

酸・塩基化合物を加えたリン酸カルシウム及びアルミニウムの 調製における pH 変化

(材料設計) 海原一夢

1. 緒言

リン酸塩は親水性、高温揮発性等の特色をもつことから、作製時の条件を変化させることで容易にその粒子の凝集状態を変化させることができ、触媒、吸着剤などの分野で幅広く利用されている。これらを用途とした金属リン酸塩を共沈法により得る際、酸・塩基化合物を添加物として用い、粒子中に添加物を取り込ませることで、比表面積の増大や吸着能の向上が見込めることが先行の研究で報告されている。リン酸カルシウム及びアルミニウムの合成では、沈殿生成において溶液の pH 調整を必要とすることが知られているが、これは半ば経験的に行われており、pH 変化における規則性や、それらによる沈殿状態の制御などの影響は明確にされていない。また、添加物を用い目的化合物を生成する系においても、その生成過程において液中の pH の影響を受けるはずである。

本研究では、過去の研究で用いた添加物であるマロン酸、プロピオン酸、グリシン、*n*-ブチルアミン、尿素を添加したリン酸カルシウム及びアルミニウムを調製する系において、反応溶液中の pH 調整に用いたアンモニア水の滴下を行い、沈殿生成時における pH 依存性及び添加物の影響についての考察を行った。

2. 実験

リン酸カルシウムの沈殿を得るため、0.1mol/l のリン酸と 0.1mol/l の硝酸カルシウム水溶液を 100ml ずつとり混合した。無添加で沈殿を得るものに加え、前項で述べた 5 種類の添加物をリン酸に対してモル比 1:1 となるよう添加し、合計 6 種類の試料溶液を得た。試料溶液に 0.1mol/l のアンモニア水を滴下し、その pH を記録し、沈殿析出が pH に及ぼす影響を調べた。同様に出発物質に硝酸アルミニウム水溶液を用い、リン酸アルミニウムの沈殿を得る系での pH 変化についても調べた。

3. 結果及び考察

リン酸カルシウムを沈殿させる系においての、無添加試料及び酸性添加物試料の滴下曲線を Fig.1 に示す。酸性の添加物は無添加のものと比較し、プロピオン酸は 1 価、マロン酸は 2 価の酸を添加していることから、グラフにおける滴下量の増大はそれらの価数に対応していることがわかった。この反応において、沈殿生成時である pH6~7 付近では滴下量の増加に伴い、pH を一時的に酸側に戻す現象が見られた。一般に、この反応における沈殿生成物は pH<7 の条件下で CaHPO₄であることが既報で知られている。これに従えば、一時的に pH を酸側に下げる現象は、pH6~7 付近で沈殿を析出する反応により起こると考えられる。この反応において、沈殿

生成と同時に H^+ を放出することがわかる。従って pH6~7 付近で得られた多量の沈殿と共に溶液中に放出された H^+ は、アンモニア水の滴下による塩基側へのシフトを一時的に打ち消し、pH を酸側にシフトさせると考えられる。さらに滴下を続けると、無添加で 10-15ml、プロピオン酸添加で 20-25ml、マロン酸添加で 30-35ml 付近において、一時的に酸側にシフトした pH を塩基側に戻そうとする現象が見られた。この現象は、添加物ごとに勾配が異なっており、溶存している添加物の影響を受けていることが考えられる。

次に、リン酸カルシウムを沈殿させる系においての、塩基性添加物の滴下曲線を Fig.2 に示す。ブチルアミンを添加した系では、無添加溶液と比較し、沈殿生成までの滴下量が減少した。これはブチルアミンが塩基として沈殿生成に関与したことに起因する。それに対し尿素を添加した場合には、Fig.1 の結果と同様に、滴下量が増し、一時的に pH が酸側にシフトし、酸性添加物と同様の働きを示す結果となった。この現象の主な原因については不明である。

リン酸アルミニウムを沈殿させる系での結果を Fig.3 に示す。溶液は添加物の種類に関わらず pH3 付近から徐々に懸濁し始め、沈殿を析出した。さらに pH を一時的に酸側に下降させる現象は見られなかった。この反応で沈殿は、カルシウム塩のように、ある一点の pH 近傍で多量には析出せず、幅広い pH 範囲で生成したと考えられる。その結果、アンモニアの滴下量の増加に伴う pH 変化に影響を及ぼさなかったということが説明できる。また各々の添加物の結果では、マロン酸及びプロピオン酸は酸として、ブチルアミンは塩基としてカルシウム塩の結果と同様に作用し、尿素及びグリシン添加では、無添加試料に滴下を行った結果とほぼ一致し、カルシウム塩とは異なった挙動を示した。

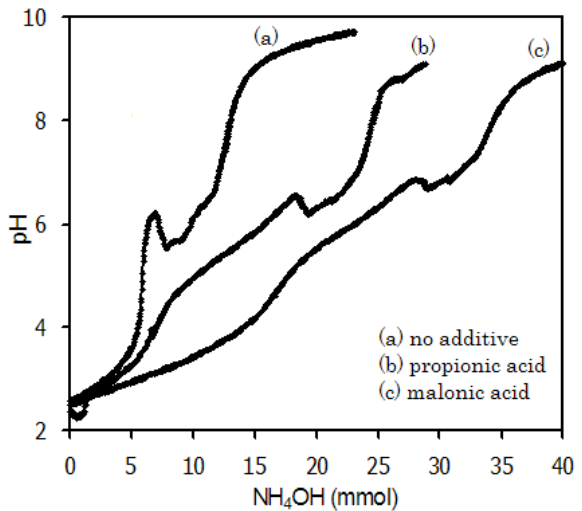


Fig.1. Titration curves with acidic additives.

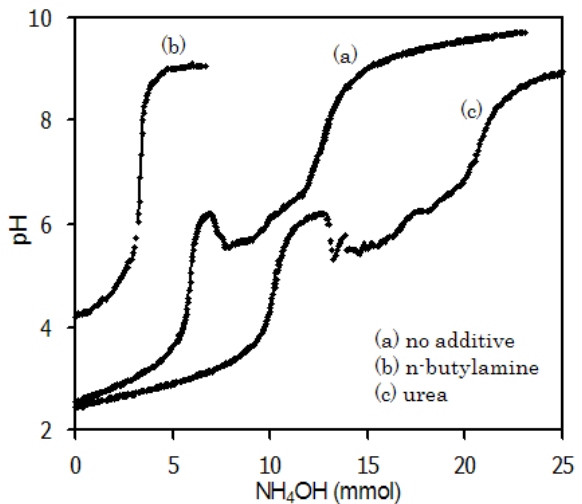


Fig.2. Titration curves with basic additives.

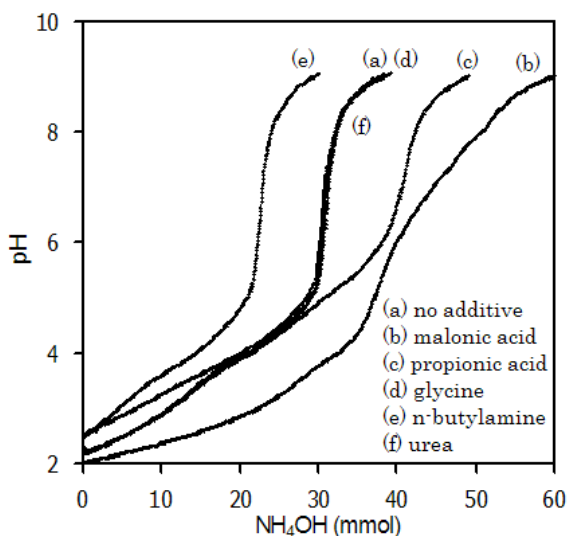


Fig.3. Titration curves of $H_3PO_4-Al(NO_3)_3$ systems.