

球状カルサイト中空粒子の合成とその形態安定性

Synthesis of Spherical Calcite Hollow Particles with Excellent Morphological Stability

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター

高井千加、藤 正督、高橋知里、白井 孝

Chika Takai, Masayoshi Fuji, Chisato Takahashi, Takashi Shirai

株式会社 NCAP

富岡達也、宇津野光朗

Tatsuya Tomioka, Mitsuo Utsuno

Novel technique to prepare calcite hollow particles controlling heating process of vaterite hollow particles as base particles has been developed. The vaterite hollow particles, whose shell surface consists of nano-sized particles, were previously synthesized by dissolving of carbon dioxide gas in calcium chloride aqueous solution. Vaterite transforms into calcite phase at near 500 °C. Activation energy of the transformation calculated by Arrhenius plot indicated that transformation of the vaterite hollow particle to calcite phase successfully occurred. With increase in heating temperature up to 600 °C, surface roughness became smooth. However, spherical shape and hollow structure remained. In addition, the calcite hollow particle showed excellent morphological stability after immersion in water for one month.

Keywords: Vaterite, CO₂ bubbling, hollow particle, calcite, heating process

1. 緒言

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(CaCO_3)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、各種フィラー等多くの分野で期待されている¹⁻³。 CaCO_3 は無水の結晶として安定相であるカルサイト、準安定相のアラゴナイトおよびバテライトがある。各相の安定性は、反応溶液の過飽和度、温度、pH、圧力などに著しく影響され、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。 CaCO_3 は、水酸化カルシウム飽和水溶液と二酸化炭素の反応、カルシウム塩水溶液と炭酸塩水溶液の反応、炭酸水素カルシウム溶液の加熱による反応、アモルファス CaCO_3 の結晶化などにより合成することができ、有機ビーズテンプレート法、バブルテンプレート法、エマルジョン法、などと組み合わせることで中空構造を形成させることができる⁴⁻⁷。

筆者らは、塩化カルシウム(CaCl_2)水溶液へ炭酸ガス(CO_2)をバブリングするという簡便な手法によりバテライト相中空粒子の量産プロセスを確立した⁸⁻¹³。pH 9.5の CaCl_2 水溶液に CO_2 バブリングを開始すると、水分を含んだアモルファス CaCO_3 粒子が析出し始める。このナノサイズの一次粒子が凝集して二次粒子を形成する。 CO_2 バブリングにより徐々に溶液pHが減少すると二次粒子表面がバテライト化し始め、バテライトシェルが形成する。さらに、シェルの内側に存在するアモルファス粒子も、水分の放出を伴い溶解-再析出を繰り返しシェルに取り込まれる。その結果、ナノサイズのバテライト粒子が放射状に成長したシェルを持つ中空粒子が生成する¹⁴。中空粒子表面には多くのメソサイズ細孔が存在し、他物質の担持/徐放などへの応用が期待できる。しかし、バテライト相は常温、常圧で安定であるが、水の存在により安定なカルサイト相へ転移するため、相転移を抑制する表面処理などが必要となる¹⁵。

バテライト相中空粒子の熱力学的不安定さを解消するためには、安定相であるカルサイト相中空粒子を合成することが望ましい。カルサイト相中空粒子を合成する手法として、 CaCl_2 などのカルシウム塩水溶液中への CO_2 バブリング法、ガス噴霧法、添加剤を用いる方法が報告されている¹⁶⁻¹⁹。前者はカルサイト相粒子が安定な六方晶として成長するため球状構造を得ることは困難であり、後者の2手法はコストの面から量産化には至っていないと思われる。

Maciejewskiらは、球状バテライト相粒子を733 K、5 K/minの条件で熱処理しカルサイト相へ転移させた際、球状構造が変化しないことを報告している²⁰。本研究では、水中で安定なカルサイト中空粒子の合成技術開発に取り組んだ。 CO_2 バブリング法により合成した球状バテライト相中空粒子を母材とし、球状、中空構造を保持したカルサイト中空粒子の合成を試みた。特に、相転移温度付近における昇温速度、熱処理温度が、粒子の結晶構造、粒子形態、中空構造に与える影響について調べ、熱処理過程の最適条件を決定することを目的とした。また、合成したカルサイト中空粒子の水中における形態安定性評価も行った。

2. 実験項

2.1 母材粒子合成

Fig. 1 に母材粒子合成装置を示す。初期 pH 9.5 に調整した CaCl_2 水溶液(0.1 mol/L)に、流量 1.25 L/min/L(溶液)の条件で CO_2 をバブリングした。バブリング中は水温 28°C とし、循環ポンプ(0.2 MPa、1 L/min/L(溶液))を用いて反応系内を攪拌した。所定時間後、メンブレンフィルター(アドバンテック(株)製、ポアサイズ $1.0\ \mu\text{m}$)を用いて加圧ろ過し、減圧乾燥させ、母材粒子を得た¹⁴⁾。

2.2 評価

粒子の結晶組織は、X線回折装置(XRD; 株式会社リガク製、RINT1000、 $\text{CuK}\alpha$ 線、30 kV および 20 mA、スキャン速度 $2^\circ/\text{min}$)を用いて評価した。粒子の外観形状および断面形状は電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM; 日本電子(株)製、JSM7000)により観察した。断面観察試料は、樹脂包埋したサンプルをウルトラミクロトーム(ライカ マイクロシステムズ製、EMU/EMFC6)により約 $1\ \mu\text{m}$ の薄片とし銅メッシュ上に採取、オスミウムコーティング後観察した。

母材粒子の熱処理によるカルサイトへの相転移挙動は、示差熱・熱重量同時測定(TG-DTA; 株式会社リガク製、TG8120)により調べた。DTA 昇温曲線における相転移を示すピークが認められた温度付近において電気炉により 大気雰囲気下、母材粒子の熱処理を行った。電気炉を所定温度に保持してから石英ボート上に約 0.8 g 載せた母材粒子を炉内に静置し、試料を均一に加熱するため熱処理時間を 30 分とした。

XRD、FE-SEM、透過型電子顕微鏡(TEM; 日本電子(株)製、JEM2100F、200kV)を用い、結晶組織変化、外観形状および粒子断面形状の変化を観察し、熱処理温度による影響を調べた。

3. 結果と考察

3.1 母材粒子の合成

Fig. 2 に、 CO_2 バブリング法により合成した母材粒子の XRD スペクトルを示す。 $28-29.5^\circ$ 付近に微細なカルサイト(104)のピークが認められるものの、ほぼバテライト単相が生成している。**Fig. 3** に母材粒子の(a)表面、(b)表面の高倍観察写真、および(c)断面の FE-SEM 観察写真を示す。粒子形状は $3\ \mu\text{m}$ 程度と $1\ \mu\text{m}$ 程度の球状であり、(Fig. 3(a))、Fig. 3(b)より粒子表面は粒子径が 45-150 nm の粒子から成ることがわかる。母材前者粒子の断面観察(Fig. 3(c))より数 100 nm の放射状構造を有するシェルに囲まれた中空構造が形成していることを確認した。これらの結果から、粒子径 45-100 nm のバテライト一次粒子からなるシェルを持ったバテライト単相の球状中空粒子が目標通り得られたので、本粒子を母材として以下の実験に供する。

シェルは粒子径が 45-150 nm のバテライト一次粒子から成る。これらの結果から、目標通りバテライト単相の球状中空粒子が得られたので、本粒子を母材として以下の実験に供する。

3.2 熱処理条件が相転移に与える影響

Fig. 4に、窒素雰囲気下、10 °C/minの昇温速度で室温から900 °Cまで加熱した際の母材粒子のTG-DTA曲線を示す。TG曲線は600 °C付近まで重量が緩やかに単調減少し、DTA曲線は約300 °Cまで吸熱反応が認められた。200 °C以下における反応は粒子内水分の離脱起因とみられるが、200~300 °Cにおける反応は、アモルファス粒子の残存によるものと考えられる¹⁶⁾。約460 °Cから約480 °Cをピークとし500 °Cで終了しているDTA曲線の発熱反応はバテライト相からカルサイト相への転移と見られる²¹⁾。続いて、590 °C近辺から765 °Cをピークに795 °Cで完了しているTG曲線の大きな減少を伴った吸熱反応は、酸化カルシウム(CaO)への分解とみられる²²⁾。

Fig. 5に、昇温速度による相転移挙動への影響を調べるため、昇温速度を(a) 10、(b) 20、(c) 50、(d) 100 °C/minとしたときの母材粒子のDTA曲線を示す。500 °C付近に見られる発熱反応が相転移由来のピークであり、昇温速度の増加に伴いピーク温度が(a) 483.0 °C、(b) 502.0 °C、(c) 517.4 °C、(d) 533.3 °Cと高温側へシフトしていることがわかる。また、相転移開始から終了までの温度範囲が広がっている。

Dai-xiらは、粒子径の異なるバテライト、カルサイトの熱分解挙動から、粒子径がナノサイズになると活性化エネルギーが急激に減少することを報告している。この原因として、結晶中の欠陥の存在により原子の再配列が起こりやすくなること、結晶格子エネルギーが小さくなること、表面活性が高くなることを挙げている²²⁾。**Fig. 5**に現れたような相転移温度のシフトは、バテライト中空粒子を構成する45-150 nmの一次粒子の存在に起因すると考えられる。

バテライトからカルサイトへの相転移に必要な活性化エネルギー(E)は、Kissingerが提唱した式(1)に従い、異なる昇温速度(ϕ)における発熱反応のピーク温度(T_m)を導入することで算出することができる²³⁾。

$$\ln(\phi / RT_m^2) = E / RT_m + C \quad (1)$$

ここで、 R は気体定数、 C は材料定数である。**Fig. 6**に示すように、横軸に $1/T_m$ 、縦軸に $\ln(\phi / RT_m^2)$ をプロットすると、傾きが活性化エネルギーとなる。本研究で用いたバテライト中空粒子の活性化エネルギーは224.2 kJ/molと算出された。この値は、山口²⁴⁾らの130 kJ/molより高く、Rao²¹⁾等の報告値356 kJ/molより低く、その中間のMaciejewski²⁰⁾らの値184.4 kJ/molに近い。Maciejewskiらの使用したサンプルは、SEM写真から一次粒子の凝集した約1 μ m程度の粒子とみられ、本研究における中空粒子の粒子径に近いことから推察して、算出した活性化エネルギーの値は妥当であると考えられる。以上の結果から、合成したバテライト中空粒子も熱処理によりカルサイト化させることが可能であるといえる。

3.3 熱処理による結晶組織変化

バテライトからカルサイトへの相転移温度付近の様々な温度で熱処理したバテライト中空粒子の結晶組織、形態変化を評価した。**Fig. 7**に、(a) 未処理母材粒子、(b) 200 °C、(c) 400 °C、(d) 600 °Cで30 min

熱処理したサンプルの XRD スペクトルを示す。昇温速度は、Fig. 5 より相転移終了と CaO への熱分解開始までの温度差が最大であることが示された 10 °C/min とした。Fig. 7(a)(b)より、200 °C 熱処理サンプルは未処理母材粒子と同様の典型的なバテライト相の回折パターンを示し、400 °C 熱処理後は回折ピークがわずかに低角度側へシフトした(Fig. 7(c))。これは熱処理に伴い、熱振動の活発化に伴う格子間距離のずれが目立つようになったためと思われる。600 °C 熱処理後のサンプルはカルサイト相のみの回折パターンを示した。

Fig. 8 に(a) 200 °C、(b) 400 °C、(c) 600 °C で熱処理したサンプルの表面 FE-SEM 観察写真を示す。Fig. 8(a)より、200 °C 熱処理後のサンプルは球状形態を保ち、表面に存在する一次粒子を確認することができる。未処理バテライト中空粒子(Fig. 3(a))と形状の大きな相違は認められない。400 °C 熱処理後(Fig. 8(b))は球状形態は保っているが表面粗さが減少し、一次粒子間の境界が不明瞭であることがわかる。Fig. 7(c) に示した低角度側にシフトした回折パターンに対応していると思われる。600 °C 熱処理後のサンプル(Fig. 8(c))の表面はさらに平滑性が増し、顕微鏡観察からは一次粒子の存在は確認できない。XRD 結果(Fig. 7(d))からカルサイト相に転移している温度領域であるが、FE-SEM からはその痕跡を確認することはできなかった。

Fig. 9 に同サンプルの断面 FE-SEM 観察写真を示す。200 °C 熱処理後(Fig. 9(a))は、放射状シェルに囲まれた中空構造を保持しており、未処理バテライト中空粒子(Fig. 3(b))と比較して構造の大きな相違は認められない。400 °C 熱処理後のサンプル(Fig. 9(b))は、中空構造は保持しているが、表面観察結果(Fig. 8(b))と同様にシェルを構成する一次粒子同士の接合が確認できる。600 °C 熱処理後(Fig. 9(c))も、中空構造の保持が確認できるが、シェル内の一次粒子の存在は確認できない。観察視野内の粒子の多くが破壊されているのは、カルサイト相が変形能を持たないためマイクロトームによる衝撃によるものである。

熱処理に伴う結晶内部の形態変化の挙動を確認するため、Fig. 10 に(a) 未処理、(b) 200 °C、(c) 400 °C、(d) 600 °C 熱処理後のサンプルの TEM 観察像および電子線回折像(挿入図)を示す。未処理バテライト中空粒子の TEM 観察像(Fig. 10(a))からバテライト相の格子像が確認でき、電子線回折像ではハローパターンがみられる。これは、Fig. 4 に示した DTA 曲線からアモルファス粒子の残存を推定したことに一致している。200 °C 熱処理後サンプル(Fig. 10(b))の TEM 観察像からも同様にバテライト格子像が確認でき、電子線回折像ではスポットパターンが鮮明になっている。一方、400 °C 熱処理後(Fig. 10(c))は、200 °C 熱処理後(Fig. 10(b))と比較して結晶像が不鮮明になっており、加熱に伴う結晶格子の乱れが原因と推定される。また、いくつかの小単位の方位の異なる結晶面が認められる。これらは、CO₂ バブリングプロセスにおける、初期に析出したアモルファス粒子が一次粒子単位でバテライト相へと結晶化が進行したことを示している^{14,25)}。電子線回折像からも面指数は確認されていないがスポットパターンが多数認められていることと一致する。電子線回折像がハローパターンのように見える理由は、400 °C 処理後にアモルファスが残存しているとは考えにくいと、観察試料の膜厚が比較的厚かったことによる影響と思わ

れる。600 °C 熱処理後(Fig. 10(d))は、TEM 観察像からカルサイト結晶の出現が明瞭に認められる。

以上の結果から、CO₂ バブリング法により合成したバテライト相中空粒子を 600 °C 熱処理することにより球状形態、中空構造を維持したままカルサイトへ転移させることができた。

3.3 カルサイト中空粒子の形態安定性

合成したカルサイト中空粒子の水中における結晶形態安定性を調べた。Fig. 11 に、(a) 未処理(24 時間浸漬後)、(b) 600 °C 熱処理後(1 週間浸漬後)、(c) 600 °C 熱処理後(1 ヶ月浸漬後)のサンプルの FE-SEM 観察結果を示す。未処理粒子を水中に浸漬すると(Fig. 11(a))、典型的なカルサイトの立方体結晶形態に変化し、中空構造を失った。600 °C 熱処理によりカルサイト化した中空粒子は、1 週間(Fig.11(b))および1 ヶ月間(Fig. 11(c))水中に浸漬した後も球状構造を維持していることがわかった。以上のことから、バテライト相中空粒子を熱処理により転移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。

4. 結言

水分存在下においても安定なカルサイト型炭酸カルシウム中空粒子製造技術の開発研究を行った。これまで製造技術を確認した CO₂ バブリング法による中空粒子は、バテライト組織においてのみ得られていた。このため水分の存在下ではカルサイト相へ転移を起し、その機能を失ってしまうという欠点があった。この問題を解決するため、バテライト型中空粒子を CO₂ バブリング法により合成し、これに熱処理を加えることによりカルサイト相へ転移させ、カルサイト型中空粒子を製造する技術の開発を試みた。バテライト相中空粒子は、球状形状、中空構造を維持したままカルサイトに転移することが確認できた。生成した中空粒子は、1 ヶ月間水中に浸漬後も構造を維持していることが確認できた。本研究により、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。

References

- 1) Kawa, T., H. Sakai, T. Katsuhara, K. Nishiyama and M Abe., "Preparation of Porous Inorganic Oxide Hollow Spheres Utilizing the interfacial Gelling Reaction", *Mater. Tech.* **17**, 397-402 (1999)
- 2) Nukui, T.: "Development of Calcium Carbonate Fillers", *Gypsum & Lime* **228**, 303-309 (1990)
- 3) Ivutin, D., T. Enomae, A. Isogai, K. Matsumoto and K. Nakanishi., "Ink Penetration Mechanisms for Modified Calcium Carbonate-Coated Ink-Jet Paper", *Japan Tappi J.* **59** (11), 1694-4705 (2005)
- 4) Qi, L., J. Li and J. Ma: "Biomimetic Morphogenesis of Calcium Carbonate in Mixed Solutions of Surfactants and Double-Hydrophilic Block Copolymers", *Adv. Mater.* **14**, 300-303 (2002)
- 5) Walsh, D., B. Kebeau and S. Mann: "Morphosynthesis of Calcium Carbonate (Vaterite) Microsponges", *Adv. Mater.* **11**, 324-328 (1999)
- 6) Walsh, D. and S. Mann: "Fabrication of Hollow Porous Shells of Calcium Carbonate from Self-Organizing Media", *Nature* **377**, 320-323 (1995)
- 7) Thomas, J. A., L. Seton, R. J. Davey and C. E. DeWolf: "Using a Liquid Emulsion Membrane System for the Encapsulation of Organic and Inorganic Substrates within Inorganic Microcapsules", *Chem. Comm.* 1072-1073 (2002)
- 8) 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)
- 9) 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)
- 10) Tomioka, T., H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi and 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)
- 11) Han, Y. S., G. Hadiko, M. Fuji and M. Takahashi: "A Novel Approach to Synthesize Hollow Calcium Carbonate Particles", *Chem. Lett.* **34**, 152-153 (2005)
- 12) Han, Y. S., M., Fuji, D., Shchukin, H. Möhwald and M. Takahashi: "A New Model for the Synthesis of Hollow Particles via the Bubble Templating Method", *Cryst. Growth Des.* **9**, 3771-3775 (2009)
- 13) Han, Y. S., Y. Tarutani, M. Fuji and M. Takahashi: "Synthesis of Hollow Silica Particle by Combination of Bubble Templating Method and Solgel Transformation", *Adv. Mater. Res.* **1112**, 673-676 (2006)
- 14) Tomioka, T., M. Fuji, M. Takahashi, C. Takai and M. Utsuno: "Hollow Structure Formation Mechanism of Calcium Carbonate Particles Synthesized by the CO₂ Bubbling Method", *Cryst. Growth Des.* **12**, 771-776 (2011)

- 15) Manoli, F. and E. Dalas: "Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Glutamic Acid", *J. Cryst. Growth* **222**, 293-297 (2001)
- 16) Kojima, Y. and T. Yasue: "Synthesis of Hollow Calcium Carbonate and Its Particle Size Control", *J. Soc. Inorg. Mater. Japan* **10**, 78-75 (2003)
- 17) Butler, M. F., W. J. Frith, C. Rawlings, A.C. Weaver and M. H. Butler, "Hollow Calcium Carbonate Microsphere Formation in the Presence of Biopolymers Additives", *Cryst. Growth Des.* **9** (1), 534-545 (2009)
- 18) Messing, G. L., S.-C. Zhang and G. V. Jayanthi: "Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis", *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2070-2076 (1993)
- 19) Qi, L., J. Li and J. Ma: "Biomimetic Morphogenesis of Calcium Carbonate in Mixed Solutions of Surfactant and Double-Hydrophilic Block Copolymers", *Adv. Mater.* **14**, 300-303 (2002)
- 20) Marciejewski, M., H. R. Oswald and A. Reller, "Thermal Transformation of Vaterite Phase and Calcite", *Thermochim. Acta*, **234**, 315-328 (1994)
- 21) Rao, M. S.: "Kinetics and Mechanism of the Transformation of Vaterite to Calcite", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1414-1417 (1973)
- 22) Li, D.-X., H.-Y. Shi, J. Deng and Y.-Z. Xu: "Study on the Thermal Decomposition Kinetics of Nano-Sized Calcium Carbonate", *J. Zhejiang Univ. Sci.* **4**(3), 363-368 (2003)
- 23) Kissinger, H. E.: "Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis", *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **57**, 217-221 (1956)
- 24) 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)
- 25) Pouget, E. M., P. H. H. Bomans, J. A. C. M. Goos, P. M. Frederik, G. With and N. A. J. M. Sommerdijk: "The Initial Stages of Template-Controlled CaCO₃ Formation Revealed by Cryo-TEM", *Science* **323**, 1455-1458 (2009)

Figure captions

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup to synthesize vaterite hollow particle as base particle.

Fig. 2 XRD pattern of vaterite hollow particle.

Fig. 3 FE-SEM images of (a) surface and (b) cross-section of vaterite hollow particles.

Fig. 4 TG-DTA curve of vaterite hollow particle.

Fig. 5 DTA curves of vaterite hollow particle at different heating rate of (a) 10 °C/min, (b) 20 °C/min, (c) 50 °C/min, and (d) 100 °C/min.

Fig.6 Arrhenius plot between $\ln(\phi/RT_m^2)$ and $1/T_m$ to determine activation energy of transformation of vaterite hollow particle into calcite phase.

Fig.7 XRD patterns of (a) vaterite hollow particles and particles heated at (b) 200 °C, (c) 400 °C, and (d) 600 °C, respectively.

Fig. 8 Surface morphology changes of vaterite hollow particles after heated at (a) 200 °C, (b) 400 °C, and (c) 600 °C.

Fig.9 Cross-sectional images of vaterite hollow particles heated at (a) 200 °C, (b) 400 °C, and (c) 600 °C.

Fig. 10 TEM and electron diffraction patterns of (a) vaterite hollow particles and particles heated at (b) 200 °C, (c) 400 °C, and (d) 600 °C.

Fig. 11 Water resistant test of (a) vaterite hollow particles immersed for 24 hrs, calcite hollow particles (b) for 1 week and (c) for 1 month.