

## 論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主査） 教授 小 嶋 芳 行

（副査） 教授 梅 垣 哲 士      教授 遠 山 岳 史

2050年までに二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の排出量を実質ゼロとするカーボンニュートラルを実現しなければならない。標準生成 Gibbs エネルギーからみると CO<sub>2</sub> はメタンやアルコールに変化するより炭酸カルシウムとするほうが安定である。炭酸カルシウムは年間 1 億 3000 万 t 程度使用されている。主な炭酸カルシウムの主要用途は、セメント原料、コンクリート骨材、製鉄用副原料、カルシウム系材料およびフィルターなど多岐にわたる。フィルターとしては、紙、ゴム、プラスチックおよび建設材料など様々な材料に添加されている。炭酸カルシウムをフィルターとして用いた場合、材料強度、流動性、平滑性、透過性および加工性などの機能性を向上させることが見込まれる。機能性を向上させるためには、炭酸カルシウムの粒径、形状、組成および構造などのキャラクターを制御することが重要である。さらに、フィルターとしての質を向上させるためにはキャラクターをさらに制御するためには精密合成を行うことが必要である。

そこで、本論文では、合成時の諸条件を精密に変化させることにより炭酸カルシウムのキャラクターを制御することを目的とし、基本的な炭酸カルシウムの合成方法である CaCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 反応系による塩化カルシウム化合物および Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 反応系による炭酸ガス化合物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おり、以下に、本論文の概要を記す。

### 第 1 章 本研究の目的

第 1 章では、本論文の目的として、炭酸カルシウムをフィルターとして用いるための精密合成によるキャラクター制御を行うについての意義を述べている。

### 第 2 章 本研究の背景

第 2 章では、はじめに本論文の背景となる地球温暖化と二酸化炭素の関係について記し、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説明している。さらに、本論文でターゲットとな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説明した。

### 第 3 章 本研究で用いた主な測定方法

第 3 章では、炭酸カルシウムのキャラクターを検討するための方法について記した。また、各種数値の算出方法についても説明した。

### 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

第 4 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 の影響について検討した結果を記している。バテライト単一相を合成することは難しいが、炭酸水素イオン量（割合）が影響していると思われていた。そこで、炭酸水素イオン量を変化させるために、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 に精密に調整して合成を行った。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観察された。また、初期 pH の増大に伴い菱面体状カルサイトの生成割合が増大し、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、非晶質炭酸カルシウム(ACC)の結晶化時における炭酸基の存在割合量が変化したためであった。そこで、反応開始 2 分間後の pH とバテライトの生成割合を図にした結果、pH 9.7 以下になるとバテライト単一相となることが確かめられた。これはこれまで明らかにできなかった初期 pH によりバテライトの生成を制御することができるようになり、炭酸カルシウムの合成において大変重要な結果であった。

### 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

第 5 章では、アラゴナイトの生成に及ぼす反応温度と初期 pH の影響について検討した結果を記してい

る。これまでの研究で、アラゴナイトの生成は温度が高いほうがよいとされているので、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が生成していることが確認された。また、60°C 以上ではアラゴナイト単一相が生成した。つぎに、初期 pH を調整し合成を行った結果、70°C では初期 pH 2.4 - 10.4 の範囲においてアラゴナイト単一相が生成した。温度により構造制御することが可能となった。アラゴナイトを SEM 観察すると、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。さらに、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粒径が微細化することが観察された。また、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。この結果は、炭酸カルシウムをフィルターとするためには重要な結果であり、とくにアラゴナイト単一相はプラスチック用フィルターとして有効である。

## 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

第 6 章では、微細な反応溶液の霧化液滴を用いた ACC の生成に及ぼす反応溶液の体積の影響について検討した結果を記した。微細粒子同士を反応させることにより微細粒子を合成できると考えた。霧化液滴を用いた炭酸カルシウムの合成方法を霧化合成とした。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  $0.1-1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  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  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  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。この合成した ACC は 1 週間程度放置しても非晶質状態を保持していたが、その理由は水分が一般の ACC より低いためであった。これより、この ACC を保管して必要な構造および粒径などに行き渡りできるようになり、この結果は今後の炭酸カルシウムを用いる産業に大いに役立つと思われる。

## 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

第 7 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について検討した結果を記している。ここでは、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により、添加速度を制御した炭酸カルシウムの霧化合成を行った。X 線回折および SEM 観察の結果より、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すると、霧化合成では菱面体状カルサイト単一相が生成した。反応を逆にすると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った。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。この結果は、これまで報告例がなく今後フィルター合成として役立つ。

## 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

第 8 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検討した結果を記している。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などの炭酸化条件を変化させることで  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系反応で大形紡錘状カルサイトの合成を行った。X 線回折の結果から、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。これは pH が高いためと考えられる。また、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、50°C から紡錘状の形成が観察され、反応温度の増大に伴い大形化が観察された。これは ACC が生成されないためであった。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り、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、紡錘状カルサイトの形状および粒径を制御できることが初めて確かめられた。

## 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

第 9 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検討した結果を記している。色素には 2 種の食用色素(黄色、青色)を用い、さらに炭酸カルシウムを微細にするためにクエン酸を添加した。X 線回折の結果から、すべての合成条件において、カルサイト単一相であった。SEM 観察の結果、クエン酸添加量  $0 \text{ cm}^3$  ではコロイド状、 $5 \text{ cm}^3$  では楕円状、 $8 \text{ cm}^3$  ではダンベル状およびロッド状カルサイトが生成していた。また、生成物は色素特有の発色性を有しており、彩度測定の結果、純水による洗浄操作後も色落ちがみられなかった。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。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、今後の炭酸カルシウムの用途拡大に大きな影響を与えるものであった。

## 第10章 総括

第10章では、第1章から第9章までの成果を総括した。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

令和5年2月16日