

氏名	トミ オカ タツ ヤ 富岡達也
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第833号
学位授与の日付	平成24年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	CO ₂ ガスバブリング法により合成されるCaCO ₃ 中空粒子形成メカニズムの研究

論文審査委員	主査 教授 藤 正 督
	教授 太 田 敏 孝
	准教授 安 達 信 泰

論文内容の要旨

1. 経緯

近年、材料の軽量化に加え、内部に他の物質を含有させることにより複合機能を付与できる無機中空粒子の市場ニーズが強くなっている。中でも炭酸カルシウムは、人体への影響を懸念する必要がないため医薬、食品、化粧品、塗料、各種フィルター等多くの分野で期待されている。

これまでにバブルテンプレート法による、炭酸カルシウム中空粒子の合成法が提案されている。本方法は、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いため、コア粒子の溶解除去や燃焼除去などの工程が不要であり、そのための設備やそれに付随する廃棄物処理が不要であるためプロセス自体を極めて簡素化できコストダウンが図れるという有利さがある。

この技術を量産技術として発展させるためには、炭酸ガスバブリングによる中空粒子の形成過程を正確に把握することが不可欠である。これにより、其れに対応した最適プロセス設計が可能となり量産設備を設計することが可能となる。

2. 研究の目的

上記の背景により、本研究ではまずバブルテンプレート法による量産技術確立の研究を目指した。しかし研究過程でバブルテンプレート法により得られていた中空粒子より粒子サイズが小さくしかも著しく高い収率で中空粒子が得られる合成条件があることを見出した。新たに得られるようになった中空粒子は、バブルテンプレートによる形成メカニズムでは解釈が困難であり新たに炭酸ガスバブリング時の中空粒子形成メカニズムを明らかにすることが必要となった。このため、研究テーマとして“炭酸ガスバブリング法により合成される炭酸カルシウム中空粒子形成メカニズムの解明”を取り上げることにした。

次に、本プロセスにより製造可能となった中空粒子は、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容易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、熱処理によるバテライト→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を開発した。

3. 論文の構成

以下の2つの章において炭酸カルシウム中空粒子のニーズの背景と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、研究の意義を確認する。また本論文の中核をなす第3章以下の議論に必要なカルシウム塩水溶液中への炭酸ガスバブリング時の反応析出挙動について既往の研究を概観する。

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、

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

第3章以下が本研究の本論である。

4. 本論の内容

・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 NH₃ 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マイクロ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解明することができた。

・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ラ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 の急激な減少がおこ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る（“溶解一再析出プロセス”）。この時、水分放出による体積収縮をとも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、溶解一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ステージの溶解一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が明らかとなった。

ついで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6章 中空粒子のシェル厚への影響

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。 (以上関連研究：論文2, 3他)

・第7章：カルサイト型中空粒子の開発

第4章および第5章で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、カルサイト変態温度の加熱速度依存性を調べると同時に、変態の活性化エネルギーも求めた。

この結果、熱処理時のバテライトからカルサイトへの変態に際し 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。この結果、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。

(関連研究：投稿中論文 5)

・第 8 章総括：以上の研究結果により中空粒子の形成メカニズムが明らかとなり、炭酸ガスバブリング法による中空粒子の製造プロセスの基本概念を構築することができた。またシェル厚のコントロールが可能となり、中空粒子の品質安定化への道筋が開けたことにより今後の量産プロセスの設計における指針が得られたと確信している。

以 上

論文審査結果の要旨

1. 研究の背景

無機中空粒子は、内部に空孔を有し表層にはメソポ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により、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いる。時代のニーズにマッチした材料であり、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、今後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。この解決手段として名古屋工業大学より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が提案されている。バブルテンプレート法は、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なプロセスとして注目されている。本研究者は、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てきたが、この過程でそれまでに得られていたものより「小さな中空粒子を高収率で合成できる」*条件を見出した。中空粒子の合成条件から、新たに得られるようになった粒子はバブルテンプレートモデルでは説明が困難であり、その結果新たに、炭酸ガスバブリング法における中空粒子形成モデルの構築をはかる必要が生じたことを述べている。

*バブルテンプレート法 平均 3~5 μm 中空粒子含有率 ~20%
本プロセス 平均 1~2 μm 中空粒子含有率 >90%

2. 研究の目的

本研究は、背景で述べられているように、新たに見出された中空粒子が高収率で得られる合成条件についてその形成メカニズムを明らかにし、炭酸ガスバブリング法による中空粒子の製造技術を量産プロセスとして発展させることを目的として掲げている。

また、本プロセスで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、安定相のカルサイトに容易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、熱処理によるバテライト→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研究開発を目指している。

3. 論文の構成

(1) 序論として第1章では炭酸カルシウム中空粒子のニーズの背景、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、本研究の意義の確認を行っている。第2章では、本論文の中核をなす第4章以下の議論に必要なカルシウム塩水溶液中への炭酸ガスバブリング時の析出挙動およびそれに続く変態について、2000年以降急速に議論が深まってきた炭酸カルシウムの初期析出の挙動を中心に整理している。

(2) 第3章以下第6章まで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。

この章においては、バブルテンプレートモデルに基づいた粒子合成条件の確立を目指して装置およびマイクロバブル発生用ノズルの製作を行っている。ついでこの装置を使用し、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ている。結果としてこの条件下では、いずれの条件でも中空粒子を得ることは成功しなかったと報告している。

・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。

本章では、第3章における pH レベルが一定となる条件の炭酸ガスバブリングでは、いずれの条件においても中空粒子は得られなかったことから、中空粒子の生成には、pH 変化の条件下での合成が必要と結論付けている。このため塩化カルシウムの濃度、温度、初期 pH 値の水準をかえた水溶液を用い、炭酸ガス流量を変えて pH 変化速度を変化させて粒子合成を行い、得られた粒子について SEM、XRD を調べるとともに、

この時得られた粒子をマイクロトームにより切断して断面形状観察を行っている。この結果から、pH変動下における反応により中空粒子が生成する事を確認し、各条件で合成した粒子をマイクロトームにより切断して行った粒子断面観察結果を整理し中空粒子が生成する合成条件の範囲を特定している。また、本章で得られるようになった中空粒子は、バブルテンプレートモデルにおいて想定されていた粒子よりもサイズが小さく且つ中空粒子の発生率もはるかに高いものが得られている。凍結乾燥後にえられた粒子断面の結晶成長の観察結果から、バブルテンプレートモデルとは異なったメカニズムで形成されていると考察している。

・第5章：中空粒子形成メカニズム

第4章の結果から、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り、バブルテンプレートモデルとは異なったメカニズムでより小さな粒子が高い収率で得られることが分かった。このため、炭酸ガスバブリング法において、炭酸カルシウムの析出開始から2次粒子成長の過程でどのように中空構造が形成されて行くかを調べるため、炭酸ガスバブリング開始後の経過時間毎にサンプリングを行い、析出粒子の構造変化をSEM, XRD および TEM により追跡している。その結果を中空粒子形成メカニズムとして以下のようにまとめている。

・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。

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 の急激な減少がおこ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る（“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。

以上の如く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を明らかにした。

・第6章 中空粒子のシェル厚への影響

ついで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ている。

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により近似し、このときの指数を pH 変化速度のパラメーターとして pH 変化速度のシェル厚への影響を評価している。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判明、第Iステージの pH 変化速度のパラメーターの適切な選定により中空粒子のシェル厚を制御できることを明らかにした。

・第7章：カルサイト型中空粒子の開発

第4章～第5章で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でいる。

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、カルサイト変態温度の加熱速度依存性を調べ同時に、変態の活性化エネルギーも求めている。この結果、熱処理時のバテライトからカルサイトへの変態に際し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、結果として、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開発に成功している。

総括：

本研究の結果から炭酸カルシウム中空粒子の形成メカニズムが明らかとなり、重要特性であるシェル厚のコントロールも可能となった。このように炭酸ガスバブリング法による中空粒子製造プロセスの基本概念が確立したことの学術的意義は大変大きい。また、この研究成果は炭酸カルシウム中空粒子の工業発展に大きく寄与するものと思われる。以上結果、本論文は、炭酸カルシウム中空粒子の材料設計に十分寄与するものと考えられ、博士(工学)の学位論文に値すると判定した。