリン酸カルシウムと比較して少ない。このため、リン酸三マグネシウム水和物の用途開発のためには形態制御が重要であり、演者らはその方法としてマイクロ波加熱法と二酸化炭素吹き込み法に着目した。マイクロ波加熱法は水溶液中の水分子を直接、回転、振動、衝突させることにより内部加熱を行うことが可能である。この加熱法は出力を調節することで綿密な昇温速度の制御が可能、溶液内の対流が少ないといった利点がある。また、二酸化炭素吹き込み法はリン酸カルシウム懸濁液に二酸化炭素を吹き込むことによって難溶性であるリン酸カルシウムを可能性である炭酸水素カルシウムとリン酸に分解することで、高濃度リン酸カルシウム水溶液の調製が可能であり¹⁾、この方法はⅡ族リン酸塩で有効であることを明らかにしている。さらに、この二酸化炭素吹き込み法により得られた高濃度リン酸カルシウム水溶液をマイクロ波加熱することで、板状粒子が放射線状に成長した独特の形状をもった微細で均一な水酸アパタイト粒子の作製が可能である²⁾。そこで、本研究ではマイクロ波加熱によるリン酸三マグネシウム水和物の形態制御を目的とし、高濃度リン酸マグネシウム水溶液をマイクロ波加熱して析出するリン酸三マグネシウム水和物の結晶水量と形態に及ぼす加熱条件の影響について検討を行った。

2. 方法

試薬のリン酸三マグネシウム八水和物を純水中に懸濁液濃度 0.3 mass% なるように懸濁させ、二酸化炭素を流量 $1\ \text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ で懸濁液に 1 時間吹き込み溶解させた後、ろ過を行い、濃度約 $2.6\ \text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ のリン酸マグネシウム水溶液を調製した。その後、この水溶液を出力 200～300 W (昇温速度 $20.0\sim 30.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) で 100°C まで加熱し、保持時間 0～15 分の条件でマイクロ波照射により加熱し析出物を得た。また、比較実験としてホットプレートによるゆるやかな加熱と、ガスバーナーを用いたマイクロ波加熱 (300 W) と同じ昇温速度での急速加熱を行った。なお、得られた試料のキャラクタリゼーションは、X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、粒度分布測定および誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) により行った。

3. 結果

Fig.1 に昇温速度を変化させて得られたリン酸三マグネシウム水和物の SEM 写真を示す。ホットプレート上でゆるやかに加熱 ($1.6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) した場合には粒径 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 、厚さ $0.05\ \mu\text{m}$ 程度の薄板状結晶が生成したが、マイクロ波加熱 ($20.0\sim 30.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) により得られた試料はこれまでの形状とは大きく異なり、粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 程度の微細で均一な球状粒子が生成した。また、マイクロ波加熱により得られた試料の形状および粒径は、昇温速度による影響はほとんど見られなかった。一方、粒度分布測定の結果、ホットプレート加熱により得られた試料は粒度分布が広く粒子は不均一であったが、

1: 日大理工・院・応化, 2: 日大理工・教員・応化

マイクロ波加熱により得られた試料はホットプレート加熱に比べ均一かつ微細化していた。このことから、マイクロ波加熱は均一な粒子の生成に有効であることが示唆された。つぎに生成物の同定を行うため、昇温速度を変化させて得られたリン酸三マグネシウム水和物の X 線回折図形を Fig.2 に示す。ホットプレート加熱 ($1.6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) により得られた試料は主にリン酸三マグネシウム五水和物であった。一方、マイクロ波加熱により得られた試料はリン酸三マグネシウム八水和物であったが、 $20.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ではリン酸三マグネシウム五水和物および八水和物の混合相が生成した。また、ICP の結果よりいずれの条件下で得られた生成物の Mg/P 原子比が 1.5 であることも確認された。つぎに、昇温速度と保持時間の影響を検討するため、Fig.3 にリン酸三マグネシウム水和物の形状と結晶水量に及ぼす昇温速度と保持時間の関係図を示す。いずれの昇温速度においても初期生成物はリン酸三マグネシウム八水和物の球状粒子であり、 $25.0\sim 30.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ では保持時間を 15 分まで伸ばしても形状および粒径に変化は見られなかった。一方、 $20.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ では保持時間 7 分、 $22.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ では 15 分から球状粒子から板状粒子へ変化した。また、得られた試料の化学組成は X 線回折の結果よりリン酸三マグネシウム五水和物とリン酸三マグネシウム八水和物の混合相であると確認された。この板状粒子はホットプレート加熱で得られた試料と同様の形状を持ったリン酸三マグネシウム五水和物であったが、マイクロ波加熱により得られた試料は比較的均一かつ微細化していた。最後に、球状のリン酸三マグネシウム八水和物の生成に及ぼすマイクロ波加熱の影響を検討するため、比較実験としてガスバーナーを用いて昇温速度 $30.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ のマイクロ波加熱と同一条件の外部加熱で生成物を得た。この結果、昇温速度および保持時間が同じでも生成物は板状のリン酸三マグネシウム八水和物であり、マイクロ波加熱で生成した球状粒子を得ることはできなかった。

4. まとめ

二酸化炭素吹き込み法で調製した高濃度リン酸マグネシウム水溶液をマイクロ波加熱することで、生成物の形状と結晶水量の制御が可能であった。また、マイクロ波加熱を用いることで均一で微細なリン酸三マグネシウム八水和物の球状粒子を合成することができた。

文 献

- 1) T. Toyama, H. Nakajima, Y. Kojima, N. Nishimiya, *Phos. Res. Bull.*, **26**, 93-96 (2012).
- 2) T. Toyama, H. Yoshida, Y. Kojima, N. Nishimiya, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **18**, 052002 (2011).

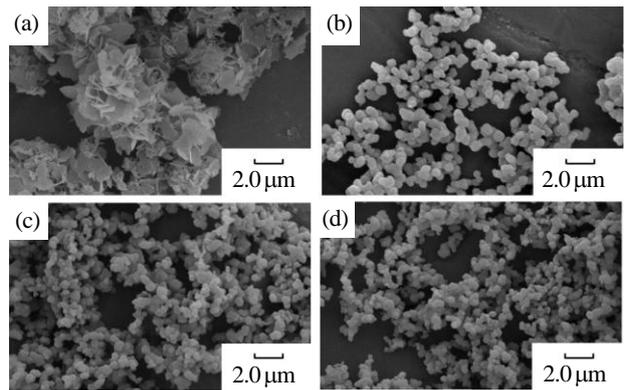


Figure 1. Scanning electron micrograph images of obtained magnesium phosphate hydrate.

Heating rate / $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (a):1.6, (b):20.0, (c):25.0, (d):30.0

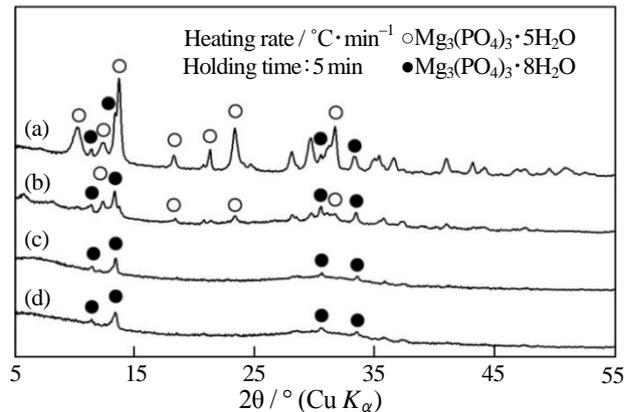


Figure 2. XRD patterns of obtained magnesium phosphate hydrate.

Heating rate / $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (a):1.6, (b):20.0, (c):25.0, (d):30.0

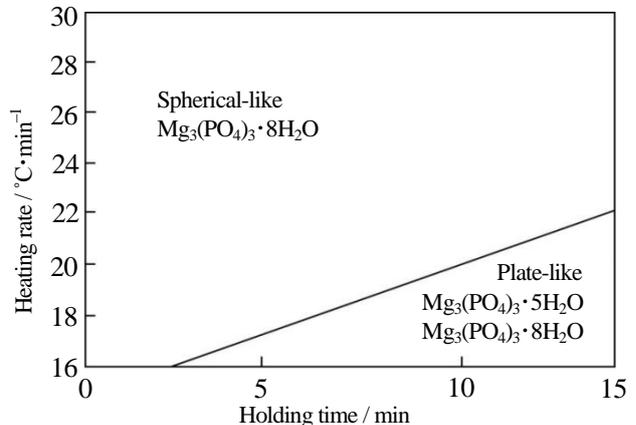


Figure 3. Phase preference of magnesium phosphate hydrate with heating rate and holding time changed.