

博士論文

CO₂ガスバブリング法により合成される CaCO₃中空粒子形成メカニズムの研究

国立大学法人 名古屋工業大学

未来材料創成工学専攻

富岡 達也

指導教員 藤 正督

2012年3月

—————目次—————

1. 序 論	
1. 研究の背景	1
2. 研究の目的	2
2. 本 論	
第1章中空粒子プロセスにおける炭酸ガス バブリング法の位置づけ	5
1-1 中空粒子の市場ニーズ	3
1-2 炭酸カルシウム中空粒子の市場的背景	4
1-3 中空粒子製造法	5
第2章 Ca 塩水溶液中への炭酸ガスバブリング時の 炭酸カルシウムの析出挙動	
2-1 炭酸カルシウムの製造プロセス	10
2-2 炭酸ガスバブリング時における炭酸カルシウムの 析出挙動	
2-2-1 炭酸カルシウムの核生成と核成長	10
2-2-2 炭酸カルシウムの多形晶	11
2-2-3 炭酸ガスバブリング反応時における炭酸カルシウムの 析出と変態	14
第3章炭酸ガスバブリング時の pH を一定とした 条件下における粒子の合成	
3-1 緒言	19
23	
3-2 実験	
3-2-1 試験装置の製作	19
3-2-2 粒子の合成及び観察	22
3-3 結果と考察	
3-3-1 中空粒子生成に及ぼす pH の影響	23
3-3-2 中空粒子生成に及ぼす温度の影響	24
3-3-3 中空粒子生成に及ぼす炭酸ガス流量の影響	24
3-4 結言	24
第4章炭酸ガスバブリング時の pH 変動条件下における粒子合成	

4-1 緒言	29
4-2 実験	
4-3 結果と考察	
4-3-1 中空粒子生成に及ぼす初期 pH の影響	30
4-3-2 中空粒子の生成範囲	36
4-3-3 中空粒子の生成モデルについて	37
4-4 結言	39
第5章 中空粒子形成メカニズム	
5-1 緒言	41
5-2 実験	
5-2-1 中空粒子の合成	41
5-2-2 合成した粒子の評価	43
5-3 結果と考察	
5-3-1 ガスバブリング時の粒子形状及び組織変化	43
5-3-2 アモルファスーバテライト コアシェルの 体積変化による中空構造の形成	46
5-3-3 中空粒子構造に及ぼす pH 変化速度 及びバブリング終止時の pH の影響	50
5-4 結言 (中空粒子形成の新モデル)	52
第6章 中空粒子のシェル厚制御	
6-1 緒言	58
6-2 実験	
6-2-1 中空粒子の合成法	58
6-2-2 中空粒子の評価	59
6-3 結果と考察	
6-3-1 合成した中空粒子の組織	60
6-3-2 中空粒子のシェル厚に及ぼす pH 変化の影響	64
6-3-3 第 I ステージのパラメーターと第 2 ステージ おパラメーターの関係	67
6-3-4 中空粒子におけるシェル形成時の組織変化	68
6-4 結言	70
第7章 カルサイト型中空粒子の開発	
7-1 緒言	73

7-2 実験	
7-2-1 試料の作成	7 4
7-2-2 試験の方法	7 6
7-3 結果と考察	
7-3-1 合成した中空粒子の粒子組織	7 6
7-3-2 加熱変化挙動のTG-DTAによる調査	7 8
7-3-3 熱処理による組織変化の調査	8 1
7-3-4 加熱処理後の断面SEM観察結果	8 2
7-3-5 BET法による吸着曲線および メソポア分布評価	8 5
7-3-6 カルサイト粒子の組織安定性	8 5
7-4 結言	8 8
第8章総括	9 1
博士論文を構成するジャーナル	9 4
謝辞	9 5

1. 研究の背景

科学技術の進歩に伴い、近年ますます材料の機能向上に対する要求が高まってきている。無機中空粒子は、内部に空孔を有し表層にはメソポーアを有するため他材質を内包させることが可能でありそれを徐放させることも可能であるなど従来の中実粒子とは異なった特性を付与することができる。また低密度であり、高比表面積や表面透過性などの特質を有するため、軽量材、断熱材、色材、食品医薬品、紙、繊維など多方面において注目を集めており¹⁻³まさに時代のニーズにマッチした材料ということができる。

このため、その製造方法も酸化物を中心にさまざまな合成法が研究されている。代表的な例としては各種のテンプレート法、遠心法やスプレードライ法等が研究されており、いずれもコスト及び品質の面で未だ多くの課題を残してはいるが、これらが解決されてゆくにしたがい本格的な普及が進んで行くものと思われる。しかし炭酸カルシウムに関しては、用途も広く人体への安全性の面から囑望されているにもかかわらず、価格に対する要求がさらに厳しく未だ実用レベルの中空粒子は得られていない。

この中であって名古屋工業大学より提案された炭酸カルシウム中空粒子のバブルテンプレート法による合成法は、従来の粒子等をテンプレートとする合成法とは異なり、後工程でコアとなる材料を除去する必要がなく、しかも廃棄物処理が不要であるため、価格、環境に与える負荷軽減の両面で魅力的プロセスであり大いに注目されている。⁴⁻⁷

筆者らは、この新しいプロセスを量産技術へと発展させるべく技術開発を進めるためきたが、この過程で基本プロセスを変えることなくより小さな中空粒子をしかも高収率*で合成できる条件を見出すことができた。しかし、この中空粒子の生成条件は、バブルテンプレートモデルでは説明が困難であり、これを競争力ある中空粒子製造技術として確立するためには新たな中空粒子形成メカニズムを構築する必要が生じた。

このメカニズムを解明することが

できれば、合理化した量産プロセスの設計が可能となり、これまで市場ニーズに対応できていなかった炭酸カルシウム中空粒子の普及に新たな展望が開かれると期待される。

2. 研究の目的

以上の背景で述べたとおり本研究は、これまでの開発研究により基本的プロセスはバブルテンプレート法とほぼ変わらないが、生成される中空粒子のサイズが異なりしかも高収率で得られるため新たな粒子生成メカニズムによるものとみられる合成条件を見出すことができた。

本方式は、中空粒子生成の再現性が高く、しかも粒子収率も高いので今後の炭酸カルシウム中空粒子の製造法として大いに期待できる。このため本プロセスの粒子形成メカニズム解明することにより量産化への道が開け、炭酸カルシウムの今後の市場展開に大いに寄与できることとなる。

このため本研究は、ガスバブリング法により新たに合成可能となった中空粒子の形成メカニズムを明らかにすることを目的に行なった。次に、本プロセスにより製造可能な中空粒子は、炭酸カルシウムの準安定相であるバテライト粒子であり水分の存在下では、安定相であるカルサイトに変態し中空形状を失ってしまう弱点を有している。この解決手段として、熱処理により、バテライト→カルサイト変態を利用して水分存在下でも安定なカルサイト型中空粒子の開発を目的に研究を行った。

*バブルテンプレート法による中空粒子合成

粒子径：3～5 μ m、中空粒子含有率<20%

本プロセス

粒子径：1～2 μ m、中空粒子含有率>90%

一貫収率は約30%でまだ今後の改前が必要。

第1章 中空粒子プロセスにおける炭酸ガスバブリング法の位置づけ

1-1. 中空粒子の市場ニーズ

前節において述べたように、無機中空粒子は従来の中実粉末にはない様々な特質を付与することができるため各方面において関心が強まってきている。無機中空粒子としては現在までに、アルミナ、ジルコニア、シリカ、酸化チタン、イットリアや酸化亜鉛などの金属酸化物の中空粒子が開発されている⁸⁻¹¹。

中空粒子は、中空構造としての形状特性から、カプセル材としてドラッグデリバリーや酵素などのような過敏な材料にとっては、不可欠な材料となっている。また添加剤としては、各種建材や紙などの軽量化のほか低熱伝導率効果による断熱材としての用途が期待され、光学特性としては高い反射率を持つため再生紙の光沢度アップや隠蔽率の改善等により薄紙化が図れるなどの効果が期待されている。Fig.1-1 に中空粒子の持つ特徴と用途および期待される効果について示す。

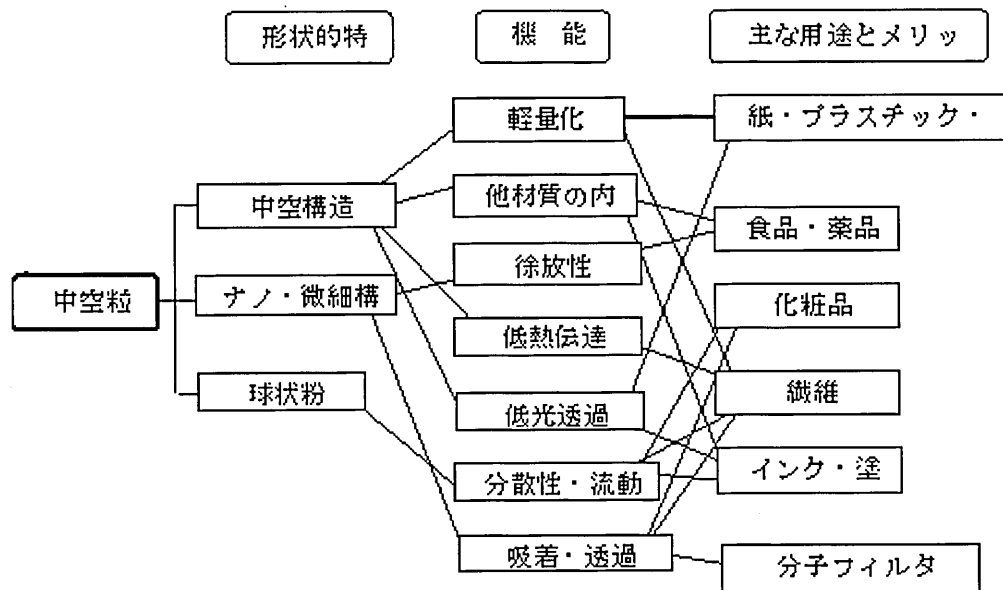


Fig.1-1 中空粒子の特徴と期待される用途

1-2 炭酸カルシウム中空粒子の市場的背景

炭酸カルシウムは、石灰石の粉砕による重質炭酸カルシウムと化学反応法による軽質炭酸カルシウムとがあるが、現在の総市場規模としては、製紙用の内製品を除いて 140 万 t/年程度である。

このうち 100 万 t/年は重質すなわち石灰石からの粉砕品であり、炭酸ガスバブリング法による中空粒子の対象市場とは、別領域と考えられる。価格は別として残る 40 万 t/年の軽質ないし膠質炭酸カルシウムの関連市場が潜在市場とみなすことができる。この用途を分析し、その技術動向を調査すれば今後の中空粒子の市場についてある程度の予測が可能であると思われる。

現時点における用途の内訳は、機械統計ならびに（株）ブレーンセンターに依頼した調査結果によれば、Fig.1-2 に示すようになっている。

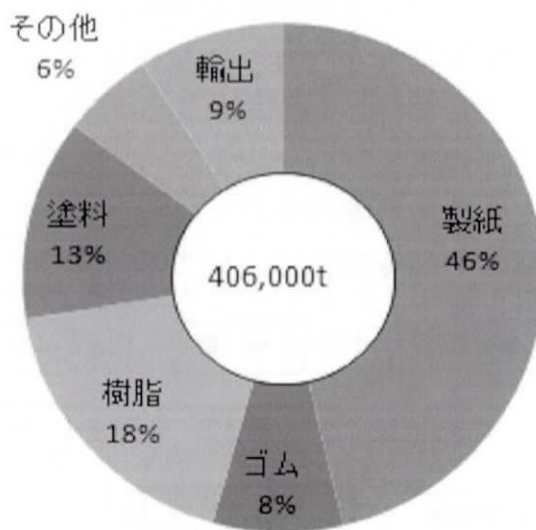


Fig.1-2 軽質および膠質炭酸カルシウムの市場規模

これらの具体的使用例は、Table1-1 に示すような結果になっている。市場ヒヤリング調査結果によれば、この中で炭酸カルシウム中空粒子に強い関心を持っているメーカーとしては、Table 1-1 の製紙、繊維、塗料においてハッチした開発品用途において注目されている事が分かった。

なお、今回のヒヤリングでは、薬品、食品が含まれておらず、今後の

調査によりその動向を調査して行く予定である。

Table1-1 炭酸カルシウムの用途と要求特性

分野	用途	特性	
製紙用	填料、塗料、塗被顔料	白色度向上、 <u>低密度化</u> 、 <u>不透明度</u> 、印刷特性向上	
塗料用	体質顔料、下塗り、中塗り、インキ、	作業性、粘度調整、希釈効果 目地止め、 <u>断熱</u>	
ゴム用	運動靴、電線ケーブル、タイヤベルト、接着剤	加工性、増量材、コスト	
樹脂用	パイプ、タイル、ビニールシート、家電部品	強度、安定性、艶消し、手触り、流動性、分散性	
その他	建材用	床材、壁材、他	軽量、断熱
	食品用	パン、ソーセージジュース、ビスケット、ガム	カルシウム強化、食感
	医薬品用	胃腸薬、歯磨き粉	制酸剤、研磨材
	農業用	農薬、土壌改良、配合肥料	水和剤、中和剤、カルシウム補給、徐放性
	繊維		断熱

1-3 中空粒子の製造方法

炭酸ガスバブリング法の位置づけを確認するため、これまでに開発されている主な中空粒子製造法について概観しておくことにする。

1-3-1 有機ビーズテンプレート法^{12,13}

この方法の特徴は、テンプレートとして有機ビーズを使用することである。テンプレートとしては、ポリスチレンが多用されているようであるが後工程において熱処理または、酸処理により除去可能なものであれば特に制限はなく、シリカやチタニアの場合炭酸カルシウムが多くつかわれている様である。Fig.1-3 に概念図を示す。

この方法は、ビーズの選択により比較的多くの中空粒子の製造に対応可能な強みを持っている。

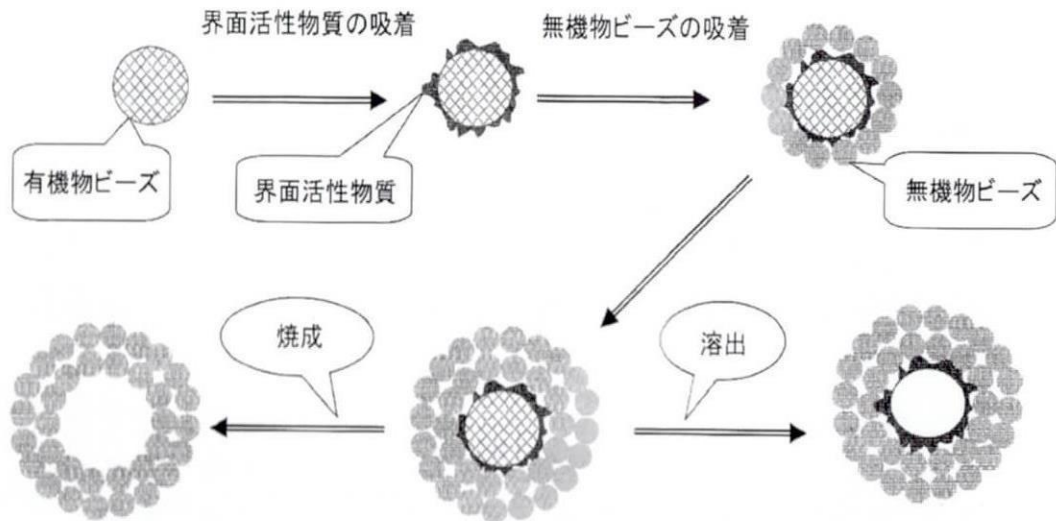


Fig.1-3 ビーズテンプレート法による中空粒子製造プロセス

しかしコアとなる粒子を使用するため、その種類により熱分解や化学的処理により除去する必要があり、高コストになる弱点を有しているほか有機物をコアとして使用する場合には廃棄物処理の問題も生じる。

1-3-2 エマルジョン法¹⁴⁻¹⁶

エマルジョン法は、互いに溶け合わない二つの液体を混合し、液滴が界面エネルギーを最小とするために球形状に分散して存在する現象を利用する。このためエマルジョンを安定化させるため、界面活性剤やポリマーが必要とされる。

エマルジョン法には、W/O および O/W やさらに複雑な形態もあるが、基本的な概念は Fig.1-4 に示す通りである。Fig.1-4 は O/W エマルジョン法の例であるが、最初にエマルジョン液滴の界面上に付着させるコロイドを含んだオイル相に水相を加え均一に攪拌される。次に均一に分散した油相は界面エネルギー最小化のため球状化し、油相に含まれていたコロイド粒子がエマルジョンの表面に付着し界面は粒子により覆われる。これらの粒子は、固定材の投入により中空粒子となる。この方法も、不

安定なミセルを安定化させるため界面活性剤の使用や分離技術の向上が必要であり、さらに有機物である油相の廃棄等の問題がある。

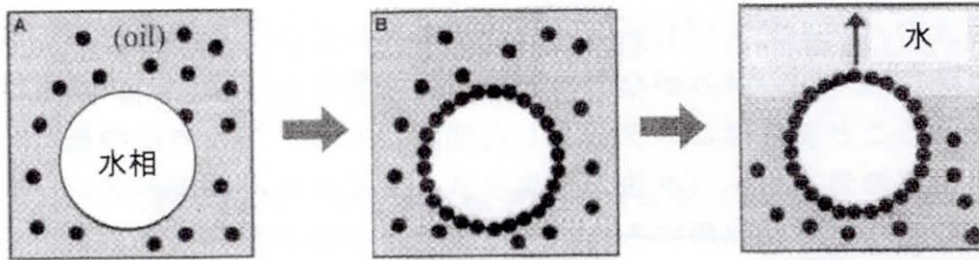


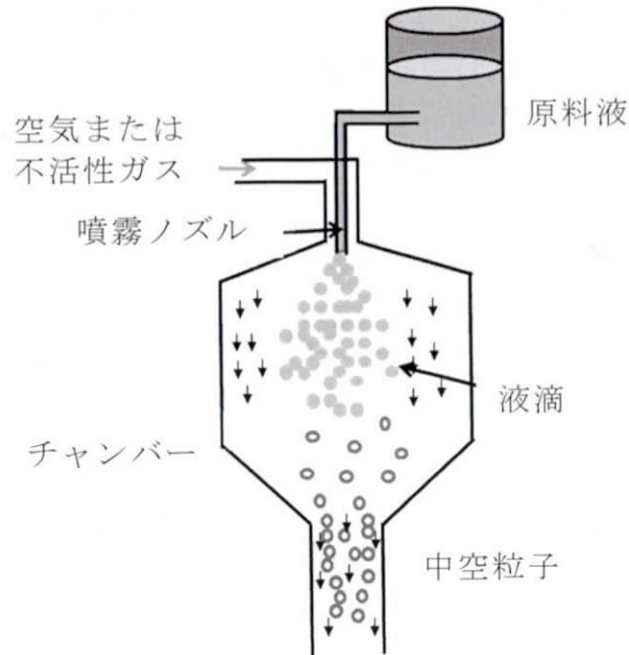
Fig.1-4 エマルジョン法 (O/W エマルジョン法) による中空粒子生成

1-3-3 噴霧熱分解法^{17,18}

噴霧熱分解法は、目的部室の成分を含んだ原料溶液を空気ないしは不活性ガスを用いて微細な液滴に噴霧し、これをチャンバー内において加熱・乾燥・熱分解を行って中空粒子を得る方法である。

Fig.1-5 にプロセスの概念図を示す。

このプロセスで合成される粒子は、比較的形状が良く粒度分布も比較的狭いという報告もあるが設備コストが高く、また得られる粒子サイズも大きく工業的に実用化されている例は少ない。



Schematic diagram for spray dryer

Fig.1-5 噴霧熱分解法による中空粒子合成プロセス

1-3-4 バブルテンプレート法⁴⁻⁷

本方法は、原料溶液にマイクロバブルを投入ないしは分解により発生させその周囲に粒子を凝集させて中空粒子を合成させる方法である。

名工大のバブルテンプレートによる炭酸カルシウム中空粒子が提案されて以降、幾つかの試みがなされている。本研究も当初このプロセスを量確立することを目標にスタートした経緯がある。この方法の最大の特徴は、従来のテンプレート法とは異なり、マイクロバブルがテンプレートとして働くことを利用する為、後工程でコア粒子を除去する必要がなく、工程を短縮できるだけでなくそのための除去設備や廃棄処理が不要であるという大きな強みがある。

Fig.1-6 に炭酸ガスのマイクロバブルをテンプレートとした炭酸カルシウム中空粒子のプロセスの概念図を示す。

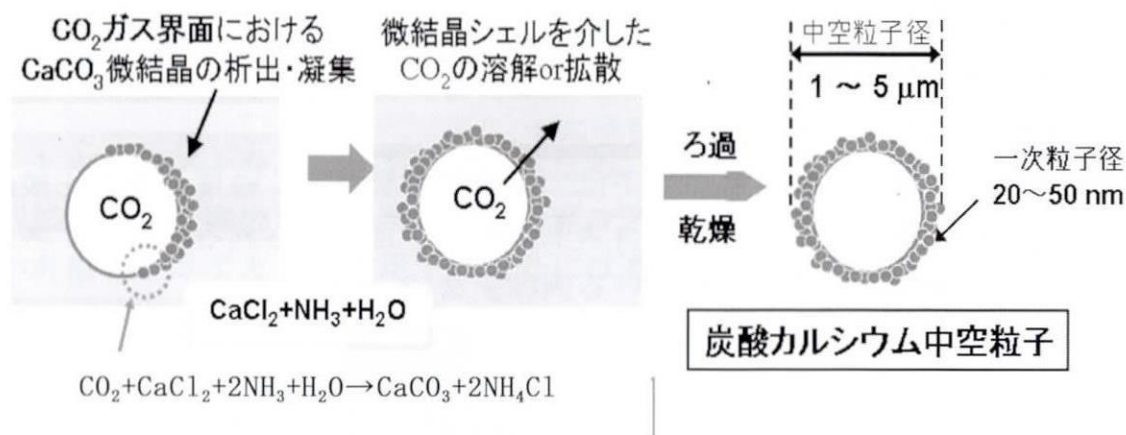


Fig.1-6 バブルテンプレート法による中空粒子合成プロセス

本方法は、プロセスとして非常に大きな魅力がある半面、マイクロバブルのサイズおよび分布のコントロールが難しく液中におけるバブルの安定性が課題であり実用化までには、まだまだ解決すべき問題を多く含んでいる。

1-3-5 中空粒子製造法としてのバブルテンプレート法の位置づけ

1-3-1 から 1-3-5 において中空粒子の製造法について概観したが、これらをまとめると表 1-2 のようになる。

Table1-2 各種中空粒子合成プロセスの特徴

	合成技術	プロセス	特長
1	ビーズテンプレート法		<ul style="list-style-type: none"> ・要コア材除去プロセス ・高製造コスト
2	エマルジョン法		<ul style="list-style-type: none"> ・要コア材除去プロセス ・高製造コスト
3	スプレードライ法		<ul style="list-style-type: none"> ・設備費大 ・高温処理 ・10 μ m以下の粒子製造が困難
4	バブルテンプレート法		<ul style="list-style-type: none"> ・コア材除去プロセス不要 ・廃棄物の処理が不要 ・設備費小 ・製造コスト低減が可能

中空粒子製造プロセスとしてバブルテンプレート法は潜在的に高い可能性を秘めている事が分かる。反面、本方法はマイクロバブルのサイズおよび分布のコントロールが難しく液中におけるバブルの安定性が課題であるなど実用化までには、まだまだ解決すべき問題を多く含んでいる。また、対象とする中空粒子に対してどのような種類のガスを使用すべきか、液—ガス界面反応条件をどのように設計すべきかなど未解決な部分も多く黎明段階にある技術といえることができる。

第2章 Ca 塩水溶液中への炭酸ガスバブリング法による炭酸カルシウムの析出挙動

2-1 炭酸カルシウムの製造プロセス

炭酸カルシウムの製造法は、石灰石の粉砕による重質炭酸カルシウムと化学反応による沈降炭酸カルシウムに大別される。化学反応法は、工業的には Ca 塩水溶液中に炭酸ガスを吹き込んで晶出させる方法が最も一般的であり、そのため製造条件の違いにより生ずる粒子形状や結晶構造の変化に関する研究が数多くなされてきている¹⁹⁻²³。

炭酸カルシウムには、安定相であるカルサイト、準安定相であるアラゴナイト及びバテライト相があり、このほかにアモルファス、6水和物及び1水和物の存在が知られている。本件研究における中空粒子は、塩化カルシウム水溶液中に炭酸ガスを吹き込みその晶出—凝集過程において晶出する結晶形態のコントロールにより初めて可能となる技術である。従って、炭酸ガス吹き込み法におけるこれまでの研究において明らかにされてきた結晶の析出挙動および成長挙動に関する成果を振り返ることは、中空粒子形成プロセスを解明するに当たり不可欠である。以下の節でこれらの研究結果を概観しておくことにする。

2-2 炭酸ガスバブリング時における炭酸カルシウムの析出挙動

2-2-1 炭酸カルシウムの核生成と核成長

溶液中から結晶が析出する過程は、Fig.2-1 に示されるようなモデルが知られている。過飽和溶液の中では、過剰になった溶質イオンが集合してクラスターが生成する。このクラスターは、熱力学的に不安定であり離合・集散を繰り返しながら成長し臨界径 (r_{crit}) に達した時点で(1)式において余分なエネルギーを放出して核生成がおきる。

$$\Delta G_t = \Delta G_l + \Delta G_s \text{————— (1.1)}$$

(Δ_l のクラスターの自由エネルギー、 Δ_s は表面エネルギー)

近年の研究では、炭酸ガス吹き込み後クラスターが形成され、ついで **liquid like** の **early stage** アモルファスが形成されさらにこれが凝集してアモルファスの一次粒子が形成されることが知られている²⁶⁻²⁸。

このプロセスが 2-2-2 に述べる炭酸ガスバブリングの過程で生ずる結晶の変態挙動と連続して進む過程である反応進行速度をある範囲内で納めることによって中空粒子が形成されることをあきらかにしたのが本研究の成果である。

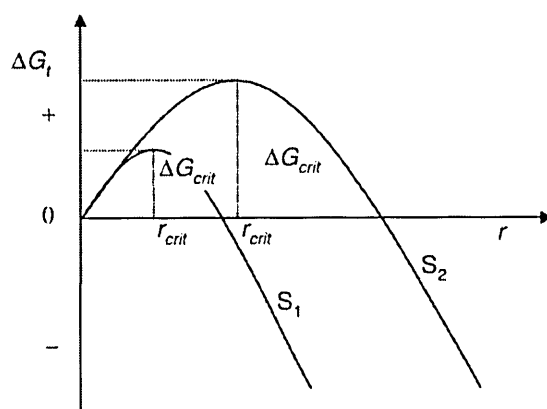


Fig.2-1 ΔG_t versus the cluster radius, r , for different supersaturation, S , where $S_1 > S_2$.

2-2-2 炭酸カルシウムの多形晶

炭酸ガスバブリング時における結晶の析出形態としては安定相であるカルサイト、準安定相であるアラゴナイト、バテライト相があり、これに加え不安定相であるアモルファス相の存在が知られている。

通常 1mol/l 以下の塩化カルシウム溶液を使用し、常温下において 0.2l/min 程度で炭酸ガスバブリングする時はアラゴナイトは出現せず準安定相としては専らバテライト相が観察される²⁴。実際筆者らの常温において合成した炭酸カルシウム中空粒子は、全てバテライト相を示している。

Fig. 2-1(a)はカルサイト、Fig. 2-2(a)はバテライト、Fig. 2-3(a)はアラゴナイトの結晶構造を示したものである。カルサイトは、菱面体晶、バテライトは六方晶、アラゴナイトは斜方晶に分類される。Fig. 2-1(b)、Fig. 2-2(b)、Fig. 2-3(b)は、それぞれの六方晶表示したものであり六角柱状

の側面かみたものである。カルサイト結晶の六方表示の(0001)面は菱面体の(111)面に相当する。この(111)面は六方体表示のC軸に垂直なCa²⁺とCO₃²⁻グループが交互に並んだ形になっておりエネルギー的に安定な構造となっている²³。一方バテライトではC軸に平行にCO₃²⁻が並んでおりCa²⁺とは垂直の関係にあり不安定な構造をしているのが特徴である。このような組織の安定性の相違により、各相は表2-1に示すような溶解度差を生じ、2-2-2で述べるような炭酸ガスバブリング過程での変態挙動を示すこととなる。

Table 2-1 Logarithmic Solubility of Calcium Carbonate

	pK(at 25°C)	Log K(T in K)
Amorphous	6.28	6.1987+0.0053369(T-273) +0.00T01096 (T-273) ²
Vaterite	7.913	172.1295+0.077966T-3074.688/T-71.595log(T)
Calcite	8.480	171.9065+0.077993T-2839.319/T-71.595log(T)

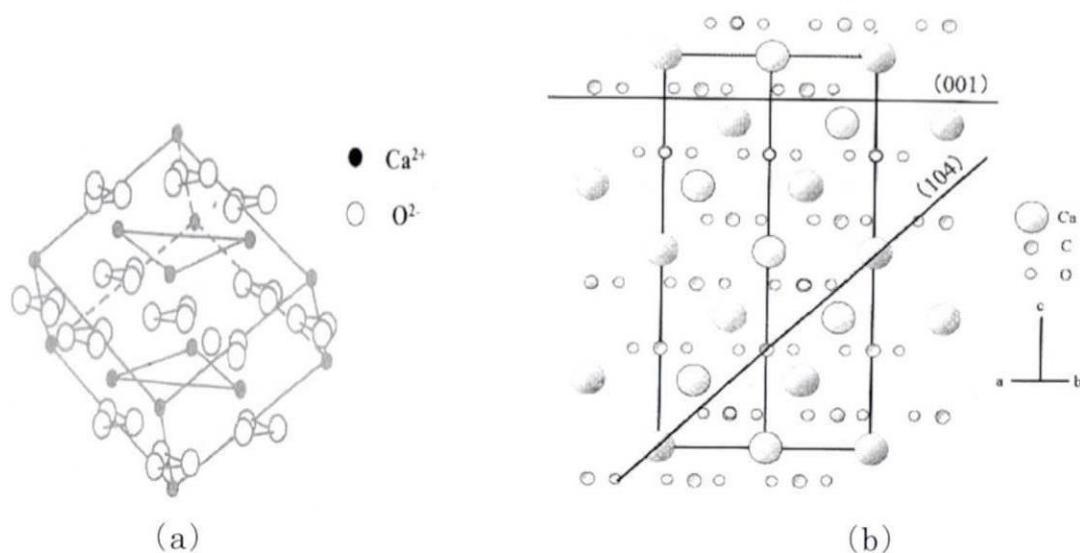


Fig.2-1 Crystal Structure of Calcite

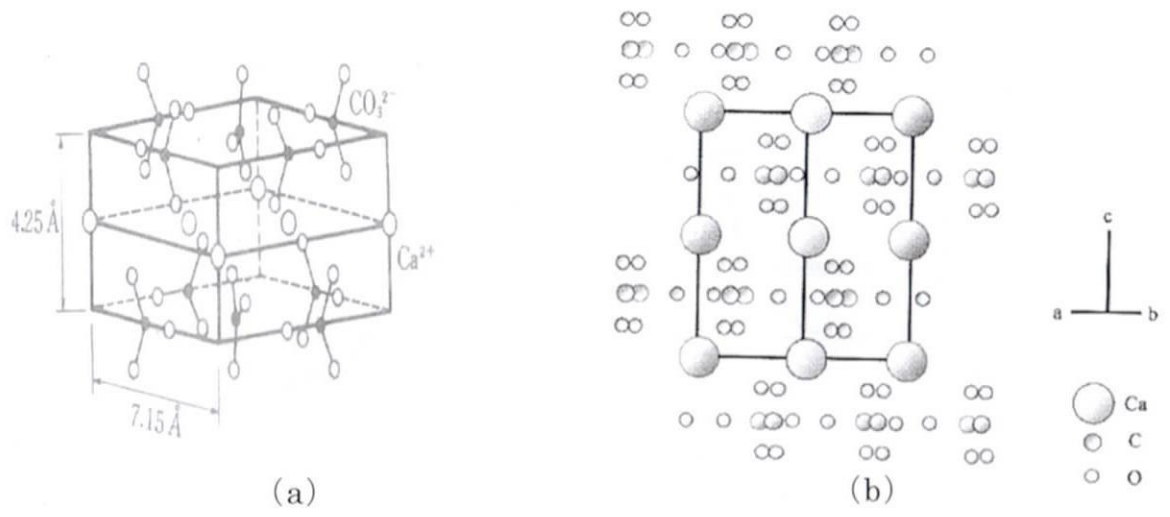


Fig.2-23 Crystal Structure of Vaterite

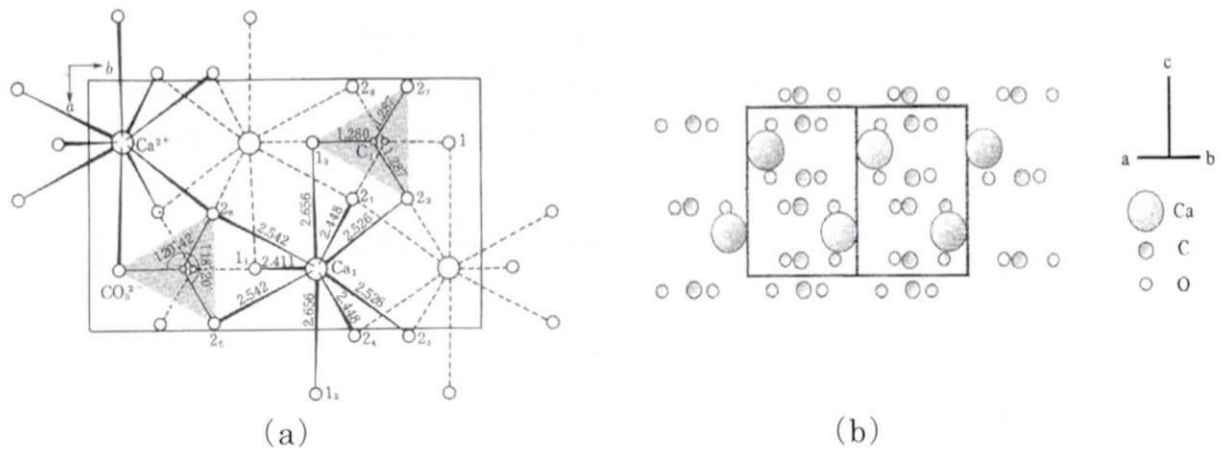
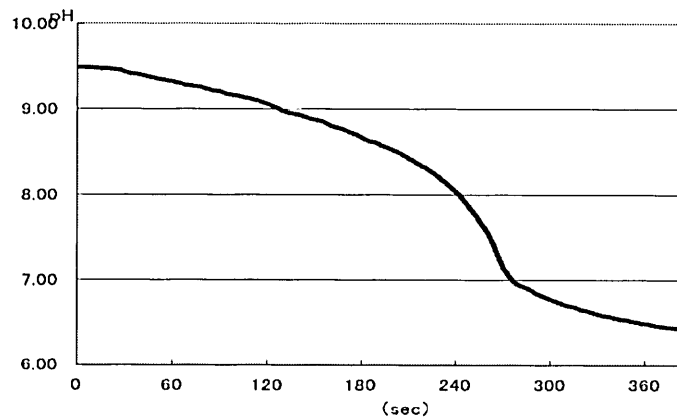


Fig.2-3 Crystal Structure of Aragonite

2-2-3 炭酸ガスバブリング反応時における炭酸カルシウムの析出と変態

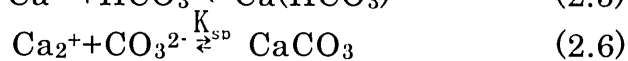
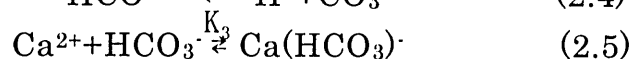
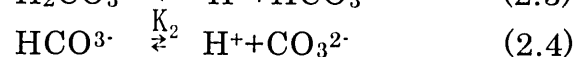
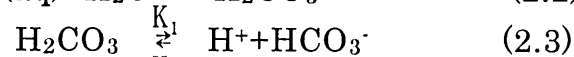
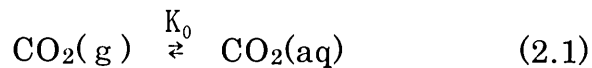
カルシウム塩水溶液中に炭酸ガスを吹き込む時、水溶液の pH 変化は Fig.2-4 のように変化する。



CaCl₂: 0.10mol/l, NH₃: 20ml, pH: 9.50, CO₂: 2.5l/min, N₂: 0l/min, 28°C

Fig.2-4 Change Curve of pH by CO₂ gas bubbling into CaCl₂ solution

この時、溶液中では以下のような反応が進行する。



ここに K_0 は炭酸ガスの溶解度、 K_1 は、 K_2 は炭酸のかい離定数、 K_{sp} は炭酸カルシウムの溶解度積である。

カルシウム塩水溶液に吹き込まれた CO₂ ガスは、溶液中に一部溶解し (2.2) の反応が生じる。これがかい離し (2.6) において炭酸カルシウムが生成する。この炭酸カルシウムの生成により反応は右へシフトしその結果炭酸ガスの溶け込みが進み pH の低下が起こる。この時 H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻ の液中における存在比は、Fig 2-5 の形になることが知られ

ている。

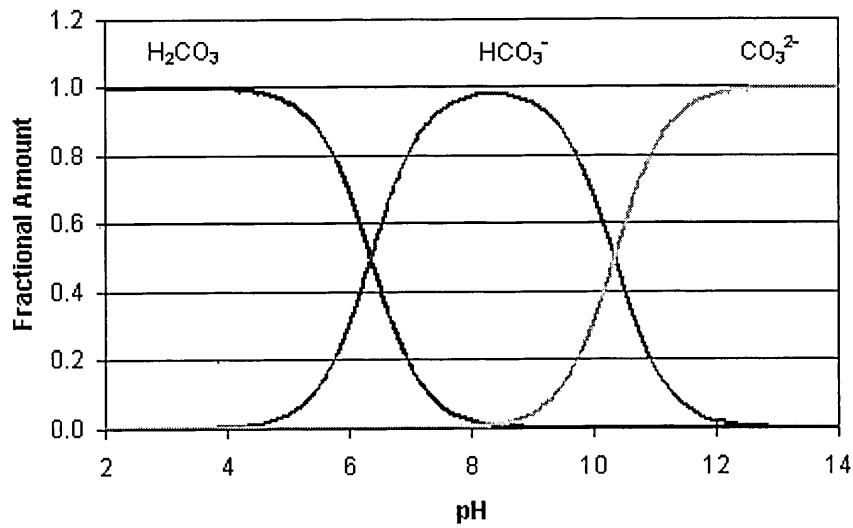


Fig.2-5 Speciation of major carbon species depending on pH (total concentration 0.003 mol L^{-1} , $T= 20^\circ\text{C}$, closed system, and ionic strength $I= 0$).

この反応過程で Sawada²⁰ は、炭酸カルシウムの晶出がバブリングの経過時間に伴い Fig.2-6 のような相変化を伴って進行すると報告している。

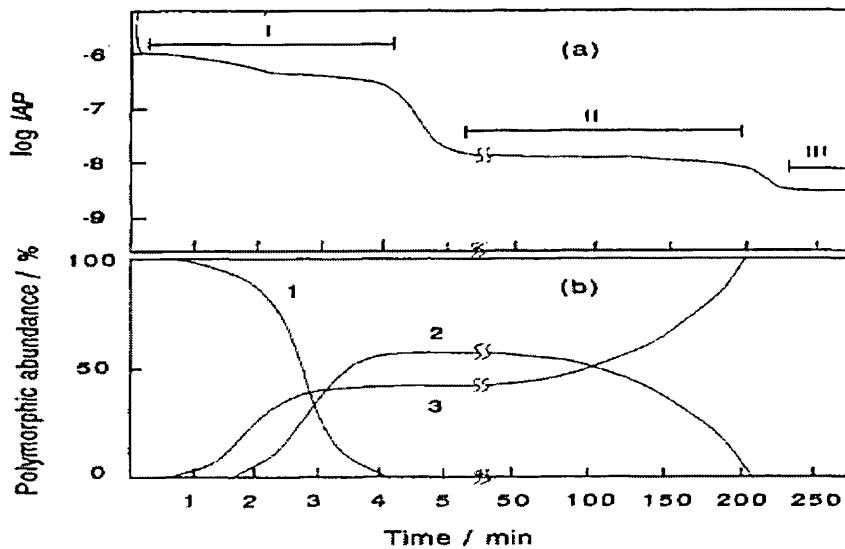


Fig.2-6 (a) Change in $\log IAP$ with time at 25°C .

unstable (I), metastable (II) and stable (III) stages.

Fig.2-6 (b) Change in polymorphic abundance. Curve 1, amorphous; curve 2, vaterite; curve 3, calcite.

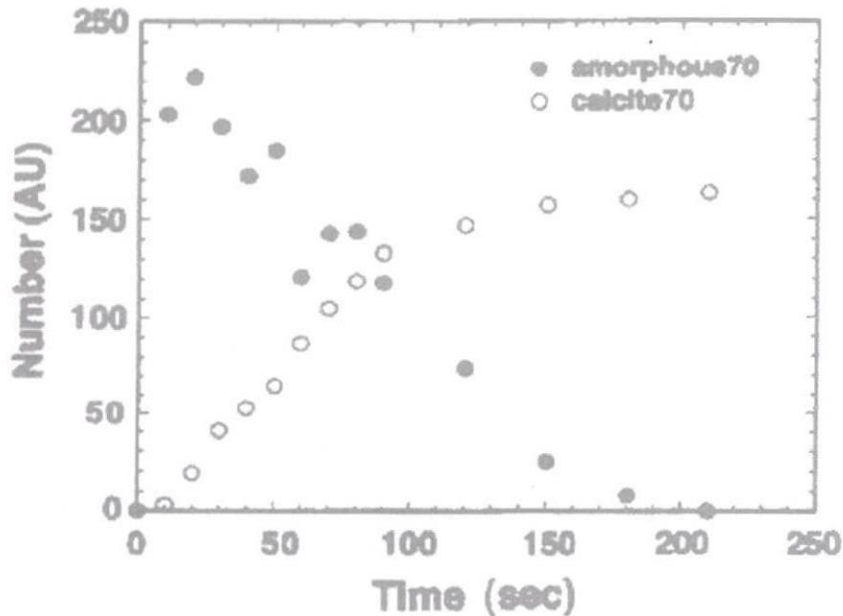
© 1997 IUPAC, *Pure and Applied Chemistry* **69**, 921-928

Fig.2-6 の unstable I については、近年多くの研究がなされ、その様子が分かってきている²⁶⁻²⁸。Gebauer 等によれば、炭酸ガス吹き込み後クラスターが形成され、ついで liquid like の early stage アモルファスが形成される。

さらにこれが凝集してアモルファスの一次粒子が形成されるとしており、E.M.Pouget 等²⁸は Cryo-TEM による early stage アモルファス観察結果を報告している。

さらに、アモルファスから結晶相への変態に際しては、徂徠等¹⁸はその場観察により新たな安定相の出現とともにアモルファスが急速に溶解し消滅すると報告している。この現象は、溶解再析出プロセスとして良く知られており、Table2-1 との関連で生じる現象である。

Fig.2-8 はアモルファスーカルサイトの変態にていての進行例である。³⁰



Change from amorphous to calcite with time.
 $\sigma = 70$. Optical microscopic measurement.

References

- 1) M. Takahashi, M. Fuji, Y. S. Han, *J. Soc. inorg. Mater. Jpn.*, **12**, p87(2005)
- 2) T. Enomae, Proc. 5th Asia textile conference, No.1 Kyoto, 464(1999) .
- 3) T. Tani, R&D Review of Toyota CRDL, 34, p3 (1999).
- 4) G. Hadiko, Y.S.Han, Fuji M.; Takahashi M. *Mater. Lett.*, **59**, p2519(2005)
- 5) Y.S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, *Chem. Lett.*, **34**, p152(2005)
- 6) H. Watanabe, Y. Mizuno, T. Endo, X. Wang, M. Fuji, M. Takahashi, *Adv. Powder Technol.* **20**, p89(2009).
- 7) G. Hadiko, Y.S.Han, M. Fuji, M. Takahashi, *Mater. Technol.*, **17**, 403(1999)
- 8) 黒木修、水口正昭、中原勝也、中原桂子、色材, **72**, 413(1999)
- 9) 柿原敏明、小浦場卓也、酒井秀樹、西山勝廣、阿部雅彦, *Mater. Technol.*, **17**, 403, (1999)
- 10) 箱田秀一郎、酒井秀樹、柿原敏明、川拓也、西山勝廣、阿部正彦、色材 **70**, 84(1997)
- 11) 川拓也、酒井秀樹、柿原敏明、西山勝廣、阿部正彦、*Mater. Technol.*, **17**, 195(1999)
- 12) D. Walsh, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater.* **11**, p 324(1999)
- 13) J. L. Yin, X. F. Quian, J. Yin, M. W. Shi, G. T. Zhou, *Mater. Lett.*, **57**, 3859(2003)

- 14) J. A. Thomas, L. Seton, R. J. Davey, W. C. E. De, *Chem. Commun.*, 1072(2002)
- 15) J. H. Park, S. Y. Bae, S. G. Oh, *Chem.Lett.*, 32,598(2003)
- 16) S. Kato, T. Makino, H. Unuma, M. Takahashi, *J. Ceram. Soc. Japan*, 109,369(2001)
- 17) H. Hashimoto, *Japan. Soc. Mechanical Engineers*,62, 3771(1996)
- 18) T. Kato, Doctorial Rep. <http://naosite.lb.nagasaki-u.ac.jp>, (2003)
- 19) Y. Arai, T. Yasue, *Gypsum & Lime*,228,41(1990)
- 20) K. Sawada, *Pure & Appl. Chem.* 69,921(1997)
- 21) J.P. Andreassen, *J. Cryst. Growth*, 274,256(2004)
- 22) .Yasuda,K.Komatsu,S.Shimizu,H.Nishioka,M.Hanasaki, S.Minayoshi, *Gypsum & Lime*,249,105(1994)
- 23) I. Matsushita, Y. Hamada, T. Moriga, T. Ashida, I. Nakabayashi, *J. Ceram. Soc. Japan*,104,1081(1996)
- 24) 荒井康夫,石膏と石灰ハンドブック、技報堂(1995)
- 25) 北野康 他,炭酸ガスの化学、共立出版(1976)
- 26) P. Emilie, P. Bomans, J. Goos, P. Frederic, G. With, Ni. Sommerdij, *Science*, 249, 95(2009)
- 27) D. Gebauer, A.Vorlkel, H. Coelfen, *Science*, 322, Dec(2008)
- 28) S.E.Wolf, J Leiterer, M.Kappl, F. Emmerling, W. Tremel, *J. Am. Chem.Soc.*130,22342(2008)
- 29) K.Tsukamoto, M. Sorai. T.akegawa,*JACG*,28,61(2001)

第3章 炭酸ガスバブリング時の pH を一定とした条件下における炭酸カルシウム中空粒子の合成

3.1 緒言

第 I 章で概括したように無機中空粒子は、軽量化や複合機能を付与できる材料として医薬、食品、化粧品、塗料、水処理、各種フィルター等の分野で非常に注目されている¹⁻⁴。中でも市場が広く生体への安全性の面からも囑望されている炭酸カルシウムに関しては、市場ニーズは極めて高い⁵⁻⁸が、反面価格への要求も厳しく未だ実用化レベルの中空粒子は得られていない。

このような背景にあって、名古屋工業大学より提案された炭酸ガスバブルをテンプレートとする中空粒子の製造に関する研究結果は、塩化カルシウム水溶液中へ炭酸ガスのマイクロバブルを導入し、その時のバブル表面に炭酸カルシウムの粒子を析出、凝集させるという極めて簡潔な技術である⁹⁻¹¹。従来の粒子等をテンプレートとする合成法とは異なり、後工程でコアとなる材料を除去する必要がなく、廃棄物処理が不要となるため最大の課題である価格問題を解決できる技術として大いに注目されている。

本研究では、この研究成果を工業技術へと発展させるため、まず再現性および収率の改善を目的とし炭酸カルシウム中空粒子の合成過程のプロセスデータを追跡可能な装置を製作した。塩化カルシウム水溶液中への炭酸ガスバブリングによる炭酸カルシウム粒子の析出挙動に与える水溶液濃度、炭酸ガス吹込量、pH、温度の影響についてはこれまで数多く報告がある¹²⁻¹⁴が、本研究においては、この装置を用い、中空粒子の生成挙動という観点からこれら各要因の中空粒子の形状、収率に及ぼす影響について検討した。

3.2 実験

3-2-1 試験装置の製作

製造プロセスをシミュレートするために炭酸カルシウム中空粒子合成

用試験装置を製作した。製作した装置の系統図および装置の写真を Fig.3-1 に示す。反応槽は、内部の反応の進行状況が観察できるように、容量 4 l のガラス製とした。

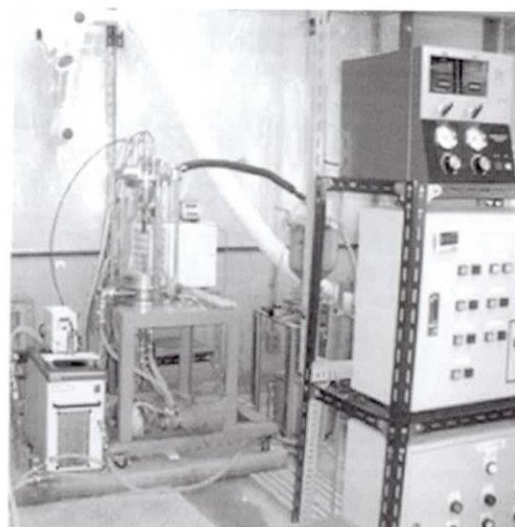
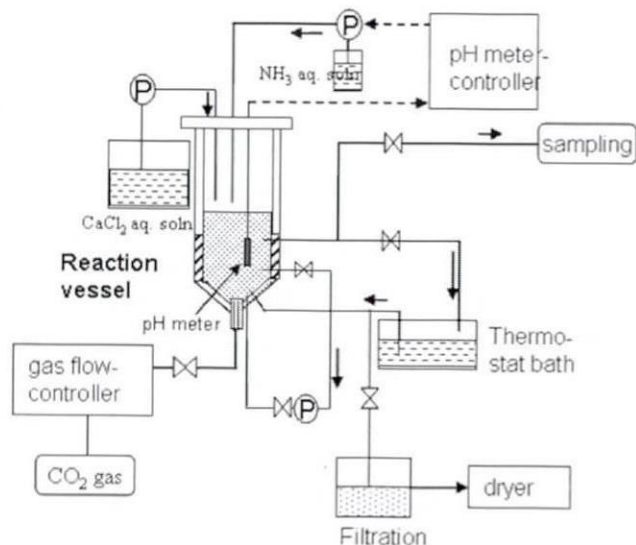


Fig.3-1 Experimental apparatus for synthesizing hollow particles

炭酸ガスバブリング中の pH 制御は、初期 pH を設定後炭酸ガスの吹き込みによる pH 変化を pH 検出計（堀場製作所：6107-50B）により検出しながらアンモニア水をマイクロポンプにより補給し pH が狙い値に対し ± 0.1 の範囲で収まるように制御した。

マイクロバブルは、高圧噴霧ノズルを自作して用いた。

その構造は Fig.3-2 に示すとおりである。ノズル下部より CO_2 ガスを供給し、ガス流を 50 度の頂角をもつ円錐ノズルから噴出した高圧水によりせん断する方式とした。

高圧水の供給は、東振テクニカル製ベーンポンプ(TVP-L810A)を使用し、0.8MPa の水圧マイクロバブルを発生させ Fig.3-1 における反応容器の下部より直接供給できるようにした。

この時のマイクロバブルをマイクロポンプによりマイクロトラック

(MT3300EX II) へと導入しバブルの分布径を測定した結果、Fig3-3 に示すような分布が得られた。

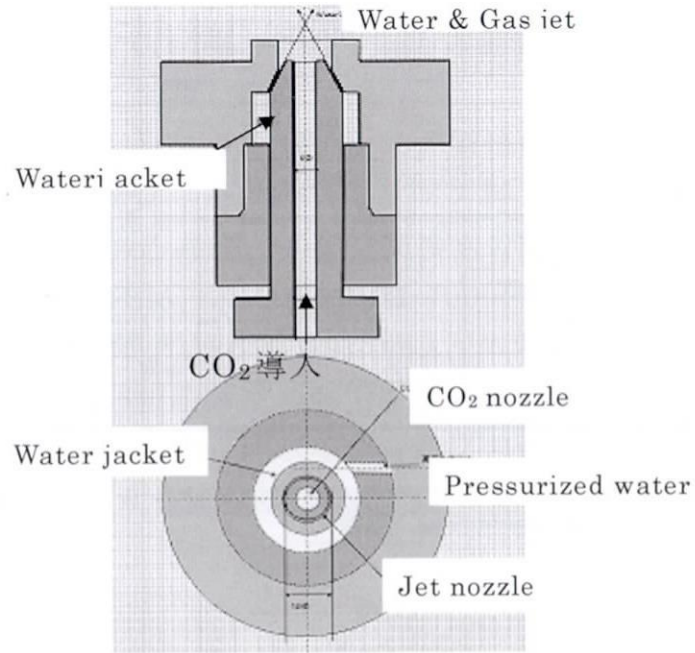


Fig.3-3 Micro bubble generator

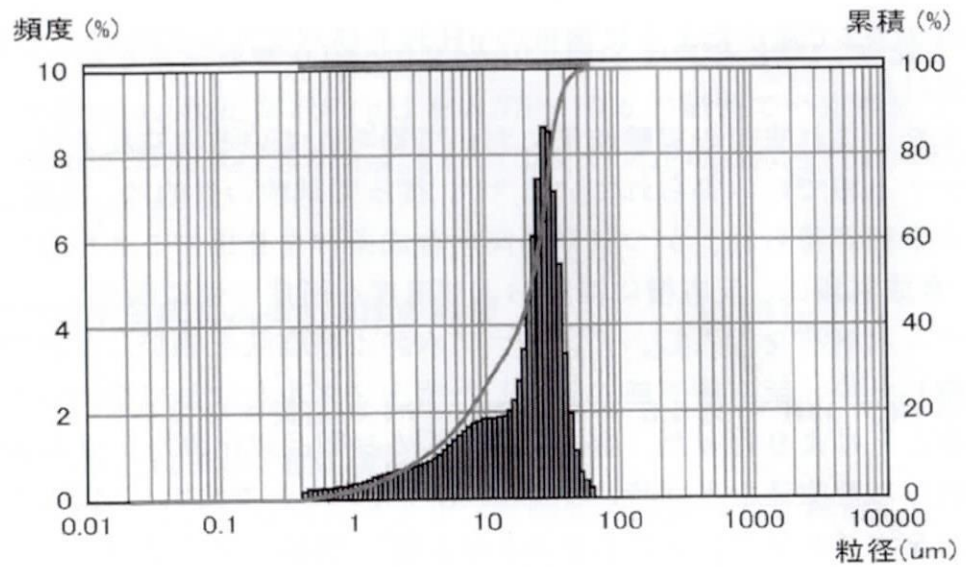


Fig.3-4 Distribution of micro bubbles(μm)

3-2-2 粒子の合成および観察

サンプルの合成は、製作した Fig.3-1 の合成試験装置および Fig.3-2 に示すマイクロバブル発生用ノズルを用い、Fig.3-4 に示すプロセスにより行なった。

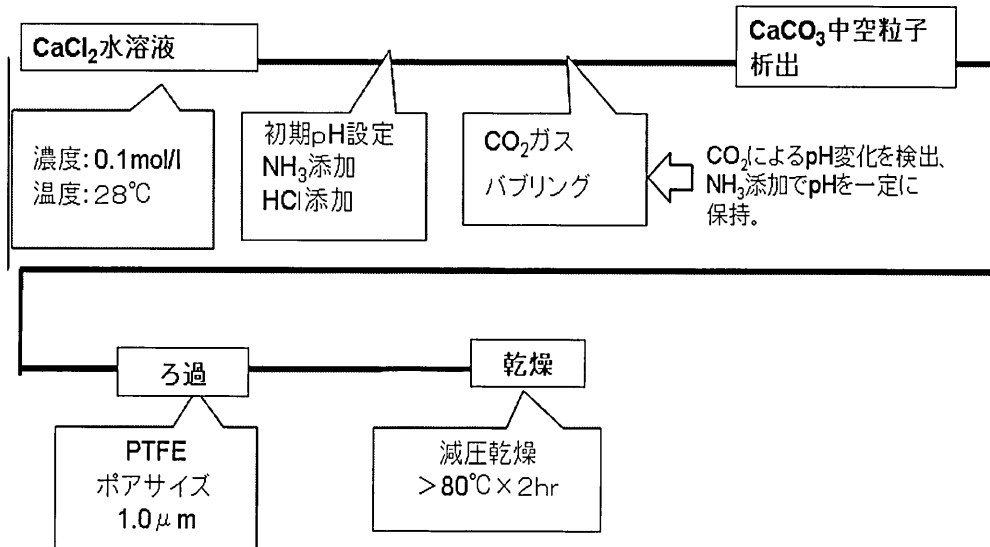


Fig.3-4 Synthesizing process for Calcium carbonate hollow particles

炭酸ガスバブリング法により炭酸カルシウムを合成する場合、その組織は2-2-2で述べたように溶液のpHおよびバブリング時間に大きく影響を受ける。

また、これまでの実験結果において得られている中空粒子は、全てバテライト相でのみ得られている⁹⁻¹¹。従って試験の目的は、安定してバテライト相が得られ、かつ収率の高い合成条件を見出すことが重要となる。

合成実験は、反応槽に濃度および温度を所定の値に調整した塩化カルシウム水溶液を投入し、アンモニア水および塩酸を添加して初期pHを調整した後、反応槽下部に装着した噴出ノズルを介して炭酸ガスを導入することにより行った。合成時のpHの制御は塩化カルシウム水溶液に炭酸ガスを吹込むと同時に、pH変化をセンサーで検出しながらアンモニア水をマイクロポンプにより0.5 ml/回、供給ピッチ2~125回/min.で投入しながら、pH変動幅を0.2以内に制御しながら行った。

水溶液は、塩化カルシウム試薬(和光純薬工業、特級)およびイオン交換

水を用いて濃度 0.05~0.2 mol/L に調整した。温度調整は恒温槽 (KAAKE 社製、DC10-K20) を用いて行なった。初期 pH の調整には、アンモニア水 (和光純薬工業、濃度 25%) および塩酸 (関東化学、濃度 35%) を用いた。炭酸ガス流量は、0.1 l/min.~5 l/min の範囲でマスフローコントローラーにより制御して供給した。

サンプルの観察は、炭酸ガスバブリング開始後 2~8 分の間で反応溶液を採取し、メンブレンフィルター (ミリポア製: オムニポア ポアサイズ 0.2 μ m) により吸引ろ過後、イオン交換水で数回洗浄を繰返し、80 $^{\circ}$ C で減圧乾燥した後、SEM (JEOL: JSM-7000FO) および X 線回折 (リガク: RINT 1000、Cu K α 、30KV、20mA、スキャン速度 2 $^{\circ}$ /min.) により粒子形態の観察及び結晶構造の解析を行った。また、合成粒子が中空構造を持つか確認するため、エポキシ樹脂に包埋したサンプルをウルトラミクロトーム (ライカ EMU/EMFC6) により約 1 μ m の薄片を切り出し、SEM 観察を行った。

3.3 結果と考察

合成条件は、実験室において中空粒子の生成が観察された、塩化カルシウム濃度 0.1mol/l、初期 pH9.8、合成時の溶液温度 28 $^{\circ}$ C を含むように条件設定を行った。

塩化カルシウム水溶液濃度 0.05~0.2 mol/l、温度 20 $^{\circ}$ C~32 $^{\circ}$ C、炭酸ガス流量 0.5 ~5l/min、反応溶液の pH を 8.75~10.5 の範囲で一定の値に保持し、2~8 min. のガスバブリングを行ってサンプルの合成を行い SEM により観察を行った。

3.3.1 中空粒子生成に及ぼす pH の影響

Fig.3-5 に塩化カルシウム濃度 0.15 mol/l、pH を 9.5 及び 10.0 で保持した試験で得られた粒子の SEM 像を示す。

いずれの pH 値および炭酸ガスバブリング時間の試験において採取したサンプルにおいても粒子径が数 μ m 程度の不定形粒子が多く見られる。この合成条件では中空粒子の生成は全く認められなかった。

また、塩化カルシウム濃度の異なる他の溶液において同様に pH を変え

て実験を行った結果においても中空粒子を得ることはできなかった。

3.3.2 中空粒子生成に及ぼす温度の影響

次に pH 一定条件下で反応時の溶液温度を変化させて合成試験を行った。塩化カルシウム水溶液濃度を 0.15 mol/l、pH 9.8、CO₂ガス量 0.5 l/min とし、水溶液温度を 15°C~30°C の範囲で変化させて行なった。Fig.3-6 に、温度 15°C、25°C および 30°C で合成された粒子の SEM 像を示す。水溶液 30°C、4min 以上のバブリング条件でのみ球状粒子が得られていることが分かる。しかし、この条件でも中空粒子は得られず、温度を変化させたいずれの実験においても中空粒子の生成は認めることはできなかった。

3.3.3 中空粒子生成に及ぼす炭酸ガス流量の影響

炭酸イオンの過飽和量を変えるには、炭酸ガスの流量を変えることによって可能である。このため塩化カルシウム濃度 0.15 mol/l、pH 9.8、溶液温度を 28°C とし、炭酸ガス吹込み流量を 1~5 l/min. の範囲で変化させて合成試験を行いその影響を調べた。結果の一例として、吹き込み流量 3 および 5 l/min. で合成された粒子の SEM 像を Fig.3-7 に示す。流量 3 l/min および 5 l/min で球状粉が得られ、1 l/min のバブリングではカルサイトが多く認められた。

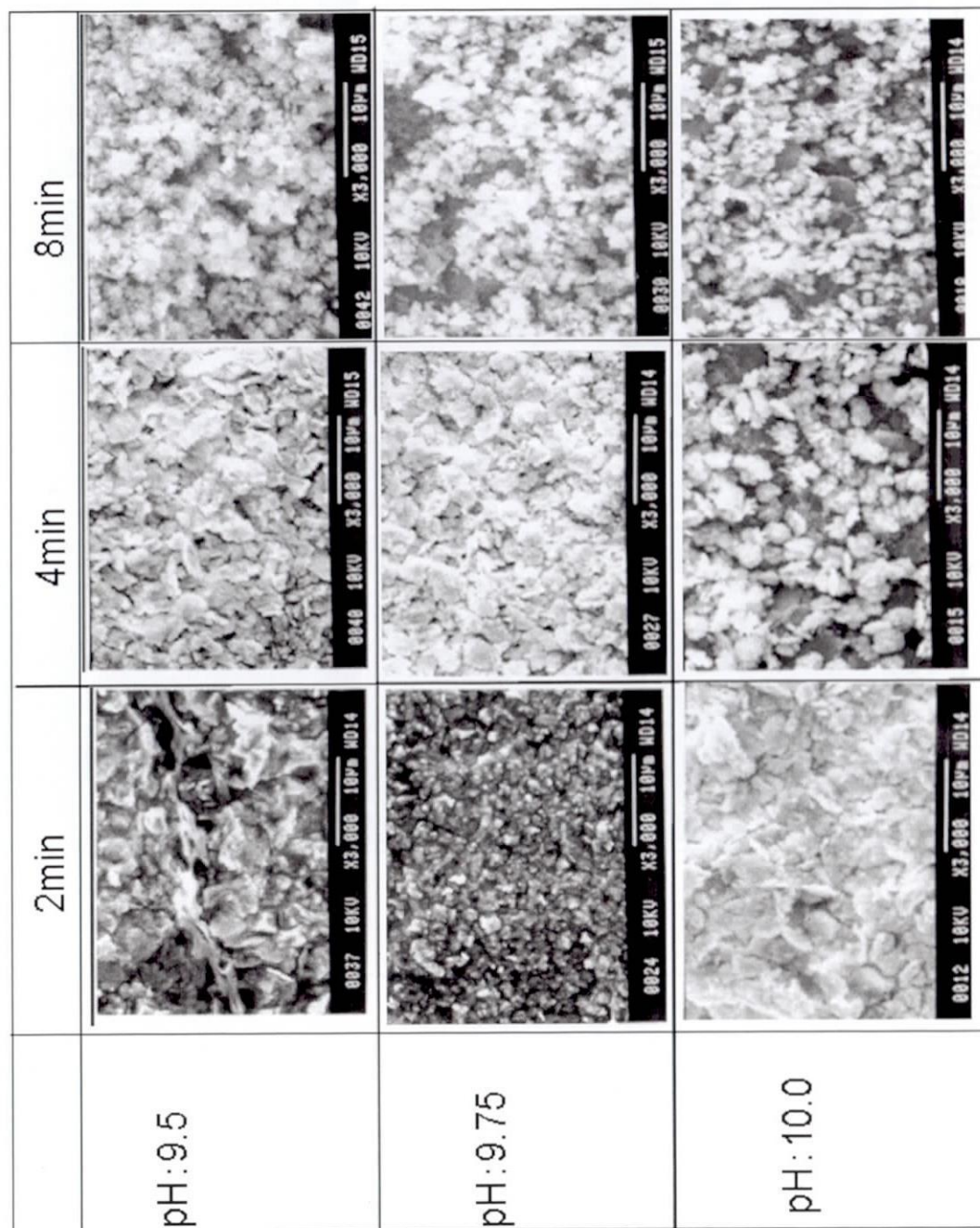
しかしいずれの条件においても、これまでの研究結果⁹⁻¹¹で認められたような中空粒子は得られなかった。

3.4 結 言

バブルテンプレート法による製造条件確立のため合成装置を製作した。この装置によりマイクロバブルを発生させ、合成時の pH 値を一定に保持しながら pH、温度、CO₂ガス流量の各条件を変えて、炭酸ガスバブリングによる中空粒子合成試験を行った。

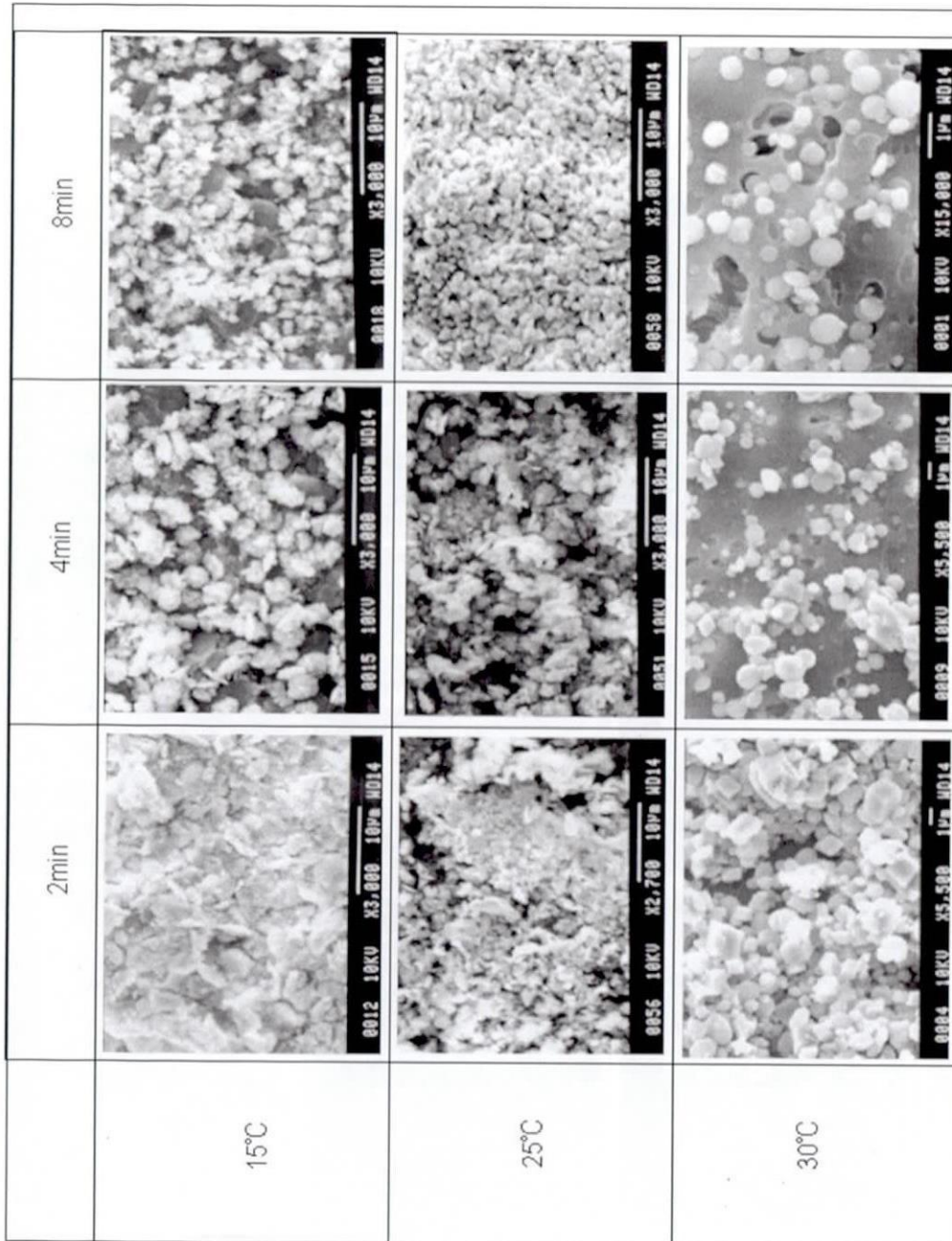
この実験結果においてはいずれの条件においても中空粒子を得ることはできなかった。炭酸ガスバブリング時の pH を一定に保持する方法では、中空粒子は、生成されないと考えられる。結論として、これまでの

研究において報告されている中空粒子の生成⁹⁻¹¹において、炭酸ガスバブリング時の pH 変化が中空粒子合成プロセスにおいて重要な役割を果たしていたと考えられる。



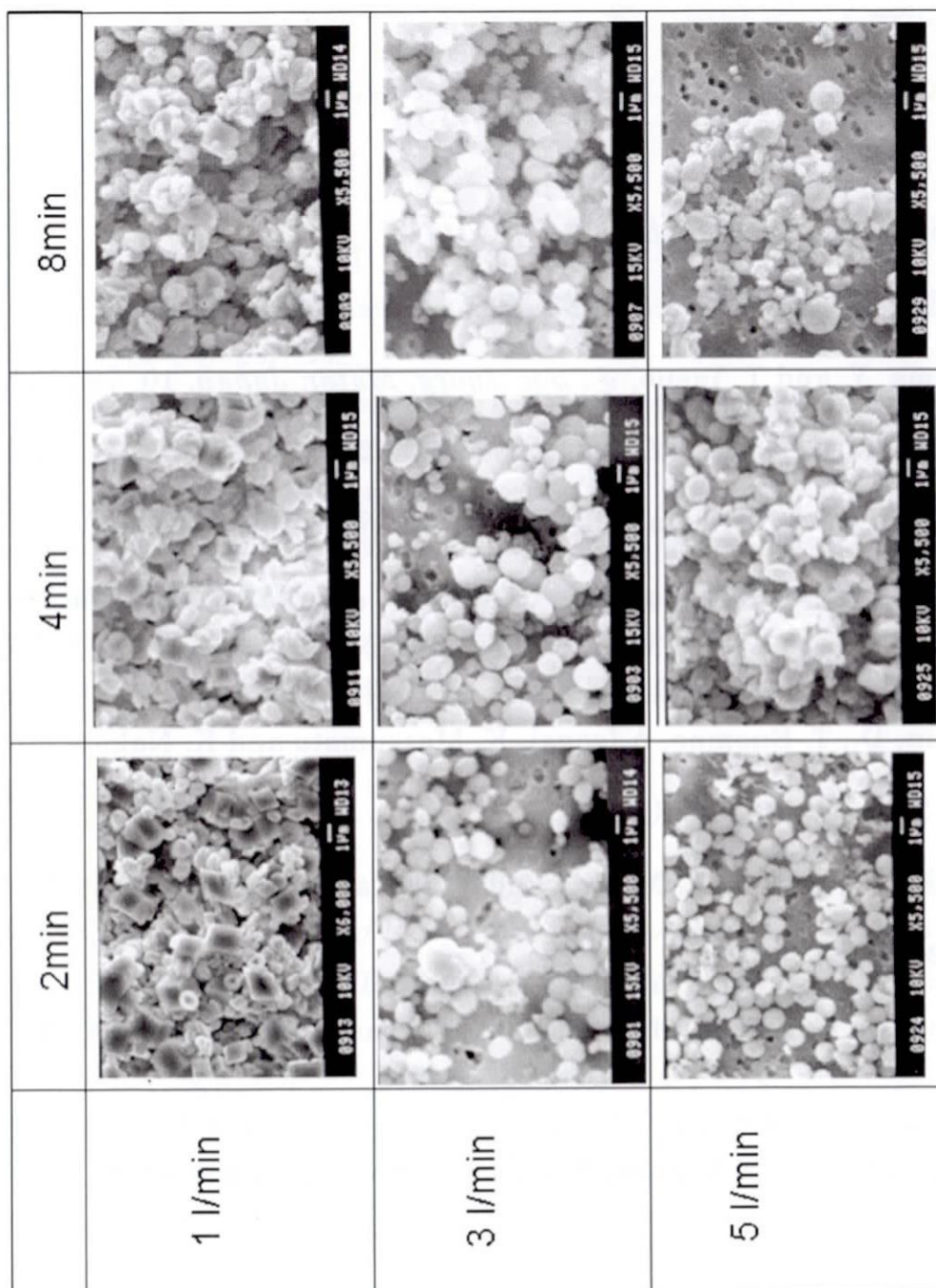
Temp:20°C CO₂:0.5l/min

Fig 3-5 SEM images of calcium carbonate particles synthesized at different pH levels.



nH · 9 8 C.O., 0.5 l/min

Fig3-6 SEM images of calcium carbonate particles synthesized at different temperatures



Temp: 28°C pH: 9.8

Fig.3—7 SEM images of calcium carbonate particles synthesized at different CO₂ gas flow rates.

References

1. Kawa, T., H. Sakai, T. Katsuhara, K. Nishiyama and M Abe, *Mater. Tech.*, **17**, 397 (1999)
2. Tani, T., *Toyota R&D Rev.*, **34**, 73 (1999)
3. Hashimoto, H., *Japan Soc. Mech. Engineers*, **62**, 17 (1996)
4. Kojima, Y. and T. Yasue, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **10**, 78 (2003)
5. Nukui, T., *Gypsum & Lime*, **228**, 303(1990)
6. Shiho, H. and N. Kawahashi, *JSR Tech. Rev.*, **109**, 18 (2002)
7. Enomae, T., N. Yamaguchi and F. Onabe, *Journal of Wood Science*, **52**, 509 (2006)
8. Ivutin, D., T. Enomae, A. Isogai, K. Matsumoto and K. Nakanishi, *Japan Tappi J.*, **59**, 1694(2005)
9. Hadiko, G., Y.S. Han, M. Fuji and M. Takahashi, *Mater. Lett.*, **59**, 2519 (2005)
10. Han, Y.S., G. Hadiko, M. Fuji and M. Takahashi, *Chem. Lett.*, **34**, 152 (2005)
11. Watanabe, H., Y. Mizuno, T. Endo, X. Wang, M. Fuji and M. Takahashi, *Adv. Powder Technol.*, **20**, 89–93 (2009)
- 12) D. Walsh, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater.* **11**, p 324(1999)
- 13) J. L. Yin, X.F. Quian, J. Yin, M.W, Shi, G. T. Zhou, *Mater. Lett.*, **57**, 3859(2003)
- 14) J. A. Thomas, L. Seton, R. J. Davey, W. C. E. De, *Chem. Commun.*, (2002)

第4章 炭酸ガスバブリング時の pH 変化条件下における 粒子合成

4.1. 緒言

前章で述べたように pH 一定条件下における実験結果からは、pH レベル、温度、炭酸ガス流量、溶液濃度いずれの条件を変えても中空粒子を得ることはできなかった。

一方これまでの実験室における中空粒子合成では、合成時の pH を一定にするような条件下での試験は行なわれておらず、これが中空粒子の生成されなかった大きな原因と推定される。このため pH 一定条件下で行なった試験と同様塩化カルシウム水溶液濃度を 0.05~0.2 mol/l、水溶液温度を 20℃~32℃とし、反応溶液の初期 pH を 8.5~10.5 の範囲で調整した後、炭酸ガス流量を 0.5 ~5l/min で吹き込みながら pH の変動条件下で粒子合成を行い、中空粒子合成の適正条件を探索することにした。

4.2. 実験

粒子合成は、前章において製作した装置を用いて行った。本研究では 3-2 で行なったようなバブリング中の pH コントロールをしないため、pH センサーの信号による NH₃ を供給は必要でないため Fig.4-1 に示すような方式とした。

水溶液は、塩化カルシウム試薬(和光純薬工業、特級)およびイオン交換水を用いて濃度 0.05~0.2 mol/l に調整した。温度調整は恒温槽 (KAAKE 社製、DC10-K20) を用いて行なった。初期 pH の調整には、アンモニア水 (和光純薬工業、濃度 25%) および塩酸(関東化学、濃度 35%)を用いた。炭酸ガス流量は、0.1 l/min.~5 l/min の範囲でマスフローコントローラーにより制御し、Fig.3-3 で示した高圧ノズルをとおして供給した。攪拌は、東振テクニカル製ベーンポンプ(TVP-L810A)を使用して合成実験中の反応溶液の攪拌を行なった。

合成時には pH 変化をセンサー (メトラー社製セブンマルチプロ S40) で検出しながらバブリング時間 2~10min の間で中空粒子の合成試験を行った。

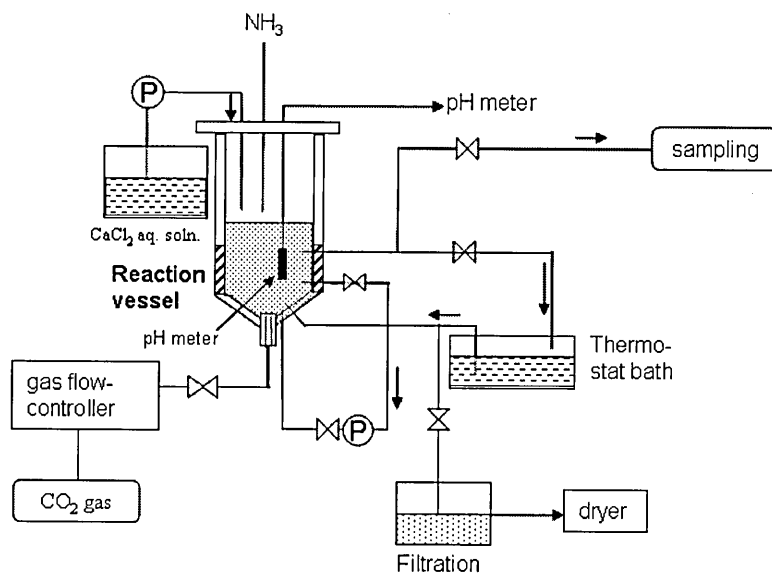


Fig.4-1 Schematic diagram of experimental apparatus for synthesizing hollow particles

4.3. 結果と考察

4.3.1 中空粒子生成に及ぼす初期 pH の影響

塩化カルシウム濃度 0.05~0.2 mol/l の水溶液を用い、初期 pH 8.5~10.5、温度 28℃、炭酸ガス流量を 0.5~5.0 l/min として試験を行った。

炭酸ガス流量 0.5l/min では、炭酸カルシウム析出速度が遅く、実験に供するサンプルを確保するには 10 分間以上のバブリングが必要となり、析出した炭酸カルシウムの 2 次凝集が進行してしまい、良好な分散状態の粒子が得られなかった。一方 5l/min のバブリングでは pH 変化速度が速すぎ、十分なサンプル量を確保することができなかった。このため本実験では、まず凝集が比較的軽度ですみ、且つサンプル量も確保可能な 2.5l/min を中心にバブリング量を選定して実験を行なった。

この試験により、初期 pH 値レベルの違いとガスバブリングによる pH 変動が粒子の形態に与える影響を調べた。

塩化カルシウム濃度 0.10 mol/L、初期 pH 10.0 で炭酸ガスを 2.5 l/min. の流量で吹き込んだ際の pH の経時変化を Fig.4-3 に吹き込み時間 6 min.

で得られた粒子のレーザー回折・散乱法による粒度分布測定結果を Fig.4-2 に示す。CO₂ガスバブリングにより、溶解した炭酸イオン濃度の増加に伴い、pH は低下する。Fig.5 に示した通り、5 min.までは pH は時間に対してほぼ直線的に低下し、5 min.付近でその低下速度が急になっているのが見てとれる。Fig.6 の粒度分布の結果から、平均粒子径 2 μm 程度の比較的分布の狭い粒子が合成できていることが分かる。

Fig.4-4 に初期 pH 10.5 で 3 分間 CO₂バブリングした時の粒子外観および切断粒子面の SEM 観察像を示す。粒状のバテライトと立方形状のカルサイトの混相となっていることが分かる。切断面観察では、明確な中空構造は認められない。

Fig.4-5 に示す初期 pH 9.8、バブリング 4 分間の粒子は、やや扁平した球状の外観を持ち、切断面観察より中空構造が確認できる。

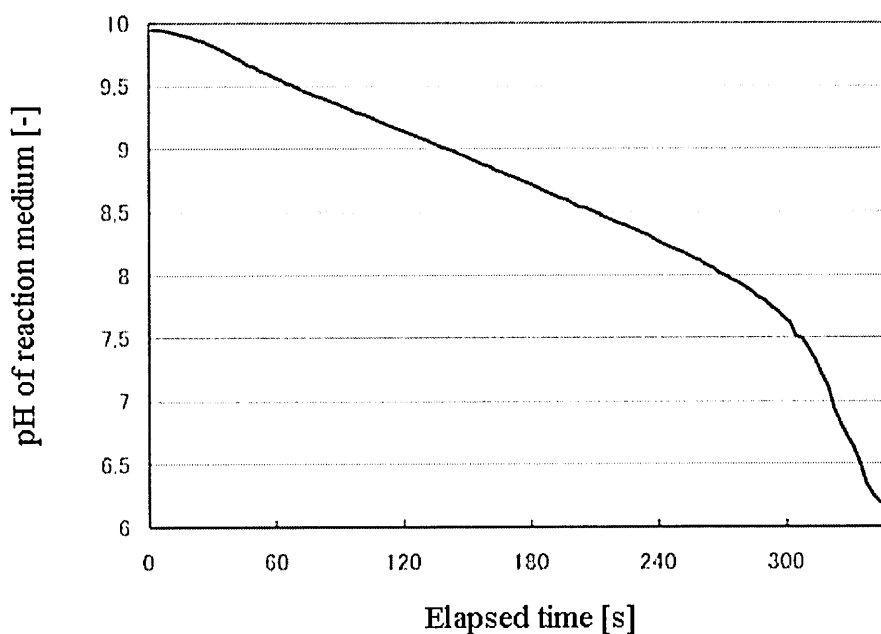


Fig.4-2 Change of pH with CO₂ bubbling into solution
CaCl₂:0.1mol/l, initial pH: 10.0, CO₂ :2.5 l/min, temp: 28°C

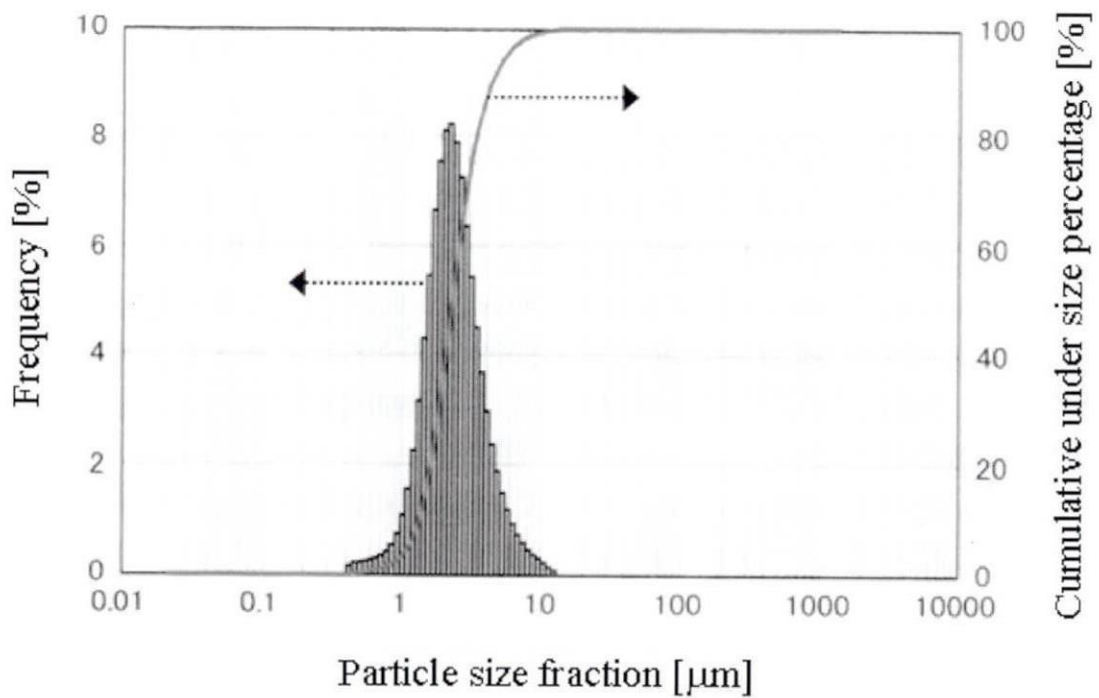


Fig.4-3 Particle size distribution of synthesized hollow particles by CO₂ bubbling for 6min.

CaCl₂:0.1mol/l, initial pH: 10.0,CO₂ :2.5 l/min, temp: 28°C

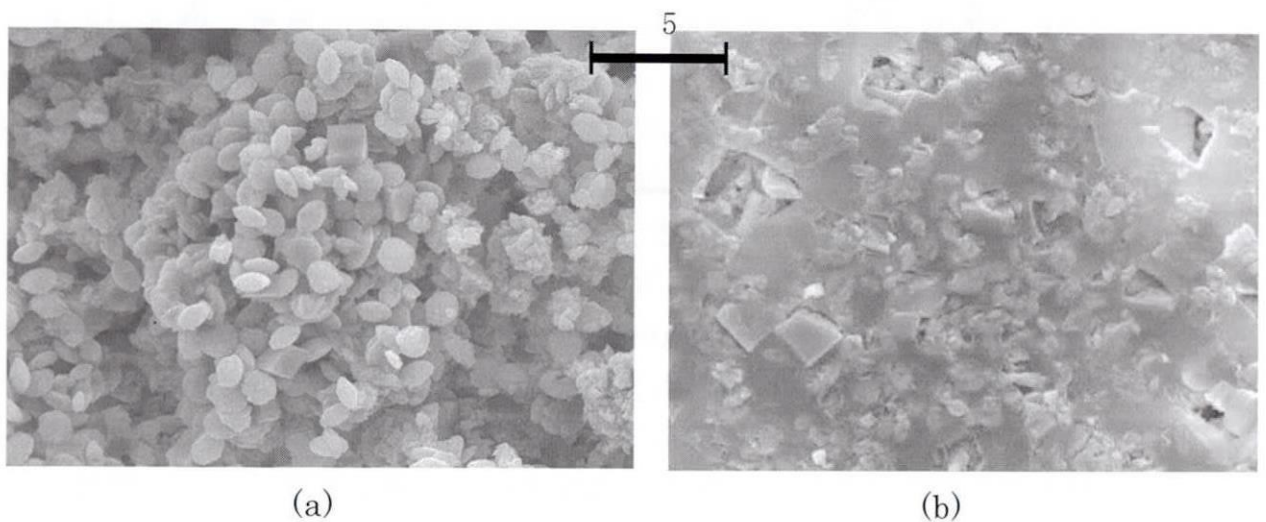


Fig.4-4 SEM images of calcium carbonate particles by CO₂ gas bubbling under pH changing condition.

CaCl₂:0.1mol/l, initial pH: 10.0,CO₂ :2.5 l/min×3min, temp: 28°C

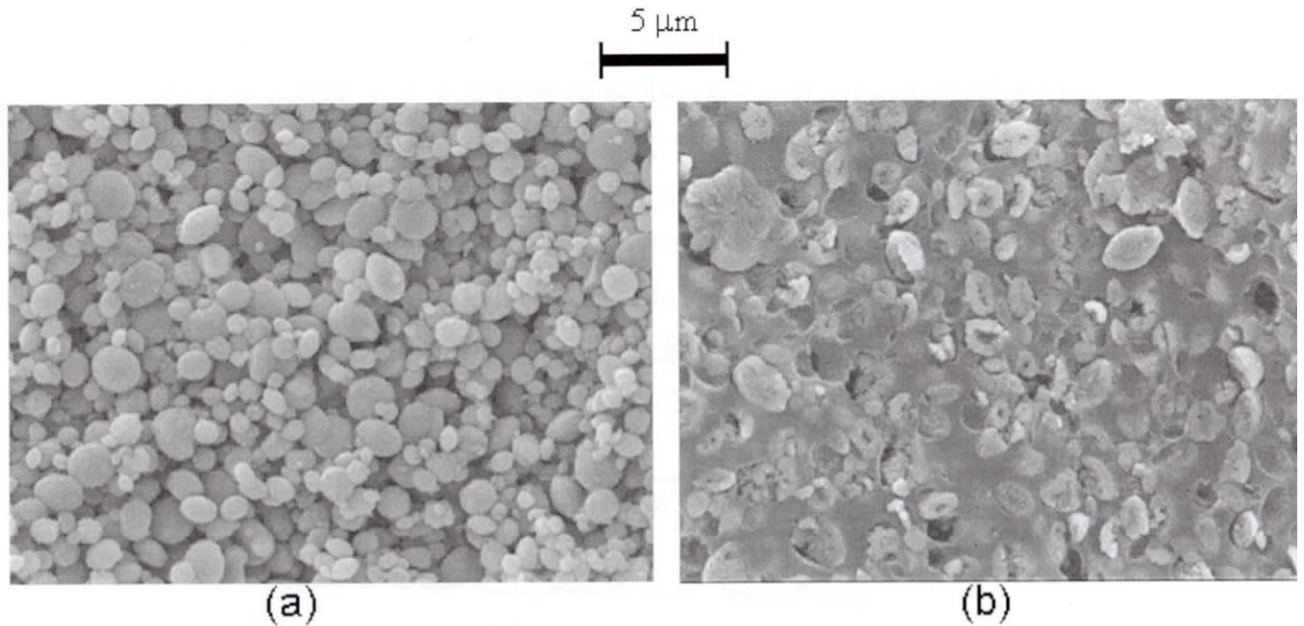


Fig.4-4 SEM images of calcium carbonate particles by CO₂ gas bubbling under pH changing condition.

CaCl₂:0.1mol/l, initial pH: 9.8, CO₂ :2.5 l/min×4min, temp: 28°C

これまでの研究成果から中空粒子はバテライト相を有していることが判明している¹⁻⁴。Fig.4.4の組織中には、若干のカルサイト相が散見されている。

Caイオンを含む水溶液への炭酸ガスバブリングにおいては、バテライト相の析出はpH9.5~8.5で優先的に起きることが報告されている⁵。このため中空粒子の生成率の向上を目標に初期pH 9.5としてガスバブリングし、同様に中空粒子が得られるかどうかを調べた。Fig.4-5に粒子外観および粒子断面をSEMにより観察した結果を示す。ここで、バブリング時間は中空粒子の回収率増加を図るため6分間とした。得られた粒子は、バテライト単相となり、かつ著しい中空粒子生成率の改善が認められた。

以上の結果から、「pH変動条件下において中空粒子が生成する」との推定が正しかったことが実験的に立証された。

Fig.4-6にこれらの炭酸カルシウム粒子のXRDパターンを示す。初期pH10.3では、バテライトに混じりカルサイトピークが検出されているのに対し、中空粒子の出現が認められた初期pH9.8の場合では、カルサイトピークが低下しているのが分かる。

中空粒子が良好に生成された初期 pH9.5 では、カルサイトピークは消失し完全にバテライト単相となっていることが分かる。これら XRD パターンの変化は Fig7~Fig.9 の SEM 観察結果とよく対応している。

一方、初期 pH9.0 の場合は Fig.4-7 に示すように完全にバテライト単相ではあるが、この粒子をウルトラマイクロームにより切断し、SEM により粒子断面を観察した結果、Fig.4-8 に示す通り完全に中実粒子となっている。従って、中空粒子形成にはバテライト相の生成が必要条件ではあるが、それで十分条件とは言えず、中空粒子形成には、炭ガスバブリング時における初期 pH の設定と pH 変化速度の適正な選定が極めて重要であることが示された。

pH 変化速度が中空粒子の生成に何故重要な役割を果たすかについては次項において考察する。

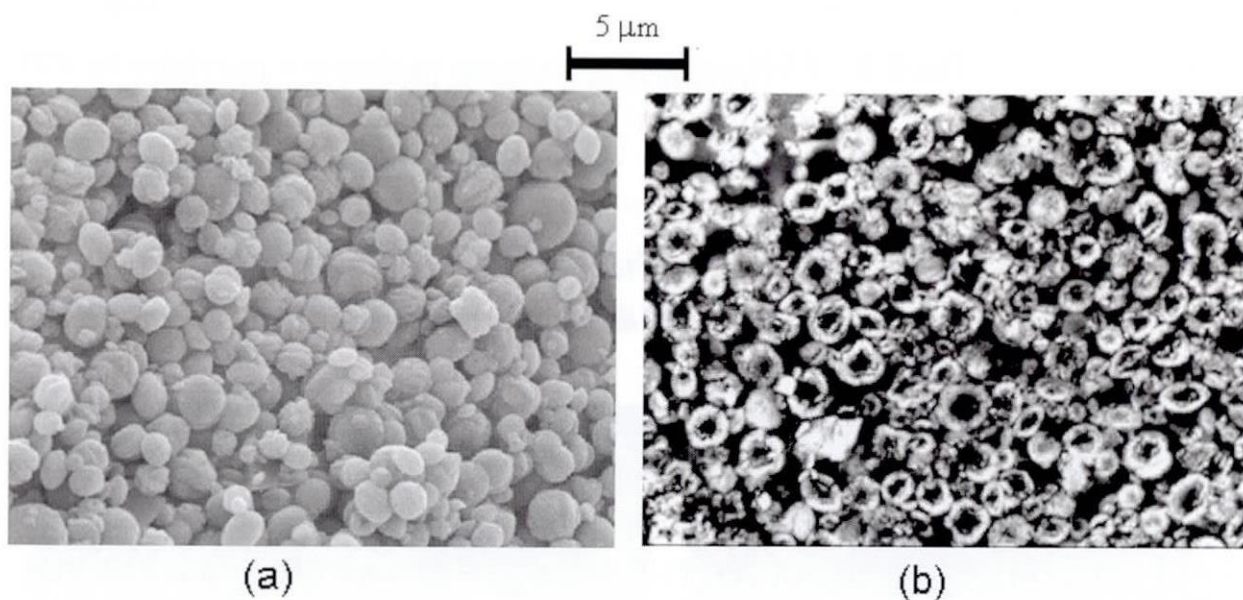


Fig.4-5 SEM images of calcium carbonate particles by CO₂ gas bubbling under pH changing condition.

(a) : SEM, (b) SEM image of cross sectional of particles

CaCl₂:0.1mol/l, initial pH: 9.50, CO₂ :2.5 l/min×6min, temp: 28°C

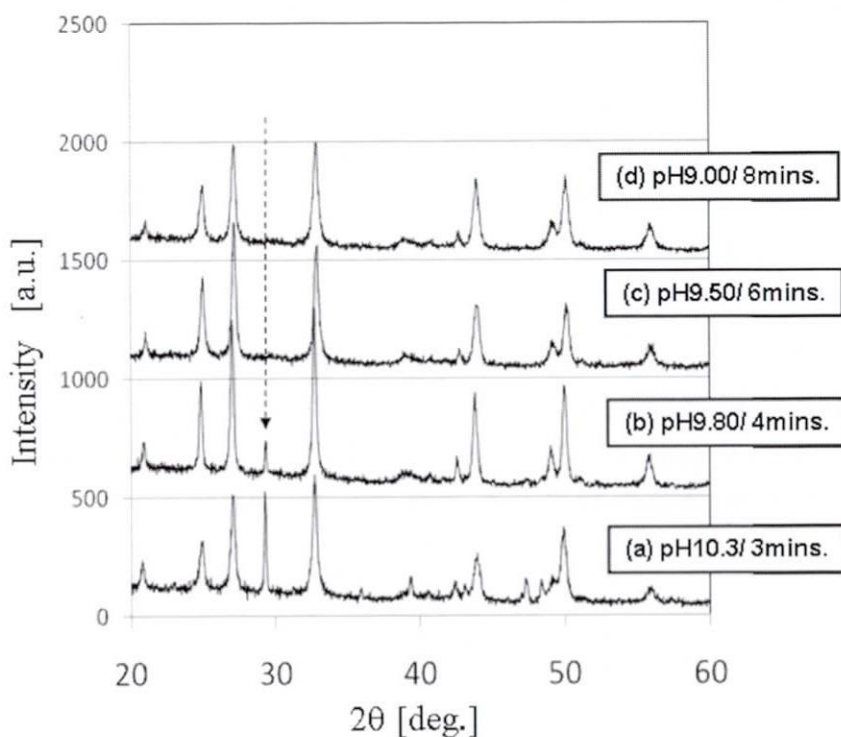


Fig.4-7 XRD patterns of synthesized particles at different pH levels.
 CaCl_2 :0.1mol/l, CO_2 :2.5 l/min, temp: 28°C

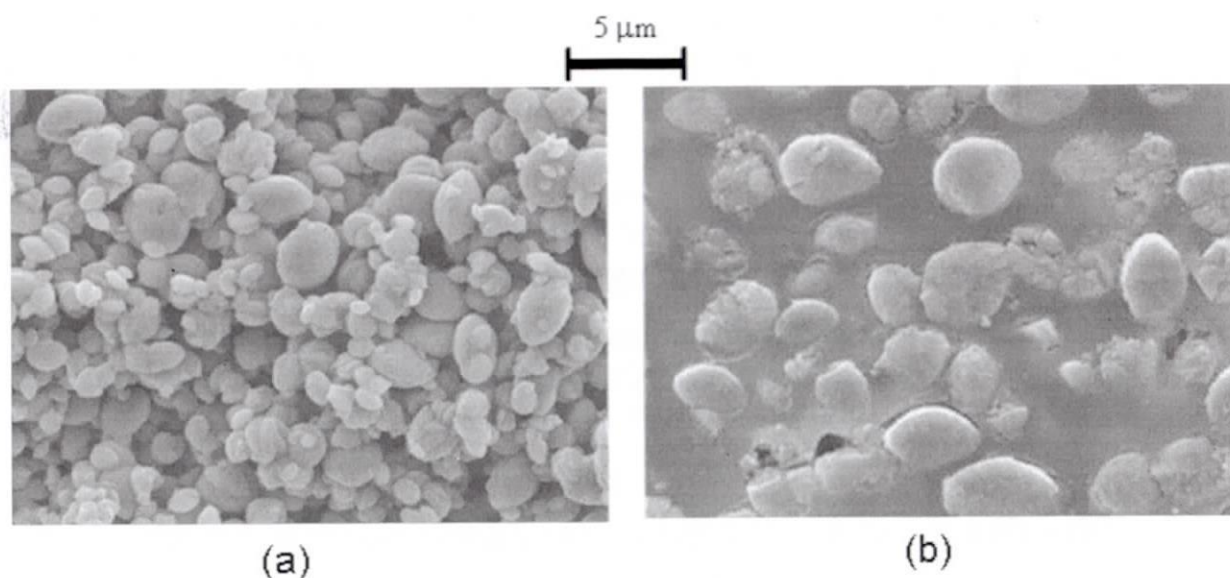


Fig.4-8 SEM images of calcium carbonate particles by CO_2 gas bubbling under pH changing condition.
 (a) : SEM (b) : Cross sectional SEM image.
 CaCl_2 :0.1mol/l, pH:9.0, CO_2 :2.5 l/min×8min, temp: 28°C

4.3.2 中空粒子の生成範囲

前項の結果から炭酸ガスバブリング時の pH 変化が存在する条件下で合成することにより中空粒子が得られることが確認できた。

このため中空粒子の生成される範囲を詳細に確認するため、0.1 mol/l の塩化カルシウム水溶液を用い、初期 pH 8.5~10.5、温度 28℃、炭酸ガス流量を 0.5~5.0 l/min として試験を行い得られた粒子をマイクロトームにより切断し粒子断面の観察を行った。Fig.4-9、Fig.4-10 にその結果を示す。Fig.4-9 は初期 pH と終了時の pH の関係で示した。非常に良好な中空粒子は初期 pH9.5~9.8、終了時 pH6.0~7.0 の間に集中して得られることが分かり前項の結果と良く対応している。

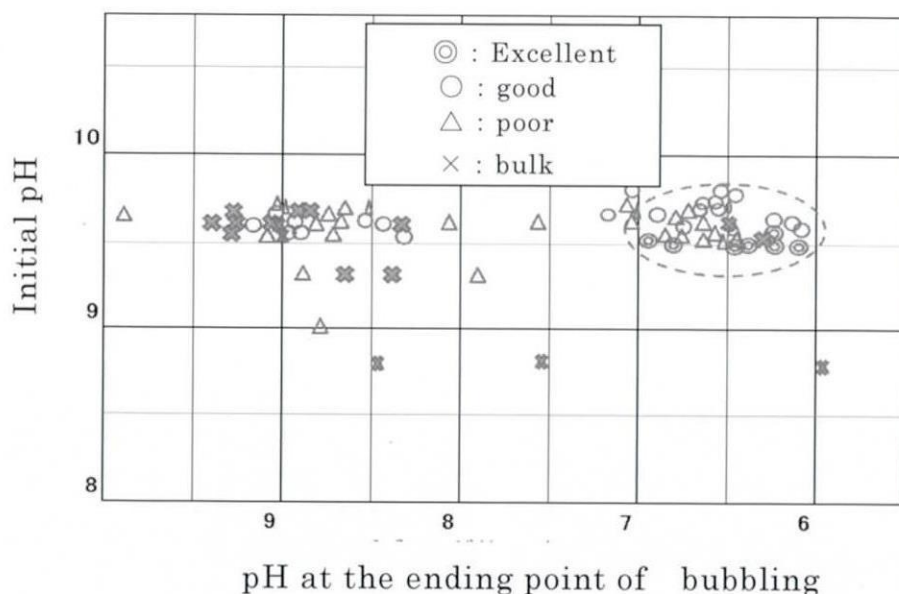


Fig.4-9 Result of judgment of hollow particles by SEM images of calcium carbonate particles by CO₂ gas bubbling under pH changing condition.

CaCl₂:0.1mol/l, CO₂:1~5 l/min×8min, temp: 28℃

Fig.4-10 は、前項で述べた如く得られる粒子がバテライト単相となる条件として、初期 pH9.5 を選定して粒子合成を行ったときの粒子判定結果をバブリング終了時 pH とバブリング時間との関係でまとめたものである。この結果、非常に良好な中空粒子は、終了時 pH6.0~7.0 に集中し、バブリング時間は 4min および 6min に集中していることが分かった。この理由については、第 5 章で明らかにする。

一連の実験結果から、中空粒子の生成には炭酸ガスバブリング時の pH 変化の存在が不可欠であることが確認できた。

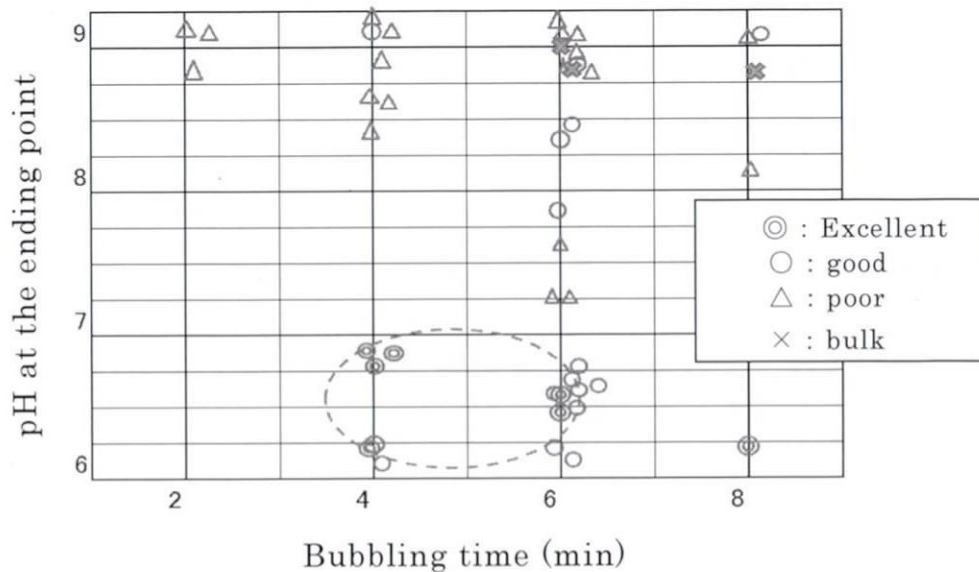


Fig.4-9 Result of judgment of hollow particles by SEM images of calcium carbonate particles by CO₂ gas bubbling under pH changing condition.
CaCl₂:0.1mol/l, CO₂:1~5 l/min×8min, temp: 28°C

4.3.3 中空粒子の生成モデルについて

我々のグループは、本法による炭酸カルシウム中空粒子の生成モデルとして、これまでに気泡界面近傍における炭酸カルシウム粒子生成によるシェル形成を軸とするバブルテンプレートモデルを提唱してきた¹⁻⁴が、さらに中空粒子のシェル組織の解析から Fig.4.10 に示す修正モデルを提案している⁶。

これは、気泡界面に不均一生成した核による一次シェルと界面近傍で生成した炭酸カルシウムによる凝集および結晶成長によりシェル厚みが増すというモデルである。

一方、Fig.4.11 に示す、本プロセスにより得られた粒子の凍結乾燥破壊物の SEM 像では、シェル外表面に比べ内表面付近では微細粒子の構成が疎であり、このことから結晶成長はむしろ外周から内側に向かっているように思われる。

この原因としては次の理由が考えられる。塩化カルシウム水溶液に炭酸ガスをバブリングすることにより、炭酸カルシウムの1次粒子の析出が始まる。

さらにバブリングを継続することにより、Fig.5に示すようにpHの低下が生じて粒子の凝集が進行する。さらなるバブリングの進行により、凝集した2次粒子の内外にpHの差異が生じ、pH変化の速い外周側の緻密化が早く進行すると推定される。これまでの中空粒子生成モデルは、粒径が3~5 μm のものについてシェル形成プロセスを考察した結果であるが、本報告における中空粒子は、ほぼ0.5~2 μm であり、これまでのモデルとは異なったメカニズムを考慮する必要があると思われる。この結果については、その後研究をすすめ、第5章において述べるようにこの推定が正しかったことが裏づけられた。

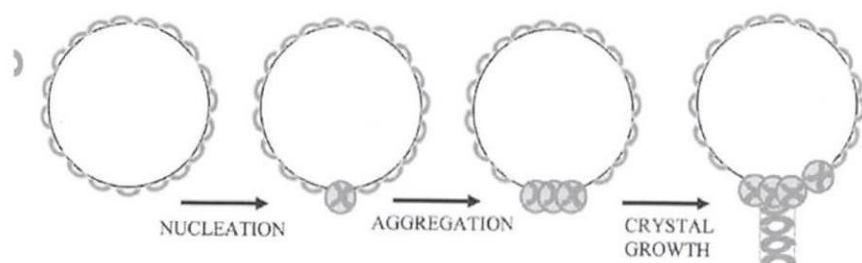


Fig.4-10 A proposed model for formation of hollow particles by bubble template method.

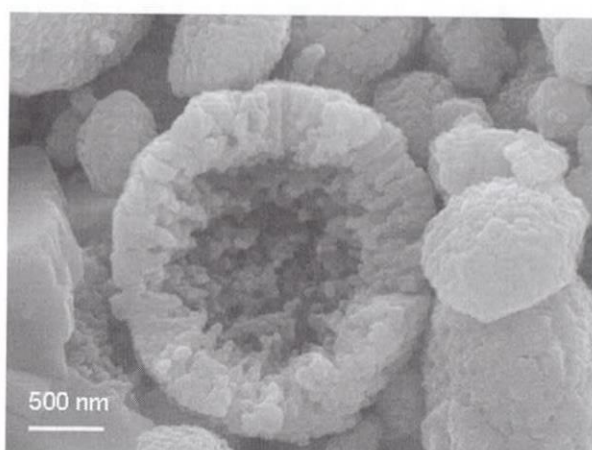


Fig.4-11 SEM image of cross-section of hollow particle Broken after freeze-dried

4.4 .結 言

炭酸ガスバブリング法による炭酸カルシウム中空粒子の量産プロセスの開発を目的に、反応容積 4L の合成試験装置を製作し、中空粒子生成に及ぼす諸パラメーターの影響を詳細に調べた。その結果、炭酸ガスバブリング時に pH を一定に保持する条件下では、中空粒子の合成はできないことが分かった。

逆に、初期 pH を適切に設定し、炭酸ガス吹き込みにより pH が低下するような状況下において、高純度のバテライト相を有する中空状の炭酸カルシウム粒子の合成が可能であることが見出された。本論文の範囲では、初期 pH が 9.8 から 9.5 の範囲に設定し、1.25 L/min.流量で 3~6 分間炭酸ガスを吹き込む条件が適切であることが示された。初期 pH が 10 以上の場合にはカルサイト相の中実粒子が現出し、逆に pH が 9 以下の場合にはバテライト相ながら中実粒子となってしまう。

中空粒子合成には、炭酸ガスバブリング時における初期 pH 及び pH 変化速度の適正な設定が重要であることが明らかとなった。従って、中空粒子を良好に製造するためには、初期 pH および炭酸ガスによる pH 低下速度を適正に設定することが重要であることが本研究より明らかになった。

References

- 1) Hadiko, G., Y.S. Han, M. Fuji and M. Takahashi, "Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templating method", *Mater. Lett.*, **59**, 2519-2522 (2005)
- 2) Han, Y.S., G. Hadiko, M. Fuji and M. Takahashi, "Novel Approach to Synthesize Hollow Calcium Carbonate Particles", *Chem. Lett.*, **34**, 152-153 (2005)
- 3) Han, Y.S., G. Hadiko, M. Fuji and M. Takahashi, "Factors affecting the phase and morphology of CaCO₃ prepared by bubbling method", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 843-847 (2006)
- 4) Watanabe, H., Y. Mizuno, T. Endo, X. Wang, M. Fuji and M. Takahashi, "Effect of initial pH on formation of hollow calcium carbonate particles by continuous CO₂ gas bubbling into CaCl₂ aqueous solution", *Adv. Powder Technol.*, **20**, 89-93 (2009)
- 5) Matsumoto,
- 6) Han, Y.S., M. Fuji, D. Schukin, H. Mohwald and M. Takahashi, "A New Model for the Synthesis of Hollow Particles via the Bubble Templating Method", *Cryst. Growth Des.*, **9**, 3771-3775 (2009)

第5章 中空粒子形成メカニズム

5.1. 緒言

これまでの研究により、炭酸ガスバブリング法で合成する中空粒子は、組織がバテライト相になる条件でのみ得られ¹⁻³、またカルシウム塩水溶液中に炭酸ガスを連続的に吹込む際の pH 変化がその生成に重要な役割を果たすことを明らかにした⁴。このことは、本プロセスによる粒子の中空構造形成が、化学的合成環境の速度的変化に起因することを示しているものと思われる。

前章の考察では、凍結乾燥の粒子観察結果から中空粒子の形成メカニズムとして次のように推定した。塩化カルシウム水溶液に炭酸ガスをバブリングすることにより、炭酸カルシウムの1次粒子の析出が始まる。さらにバブリングを継続することにより、pHの低下が生じて粒子の凝集が進行する。さらなるバブリングの進行により、凝集した2次粒子の内外にpHの差異が生じ、pH変化の速い外周側の緻密化が早く進行すると推定される。これまでの中空粒子生成モデルは、粒径が3~5 μm のものについてシェル形成プロセスを考察した結果であるが、本報告における中空粒子は、ほぼ0.5~2 μm であり、これまでのバブルプレートモデルとは異なったメカニズムを考慮する必要があると思われる。

炭酸カルシウムには、多形晶としてカルサイト、アラゴナイト、バテライトの3種があり、この他にアモルファス、1水和物、6水和物の存在が知られている⁵⁻⁷。これら各相の安定性は、溶液の過飽和度、温度、pH、圧力等に著しく影響され、その条件下においては、熱力学的平衡論に基づいた最も有利な形態で存在することが知られている。

従って本研究では、pH変化とそれに伴って生ずる粒子形態の変化に着目し、中空粒子の構造形成メカニズムについて検討することにした。

5.2. 実験

5.2.1 中空粒子の合成

炭酸カルシウム中空粒子の形成プロセスを調べるため、Fig.5-1に示す

合成装置により粒子合成を行い、炭酸ガスバブリング開始から終了までの時間経過にともなう粒子の組織および形状変化を追跡した。

水溶液は、塩化カルシウム試薬(和光純薬工業、特級)およびイオン交換水を用いて 0.1mol/l に調整して用いた。合成は、28℃に溶液温度を調整し、攪拌は、循環ポンプにより 0.8MPa、2l/min/l(solution)で行った。

初期 pH の調整は、得られる中空粒子がバテライト相となるように初期 pH をアンモニア水 (和光純薬工業、濃度 25%) および塩酸(関東化学、濃度 35%) を 0.2mol/l に希釈して使用)を用いて調整した。

炭酸ガス流量は、マスフローコントローラーにより 0.5l/min/l(solution) ~ 1.25l/min/l(solution)で制御し、反応容器下部より噴出ノズルを介して導入した。ガスバブリング中の pH および Ca^{2+} 濃度の変化は、比較電極内蔵型複合ガラス電極 (メトラ社製セブンマルチプロ S40) を用いて連続測定を行った。

合成したサンプルは、メンブレンフィルター (アドバンテック製: ポアサイズ 0.1 μm) を使用し加圧ろ過後、イオン交換水で洗浄、80℃で減圧乾燥したのち中空粒子としての評価試験を行った。

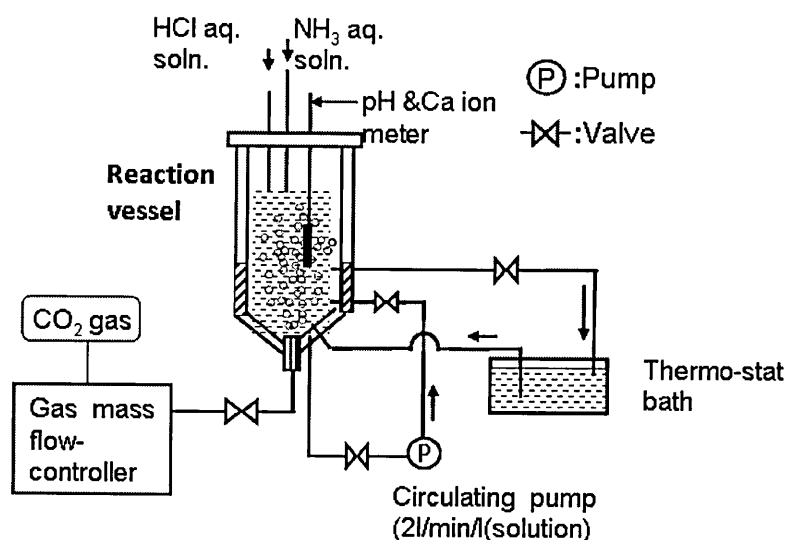


Fig.5-1 Schematic diagram of experimental apparatus for Synthesizing hollow oarticles

5.2.2 合成した粒子の評価

採取したサンプルは、X線回折(リガク:RINT,1000,Cu K α ,30KV,20mA、スキャン速度 2°/min)により粒子の組織を確認した。

また、粒子の外観形状をSEM(日本電子、FE-SEM JSM7000)により観察した。中空構造の確認は、エポキシ樹脂に埋込み、ウルトラミクロトーム(ライカ MU/EMFC6)で約 1 μ mの薄片を切出し、SEM観察により行った。

5.3.結果と考察

5.3.1 ガスバブリング時の粒子形状および組織変化

中空粒子の形成メカニズムを追求するため、中空構造が安定して得られる初期 pH 値 9.5、アンモニア水添加量 5ml/l(solution)、炭酸ガス流量 0.6l/min/l (solution) で中空粒子の合成を行った⁴。

Fig.5-2 に、粒子合成時の pH 変化曲線を示す。

塩化カルシウム水溶液に炭酸ガスバブリング開始後約 25sec の点 A でわずかな pH 変化が観測された。この時点では、溶液はまだ透明であるが、炭酸ガスバブリングが進み、110sec の点 B に達すると、やや大きな屈曲が発生し、析出粒子の凝集による白濁が開始する。バブリング開始後 220sec の点 C では、溶液は完全に白濁し、pH が急激に低下し始める。炭酸化反応の終了点とみられる点 D 以降では pH 変化速度は減少するが、炭酸ガスの溶液中への溶解が進むため pH は、なお低下が続く。

炭酸ガスバブリング時の pH 変化過程において、中空粒子が形成されて行く様子を調べるため、バブリング開始後の 120sec 経過時点から 60sec ごとにサンプルを採取し、SEM による粒子断面の観察および X 線回折を行った。Fig.3 に SEM による観察結果、Fig.4 に X 線回折結果を示す。Fig.5-3 の観察結果から、ガスバブリング開始後 120sec で採取したサンプルは、採取量も少なく強度も低いためウルトラミクロトームによる切断時に粒子が崩れ、良好な断面 SEM 像を得られなかったが中空粒子生成の形跡は認められなかった。ガスバブリング開始後 180sec でも、依然中空粒子はほとんど認められていないが、バブリング時間が 240sec、360sec

になると明瞭に中空粒子が認められている。

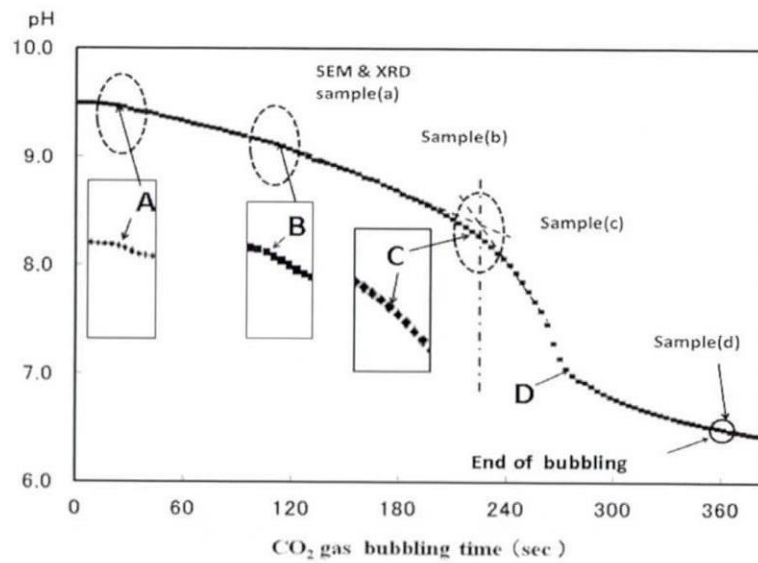


Fig5-2 Change of pH by CO₂ bubbling into CaCl₂ solution. pH 9.5、Initial NH₃:5ml/l(solution)、CO₂ : 0.6l/min/l

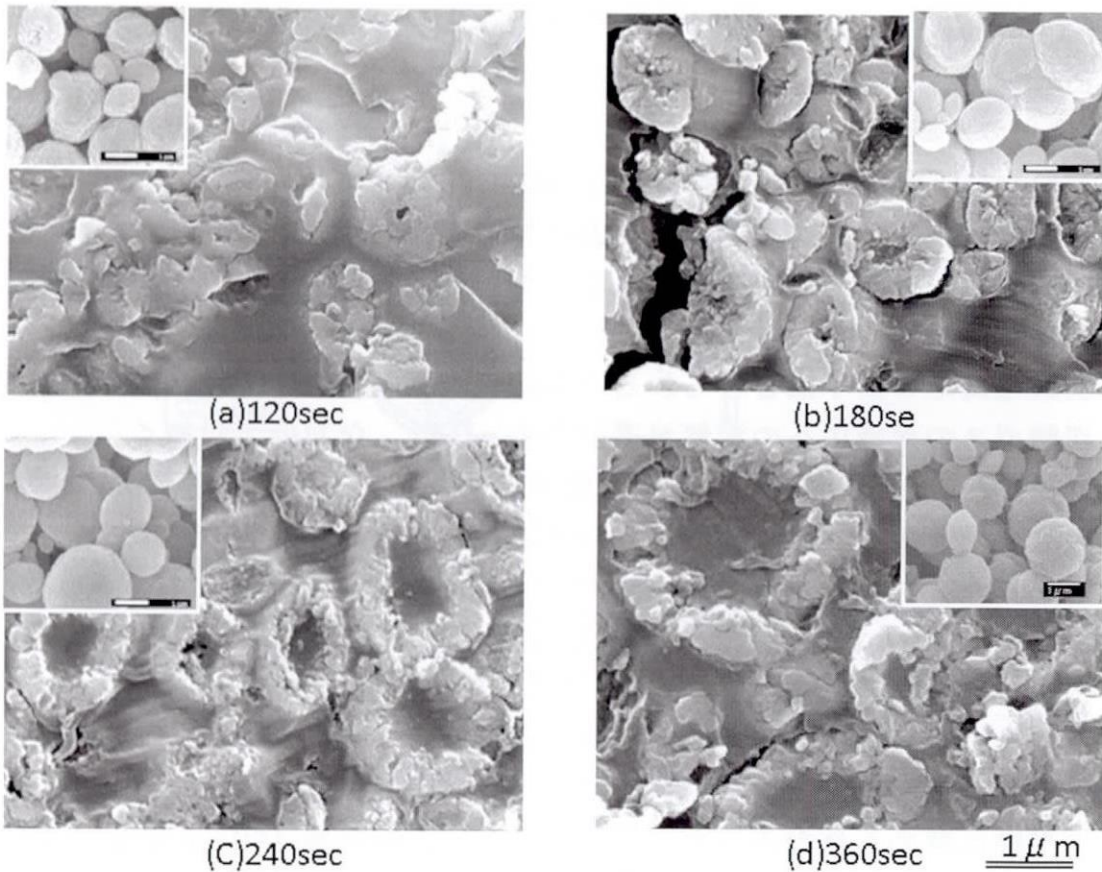


Fig5-3 SEM images of calcium carbonate particles synthesized at various elapse time. pH 9.5、Initial NH₃:5ml/l(solution)、CO₂ : 0.6l/min/l

Fig.5-4 は、Fig.5-3 の SEM 像に対応する粒子の X 線回折結果である。ガスバブリング開始後 120sec では、カルサイトピークが認められているものの、これまでに報告されているように、ほぼアモルファス相であることを示している⁵⁻⁹。180sec になると、ほぼバテライト相となっているが 240sec および 360sec にくらべピーク強度は低い。240sec および 360sec においては、いずれもわずかなカルサイトピークが認められるがほぼバテライト相となっている。

Fig.5-5 は、Fig.5-2 と同じ条件で合成試験を繰返し行い、採取したサンプルの断面 SEM を観察し、ガスバブリング開始後の各経過時間における形状を判定した結果である。

良好な中空粒子は、ガスバブリングによる炭酸化反応が終了し、pH 変化速度がゆるやかになった pH7.0 から 6.8 近辺に集中して認められた

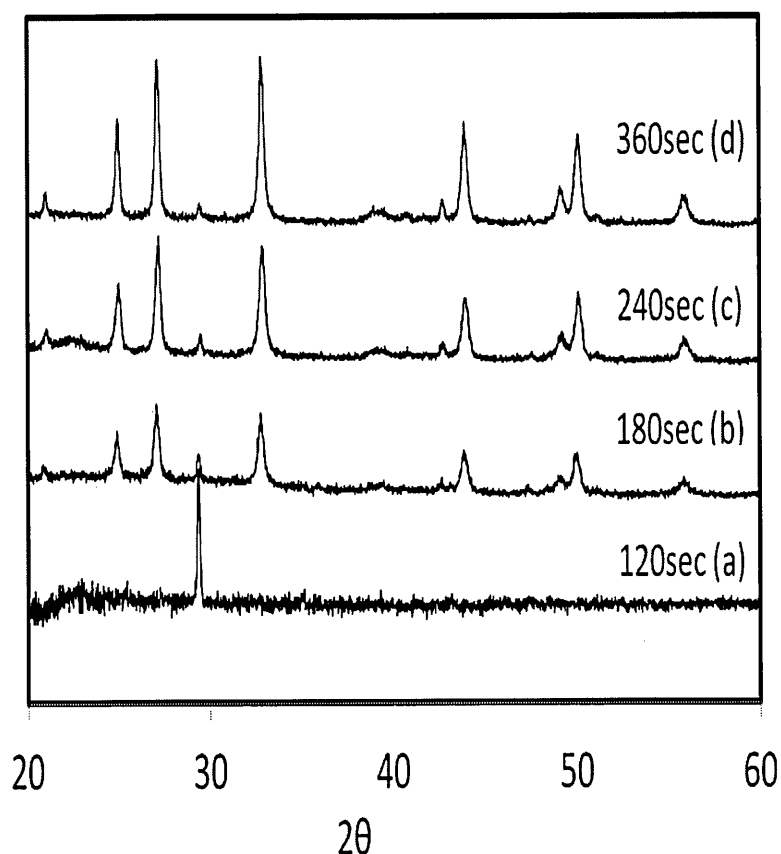
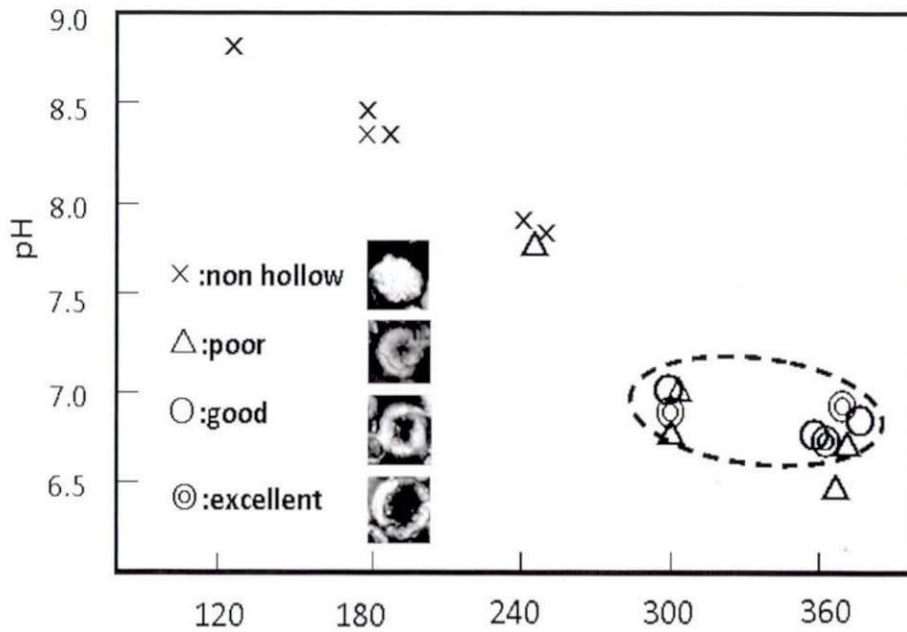


Fig5-4 XRD pectrum of calcium carbonate hollow particles synthesized at various elapsed time of CO₂ bubbling. patterns 9.5、Initial NH₃:5ml/l(solution)、CO₂ : 0.6l/min/l



CaCl₂ solution:0.1mol/l, Initial pH:9.5
 NH₃:2.5ml/l(solution),CO₂:0.6l/l(solution)

Fig5-5 Shapes of calcium carbonate particles at various bubbling time during CO₂ gas bubbling into CaCL₂ solution. pH 9.5、Initial NH₃:5ml/l(solution)、CO₂ : 0.6l/min/l

5.3.2 アモルファスーバテライト コアシェル の体積変化による中空構造の形成

以上の試験結果から、炭酸ガスバブリング法による中空粒子の析出は次のような過程により形成されると推定される。

塩化カルシウム水溶液中へ炭酸ガスをバブリングすると、液・ガス界面の反応による不均質核生成が起こりアモルファスの析出が始まる。ガスバブリング開始後 25sec における屈曲点はこの反応を示していると思われる。

DLVO 理論によれば、粒子間に働く力は

$$V=V_R+V_A \text{ -----(1)}$$

(V_R:粒子間斥力、V_A : 粒子間引力)

である。

V_R は、界面電位に依存するが ζ 電位で近似できるので、その測定により

粒子の凝集動向を推定できる¹³。ζ電位はpHに強く依存することが知られている。Fig.5-5にHan等のζ電位の測定結果を示す¹⁴。

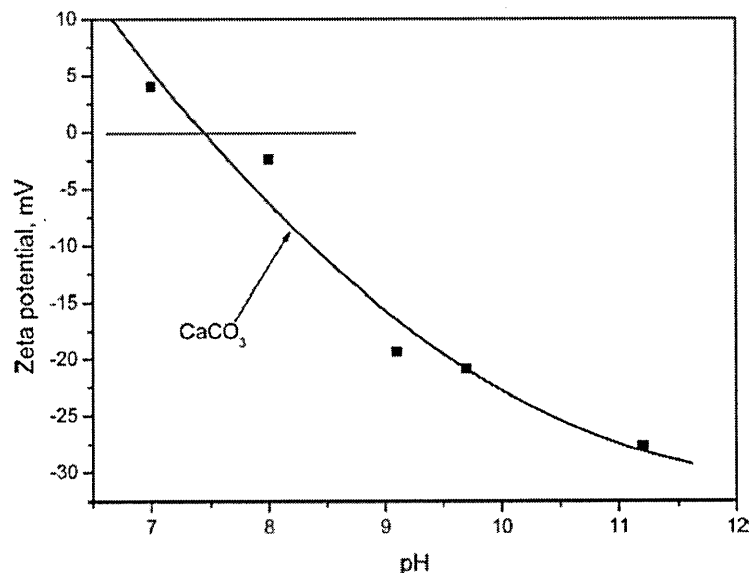


Fig5-6 ζ potential of calcium carbonate particles at different pH levels.

Fig.5-4からpH9.5で約-20mV、等電位点をpH7.5であることがわかる。ガスバブリング開始後、25secではpHの低下はまだ小さく、粒子（以下一次粒子）のマイナス表面電位も高いため斥力 V_R が強い。このため、一次粒子間の凝集力は小さく、2次粒子の成長可能な臨界核サイズには至らず透明状態を保っている。

Gebauer等によればこの時の初期アモルファスはLiquid-Liquidの状態と報告している^{10,11}。

バブリング開始後120secではpHの低下がすすみ、表面電位が低下するため、一次粒子間の引力が優勢となり $V_A > V_R$ となる結果、凝集した粒子が成長可能な臨界核サイズを越えて2次粒子が形成されて白濁が開始する。

この時溶液内部にバブルサイズに対応した成分の揺らぎが発生しているものと思われる、2次粒子サイズは、この影響を強く受けているものと思われる。

Fig.4のX線回折結果からわかるように、バブリング開始後120secでは、析出粒子はアモルファス特有のパターンを示している。

アモルファス粒子は、それ自身水分を保有した状態であることが報告

されている 5,6,10,11。この段階では 2 次粒子は、Fig.2 から分かる通り、中空構造を示していない。反応溶液は、約 pH9.1 程度で、電位もまだ高く、一次粒子間の引力は、大きくないため、粒子間隙も大きく粒子間には水溶液が含まれている状態と思われる 10,11。

次に、バブリング開始後 180sec から 240sec までの構造変化について検討する。ガスバブリング開始後 180sec では、Fig.2 に示すように反応溶液は約 pH8.4 になっている。

Fig.5-4 の X 線回折結果から、バテライト相が出現していることがわかる。Fig.5-3 における SEM 像からシェル構造が形成され始め、空孔の出現しているのが認められる。

したがって、この間では以下のようなプロセスが進んでいると考えられる。ガスバブリング開始後 180sec では pH 低下にともない 2 次粒子を構成している外周部の一次粒子がバテライト化する。また、Fig5-6 からわかるように表面電位が低下することによって一次粒子間の引力が強くなり、その結果シェル構造が形成され始めている。これに対し内部にはアモルファス状態の粒子が存在しており、120sec のところで述べたように、粒子間には水溶液が存在する 10,11 ため溶解度の高いアモルファスは、溶解して一部バテライトに変態して析出し、自身のもつ結晶水を放出することにより収縮が起こっている。

このように両相が変態の際に示す溶解および析出に関する挙動は、Table5-1 に示す水溶液中における溶解度差¹⁵によるものであり、Ostwald Ripening が深く関与していると考えられる 10,14,15,16。

Table 5-1 Logarithmic ion product of calcium carbonate¹⁵

	pK(at 25° C)	LogK(T in K)
Amorphous	6.28	$6.1987+0.0053369(T-273)$ $+0.00T01096 (T-273)^2$
Vaterite	7.913	$172.1295+0.077966T-3074.688/T-$ $71.595\log(T)$
Calcite	8.480	$171.9065+0.077993T-2839.319/T-$ $71.595\log(T)$

Fig.5-4 の X 線回折が示すように 180sec におけるバテライト相の回折ピークが 240sec、360sec に比べて低いのは、2 次粒子中に、未変態のア

モルファス粒子が存在していることを裏付けているものと思われる。

バブリング開始後 220sec 以降では反応溶液の急激な pH 低下が始まる。ガスバブリング開始後 240sec の粒子では Fig.4 に見られる通り、バテライトの強い回折パターンが認められる。また 240sec では Fig.5-2 が示すように、

水溶液は pH7.8 と炭酸カルシウムのほぼ等電位点近くに達するので V_R がさらに小さくなり、外周部のバテライトの一次粒子の凝集力 V_A が大きくなり、シェルの高密度化が進む。

一方バテライト相の析出とともに 180sec 時点で残存していた粒内部のアモルファス粒子の溶解は急速に進み、新たなバテライト粒子を析出する 14,15,16。

この時、バテライト粒子は密度が高く強度の高くなっている外壁に内側から付着する形で析出し、収縮が一層進行する。このため 2 次粒子の内部には、一次粒子間に存在した水溶液とアモルファス→バテライト変態に伴う結晶水の放出が合体して大きな水相を残し、明確なシェル構造を示すようになる。

Fig6 はバブリング開始後 240sec の中空粒子のシェル部の拡大 SEM 写真である。析出したバテライト粒子が、外壁の内側へ付着して行く様子が良く表れており、以上述べた中空粒子構造の形成メカニズムを裏づけているものと思われる。

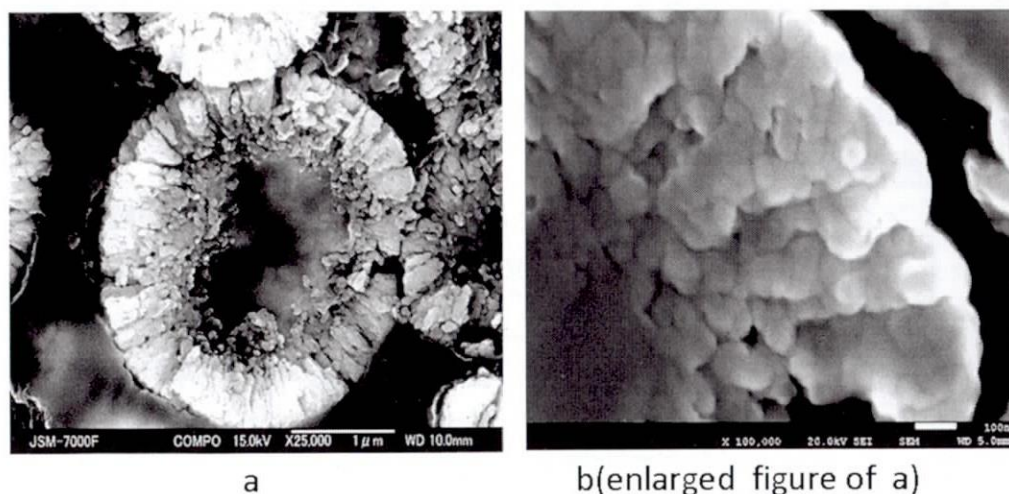


Fig.5-7 Enlarged Cross-sectional SEM images of hollow particles at the point of Fig.5-3 240sec.

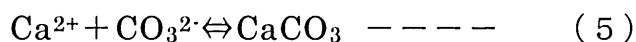
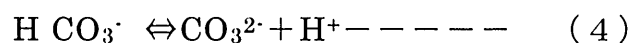
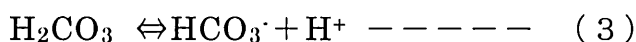
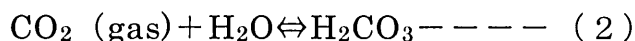
Fig.5-5 の pH7.0~6.8 近辺において中空粒子が多く認められたことについては次項で議論する。

一方、pH 変化速度が小さい場合には、2次粒子の粒内外部の組織変化に time lag が生じない。このため、ほぼ全体がアモルファスからバテライトに同時に変態して行くため均一な収縮を起こし、中実粒子になってしまうものと思われる。

5.3.3 中空粒子構造におよぼす pH 変化速度およびバブリング終止時 pH の影響

前項の結果から中空粒子の重要な性質であるシェル厚は、炭酸ガスバブリング時の pH 変化速度に大きく影響されると推定される。

炭酸カルシウムの合成プロセスの平衡反応式



(3)、(4) 式より、炭酸ガスの流量を増加させることにより pH 変化速度を早くすることができる。

Fig.5-8 は pH 変化速度を上げる目的で、塩化カルシウム水溶液の初期 pH9.5、アンモニア水添加量 5ml/l(solution)、炭酸ガス流量 1.25l/min/l (solution) で試験した時の pH 変化曲線である。Fig.5-2 に比べ著しく pH 変化速度が速くなっている。

バブリング終了時の pH は、Fig.5-3 において良好な中空粒子が得られている 6.8 とした。得られた中空粒子の SEM 像を Fig.5-8 に示す。変化速度を速くした Fig.8 (バブリング終了時 pH6.8、240sec) で得られた中空粒子は、Fig.5-3 (バブリング終了時 pH6.8、360sec) で得られた粒子に比べ、明らかにシェル厚が薄くなっている。

Fig.7 には、Ca²⁺イオン濃度変化の測定を同時に行ったのでその結果を示す。約 pH7.8 以下において Ca²⁺イオン濃度が上昇するという興味深い現象が見られる。

式(5)、(6)から分かるように炭酸ガスの吹き込みの進行に伴い HCO_3^- が減少し H_2CO_3 が増加するが、pH8以下でこの傾向が急速になることが知られている^{12,14,18}。上記測定結果は、この現象に対応するものと思われる。

注目すべきは、Fig.8ではFig.3、Fig.6におけるバブリング時間240secでみられるようなシェル内部に付着している微粒子がほとんど認められず、シェル厚も非常に薄くなっており、中空粒子としての形状が著しく向上していることである。

バブリング終了の最終段階でバテライト変態して粒内部に析出した微粒子が、pHが下がり H_2CO_3 の出現により再溶解してしまうためと思われる。

Fig.7において、pH7.5をきるあたりから Ca^{2+} 濃度が上昇に転じているのは、粒内部の微粒子の再溶解が起きていることを示しているものと思われる。

Fig.5-5において、ガスバブリング終止時pH7.0からpH6.8の間で良好な中空粒子が集中して得られたのは、この理由によると思われる。

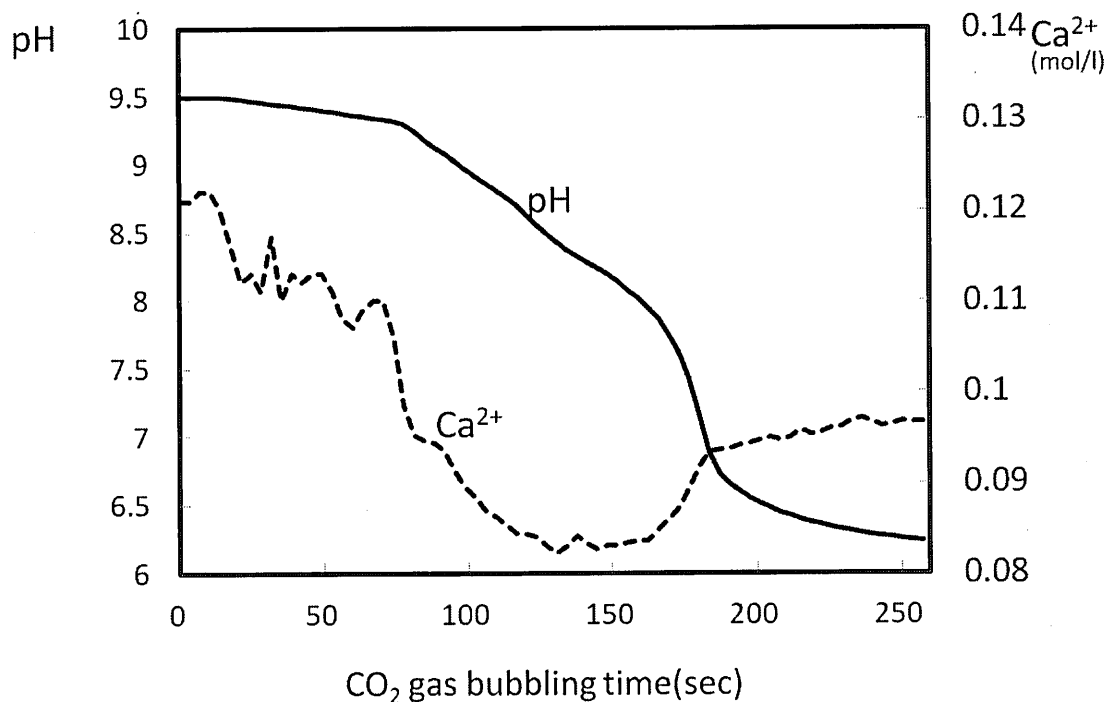


Fig.5-8 Change of pH by CO_2 bubbling into CaCl_2 solution in accelerated condition..

Initial : pH9.5、 NH_3 : 5ml/l(solution)、 CO_2 : 1.25l/min/l (solution)

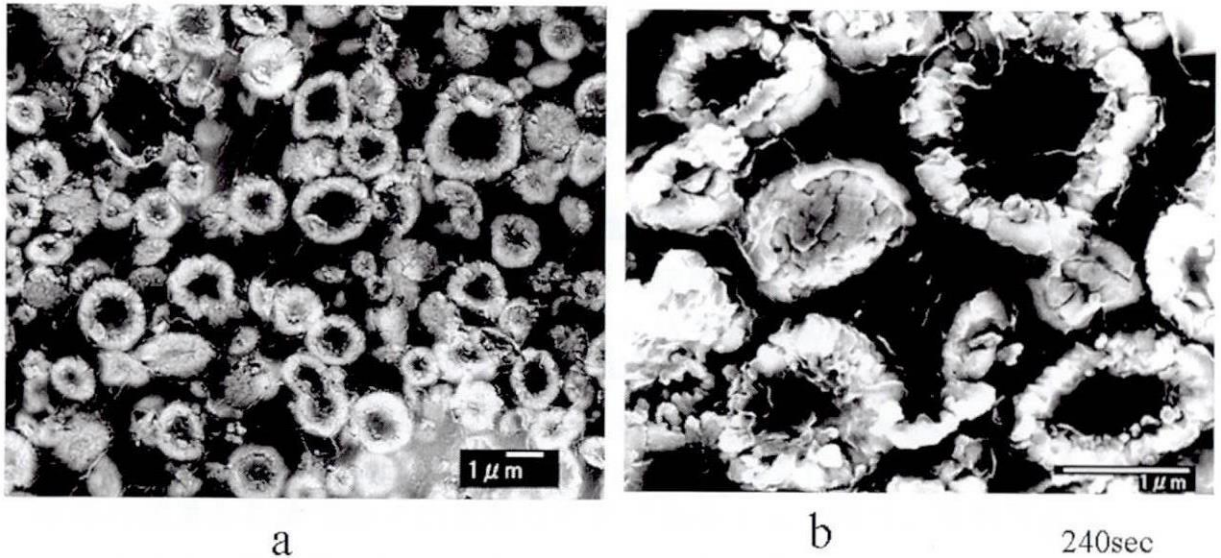


Fig.5-9 SEM images(Cmpo) of calcium carbonate hollow particles
 synthesize at high flow rate CO₂ gas bubbling into solution.
 Initial : pH9.5、NH₃ : 5ml/l(solution)、CO₂ : 1.25l/min/l (solution)

5.4. 結 言(中空粒子形成の新モデル)

炭酸ガスバブリング法による炭酸カルシウム粒子の中空構造形成メカニズムを調べた。その結果、中空粒子は、次のような過程で形成されると結論付けることができる。

中空粒子の形成には、3段階の進行過程があると考えられる。この様子を Fig.5-10 に示す。

ステージ A では、CaCl₂ 水溶液に CO₂ ガスをバブリングすることにより CO₂ の溶液中への溶込みと pH の低下が同時に起こり、最初に結晶水をもったアモルファスの析出がおこる。一次粒子は pH9.1 近辺で凝集して、2次粒子を形成し白濁が開始する。

ステージ B では白濁開始とともに pH の変化に伴い、2次粒子を形成するが表層の1次粒子がバテライト変態を始め、シェルが形成され始める。

さらに炭酸ガスの吹き込みにより急速な pH の急速な変化点に差しかかかり、その結果、表層部は稠密なシェル構造を形成する。表層のバテライトへの変態が開始するとともに pH 変化に追従出来なかった内部のアモルファスは急速に溶解し、新たにバテライト粒子を析出する「溶解-

析出プロセス」。この時アモルファスは内包する水を放出し中空構造が形成される。この時析出する粒子は、既に形成され始めたシェルの内部に付着する形で柱状構造を形成しつつ成長する。

最終ステージ、**pH6.8** 以下では柱状に形成された粒子の先端の微細粒子が再溶解を起こし、中空粒子としての形状が完成する。

本研究により、中空粒子の形成には、炭酸ガスバブリングによる pH 変化が不可欠であり、バブリング開始後、初期アモルファスが析出し、最終的にバテライト相へ変態する過程で中空構造が形成されるまでのプロセスを明らかにすることができた。

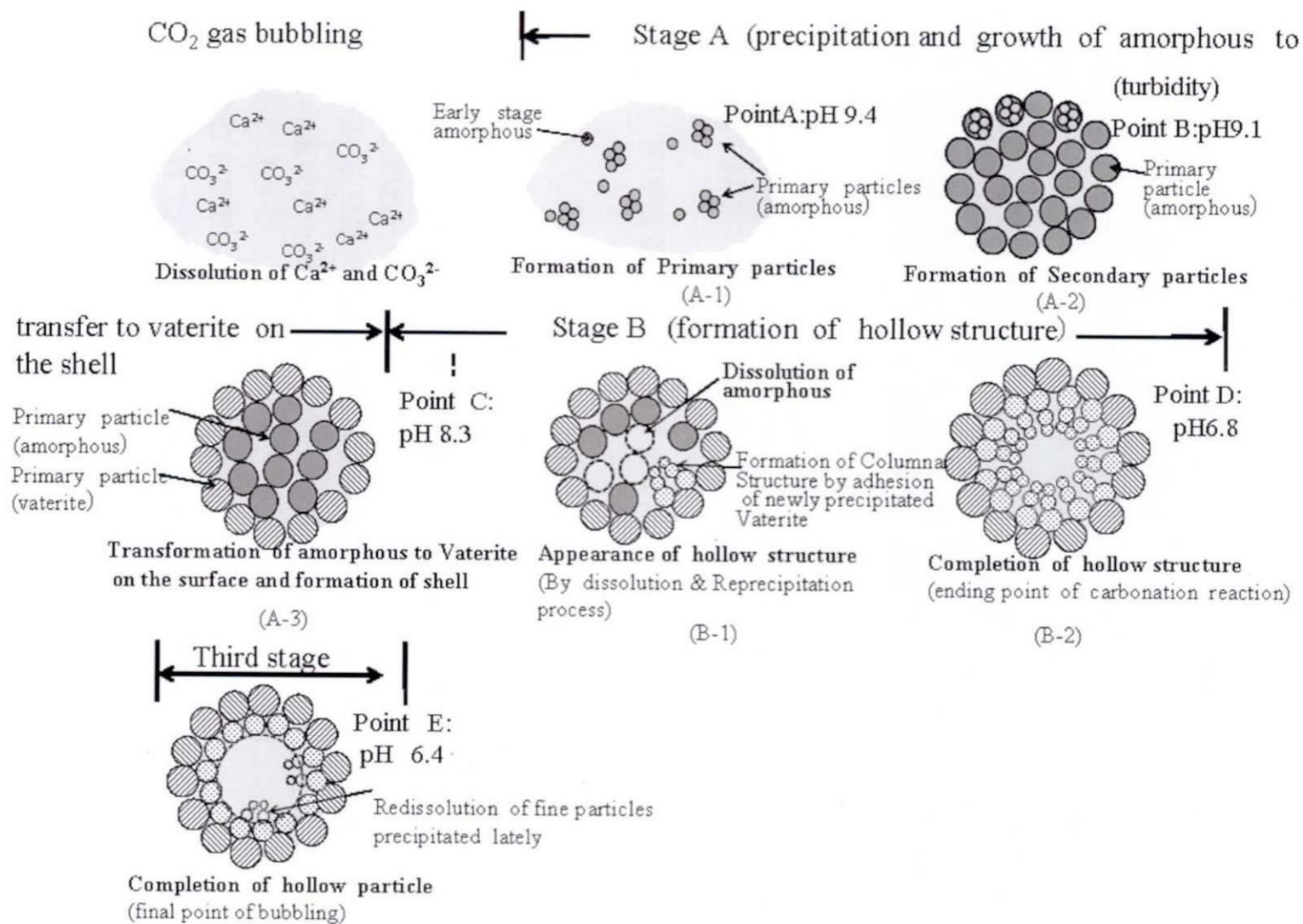


Fig.10 Formation mechanism of hollow structure of Calcium carbonate hollow particle

References

- 1) Hadiko.G.,Y.S.Han, M.Fuji and.Takahashi
"Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templateing method", *Mat,letters*,59,2519-2522(2005)
- 2) Han.Y.S.,G.Hadiko, M.Fuji and M.Takahashi
"Novel Approach to Synthesize Hollow Calcium Carbonate Particles."
Chem.Letters,34,152-153(2005)
- 3) Watanabe.H,Y.Mizuno,T.Endo,X.Wang,
M.Fuji and M.Takahashi,"Effect of Initial pH on Formation of Hollow Calcium Carbonate Particles by Continuous CO₂ Gas Bubbling into CaCl₂ Aqueous Solution, *Adv. Powder Technology* 20, 89–93(2009)
- 4) Tomioka.T,H.Watanabe,M.Fuji,M.Takahashi,
M.Utsuno,"Effect of pH Variation during CO₂ Gas Bubbling on Formation of Calcium Carbonate Hollow Particles"J.Soc.Powder Technol.Japan,47, 177-183(2010)
- 5) KojimaY.,A.Kawanobe,T.Yasue,Y.Arai.,"Controls of Polymorphism and Morphology of calcium Carbonate Compounds formed by Crystallizing Amorphous Calcium Carbonate Hydrate"J.Ceram.Soc.Japan
102,1135(1990)
- 6.Shen Q.,H.Wei,Y.Zhou,Y.Huang,H.Yang,
D.Wang and DXu"Properties of Amorphous Calcium Carbonate and

- the Template Action of Vaterite Spheres" *J. Phys. Chem. B*
110, 2994-3000 (2006)
- 7) Nehrke G., P.V. Cappellen "Framboidal vaterite aggregates and their transformation into calcite: A morphological study" *J. Crystal Growth*
287, 528-530 (2006)
- 8) K. Sawada, "The mechanism of crystallization and transformation of calcium carbonate" *Pure & Appl. Chem.* 69, 921-928 (1997)
- 9) Yasue T., Y. Kojima, S. Tojyo, Y. Arai, "Crystal Growth and Transition of Calcium Carbonate by Homogeneous Precipitating Reaction in $\text{CaCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{Urea}$, Gypsum & Lime No 249, 95, (1994)
- 10) Emilie P., P. Bomans, J. Goos, P. Frederic, G. With, Nico. Sommerdij "The initial Stages of Template-Controlled CaCO_3 Formation Revealed by Cryo TEM" *Science* 323, 1455 (2009)
- 11) Gebauer D., A. Voelkel, H. Coelfen
"Stable Prenucleation of Calcium carbonate Clusters" *Science*, vol. 322, 19, Dec. (2008)
- 12) A. Kitahara, 界面・コロイド化学の基礎、講談社 (1994)
- 13) Han Y., M. Fuj, D. Shchukin, H. Mohwald, M. Takahashi
"A New Model for the Synthesis Hollow Particles via the Bubble Templating Method" *Crystal Growth & Design* 9, 3771-3775 (2009)

14) Tsukamoto.K.,M.Sorai,T.akegawa

“Crystallization Mechanism of calcium carbonate by Nano-Scale
In-Situ Observation”

JACG,28,61,2001

15) Nehrke G.” Calcite precipitation from aqueous solution:
transformation from vaterite and role of solution stoichiometry”

Doctoral thesis Utrecht University 32(2007)

16) Wolf E. S., J.Leiterer,M.Cappl,F.Emmerling and

F.Tremel, ”Early Homogeneous Amorphous Precursor Stages of
CalciumCarbonate and Subsequent Crystal Growth in Levitated
Droplets” JACS130,12342-12347(2008)

第6章中空粒子のシェル厚制御

6.1 緒言

これまでの研究により、炭酸ガスバブリング法による中空粒子は、組織がバテライト相になる条件でのみ得られ、かつ pH 変化がその生成に重要な役割を果たすことが分かった^{1,3}。このため、pH 変化過程における析出粒子の構造ならびに組織変化を経時的に追跡し、中空粒子の中空構造形成までのプロセスが炭酸ガスバブリング開始から終了までの pH 変化過程において次のような3段階で進行することを明らかにした³。

第1ステージは、初期アモルファスの析出に始まり2次粒子の成長と2次粒子表層部がバテライト相へと変態しシェルを形成し始めるまでの段階、第2ステージは2次粒子内部のアモルファスが「溶解-再析出」を起こして空孔が形成され、第IIIステージでは、さらなる pH の低下により遅れて析出してくるバテライト微細粒子が溶解し、中空構造が完成するまでの段階である。

中空粒子の重要特性であるシェル厚は、このうちシェルが形成されるまでの

第1ステージの pH 変化速度に大きく影響されると考えられる。本研究では、初期アンモニア水添加量、炭酸ガス流量を変えて pH 変化速度の異なった一連の粒子合成を行い、粒子断面の形状を SEM および TEM により詳細に観察しシェル厚変化の挙動を調べた。

6.2. 実験方法

6.2.1 中空粒子の合成

本研究に供した中空粒子は、新たに製作した Fig.6-1 に示す装置により合成した。サンプルの合成は、これまでの研究から塩化カルシウム水溶液の初期 pH 値をバテライト相が安定して得られる 9.5 に調整し、反応終了時の pH を中空粒子が安定的に得られる 6.8 まで炭酸ガスをバブリングして行った。

ガスバブリング時の pH 変化速度は、初期アンモニア水添加量および炭

酸ガスの流量をかえることにより変化させた。水溶液は、塩化カルシウム試薬(和光純薬工業、特級)およびイオン交換水を用いて 0.1mol/l に調整して用いた。初期 pH は、アンモニア水 (和光純薬工業、濃度 25%) および塩酸(関東化学、濃度 35%)を用いて調整した。温度は、28°Cとし、攪拌は、循環ポンプにより 0.8MPa、2l/min/l(溶液)で行った。

採取したサンプルは、メンブレンフィルター (アドバンテック製：ポアサイズ 0.5 μ m) を用いて加圧ろ過した後、イオン交換水により洗浄し、その後 80°C で減圧乾燥した。得られたサンプルを、次項における各種の調査試験用に供した。

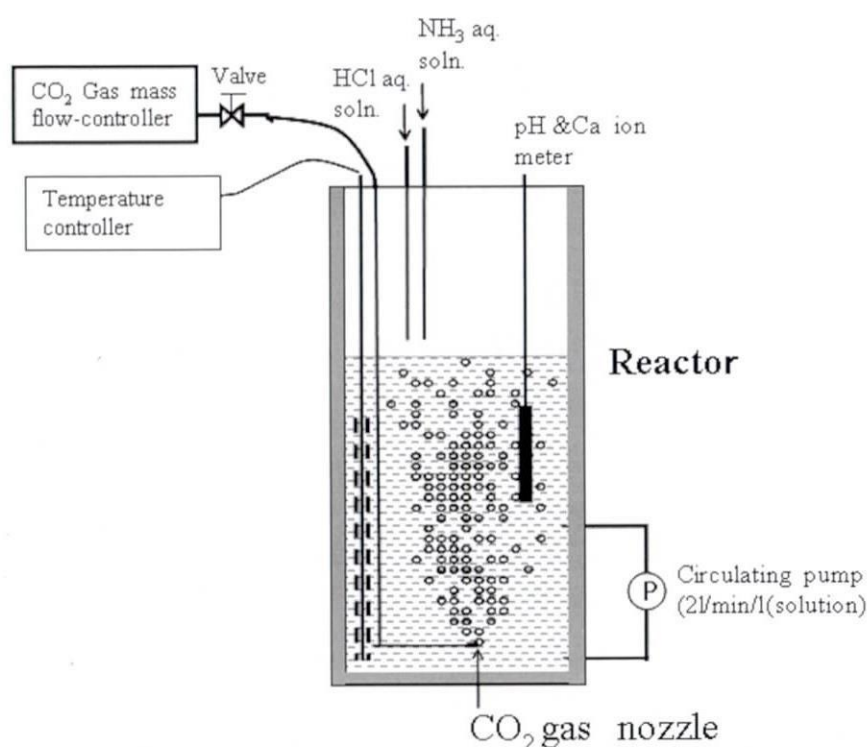


Fig.6-1 Experimental apparatus for Calcium carbonate hollow particles

6. 2.2 中空粒子の評価

合成したサンプルは、X線回折(リガク: RINT1000, Cu K α , 30KV, 20mA、スキャン速度 2°/min) により結晶組織を確認し、以下の試験に供した。外観形状および粒子表面は、SEM (FE-SEM JSM7000F) により観察を行った。中空粒子のシェル厚を判定するため、サンプルをエポキシ樹

脂に包埋し、ウルトラマイクロトーム(ライカ:EMU/EMFC6)により約 1 μ m の薄片を切出し、粒子の断面形状を SEM により観察した。

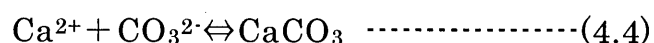
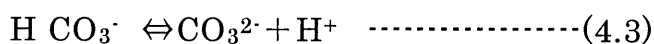
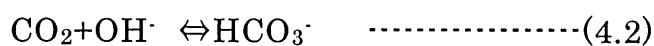
シェル厚は、断面 SEM 像から合成した各粒子のシェル厚を測定し、その平均値をとった。シェル厚への一次粒子の変態挙動の影響を調べるため、バブリング後の経過時間を変えて採取したサンプルについて TEM(JEM2100F,200kV)により観察した。

6.3 結果および考察

6. 3.1 合成した中空粒子の組織

pH 変化のシェル厚への影響を調べるため、pH 変化速度を変えてサンプルの合成を行った。

炭酸ガスバブリング時の化学反応の平衡式は以下のように書ける。



(4.2)式から CO₂ の増加により HCO₃⁻が増加し pH の減少が促進され、(3)式からはアンモニア水の添加により NH₄⁺が形成され H⁺が消費されるため、pH の減少が遅くなることが分かる。

Fig.6-2 にバブリング開始時の初期アンモニア水の添加量を変え HCl の添加により初期 pH を 9.5 一定として炭酸ガスバブリングによる白濁開始時間の測定結果を示す。初期アンモニア水添加量の増加に比例して白濁開始時間の遅くなって行く様子が分かる。

従って pH 変化速度は、初期アンモニア水の添加量と炭酸ガス流量の組合せにより変えることができることが確認できた。

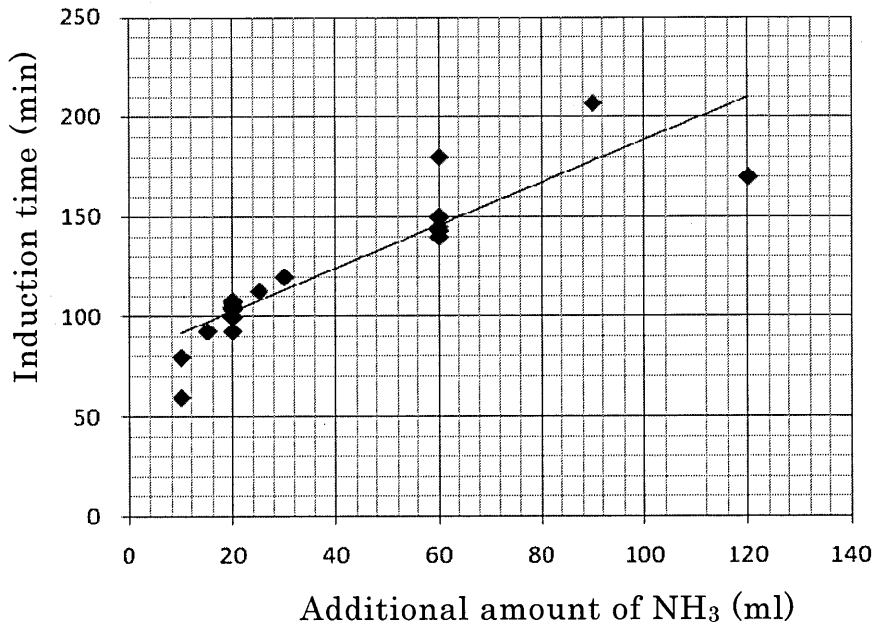


Fig.6-2 Effect of additional NH₃ on induction time.
Initial pH:9.5,

Fig.6-3 に初期アンモニア水添加量を 2.5ml/l(溶液)とし、炭酸ガス流量を 1.25l/min/l(溶液) (No.1) および 0.5 l/min/l(溶液) (No.2) でバブリングした時の pH 変化曲線、初期アンモニア水添加量を 10ml/l(溶液)とし、炭酸ガス流量を 1.25l/min/l(溶液) (No.3)および 0.5l/min/l(溶液) (No.4) で粒子合成を行った時の pH 変化曲線を示す。

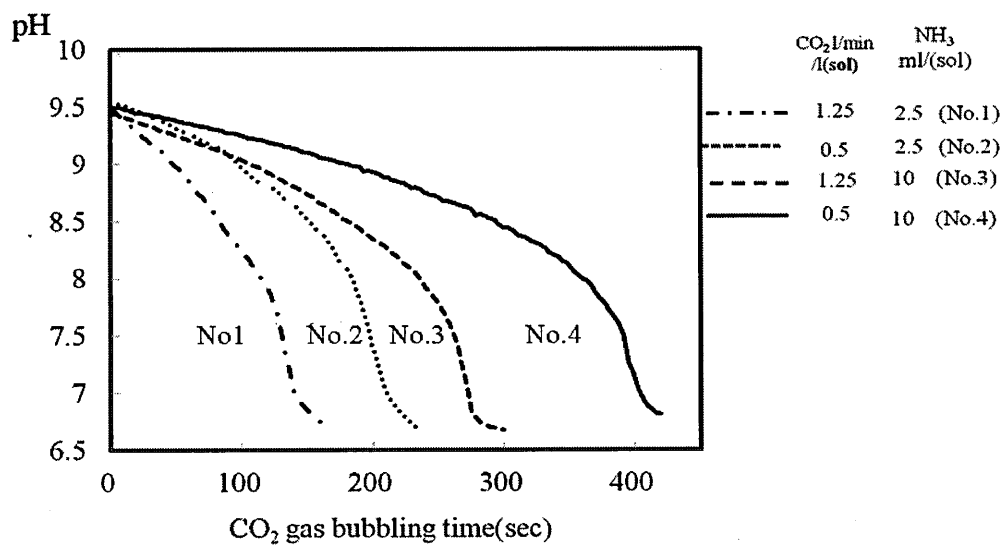


Fig.6-4 は、Fig.6-3 で示した No.1 から No.4 の曲線で合成した各粒子の X 線回折結果である。No.1 のサンプルには微小なカルサイトピークが認められたが、いずれもほぼバテライト単相であることが確認できた。

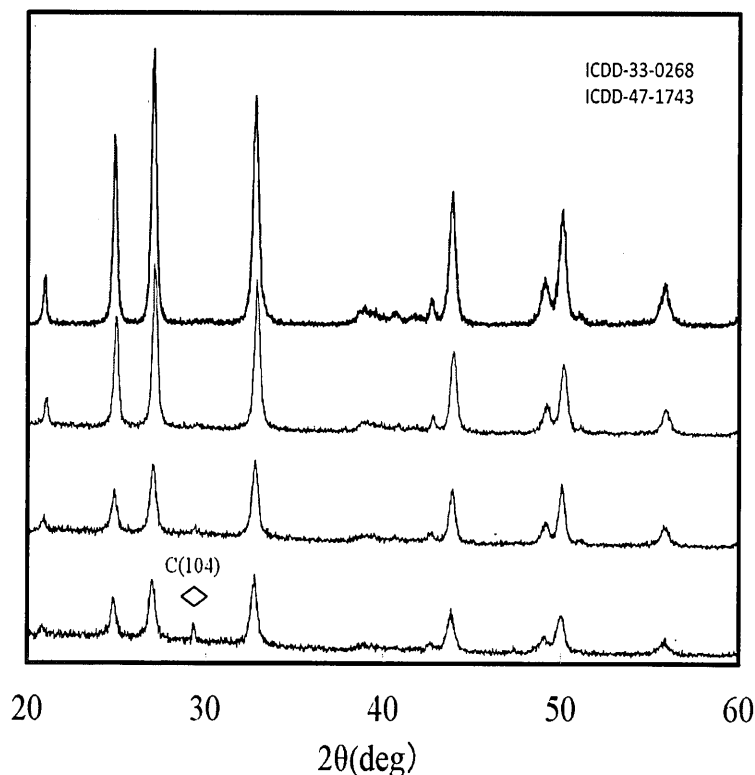


Fig.6-4 XRD spectrum of calcium carbonate particles synthesized by CO₂ gas bubbling condition in Fig.2

Fig.6-5 は、その時の粒子外観形状である。

Fig.6-6 は、各条件で合成した各粒子をウルトラマイクロームで薄片に切出し、断面形状を SEM 観察した結果である。No.1 の条件では、良好な中空粒子は得られているが、バブリング時間が短く収率も非常に悪かった。また、これ以上早い速度の合成では、シェル強度が弱くマイクロームによる切断時に崩れてしまい良好な SEM 像は得られなかった。一方 No.4 より遅い条件では、シェル厚が厚くなってしまい、良好な中空粒子は得られなかった。

No.2, No.3 は、ともに No.1 と No.4 の中間の pH 変化速度で得られた中空粒子である。Fig.4 の結果から、pH 変化速度により中空粒子の形状に大きな違いが生ずることが確認できた。

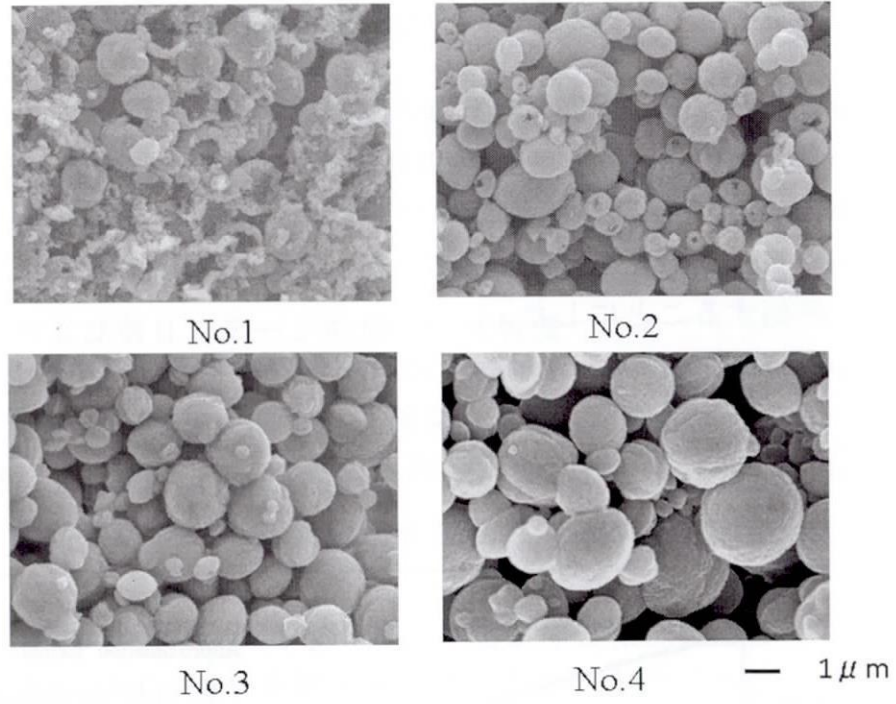


Fig.6-5 SEM images of Calcium carbonate hollow particles synthesized by CO₂ gas bubbling condition in Fig.2.

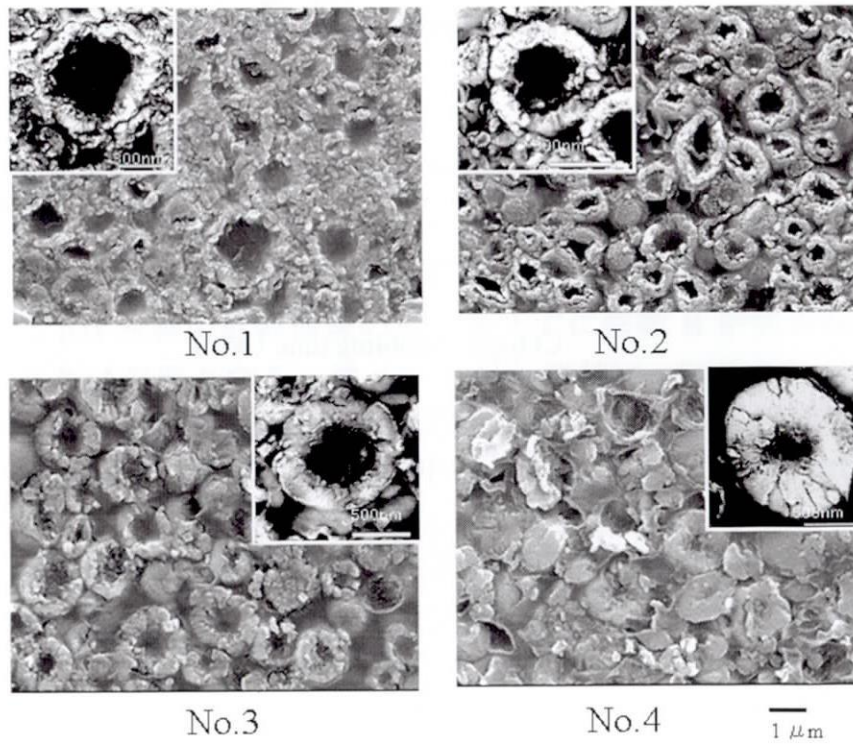


Fig.6-6 Cross sectional SEM images of Calcium carbonate hollow particles synthesized by CO₂ gas bubbling condition in Fig.2.

6.3.2 中空粒子のシェル厚に及ぼす pH 変化速度の影響

炭酸ガスバブリング時の pH 変化速度は一定ではなく、Fig.6-3 の各カーブから分かるように、ある時間経過後急激に変化速度が速くなる。このため、pH 変化曲線の近似曲線をもとめ、近似式の形状を決める係数を速度パラメーターとして用いることにより、pH 変化速度のシェル厚への影響を評価することにした。

Fig.6-6 は、Fig.6-2 における No.2 サンプル合成時の pH 変化曲線であるが、このような屈曲点をもった減少曲線は、単調減少を示す指数関数 $f(x) = A \cdot \exp(Bx^n)$ を二つ組み合わせることで示すことが可能である。

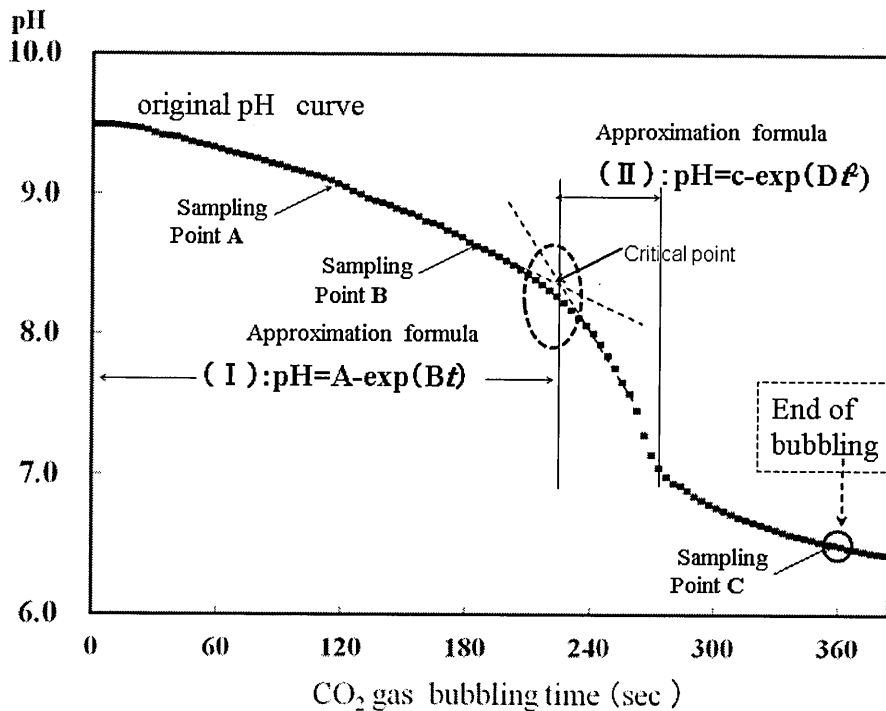


Fig.6-6 Change of pH by CO₂ gas bubbling into CaCl₂ solution.
Initial pH:9.5, NH₃:3.5ml/l(solution), CO₂:0.6l/min/l(solution)

このため pH 変化速度が大きく変化する約 220sec を境とし、その前では、時間変化が緩やかなため指数を時間の 1 次関数で近似し、後側では pH 変化速度が急激になっているため指数を時間の 2 次関数として異なる 2 種類の近似曲線で表すことを試みた。

$$\text{pH} = A \cdot \exp(-Bt) \dots \dots \dots (4.5)$$

$$\text{pH} = C \cdot \exp(-Dt^2) \dots \dots \dots (4.6)$$

A、B、C、D は定数

t は、バブリング開始からの経過時間。

ここで式 I (5), (6) は、中空粒子形成メカニズムの研究結果から次の第 I ステージおよび第 II ステージの形として特徴づけることができる。

第 1 ステージは、炭酸ガスバブリング開始とともに炭酸ガスの溶け込みが生じそれに続く pH 変化により初期アモルファスが析出、さらにモルファスが凝集し 2 次粒子が形成され^{4,6}、続く pH の低下により外周部のアモルファス相がバテライト変態を始め初期のシェルが形成されるまでに対応する。

これに対し第 2 ステージは、pH 減少が急激な変化点にさしかかり、二次粒子表層部のバテライト変態の開始とともに二次粒子内部のアモルファス粒子が急速に溶解して新たなバテライト粒子を析出する「溶解—再析出」⁷⁻⁹が一気に進み、この時内包する水分が放出されることにより体積収縮が起こり、中空粒子が形成されるまでの過程に対応する。この時新たに析出するバテライト粒子は、既に形成されている外殻に内側から付着する形で析出する³。

第 1、2 ステージの各々の特徴から、シェル厚の変化は第 1 ステージにおける pH 変化曲線の形に大きく影響をうけるものと思われる。

先に述べたように第 I ステージの近似曲線は、 $\text{pH} = A \cdot \exp(-Bt)$ で表せるから、pH の変化速度は、 $d(\text{pH})/dt = B \exp(-Bt)$ と表すことができ、pH 変化速度は pH 曲線の近似曲線の形を変えずに指数 B を元の曲線の近似式に掛けただけの形となる。従って B は、単純に pH 変化速度を示すパラメーターとなり、これを用いることにより、その影響を解析することができる。

pH 変化速度のシェル厚への影響を調べるため pH 変化速度を変えて合成を行い、Fig.5 と同様にして近似式を求め、速度パラメーター B とシェル厚の関係を調べた。Fig.6 にその結果を示す。

シェル厚は、合成した中空粒子をウルトラマイクロトームにより切断し、その断面を撮影したときの SEM 像から求めた。パラメーター B とシェル厚とは強い相関を示し、 $B > 0.36$ で中空粒子が得られていることが分か

る。シェル厚は、Bの増加に伴い薄くなるが、その傾向は放物線で近似できる。但し $B > 0.63$ になると、pH 変化速度が速すぎ、収率が著しく落ちてしまう上、中空粒子としても脆弱で良好な形状は得られなかった。また、Fig.6 から分かるようにシェル厚改善を目的として $B = 0.63$ 以上にしても、シェル厚を 100nm 以下にするのは困難と思われる。

これには一次粒子径の大きさが関与しているものと考えられる。

Fig 7 に $B = 0.63$ で合成した時の粒子の表面 SEM を示す。この時の一次粒子の径は、インターセプト法で代表粒子を抽出し、粒子径を測定すると小さな粒子径で約 48nm である。シェルが最も薄くなる構造として一次粒子が 2 層の最密な積層構造をとると仮定して、シェル厚を計算すると約 88nm となり、この値に近づくことによるものと思われる。一方 $B < 0.36$ では、pH 変化速度が遅すぎ、二次粒子内外の pH 変化速度に差が生じない。Fig.4(d)において、すでに中空粒子と認めがたい状態になっていることから、全体が均一な収縮を起すことによって一次粒子の凝集した稠密な構造となってしまう、中空粒子は形成されないものと考えられる。

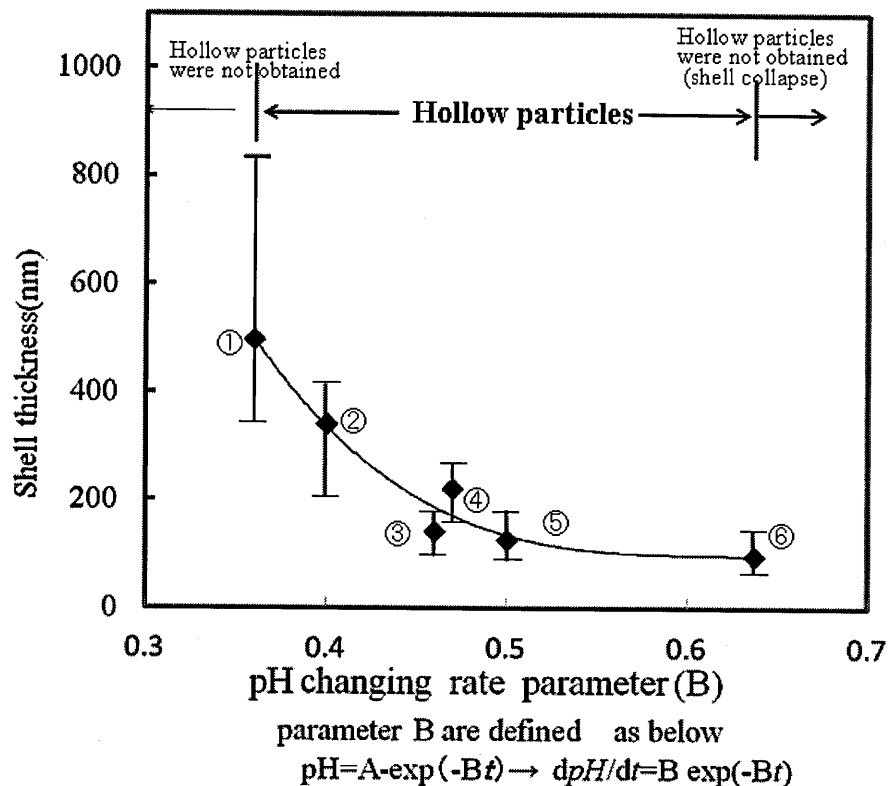


Fig.6-7 Relation between pH changing rate with shell thickness of calcium carbonate particles by CO gas bubbling method.

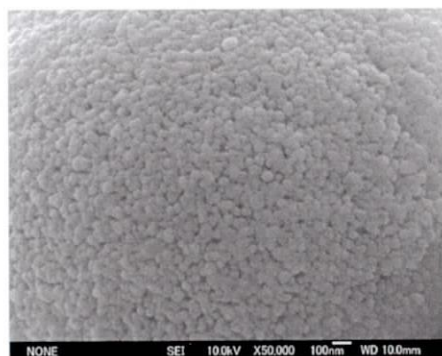


Fig.6-8 SEM image of CaCO₃ hollow particle synthesized by CO gas bubbling method (Bubbling condition :Fig.6-7 ⑤)

6.3.3 第1ステージのパラメーターBと第2ステージのパラメーターについて

前項で、シェル厚は第1ステージの速度パラメーターBでコントロール可能と述べたが、第2ステージのパラメーターはシェル厚に関係がないのだろうか？

中空粒子形成メカニズムから言えば、アモルファス相の溶解とバテライトの再析出は、第2ステージでの現象であるから、結論的にいえばもちろん大きな影響を及ぼすと考えられる。

この章における議論は、第2ステージのpH変化速度は、第1ステージの変化より早いという前提に立っている。

今回、第2ステージのパラメーターに言及しなかったのは、本研究で行なった炭酸ガスバブリングは、初期pH値を調整した後、一定量の炭酸ガスを流し続けて合成を行っている。

このことは、第1ステージのパラメーターBを決定してしまえば第2ステージのパラメーターも決まってしまうということである。

これは、式(4.2)、(4.3)、(4.4)における反応の平衡式を考えれば平衡定数何らかの擾乱を受けて変わらない限り当然のことである。実際、第1ステージのパラメーターBと第2ステージのパラメーターDの関係をとってみると Fig.6-8 のように直線関係となり、上記の推定が正しい事が確認できた。

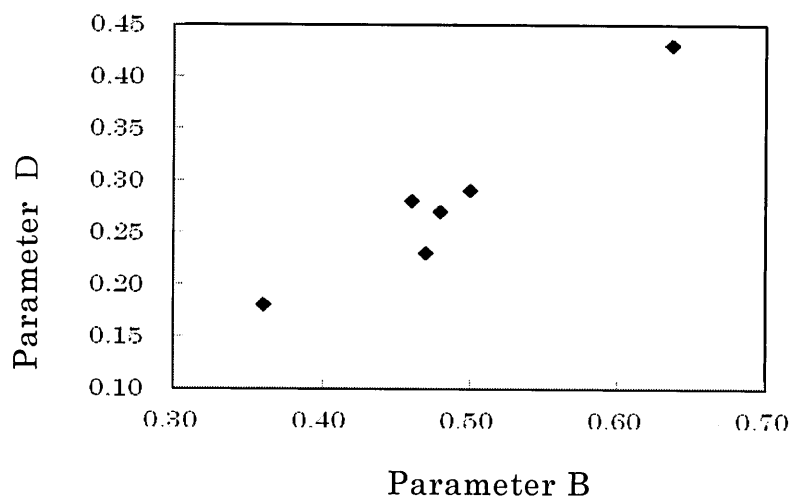


Fig6-9 Relation between the parameter B (Stage1) with the parameter D (Stage2)

以上までの議論から、第1ステージの pH 変化速度を遅くし、シェル厚が形成され始めると同時に、急速に pH を低下させても中空粒子は生成可能という推論が成り立つ。

このことは、数少ない実験ながら正しい事を確認しており、別項で報告したいと考えている。

6.3.4 中空粒子におけるシェル形成時の組織変化

中空粒子のシェル形成プロセスは、3.2で述べたように、バブリング開始からシェルが形成されるまでの第1ステージと二次粒子内部のアモルファスが「溶解-再析出」により空孔が形成される第2ステージで特徴づけることができる。

この第2ステージにおいて、中空粒子が形成されるためには二次粒子の内外部に相変態の時間的ズレの存在することが重要である。従って、このプロセスの進行過程においては組織変化の不均一がおきているはずであり確認のため TEM により中空粒子形成過程の組織変化の様子を調べた。合成条件は、Fig.6 から安定した中空粒子の製造条件とみられる $B=0.5$ の条件を用いた。サンプリングは、第1ステージの白濁開始時 (Fig.5 : Point A) および pH 変化速度が急激になる直前 (Point B)、第IIステージは、pH 変化速度がきわめて速くサンプリングが困難であるためバブリング終了時のサンプル (Point C) について TEM 観察を行い、A,B,C

3点の組織の違いから、その挙動を推定した。

Fig.8は、Fig.5におけるPoint Aで採取したサンプルのTEM像である。

Fig.8aから一次粒子がさらに微細な粒子の凝集により形成されているのが分かる。Fig.8bは、この時の電子線回折結果である。Fig.8(a)からは判然としないが、Fig.8(b)ではバテライト相のリングパターンが現れておりランダム方位をもつ結晶が析出を始めており、アモルファスの残存とみられるハローパターンも混在していることがわかる。

Fig.9は、Fig.5 Point BにおけるTEM像であるがFig.8よりバテライト相への変態が進んでいる。Fig.9aには一次粒子内に、バテライト相とみられる結晶面が部分的にはあるが明瞭に認められており、このためFig.9bの電子線回折線ではリングパターンが鮮明になっている。

Fig.10aになると、一次粒子はほとんどバテライトの結晶となっており、Fig.10bのように明瞭なスポットパターンが認められる。

以上のTEM観察により、中空粒子がその形成過程でアモルファス相からバテライト相への変態を経由してゆく様子が確認できた。

また、Fig.10aのインセットから一次粒子内の微細粒子は結晶面をほぼ揃えて成長して成長していることがうかがえる。

これまでの研究から、中空粒子内部のシェル構造は粒子成長が柱状に起きていることが認められており³、Fig.10aに見られるような粒成長の仕方がシェル内部の柱状粒成長の原因と考えられる。

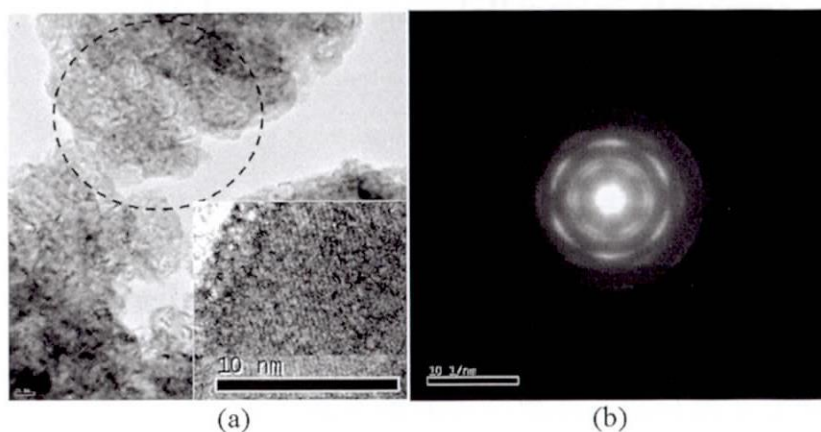


Fig.6-10 TEM image (a) and electron diffraction pattern(b) of hollow particle synthesized by CO₂ gas bubbling method at the time occurred turbidity. The inset of (a) shows high magnified TEM image of primary particle.

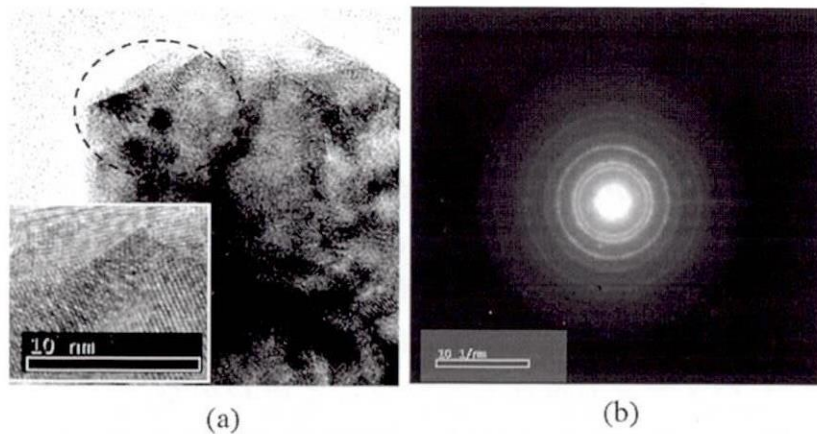


Fig.6-11 TEM image (a) and electron diffraction pattern(b) of hollow particle synthesized by CO₂ gas bubbling method at the point pH8.0. The inset of (a) shows high magnified TEM image of primary particle.

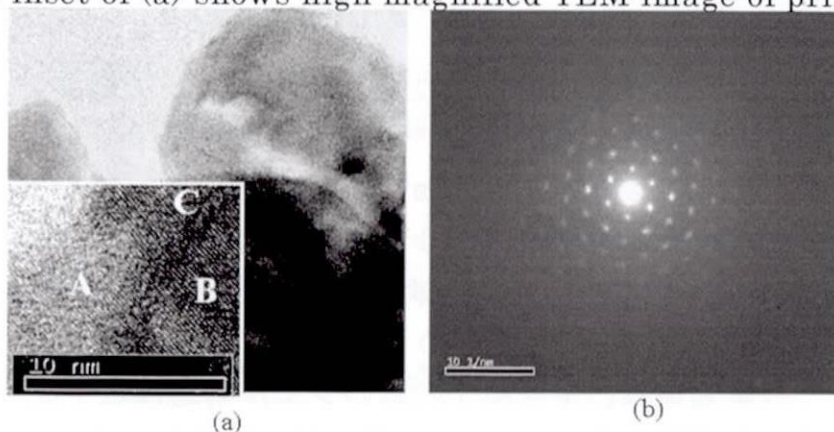


Fig.6-12 TEM image (a) and electron diffraction pattern(b) of hollow particle synthesized by CO₂ gas bubbling method at the point pH6.8pH8.0 The inset of (a) :A,B,C show 3 different primary particles and can see all particles aggregate in parallel with the same lattice.

6. 4 . 結 言

炭酸ガスバブリング法で合成した中空粒子のシェル厚に与える pH 変化速度の影響について研究を行った。中空粒子のシェル厚に及ぼす pH 変化速度の影響を評価するため、炭酸ガスバブリング時の pH 変化曲線を指数関数による近似曲線で表し、この曲線の指数を pH 変化速度のパラメーターとして用いシェル厚への影響を調べた。

中空粒子構造形成のプロセスは、炭酸ガスバブリングによる初期アモルファスの析出開始から二次粒子の外周部がバテライト相へ変態を起し

でシェルを形成するまでの第 I ステージと炭酸ガスバブリングにより pH 曲線が急激に減少する点以降の、二次粒子内部のアモルファスが「溶解・再析出」によりバテライトを析出する際の水分放出に伴う体積収縮により中空構造が形成され最終的な完成に至るまでの第 II ステージとに分けて考えることができる。

中空粒子のシェル厚は、その形成過程から中空構造形成プロセスにおける第 1 ステージの pH 変化速度に強く依存すると考えられる。このため、第 1 ステージの pH 曲線の解析結果から近似曲線として $pH = A \cdot \exp(-Bt)$ を得、これより pH 変化速度を特徴づけるパラメーターとして B をとり、シェル厚との関係を求めた。その結果、パラメーター B とシェル厚とは強い相関を示し、 $B = 0.36 \sim 0.63$ で中空粒子が得られることが分かった。

この間でシェル厚は B の増加に伴い薄くなるが、その厚さ変化はほぼ放物線で近似できることが分かった。なお、本研究での炭酸化ガスバブリングは、バブリング開始から終了まで一定量で流し続けているため、第 I ステージのパラメーター B と第 2 ステージのパラメーター D は、一定の関係にあるため

第 1 ステージのパラメーター B で評価が可能である。

また、pH 変化過程における粒子の組織変化を TEM 観察することにより、pH 変化の進行によってアモルファスからバテライト相へ変態して行く様子を確認することができ、pH 変化速度が、シェル厚に与える影響について組織変化の観点からの裏付けを行うことができた。

References

- 1) Hadiko.G.,Y.S.Han, M.Fuji and.Takahashi
"Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble
templateing method", *Mat,letters*,
59,2519-2522(2005)
- 2). Tomioka.T,H.Watanabe,M.Fuji,M.Takahashi,M.Utsuno,
"Effect of pH Variation during CO₂ Gas Bubbling on
Formation of Calcium Carbonate Hollow Particles
"J.Soc.Powder Technol.Japan,47, 177-183(2010)
- 3). Tomioka.T, M.Fuji,M.Takahashi,M.Utsuno,"Forming Mechanism of
Hollow Structure into Calcium Carbonate Hollow Particles
Synthesized by CO₂ Gas Bubbling Method" (2011Cryst.Growth Des.)
- 4)W.E.Stephan,J.Leiterer,M.Kappl,F.Emmerling and W.Tremel"Early
Homogeneous Precursor Stages of
Calcium Carbonate and Subsequent Crystal Growth in Levitated
roplet" *J.Am.chem.Soc*,130,1243-1247(2008)
- 5) EmilieP.,P.Bomans,J.Goos,P.Frederic,G.With,
Nico.Sommerdij"The initial Stages of
Template-Controlled CaCO₃ Formation Revealed by Cryo TEM"
Science 323, 1455(2009)
- 6)Gebauer D., A.Voelkel,H.Coelfen., "Stable
Prenucleation of Calcium carbonate Clusters" *Science*
,vol.322,19, (2008)

7)Tsukamoto K.,M.Sorai,T.Kakegawa,

"Crystallization Mechanism of Calcium Carbonate by Nano-Scale
In-Situ Observation", *J.Am. Chem.Soc*, 2001,28,61.

8).Nehrke G.,P.V.Cappellen"Frmboidal vaterite aggregates and
their transformation into calcite:

A morphologikcal study" *J.Crystal growth*,

287,528-530(2006)

9).Rodriguez-Blanco J.D.,S.Shaw,L.G.Benning

, "The Kinetic and Mechanism of Amorphous Calcium Carbonate(ACC)
Crystallization to Calcite *via* Vaterite"

Nanoscale,3,265-271(2011)

第7章カルサイト型中空粒子の開発

7.1. 緒言

筆者らは、これまでに炭酸ガスバブリングのみで合成する簡便な中空粒子の製造プロセスの技術開発を推進してきた¹⁻⁵。さらに先の章で述べたように中空粒子の形成メカニズム明らかにしたことにより今後の量産化に大きな指針を得ることができた。しかし、これまでに炭酸ガスバブリング法により開発された中空粒子は、バテライト相でのみ得られている。バテライト相の炭酸カルシウム中空粒子は、ナノサイズの一次粒子より構成されており、表面には多数のメソポアが存在するため、比表面積を大きくできることや、他材質の充填がしやすく、その徐放機能付与が容易であるなどのすぐれた特徴がある⁶。一方バテライト相は、組織的に不安定であり、水分の存在下では安定なカルサイトへ変態を起こすため疎水性の表面処理等の防止策を施すことが必要などの欠点も有している。炭酸カルシウムの多形晶としては、安定相のカルサイト、準安定相のアラゴナイトおよびバテライト相が存在するが、バテライト相中空粒子の不安定さの問題を解消するには、カルサイト型中空粒子ができることが望ましい。しかし、カルシウム塩水溶液中に炭酸ガスをバブリングする方法では、カルサイト相の粒子は、安定な六方晶として発達してしまうため、これまで球状中空粒子の生成は得られなかった。カルサイト型中空粒子の合成法として、これまでにガス噴霧法、添加剤による方法等、が提案されている^{7,8}が実用には至っていないものと思われる。一方、球状バテライト相は、熱分解の研究において加熱過程で球状を保ったままカルサイトに変態することが知られている⁹⁻¹¹。本研究では、すでに製造技術が確立しているバテライト相中空粒子を合成し、これに熱処理を加えることにより、水分存在下において安定なカルサイト型の球状中空粒子を得ることを目的に開発研究を行った。

7.2. 実験方法

7.2.1 試料の作製

カルサイト型中空粒子の製造技術開発研究のため、Fig.1 に示す装置を用い、炭酸ガスバブリング法によりバテライト相の中空粒子を合成し試験に供した。

バテライト相の中空粒子は、0.1mol/l の塩化カルシウム水溶液を用い、初期 pH9.5、反応終了時の pH を 6.8 とし、炭酸ガスバブリング法により合成した^{4,5}。水溶液は、塩化カルシウム試薬(和光純薬工業、特級)およびイオン交換水を用いて 0.1mol/l に調整して用い、初期 pH は、アンモニア水(和光純薬工業、濃度 25%) および塩酸(関東化学、濃度 35%)を用いて調整した。温度は 28°C とし、攪拌は、循環ポンプにより 0.8MPa、2l/min/l(溶液)で行った。採取したサンプルは、メンブレンフィルター(アドバンテック製：ポアサイズ 0.1 μ m)を用いて加圧ろ過し、減圧乾燥後実験に供した。

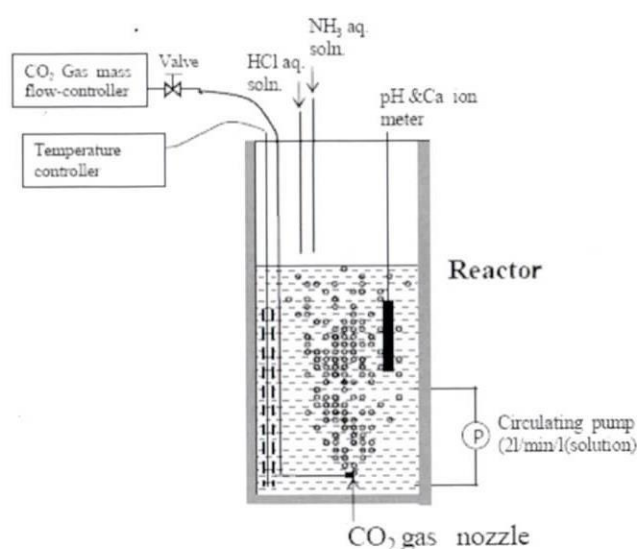


Fig.7-1 Experimental apparatus for Synthesizing Calcium carbonate hollow particles.

7.2.2 試験の方法

合成したサンプルは、X線回折（リガク：RINT1000, Cu K_{α} , 30KV, 20mA、スキャン速度 2°/min）により結晶組織を確認した。また、粒子の外観形状および断面形状をSEM（FE-SEM JSM7000）観察した後、以下の試験に供した。断面観察には、ウルトラマイクロトーム（ライカ EMU/EMFC6）により約 1 μ m の薄片を切出し、SEM観察用に用いた。合成したバテライト粒子について、TG-DTA（リガク、TG8120）により加熱によるカルサイト変態の挙動を調べた。また、DTAにより変態が認められた温度の前後において電気炉により熱処理を行い、XRD および SEM により組織変化、外観および粒子断面形状の変化を観察し熱処理の影響を調べた。

7.3 結果および考察

7.3.1 実験用素材の評価

Fig. 2 に、本実験用に合成したバテライト相中空粒子の外観 SEM および粒子断面 SEM を示す。

また、Fig. 3 にこの粒子の XRD の結果を示す。

28° に微細なカルサイト(104)のピークが認められる以外、全てバテライトピークとなっている。

目標通りバテライト単相の原料サンプルであることが確認できたので、以下の実験用に供した。

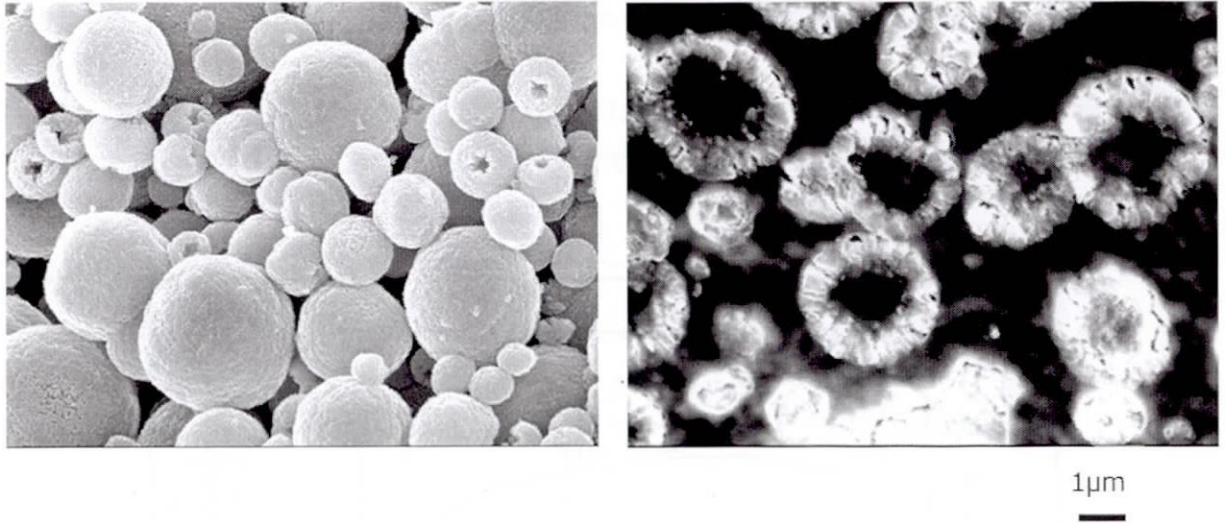


Fig.7-2 SEM images of mother materials with vaterite phase for investigating of Calcite hollow particles.

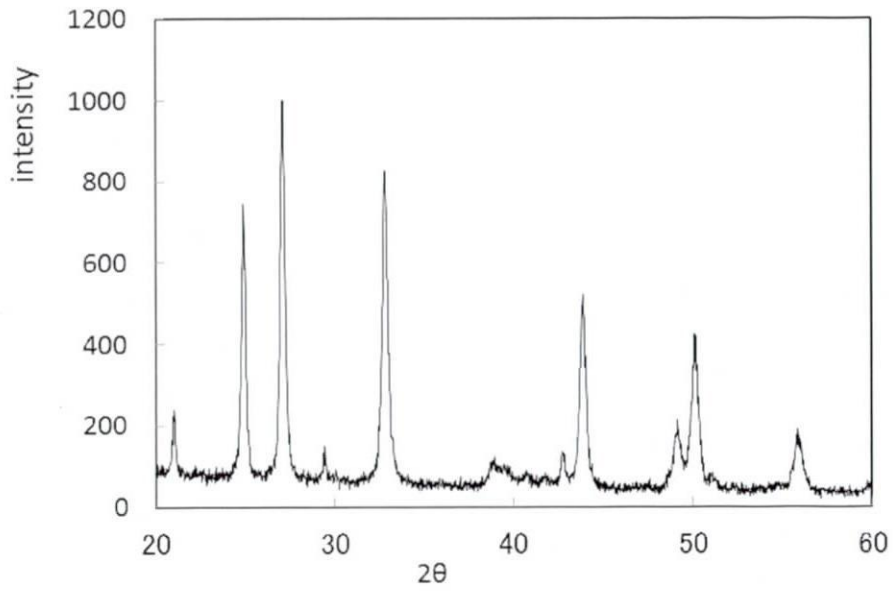


Fig.7-3 XRD spectrum of mother material for investigating of Calcite hollow particles.

7.3.2 加熱変化挙動 TG-DTA による調査

最初に、炭酸ガスバブリング法により合成したバテライト粒子の、加熱による変態挙動を TG-DTA により調べた。Fig. 4 にその結果を示す。

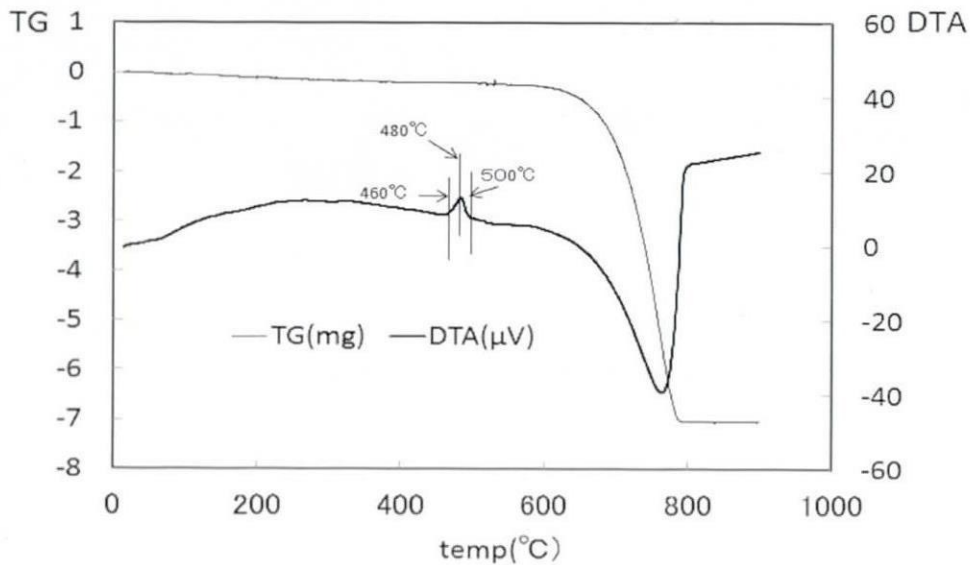


Fig.7-4 TG-DTA curve of CaCO₃ synthesized by CO₂ bubbling method.

雰囲気は、N₂、加熱速度は 10°C/min で行った。重量減はほとんど検出されなかったが、約 300°C まで、H₂O の放出によると見られる吸熱が認められた。300°C までの H₂O 起因によるとみられる変化は、今回 X 線回折では確認できなかったがアモルファスの残存によることも考えられる。約 460°C ではバテライト相からカルサイト相への変態とみられる発熱反応の開始が認められ、約 480°C をピークとし 500°C で変態が終了している。続いて、約 590°C 近辺から酸化カルシウムへの分解とみられる大きな吸熱反応が始まり、765°C をピークに 795°C で変態が完了している。バテライト相からカルサイト相への変態温度は、加熱速度により影響を受ける。このため、加熱速度 10, 20, 50, 100°C/min についてその影響を調べた。測定した結果を Fig.5 に示す。

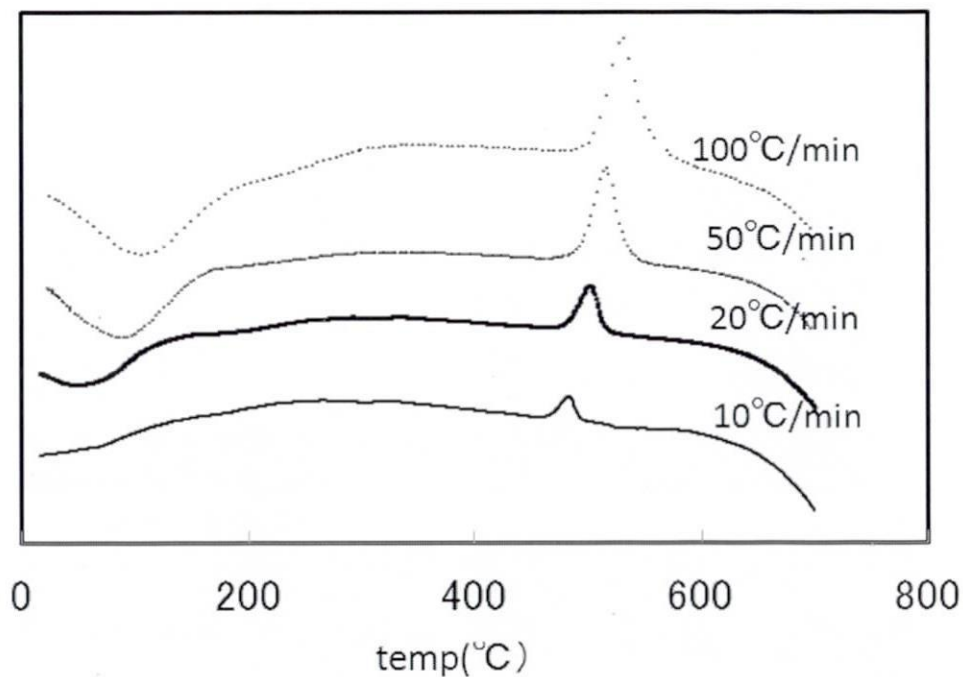


Fig.7-5 DTA curves of CaCO_3 synthesized by CO_2 bubbling method at different heating rates.

加熱速度が早くなるに従い、変態開始温度、ピーク温度、終了温度いずれも高温側へシフトし、変態時の温度範囲も広がっている。

これまでバテライト相からカルサイト相への加熱変態については幾つかの研究報告がなされており⁹⁻¹¹、いずれもこの変態に際し大きな形状変化は伴わないと報告している。また、この際の活性化エネルギーが報告がされており、測定法の違いはあるが、測定者間で $130\text{KJ/mol} \sim 356\text{KJ/mol}$ と大きく異なる。この主因は、使用したサンプルの粒径の違いが大きいものと思われる。Dai-xiらは、カルサイトの熱分解温度への粒径の影響についてしらべ、 40nm で通常のマクロンサイズのものより 132K 低い値が得られたと報告している¹³。

このため、本プロセスの合成サンプルがどのような活性化エネルギーを示すか Fig.5 の結果より評価した。

変態の活性化エネルギーの求め方としては、加熱速度による、変態時のピーク温度の変化、および変態量を測定することにより、変態時の活性化エネルギーを求める方法やピーク温度の変化より下記の式における

$\ln(\phi/RT_m^2)$ を算出し Arrhenius プロットしその勾配から活性化エネルギーを求める Kissinger の方式が良く知られている⁸。

$$\frac{E}{RT_m} = -\ln\left(\frac{\phi}{RT_m^2}\right) + C$$

Fig.6 は、この Kissinger の式により求めた $\ln(\phi/RT_m^2) - 1/T_m$ 曲線であるが、非常に良い直線性が得られた。

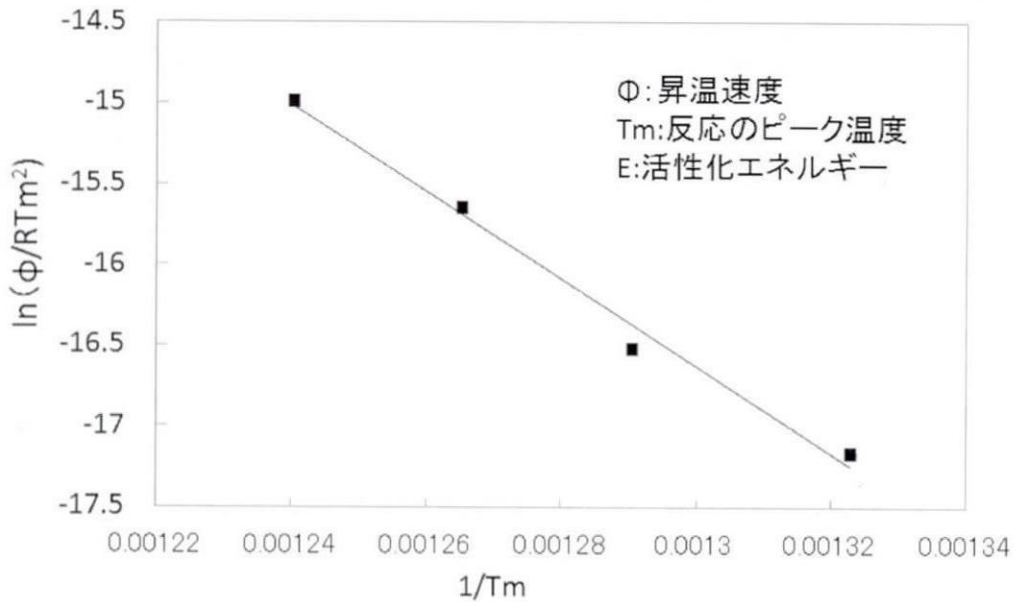


Fig7-.6 Arrhenius plot of $\ln(\phi/RT_m^2)-1/T_m$ obtained from the data of Fig. 5.

この勾配より活性化エネルギーとして 224.2KJ/mol を得た。この値は、山口⁸らの 130KJ/mol よりは高く、RaO¹⁰ 報告値 356KJ/mol よりは低く、その中間の Maciejewski⁹らの値 184.4KJ にやや近い。これは彼らの使用したサンプルが、SEM 像からみて約 1 μ m 程度であり、本研究における中空粒子の粒子径に近いことからみて妥当な結果と考えられる。以上の結果から、本研究における中空粒子の場合においても球状を維持したままカルサイト化することが十分期待できることが分かった。

7.3.3 熱処理による組織変化の調査

3. 1の結果から、カルサイト変態温度をはさみ、その両側の温度でバテライト相の中空粒子を熱処理し、形状及び組織の変化の様子を調べた。Fig.7に熱処理前後の粒子の表面SEMを示す。

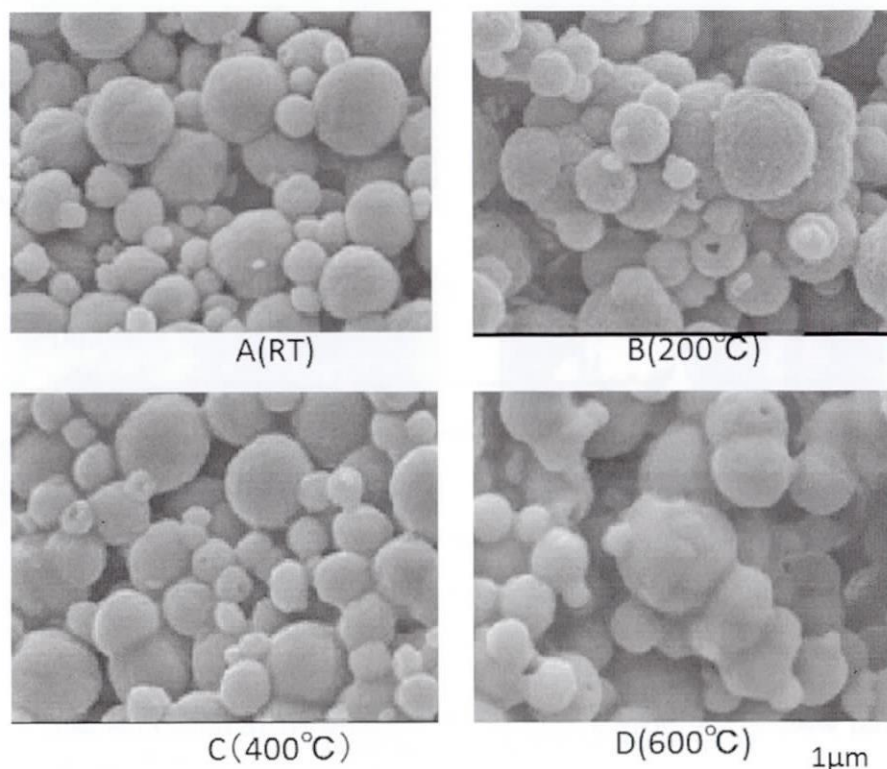


Fig.7-7 Appearance SEM images of Calcium Carbonate hollow particles after heat treated at various temperatures.

熱処理温度は、200°C、400°C、600°Cとし、加熱速度は、Fig.5の結果から、カルサイト変態から分解までの許容範囲が広い10°C/min、保持時間は30minで行った。200°Cにおける熱処理では、2次粒子表面の変化は、ほとんど認められないが、400°Cになると拡散の進行により、一次粒子間のネッキングが認められ、一次粒子間の境界が判然としなくなっているのが認められた。600°Cになると外観上は、ほとんど焼結状態になっており、一次粒子の痕跡は認められなくなっている。Fig.8に、この時のX線回折の変化状況を示す。

400°Cまでは、典型的なバテライト相のパターンを示しているが、400°Cになると若干低角度側へピークがシフトし始めているのがみとめられる。熱振動の活発化に伴う格子間距離の増大が目立つようになってきているためと思われる。このことは、Fig 7 (c) のSEM写真から認められよ

うに、一次粒子同士の拡散接合がおり一次粒子の粒界が判然としないようになって来ていることに対応しているとも思われる。
600°Cでは、完全にカルサイト化していることが認められる。

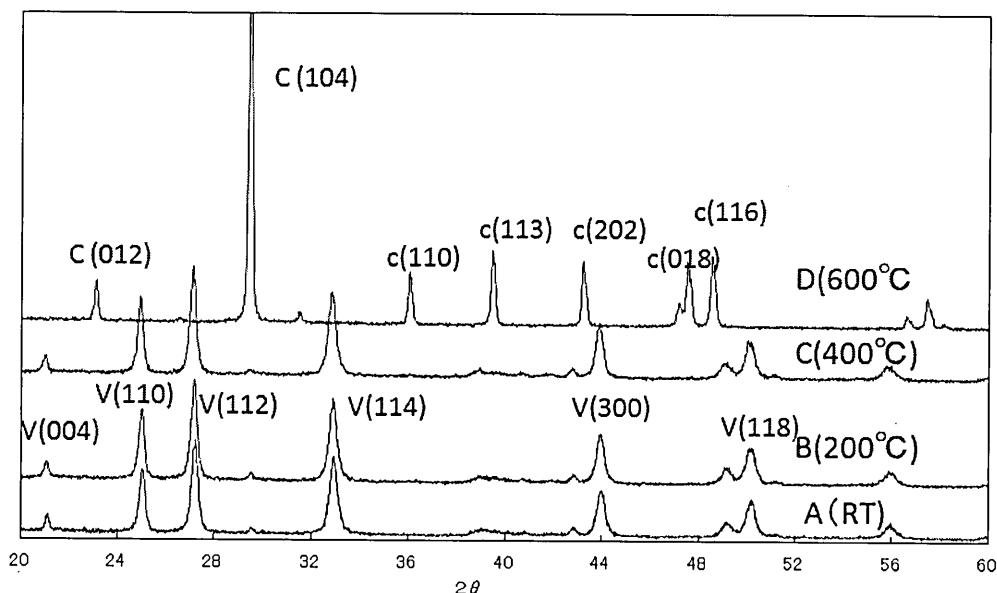


Fig.7-8 XRD spectrum of Calcium Carbonate hollow particles after heat treated at various temperatures .

Fig7, Fig.8 の結果から、バテライト相の中空粒子を熱処理することにより球状形態を維持したままカルサイト化可能であることが確認できた。

7.3.4 加熱処理後の断面 SEM 観察結果

3. 2の結果から、バテライト相の中空粒子を熱処理することにより球状のカルサイト中空粒子を得られることが期待できる。確認のため、Fig.7で形状観察を行った粒子について、サンプルを樹脂に埋め込んだ後マイクロームにより薄片を切出して観察した。Fig.9にその結果を示す。

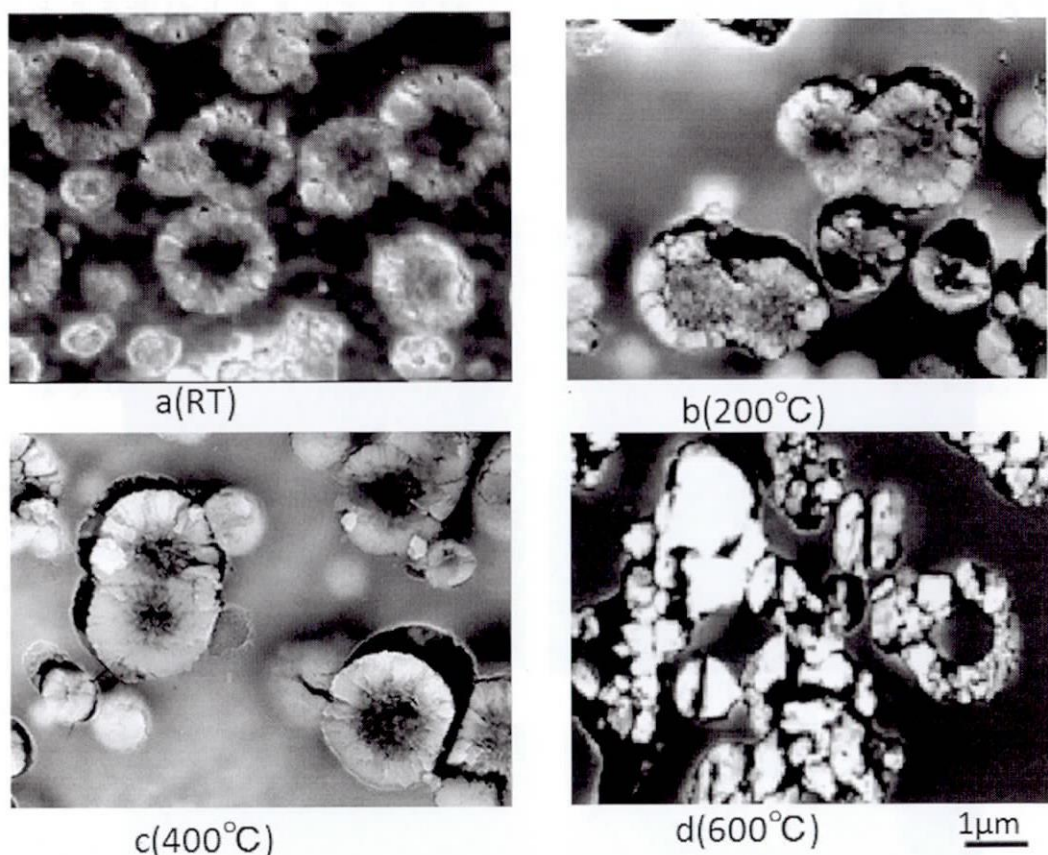


Fig.7-9 Cross sectional SEM images of Calcium Carbonate hollow particles after heat treated at various temperature.

200°Cで熱処理した後の断面 (Fig.9a) は、常温における状態とほとんど差異は認められない。これに対し 400°Cでは、表面 SEM において認められたようにシェル内で一次粒子同士の接合が起き始めている (Fig.9c)。一方 600°Cでは、完全に拡散接合が起きていることが分かる (Fig.9d)。なお 600°Cの断面 SEM では、カルサイト粒子が変形能をもたないため、中空粒子がマイクローム切断時に破壊されてしまった痕跡が認められる。次にこれらの粒子の挙動についてその詳細を確認するため TEM 観察を行った。

その結果を Fig.10 に示す。Fig.10(a),(b)は、バテライトの結晶面が明瞭に認められているのに対し 400°C処理では、ややハローパターンがみとめられる ((c)インセット) ことと、小さな方位の異なる結晶の出現がみとめられる (Fig.10(c))。結晶の再配列が、バテライトの初期アモルファス析出の粒子単位^{9,12,13}で起きているものと考えられ、これが XRD にお

けるピーク値の低角度側へのシフトと関連していることが考えられる。一方、600°Cになると TEM 像からも明らかにカルサイト結晶の出現が明瞭に認められている。

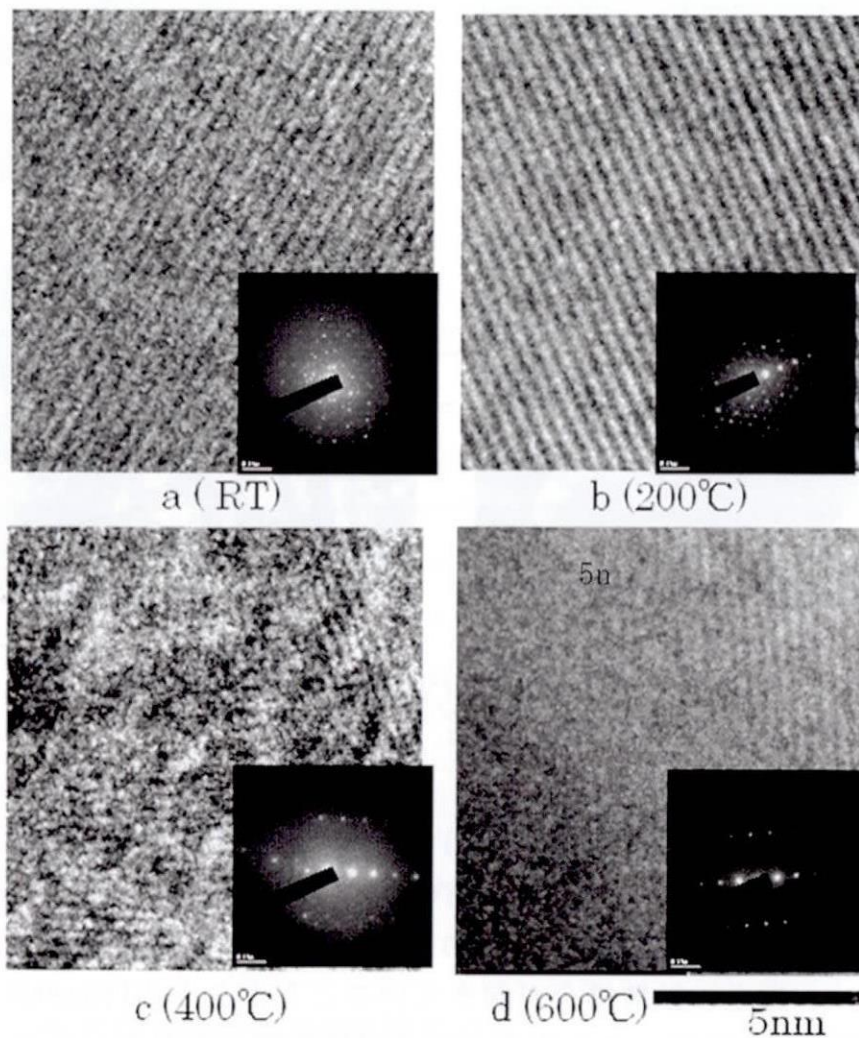


Fig.7-10 TEM images of Calcium Carbonate hollow particles after heat treated at various temperatures

7.3.5 BET 法による吸着曲線およびマイクロポア分布の評価

BET 法により吸脱着等温曲線を測定した。

熱処理なしは明らかなヒステリシスを示しており IUPAC 分類の IV 型の曲線を示しており、メソポアの存在を示している。

これは、SEM の表面 SEM から明らかなことである。

しかし 400°C 熱処理をおこなうことにより、明らかにヒステリシスは小さくなり 600°C の処理では、ほとんどヒステリシスを示さなくなる。

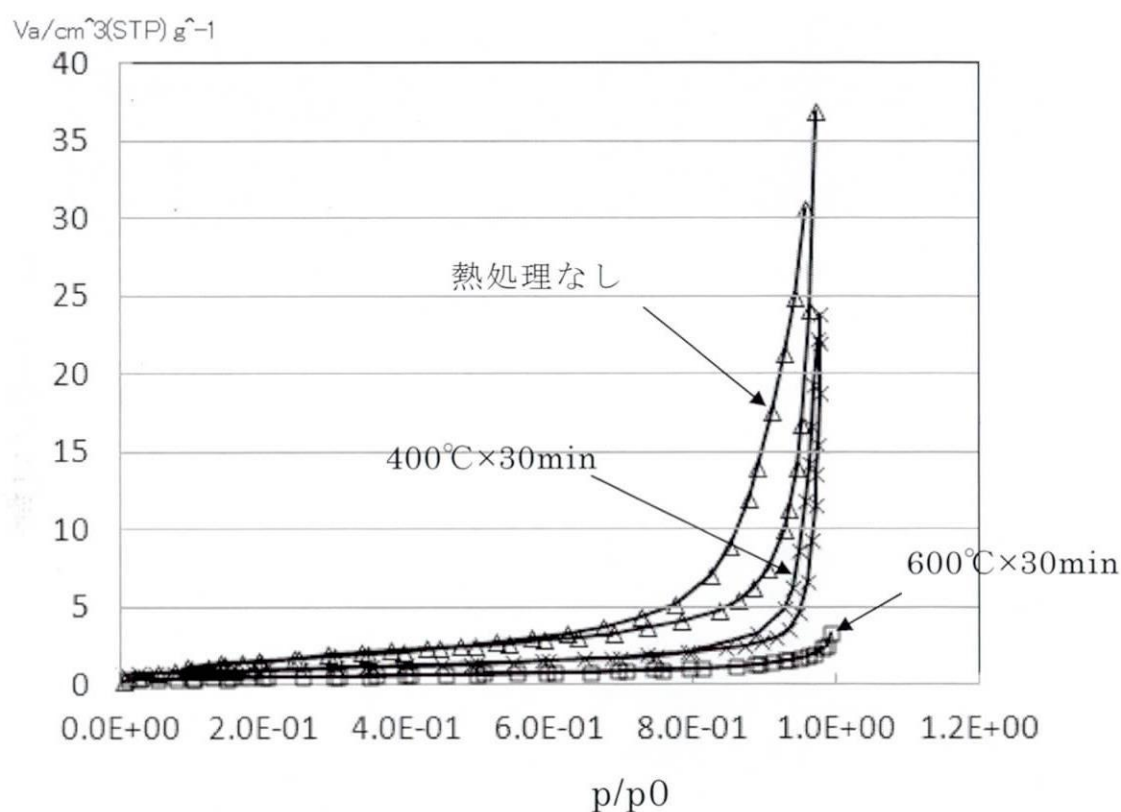


Fig.7-11 Adsorption/Desorption data of calcium carbonate hollow particles after heat treatment

ついで BHJ 法により中空粒子を熱処理、330°C、400°C、600°C で熱処理した後のメソポアの分布状況を調べた。Fig 7-12 にその結果を示す。

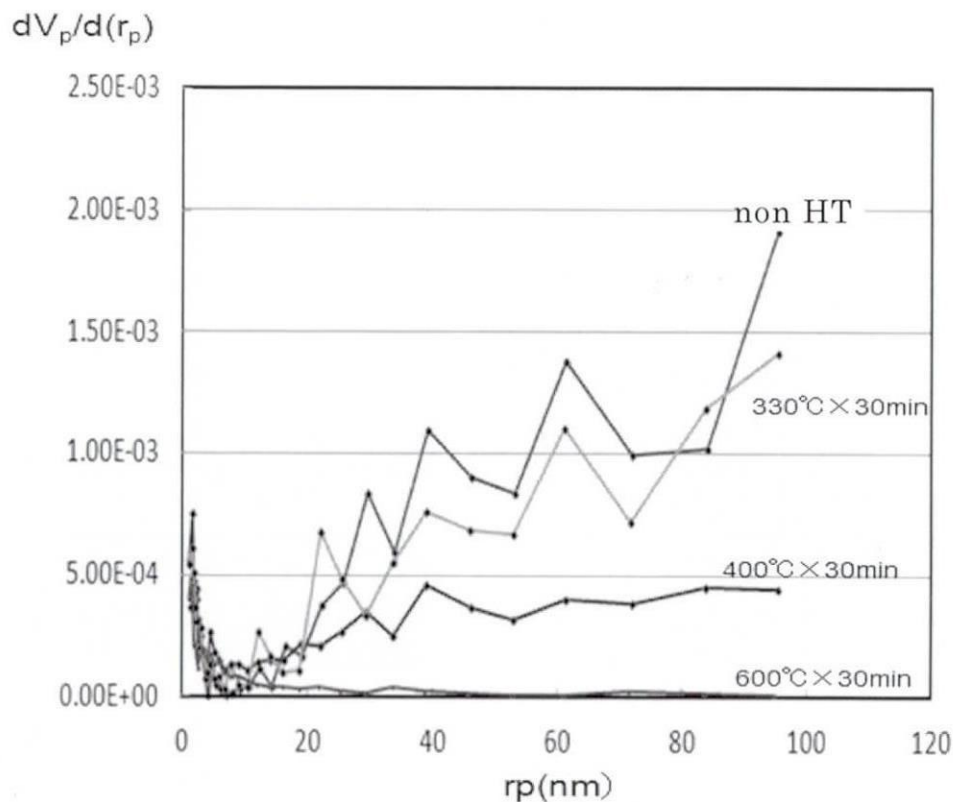


Fig7-11 Change of distribution of meso-pores after heat treatment(BHJ)

Fig7-11 から、熱処理なしの場合（合成段階）では 60～80nm のメソポアが多くみられたが、600°C 処理になるとほとんど検出されなくなっている。

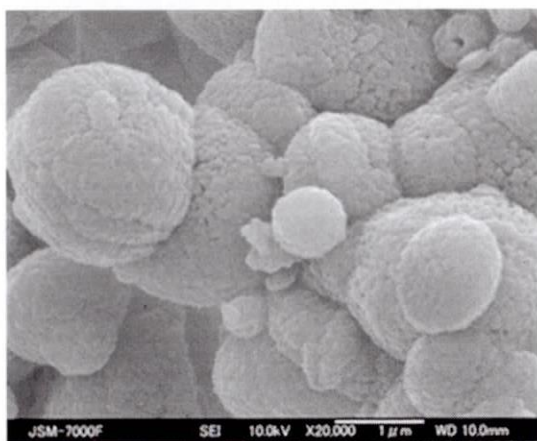
このことは、Fig.7-7 の結果と良く対応していることが分かる。

この結果からカルサイト型中空粒子では、バテライト型中空粒子に存在するメソポアは、無くなって密閉型の中空粒子になることが分かった。

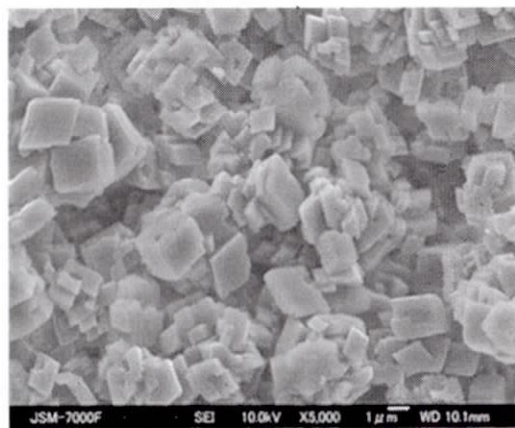
7.5 カルサイト粒子の組織安定性

3. 2、3. 3の結果から、炭酸ガスバブリング法で合成した中空粒子を、熱処理することにより球状のカルサイト中空粒子に変態させることが可能であることが確認できた。このカルサイト中空粒子が、実際に水

中で安定であるかを確認した。その結果を Fig.11、 Fig.12 に示す。
バテライト粒子は、24hr 水中に浸漬後完全にカルサイト化した。加熱処理よりカルサイト化した粒子は、1 週間(Fig.12a)、および 1 ヶ月 (Fig.12b) 水中に浸漬しても全く変化を見せなかった。

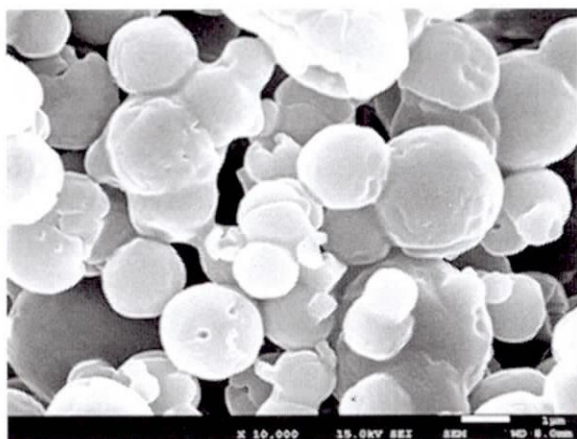


a) Vaterite Hollow particles

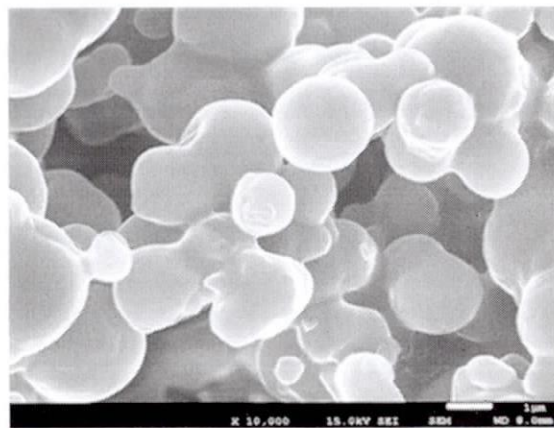


(b) immersed in water(24hr)

Fig. 11 SEM images of Vaterite phase hollow particles synthesized by CO₂ bubbling method before and after immersed underwater.



(a) immersed after 1 week



(b) immersed after 1 month

Fig. 12 SEM images of Calcite phase hollow particles obtained after heat treatment at 600°C before and after immersed underwater.

以上の試験の結果、バテライト相中空粒子を変態させたカルサイト中空粒子は水中においても、極めて安定であることが確認できた。

7.5. 結 言

カルサイト型炭酸カルシウム中空粒子の製造技術の開発研究を行った。これまでに得られている炭酸ガスバブリング法による中空粒子は、バテライト組織を有するため水分の存在下では、カルサイト変態を起こし、その機能を失ってしまうという欠点があった。

一方、炭酸カルシウムの熱分解に関する研究において、加熱の際、球状を維持したままバテライトからカルサイト相へ変態することが知られている。このことは、これまでに確立したバテライト中空粒子の製造技術を活用し、熱処理を加えることによりカルサイト型中空粒子の量産技術へ発展させられることを示唆している。このため、バテライト中空粒子の加熱による変化挙動を DTA により調査した。その結果をもとに、数種の温度で熱処理を加え、マイクロームにより切断した粒子の断面 SEM を観察した結果、安定的に球状中空カルサイト粒子を製造できることが確認できた。

さらに、生成した中空粒子は、1ヶ月間水に浸漬したのちもそのまま変化せず球状を維持しており、バテライト型中空粒子の弱点である水分存在下における不安定さを解決することができた。

また BET の測定結果から、カルサイト型中空粒子は、バテライト型中空粒子とは異なり、密閉型のシェル構造となることが分かった。

References

- 1) Hadiko.G., Y.S.Han, M.Fuji and.Takahashi
"Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble
templateing method", *Mater,lett*,59,2519-2522(2005)
- 2) Han.Y.S.,G.Hadiko, M.Fuji and M.Takahashi
"Novel Approach to Synthesize Hollow Calcium Carbonate Particles."
Chem.Lett,34,152-153(2005)
- 3)Watanabe.H,Y.Mizuno,T.Endo,X.Wang,
M.Fuji and M.Takahashi,"Effect of Initial pH on Formation of Hollow
Calcium Carbonate Particles by Continuous CO₂ Gas Bubbling into
CaCl₂ Aqueous Solution, *Adv. Powder Technol*,20, 89–93(2009)
- 4)Tomioka.T,H.Watanabe,M.Fuji,M.Takahashi,
M.Utsuno,"Effect of pH Variation during CO₂ Gas Bubbling on
Formation of Calcium Carbonate Hollow Particles" *J.Soc.Powder
Technol.Japan*,47, 177-183(2010).
- 5)Tomioka.T, M.Fuji, M.Takahashi,C.Takai and M.Utsuno,"
Formation Mechanism of Hollow Structure of Calcium Carbonate
Particles Synthesized by CO₂ Bubbling Method "crys.Growth.Des
- 6) 1) M. Takahashi, M. Fuji, Y. S. Han, *J. Soc. inorg. Mater.
Jpn*,,12,p87(2005)
- 7)Buttler.M.F.,W.J.Frith,C.Rawlings,A.C.Weaver,
and M.H.Buttler"Hollow Calcium Carbonate Microsphere

- Formation in the Presence of Biopolymers Additives
" *Cryst. Growth des.*,9,(1),534-545(2009)
- 8). Sproson,D.W.,Messig,G.L."Ceramic powder synthesis by thermal reaction of atomized solution",*Adv.Ceram.*21,99-109(1987)
- 9).Yamaguchi.O,N.Takashita and K.Shimizu,
"Formation of Vaterite by the Reaction of Calcium Methoxide with Aqueous Sodium Carbonate Solution,
*Bull.Chem.Soc.Jpn.*52(4),1217-1218(1979)
- 10). Marciejewski.M.,H.R.Oswald and A.Reller.,
"Thermal transformation of Vaterite phase and Calcite",*Thermochimica Acta*,
234,315-328,(1994)
- 11).Rao.M.S., "Kinetics and Mechanism of the Transformation of Vaterite to Calcite.,*Bull.Chem.Soc.Jpn*,46,1414-1417(1973)
- 12). 神部博太郎、小澤丈夫編“新版・熱分析”1992、講談社
- 13) Dai-xi.LI,Hong-yun.S.and Jie.D., "Study on the thermal decomposition kinetics of nano-sized calcium carbonate",*J.Zhejiang Univ.Science*
,4(3),363-368,(2003)

第9章 結論および総括

無機中空粒子は、軽量化や複合機能を付与できる材料として医薬、食品、化粧品、塗料、水処理、各種フィルター等の分野で非常に注目されている。このうち炭酸カルシウムの製造プロセスとしてバブルテンプレート法が提唱されている。本研究は、当初この技術を確認することを掲げていたが、その後の研究過程で、炭酸ガスバブリング法により、バブルテンプレート法で製造可能な粒子より小さいものが高収率で得られることが明らかになった。この現象は、バブルテンプレート法では説明困難であり、本格的な技術展開を図るためには、中空粒子形成メカニズムの解明が必要となった。本研究は、この背景のもとになされたものであり論文の構成は以下のとおりである。

- ・第1章：中空粒子プロセスにおける炭酸ガスバブリング法の位置づけ。
ここでは、炭酸カルシウム中空粒子の市場ニーズか技術開発の必要性および炭酸ガスバブリング法による中空粒子製造法と他のプロセスとの比較を行いその特徴を明確にし研究の意義を確認した。
- ・第2章：Ca 塩水溶液中への炭酸ガスバブリング時の炭酸カルシウムの析出挙動。
この章では、本研究の目的である炭酸カルシウム中空粒子の形成メカニズムの議論に必要なCa 塩水溶液中への炭酸ガス吹き込み時の炭酸カルシウムの析出および成長に関する既往の研究結果を確認した。
第3章以下が本研究の本論である。
- ・第3章：炭酸ガスバブリング時の pH を一定とした条件下における粒子の合成。
塩化カルシウム水溶液中への炭酸ガスバブリングに際し、pH レベルを一定になるように NH_3 をマイクロポンプにより連続的に供給しながら、水溶液濃度、温度、pH レベルを変えて粒子合成を行い、SEM および XRD により得られた粒子の形状及び晶形を詳細に調べた。
この研究の条件下では、いずれの条件でも中空粒子を得ることはできなかった。（関連研究：論文1）
- ・第4章：炭酸ガスバブリング時の pH 変化条件下における粒子合成。
pH レベル一定条件下の炭酸ガスバブリングでは、いずれの条件下でも中空粒子は得られなかったため、塩化カルシウム水溶液の濃度、温度、初期 pH 値の水準をかえ、炭酸ガス流量を変えて pH 変化速度を変化さ

せることにより、得られた粒子の形状、組織を調べるとともにミクロトームにより粒子を切断し断面形状を観察した。

この結果、pH変動下における反応の進行により中空粒子が生成できる事を確認し、中空粒子の生成範囲を特定することができた(関連研究：論文1他)

・第5章：中空粒子形成メカニズム

第4章の結果より、中空粒子の形成には炭酸ガスバブリング時のpH変化が不可欠であることが明らかになったことから、炭酸ガスバブリング時の経過時間毎のサンプリングを行い、その時の析出粒子の構造変化をSEM, XRD および TEM により追跡した。その結果中空粒子が形成されてゆくプロセスを明らかにするとともにそのメカニズムをモデルを確立した。

・*中空粒子の形成メカニズム。

中空粒子の形成は、以下の3段階で進むことが分かった。

第Iステージ：初期pH9.5でバブリング開始すると炭酸ガスの溶込みが始まり、次いでアモルファスが析出、水分を多く含む一次粒子が形成される。pH9.1付近で一次粒子が凝集し2次粒子が形成され白濁が開始する。さらにpHの低下により、外周部の一次粒子がバイト相に変態を開始しシェルが形成される。

第IIステージ：pH8.3以降でpHの急激な減少がおけるとともに表面電位も低くなり、粒子間引力が増大し密度の高く強い外殻が形成される。外周部のバテライト析出と同時に内部のアモルファスの溶解が急速に進行し、外殻の内側へ付着する形でバテライト粒子を析出す(”溶解-再析出プロセス“)。

この時、水分放出による体積収縮をとめない中空構造を形成することになる。

第IIIステージ：さらにpH7以下では、溶解-再析出の際遅れて析出した2次粒子内部の微粒子が、pHの低下に伴い再溶解を起こすため良好なシェル構造が完成する。

この結果から、中空粒子形成のキーポイントは第IIステージの溶解-再析出過程にあることが明らかとなり

この結果から、中空粒子形成のキーポイントは第IIステージの溶解-再析出過程にあることが明らかとなり、第3章の方法では中空粒子が合成できなかった原因を明らかにすることができた。

・第6章 中空粒子のシェル厚への影響

中空粒子の重要特性として空孔率がある。しかし、用途によっては、より強度が要求される場合があり、それに応じたバランスの良い粒子合成技術が要望される。このような市場ニーズに対し上記中空粒子形成メカニズムは、重要な指針を与えることができた。上記メカニズムから pH 変化速度により中空粒子のシェル構造が制御可能であると推定し、pH 変化のシェル厚への影響を調べた。第 I ステージおよび第 II ステージの pH カーブをそれぞれ指数関数の近似式で表し、こときの指数を pH 変化速度のパラメーターとして用いてシェル厚への影響を評価した。この結果シェル厚は、主として第 I ステージの pH 変化速度により大きく影響を受けることが明らかとなり、第 I ステージの pH 変化速度のパラメータを適切に選定することにより中空粒子のシェル厚を制御できることが分かった。

・第7章 カルサイト型中空粒子の製造技術開発。

炭酸ガスバブリング法により製造可能となった中空粒子は、バテライト粒子である。このため水分の存在下では、安定相である六方晶のカルサイトに容易に変態してしまう。この解決策として、熱処理による変態を利用して水分存在下でも安定なカルサイト型中空粒子の開発に取り組んだ。バテライト粒子の加熱時の熱変化挙動を DTA により加熱速度を変えて調査し、カルサイト変態の加熱速度依存性を調べた。この結果、熱処理によるバテライトからカルサイト変態において 2 次粒子はその形状を維持したままカルサイトに変態することを確認した。これにより、水分存在下においても安定な炭酸カルシウム中空粒子を生成することができるようになった。

以上の研究成果により、中空粒子含有率が $> 90\%$ となる条件は完全に再現可能となった。この成果によりほぼ炭酸カルシウム中空粒子の量産化に不可欠な技術的根拠を提示することができたと思われる。

また、水分存在下においても安定な炭酸カルシウム中空粒子の製造技術を確立したことにより今後の市場への展開が推進できるものと期待している。

1) 博士論文を構成するジャーナル論文

- 1) 炭酸カルシウム中空粒子の形成に及ぼす炭酸ガスバブリング時の pH 変化の影響,
富岡達也、渡辺秀夫、藤正督、高橋実、宇津野光朗, 粉体工学会誌, 47, 177-183(2010)
- 2) Hollow Structure Formation Mechanism of Calcium Carbonate Particles Synthesized by CO₂ Bubbling Method, Tatsuya Tomioka*, Masayoshi Fuji*, Minoru Takahashi, Chika Takai, Mitsuo Utsuno, (Crystal Growth & Design Accepted, 6th, Dec.)
- 3) 炭酸ガスバブリング法で合成される炭酸カルシウム中空粒子のシェル厚に与える pH 変化の影響, 富岡達也、高橋知里、高井千加、宇津野光朗藤正督, 粉体工学会誌 (49 巻 5 号掲載決定)

2) 発表論文、審査無し論文、投稿中論文等

- 1) 炭酸ガスバブリング法による炭酸カルシウム中空粒子製造技術の開発、富岡達也、藤正督、渡辺秀夫、高橋実、宇津野光朗、粉体工学会第 45 回夏期シンポジウム講演論文集 p41-42
- 2) 炭酸ガスバブリング法による中空粒子の形成過程における析出粒子の組織変化と成長挙動、富岡達也、藤正督、高橋実、高井千加、白井孝、宇津野光朗、平成 23 年度中部談話会 研究・技術交流会 予稿, p13
- 3) 炭酸ガスバブリング法で得られる炭酸カルシウム中空粒子の中空構造形成メカニズム、富岡達也、藤正督、高橋実、高井千加、白井孝、宇津野光朗、粉体工学会 2011 年度秋季研究発表会講演論文集 p115-116
- 4) 炭酸ガスバブリング法における炭酸カルシウム中空粒子のシェル厚に与える pH 変化 速度の影響、富岡達也、藤正督、高井千加、高橋知里、宇津野光朗、第 49 回粉体に関する討論会公演予稿集, p61-65
- 5) カルサイト型炭酸カルシウム中空粒子の合成, 富岡達也、高橋千里、高井千加、宇津野光朗、藤正督, 粉体工学会誌 (投稿中)

[謝 辞]

本研究を進めるに当たり、名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター藤教授には、研究への取り組みからまとめに至る段階まで多大なお世話を頂きました、心から御礼を申し上げます。また本論文をまとめるにあたって、ご指導を頂いた名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター太田敏孝教授および安達信泰准教授に厚くお礼を申し上げます。私が本研究にそもそも携わるきっかけとなったのは、J S Tの大学発ベンチャーテーマの研究結果をもとに起業してから間もなく名古屋工業大学の高橋当時副学長(現学長)の大学発ベンチャーの代表ならドクターが無いとねと言われた一言からでした。高橋先生にはJ S Tの研究開発段階から大変お世話になりました、感謝申し上げます。

私は特殊鋼会社に38年、主として研究開発部門の仕事に従事し、退職いたしました。その私が全く畑違いの分野で研究に取り組むことになろうとは思ってもありませんでした。さらに縁とは不思議なもので、私の実家は、昔石灰屋という屋号があったようです。おかげで先祖といずれ炉端談義にふけることができるかなというほのかな期待ができました。

また、本研究の推進は、宇津野光朗氏の協力なしにはあり得ませんでした。氏とは、若いころからの登山の仲間としてですから、はや半世紀にもなろうかという付き合いです。本研究の推進に当たっては当に得難いパートナーであり本論文は彼との合作と言っても過言ではありません。また藤研究室の方々には大変協力を頂きました。高井千加研究員、高橋知里研究員には、大変お世話になりました。そして白井准教授には色々ご相談に乗っていただきました。改めて感謝申し上げます。

最後になりますが本研究の一部は、独立行政法人科学技術振興機構「大学発ベンチャー創出推進」平成17年度採択課題「ナノ粒子構造を有する中空粒子のバブルテンプレート法による量産プロセスの開発」の成果であることを申し上げておきます。

平成23年 1月

富岡 達也

以上