

論文の内容の要旨

氏名：向 後 光 亨

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：炭酸カルシウムのキャラクター制御のための精密合成に関する研究

二酸化炭素は地球温暖化の原因物質とされており、その排出量を削減することが急務とされている。日本においては、2050年までに二酸化炭素排出量を実質ゼロとするカーボンニュートラルを実現することを表明している。近年、二酸化炭素を固定化し、資源として利用するCCU(Carbon dioxide Capture and Utilization)が注目されている。CCUによる固定化物質には、標準生成ギブスエネルギーの観点から、室温下で容易に二酸化炭素の固定化が進行し、再度二酸化炭素を放出する可能性が低いことから炭酸カルシウムが有力とされている。炭酸カルシウムは石灰石の主成分であり、日本において自給自足可能な鉱物資源である。炭酸カルシウムは形状の異なる三つの結晶多形が存在し、コロイド状、菱面体状および紡錘状のカルサイト、針状および柱状のアラゴナイト、球状および板状のバテライトが存在する。また、これら多形の前駆体である非晶質炭酸カルシウム(ACC)が存在する。これら多形は、pH、反応温度、攪拌速度、添加剤および合成方法といった合成条件を変化させることにより生成する。一方、炭酸カルシウムの主な用途は、セメント原料、コンクリート骨材、鉄鋼用副原料、カルシウム系材料原料およびフィラーなど多岐にわたる。フィラーとしては、紙、ゴム、プラスチック、食品、化粧品、医薬品、電子材料および建築材料など様々な材料に添加されている。本研究では、CCUにより得られる炭酸カルシウムの新規用途としてフィラーに着目した。炭酸カルシウムをフィラーとして添加した場合、材料強度、流動性、平滑性、透過性および加工性など機能性の向上が見込まれる。炭酸カルシウムに対し、上述した機能性を発現させるためには所望の結晶構造、形状および粒径といったキャラクター制御を行う必要がある。結晶構造については、安定相であるカルサイト単一相を得ることは容易であるが、準安定相であるアラゴナイトおよびバテライトは他の多形が混在し、単一相を合成することが困難となる。形状については結晶構造に、粒径は合成条件に依存する。このため、まずは精密合成により各多形の炭酸カルシウム単一相を得ることが必要である。

そこで本研究では、合成時の諸条件を精密に変化させることによる炭酸カルシウムのキャラクター制御を目的とし、基本的な炭酸カルシウムの合成方法である $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系による塩化カルシウム合法(第4-7章)および $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系による炭酸ガス合法(第8,9章)における各種炭酸カルシウムの生成に及ぼす諸条件の影響について検討を行った。

本論文は全10章により構成されている。以下に、本論文の概要を述べる。

第1章 本研究の目的

本章では、本研究の目的として、炭酸カルシウムのフィラーとしての新規用途開拓のための精密合成によるキャラクター制御を行う意義について述べた。

第2章 本研究の背景

本章では、本研究の背景として、はじめに地球温暖化と二酸化炭素の関係について述べ、二酸化炭素排出量削減の重要性と炭酸カルシウムを用いた二酸化炭素の固定化の意義について述べた。さらに、本研究のターゲット材料である炭酸カルシウムについて、各種多形、合成方法、合成条件、用途および精密合成などについても解説した。

第3章 本研究で用いた主な測定方法

本章では、本研究で用いた主な測定方法として、得られた試料のキャラクタリゼーションに用いた測定方法について述べた。また、各種数値の算出方法についても述べた。

第4章 カルサイトおよびバテライトの生成に及ぼす初期 pH の影響

本章では、カルサイトおよびバテライトの生成に及ぼす初期 pH の影響について述べた。反応溶液である塩化カルシウム水溶液の初期 pH を 2.0-11.3 に調整し合成を行った。X線回折および SEM 観察の結果、初期 pH 2.5 以下において球状バテライト単一相の生成が確認された。また、初期 pH の増大に伴い菱面体状カルサイトの生成量が増大し、初期 pH 11.3 においてカルサイト単一相が生成した。これは、初期 pH を変化させたことで、ACC 結晶化時の炭酸基の存在量が増加したためである。初期 pH を変化させることで、カ

ルサイトおよびバテライトへの結晶構造および形状を制御することが可能となった。

第5章 アラゴナイトの生成に及ぼす反応温度と初期 pH の影響

本章では、アラゴナイトの生成に及ぼす反応温度と初期 pH の影響について述べた。まず、初期 pH の調整を行わず、反応温度 40-70°C において合成を行った。X 線回折の結果、40°C ではカルサイトおよびバテライト、50°C ではカルサイト、アラゴナイトおよびバテライトの生成が確認された。また、60°C 以上ではアラゴナイト単一相が生成した。さらに、初期 pH を調整し合成を行ったところ、70°C では初期 pH 2.4-10.4 においてアラゴナイト単一相が生成した。SEM 観察の結果、アラゴナイトの形状は針状および柱状であり、初期 pH の増大に伴いアラゴナイトの微細化が観察された。また、反応温度の増大により、アラゴナイトの分散性が向上した。反応温度および初期 pH を変化させることで、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトへの結晶構造、形状および粒径を制御することが可能となった。

第6章 非晶質炭酸カルシウムの生成に及ぼす反応溶液の体積の影響

本章では、非晶質炭酸カルシウムの生成に及ぼす反応溶液の体積の影響として、微細な反応溶液の霧化液滴を用いた微細 ACC の合成について述べた。本研究では、霧化液滴を用いた合成方法を霧化合成と呼んだ。X 線回折および熱分析の結果、霧化合成によって炭酸カルシウムの合成を行うことで、反応溶液濃度 0.1-1.5 mol·dm⁻³ において、ACC 単一相の生成が確認された。FE-SEM 観察の結果、反応溶液濃度の増大に伴い微細化が観察され、その粒径は 1.5 mol·dm⁻³ において最小で 30 nm の微細 ACC であった。霧化合成により得られた ACC の特徴としては、高比表面積化、結合水量の減少および安定化が確認された。反応溶液の体積を変化させることで、ACC への構造および粒径を制御することが可能となった。

第7章 カルサイトおよびバテライトの生成に及ぼす反応溶液の添加速度の影響

本章では、カルサイトおよびバテライトの生成に及ぼす反応溶液の添加速度の影響として、一方の反応溶液に対してもう一方の反応溶液の霧化液滴を噴霧することで、添加速度を制御した炭酸カルシウムの霧化合成について述べた。X 線回折および SEM 観察の結果、塩化カルシウム水溶液に対して炭酸ナトリウム水溶液を添加した場合、霧化合成では菱面体状カルサイト単一相が生成した。一方、炭酸ナトリウム水溶液に対して塩化カルシウム水溶液を添加した場合、霧化合成では球状バテライト単一相が生成した。また、霧化合成における反応初期生成物は、炭酸ナトリウム水溶液を添加した場合カルサイト、塩化カルシウム水溶液を添加した場合バテライトであり、カルサイトは炭酸水素カルシウムを経由して生成し、バテライトは反応溶液の添加によって直接生成していた。反応溶液の添加速度を変化させることで、カルサイトおよびバテライトへの結晶構造および形状を制御することが可能となった。

第8章 紡錘状カルサイトの生成に及ぼす炭酸化条件の影響

本章では、紡錘状カルサイトの生成に及ぼす炭酸化条件の影響について述べた。反応温度、原料水酸化カルシウムの懸濁液濃度、二酸化炭素ガス濃度、二酸化炭素ガス流量および原料懸濁液への超音波照射といった炭酸化条件を変化させることで大形紡錘状カルサイトの合成を行った。X 線回折の結果、すべての炭酸化条件において、カルサイト単一相の生成が確認された。大形紡錘状カルサイトの生成には反応温度の影響が支配的であり、SEM 観察の結果、50°C から紡錘状粒子の形成が観察され、反応温度の増大に伴い大形化が観察された。なお、反応温度 70°C が大形紡錘状カルサイトの合成には最適であった。また、原料懸濁液への超音波照射によって均一な粒度分布を有する紡錘状カルサイトが得られた。炭酸化条件を変化させることで、カルサイトの形状および粒径を制御することが可能となった。

第9章 着色炭酸カルシウムの生成に及ぼす色素添加の影響

本章では、発色性を有する着色炭酸カルシウムの生成に及ぼす色素添加の影響について述べた。色素には 2 種の食用色素(黄色、青色)を用い、さらにクエン酸を添加することで合成を行った。X 線回折の結果、すべての合成条件において、カルサイト単一相の生成が確認された。SEM 観察の結果、クエン酸添加量によって形状を変化させることが可能となり、添加量 0 cm³ ではコロイド状、5 cm³ では楕円状、8 cm³ ではダンベル状およびロッド状カルサイトの生成が観察された。また、生成物は色素特有の発色性を有しており、これを着色炭酸カルシウムと呼んだ。彩度測定の結果、純水による洗浄操作後も発色性を有しているため、着色炭酸カルシウムは ACC の結晶化時に結晶内に色素を取込むことで発色していることが確認された。食用色素存在下でクエン酸添加量を変化させることで、カルサイトの形状を制御することが可能となった。また、色素特有の発色性を有する着色炭酸カルシウムの合成が可能となった。

第10章 総括

本章では、第1章から第9章までの成果を総括した。