

単分散タングステン酸カルシウムナノ粒子の液相合成

(千葉大院融合) ○赤崎幹洋・大川祐輔・柴史之

【緒言】 タングステン酸カルシウムは、天然には灰重石 (scheelite) として産出する蛍光性物資である。X 線や紫外線により青白く発光し、レントゲン撮影用増感紙等に利用されている。CaWO₄ は Ca²⁺ 水溶液と WO₄²⁻ 水溶液の混合により反応し、生成する。本研究は、この反応条件を検討し、単分散 CaWO₄ ナノ粒子の液相合成法の確立を目的としている。

【実験】 50°C または 70°C の恒温槽中で、Na₂WO₄ 水溶液 (2.5×10⁻² mol/L) 20 mL をよく攪拌しながら、Ca(NO₃)₂ 水溶液 (5.0×10⁻² mol/L) 10 mL をホールピペットで添加した。70°C においては、Ca(NO₃)₂ (5.0×10⁻² mol/L) とクエン酸ナトリウム (5.0×10⁻² mol/L) の混合溶液についても実施した。インキュベータ内で 24 時間静置した後、遠心洗浄を行い、生成した粒子を透過型電子顕微鏡で観察した。また粒子を凍結し、粉末法 X 線回折分析により同定を行った。

【結果と考察】 50°C において、Na₂WO₄ 水溶液に Ca(NO₃)₂ 水溶液を添加すると、沈殿は 30 秒程度の時間をかけて生成した。この時に得られた粒子は、Fig. 1(a) の様に、様々な大きさの球形粒子が合一した様な形状であった。X 線回折分析で CaWO₄ の標準データと一致した回折パターンが得られたことから、この粒子は CaWO₄ の多結晶体であると判断された。一方、温度を 70°C とした場合、反応速度の上昇により、混合により直ちに沈殿が生成した。得られた粒子は、長軸 2.2 ~ 2.4 μm、短軸 0.6 ~ 0.8 μm の単結晶ライクな CaWO₄ 粒子であった (Fig. 1(b))。一方、70°C で Ca(NO₃)₂ とクエン酸ナトリウムの混合溶液を添加した場合では、沈殿の生成速度は遅くなり、白濁し始めるまでに、約 2 時間の誘導期が観察された。生成した粒子は、クエン酸ナトリウムのない場合に比べてかなり小さく、長軸 220 nm、短軸 70 nm のエリプソイド形の単分散 CaWO₄ 粒子であった (Fig. 1(c))。クエン酸イオンの粒子表面への吸着による成長抑制剤としての効果や、Ca²⁺ イオンとの錯体形成による反応速度の低下効果があったものと考えられる。

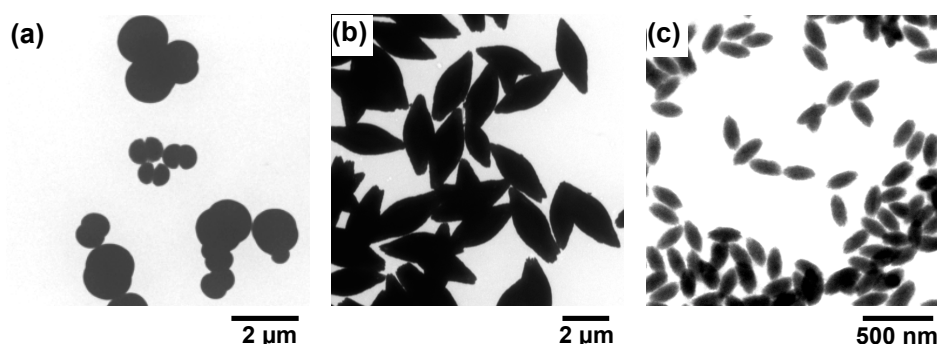


Fig. 1 TEM images of calcium tungstate particles prepared by mixing Na₂WO₄ and Ca(NO₃)₂ solutions at (a) 50°C, (b) 70°C, and (c) 70°C with trisodium citrate.

Liquid-Phase Synthesis of Monodisperse Calcium Tungstate Nanoparticles

M. AKASAKI, Y. OKAWA, F. SHIBA (Chiba Univ., shiba@faculty.chiba-u.jp)

Monodisperse calcium tungstate nanoparticles of ellipsoid shape were prepared by mixing Ca²⁺ and WO₄²⁻ solutions in the presence of citrate ion at 70°C. In the absence of citrate, prepared CaWO₄ particles were as large as ca. 2 μm and their shapes suggest that the particles formed at 50°C and 70°C were polycrystalline and virtually single crystal ones, respectively. By comparing with the latter, citrate ion seems to act as the growth modifier reducing the particle size and rounding the particle shape.