

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-307288

(P2004-307288A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int.Cl.⁷

C O 1 B 39/20

B O 1 J 29/06

F I

C O 1 B 39/20

B O 1 J 29/06

テーマコード (参考)

4 G O 6 9

4 G O 7 3

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-104755 (P2003-104755)

(22) 出願日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 田中 順三

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 守吉 佑介

東京都世田谷区砧8-2-27

(72) 発明者 渡辺 雄二郎

東京都多摩市中沢1-17-1

ヴェルデコート多摩センター210号

(72) 発明者 橋本 正

千葉県市川市原木1-11-5

最終頁に続く

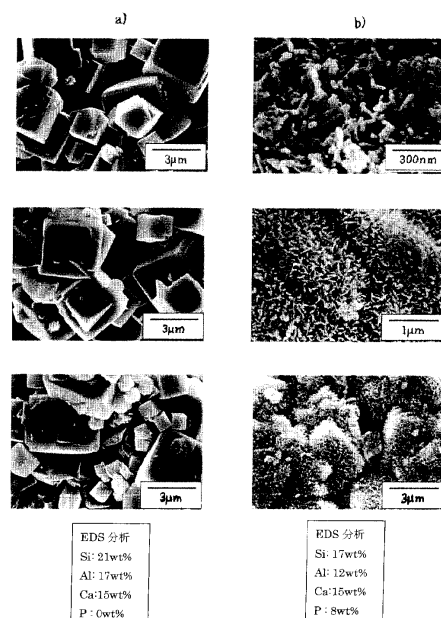
(54) 【発明の名称】 アパタイト系化合物で被覆されたゼオライト系化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】ゼオライト系化合物が有する触媒性、吸着性、イオン交換性、イオン固定性とアパタイト系化合物が有する種々の異なる溶解度積や有機化合物吸着性等の特性を併せ持つ多機能製品を製造する。

【解決手段】ゼオライト系化合物の陽イオンをカルシウムイオンに置換して、リン酸またはリン酸塩溶液と反応させてゼオライトの表層にリン酸カルシウムアパタイト系化合物を被覆する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルシウムで置換されたゼオライト系化合物をリン酸またはリン酸塩を主成分とする溶液に浸漬してゼオライト系化合物のカルシウムとリン酸またはリン酸塩を反応させて表層にアパタイト系化合物を被覆することを特徴とするアパタイト系化合物で被覆されたゼオライト系化合物の製造方法。

【請求項 2】

カルシウムの置換がゼオライト系化合物の陽イオンの一部または全部についてなされたものであることを特徴とする請求項 1 のゼオライト系化合物の製造方法。

【請求項 3】

リン酸またはリン酸塩との反応をカルシウム置換されたゼオライト系化合物のカルシウムの一部または全部について行なうことを特徴とする請求項 1 または 2 のゼオライト系化合物の製造方法。

【請求項 4】

リン酸またはリン酸塩を含む溶液には他種の陰イオンまたは陽イオンを含有させていることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のゼオライト系化合物の製造方法。

【請求項 5】

表層がアパタイト系化合物で被覆されていることを特徴とするゼオライト系化合物。

【請求項 6】

溶解度積の小さい水酸アパタイトで被覆されていることを特徴とする請求項 5 のゼオライト系化合物。

【請求項 7】

イオン交換体、吸着材料、反応触媒および環境浄化材料のうちの少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 5 または 6 のゼオライト系化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、吸着剤、イオン交換体、触媒またはそれらの機能を利用した環境浄化材等として有用な、表層にアパタイト系化合物が被覆されているゼオライト系化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明の課題】

ゼオライト系化合物は、その細孔構造や選択的な化学反応性に起因して吸着剤、イオン交換体、触媒等に使用されているが、最近ではこのようなゼオライト系化合物の特性を活かして環境浄化用材料としての利用が注目されている。

【0003】

他方、アパタイト系化合物は、難溶解性、アルコールの脱水反応などにおける触媒、水銀・カドミウム・鉛・フッ素・塩素イオンなどに対するイオン交換性、タンパク質やアミノ酸など有機物に対する吸着等に優れた特性を示すため、イオン交換材料や環境浄化材料等として期待されており一部は実用化されている。

【0004】

また、アパタイト系化合物の薄膜をスパッタ法により気相成膜することも提案されている（文献 1 および 2）。

【0005】

そこでゼオライト系化合物とアパタイト系化合物の両者の長所を併せ持つ多機能製品を実現するとの想定からゼオライト系化合物とアパタイト系化合物の複合体を製造することが考慮される。ところが、通常のゼオライトではアパタイト系化合物の生成率が低く、アパタイト系化合物がその表面にわずかに被覆されたゼオライト系化合物しか得ることができない。

【0006】

10

20

30

40

50

【文献】

1：特開平8-101146号公報

2：特開平10-72666号公報

【0007】

この理由としては、アパタイト系化合物の生成に寄与するのはゼオライト系化合物中のナトリウム（Na）ではなくゼオライト系化合物に含有しているカルシウム（Ca）か、あるいはナトリウム（Na）と置換しているカルシウム（Ca）であると考えられてはいるものの、ゼオライト系化合物中のカルシウム（Ca）の含有量は一般に少なく、そのカルシウム（Ca）を化学反応成分として利用するのはあまり適切でなく、これを反応させたとしても得られる生成物の量が少なく同定も難しいとの先入観があるため、ゼオライト系化合物中のカルシウム

（Ca）を反応に利用するための方策についてはほとんど検討されてこなかったことがその一因であると考えられる。

【0008】

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の問題点を解決し、ゼオライト化合物中のカルシウムを反応に利用するとの観点から、アパタイトの効率的で簡便な生成を可能として、ゼオライト系化合物の特性とアパタイト系化合物のもつ特性とを併せ持つことのできるアパタイト系化合物で被覆されたゼオライト系化合物の新しい製造方法と、この方法により得ることのできる新しいゼオライト系化合物を提供することを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するためのものとして、第1には、カルシウムで置換されたゼオライト系化合物をリン酸またはリン酸塩を主成分とする溶液に浸漬してゼオライト系化合物のカルシウムとリン酸またはリン酸塩を反応させて表層にアパタイト系化合物を被覆形成することを特徴とするアパタイト系化合物で被覆されたゼオライト系化合物の製造方法を提供するものであり、第2には、カルシウム置換がゼオライト系化合物の陽イオンの一部または全部についてなされたものであることを特徴とするゼオライト系化合物の製造方法を、また、第3には、リン酸またはリン酸塩との反応をカルシウム置換されたゼオライト系化合物のカルシウムの一部または全部について行なうことを特徴とするゼオライト系化合物の製造方法を、そして、第4には、リン酸またはリン酸塩を含む溶液には他種の陰イオンまたは陽イオンを含有させていることを特徴とするゼオライト系化合物の製造方法を提供するものである。

【0010】

この出願の発明は、第5には、表層がアパタイト系化合物で被覆されていることを特徴とするゼオライト系化合物を、また、第6には、溶解度積の小さい水酸アパタイトで被覆されていることを特徴とするゼオライト系化合物を提供するものである。

【0011】

また、この出願の発明は、第7には、イオン交換体、吸着材料、反応触媒および環境浄化材料のうちの少なくとも1つであることを特徴とするゼオライト系化合物を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記の通りの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0013】

なによりもまず特徴的なことは、この出願の発明ではゼオライト系化合物中の陽イオン、例えばナトリウムイオン等をカルシウムイオンで置換することによって十分な量のカルシウムが含有されたゼオライト系化合物が得られることに着目している。

【0014】

10

20

30

40

50

すなわち、ゼオライト系化合物の陽イオンを Ca^{2+} で置換したものをあらかじめ生成し、この Ca^{2+} で置換したゼオライト系化合物とリン酸またはリン酸塩の溶液を反応させて表層にアパタイト系化合物を生成させて、表層にアパタイト系化合物が被覆されたゼオライト系化合物を製造することである。

【0015】

ここで、「ゼオライト系化合物」は、「結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩」として定義されるもので、この定義によってカバーされる各種の化合物がこの出願の発明において使用されることになる。たとえば一般式としては、 $(\text{M}^I, \text{M}^{II})_{1/2} (\text{Al}_m \text{Si}_n \text{O}_{(m+n)}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ で表わされ、 $n \geq m$ であって、 M^I は1価のカチオンを、 M^{II} は2価のカチオンを表わされるゼオライト化合物がある。具体的には、ゼオライトAとして、 $\text{Na}_{12} (\text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ で表わされるもの等の各種のものが知られている。

10

【0016】

この出願の発明のゼオライト系化合物は、交換性のカチオンとして、Na、K、Mg等を有してよい。

【0017】

また、この出願の発明における「アパタイト系化合物」には、一般式として、 $\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{X}_2$ (ここでXはハロゲン原子や水酸基を示す) で表わされるリン酸カルシウム系アパタイトの各種のものが含まれる。たとえば、水酸アパタイト： $\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$ や、フッ素アパタイト： $\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{F}_2$ 等が例示される。

20

【0018】

さらにまた、「リン酸塩」としては、リン酸カルシウム、リン酸アンモニウム、リン酸ナトリウム等の各種のものであってよい。

【0019】

この出願の方法を具体的に説明すると、任意の濃度のリン酸またはリン酸塩を含む水溶液、あるいはその水溶液に各種のイオン、例えば塩素、フッ素、炭酸などの陰イオンあるいはカルシウム、ストロンチウム、カリウム等の陽イオンを含有させた水溶液あるいはアルコール類やアルコール類と水との混合等の各種の溶液にカルシウム置換したゼオライト系化合物を浸漬してカルシウムの一部または全部をリン酸またはリン酸塩と反応させアパタイト系化合物に変換することによって、ゼオライト系化合物の表層にアパタイト系化合物が被覆されたゼオライト系化合物を製造する。この場合の「表層」には、ゼオライト構造に特有の細孔内の表面に生成されたアパタイト系化合物による層も含まれることになる。

30

【0020】

また、ゼオライト系化合物の形態も各種であってよく、たとえば、粉粒状、破碎物状、繊維状、板状、ブロック状等であってよい。

【0021】

反応時の圧力と温度は溶液の沸点以下であれば、任意の条件で反応が可能である。例えば、気液平衡状態で規定される圧力にあっては、溶液の大気圧下の沸点から250℃の任意の温度範囲において反応が可能である。

【0022】

アパタイト系化合物の生成には一般的には中性あるいはアルカリ性の領域であることが、つまりpH7以上であることが好適である。もちろん、これに限定されることはない。

40

【0023】

ゼオライトのカルシウム置換については、その反応条件については特に制限はないが、たとえば、塩化カルシウム溶液にゼオライトを入れて10～40時間程度浸漬することによってイオン交換する。そして、試料を十分洗浄した後、再び塩化カルシウム溶液にゼオライトを入れる。このような操作を3～10回繰り返してナトリウムイオンをカルシウムイオンで置換することができる。

【0024】

このイオン交換において使用するカルシウム塩は水に溶解するものであれば如何なるカル

50

シウム塩でもよく、また濃度も特に制限されるものではない。そして、イオン交換する時のカルシウム塩溶液の温度についても 0℃から沸点までの任意の温度でよい。

【0025】

このようなイオン交換はアルカリ性で行なうことが望ましく、この時の pH 調整液としてはたとえばアンモニア水が好ましいが、これらに特に限定されることはない。

【0026】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

【0027】

【実施例】

＜実施例 1＞ カルシウムをイオン交換したゼオライト A の 0.3 g を小型水熱容器に入れ、アンモニア水を用いて pH 9 に調整した 1 N 濃度のリン酸アンモニウム溶液 100 ml を加えて電気炉中で 120℃、8 時間反応させた。反応後の試料は蒸留水でよく洗い乾燥器中で 100℃、5 時間乾燥した。得られた試料の表面を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。図 1 は、その結果を例示したものであって、a) 反応前のゼオライト A と、b) 反応後の試料の表面を示している。また、図 1 には EDS 分析の結果も示した。この図 1 に見られるように、水酸アパタイトの特徴的なリン片状の粒子がゼオライト粒子の表面に生成していることが確認された。

【0028】

そして、EDS の分析結果より、反応後の試料にリンのピークが見られ、初期の Ca の存在量と反応後の存在量に変化がなく、初期には存在しなかったが、反応後にはリンが存在していることから、ゼオライト中のカルシウムイオンが全てアパタイト化していることがわかる。

【0029】

＜実施例 2＞

実施例 1 と同様のゼオライト A 0.3 g を小型水熱容器に入れ、アンモニア水を用いて pH 9 に調整した 0.5 N 濃度のリン酸アンモニウム溶液 100 ml を加えて 80℃～140℃の温度で 8 時間反応させた。反応後の試料を蒸留水でよく洗い乾燥器中で 100℃、5 時間乾燥した後、X 線回折により分析した結果を、反応温度 80℃、100℃、120℃、そして 140℃の各々について例示したものが図 2 である。この図 2 には、ゼオライト A と水酸アパタイトの X 線回折の結果も示した。

【0030】

また、図 3 には、a) 120℃で反応後の試料について、b) 水酸アパタイトとの比較として電子線回折の結果を示した。

【0031】

この図 2 および図 3 に示したように、ゼオライト粒子の表面に生成した生成物は水酸アパタイトであることが確認された。

＜実施例 3＞

実施例 1 と同様にして、3 N リン酸アンモニウム水溶液中で 100℃、24 時間反応させた。

【0032】

得られた試料について、走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。その結果を図 4 に例示した。この図 4 は、ゼオライト A (Z-A) の反応前と反応処理後について対比して示している。

＜実施例 4＞

天然のモルデナイトをカルシウム型にし、その 0.3 g を小型水熱容器に入れ、pH 9 に調整した 0.1 N 濃度のリン酸アンモニウム溶液 100 ml を加えて 80℃、1 時間反応させた。反応後の試料を蒸留水でよく洗い乾燥器中で 100℃、5 時間乾燥させた。その結果を、図 5 に、反応処理前と処理後の対比として、走査電子顕微鏡 (SEM) で観察像を例示した。水酸アパタイトの特徴的なリン片状の粒子がゼオライト粒子の表面に生成して

10

20

30

40

50

いることが確認された。

<実施例 5>

実施例 1 と同様にして、ゼオライト A を用い、pH 9 の条件下で 1 N のリン酸カルシウム飽和水溶液中で、25℃の温度において 1 週間反応させた。

【0033】

図 6 は、a) 反応前のゼオライト A、b) 反応後のゼオライト A の表面の状態を示した写真である。図 6 の b) 反応後の表面写真から、ゼオライト粒子の表面に水酸アパタイトが生成していることがわかる。

<実施例 6>

実施例 5 において、ゼオライト A をゼオライト F に代えて反応を行った。図 7 は、a) 反応前、b) 反応後の SEM 写真であって、b) 反応後の写真から、ゼオライト F の表面に水酸アパタイトが生成していることがわかる。

【0034】

【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、リン酸またはリン酸塩含有溶液にカルシウムを構成成分の一つとするゼオライト系化合物を浸漬するという簡便な方法で、ゼオライト系化合物の表面にアパタイト系化合物を被覆することができる。このため、イオン交換材、吸着材、化学反応触媒環境浄化材料等に有用な機能材料を簡便に低コストで得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 について、a) ゼオライト A と、b) これを pH 9、1 N のリン酸アンモニウム水溶液中で 120℃で 8 時間反応させた試料の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を例示した図である。

【図 2】実施例 2 について、ゼオライト A と、反応処理後の試料と、水酸アパタイトの X 線回折の結果を例示した図である。

【図 3】a) 120℃で反応させた後の試料と、b) 水酸アパタイトの電子線回折の結果を例示した図である。

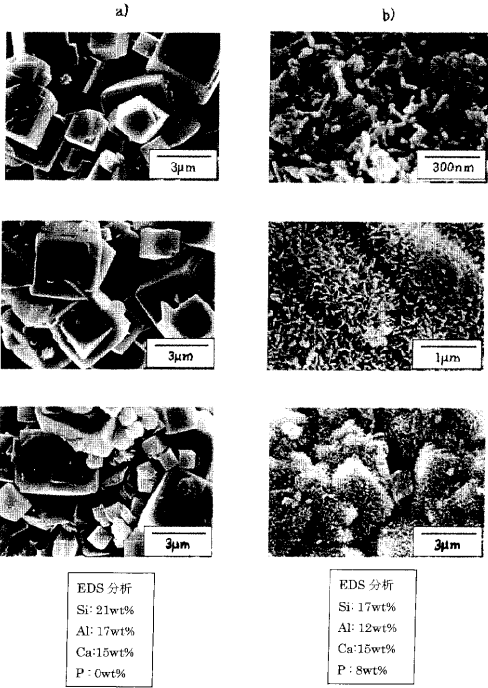
【図 4】実施例 3 について、a) 反応処理前と、b) 反応処理後の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を例示した図である。

【図 5】実施例 4 について、a) 天然モルデナイトと、b) 反応処理後の試料の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を例示した図である。

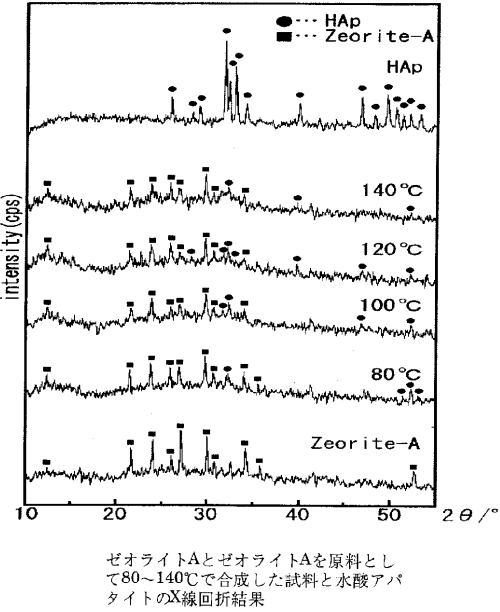
【図 6】実施例 5 について、a) 反応前、b) 反応後のゼオライト A の表面の SEM 像を例示した図である。

【図 7】実施例 6 について、a) 反応前、b) 反応後のゼオライト F の表面の SEM 像を例示した図である。

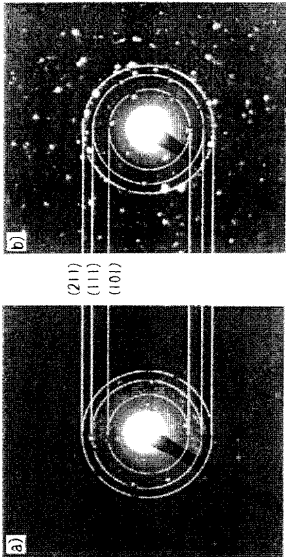
【 図 1 】



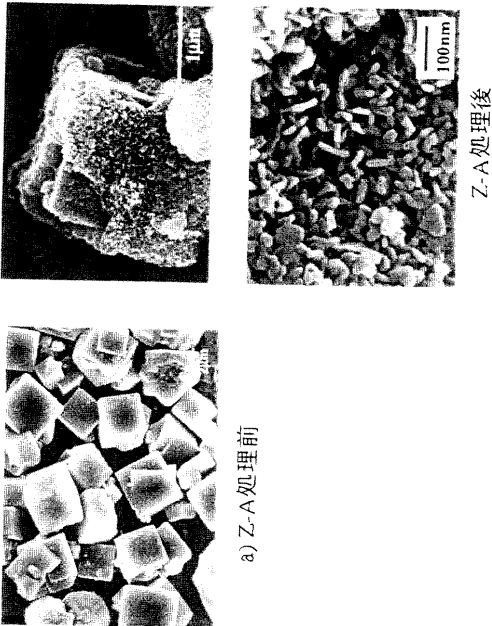
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【図 5】

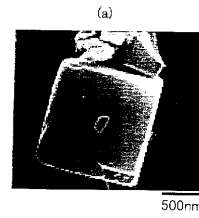
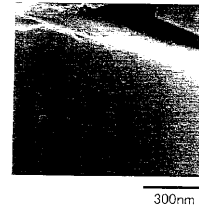
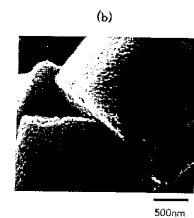
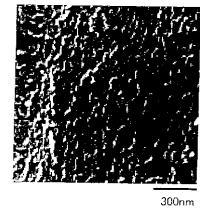


(b) 処理後

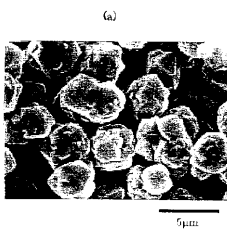
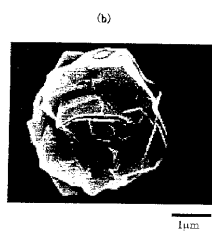
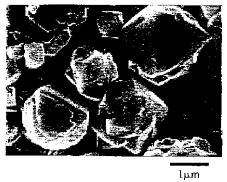
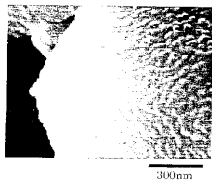


(a) 天然モルデナイトのSEM像

【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 池上 隆康
茨城県つくば市千現一丁目2番1号
法人物質・材料研究機構内 独立行政
- (72)発明者 山田 裕久
茨城県つくば市千現一丁目2番1号
法人物質・材料研究機構内 独立行政
- (72)発明者 末次 寧
茨城県つくば市千現一丁目2番1号
法人物質・材料研究機構内 独立行政
- (72)発明者 生駒 俊之
茨城県つくば市千現一丁目2番1号
法人物質・材料研究機構内 独立行政

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA07A BA07B BB14A BB14B BC09A BC09B CA05 FB14
FB20 FC04 ZA02B ZA06B ZD01 ZD10
4G073 BA11 BA70 BD15 CZ02 CZ51 DZ02 DZ08 FD08 FF07 UA01
UA06 UB47