

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

令和 4年 9月

向 後 光 亨

目 次

第1章 本研究の目的	・・・	1
第2章 本研究の背景	・・・	3
2.1 まえがき	・・・	3
2.2 地球温暖化と二酸化炭素	・・・	3
2.2.1 地球温暖化と温室効果ガス		
2.2.2 カーボンニュートラルとは		
2.2.3 CCS と CCU		
2.3 炭酸カルシウム	・・・	7
2.3.1 炭酸カルシウムとは		
2.3.2 炭酸カルシウムの多形		
2.3.3 炭酸カルシウムの合成方法		
2.3.4 炭酸カルシウムの合成条件		
2.3.5 炭酸カルシウムの用途		
2.3.6 炭酸カルシウムの精密合成		
2.4 むすび	・・・	21
文献	・・・	22
第3章 本研究で用いた主な測定方法	・・・	26
3.1 まえがき	・・・	26
3.2 X線回折	・・・	26
3.3 走査電子顕微鏡観察	・・・	26
3.4 熱重量示差熱分析	・・・	27
3.5 BET 式比表面積測定	・・・	27
3.6 レーザー回折式粒度分布測定	・・・	27
3.7 pH・電気伝導率測定	・・・	28
3.8 彩度測定	・・・	28

3.9	むすび	・・・	28
	文献	・・・	29
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	・・・	30
4.1	まえがき	・・・	30
4.2	実験方法	・・・	32
4.3	結果と考察	・・・	33
4.3.1	初期 pH 調整なし		
4.3.2	初期 pH の影響		
4.4	むすび	・・・	43
	文献	・・・	44
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	・・・	45
5.1	まえがき	・・・	45
5.2	実験方法	・・・	46
5.3	結果と考察	・・・	47
5.3.1	反応温度の影響		
5.3.2	反応温度と初期 pH の影響		
5.4	むすび	・・・	56
	文献	・・・	57
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	・・・	58
6.1	まえがき	・・・	58
6.2	実験方法	・・・	60
6.3	結果と考察	・・・	61
6.3.1	液相合成による炭酸カルシウムの合成		
6.3.2	霧化合成による炭酸カルシウムの合成		

6.3.3 霧化合成により得られた非晶質炭酸カルシウムの特徴		
6.4 むすび	...	70
文献	...	71
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	...	72
7.1 まえがき	...	72
7.2 実験方法	...	73
7.3 結果と考察	...	74
7.3.1 炭酸ナトリウム水溶液を添加した場合		
7.3.2 塩化カルシウム水溶液を添加した場合		
7.4 むすび	...	85
文献	...	86
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	...	87
8.1 まえがき	...	87
8.2 実験方法	...	88
8.3 結果と考察	...	89
8.3.1 反応温度の影響		
8.3.2 各炭酸化条件の影響		
8.3.3 炭酸化初期生成物の観察		
8.3.4 超音波照射の影響		
8.4 むすび	...	102
文献	...	103
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	...	104
9.1 まえがき	...	104
9.2 実験方法	...	105
9.3 結果と考察	...	105

9.3.1	色素およびクエン酸添加の影響		
9.3.2	着色炭酸カルシウムの発色性		
9.4	むすび	・・・	114
	文献	・・・	115
	第10章 総括	・・・	116
	著者論文リスト	・・・	122
	著者発表リスト	・・・	123
	謝辞	・・・	125

第1章 本研究の目的

二酸化炭素は、地球温暖化の原因物質と考えられている温室効果ガスの中でも全排出量の大半を占めている。二酸化炭素排出量を削減することは、地球温暖化の進行を遅延させることに繋がると考えられている。このため、二酸化炭素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し、カーボンニュートラルを実現することを表明している。二酸化炭素排出量の削減のための取り組みとしては、サステイナブル材料の利用や自然エネルギーによる発電の促進などが挙げられる。さらに近年、排出された二酸化炭素の固定化が注目されている。二酸化炭素の固定化には、排出された二酸化炭素を回収・圧縮して地中に貯蔵するCCS(Carbon dioxide Capture and Storage)と二酸化炭素を資源として利用するCCU(Carbon dioxide Capture and Utilization)に大別される。CCSによる二酸化炭素の貯蔵は国内でもすでに実証試験がなされている。CCUは、二酸化炭素を資源と捉えて活用することである。一例として、二酸化炭素を化学反応によって物質中に固定化することで、無機物から有機物まで幅広い物質を合成することができる。CCUの固定化物質としては、炭酸カルシウム(CaCO_3)が有力とされている。これは、標準生成ギブスエネルギーの観点から、メタンやエタノールといった有機物と比較し、室温下で容易に二酸化炭素の固定化が進行するためである。また、常温では脱炭酸によって再度二酸化炭素を放出する可能性が低いといった特徴も挙げられる。

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。炭酸カルシウムには、形状の異なる三つの結晶多形が存在することが知られており、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。カルサイトは安定相であり、アラゴナイトおよびバテライトは準安定相である。また、各結晶多形の前駆体である非晶質炭酸カルシウム(ACC)が存在し、その形状は微細な球状粒子である。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種々の合成条件を変化させることにより生成することが知られている。なお、異なる形状の炭酸カルシウムが生成することもある。炭酸カルシウムの主な用途はセメント原料であり、出荷される石灰石のうち4割以上がセメント原料として使用されている。しかしながら、セメント製造の際には焼成操作により、炭酸カルシウムを脱炭酸反応によって酸化カルシウムとする必要があり、必然的に二酸化炭素を排出している。現在、炭酸カルシウムを用いた二酸化炭素の固定化には、

原料に建築廃棄物として排出された廃コンクリートや建築現場にて排出された未使用の生コンクリートの利用が提案されている。固定化後の炭酸カルシウムの用途の多くはセメント原料やコンクリート骨材としての利用などである。一方、セメント・コンクリート以外の炭酸カルシウムの用途は鉄鋼用副原料、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。中でもフィラーには、化学的に合成された炭酸カルシウムが使用されており、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様々な機能性の向上が見込まれる。なお、ここで述べた機能性とは、炭酸カルシウム自身の結晶構造、形状および粒径に依存する。このため、所望の機能を有する炭酸カルシウムの合成が可能となれば、CCUにより二酸化炭素排出量を削減しながら、付加価値を付与した機能性フィラーとして炭酸カルシウムを生成することができる。

炭酸カルシウムをフィラーとして添加する場合、上述したような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は容易に得ることができる。しかしながら、準安定相であるアラゴナイトおよびバテライトは各種多形が不純物として混在してしまい、単一相を合成することが困難となる。形状についてはその結晶構造に、粒径は合成条件に依存するところが大きい。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。さらに、形状および粒径を制御することが可能となれば、機能性フィラーとして新規用途ならびに既存の材料の代替品など幅広い選択肢をとることができる。

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化合法(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化合法(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(初期 pH, 反応温度と初期 pH, 反応溶液の体積, 反応溶液の添加速度, 炭酸化条件および色素添加)について検討を行った。

第2章 本研究の背景

2.1 まえがき

本章では、二酸化炭素排出量削減の観点から、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る。また、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について解説する。

2.2 地球温暖化と二酸化炭素

2.2.1 地球温暖化と温室効果ガス

近年、地球規模での温暖化が進行しており、平均気温の上昇に伴う大雨、台風、落雷の増加といった気候変動、氷河の融解による海面上昇、生態系の変化および伝染病の流行化などが問題視されている。

地球温暖化の原因物質は温室効果ガスと考えられている。温室効果ガスとは、地表から放射される赤外線を吸収し、再度地表へと放射することで地球の表面温度を上昇させる温室効果を持った気体分子の総称である。表 2-1 に温室効果ガスと日本における2020年度排出量を示す^{1), 2)}。

表 2-1 温室効果ガスとその排出量(2020年度)^{1), 2)}

温室効果ガス	地球温暖化係数	排出量 / 百万tCO ₂ 換算 (シェア)
二酸化炭素 (CO ₂)	1	1044 (90.8%)
メタン (CH ₄)	25	28.4 (2.5%)
一酸化二窒素 (N ₂ O)	298	20.0 (1.7%)
代替フロン等4ガス	-	57.5 (5.0%)
ハイドロフルオロカーボン類 (HFCs)	-	51.7 (4.5%)
パーフルオロカーボン類 (PFCs)	-	3.5 (0.3%)
六フッ化硫黄 (SF ₆)	22800	2.0 (0.2%)
三フッ化窒素 (NF ₃)	17200	0.29 (0.03%)

なお、地球温暖化係数とは二酸化炭素を基準とし、どの程度の温室効果があるかを示す指標である。温室効果ガスには二酸化炭素(CO₂)、メタン(CH₄)、一酸化二窒素(N₂O)および代替フロン等 4 ガス(ハイドロフルオロカーボン類(HFCs)、パーフルオロカーボン類(PFCs)、六フッ化硫黄(SF₆)および三フッ化窒素(NF₃))がある。温室効果ガスの中でも二酸化炭素は、他の温室効果ガスと比較してその温室効果は低いとされているが、排出量という観点ではその大半を占めている。日本においても、2020 年度における温室効果ガスの排出量は 11 億 5000 万 t(CO₂換算)であり、その内二酸化炭素は 90.8%、メタン 2.5%、一酸化二窒素 1.7%および代替フロン等 4 ガス 5.0%となっている¹⁾。このため、二酸化炭素排出量の削減は地球温暖化の進行を遅延させることに繋がると考えられており、地球規模で二酸化炭素排出量を削減することが急務とされている。

これまで、温室効果ガス排出量の削減についての目標としては、1997 年京都で開かれた国連気候変動枠組条約第 3 回締約国会議(COP3)での京都議定書や 2015 年パリで開かれた第 21 回締約国会議(COP21)でのパリ協定などで各国が各々の目標を立てており、日本はパリ協定にて 2030 年度において 2013 年度比で 26.0%削減を目標として表明した。さらに、2021 年の米国主催気候サミットにて、2050 年カーボンニュートラルと整合的で野心的な目標として、2030 年度において 2013 年度比で 46%の削減とし、目標値の引き上げを表明した。そして、2050 年までに温室効果ガスの排出量を全体としてゼロとし、カーボンニュートラルを実現することをすでに表明している³⁾。

2.2.2 カーボンニュートラルとは

カーボンニュートラルとは、温室効果ガスの排出量を全体としてゼロとすることである。つまり、温室効果ガスの排出量に対して、それを除去あるいは吸収することで全体的な排出量をゼロとすることである。一例として、木質チップなどを燃料として発電を行うバイオマス発電は、その燃焼時に二酸化炭素を排出する。ただし、再植林などを行う持続可能なバイオマス利用においては、光合成による大気中の二酸化炭素の吸収と、酸化・燃焼による二酸化炭素の排出のサイクルを繰り返すので、二酸化炭素の吸収量と排出量が釣り合い、正味の二酸化炭素排出量はゼロとみなされる⁴⁾。このため、カーボンニュートラルを実現できれば、温室効果ガスの排出量を全体としてゼロにすることが可能となる。

2.2.3 CCS と CCU

二酸化炭素排出量削減の取り組みとしては、バイオマス、リサイクル PET などを用いたサステナブル材料の利用や風力発電、太陽光発電およびバイオマス発電といった自然エネルギーによる発電の促進などが挙げられる。さらに近年、排出された二酸化炭素の固定化が注目されている⁵⁾。二酸化炭素の固定化は、排出された二酸化炭素を回収・圧縮して地中に貯蔵する CCS(Carbon dioxide Capture and Storage)と二酸化炭素を資源として利用する CCU(Carbon dioxide Capture and Utilization)に大別される。二酸化炭素の固定化は、二酸化炭素排出量を直接削減できることから、カーボンニュートラルを実現するためには必要不可欠な技術である。

CCS による二酸化炭素の貯蔵は、国内でもすでに実証試験がなされており、2012 年度から 2019 年度の間で CCS 大規模実証試験が北海道苫小牧市で行われ、累計で 30 万 t の二酸化炭素の圧入を達成している⁶⁾。

一方、CCU は二酸化炭素を資源と捉えて活用することである。一例として、二酸化炭素を化学反応によって物質中に固定化することで、無機物である炭酸カルシウムや有機物であるメタン、メタノール(CH₃OH)、エタノール(C₂H₅OH)およびギ酸(HCOOH)などといった幅広い物質を合成することが可能である。中でも CCU の固定化物質としては、炭酸カルシウムが有力とされている。図 2-1 に二酸化炭素を原料として合成される物質の標準生成ギブスエネルギーを示す⁷⁾。

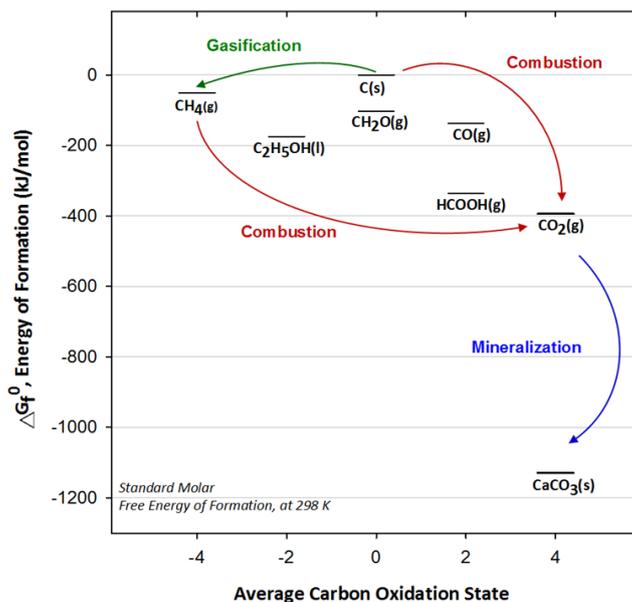


図 2-1 炭素化合物の標準生成ギブスエネルギー⁷⁾

図 2-1 より、メタンやエタノールは、二酸化炭素よりも高い標準生成ギブスエネルギーを有することがわかる。一方、炭酸カルシウムの標準生成ギブスエネルギーは $-1128.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、他の物質の値と比較して著しく低い⁸⁾。つまり、炭酸カルシウムとしての二酸化炭素の固定化は、他の物質と比較してその反応が安定的に進行する。また、炭酸カルシウム自身の脱炭酸温度は 890°C であり、常温では二酸化炭素の放出が起こりにくい。このため、CCU における二酸化炭素の固定化物質としては、炭酸カルシウムが適していると考えられている。

2.3 炭酸カルシウム

2.3.1 炭酸カルシウムとは

炭酸カルシウムは、 Ca^{2+} と CO_3^{2-} の1:1からなるイオン結晶であり、無機鉱物、炭酸塩および酸素酸塩の一種である。自然界には多くの炭酸カルシウムが存在し、石灰石、霏石、貝殻、サンゴおよび真珠などは炭酸カルシウムが主成分である。日本における石灰石は、古生代のシルル紀から現代のものまで幅広く存在している。また、石灰石は生物起源によるものと化学的起源によるものの二つに大別できる⁹⁾。生物起源の石灰石は、炭酸カルシウムを主成分とする生物が海中で堆積したものであり、石灰藻、軟体動物、有孔虫、サンゴ、カイメン動物およびウミユリ類などが起源となっている。化学的起源の石灰石は、海水中に溶解している炭酸カルシウムが化学的に沈殿したものであり、これには水中における二酸化炭素の含有量が大きく影響している。しかしながら、日本において化学的起源の石灰石というのは大規模な分布が存在せず、日本の石灰石の大半が生物由来である。石灰石の埋蔵量は200-500億tといわれている¹⁰⁾。このため、石灰石は、日本において自給自足可能な鉱物資源であり、石灰石の鉱脈は全国に分布していることから、その産出は日本各地で行われている。

炭酸カルシウムには大きく分けて、天然の石灰石である重質炭酸カルシウム(GCC: Ground Calcium Carbonate)と化学反応により得られる軽質炭酸カルシウム(PCC: Precipitated Calcium Carbonate)に大別される。工業的に、GCCは石灰石を粉碎・分級し所望の粒度としたものが用いられる。GCCは安価であるが、PCCと比較して形状や粒度が不均一であることやナノ粒子化が困難であることなど、そのキャラクター制御が難しい。さらには天然の石灰石であるため、不純物として酸化マグネシウム(MgO)、酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化リン(P_2O_5)および酸化マンガン(MnO)など、そのほとんどは1%未満ではあるが含有している¹¹⁾。一方、PCCはその合成条件を変化させることによって様々な結晶構造、形状および粒径の炭酸カルシウムを合成することができる¹²⁾⁻¹⁵⁾。さらに、高純度の炭酸カルシウムを合成することや所望の金属イオンを結晶内に含有させること、二次粒子の形成によってユニークな形状の炭酸カルシウムの合成を行うことおよび他の材料との複合化を行うことなども可能である¹⁶⁾⁻²⁴⁾。

2.3.2 炭酸カルシウムの多形

炭酸カルシウムは、形状の異なる3つの結晶多形が存在することが知られており、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトが存在する²⁵⁾。また、各種結晶多形の前駆体として知られている非晶質炭酸カルシウム(ACC: Amorphous Calcium Carbonate, $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)が存在する²⁶⁾⁻²⁸⁾。さらに、水酸基を含有した塩基性炭酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$)、極めて限定的な条件下で生成する結晶水和物($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)および炭酸マグネシウム、炭酸ナトリウムとの複塩であるドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)、ゲイリュサイト($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)なども存在することが知られている^{26), 27), 29)-32)}。カルサイト、アラゴナイト、バテライトおよびACCについて以下に示す。まず、表2-2に各種炭酸カルシウムの基礎データを示す²⁵⁾。

表 2-2 炭酸カルシウムの基礎データ²⁵⁾

		カルサイト	アラゴナイト	バテライト
		菱面体晶系	斜方晶系	六方晶系
結晶系		$R\bar{3}_c$	P_{mcn}	$P6_{3mc}$
空間群		$R\bar{3}_c$	P_{mcn}	$P6_{3mc}$
格子定数	<i>a</i>	4.989	4.9614	4.13
	<i>b</i>	4.989	7.9671	4.13
	<i>c</i>	17.062	5.7404	8.48
比重		2.71	2.94	2.54
溶解度				
	$\text{mg} \cdot 100 \text{ cm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$, 20°C	1.4	1.5	2.4
カルサイトへの転移温度		-	約450°C	約400°C
主な形状		コロイド状, 菱面体状, 紡錘状	針状, 柱状	球状, 板状

(a) カルサイト

カルサイトはギリシャ語で、「加熱により粉末化する」という意味に由来して命名された、常温常圧下において最も安定な多形である²⁹⁾。石灰石の主成分はカルサイトであり、自然界に存在する炭酸カルシウムの内、ほとんどはカルサイトとして存在する。このため、カルサイトは実験室的に容易に合成することが可能である。なお、PCCとして得られるカルサイトの形状は、コロイド状、菱面体状および紡錘状が多く報告されている¹²⁾⁻¹⁴⁾。図2-2にカルサイトの結晶構造を示す³³⁾。カルサイトの結晶構造は菱面体晶系であり、塩化ナトリウムの面心立方格子を体対角線方向に押しつぶした形状をとっている。つまり、 Na^+ の位置に Ca^{2+} 、 Cl^- の位置に平面三角形の CO_3^{2-} が配列している³⁴⁾。890°Cで CO_2 の蒸気圧が1気圧を超えると、この CO_3^{2-} から CO_2 が脱離して熱分解(脱炭酸)を起こす。この際、格子が収縮して面心立方格子の酸化カルシウム(CaO)となる³⁵⁾。

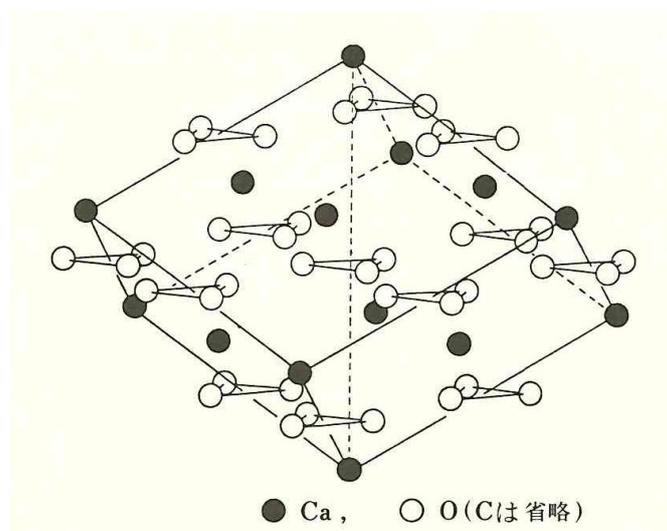


図2-2 カルサイトの結晶構造³³⁾

(c) バテライト

バテライトは、1893年に Vater によって初めてその存在が報告されたことから、バテライトと命名された²⁹⁾。バテライトは準安定相であり、水中で容易にカルサイトへと転移する。このため、カルサイト、アラゴナイトと比較して溶解度が高い。自然界にはほとんど存在せず、カタツムリの殻や魚の耳石など局所的に存在することが知られている。PCC として得られるバテライトの形状は、球状および板状などが報告されている^{13), 37), 41), 42)}。しかしながら、バテライト単一相の合成に関する報告例は、カルサイト、アラゴナイトの合成と比較して少なく、バテライトが生成する場合は他の多形が混在していることが多い。図 2-4 にバテライトの結晶構造を示す³⁸⁾。バテライトの結晶構造は六方晶系であり、(0001)面に対して垂直に平面三角形の CO_3^{2-} が配列している。また、アラゴナイトと同様に、加熱すると 400°C 付近でカルサイトへと転移することが知られている。

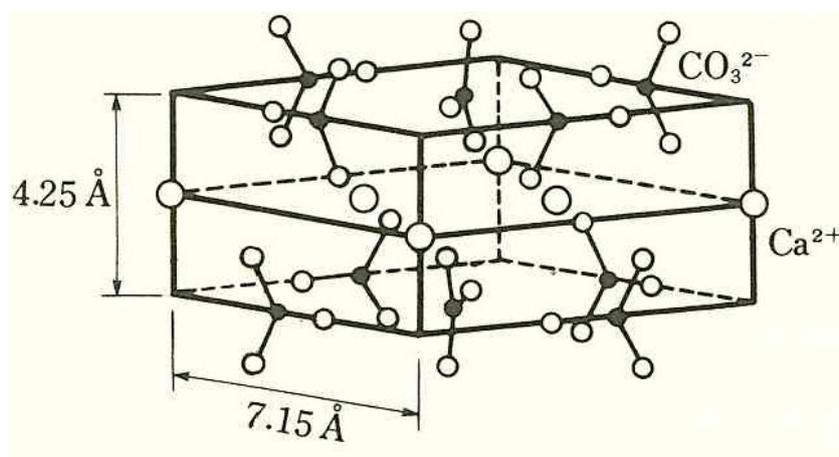


図 2-4 バテライトの結晶構造³⁸⁾

(d) 非晶質炭酸カルシウム

ACC は、各種結晶多形の前駆体として知られている。ACC は結晶性炭酸カルシウムと比較して、その溶解度が 10 倍以上高く不安定であることから容易に結晶化が進行する²⁶⁾⁻²⁸⁾。一般的に得られる ACC の化学式は $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表され、ACC はその構造中に結合水を含有している。ACC は液相反応の反応初期に生成するゲル状物質である。ACC は反応溶液中でも不安定であり、生成後に反応溶液中へと溶解し、再度炭酸カル

シウムとして析出することで各種多形が生成する。ACCの形状は、0.05 μm 程度の微細球状粒子が凝集した不定形である。ACCの形状、不安定性を利用した例として、Nakashimaらは得られたACCをテンプレートとしてこれにシリカを被覆し、その後ACCを溶解することで球状中空シリカ粒子の合成が行えることを報告している⁴³⁾。このようなACCをテンプレートとして活用した報告例もある。

一般に、炭酸カルシウムのように2価の陽イオンからなる炭酸塩の結晶構造は、陽イオンと陰イオンの半径比によって決定する。つまり、各種炭酸塩において CO_3^{2-} のイオン半径は常に一定であるから、各種陽イオンのイオン半径によってその構造が決定する。各種炭酸塩におけるイオン半径と結晶型を表2-3に示す^{44), 45)}。 Ca^{2+} のイオン半径は0.99 \AA であり、 Mg^{2+} (0.65 \AA)、 Zn^{2+} (0.74 \AA)および Cd^{2+} (0.97 \AA)は Ca^{2+} と比較してその値が小さく、その結晶型はカルサイト型である。また、陽イオンの配位数は6となる。一方、 Ca^{2+} と比較して、イオン半径の大きい Sr^{2+} (1.13 \AA)、 Ba^{2+} (1.35 \AA)ではアラゴナイト型となり、その配位数は9となる。このことから、 Ca^{2+} のイオン半径はカルサイト型とアラゴナイト型の境界的な値となることがわかる。このため、炭酸カルシウムはカルサイトやアラゴナイトさらにはバテライトといった各種多形が生成すると考えられている⁴⁶⁾。

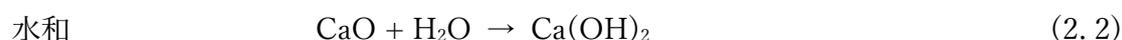
表 2-3 炭酸塩の結晶型^{44), 45)}

炭酸塩	陽イオンの半径 (\AA)	配位数	結晶型
MgCO_3	0.65	6	カルサイト
ZnCO_3	0.74	6	カルサイト
CdCO_3	0.97	6	カルサイト
CaCO_3	0.99	6, 9	カルサイト アラゴナイト バテライト
SrCO_3	1.13	9	アラゴナイト
BaCO_3	1.35	9	アラゴナイト

2.3.3 炭酸カルシウムの合成方法

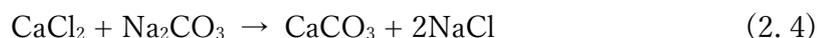
炭酸カルシウム(カルサイト)は表 2-2 に示すように溶解度が $1.4\text{mg}\cdot 100\text{cm}^{-3}$ であり、難溶性炭酸塩として知られている。このため、液相中で容易に反応が進行し、炭酸カルシウムが析出することから液相反応による合成の報告例がほとんどである。一般的に用いられる合成方法を以下に示す。

(a) 炭酸ガス化合法



炭酸ガス化合法は、工業的に利用されている炭酸カルシウムの合成手法である⁴⁷⁾。反応としては、天然の石灰石(炭酸カルシウム)を焼成することで脱炭酸反応を起こして生石灰(酸化カルシウム)とし、これに加水して水和させることによって消石灰(水酸化カルシウム)とする。得られた水酸化カルシウムスラリー中に二酸化炭素ガスを吹き込むことで炭酸カルシウムを合成している。この合成方法は炭酸ガス化合法と呼ばれている。なお、脱炭酸時に発生した二酸化炭素を回収し、これを炭酸化時に吹き込んでいるため、反応自体は二酸化炭素を排出していないことになる。

(b) 塩化カルシウム化合法



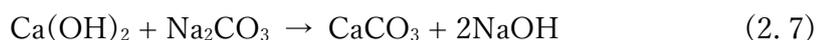
塩化カルシウム化合法は、塩化カルシウムを溶解させた水溶液と炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムといった炭酸塩を溶解させた水溶液同士を反応させることにより炭酸カルシウムを合成する手法である⁴⁷⁾。元来、アンモニアソーダ法において、アンモニア回収時に得られる塩化カルシウムに対し、炭酸塩を反応させることで炭酸カルシウムを合成する手法である。カルシウム塩、炭酸塩を変化させても合成することができる。合成条件のパラメータを変化させやすく、短時間で反応が進行するため、実験室的に炭酸カルシウムの合成に用いられている。

(c) 脱炭酸反応法



炭酸カルシウム懸濁液に対して二酸化炭素ガスを吹きこむことで、炭酸カルシウムが溶解して炭酸水素カルシウム水溶液が得られる。これを加熱することによって脱炭酸反応が進行し、再度炭酸カルシウムが析出する¹³⁾。この脱炭酸反応によって炭酸カルシウムを得る手法である。均一に結晶の析出を行うことができるが、一方で他の反応と比較して析出量が少量となる。

(d) 石灰乳ソーダ化合物法



水酸化カルシウムと炭酸ナトリウムとの反応により、水酸化ナトリウムを得る際に副生成物として炭酸カルシウムを合成する手法である⁴⁷⁾。未反応の水酸化カルシウムが残存することや水酸化ナトリウムの除去が難しいことから(a)-(c)の反応と比較して、その研究例は少ない。

なお、ここに示した反応以外にも、カルシウム塩が溶解した水溶液の炭酸化やセメントの水和によって生成するケイ酸カルシウム水和物(CSH)の炭酸化および尿素の加水分解を利用した尿素均一沈殿法などでも炭酸カルシウムが合成されることが報告されている^{20), 43), 48)-51)}。

本研究では、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系による塩化カルシウム化合物および $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}\text{-CO}_2$ 反応系による炭酸ガス化合物法において炭酸カルシウムの合成を行った。なお、本研究ではすべての反応は試薬を用いて行った。実際にカーボンニュートラルを実現する上では、塩酸によってカルシウム塩を溶解させたカルシウム溶液の利用が考えられる。また、塩化ナトリウム水溶液の電気分解により得られる水酸化ナトリウム水溶液と二酸化炭素との反応によって生成する炭酸ナトリウム水溶液の利用が考えられる。

2.3.4 炭酸カルシウムの合成条件

上述したように、化学反応によって合成された炭酸カルシウムは PCC と呼ばれる。PCC は、その合成条件を変化させることによって、結晶構造、形状および粒径など、GCC と比較して自由なキャラクター制御が可能となる¹²⁾⁻¹⁵⁾。しかしながら、いまだに未解明な部分も多く、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトの選択的合成方法については決定的な結論は報告されていない。

図 2-5 に炭酸カルシウム過飽和溶液中における炭酸カルシウム結晶の析出過程を示す⁴⁶⁾。図中の C_i は初期濃度、 C_o は準安定相の溶解度、 C_s は安定相であるカルサイトの溶解度を表している。図中①の領域では、自然発生的に 1 次核発生が起こり、②の領域では 2 次核の発生および 1 次核の成長が起きる。このため、炭酸カルシウム結晶の析出は 2 段階となる。なお、③の領域では核の生成は起こらない。これは、溶解度積 K_p とイオン積 $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ の関係が②-③の境界で $K_p = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ となり、③の領域では $K_p > [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ となるためである。また、準安定相であるアラゴナイトおよびバテライト、さらに ACC が生成するのは、これらの溶解度が安定相であるカルサイトよりも高く、 C_o の値が高い位置にあるためである。

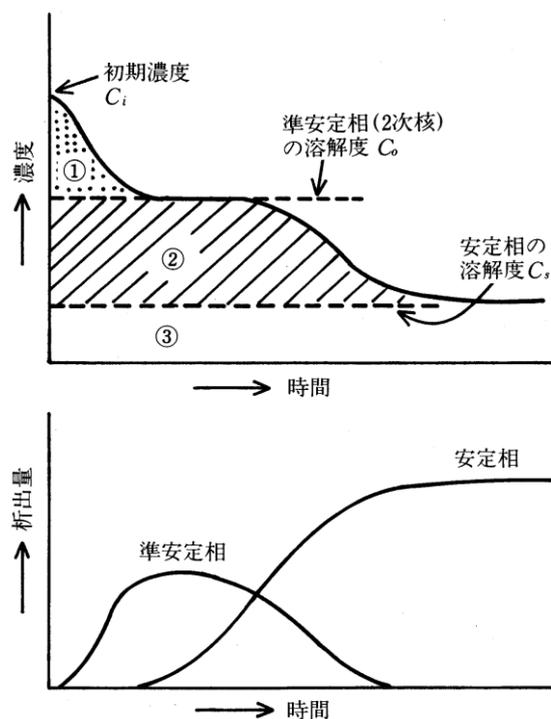


図 2-5 炭酸カルシウム過飽和溶液からの結晶析出のモデル⁴⁶⁾

さらに、図 2-6 に炭酸カルシウムの核生成プロセスを示す⁴⁶⁾。核生成は以下に示す 4 段階の反応が進行している⁵²⁾。炭酸カルシウム過飽和溶液中では、過剰な溶質イオン(Ca^{2+} , CO_3^{2-})が集合し、様々な大きさのクラスターを形成している。このクラスターは熱力学的に不安定な状態であり、その大きさは臨界粒径(D_n^*)まで徐々に増大していく。 D_n^* を超えると余分なエネルギーを放出して、核生成のための活性化エネルギー ΔG^* となる。なお、 ΔG^* は過飽和度が高いほど低くなる。また、 D_n^* に達するまでの時間を誘導期という。炭酸カルシウムは難溶性炭酸塩であることから、この誘導期は比較的短い。

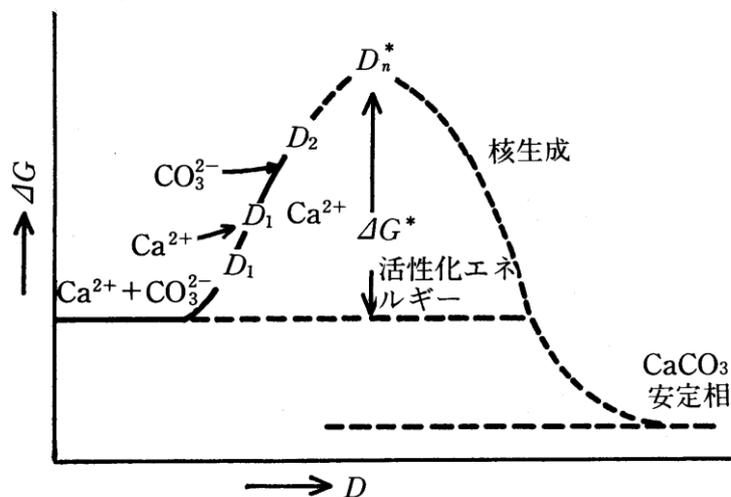


図 2-6 過飽和溶液から炭酸カルシウムクラスターの生成⁴⁶⁾

また、各種炭酸カルシウムの合成条件について、すでに報告されている内容について以下に述べる。

(a) カルサイトの合成条件

カルサイトは安定相であることから、室温下(25-30°C)における炭酸ガス化合法や塩化カルシウム化合法などで得ることができる。炭酸ガス化合法では、主にカルサイト単一相を得ることができ、このとき得られるカルサイトの形状はナノサイズのコロイド状である。そして、合成条件によっては紡錘状となる¹⁴⁾。一方、塩化カルシウム化合法では、室温下ではカルサイトが得られるが、同時にバテライトが混在することが多い⁵³⁾、⁵⁴⁾。このとき得られるカルサイトの形状は菱面体状である。また、噴霧乾燥法によるカルサイト球状中空粒子の作製やカルサイト粒子の凝集による球状中空粒子の合成など、ユニークな形状のカルサイトも報告されている¹⁰⁾、²⁰⁾。なお、準安定相であるアラゴナイト、バテライトおよびACCを加熱すると、その安定性からカルサイトへと転移する。このときの形状は、加熱前の形状を維持したままカルサイトへと転移することが報告されており、板状のカルサイトなどを得ることができる¹³⁾、³⁰⁾。

(b) アラゴナイトの合成条件

アラゴナイトは、一般的に反応温度を変化させることで生成することが知られている。荻野らは、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ 反応系において、40°Cでアラゴナイトが生成し、60°Cでアラゴナイト生成量が90%となることを報告している⁵³⁾。しかしながら、他の多形も混在している。また、金属イオンを添加することでもアラゴナイトが生成することが報告されており、 Mg^{2+} の添加が効果的とされている³⁶⁾。しかしながら、 Mg^{2+} のイオン半径は表 2-3 に示したように Ca^{2+} よりも小さく、炭酸マグネシウムはカルサイト型の結晶構造を有する。一見、 Mg^{2+} の存在はカルサイトの生成を促進するようであるが、実際にはアラゴナイトの生成が促進される。このため、アラゴナイトの合成における金属イオンの添加については、単にイオン半径や結晶構造の話だけでは説明することは困難となる。なお、CSHの炭酸化では、30°Cにおいてもアラゴナイトが生成することが報告されている⁴⁹⁾。このとき、CSHのCa/Si原子比が低いほどアラゴナイトが生成し、原子比が高いほどカルサイトが生成する。これについては、CSHより溶出したケイ酸イオンの影響であることが推察されている。

(c) バテライトの合成条件

バテライトは、一般的に有機物を添加することで生成することが知られている。Nagaraja らは、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系において、ポリビニルスルホン酸(PVSA)を添加することで、バテライト単一相が生成することを報告している⁴¹⁾。このとき得られるバテライトの形状は球状である。また Kojima らは、 $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系において、モノエタノールアミン(MEA)を添加することでもバテライト単一相が生成することを報告している⁴²⁾。ここで得られたバテライトにおいてもその形状は球状であり、さらに $56\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と高い比表面積を有している。pH を変化させることでもバテライトを合成することができる。Han らは、 $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系において、アンモニアを用いて反応時の pH を制御することで、バテライト単一相が生成することを報告している⁵⁵⁾。このときの pH は 7.9 であり、pH を増加させるとカルサイトが生成していく。さらに、Chen らは、 $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系において、 $30\text{-}40^\circ\text{C}$ でバテライトを主としたカルサイトおよびバテライト混合相が生成することを報告している³⁷⁾。なお、このとき得られるバテライトの形状は板状である。

(d) 非晶質炭酸カルシウムの合成条件

ACC は一般的に、炭酸カルシウム合成時の反応初期に生成することが知られている。Yamada らは、 $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系において、炭酸化初期に ACC が生成し、これがカルサイトへと結晶化することを報告している²⁷⁾。このとき、電気伝導率変化を観察しながら適宜試料回収を行うことで、結晶化前の ACC を含有した試料を得ることができる。アルコールを添加した反応系でも ACC が生成する^{56),57)}。また、Kojima らは、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ 反応系における ACC の合成について報告している²⁶⁾。 20°C の条件では生成後の ACC が速やかに結晶化してしまうため、ACC の生成直後に試料回収を行う必要があるが、 0°C で合成を行うことで ACC が安定化することを報告している。このとき、合成時の pH を増大させることでさらに ACC が安定化する。しかしながら、 0°C で pH 13.5 以上、 20°C で pH 12.7 以上の場合には、非晶質塩基性炭酸カルシウムが生成する。さらに、Nakashima らは、 $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{OH-CO}_2$ 反応系において、メタノール濃度と反応溶液中の pH を変化させることで ACC の粒子径が変化し、平均粒子径 20nm の微細 ACC 粒子の合成について報告している⁴³⁾。なお、得られた ACC は水溶液に浸漬することで強制的に結晶化させ、所望の結晶性炭酸カルシウムを得ることもできる。温度、pH および添加剤といった結晶化条件を変化させることによ

り、ACCを出発物質として、各種結晶多形(カルサイト、アラゴナイトおよびバテライト)、炭酸カルシウム水和物(一水和物、六水和物)、塩基性炭酸カルシウムが生成することが報告されている⁵⁸⁾。

2.3.5 炭酸カルシウムの用途

炭酸カルシウムの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。各用途について、主な内容を以下に示す。

(a) セメント原料

2021年度における石灰石の生産量は133百万t、出荷量は132百万tである⁵⁹⁾。その中でセメント原料としての出荷量は57.2百万tであり、4割以上がセメント原料として用いられている。セメント製造の際には、石灰石は粘土やケイ石といった他の原料とともにロータリーキルンにて1450°Cで焼成される。この際、石灰石は脱炭酸反応により酸化カルシウムへと転移し、その後他の原料との固相反応によってセメント化合物が生成する。最終的には塊状のセメントクリンカーとなる。これに石膏を添加し、粉砕したものが一般的なセメントとして知られているポルトランドセメントである。つまり、毎年出荷される石灰石の4割以上は、二酸化炭素を排出していることになる。なお、ポルトランドセメント1000kgを製造するには、石灰石の脱炭酸によって約480kgの二酸化炭素が排出されている⁶⁰⁾。

(b) コンクリート骨材

セメントに骨材、混和剤および水を添加することでコンクリートとなる。骨材の役割は、安価かつ安定した増量材となり、乾燥収縮による体積減少を抑制することである⁶¹⁾。骨材は5mm以上で粗骨材、5mm以下で細骨材と呼ばれる。コンクリートの全体積の65-80%は骨材である。石灰石のコンクリート骨材としての出荷量は28.5百万tであり、セメント原料に次いで出荷量が多い⁵⁹⁾。国産の石灰石の特徴としては、ヤング係数・ポアソン比のばらつきが少ないことや含水率が低く乾燥収縮しにくいこと、熱安定性が高いこと、さらに純度が高いことからコンクリートのひび割れの原因であるアルカリ骨材反応が起こりにくいといった特徴を有している⁶²⁾。

(c) 鉄鋼用副原料

鉄鋼用副原料としての出荷量は 18.7 百万 t である⁵⁹⁾。石灰石を用いる目的は、銑鉄工程における鉄鉱石中の不純物の融点を降下させて、高炉スラグとして排出することである⁶³⁾。また、酸化カルシウムは、製鋼工程における脱リンおよび脱硫操作に用いられ、製鋼スラグとして排出される。銑鉄工程においては、高炉にて鉄鋼の原料である鉄鉱石を熔融・還元する際に副原料として石灰石、還元剤としてコークスが投入されている。石灰石を投入することで、鉄鉱石中の二酸化ケイ素や酸化アルミニウム、コークスの灰分などと反応して融点を低下させることで熔融し、比重分離によって銑鉄と分離することができる。この際に得られる生成物を高炉スラグという。

(d) カルシウム系材料原料

炭酸カルシウムの脱炭酸、酸化カルシウムの水和反応により、酸化カルシウムおよび水酸化カルシウムを得るための原料として用いられている。得られた酸化カルシウムは乾燥剤、肥料および耐火物として、水酸化カルシウムは pH 調整剤、消毒剤、酸性ガス中和剤および土壌改良剤として使用されている。また、水酸化カルシウムを出発物質として、バイオセラミックスとして知られる水酸アパタイトやリン酸カルシウムなどの合成や高純度炭酸カルシウムの合成などに用いられる¹⁶⁾。

(e) フィラー

(a)-(d)までの用途は、天然の石灰石である GCC を用いる場合がほとんどである。一方、PCC は所望の結晶構造、形状および粒径が得られることからフィラーとして用いられており、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。PCC 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様々な機能性の向上が見込まれる。ここで述べる機能性とは、炭酸カルシウム自身の結晶構造、形状および粒径に依存する。例として、針状や紡錘状といったアスペクト比の高い炭酸カルシウム粒子を添加した場合、粒子同士が絡み合うことで材料強度の発現が期待できる。さらに、微細粒子であれば透過性、球状粒子であれば流動性や平滑性などの発現が考えられる。

上記以外の炭酸カルシウムの用途として、炭酸カルシウムを焼結させたカルサイトセラミックス、有効成分を包含するマイクロカプセル、紫外線によって発光する希土類金属を賦活させた蛍光体および高比表面積を有する炭酸カルシウムによる有害物質の吸着など、多種多様な分野での研究がなされている^{10), 17)-19), 64)}。

現在、CCUによる炭酸カルシウムを用いた二酸化炭素の固定化には、原料に建築廃棄物として排出された廃コンクリートや建築現場にて排出された未使用の生コンクリートなどの利用が提案されている⁶⁵⁾。これらの二酸化炭素固定化後の炭酸カルシウムの用途の多くは、セメント原料およびコンクリート骨材としての利用などである。本研究では、CCUにより生成した炭酸カルシウムの新規用途として、フィラーに着目した。

2.3.6 炭酸カルシウムの精密合成

炭酸カルシウムをフィラーとして添加する場合、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、上述した様にカルサイト単一相は容易に得ることができる。しかしながら、準安定相であるアラゴナイトおよびバテライトは各種多形が不純物として混在してしまい、単一相を合成することが困難となる。形状については、多形ごとに異なることから結晶構造に依存する。粒径については、過飽和度、反応温度および超音波照射といった様々な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。さらに、形状や粒径を制御することが可能となれば、機能性を付与したフィラーとして新規用途ならびに既存の材料の代替品など幅広い選択肢をとることができる。また、各種炭酸カルシウム多形の選択的合成方法を解明・確立することが可能となれば、既存の炭酸カルシウム合成方法の低エネルギー化・高効率化などにも繋がると予想される。

2.4 むすび

本章では、二酸化炭素排出量削減の観点から、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。また、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。

文献

- 1) 環境省, “2020 年度 (令和 2 年度) の温室効果ガス排出量 (確定値) について”,
<https://www.env.go.jp/content/900518858.pdf> (accessed Jul. 13, 2022).
- 2) 環境省, “算定・報告・公表制度における算定方法・排出係数一覧”,
https://ghg-santeikohyo.env.go.jp/files/calc/itiran_2020_rev.pdf (accessed Jul. 13, 2022).
- 3) 外務省, “日本の排出削減目標”,
https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w_000121.html (accessed Jul. 13, 2022).
- 4) 山本博巳著, “基礎からわかるバイオマス資源”, エネルギーフォーラム, (2012) p. 165.
- 5) 酒井奨, 季報エネルギー総合工学, Vol. 42, 30-42 (2019).
- 6) 経済産業省, “苫小牧における CCS 大規模実証試験 30 万トン圧入時点報告書 (「総括報告書」) 概要”,
<https://www.meti.go.jp/press/2020/05/20200515002/20200515002-2.pdf>
(accessed Jul. 13, 2022).
- 7) S. Y. Pan, A. Chiang, E. E. Chang, Y. P. Lin, H. Kim, P. C. Chiang, *Aerosol Air Qual. Res.*, **15**, 1072-1091 (2015).
- 8) 日本化学会編, “化学便覧 基礎編 改訂 5 版”, 丸善, (2004) p. II-292.
- 9) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版,
(1995) p. 352-354.
- 10) T. Toyama, Y. Kojima, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **26**, 132-141 (2019).
- 11) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版,
(1995) p. 355-356.
- 12) H. Yamada, N. Hara, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan, (Gypsum & Lime)*, No. 194, 3-12
(1985).
- 13) Y. Kojima, A. Sadotomo, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 1145-1153
(1992).
- 14) L. Xiang, Y. Xiang, Z. G. Wang, Y. Jin, *Powder Technol.*, **126**, 129-133 (2002).
- 15) S. R. Shirsath, S. H. Sonawane, D. R. Saini, A. B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.*, **24**,
132-139 (2015).
- 16) F. Okada, Y. Sakamoto, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **24**, 142-147 (2017).

- 17) Y. Kojima, N. Endo, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 395-400 (1997).
- 18) Y. Kojima, K. Machi, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**, 836-841 (2000).
- 19) Y. Kojima, S. Doi, T. Yasue, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110**, 755-760 (2002).
- 20) Y. Kojima, T. Yasue, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **10**, 78-85 (2003).
- 21) Y. Chen, X. Ji, X. Wang, *Mater. Lett.*, **64**, 2184-2187 (2010).
- 22) L. Xie, X. Song, W. Tong, C. Gao, *J. Colloid Interf. Sci.*, **385**, 274-281 (2012).
- 23) M. M. M. G. P. G. Mantilaka, H. M. T. G. A. Pitawala, R. M. G. Rajapakse, D. G. G. P. Karunaratne, K. G. Upul Wijayantha, *J. Cryst. Growth*, **392**, 52-59 (2014).
- 24) L. H. Fu, Y. Y. Dong, M. G. Ma, S. M. Li, R. C. Sun, *Ultrason. Sonochem.*, **20**, 839-845 (2013).
- 25) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995) p. 118.
- 26) Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1145-1152 (1993).
- 27) H. Yamada, N. Hara, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan, (Gypsum & Lime)*, No. 203, 221-228 (1986).
- 28) J. D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, P. Bots, T. Roncal-Herrero, L. G. Benning, *J. Alloys Compd.*, **536S**, S477-S479 (2012).
- 29) Y. Arai, T. Yasue, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan, (Gypsum & Lime)*, No. 170, 25-35 (1981).
- 30) Y. Kojima, N. Endo, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**, 1282-1288 (1995).
- 31) Y. Kojima, S. Kunii, T. Hosono, T. Kawashima, T. Umegaki, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **22**, 193-198 (2015).
- 32) 門田浩史, 新大軌, 堀口賢一, 坂井悦郎, セメント・コンクリート論文集, Vol. 67 52-58 (2013).
- 33) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995) p. 225.
- 34) 荒井康夫, 安江任著, “ファインセラミックの構造と物性”, 技報堂出版, (2013) p.32.
- 35) 荒井康夫著, “改訂3版セメントの材料化学”, 大日本図書, (2019) p. 29.

- 36) Y. Ota, S. Inui, T. Iwashita, T. Kasuga, Y. Abe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 196-200 (1996).
- 37) J. Chen, L. Xiang, *Powder Technol.*, **189**, 64-69 (2009).
- 38) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995) p. 133.
- 39) J. H. Burns, M. A. Bredig, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1281 (1956).
- 40) 荒井康夫著, “粉体の材料化学”, 培風館, (1992) p. 66-67.
- 41) A. T. Nagaraja, S. Pradhan, M. J. McShane, *J. Colloid Interf. Sci.*, **418**, 366-372 (2014).
- 42) Y. Kojima, Y. Kawamoto, R. Koshikawa, T. Umegaki, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **22**, 206-212 (2015).
- 43) Y. Nakashima, C. Takai, H. R. Khosroshahi, W. Suthabanditpong, M. Fuji, *Adv. Powder Technol.*, **29**, 904-908 (2018).
- 44) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995) p. 236.
- 45) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 765-790 (1927).
- 46) Y. Arai, T. Yasue, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan, (Gypsum & Lime)*, No. 228, 291-302 (1990).
- 47) E. Suito, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan, (Gypsum & Lime)*, No. 94, 87-90 (1968).
- 48) 斎藤豪, 坂井悦郎, 盛岡実, 大門正機, コンクリート工学年次論文集, Vol. 29, 933-938 (2007).
- 49) Y. Kojima, K. Saito, T. Umegaki, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **25**, 262-268 (2018).
- 50) A. Kato, K. Jonosono, S. Nagashima, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan, (Gypsum & Lime)*, No. 245, 234-238 (1993).
- 51) T. Yasue, Y. Kojima, S. Toujyo, Y. Arai, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan, (Gypsum & Lime)*, No. 249, 95-104 (1994).
- 52) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995) p. 130-131.
- 53) 荻野健, 綱島範子, 鈴木俊雄, 坂口雅一, 澤田清, 日化, **1988**, 899-905 (1988).
- 54) R. Ševčík, M. Pérez-Estébanez, A. Viani, P. Šašek, P. Mácová, *Powder Technol.*, **284**, 265-271 (2015).

- 55) Y. S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, *J. Cryst. Growth*, **289**, 269-274 (2006).
- 56) 安江任, 間宮晶, 高橋裕八, 築坂亮吾, 荒井康夫, 日化, No. 7, 1107-1113 (1984).
- 57) T. Yasue, A. Mamiya, T. Fukushima. Y. Arai, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan, (Gypsum & Lime)*, No. 198, 245-252 (1985).
- 58) Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, 1128-1136 (1994).
- 59) 石灰石鉱業協会, “石灰石の生産・出荷推移”,
<https://www.limestone.gr.jp/doc/toukei/pdf/toukei2022.pdf> (accessed Jul. 13, 2022).
- 60) セメント協会, “セメントの LCI データの概要”
https://www.jcassoc.or.jp/cement/4pdf/jgli_01.pdf (accessed Jul. 13, 2022).
- 61) 荒井康夫著, “改訂 3 版セメントの材料化学”, 大日本図書, (2019) p. 225.
- 62) 石灰石鉱業協会, “石灰石骨材とコンクリート 増補・改訂版”,
https://www.limestone.gr.jp/techdata/Limestone_aggregate_and_concrete_2005.pdf (accessed Jul. 13, 2022).
- 63) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995) p. 591-592.
- 64) J. Saikia, G. Das, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2**, 1165-1173 (2014).
- 65) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, “セメント工場の CO₂ を再資源化 (カーボンリサイクル) する技術開発に着手”
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101319.html (accessed Jul. 13, 2022).

第3章 本研究で用いた主な測定方法

3.1 まえがき

本章では、本研究で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る。

3.2 X線回折

得られた試料の結晶構造の定性・定量は(株)リガク製 X 線回折装置 MultiFlex を用いて行った。ターゲットには Cu を使用し、K α 線($\lambda=0.15418$ nm)を用いて測定を行った。測定条件は、電圧 30kV、電流 16mA、スキャンスピード 8° \cdot min⁻¹、測定範囲 $2\theta=4-60^\circ$ 、サンプリング幅 0.1°、発散スリット 1° および散乱スリット 1° として測定を行った。なお、カルサイト・バテライト混合相およびカルサイト・アラゴナイト混合相中の各種多形の生成量を以下の式を用いて算出した^{1),2)}。

(a) カルサイト・バテライト混合相の場合

$$f_c = \frac{I_{104(c)}}{I_{110(v)} + I_{112(v)} + I_{104(c)} + I_{114(v)}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$f_v = 100 - f_c \quad (3.2)$$

(b) カルサイト・アラゴナイト混合相の場合

$$f_c = \frac{1}{1 + \frac{3.9 I_{111(a)}}{I_{104(c)}}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$f_a = 100 - f_c \quad (3.4)$$

f は各多形の生成量であり、添え字はカルサイト、アラゴナイトおよびバテライトを意味する。また、 I は X 線回折により得られた回折強度であり、添え字は各種多形の回折面を意味する。

3.3 走査電子顕微鏡観察

得られた試料の形状観察は、(株)トプコン製走査電子顕微鏡 sm-300(SEM)および(株)日立ハイテック製電界放出形走査電子顕微鏡 s-4500(FE-SEM)を用いて行った。観察条件は、加速電圧を 5 および 10kV として観察を行った。なお、観察前の前処理には試料台上に試料を分散させ、金を用いて真空蒸着を行った。

3.4 熱重量示差熱分析

得られた試料の結合水量および炭酸化率の評価は、(株)リガク製熱重量示差熱分析装置 TG-8120(TG-DTA)を用いて測定を行った。測定条件は、空気雰囲気下において昇温速度 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で 1000°C まで昇温した。標準物質には酸化アルミニウムを用いた。なお、非晶質炭酸カルシウム(ACC)合成時における結合水の算出と $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系において合成した炭酸カルシウムの炭酸化率を以下の式を用いて算出した^{3), 4)}。

(a) ACCの結合水の算出

$$n = \frac{W_w}{W_c} \times \frac{44.01}{18.02} \quad (3.5)$$

(b) 炭酸化率の算出

$$C = \frac{W_c}{1 - \frac{W_w}{100}} \times \frac{1}{44.01} \times 100 \quad (3.6)$$

本研究ではACCの結合水量の算出において、 n は結合水量、 W_w は結合水の脱水量であり室温から 300°C における重量減少、 W_c は脱炭酸量であり $600\text{-}900^{\circ}\text{C}$ における重量減少とした。また、炭酸化率の算出においては、 C は炭酸化率、 W_w は付着水の脱水量であり室温から 200°C における重量減少、 W_c は脱炭酸量であり $600\text{-}900^{\circ}\text{C}$ における重量減少とした。

3.5 BET 式比表面積測定

得られた試料の微細化・大形化の評価は、Micromeritics社製 Gemini VII2390を用いて行った。なお、測定前の前処理には窒素ガスを用いて脱気操作を1時間行った。

3.6 レーザー回折式粒度分布測定

得られた試料の粒子径の評価は(株)島津製作所製 SALD-2100を用いて行った。なお、測定前の前処理にはアセトン中の試料に対して、超音波を1分間照射することで分散させた。測定後の粒度分布は体積基準分布で表示した。

3.7 pH・電気伝導率測定

試料合成時の pH・電気伝導率測定は、東亜ディーケーケー(株)製マルチ水質計 MM-60R を用いて行った。

3.8 彩度測定

得られた試料の彩度の評価は、(株)トプコン製色彩輝度計 BM-5A を用いて行った。測定結果は CIE-Lab 表色系にて、明度を L*、彩度を a*および b*で表した。なお、L*は正の値で明色、負の値で暗色を、a*は正の値で赤色、負の値で緑色、b*は正の値で黄色、負の値で青色であることを示す。本研究では、b*について評価した。

3.9 むすび

本章では、本研究で得られた試料のキャラクターゼーションに用いた測定方法について述べた。その他の評価方法については、各章にて説明する。

文献

- 1) M. S. Rao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1414-1417 (1973).
- 2) N. Wada, M. Okazaki, S. Tachikawa, *J. Cryst. Growth*, **132**, 115-121 (1993).
- 3) Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1145-1152 (1993).
- 4) Y. Kojima, K. Kobayashi, S. Tamura, T. Umegaki, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **27**, 335-341 (2020).

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

4.1 まえがき

液相合成において炭酸カルシウムの合成を行う際、多くの場合は反応初期に非晶質炭酸カルシウム(ACC)が生成し、これが反応溶液中で結晶化することにより各種結晶多形であるカルサイト、アラゴナイトおよびバテライトが得られる^{1),2)}。この結晶化の際には、ACCが一度溶解しCa²⁺イオンとCO₃²⁻イオンへと分解する。その後、結晶性の炭酸カルシウムとして析出することで結晶化が進行する。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で生成する炭酸カルシウムが変化することが知られている¹⁾⁻¹¹⁾。一般的に、室温下における塩化カルシウム化合法では、カルサイトおよびバテライトの混合相が生成する²⁾。カルサイトは安定相であるため、その単一相は容易に得ることができる。一方、バテライトはカルサイト、アラゴナイトと比較して不安定であることから自然界ではほとんど存在せず、合成条件についても未知の部分が多い。一般的に、バテライト合成に関する報告の多くは、添加剤の影響に関するものである⁸⁾⁻¹¹⁾。また、生成するバテライトの形状は球状および板状が多く報告されている。球状バテライト単一相を簡易的に合成することが可能となれば、流動性・平滑性向上などの観点から製紙や化粧品などへのフィラーとしての利用が期待できる。そこで本章では、炭酸カルシウム合成時の初期 pH に着目した。反応溶液中で各種炭酸基(HCO₃⁻イオンおよびCO₃²⁻イオン)は、以下に示すような平衡を保ちながら存在している¹²⁾。これら炭酸基は pH ごとに反応溶液中での存在量が異なる。



図 4-1 に猿橋の方法を用いて算出した 25°Cにおける pH と各種炭酸基の存在量の関係を示す¹²⁾。一例として、 HCO_3^- イオンは pH8.3 でその存在量が最大となり、それ以上の pH では減少し、pH10.4 以上において CO_3^{2-} イオンとの存在量が逆転していく。つまり、反応溶液中の pH を変化させることで、合成に関与する炭酸基の比率を変化させることが可能となる。第 2 章で述べたように、Han らは、 $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系において、反応時の pH を制御することでバテライト単一相が生成することを報告している³⁾。なお、このときの pH は 7.9 であった。 Ca^{2+} イオンと反応する際、経由する炭酸基が異なれば生成する多形も変化すると考えられる。このため、炭酸カルシウム合成時の pH を変化させることで簡易的にバテライト単一相の合成が可能と考えた。

炭酸カルシウムの合成は、反応溶液である塩化カルシウム水溶液に対して、塩酸あるいはアンモニア水を添加することで初期 pH の調整を行い、これに炭酸ナトリウム水溶液を添加することで行った。本章では、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系において、初期 pH を変化させることによる炭酸カルシウムの合成を目的とし、生成物に及ぼす初期 pH の影響について検討を行った。

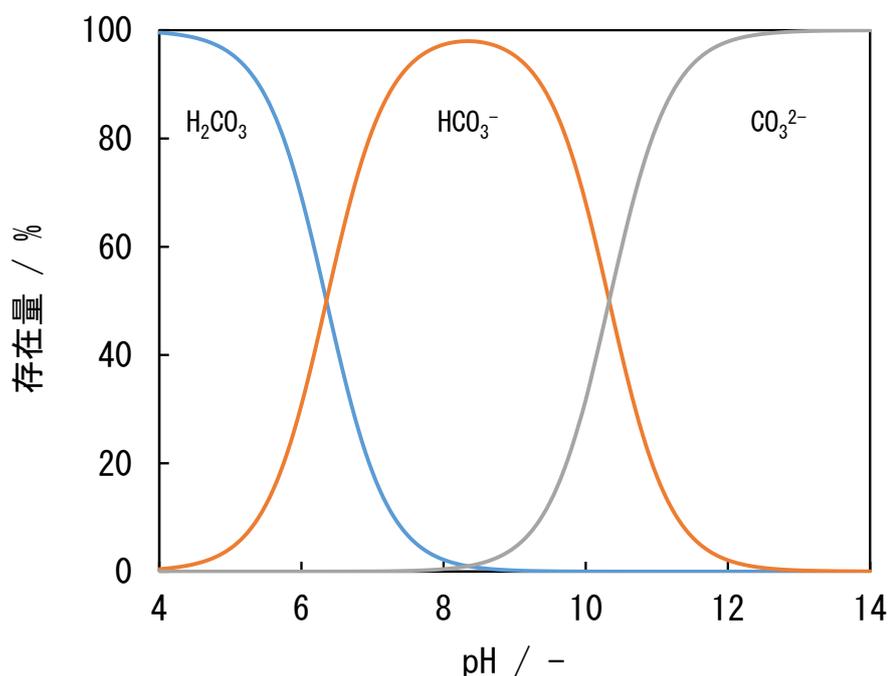


図 4-1 25°Cにおける pH と各種炭酸基の存在量の関係¹²⁾

4.2 実験方法

反応溶液として、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩化カルシウムおよび炭酸ナトリウム水溶液を調製した。塩化カルシウム水溶液に対して、塩酸あるいはアンモニア水を添加することで pH を 2.0-11.3 に調整した。本章では、このときの pH を初期 pH とした。初期 pH を調整した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一気に添加することで炭酸カルシウムの合成を行った。攪拌時間は 0 および 5 分間とし、マグネチックスターラーを用いて攪拌を行った。反応中の pH 変化はマルチ水質計を用いて測定を行った。反応終了後、アセトンを用いて洗浄、ろ過を行うことでこれを試料とした。

得られた試料のキャラクタリゼーションは、X線回折、走査電子顕微鏡(SEM)および熱重量示差熱分析(TG-DTA)を用いて行った。なお、得られた試料中のカルサイトおよびバテライト混合相中のバテライト生成量は式(3.2)を用いて算出した¹³⁾。

4.3 結果と考察

4.3.1 初期 pH 調整なし

はじめに、初期 pH の調整を行わずに炭酸カルシウムの合成を行った。pH 調整を行わない場合、塩化カルシウム水溶液の初期 pH は 6.5 であった。図 4-2 に初期 pH6.5 において、攪拌時間 0 および 5 分間で得られた試料の X 線回折図形を示す。攪拌時間 0 分間、すなわち炭酸ナトリウム水溶液添加直後にろ過、洗浄して得られた試料はブロードの回折ピークが確認され、炭酸カルシウムの回折ピークは確認されなかった。このため、攪拌時間 0 分間の試料は ACC の生成が示唆された。一方、攪拌時間 5 分間の試料では、カルサイトおよびバテライトの混合相の生成が確認された。なお、この試料中のバテライト生成量を算出すると 60% であった。

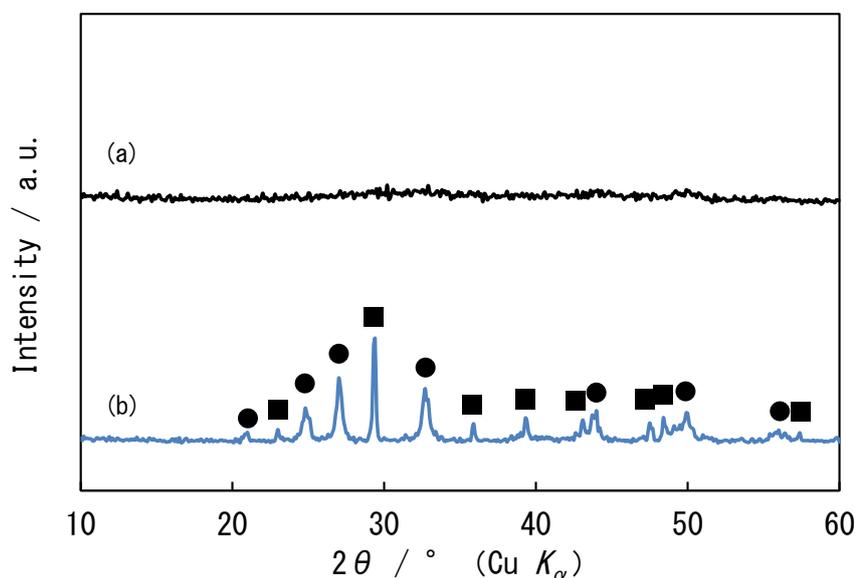


図 4-2 各攪拌時間において得られた試料の X 線回折図形

■:カルサイト, ●:バテライト,
初期pH調整なし, 初期pH:6.5,
攪拌時間 / min, (a):0, (b):5.

攪拌時間 0 分間の試料に関して、ACC の生成を確認するために熱分析を行った。図 4-3 に得られた試料の DTA 曲線を示す。DTA 曲線から、300-350°C の範囲において ACC からカルサイトへの結晶化に伴う急激な発熱ピークが観察された¹⁴⁾。以上のことから、本章において反応直後に ACC が生成し、5 分間の攪拌の間に ACC がカルサイトおよびバテライトへと結晶化したことが確認された。

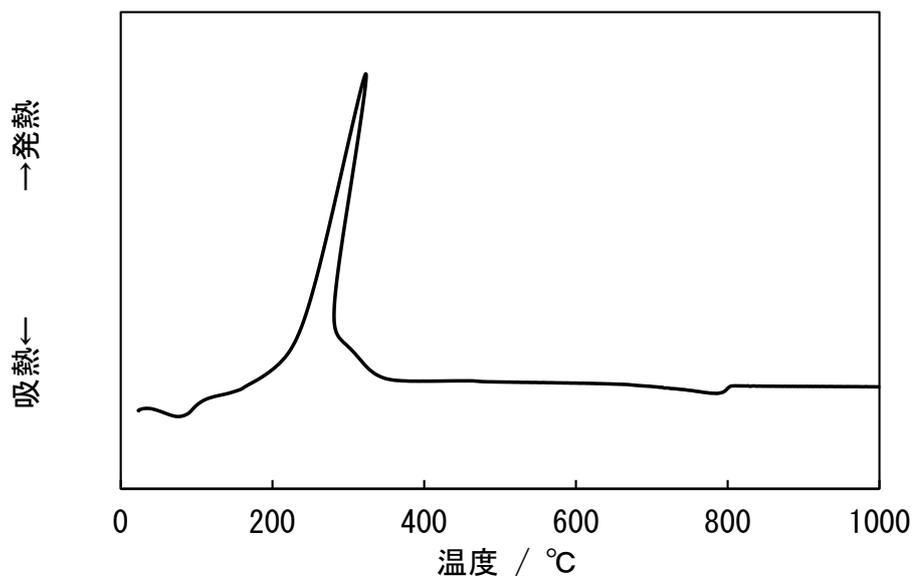


図 4-3 攪拌時間 0 分間において得られた試料の DTA 曲線

初期pH調整なし, 初期pH: 6.5,
攪拌時間: 0 min.

炭酸カルシウム合成時の pH 変化を測定した。図 4-4 に初期 pH6.5 における炭酸カルシウム合成時の pH 変化を示す。pH の値は、炭酸ナトリウム水溶液添加直後に急激に上昇した。これは、炭酸ナトリウム水溶液の pH が 11.4 と塩基性であるためである。なお、炭酸ナトリウム水溶液添加直後から反応溶液は白濁しており、このとき ACC が生成している。その後、pH の値は反応開始 3 分間まで若干の降下を確認された後、急激に降下した。

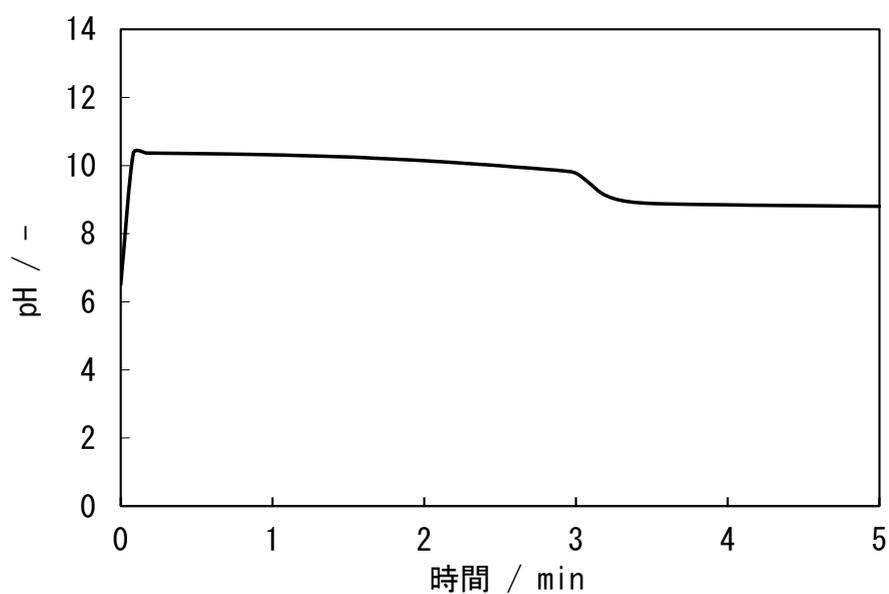
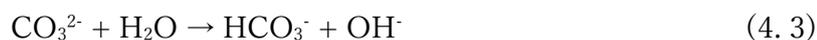


図 4-4 初期 pH6.5 における炭酸カルシウム合成時の pH 変化

初期pH調整なし, 初期pH:6.5,
攪拌時間:5 min.

この pH 変化から、以下の反応が進行していると考えられる。まず、炭酸ナトリウム水溶液の添加によって OH⁻ イオンが生成し、これによって pH が上昇する(式(4.3))。また、これと並行して ACC が生成している(式(4.4))。さらに式(4.3)によって生成した HCO₃⁻ イオンから CO₃²⁻ イオンへと変化するため、H⁺ イオンが生成しこれによって pH が緩やかに降下する(式(4.5))。反応開始 3 分間で、ACC はその不安定性から溶解し、Ca²⁺ イオンと CO₃²⁻ イオンが放出される(式(4.6))。さらに、このときの pH によって、CO₃²⁻ イオンの一部が HCO₃⁻ イオンへと変化する(式(4.7))。最後に Ca²⁺ イオンと CO₃²⁻ イオンおよび HCO₃⁻ イオンが反応し、結晶性炭酸カルシウムが生成することで ACC の結晶化が完了する(式(4.8), 式(4.9))。なお、pH が急激に降下したのは、式(4.9)の反応で H⁺ イオンが放出されるためである。



4.3.2 初期 pH の影響

初期 pH を変化させて炭酸カルシウムの合成を行った。塩酸あるいはアンモニア水を用いて調整した初期 pH は 2.0-11.3 であった。図 4-5 に各初期 pH において得られた試料の X 線回折図形を示す。まず、塩酸を用いて初期 pH を酸性条件下で合成を行った試料は、初期 pH2.5 でバテライト単一相の生成が確認された。なお、初期 pH を 2.0 に調整し合成を行ってもバテライト単一相が生成した。さらに、初期 pH5.0 ではバテライト生成量が 71% となった。初期 pH の増大に伴いバテライト生成量が減少し、アンモニア水を用いて初期 pH を塩基性条件下で合成を行った試料は、初期 pH10.8 でバテライト生成量が 25% となり、初期 pH11.3 でカルサイト単一相の生成が確認された。以上の結果から、初期 pH の減少に伴いバテライト生成量が増大する結果が確認された。

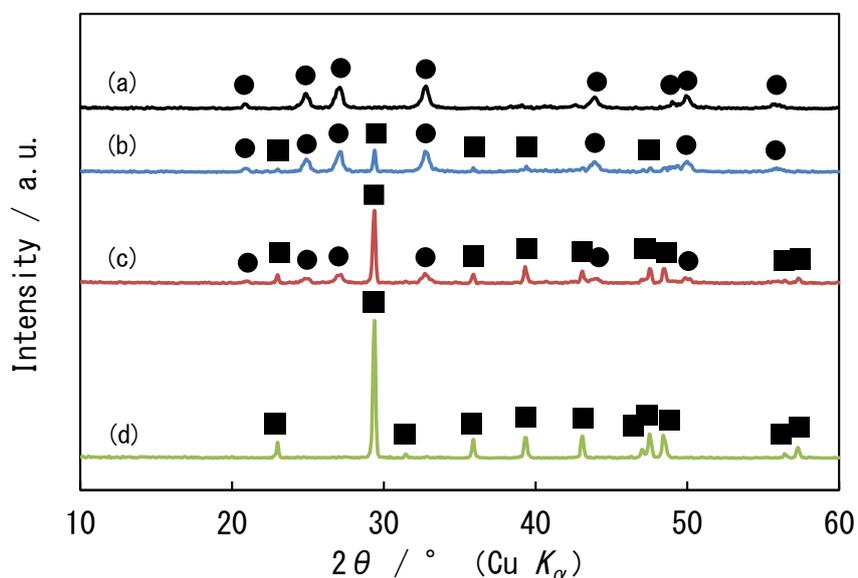


図 4-5 各初期 pH において得られた試料の X 線回折図形

■：カルサイト，●：バテライト，
攪拌時間：5 min，
初期 pH / -，(a)：2.5，(b)：5.0，(c)：10.8，(d)：11.3.

つぎに、得られた試料の形状を観察するため、SEM 観察を行った。図 4-6 に各初期 pH において得られた試料の SEM 観察結果を示す。初期 pH2.5 では、1-10 μm の球状のバテライトが観察された。そして、初期 pH5.0 および 10.8 では、菱面体状のカルサイトと球状バテライトの混合物が観察された。なお、X線回折の結果から算出したバテライト生成量と類似した結果が SEM 観察からも確認することができた。そして、初期 pH11.3 では 5-15 μm の菱面体状カルサイトが観察された。

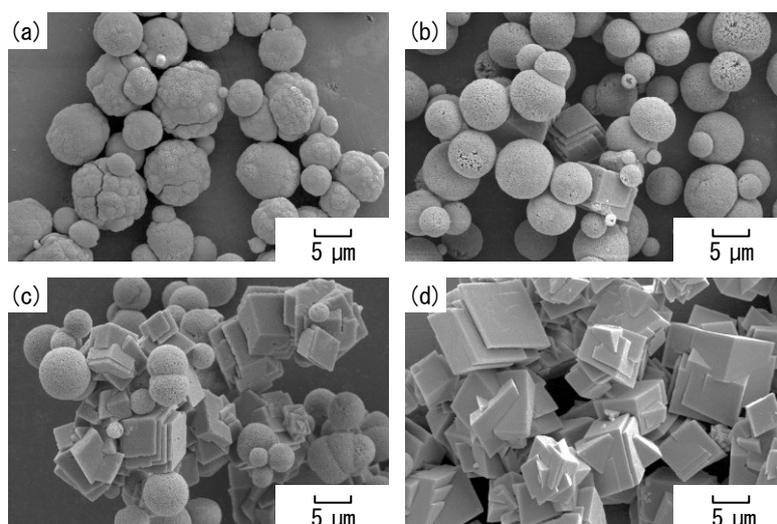


図 4-6 各初期 pH において得られた試料の SEM 観察結果
攪拌時間:5 min,
初期pH / -, (a):2.5, (b):5.0, (c):10.8, (d):11.3.

つぎに、各初期 pH で炭酸カルシウムの合成を行った際の pH 変化を比較した。図 4-7 に各初期 pH における炭酸カルシウム合成時の pH 変化を示す。初期 pH2.5 および 5.0 では、pH 調整なしで合成を行った際の pH 変化(図 4-4)に類似していた。このため、初期 pH が酸性条件下での合成では、ACC の結晶化の際に HCO_3^- イオンを經由して炭酸カルシウムが生成すると考えられる。一方、初期 pH10.8 および 11.3 の塩基性条件下では、反応開始から若干の pH の降下を確認された。これは、ACC の結晶化に参与する炭酸基の大半を CO_3^{2-} イオンが占めており、 H^+ イオンの放出がほとんどないためと考えられる。

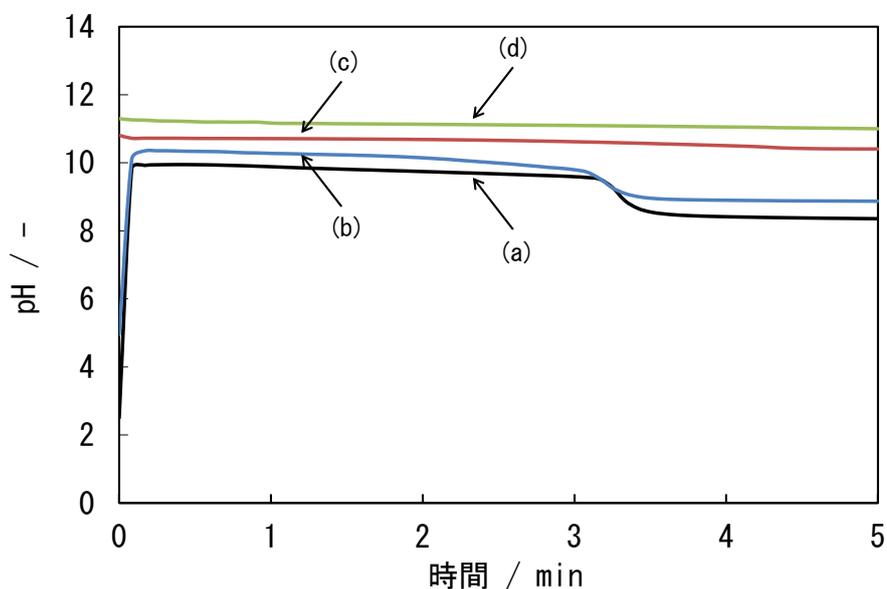


図 4-7 各初期 pH における炭酸カルシウム合成時の pH 変化

攪拌時間: 5 min.

初期 pH / -, (a) : 2.5, (b) : 5.0, (c) : 10.8, (d) : 11.3.

以上の結果から、初期 pH を変化させることで反応に参与する炭酸基が変化し、バテライト生成量が変化していることが示唆されたため、ACC 結晶化時における pH(結晶化 pH)とバテライト生成量の関係に着目した。なお、本章では結晶化 pH はすべての反応において、ACC の結晶化前と推定される反応開始 2 分間後の pH と定義した。図 4-8 に初期 pH と結晶化 pH の関係について示す。初期 pH2.0-5.0 の範囲において結晶化 pH は上昇し、その後一定の値を示し、初期 pH10.0 を超えると再び上昇した。本章の初期 pH の範囲では、結晶化 pH は 9.1-11.1 であった。

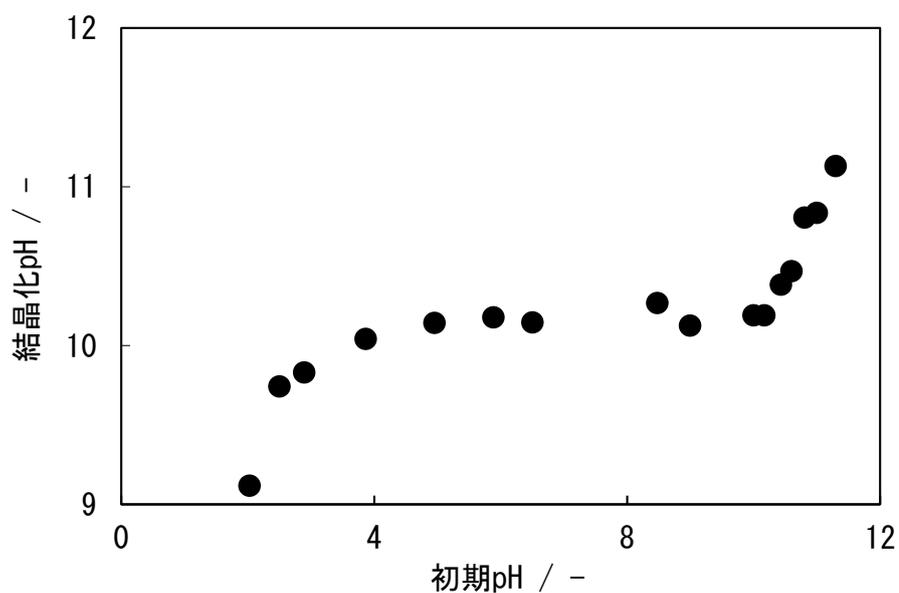


図 4-8 初期 pH と結晶化 pH の関係

初期pH:2.0-11.3, 攪拌時間:5 min.

つぎに、図 4-9 に結晶化 pH とバテライト生成量の関係を示す。結晶化 pH が 9.7 以下になるとバテライト単一相が得られた。一方、結晶化 pH の増大に伴いカルサイト生成量が増大し、結晶化 pH11.1 以上ではカルサイト単一相が得られた。

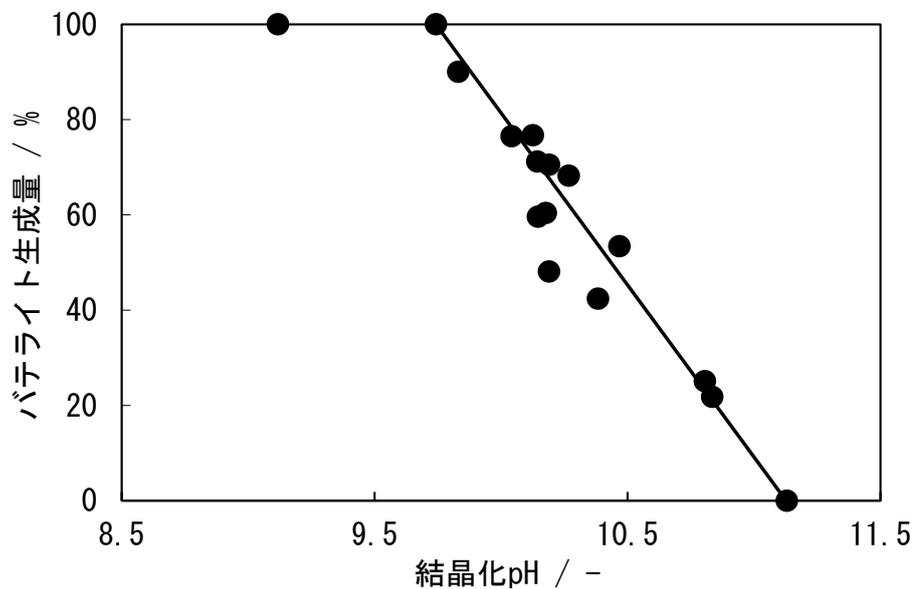


図 4-9 結晶化 pH とバテライト生成量の関係

結晶化pH:9.1-11.1, 攪拌時間:5 min.

さらに、結晶化 pH における HCO_3^- イオン量を算出した。図 4-10 に HCO_3^- イオン量とバテライト生成量の関係を示す。本章における HCO_3^- イオン量の範囲は 14-94% であった。そして、 HCO_3^- イオンが 80% 以上存在する場合、バテライト単一相が生成した。一方、 CO_3^{2-} イオンの増大に伴いカルサイト生成量が増大し、 HCO_3^- イオン量 14% ではカルサイト単一相が得られた。なお、このときの CO_3^{2-} イオン量は 86% であった。以上の結果から、 HCO_3^- イオンを経由することでバテライト、 CO_3^{2-} イオンを経由することでカルサイトが生成すると考えられる。なお、この理由については、カルサイトおよびバテライトの密度が関係していると考えられる。各密度の値はカルサイトが $2.71\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、バテライトが $2.54\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であり、バテライトの方がその値が低い¹⁵⁾。 HCO_3^- イオンを経由してバテライトが生成する場合、式(4.9)により H^+ イオンが放出される。この H^+ イオンの放出によって結晶中に空隙が生成し、 CO_3^{2-} イオンを経由して生成した場合と比較して、得られる結晶の密度は減少すると考えられる。このため、 HCO_3^- イオンを経由することでバテライトが生成すると考えられる。

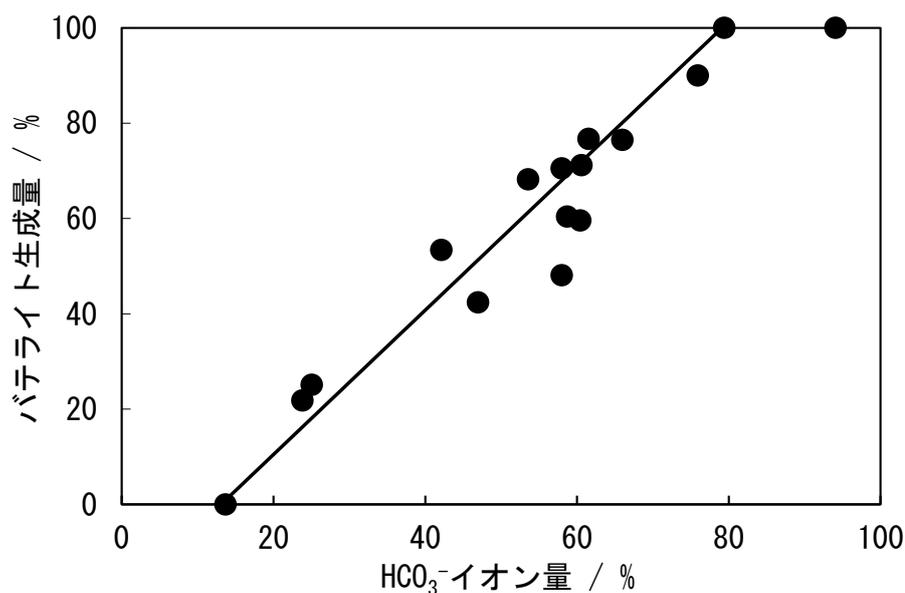


図 4-10 HCO_3^- イオン量とバテライト生成量の関係

HCO_3^- イオン量: 14-94%, 攪拌時間: 5 min.

4.4 むすび

本章では、炭酸カルシウムの多形である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。CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O 反応系において、室温下で反応前の塩化カルシウム水溶液の初期 pH を調整し、炭酸カルシウムの合成を行った。

初期 pH 調整なしの条件では、塩化カルシウム水溶液の初期 pH は 6.5 であり、生成物はカルサイトおよびバテライト混合相であった。なお、生成物中のバテライト生成量は 60%であった。

初期 pH の調整を行った条件では、初期 pH2.5 ではバテライト単一相が得られ、初期 pH の増大に伴いカルサイト生成量が増大した。初期 pH11.3 では、カルサイト単一相が得られた。ACC の結晶化に着目し、結晶化前の pH より HCO₃⁻イオン量の算出を行ったところ、HCO₃⁻イオン量が 80%以上のとき、バテライト単一相が得られた。

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。

文献

- 1) H. Yamada, N. Hara, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, (Gypsum & Lime), No. 203, 221-228 (1986).
- 2) 萩野健, 綱島範子, 鈴木俊雄, 坂口雅一, 澤田清, 日化, **1988**, 899-905 (1988).
- 3) Y. S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, *J. Cryst. Growth*, **289**, 269-274 (2006).
- 4) G. Hadiko, Y. S. Han, M. Fuji, M. Takahashi, *Mater. Lett.*, **59**, 2519-2522 (2005).
- 5) Y. Kojima, A. Sadotomo, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 1145-1153 (1992).
- 6) R. Ševčík, M. Pérez-Estébanez, A. Viani, P. Šásek, P. Mácová, *Powder Technol.*, **284**, 265-271 (2015).
- 7) L. Xiang, Y. Xiang, Z. G. Wang, Y. Jin, *Powder Technol.*, **126**, 129-133 (2002).
- 8) Y. Mori, T. Enomae, A. Isogai, *Mater. Sci. Eng., C*, **29**, 1409-1414 (2009).
- 9) Y. Chen, X. Ji, X. Wang, *Mater. Lett.*, **64**, 2184-2187 (2010).
- 10) J. Saikia, B. Saha, G. Das, *RSC Adv.*, **2**, 10015-10019 (2012).
- 11) A. T. Nagaraja, S. Pradhan, M. J. McShane, *J. Colloid Interf. Sci.*, **418**, 366-372 (2014).
- 12) 猿橋勝子, 日化, **76**, 1294-1308 (1955).
- 13) M. S. Rao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1414-1417 (1973).
- 14) Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1145-1152 (1993).
- 15) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995) p. 217.

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

5.1 まえがき

第4章に示したように、室温下において塩化カルシウム水溶液の初期 pH を変化させることで、非晶質炭酸カルシウム(ACC)の結晶化時に各炭酸基の存在量が増加し、カルサイトおよびバテライト単一相が生成することが確認された。また、各多形の生成に影響を及ぼす因子としては、反応温度が挙げられる。反応温度を変化させて炭酸カルシウムの合成を行った報告は多く、中でも室温よりも高い温度で合成を行うことで、アラゴナイトが生成することが報告されている¹⁾⁻⁶⁾。アラゴナイトの生成においては反応温度が支配的とされており、第2章で述べたように荻野らは、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ 反応系において反応時の温度を制御することで、 40°C でアラゴナイトが生成し、さらに反応温度を上げることで 60°C においてアラゴナイト生成量が90%となることを報告している¹⁾。また、得られるアラゴナイトの形状は針状および柱状であることが多い。このため、アラゴナイトをフィラーとして添加することで、粒子同士に絡み合いが生じ、材料強度の発現が期待できる。そこで本章では、炭酸カルシウム合成時の反応温度と初期 pH に着目した。第4章では、SEM 写真より各初期 pH で得られるカルサイトおよびバテライトの形状が変化の様子が確認できた。このため、アラゴナイトが合成される条件下において、初期 pH を変化させることでアラゴナイトの形状が変化することが予想される。さらに、所望の多形を効率的に合成するために、各種多形に及ぼす因子である反応温度と初期 pH を変化させることで、各種多形の生成する領域を明確にすることは重要である。

炭酸カルシウムの合成は、反応溶液である塩化カルシウム水溶液を加熱することで反応温度を変化させ、さらに塩酸あるいはアンモニア水を添加することで初期 pH の調整を行い、これに同じく加熱した炭酸ナトリウム水溶液を添加することで行った。本章では、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系において反応温度と初期 pH を変化させることによる炭酸カルシウムの合成を目的とし、生成物に及ぼす反応温度と初期 pH の影響について検討を行った。

5.2 実験方法

反応溶液として、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩化カルシウムおよび炭酸ナトリウム水溶液を調製した。各反応溶液はウォーターバスを用いて加熱することで、反応温度を 40, 50, 60 および 70°C とした。加熱した塩化カルシウム水溶液に対して、塩酸あるいはアンモニア水を添加することで pH を 2.4-11.0 に調整した。本章では、このときの pH を初期 pH とした。初期 pH を調整した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一気に添加することで炭酸カルシウムの合成を行った。反応時間は 5 分間とし、マグネチックスターラーを用いて攪拌を行った。反応中の pH 変化はマルチ水質計を用いて測定を行った。反応終了後、アセトンを用いて洗浄、ろ過を行うことでこれを試料とした。

得られた試料のキャラクタリゼーションは、X線回折、走査電子顕微鏡(SEM)および BET 式比表面積測定を用いて行った。なお、得られた試料中のカルサイトおよびバテライト混合相中のバテライト生成量は式(3.2)、カルサイトおよびアラゴナイト混合相中のアラゴナイト生成量は式(3.4)を用いて算出した^{7),8)}。

5.3 結果と考察

5.3.1 反応温度の影響

はじめに、初期 pH の調整を行わずに反応温度を変化させて炭酸カルシウムの合成を行った。図 5-1 に各反応温度において得られた試料の X 線回折図形を示す。X 線回折の結果から、反応温度 40°C ではカルサイトおよびバテライト混合相の生成が確認された。このときのバテライト生成量は 93% であり、第 4 章における 25°C での合成と比較してバテライト生成量は増大していた。50°C ではアラゴナイトが生成し、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライト混合相の生成が確認された。さらに、50°C で得られた試料は 40°C と比較してバテライトに起因する回折ピークの強度が減少した。このため、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系において、バテライトは 40°C での合成が最も安定的に合成できると考えられる。そして、60°C 以上ではアラゴナイト単一相の生成が確認された。また、60 および 70°C におけるアラゴナイトの(111)面に起因するピーク強度を比較するとその強度比は 1.2 であり、70°C において得られたアラゴナイトの方がピーク強度は高い結果となった。以上の結果から、本章では 60°C 以上で安定的にアラゴナイトが合成できることが確認された。

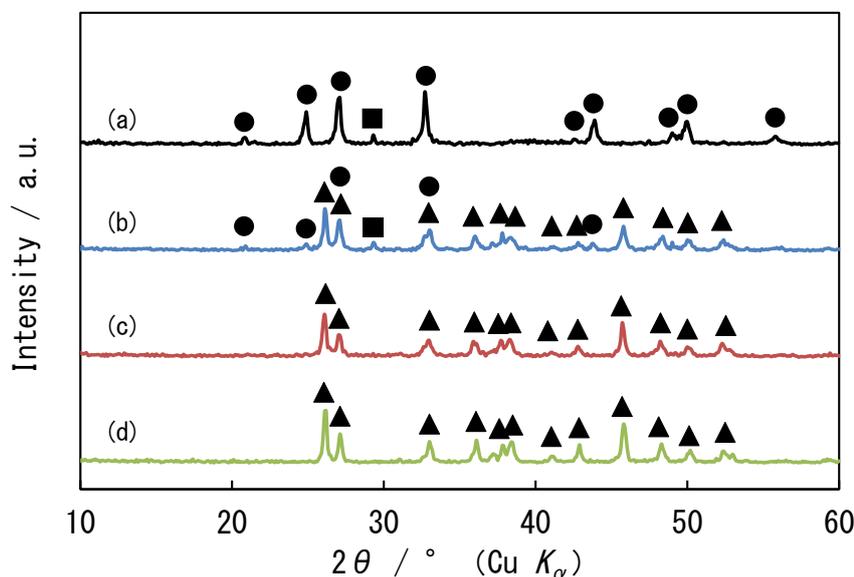


図 5-1 各反応温度において得られた試料の X 線回折図形

■:カルサイト, ▲:アラゴナイト, ●:バテライト,
初期pH調整なし,
反応温度 / °C, (a) : 40, (b) : 50, (c) : 60, (d) : 70.

つぎに、得られた試料の SEM 観察を行った。図 5-2 に各反応温度において得られた試料の SEM 観察結果を示す。反応温度 40°Cにおいて得られた試料は、その大半は鱗片状結晶が凝集した 5-8 μm のフラワー状結晶を形成しており、この結晶はバテライトと考えられる。なお、2-3 μm のカルサイトと思われる菱面体状結晶が少量観察された。さらに、この菱面体状結晶を核として長径 2-3 μm の針状結晶を形成している様子が観察された。50°Cでは、40°Cで得られたフラワー状の結晶は観察されず、アラゴナイトと思われる針状結晶が増大し、その長径は 3-5 μm であった。この針状結晶は放射状に広がっていた。これは、40°Cで観察されたカルサイト結晶から形成していた針状結晶と類似した結晶と推察される。つまり、X線回折の結果では確認されないが、微量のアラゴナイトが 40°Cにおいても生成していると考えられる。これは、40°Cにおいてアラゴナイトが生成するという荻野らの結果とも一致している¹⁾。さらに、60°Cでは、長径 3-5 μm の針状のアラゴナイト結晶の凝集体が観察された。なお、カルサイトの菱面体状結晶は観察されなかった。70°Cでは、長径 5-7 μm の分散性が良好な針状のアラゴナイト結晶が観察された。X線回折および SEM 観察の結果から、反応温度の増大に伴い、アラゴナイトが結晶成長し、その結晶性が増大する結果が観察された。

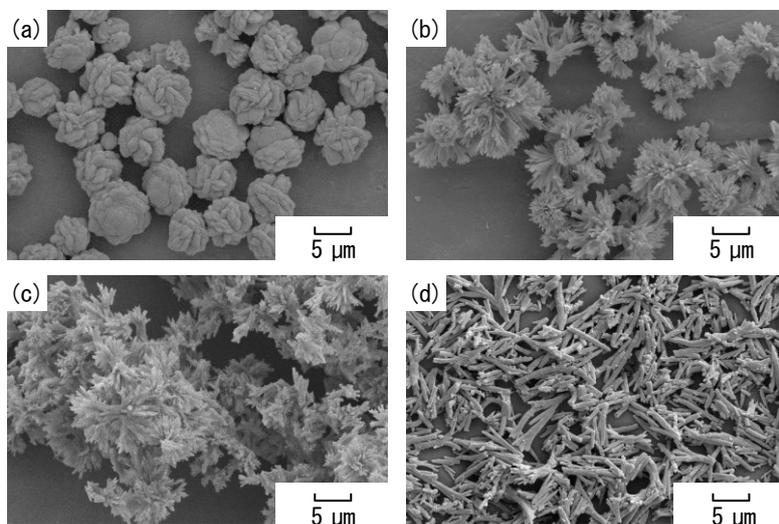


図 5-2 各反応温度において得られた試料の SEM 観察結果
初期pH調整なし、
反応温度 / °C, (a) : 40, (b) : 50, (c) : 60, (d) : 70.

つぎに、各反応温度で炭酸カルシウムの合成を行った際の pH 変化を比較した。図 5-3 に各反応温度における炭酸カルシウム合成時の pH 変化を示す。第 4 章における反応と同様に、すべての反応において炭酸ナトリウム水溶液添加直後に pH の値は急激に上昇し、緩やかに増減した後急激に降下した。反応温度が高いほど、pH 降下に至るまでの時間が短かった。この pH 変化における急激な降下は、ACC の結晶化に起因する降下である。つまり、この降下に至るまでの期間は、ACC が安定的に存在できる期間と考えられる。pH 変化から、反応温度の増大に伴い、ACC の結晶化が促進される傾向があると推察される。

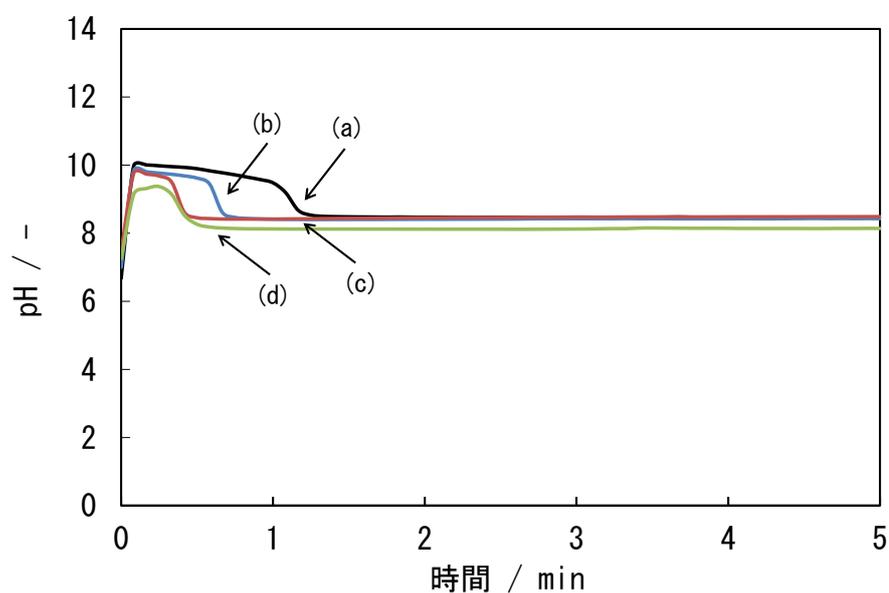


図 5-3 各反応温度における炭酸カルシウム合成時の pH 変化

初期pH調整なし，
 反応温度 / °C, (a) : 40, (b) : 50, (c) : 60, (d) : 70.

5.3.2 反応温度と初期 pH の影響

X線回折の結果より、アラゴナイトの生成が確認された反応温度 50°C以上において、初期 pH を塩酸あるいはアンモニア水を用いて調整し、炭酸カルシウムの合成を行った。図 5-4 に 50 および 60°C において初期 pH を変化させて得られた試料の X 線回折図形を示す。酸性条件下では 50 および 60°C で初期 pH はともに 2.4, 塩基性条件下では 10.1, 10.2 で合成を行った。まず、反応温度 50°C において、初期 pH 2.4 ではアラゴナイトおよびバテライト, 初期 pH 10.1 ではカルサイトおよびアラゴナイト混合相の生成が確認された。つぎに、60°C において、初期 pH 2.4 ではアラゴナイトおよびバテライト, 初期 pH 10.2 ではアラゴナイト単一相の生成が確認された。初期 pH を酸性条件下で合成を行うことでバテライトが生成し、アラゴナイトおよびバテライト混合相の生成が確認された。これは第 4 章と同様に、各炭酸基の存在量が影響していると推察される。反応温度および初期 pH を変化させることで、炭酸カルシウムの各種多形の混合相が得られた。

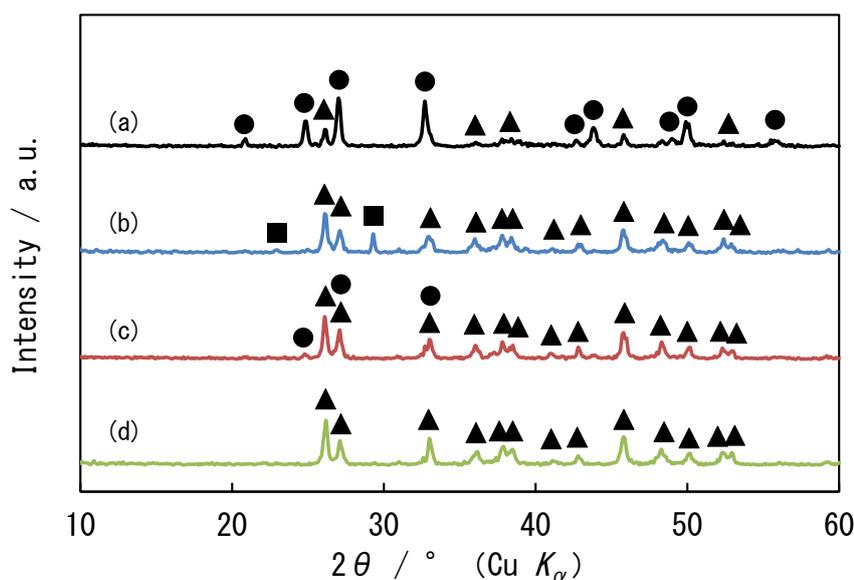


図 5-4 各反応温度および各初期 pH において得られた試料の X 線回折図形

■:カルサイト, ▲:アラゴナイト, ●:バテライト,
反応温度 / °C, (a):50, (b):50, (c):60, (d):60,
初期pH / -, (a):2.4, (b):10.1, (c):2.4, (d):10.2.

つぎに、図 5-5 に 50 および 60°Cにおいて初期 pH を変化させて得られた試料の SEM 観察結果を示す。反応温度 50°Cにおいて、初期 pH2.4 では 2-5 μm の鱗片状バテライトおよび 3-7 μm の針状アラゴナイトの凝集体が観察された。一方、初期 pH10.1 では 2-3 μm の菱面体状カルサイトおよび 2-3 μm の針状アラゴナイトの凝集体が観察された。また、図 5-2 と同様にカルサイトを核として、アラゴナイトを形成していることが観察された。また、初期 pH2.4 と比較し、初期 pH10.1 で得られたアラゴナイトは微細化していた。さらに、反応温度 60°Cにおいて、初期 pH2.4 では 5 μm の鱗片状バテライトと 5-7 μm の針状アラゴナイトが観察された。50°Cと比較して、バテライト量は減少し、アラゴナイト量は増加した。これは X線回折のピーク強度とよく一致していた。さらに、初期 pH10.2 では 2-5 μm のアラゴナイト針状結晶が観察され、50°Cの場合と同様に塩基性条件下で合成を行うことでアラゴナイトが微細化した。

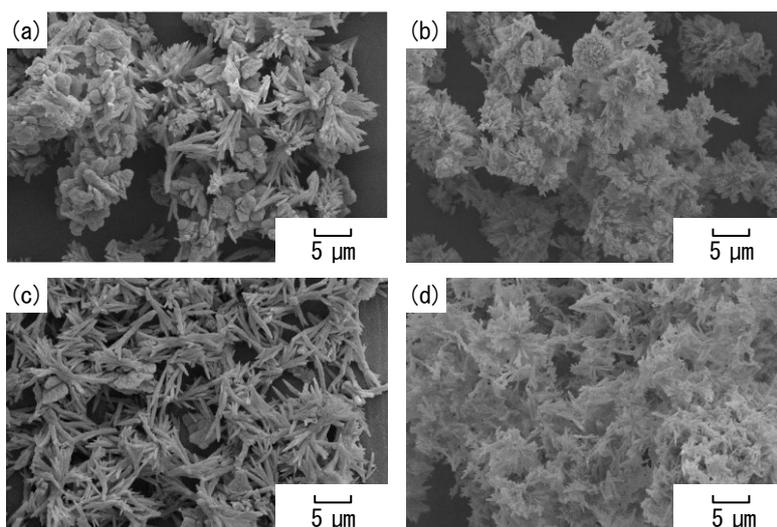


図 5-5 各反応温度および各初期 pH において得られた試料の SEM 観察結果

反応温度 / °C, (a) : 50, (b) : 50, (c) : 60, (d) : 60,
初期 pH / -, (a) : 2.4, (b) : 10.1, (c) : 2.4, (d) : 10.2.

つぎに、反応温度 70°Cにおいて、初期 pH を 2.4-11.0 に変化させて合成を行った。図 5-6 に反応温度 70°Cにおいて初期 pH を変化させて得られた試料の X 線回折図形を示す。70°Cでは、初期 pH2.4-10.4 の範囲でアラゴナイト単一相の生成が確認された。一方、初期 pH10.8 および 11.0 ではアラゴナイトの他にカルサイトの生成が確認された。これら試料中のアラゴナイト生成量は 90 および 89%であり、若干であるが pH の増大に伴いカルサイト生成量が増大する結果が得られた。

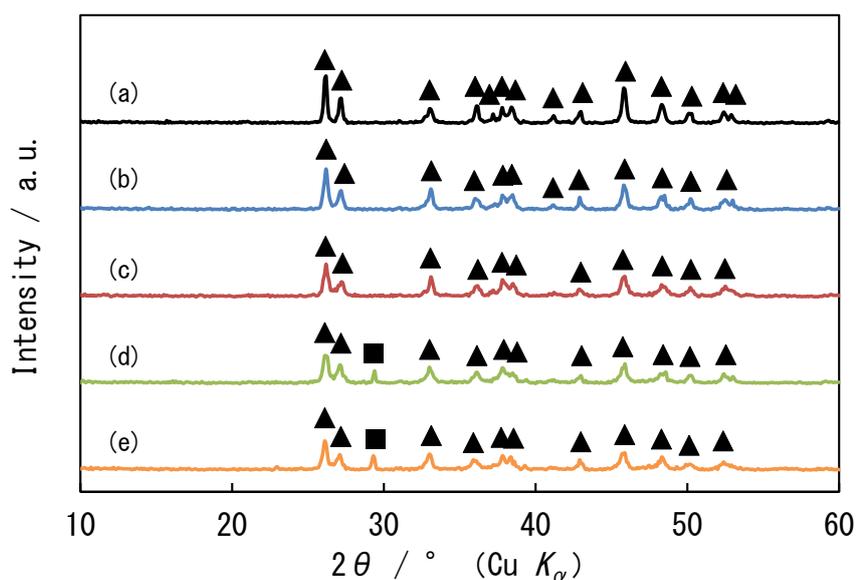


図 5-6 70°Cにおいて各初期 pH で得られた試料の X 線回折図形

■:カルサイト, ▲:アラゴナイト,
 反応温度:70°C,
 初期pH / -, (a):2.4, (b):10.0, (c):10.4, (d):10.8, (e):11.0.

つぎに、図 5-7 に反応温度 70°Cにおいて、初期 pH を 2.4-11.0 に変化させて合成を行った試料の SEM 観察結果を示す。すべての初期 pH において、針状および柱状アラゴナイトの生成が観察された。また、X線回折の結果と同様に、初期 pH10.8 および 11.0 においては少量の菱面体状カルサイトの存在が観察された。このカルサイトの粒径は 0.5-1.5 μm 程度であった。初期 pH の増大に伴うカルサイトの生成は、各初期 pH におけるカルサイトの溶解度差によるものと推察される。カルサイトは、その溶解度が $1.4 \text{ mg} \cdot 100 \text{ cm}^{-3}$ であることから難溶性炭酸塩として知られている⁹⁾。しかしながら、塩酸や硝酸といった酸には容易に溶解する。初期 pH2.4 のような比較的低 pH である酸性条件下では、反応溶液中で溶解しやすくなる。一方、塩基性条件下ではカルサイトの溶解度は減少するため、カルサイトは反応溶液中で安定化する。このため、70°Cという通常この反応系ではカルサイトが生成しない反応温度でも、初期 pH を調整することでカルサイトが安定化し生成したと考えられる。また、初期 pH の増大に伴い得られる結晶は微細化した。最も大形化したのは初期 pH2.4 であり、このときのアラゴナイトの長径および短径は 2-7 μm および 0.5-1.0 μm であった。最も微細化したのは、初期 pH11.0 のときであり、長径は 1-2 μm 、短径は 0.1-0.2 μm であった。

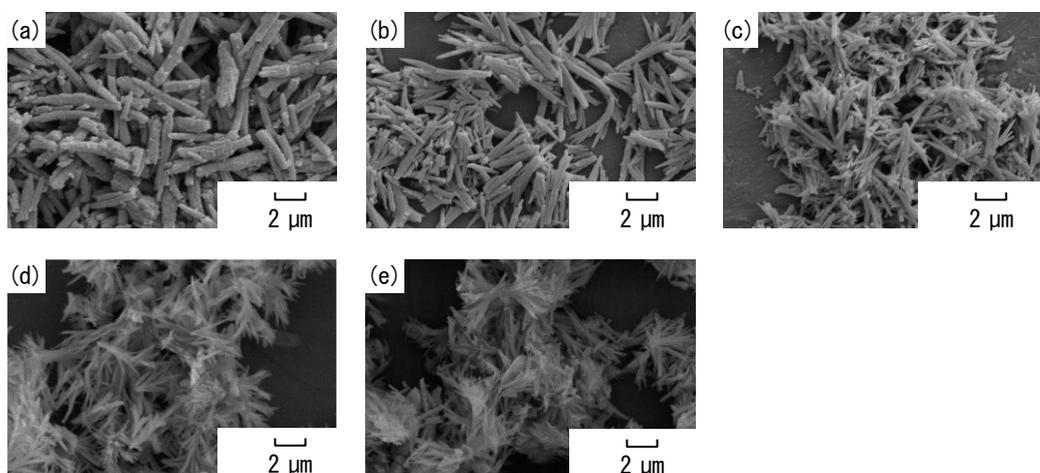


図 5-7 70°Cにおいて各初期 pH で得られた試料の SEM 観察結果

反応温度: 70°C,
初期 pH / -, (a) : 2.4, (b) : 10.0, (c) : 10.4, (d) : 10.8, (e) : 11.0.

この初期 pH の増大による微細化は、炭酸カルシウムの生成速度の違いによるものである。一般に、難溶性炭酸塩である炭酸カルシウムの生成速度は以下の Weimarn の法則^{10), 11)}を用いて表すことができる。

$$V = k \frac{C_0 - C_s}{C_s} \quad (5.1)$$

ここで V は生成速度、 C_0 は過飽和溶液の濃度、 C_s は溶解度および k は定数である。本章では、反応溶液の濃度は $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ であり、その値は一定であることから C_0 および定数である k は一定である。つまり、 C_s を変化させることで V の値を制御することが可能となる。上述したように、炭酸カルシウムの溶解度は pH の増大に伴って低下する。このため、高い pH 条件では V の値は増大する。生成速度が速くなるほど結晶成長ではなく、結晶核の生成が促進されることで析出するアラゴナイトが微細化したと考えられる。また、各反応温度および各初期 pH で合成を行った試料の SEM 写真を比較すると、反応温度の増大に伴い、結晶の凝集が解けていることが観察され、分散性が向上している様子が観察された。

最後に、70°Cにおけるアラゴナイトの微細化を評価するため、比表面積の測定を行った。図 5-8 に 70°Cにおいて得られた試料の初期 pH と比表面積の関係を示す。初期 pH2.4 で得られた試料の比表面積は $4.1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。また、初期 pH7.2 では比表面積は $4.6\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となり若干の増大となった。さらに、初期 pH が 10.0 を超えると比表面積は急激に上昇し、初期 pH10.8 で最大値 $14.9\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となった。そして、初期 pH11.0 では $14.8\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と若干の減少が確認された。これはX線回折の結果からわかるように、カルサイト生成量が増大したためである。

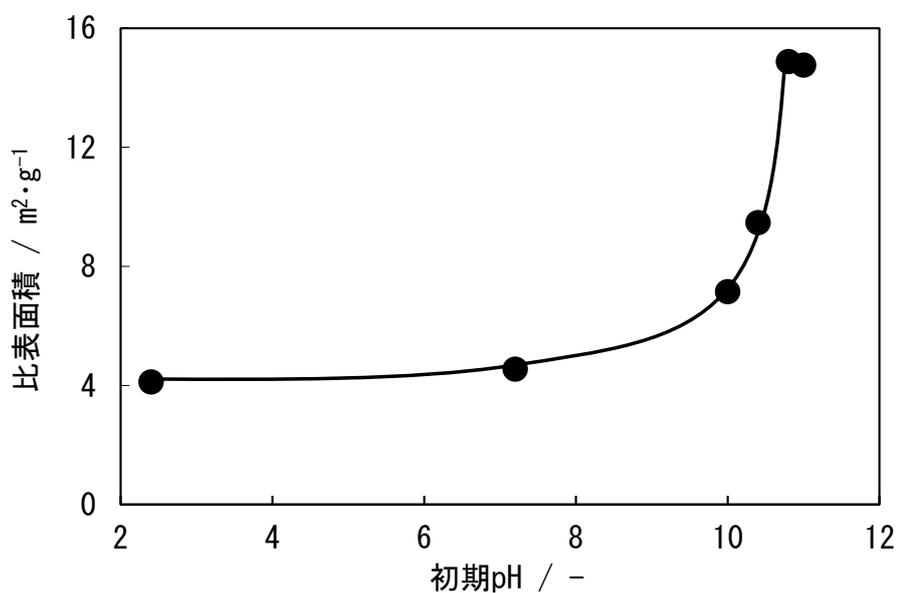


図 5-8 初期 pH と比表面積の関係

反応温度: 70°C, 初期pH: 2.4-11.0.

5.4 むすび

本章では、炭酸カルシウムの多形である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。CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O 反応系において、反応温度 40-70°C で反応前の塩化カルシウム水溶液の初期 pH を調整し、炭酸カルシウムの合成を行った。

初期 pH の調整を行わず反応温度を変化させて合成を行ったところ、X線回折の結果から 40°C ではバテライトを主体とするカルサイトおよびバテライト混合相が得られた。50°C からはアラゴナイトが生成し、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライト混合相が得られた。さらに、60°C 以上ではアラゴナイト単一相が得られた。

反応温度と初期 pH を変化させて合成を行ったところ、50 および 60°C の条件において初期 pH を 2.4 にすると、アラゴナイトおよびバテライト混合相が得られた。50°C において初期 pH を 10.1 にすると、カルサイトおよびアラゴナイト混合相が得られた。70°C において初期 pH を変化させたところ、初期 pH の増大に伴いアラゴナイトの微細化が確認された。また、反応温度の増大によって、生成するアラゴナイト結晶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。

文献

- 1) 荻野健, 綱島範子, 鈴木俊雄, 坂口雅一, 澤田清, 日化, **1988**, 899-905 (1988).
- 2) Y. Kojima, A. Sadotomo, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 1145-1153 (1992).
- 3) Y. Ota, S. Inui, T. Iwashita, T. Kasuga, Y. Abe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 196-200 (1996).
- 4) J. Chen, L. Xiang, *Powder Technol.*, **189**, 64-69 (2009).
- 5) R. Ševčík, M. Pérez-Estébanez, A. Viani, P. Šašek, P. Mácová, *Powder Technol.*, **284**, 265-271 (2015).
- 6) Y. Ding, Y. Liu, Y. Ren, H. Yan, M. Wang, D. Wang, X. Y. Lu, B. Wang, T. Fan, H. Guo, *Powder Technol.*, **333**, 410-420 (2018).
- 7) M. S. Rao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1414-1417 (1973).
- 8) N. Wada, M. Okazaki, S. Tachikawa, *J. Cryst. Growth*, **132**, 115-121 (1993).
- 9) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995) p. 118.
- 10) P. P. von Weimarn, *Chem. Rev.*, **2**, 217-242 (1925).
- 11) Y. Arai, T. Yasue, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan, (Gypsum & Lime)*, No. 228, 291-302 (1990).

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

6.1 まえがき

本章では、炭酸カルシウムの各多形に及ぼす因子として反応溶液の体積に着目した。第4章および第5章で述べたような、一般的なビーカーレベルの液相合成では、一定量の反応溶液同士を反応させることで炭酸カルシウムの合成を行うことができる。しかしながら、結晶が析出した際、その周囲に水分子が存在する場合は、結晶の溶解あるいは存在しているイオンの影響によって結晶成長が起こる可能性がある。限界まで反応溶液の体積を減少させることが可能となれば、結晶が析出した状態の微細な粒子のまま炭酸カルシウムを得ることができる。これを実現するには、反応溶液の体積を減少(微粒化)させる技術が必要となる。液体を微粒化する技術は霧化と呼ばれ、圧力、遠心力、気流、振動、電気、熱などの外部エネルギーを液体に加えることで不安定となった界面から液滴が発生する¹⁾。この技術は、工業的に清酒用精製装置、エタノール精製用分離装置および糖濃縮装置などに利用されている²⁾。身近な利用としては、ネブライザー療法や商業施設の冷房、加湿器などに用いられている。さらに、霧化液滴を用いた粉体粒子の作製方法としては、噴霧乾燥法が挙げられる。噴霧乾燥法とは、目的物質が溶解した水溶液あるいは目的物質を含むスラリーを霧化液滴とし、これを熱風を用いて乾燥させることで微細な球状粒子の作製を行うプロセスである³⁾。これまで、噴霧乾燥法によるカルサイトおよびアラゴナイトの球状粒子などの作製が報告されている³⁾⁻⁶⁾。しかしながら、この手法はあくまでも物理的に二次粒子を形成させることから、その作製には制限がある。そこで、微細な霧化液滴を反応に用いることで微細炭酸カルシウム粒子の合成が可能と考えた。微細炭酸カルシウム粒子は、フィラーとして添加した際に材料強度、透過性および加工性といった機能の向上が期待できる^{7),8)}。さらに、製紙に添加した際にはその嵩高さをコントロールすることも可能となる⁹⁾。これまで、霧化液滴を用いた微細粒子の合成に関する報告というのは少ない¹⁰⁾⁻¹²⁾。本研究では、この霧化液滴を用いた合成方法を霧化合成と呼んだ。霧化合成の特徴は、液体の気化とは異なり、成分が分離せずに液滴中にイオンが存在する状態で得ることができ、これらを反応溶液として反応させることで微細粒子の合成が行えることである。霧化合成では、液相反応をベースとしながら、その反応場および反応に関与するイオンの個数を著しく減少させることが可能となる。一例として、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系において、ビーカーレベルで炭酸カルシウムの合成を行う場合、反応溶液濃度 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、体積 100 cm^3 同士の反応溶液

を混合したと仮定すると、反応に関与する Ca^{2+} イオンの量は 6.02×10^{21} 個となる。これに対し、霧化合成では得られる液滴のサイズが粒径 100 nm 程度の微細な液滴となり、この微細液滴同士の反応となる。液滴を球と仮定すると、その体積は $5.24 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$ 、 Ca^{2+} イオンの量は 3.15×10^4 個となる。このように、反応場および反応に関与するイオンの個数を著しく減少させることが可能となり、一般的な液相合成と比較して、おのずと微細粒子の合成が可能になると考えた。

炭酸カルシウムの合成は、塩化カルシウム水溶液および炭酸ナトリウム水溶液を微細な霧化液滴とし、これらを反応させることで行った。本章では、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系における霧化液滴を用いた炭酸カルシウムの合成を目的とし、生成物に及ぼす反応溶液濃度の影響および生成物の特性評価について検討を行った。

6.2 実験方法

本章で合成に用いた装置の概略図を図 6-1 に示す。塩化ビニルパイプを S 字型とし、外側にリボンヒーターを巻き付けてこのパイプの内側を反応経路とした。反応溶液としては、 $0.1\text{-}1.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩化カルシウム水溶液および同濃度の炭酸ナトリウム水溶液を調製した。各反応溶液は TSI 社製 1-JET エアロゾルアトマイザー(Model 9302)を用いて、窒素ガス圧力 50 kPa にてそれぞれ霧化することで、塩化カルシウムおよび炭酸ナトリウム霧化液滴とした。これら霧化液滴同士を衝突させることで合成を行った。衝突後は、反応経路を上昇し、ヒーターを用いて加熱することで、液滴中の水分を除去し、真空ポンプを用いて細孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルター上に回収した。なお、回収後はメタノールおよびアセトンを用いて洗浄、ろ過をしてこれを試料とした。この反応を霧化合成とした。

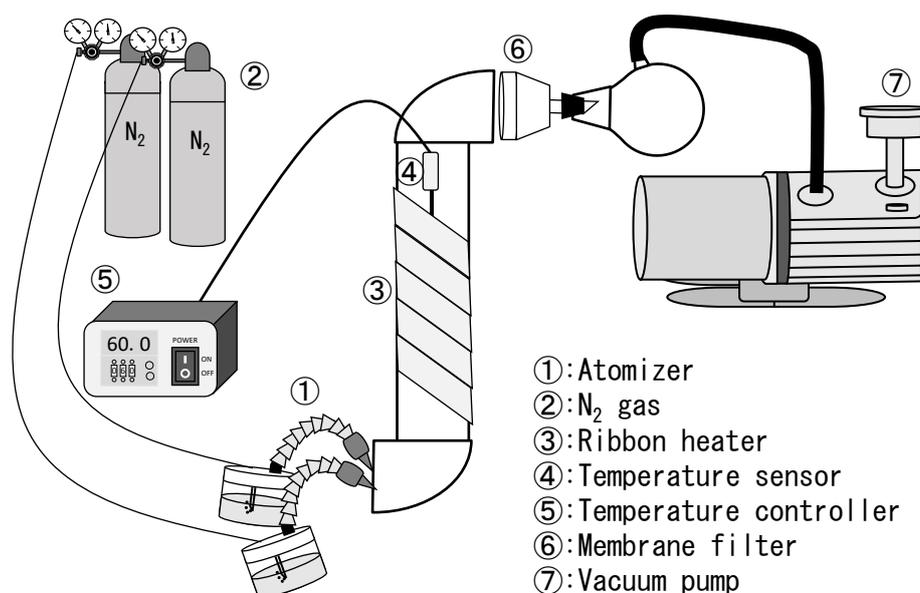


図 6-1 装置概略図

また、比較試料として、 $0.1\text{-}1.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩化カルシウム水溶液 100 cm^3 に対して、同濃度、同体積の炭酸ナトリウム水溶液を一気に添加することで合成を行った。反応時間は 0 および 10 分間とし、攪拌羽根を用いて攪拌を行った。反応終了後、メタノールおよびアセトンを用いて洗浄、ろ過をしてこれを試料とした。この反応を液相合成とした。

得られた試料のキャラクタリゼーションは、X線回折、走査電子顕微鏡(SEM)、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)、熱重量示差熱分析(TG-DTA)および BET 式比表面積測定を用いて行った。なお、得られた試料中のカルサイトおよびバテライト混合相中のバテライト生成量は式(3.2)を用いて算出した¹³⁾。

6.3 結果と考察

6.3.1 液相合成による炭酸カルシウムの合成

はじめに、比較試料として液相合成による炭酸カルシウムの合成を行った。まず、非晶質炭酸カルシウム(ACC)の合成を目的とし、攪拌時間0分間で合成を行った。図6-2に液相合成において攪拌時間0分間で得られた試料のX線回折図形を示す。X線回折の結果から、反応溶液濃度0.1および0.5 mol・dm⁻³において、ブロードの回折ピークが確認された。これらの試料の熱分析を行うと、350°C付近に発熱ピークが確認されたことから、ACC単一相が生成していると考えられる¹⁴⁾。一方、反応溶液濃度1.0および1.5 mol・dm⁻³においては、原料である炭酸ナトリウムの回折ピークが確認された。これは、炭酸ナトリウム水溶液添加直後速やかにACCが生成し、反応溶液中の水分子を結合水として取り込んだことにより、水溶液中の炭酸ナトリウムが析出したと考えられる。このため、液相合成では0.1および0.5 mol・dm⁻³という低濃度での合成条件でのみACC単一相の生成が可能であると考えられる。なお、本章において結合水とは、ACC中のCa²⁺イオン単位量あたりの水分子の量を指す。

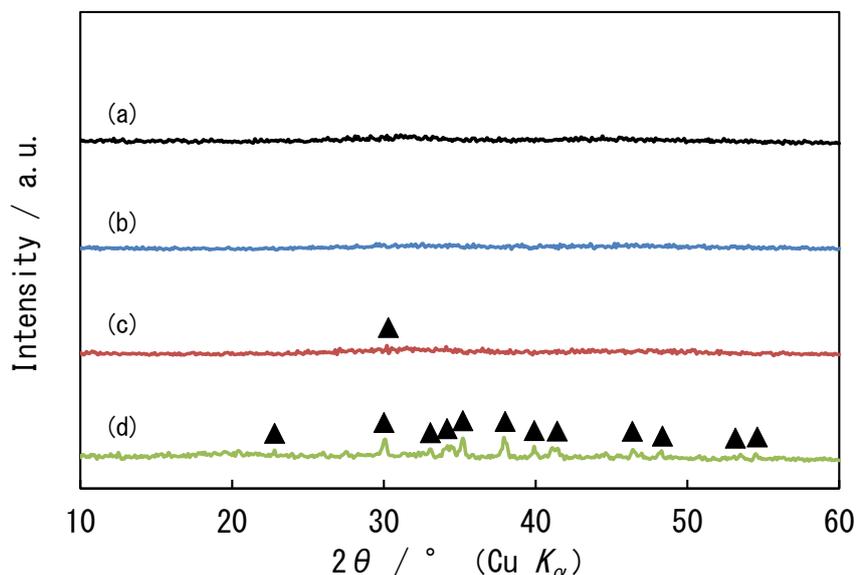


図6-2 液相合成(攪拌時間0 min)により得られた試料のX線回折図形

▲:炭酸ナトリウム,

攪拌時間:0 min,

反応溶液濃度 / mol・dm⁻³, (a):0.1, (b):0.5, (c):1.0, (d):1.5.

つぎに、攪拌時間を 10 分間に延長して合成を行った。図 6-3 に液相合成において攪拌時間 10 分間で得られた試料の X 線回折図形を示す。すべての反応溶液濃度において、カルサイトおよびバテライト混合相の生成が確認された。つまり、第 4 章と同様に反応初期に ACC が生成し、これがカルサイトおよびバテライトへと結晶化したと考えられる。また反応溶液濃度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上で、炭酸ナトリウムの回折ピークが確認されなかったことから、ACC の結晶化によって結合水が放出され、再度炭酸ナトリウムが溶解したと考えられる。なお、これら試料中のバテライト生成量は 90-94%であった。

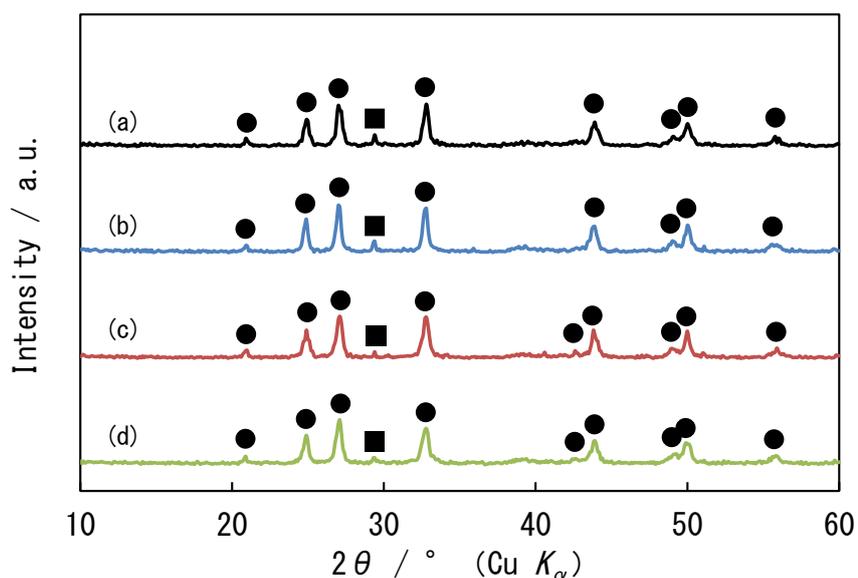


図 6-3 液相合成(攪拌時間 10 min)により得られた試料の X 線回折図形

■:カルサイト, ●:バテライト,
 攪拌時間:10 min,
 反応溶液濃度 / $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (a):0.1, (b):0.5, (c):1.0, (d):1.5.

つぎに、液相合成により得られた試料の形状および粒径を観察するため、SEM 観察を行った。図 6-4 に液相合成において攪拌時間 10 分間で得られた試料の SEM 観察結果を示す。X線回折の結果と同様に、球状のバテライトが観察された。このバテライトの粒径は反応溶液濃度の増大に伴い減少し、反応溶液濃度 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のとき最大で $10 \mu\text{m}$, $1.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のとき最小で 500 nm となった。これは反応溶液濃度の増大によって結晶核の発生が主反応となり、結晶成長が起こりにくくなったため結晶が微細化したと考えられる。なお、すべての濃度において ACC の特徴的な 50 nm 程度の微細球状粒子が観察されなかったことから、ACC は完全に結晶化していると考えられる¹⁴⁾。

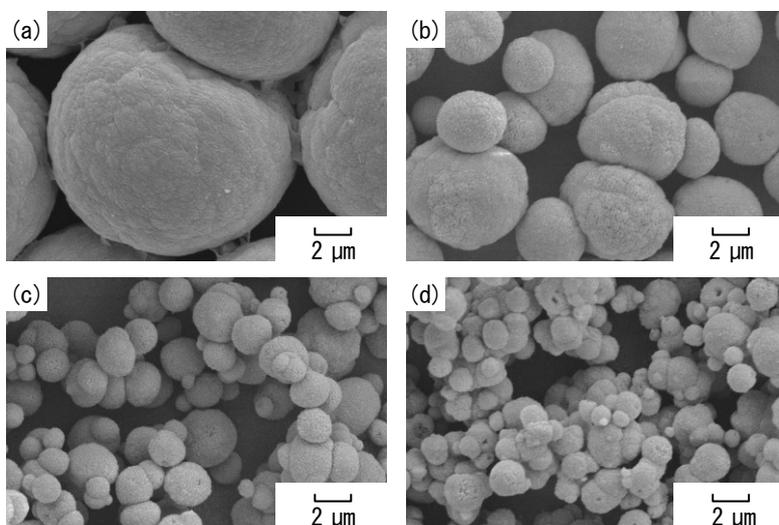


図 6-4 液相合成(攪拌時間 10 min)により得られた試料の SEM 観察結果
攪拌時間:10 min,
反応溶液濃度 / $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, (a):0.1, (b):0.5, (c):1.0, (d):1.5.

6.3.2 霧化合成による炭酸カルシウムの合成

霧化合成による炭酸カルシウムの合成を行った。まず、図 6-5 に本章で霧化合成に用いた 0.1, 0.5 および 1.0 mol・dm⁻³ 塩化カルシウム霧化液滴の粒径分布を示す。各液滴のモード径は 0.1 mol・dm⁻³ のとき 67.8 nm, 0.5 mol・dm⁻³ のとき 86.2 nm および 1.0 mol・dm⁻³ のとき 86.1 nm であった。0.5 および 1.0 mol・dm⁻³ では類似した分布を示し、モード径についても近い値となった。このため、0.5 mol・dm⁻³ 以上の濃度では、その分布に大きな変化はないと考えた。

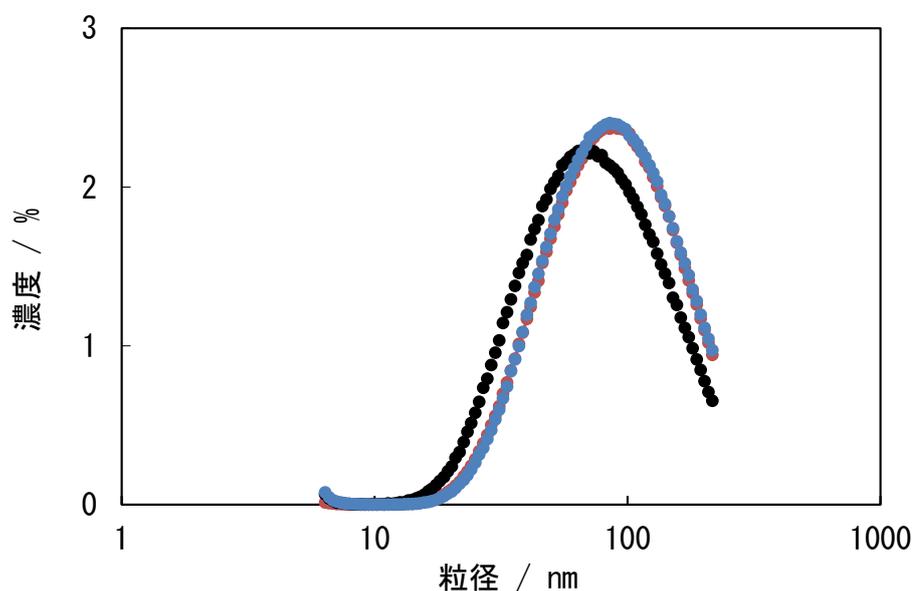


図 6-5 塩化カルシウム霧化液滴の粒径分布

塩化カルシウム濃度 / mol・dm⁻³, ●:0.1, ●:0.5, ●:1.0.

つぎに、図 6-6 に霧化合成において各反応溶液濃度で得られた試料の X 線回折図形を示す。すべての反応溶液濃度において、ブロードの回折ピークが確認された。これら試料の熱分析を行った結果、ACC の結晶化に伴う発熱ピークが確認された。このことから、霧化合成により得られた試料は ACC 単一相と考えられる¹⁴⁾。霧化合成により ACC が生成する理由としては、液相合成と比較し反応場の体積が著しく減少したためと考えられる。ACC は難溶性である結晶性炭酸カルシウム(カルサイト)と比較して溶解度が高く、その溶解度は 10 倍以上高い¹⁴⁾⁻¹⁶⁾。このため、通常の液相合成では反応初期に生成した ACC は反応溶液中で溶解してしまう。これに対し、霧化合成では、反応直後に生成した ACC が溶解するほどの水分子がその周囲に存在しないため、ACC が生成した後も安定的に回収が行えたと考えられる。

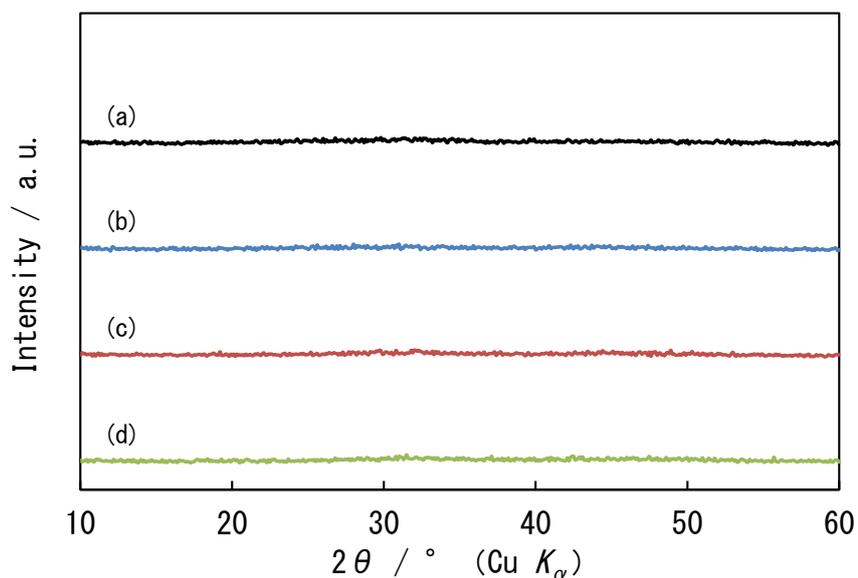


図 6-6 霧化合成により得られた試料の X 線回折図形

反応時間:60 min,

反応溶液濃度 / mol·dm⁻³, (a):0.1, (b):0.5, (c):1.0, (d):1.5.

さらに、霧化合成により得られた試料の形状および粒径を確認するため、FE-SEM を用いて観察を行った。図 6-7 に霧化合成により得られた試料の FE-SEM 観察結果を示す。すべての反応溶液濃度において球状の ACC が観察された。液相合成の場合と同様に反応溶液濃度の増大に伴い粒子の微細化が観察され、 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のとき、最小 30 nm 程度の微細球状 ACC の生成が観察された。

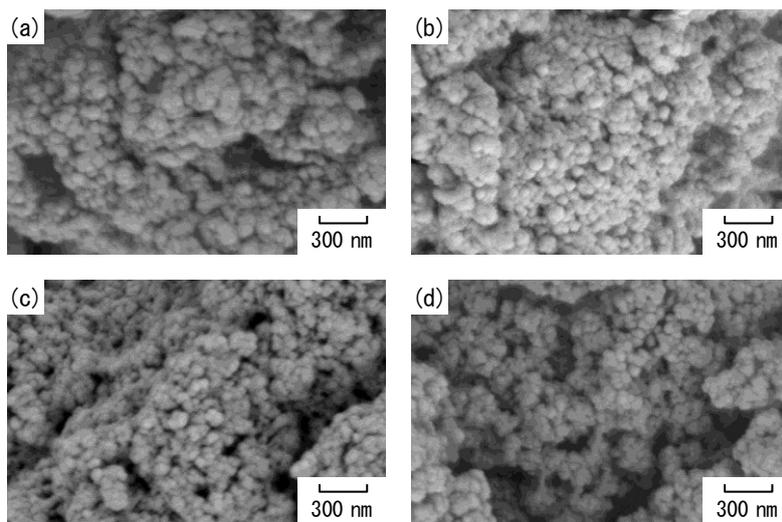


図 6-7 霧化合成により得られた試料の FE-SEM 観察結果

反応時間: 60 min,

反応溶液濃度 / $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, (a): 0.1, (b): 0.5, (c): 1.0, (d): 1.5.

6.3.3 霧化合成により得られた非晶質炭酸カルシウムの特性

霧化合成により得られた ACC の特性として、比表面積測定を行うことで微細化の評価を行った。図 6-8 に液相合成および霧化合成により得られた試料の反応溶液濃度と比表面積の関係を示す。攪拌時間 10 分間の液相合成により得られた結晶性炭酸カルシウムは、反応溶液濃度の増大に伴い、比表面積は若干増大し、 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のとき最大で $3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となった。一方、攪拌時間 0 分間の液相合成により得られた試料は、 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のとき、最大で $48 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となり、 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ では比表面積は減少した。これは、反応溶液濃度の増大に伴い析出した炭酸ナトリウム量が増大したためと考えられる。また、霧化合成により得られた ACC は $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のとき $35 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となった。さらに、反応溶液濃度の増大に伴い比表面積は大幅に増大し、 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のとき最大で $72 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となった。以上の結果から、霧化合成によって通常の液相合成では得ることができない微細 ACC の合成が可能となった。

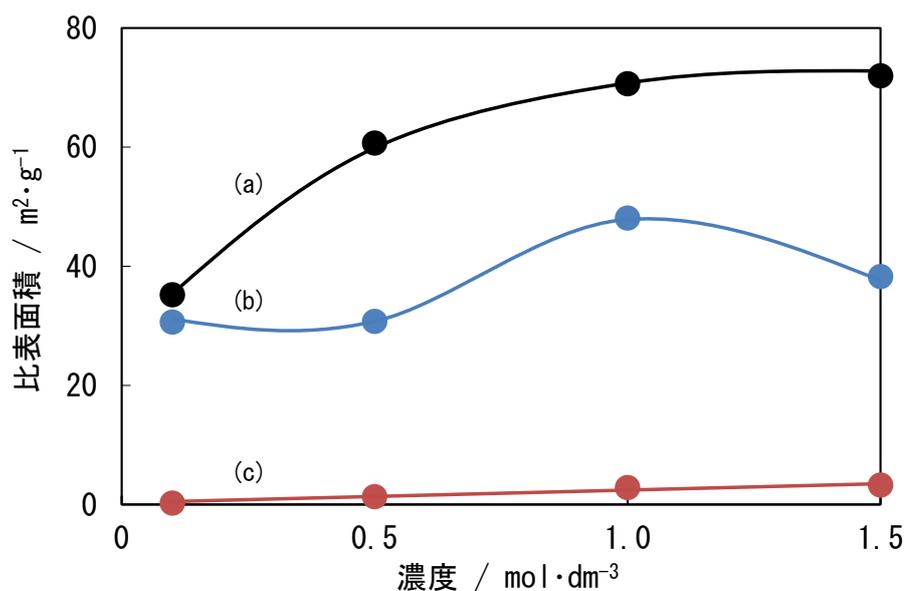


図 6-8 各合成方法により得られた試料の反応溶液濃度と比表面積の関係
合成方法, (a):霧化合成, (b):液相合成(0 min), (c):液相合成(10 min).

つぎに、霧化合成により得られた ACC の結合水量に着目した。図 6-9 に霧化合成により得られた ACC の結合水量を示す。反応溶液濃度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ において、結合水量は 1.54 となり一般的に報告例の多い ACC の結合水量 1.5 と同程度であった¹⁴⁾。また、反応溶液濃度の増大に伴い結合水量は減少していき、 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のとき、結合水量 1.10 まで減少した。これは、アトマイザーにより放出される霧化液滴の粒径に起因するものと推察される。液滴の粒径は 0.5 および $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では、そのモード径が 86.2 および 86.1 nm とほとんど変化がみられなかった。このため、反応場となる霧化液滴の体積は同程度となる。さらに、反応溶液濃度の増大に伴い ACC の生成量が増大したことで、ACC が結合水として取り込める水分子量が減少し、結合水量が減少したと考えられる。

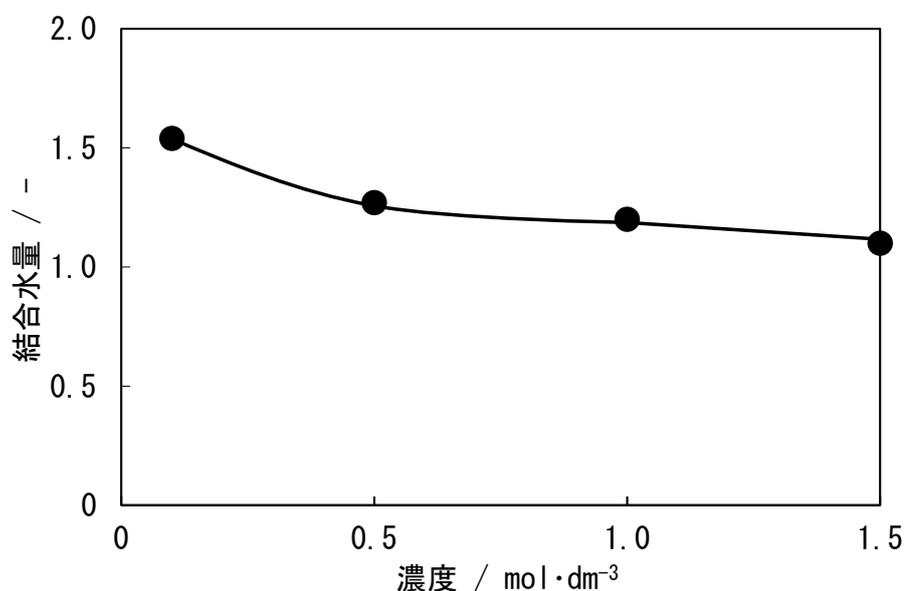


図 6-9 霧化合成により得られた試料の反応溶液濃度と結合水量の関係

反応時間: 60 min, 反応溶液濃度: $0.1-1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

最後に、霧化合成により得られた ACC の安定性に着目した。図 6-10 に反応溶液濃度 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ において霧化合成により得られた ACC とこれを 7 日間室温下で放置した試料の X 線回折図形を示す。一般的に、液相合成によって得られる結合水量 1.5 の ACC は室温下において容易に脱水が進行し、カルサイトおよびバテライトへと結晶化する。しかしながら、本章の霧化合成により得られた結合水量 1.10 の ACC は、室温下で 7 日間放置した後も結晶化は進行せず、X 線回折においてブロードの回折ピークが確認された。このため、霧化合成により安定性の高い ACC が生成したことが確認された。これは、結合水量が減少したことにより、室温下において脱水が進行しないため、安定性が向上したと考えられる。

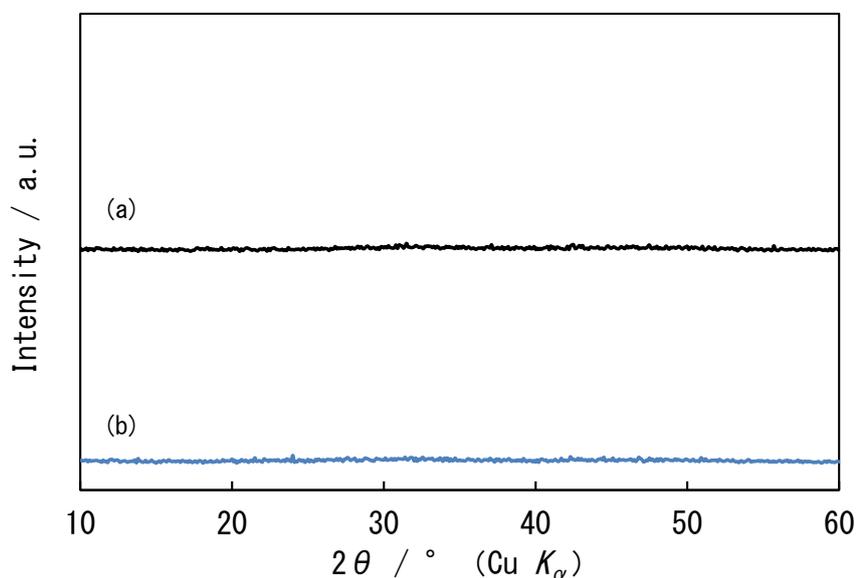


図 6-10 霧化合成により得られた試料の安定性

反応時間: 60 min, 反応溶液濃度: $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
(a): 試料回収直後, (b): 試料回収7日後.

6.4 むすび

本章では、炭酸カルシウムの結晶多形前駆体である ACC の生成に及ぼす反応溶液の体積の影響について述べた。CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O 反応系において、各反応溶液をアトマイザーを用いて微細な霧化液滴とし、これらを反応装置内で衝突させる霧化合成によって炭酸カルシウムの合成を行った。

反応溶液濃度 0.1-1.5 mol·dm⁻³ において、霧化合成により得られた生成物はすべて ACC 単一相であった。反応溶液濃度の増大に伴い微細化していることが確認され、1.5 mol·dm⁻³ において粒径は 30 nm であった。

また、霧化合成により得られた ACC の特性としては、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。

文献

- 1) Y. F. Yano, *Earozoru Kenkyu*, **26**, 18-23 (2011).
- 2) K. Matsuura, *Earozoru Kenkyu*, **26**, 30-35 (2011).
- 3) T. Toyama, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **24**, 125-130 (2017).
- 4) 川又智也, 小泉公志郎, 梅村靖弘, 遠山岳史,
“平成 23 年度 日本大学理工学部 学術講演会論文集”, (2011) p. 1187-1188.
- 5) 田中利幸, 遠山岳史, 西宮伸幸,
“平成 28 年度 日本大学理工学部 学術講演会予稿集”, (2016) p. 1084-1085.
- 6) 長谷川康, 遠山岳史, 田中宏一,
“平成 30 年度 日本大学理工学部 学術講演会予稿集”, (2018) p. 1113-1114.
- 7) T. Nukui, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan, (Gypsum & Lime)*, No. 228, 303-309 (1990).
- 8) 杉田智明, *日本ゴム協会誌*, **87**, 496-501 (2014).
- 9) T. Morikawa, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **24**, 137-141 (2017).
- 10) Y. Kojima, M. Kanai, N. Nishimiya, *Ultrason. Sonochem.*, **19**, 325-329 (2012).
- 11) R. Liu, L. Liu, J. Liu, *Physica E*, **41**, 1197-1200 (2009).
- 12) H. Y. Yoo, S. Bruckenstein, *Advances in Nanoparticles*, **2**, 313-317 (2013).
- 13) M. S. Rao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1414-1417 (1973).
- 14) Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1145-1152 (1993).
- 15) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995) p. 118.
- 16) L. Brecevic, A. E. Nielsen, *J. Cryst. Growth*, **98**, 504-510 (1989).

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

7.1 まえがき

第6章では、微細な霧化液滴同士を衝突させることで、微細非晶質炭酸カルシウム (ACC) の合成を行うことが可能となった。本章では、炭酸カルシウムの各多形に及ぼす因子として、反応溶液の添加速度に着目した。第6章で使用したアトマイザーを用いて霧化液滴を発生させる場合、微量の反応溶液から長時間の間、連続的に霧化液滴を発生させることができる。一例として、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩化カルシウム水溶液の霧化液滴を発生させる場合、 10 cm^3 の霧化液滴を発生させるのに 6000 秒間以上を要する。また、添加速度を制御した炭酸カルシウムの合成については、Kitamura により報告されている¹⁾。このとき、塩化カルシウム水溶液に対して、炭酸ナトリウム水溶液の添加速度を $0.05\text{--}5.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ で供給することで炭酸カルシウムの合成を行っており、添加速度を遅延させることでバテライト生成量が増大することが報告されている。そこで、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系において液相反応をベースとし、一方の反応溶液に対して、もう一方の反応溶液を霧化液滴として反応させることで、炭酸カルシウムの合成が行えると考えた。この反応では、反応溶液を一気に添加する液相合成と比較し、同量の反応溶液を添加するのに 6000 倍以上の時間を要することになる。つまり、反応溶液の添加速度を制御することで、反応速度を大幅に遅延できると考えた。

炭酸カルシウムの合成は、塩化カルシウム水溶液および炭酸ナトリウム水溶液を微細な霧化液滴とし、これらをもう一方の反応溶液中に連続的に噴霧することによって行った。なお、微細な霧化液滴を反応溶液中に 1 分間程度噴霧しても、炭酸カルシウムの溶解度の方が大きくなるため、炭酸カルシウムの生成は確認されなかった。このため、本章では $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系において、炭酸カルシウムの溶解度を低下させるため、反応溶液にアルコールを添加しても合成を行った。本章では、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系において、霧化液滴を用いて反応溶液の添加速度を変化させることによる炭酸カルシウムの合成を目的とし、生成物に及ぼす反応溶液の添加速度の影響について検討を行った。

7.2 実験方法

反応溶液として、0.1 および 0.5 mol \cdot dm⁻³ 塩化カルシウム水溶液 100 cm³ および同濃度、同体積の炭酸ナトリウム水溶液を調製した。調製した塩化カルシウム水溶液に対して、生成する炭酸カルシウムの溶解度を低下させるため、メタノールあるいはエタノールを 100 cm³ 添加し、反応溶液中のアルコール濃度を 50 vol% とした。アルコール無添加およびアルコールを添加した塩化カルシウム水溶液に対して、同濃度の炭酸ナトリウム水溶液 10 cm³ を一気に添加することで合成を行った。本章では、反応溶液の添加に要した時間を反応時間と呼び、この合成の反応時間を 1 秒間とした。また、ビュレットを用いて炭酸ナトリウム水溶液 10 cm³ を 100 秒間で滴下することで合成を行った。この合成の反応時間を 100 秒間とした。これらの反応を液相合成とした。さらに、炭酸ナトリウム水溶液をアトマイザーを用いて窒素ガス圧力 50 kPa にて霧化液滴とし、これを 3600 秒間噴霧することで合成を行った。この合成の反応時間を 3600 秒間とした。この反応を霧化合成とした。なお、反応溶液濃度 0.1 mol \cdot dm⁻³ の霧化合成において、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のみ、生成物が確認できなかったため、反応時間を 3 倍の 10800 秒間に延長して合成を行った。これら各反応において、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することも合成を行った。各反応溶液添加後、5 分間の攪拌を行った。攪拌はマグネチックスターラーを用いて行い、反応溶液を添加する間も行った。反応中の pH 変化はマルチ水質計を用いて測定を行った。攪拌終了後、アセトンを用いて洗浄、ろ過を行うことでこれを試料とした。

また、霧化合成時の反応溶液中にレーザーを照射し、チンダル現象確認後、ろ過を行い試料を回収した。これを霧化合成時における反応初期の生成物とした。

得られた試料のキャラクタリゼーションは、X線回折、走査電子顕微鏡(SEM)および熱重量示差熱分析(TG-DTA)を用いて行った。なお、得られた試料中のカルサイトおよびバテライト混合相中のバテライト生成量は式(3.2)を用いて算出した²⁾。

7.3 結果と考察

7.3.1 炭酸ナトリウム水溶液を添加した場合

はじめに、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ことで炭酸カルシウムの合成を行った。一例として、図 7-1 に反応溶液濃度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ およびアルコール無添加において各反応時間で得られた試料の X 線回折図形を示す。反応時間 1 および 100 秒間の液相合成において、カルサイトおよびバテライト混合相の生成が確認された。本章においても、液相合成では反応初期に ACC が生成し、これが結晶化したことでカルサイトおよびバテライトが生成したと考えられる。また、反応時間 3600 秒間の霧化合成においては、カルサイト単一相の生成が確認された。

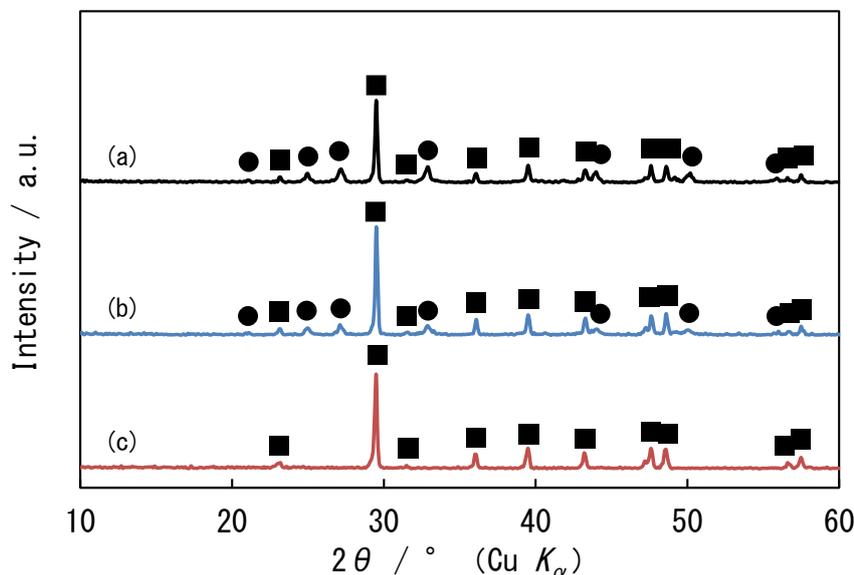


図 7-1 各反応時間において得られた試料の X 線回折図形

■:カルサイト, ●:バテライト,
反応溶液濃度: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 添加溶液: Na_2CO_3 水溶液,
アルコール添加なし, 反応時間 / s, (a):1, (b):100, (c):3600.

この反応系における、各合成条件で得られた試料中のバテライト生成量を表 7-1 に示す。反応溶液濃度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ およびアルコール無添加の液相合成において、反応時間 1 秒間でバテライト生成量は 41%、反応時間 100 秒間では 48% となった。さらに、アルコールを添加するとメタノール添加、エタノール添加ともにバテライト単一相が得られた。これは、アルコールの添加によってバテライトの溶解度が低下したためと考えられる。一方、霧化合成においては、3600 秒間では生成物が確認できなかったため、反応時間を 10800 秒間に延長した。アルコール無添加ではバテライトの生成は確認されなかったが、メタノール添加でバテライト生成量は 21%、エタノール添加で 70% まで増大した。しかしながら、液相合成の場合と比較して、カルサイト生成量が増大する傾向が確認された。なお、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の液相合成においては、アルコール添加で生成するバテライト生成量は $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合と比較して若干減少した。さらに、霧化合成においては、アルコール添加に関わらずカルサイト単一相の生成が確認された。

表 7-1 各合成条件で得られた試料中のバテライト生成量

反応時間 / s	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$				$0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
	液相合成		霧化合成		液相合成		霧化合成
	1	100	3600	10800	1	100	3600
無添加	41	48	—	0	32	20	0
メタノール 添加	100	100	—	21	95	86	0
エタノール 添加	100	100	—	70	95	86	0

添加溶液: Na_2CO_3 水溶液, バテライト生成量 / %.

つぎに、反応初期の生成物を確認するため SEM 観察を行った。図 7-2 に反応溶液濃度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、アルコール無添加の霧化合成時の反応初期生成物の SEM 観察結果を示す。チンダル現象は反応開始から 35 分間後に観察された。微量であるため、X線回折による結晶構造の定性は行えなかったが、SEM 観察の結果、その形状が菱面体状であることからカルサイトであると考えられる。なお、ACC と思われる $0.05 \mu\text{m}$ 程度の微細球状粒子は観察されなかった³⁾。このことから、霧化合成において、その反応過程では ACC やバテライトが転移したのではなく、カルサイト単一相が生成したと考えられる。

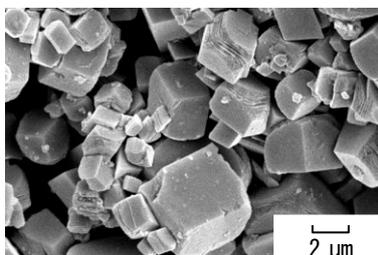


図 7-2 霧化合成により得られた反応初期生成物の SEM 観察結果

反応溶液濃度： $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，添加溶液： Na_2CO_3 水溶液，
アルコール添加なし，反応時間：35 min

図 7-3 に反応溶液濃度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ において得られた試料の SEM 観察結果を示す。アルコール無添加の液相合成においては、X線回折の結果と同様に反応時間 1 および 100 秒間で菱面体状のカルサイトと球状のバテライトの生成が観察された。これらの粒径を比較すると、反応時間の増大に伴いカルサイトが成長していた。しかしながら、バテライトの粒径に変化は観察されなかった。また、定量結果よりカルサイト生成量は反応時間 1 秒間で 68%、100 秒間で 80%と反応時間の増大に伴いカルサイト生成量が増大していることから、反応時間 100 秒間において、ACC の結晶化後に準安定相であるバテライトが生成し、その後安定相であるカルサイトが生成したと推察される。このとき、カルサイトの生成速度が異なるため、その粒径および生成量が変化したと考えられる。また、反応時間 3600 秒間の霧化合成では、異なる粒径の菱面体状カルサイトの生成が観察された。これは、チンダル現象確認後に得られた反応開始 35 分間で回収した生成物の形状を維持しており、その後も反応溶液の添加によって結晶成長したものと推察される。さらに、反応時間 1 秒間でメタノールを添加した試料では、溶解度の低下により生成速度が速くなるため、アルコール無添加と比較してカルサイトが微細化した。また、鱗片状のバテライトなども観察された。

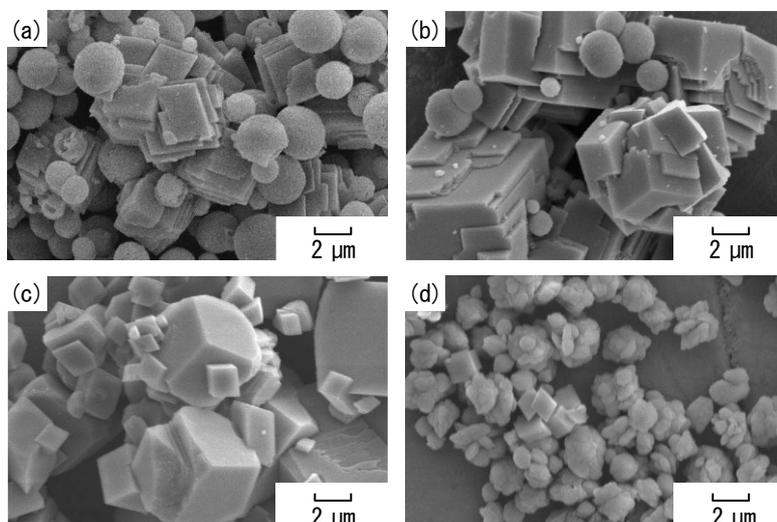


図 7-3 反応溶液濃度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ において得られた試料の SEM 観察結果

反応溶液濃度: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 添加溶液: Na_2CO_3 水溶液,
 反応時間 / s, (a), (d): 1, (b): 100, (c): 3600,
 アルコール, (a), (b), (c): -, (d): メタノール.

つぎに、炭酸カルシウム合成時の pH 変化を比較することで反応時間による差異について評価を行った。図 7-4 に反応溶液濃度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、アルコール無添加において各反応時間における炭酸カルシウム合成時の pH 変化を示す。反応時間 1 および 100 秒間では、pH は反応開始直後に上昇し、緩やかに降下した後、さらに降下するという第 4 章における pH 調整なしで合成を行った反応と類似した pH 変化が観察された。この結果からも、本章の液相合成においては反応初期に ACC が生成していると考えられる。さらに、反応時間 1 および 100 秒間を比較すると、100 秒間では pH 変化が遅延していることが確認された。一方、反応時間 3600 秒間では、反応開始から 5 分間の間で大きな変化は確認されなかった。これは、霧化合成において反応に関与した反応溶液が少量であるためである。なお、反応溶液添加終了後である 3600 秒間後の pH は 7.5 であった。このため液相合成と霧化合成では、異なる反応が進行していると推察される。

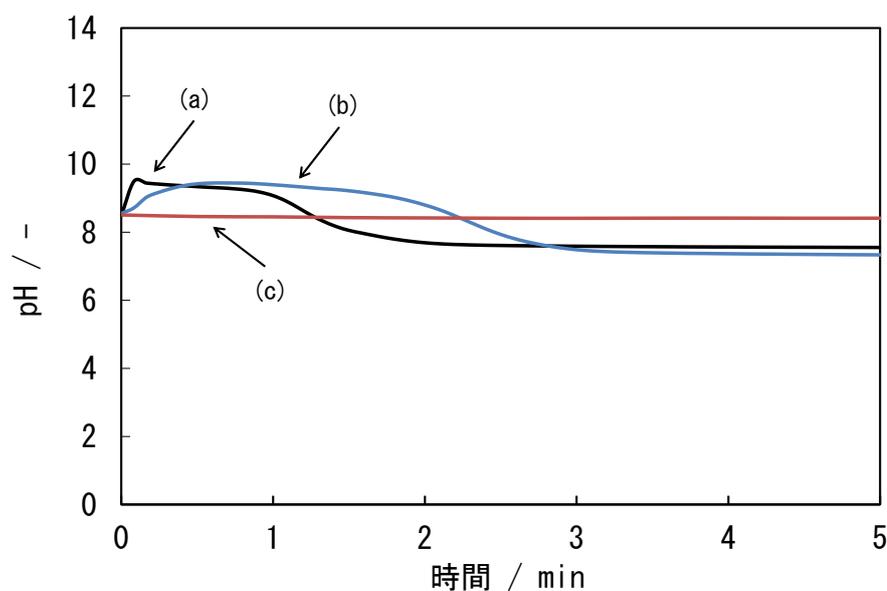


図 7-4 各反応時間における炭酸カルシウム合成時の pH 変化

反応溶液濃度: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 添加溶液: Na_2CO_3 水溶液,
アルコール添加なし, 反応時間 / s, (a) : 1, (b) : 100, (c) : 3600.

さらに、反応溶液濃度 0.1 および 0.5 mol・dm⁻³における霧化合成時の pH 変化の比較を行った。図 7-5 に反応溶液濃度 0.1 および 0.5 mol・dm⁻³における霧化合成時の pH 変化を示す。0.1 mol・dm⁻³では、反応開始から pH は 8.6 まで緩やかに上昇し、その後平衡となった。これは炭酸ナトリウム水溶液を噴霧した場合、反応溶液である塩化カルシウム水溶液の pH が 7.7 程度であり、炭酸ナトリウム水溶液中の CO₃²⁻イオンが HCO₃⁻イオンへと変化したためと考えられる⁴⁾。この際、溶解度の高い炭酸水素カルシウムとして存在していると考えられる。このため、0.1 mol・dm⁻³では、反応開始 3600 秒間において、生成物が確認されなかったと推察される。一方、0.5 mol・dm⁻³では、反応開始 20 分間程度まで大きな変化は確認されず、その後緩やかな降下のみが確認された。この pH 変化については、液相合成の際に観察されたような急激な pH の変化ではないため、0.1 mol・dm⁻³の霧化合成と同様に、炭酸水素カルシウムとして存在し、これの脱炭酸に伴い pH が降下したと考えられる。このため、pH 降下が終了した反応開始 35 分間後にチンダル現象が確認されたと考えられる。つまり、本章における霧化合成では、ACC を経由せずに炭酸水素カルシウムを経由して、脱炭酸反応によりカルサイトが生成したと考えられる。

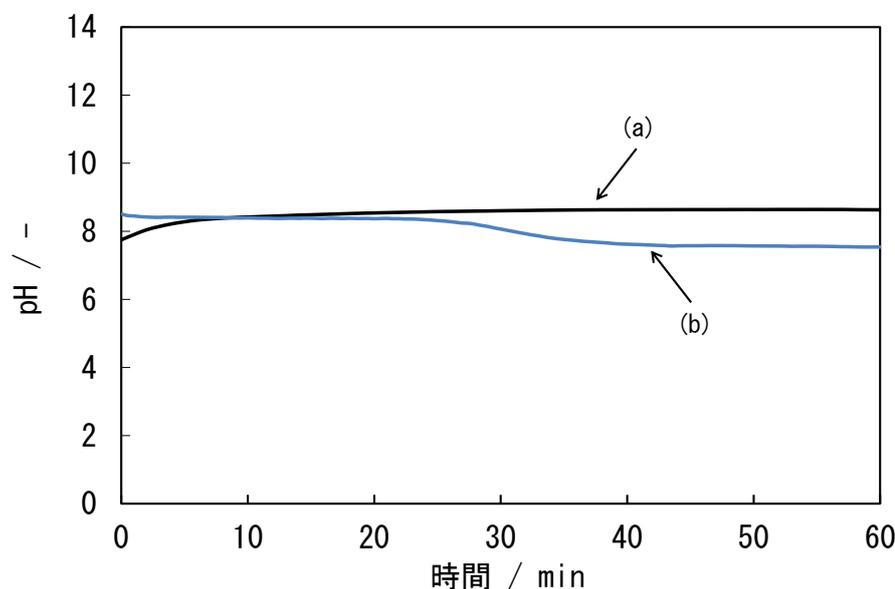


図 7-5 霧化合成による炭酸カルシウム合成時の pH 変化

添加溶液: Na₂CO₃水溶液, アルコール添加なし,
 反応溶液濃度 / mol・dm⁻³, (a): 0.1, (b): 0.5,
 反応時間 / s, (a): 10800, (b): 3600.

7.3.2 塩化カルシウム水溶液を添加した場合

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することで炭酸カルシウムの合成を行った。一例として、図 7-6 に反応溶液濃度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ およびアルコール無添加において各反応時間で得られた試料の X 線回折図形を示す。反応時間 1 および 100 秒間の液相合成において、カルサイトおよびバテライト混合相の生成が確認された。反応時間 3600 秒間の霧化合成においては、バテライト単一相の生成が確認された。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反応系と比較し、カルサイトの回折ピークが低くなる結果が得られた。このため、添加溶液を逆転させることで生成する多形とその生成量が異なることが示唆された。

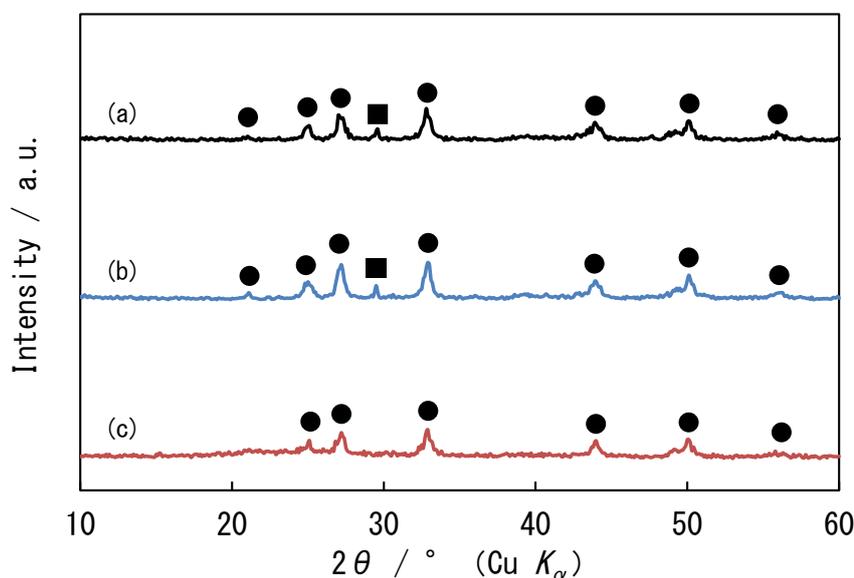


図 7-6 各反応時間において得られた試料の X 線回折図形

■:カルサイト, ●:バテライト,
反応溶液濃度: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 添加溶液: CaCl_2 水溶液,
アルコール添加なし, 反応時間 / s, (a):1, (b):100, (c):3600.

この反応系における各合成条件で得られた試料の定性結果を表 7-2 に示す。各濃度において、アルコール無添加の液相合成では、カルサイトおよびバテライト混合相が生成し、バテライト生成量は 68-86% となった。添加溶液を逆転させた場合、バテライトを主体とする混合相が生成していた。また、霧化合成においては、バテライト単一相の生成が確認された。さらに、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ において、メタノールを添加した場合のみバテライト単一相が生成した。アルコールを添加した反応系においては、ACC、炭酸カルシウムと炭酸ナトリウムの複塩であるゲイリュサイト ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) の単一相およびこれらの混合相の生成も確認された。なお、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ においてエタノールを添加した場合のみ、炭酸ナトリウム一水和物が生成物中に混在していた。炭酸ナトリウムは、その水溶液中から析出させた際に結晶水を含んだ状態で析出することが知られている⁵⁾。このため、エタノールを添加したことによって炭酸ナトリウムの溶解度が低下し、炭酸ナトリウム一水和物として析出したと考えられる。アルコールを添加した反応系の ACC の残存については、ACC は高い pH において、 HCO_3^- イオンの存在比が低下することで安定化することが報告されている³⁾。炭酸ナトリウム水溶液中では、炭酸基はほとんどが CO_3^{2-} イオンとして存在する。さらに、アルコールの添加によって ACC 自身の溶解度が低下し、ACC が安定化したと考えられる。さらに、ゲイリュサイトの生成については、門田らによって高炉スラグと炭酸ナトリウム水溶液との反応により生成した炭酸カルシウムが、水溶液中の炭酸ナトリウムおよび水と結合することにより、ゲイリュサイトが生成することが報告されている⁶⁾。本章においても、これと同様の反応が進行していると考えられる。つまり、反応初期に生成した ACC と炭酸ナトリウムが反応することでゲイリュサイトが生成したと推察される。

表 7-2 各合成条件で得られた試料の定性結果

反応時間 / s	0.1 mol·dm ⁻³			0.5 mol·dm ⁻³		
	液相合成	霧化合成		液相合成	霧化合成	
	1	100	3600	1	100	3600
無添加	V+C (68)	V+C (81)	V	V+C (86)	V+C (86)	V
メタノール 添加	A	A	V	G+A	G+A	G
エタノール 添加	A	A+G	G	G+S	G+S	G+S

添加溶液:CaCl₂水溶液,

C:カルサイト,V:バテライト,A:非晶質炭酸カルシウム(ACC),

G:ゲイリュサイト,S:炭酸ナトリウム一水和物,

(バテライト生成量 / %).

添加溶液を塩化カルシウム水溶液とした場合、SEM 観察より特徴的な形状の生成物が観察された。図 7-7 に反応溶液濃度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ において、霧化合成により得られたバテライトの SEM 観察結果を示す。アルコール無添加において、球状のバテライトの生成が観察された。一方で、メタノールを添加して得られた試料では、これまで報告例のない紡錘状のバテライトの生成が観察された。この様な紡錘状バテライトが生成する要因として、エタノールを添加した際には、バテライトが生成せずにゲイリュサイトが生成していることから、メタノール添加によるバテライトの溶解度の変化およびメタノールの構造などが影響していると推察される。

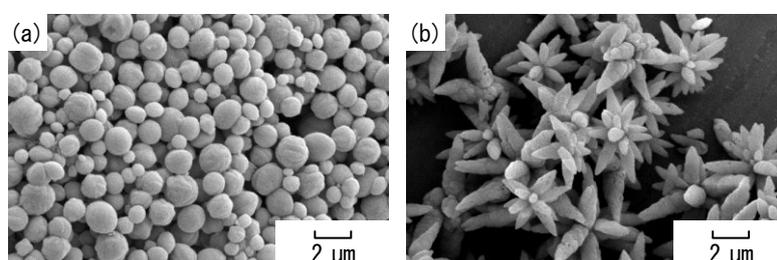


図 7-7 霧化合成により得られた試料の SEM 観察結果

反応溶液濃度: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 添加溶液: CaCl_2 水溶液,
 反応時間 / s, (a): 3600, (b): 3600,
 アルコール, (a): -, (b): メタノール.

さらに、図 7-8 に反応溶液濃度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, アルコール無添加の霧化合成時の反応初期生成物の SEM 観察結果を示す。チンダル現象は反応開始から 40 分間に観察された。SEM 観察の結果、その形状は楕円状であり、バテライトと考えられる。この反応系においても ACC と思われる微細粒子が観察されなかったことから、霧化合成において、この反応過程では ACC が転移したのではなく、直接バテライト単一相が生成したと考えられる。

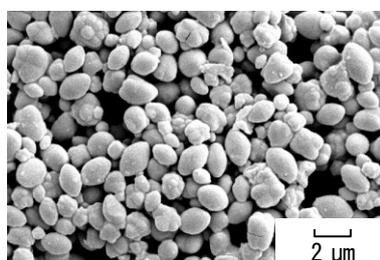


図 7-8 霧化合成により得られた反応初期生成物の SEM 観察結果

反応溶液濃度: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 添加溶液: CaCl_2 水溶液,
 アルコール添加なし, 反応時間: 40 min

最後に、図 7-9 に反応溶液濃度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ およびアルコール無添加において各反応時間における反応時の pH 変化を示す。液相合成時の pH 変化は、反応時間 1 秒間において、反応開始直後に若干降下し、その後平衡に達した。反応時間 100 秒間に関しては、緩やかに降下し、反応開始 2 分間程度で平衡に達した。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反応系と比較し、pH 変化が小さいのは、反応溶液中に CO_3^{2-} イオンが多く存在し、 HCO_3^- イオンがほとんど存在しないためである。なお、反応時間 100 秒間では pH 変化が遅延していることが確認された。さらに、反応時間 3600 秒間の霧化合成においては、液相合成と比較して、pH がより緩やかに降下していることが確認された。この反応終了後の pH は 12.0 であった。液相合成と同様、反応溶液中に CO_3^{2-} イオンが多く存在し、少量の塩化カルシウム水溶液を添加したため、このような挙動を示したと考えられる。ACC を経由せず、高い pH 条件である炭酸ナトリウム水溶液中で、緩やかに反応させたことで霧化合成では、直接バテライトが生成したと考えられる。

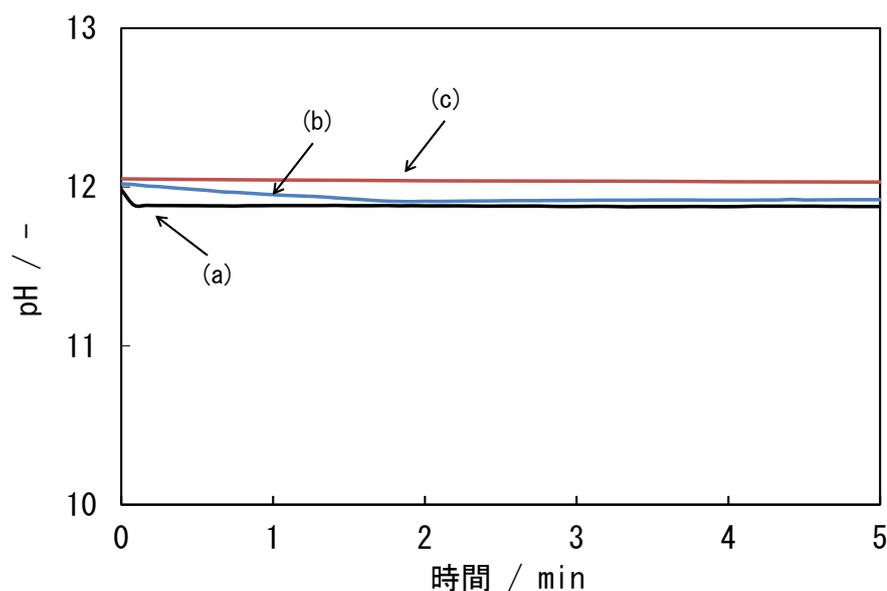


図 7-9 各反応時間における炭酸カルシウム合成時の pH 変化

反応溶液濃度: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 添加溶液: CaCl_2 水溶液,
アルコール添加なし, 反応時間 / s, (a) : 1, (b) : 100, (c) : 3600.

7.4 むすび

本章では、炭酸カルシウムの多形である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述べた。CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O 反応系において、室温下で一方の反応溶液を霧化液滴とし、もう一方の反応溶液中に連続的に噴霧することで添加速度を制御して炭酸カルシウムの霧化合成を行った。

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、アルコール無添加の霧化合成ではカルサイト単一相が得られた。この反応では、ACC を経由せずに炭酸水素カルシウムを経由して、脱炭酸反応によってカルサイトが析出していた。また、アルコールを添加することで、バテライトの生成が確認された。

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、アルコール無添加の霧化合成ではバテライト単一相が得られた。この反応においても、ACC を経由せずに直接バテライトが生成していた。また、アルコールを添加することで、バテライト、ACC およびゲイリュサイトなどの生成が確認された。

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。

文献

- 1) M. Kitamura, *J. Colloid Interf. Sci.*, **236**, 318-327 (2001).
- 2) M. S. Rao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1414-1417 (1973).
- 3) Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1145-1152 (1993).
- 4) 猿橋勝子, 日化, **76**, 1294-1308 (1955).
- 5) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編, “化学大辞典”, 東京化学同人, (1989) p. 1371
- 6) 門田浩史, 新大軌, 堀口賢一, 坂井悦郎, セメント・コンクリート論文集, Vol. 67 52-58. (2013).

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

8.1 まえがき

第4-7章では、塩化カルシウム化合物である $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系を基本とし、炭酸カルシウムの各多形に及ぼす初期 pH、反応温度と初期 pH、反応溶液の体積および反応溶液の添加速度の影響について述べた。塩化カルシウム化合物は、実験室的に炭酸カルシウムを合成する手法であるが、一般に工業的に用いられる炭酸カルシウムの合成方法は炭酸ガス化合物である。水酸化カルシウム懸濁液に対して二酸化炭素ガスを反応させる炭酸ガス化合物では、通常微細なコロイド状炭酸カルシウムが得られることが知られている^{1),2)}。また、合成条件を変化させることで針状、紡錘状および球状といった形状の炭酸カルシウムを得ることができる³⁾⁻⁷⁾。炭酸カルシウムは溶解度が低く難溶性であるため、炭酸カルシウム結晶が析出する際には、結晶成長よりも結晶核の生成が主となる。このため、炭酸カルシウムナノ粒子の合成は比較的容易に行うことができるが、大形炭酸カルシウムの合成は困難となる。そこで、本章では炭酸ガス化合物において、大形炭酸カルシウムの形状に及ぼす炭酸化条件の影響に着目した。本章では、目的とする形状は紡錘状とした。紡錘状炭酸カルシウムをフィラーとして添加した場合、粒子同士が絡み合うことで材料強度の発現が見込まれる。一方、第5章にて合成を行ったアラゴナイトの形状は針状であり、これらの結晶は短径が短く、紡錘状結晶と比較してアスペクト比が高い。アスペクト比が高い結晶は粒子同士が絡み合った際に崩壊し、これが材料強度の低下を引き起こす可能性がある。このため、アスペクト比の観点から、針状および柱状のアラゴナイト結晶と比較し、短径が大きくアスペクト比の低い紡錘状炭酸カルシウムはフィラーとして添加することで更なる強度の発現が見込まれる。また、異なるアスペクト比を持つ針状および紡錘状の炭酸カルシウムが合成可能となれば用途に合わせた利用が可能となる。本章では、短径 1 μm 以上の紡錘状結晶の合成を試みた。そこで、 $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系における合成条件として、反応温度、原料である水酸化カルシウムの懸濁液濃度、二酸化炭素ガス濃度および二酸化炭素ガス流量を変化させることで紡錘状炭酸カルシウムを大形化させることが可能と考えた。また、均一な粒度分布を持つ紡錘状炭酸カルシウムを得るため、前処理である原料水酸化カルシウム懸濁液に対する超音波照射の有無の影響についても検討を行った。

炭酸カルシウムの合成は、水酸化カルシウム懸濁液に対して二酸化炭素ガスを吹き込むことにより行った。本章では、 $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系において、炭酸化条件を変

化させることによる大形紡錘状炭酸カルシウムの合成を目的とし、生成物に及ぼす炭酸化条件(反応温度、水酸化カルシウム濃度、二酸化炭素ガス濃度、二酸化炭素ガス流量および超音波照射)の影響について検討を行った。

8.2 実験方法

原料として、0.5-2.0 mass%水酸化カルシウム懸濁液を調製した。この懸濁液に対して、超音波照射を1分間行った。その後、懸濁液をウォーターバスを用いて温度を25-80°Cに設定した。各懸濁液に対して、10 および 100%二酸化炭素ガスをガラスボールフィルターを用いて吹き込んだ。なお、二酸化炭素ガス流量は300 および 900 cm³・min⁻¹とし、炭酸化時間は1-96分間とした。炭酸化中は攪拌羽根を用いて攪拌速度200 rpmにて攪拌を行った。炭酸化中の懸濁液の電気伝導率およびpH変化はマルチ水質計を用いて測定を行った。炭酸化終了後は、アセトンを用いて洗浄、ろ過を行うことでこれを試料とした。

得られた試料のキャラクタリゼーションは、X線回折、走査電子顕微鏡(SEM)、熱重量示差熱分析(TG-DTA)、BET式比表面積測定およびレーザー回折式粒度分布測定を用いて行った。なお、得られた試料の炭酸化率は式(3.6)を用いて算出した⁸⁾。

8.3 結果と考察

8.3.1 反応温度の影響

はじめに、反応温度の影響について検討を行うため、反応温度を変化させて炭酸化を行った。反応温度は 25, 40, 50, 60, 70 および 80°C に変化させた。なお、炭酸化は水酸化カルシウム濃度 1.0 mass%, 二酸化炭素ガス濃度 100%, 二酸化炭素ガス流量 300 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ および超音波照射なしの条件で行った。図 8-1 に各反応温度において得られた試料の X 線回折図形を示す。すべての反応温度において、カルサイト単一相の生成が確認され、原料である水酸化カルシウムの回折ピークは確認されなかった。また、得られたカルサイトの回折ピークに関しては、各反応温度で特徴的な差異は確認されなかった。

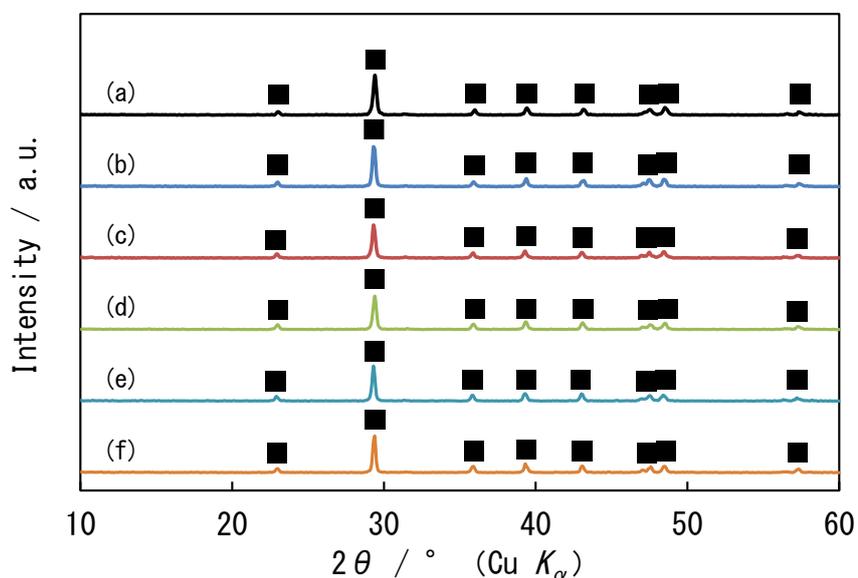


図 8-1 各反応温度において得られた試料の X 線回折図形

■:カルサイト,
Ca(OH)₂濃度:1.0 mass%, CO₂ガス濃度:100%, CO₂ガス流量:300 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,
反応温度 / °C, (a):25, (b):40, (c):50, (d):60, (e):70, (f):80.

各反応温度における炭酸化の差異を評価するため、炭酸化時の電気伝導率変化の測定を行った。図 8-2 に各反応温度における炭酸化時の電気伝導率変化を示す。各反応温度において、炭酸化前の電気伝導率の値は、25, 40, 50, 60, 70 および 80°C で 0.881, 0.765, 0.694, 0.642, 0.570 および 0.520 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ となり、温度の上昇に伴い電気伝導率の値は低下した。これは水酸化カルシウムの溶解度が温度上昇に伴い低下するためである。電気伝導率変化に関しては、25°C において、炭酸化開始直後から 0.5 分間で急激に降下し、さらに開始 4 分間まで再度降下した。その後値は 0.5 分間上昇し、再度急激に降下した。電気伝導率の値は、反応開始 6.0 分間で最小値 0.009 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ となった。その後値は上昇して平衡に達した。この電気伝導率の変化は、非晶質炭酸カルシウム (ACC) の生成、溶解および結晶化によるものである。つまり、反応開始から 0.5 分間後までの急激な値の降下は ACC の生成、0.5-4.0 分間の降下は ACC の生成と早期に生成した ACC の溶解、4.0-4.5 分間の上昇は ACC の溶解および 4.5-6.0 分間の降下は溶解した ACC のカルサイトへの結晶化であると考えられる。このため、電気伝導率の値が最小値をとった反応開始 6.0 分間は ACC の結晶化が完全に終了した点であり、炭酸化の終了時間と捉えることができる。本章では、この電気伝導率の最小値をとった時間を、各炭酸化の炭酸化終了時間とした。その後の値の上昇は、過剰に二酸化炭素ガスを吹き込んだことにより、炭酸カルシウムと反応して炭酸水素カルシウムとして溶解したためである⁷⁾。一方、25°C の反応と比較し、40°C では複雑な変化は確認されず、反応開始 2 分間後までは緩やかな降下を示し、4.5 分間後まで急激な降下が確認された。反応初期の緩やかな降下は温度の上昇に伴って減少していき、反応温度 70 および 80°C ではほとんど確認されなかった。このため、高い反応温度では ACC が生成せず、水酸化カルシウムからカルサイトが直接生成したものと考えられる。さらに、炭酸化終了時間に着目すると、40°C のとき最短で 4.5 分間、70°C のとき最長で 7.5 分間となった。炭酸化終了時間は、反応温度の上昇に伴って遅延する傾向を示した。なお、この反応における pH に関しては、反応前の初期 pH は 11.1-12.6 であった。pH の値は温度上昇に伴って低下した。pH 変化は、電気伝導率変化に連動して pH の緩やかな降下と急激な降下の二段階の降下を示し、その後平衡に達した。反応終了後の最終 pH は、6.1-6.5 となった。

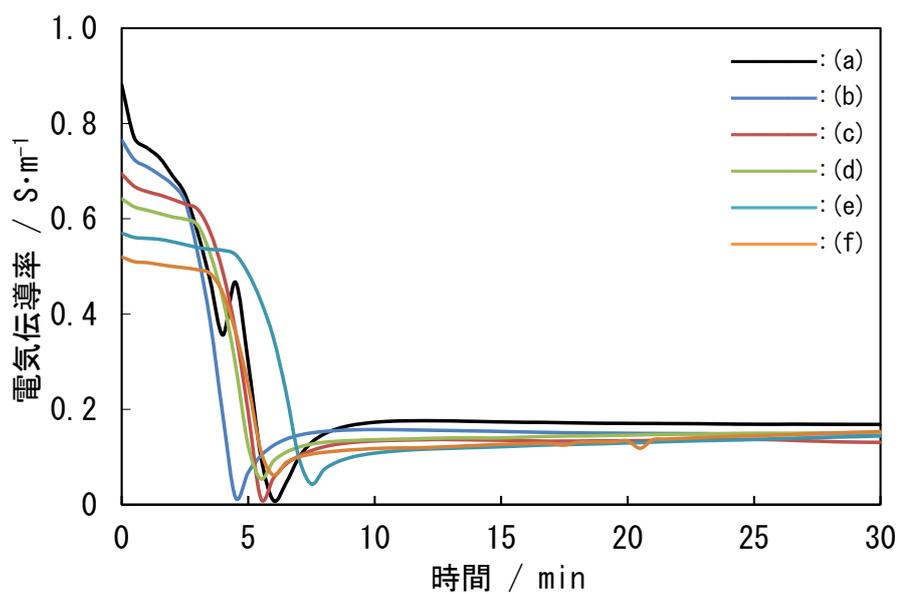


図 8-2 各反応温度における炭酸化時の電気伝導率変化

Ca(OH)₂濃度:1.0 mass%, CO₂ガス濃度:100%, CO₂ガス流量:300 cm³·min⁻¹,
 反応温度 / °C, (a) :25, (b) :40, (c) :50, (d) :60, (e) :70, (f) :80.

つぎに、紡錘状カルサイトの生成を確認するため、得られた試料の SEM 観察を行った。図 8-3 に各反応温度において得られた試料の SEM 観察結果を示す。反応温度 25°C において、微細なコロイド状カルサイトの凝集体が観察された。この形状は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 反応系において得られる典型的なカルサイトの形状である。40°C において、微細な楕円状カルサイトとコロイド状カルサイトの混合物の生成が観察された。これらの粒子の粒径は 0.2-1.0 μm であった。50°C では、紡錘状カルサイトの生成が観察された。大形の粒子で長径は 3.0 μm 、短径は 0.7 μm であった。反応温度の上昇に伴い紡錘状カルサイトは大形化し、70°C では短径が 1.0 μm を超える粒子が観察され、大形の粒子で長径は 3.7-4.0 μm 、短径は 1.0-1.1 μm となった。また、試料中には粒径 1.0 μm 以下の粒子も混在していることが観察された。さらに、80°C では最も大形化し長径は 3.8-4.4 μm 、短径は 1.0-1.1 μm であった。しかしながら、粒径 1.0 μm 以下の微粒子の増大も観察された。これは反応温度の増大に伴い、懸濁液中の水分子の運動量が増大するためである。つまり、水分子の運動量が増大することでカルサイト粒子が互いに衝突しやすくなり、粒子が崩壊しやすくなる。これによって、粒径 1.0 μm 以下の微粒子が増大したと考えられる。以上の結果より、70°C での炭酸化が均一な紡錘状カルサイトの生成に最適と考えられる。

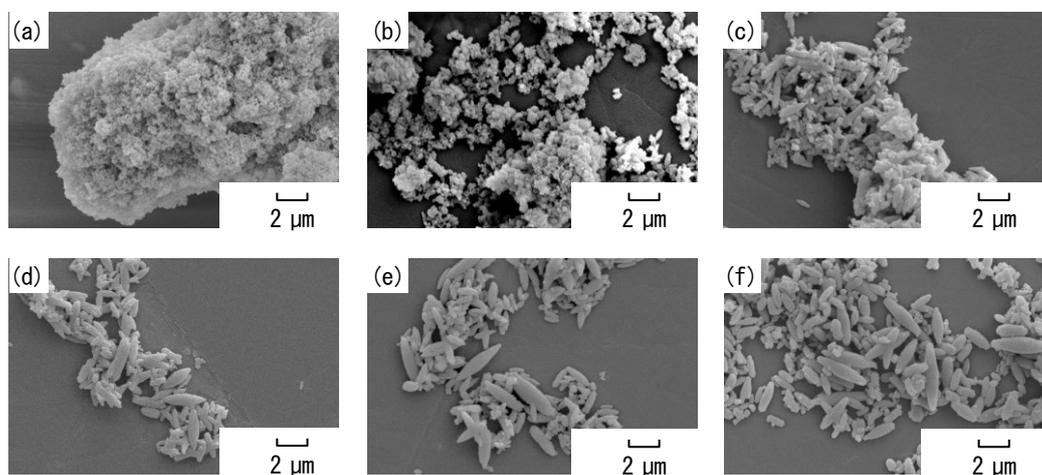


図 8-3 各反応温度において得られた試料の SEM 観察結果

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度: 1.0 mass%, CO_2 ガス濃度: 100%, CO_2 ガス流量: $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,
 反応温度 / °C, (a): 25, (b): 40, (c): 50, (d): 60, (e): 70, (f): 80.

8.3.2 各炭酸化条件の影響

炭酸カルシウムの様な難溶性炭酸塩の大形化には、反応速度を遅延させることが効果的となる。そこで、反応温度に加えて、各種炭酸化条件を変化させて炭酸化を行った。本章では、反応速度の遅延は炭酸化終了時間の遅延によって評価した。炭酸化は、水酸化カルシウム濃度を 0.5-2.0 mass%，二酸化炭素ガス濃度を 10，100%および二酸化炭素ガス流量を 300, 900 cm³・min⁻¹として行った。なお、反応温度は 70°Cで一定とした。表 8-1 に各種炭酸化条件における炭酸化終了時間を示す。すべての生成物はカルサイト単一相であった。炭酸化終了時間が最も速くなったのは、水酸化カルシウム濃度 1.0 mass%，二酸化炭素ガス濃度 100%および二酸化炭素ガス流量 900 cm³・min⁻¹のときであり、炭酸化終了時間は 2.5 分間であった。なお、二酸化炭素ガス流量を 300 cm³・min⁻¹とした場合、炭酸化終了時間は 7.5 分間である。これはガス流量が 1/3 となったことにより、炭酸化時間が 3 倍遅延したと考えられる。水酸化カルシウム濃度に関しては、濃度の増大に伴い炭酸化は遅延し 2.0 mass%のとき、炭酸化終了時間は 10.5 分間となった。これは、原料である水酸化カルシウム量が多くなったためである。さらに、最も炭酸化が遅延されたのが水酸化カルシウム濃度 1.0 mass%，二酸化炭素ガス濃度 10%および二酸化炭素ガス流量 300 cm³・min⁻¹の条件であり、炭酸化終了時間は 96.0 分間となった。以上の結果から、炭酸化終了時間は炭酸化条件を変化することで遅延させることが可能であり、二酸化炭素ガス濃度を変化させることが最も効果的であった。

表 8-1 各炭酸化条件における炭酸化終了時間

Ca(OH) ₂ 濃度 / mass%	CO ₂ ガス濃度 / %	CO ₂ ガス流量 / cm ³ ・min ⁻¹	炭酸化終了時間 / min	生成物
0.5	100	300	3.0	カルサイト
1.0	10	300	96.0	カルサイト
1.0	100	300	7.5	カルサイト
1.0	100	900	2.5	カルサイト
1.5	100	300	9.0	カルサイト
2.0	100	300	10.5	カルサイト

反応温度: 70°C.

つぎに、炭酸化が最も速く終了した炭酸化終了時間 2.5 分間と最も遅延した 96.0 分間の試料の SEM 観察を行った。図 8-4 に各種炭酸化時間で得られた試料の SEM 観察結果を示す。炭酸化終了時間 2.5 および 96.0 分間で得られた試料はどちらも紡錘状カルサイトであった。どちらの試料においても、粒子の短径は $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、特徴的な変化は観察されなかった。以上の結果より、反応温度を除く炭酸化条件は、紡錘状粒子の大形化には大きな影響は及ぼさないと考えられる。

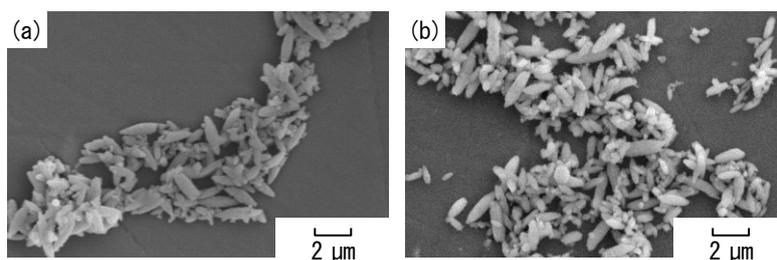


図 8-4 各炭酸化条件において得られた試料の SEM 観察結果

Ca(OH)₂濃度: 1.0 mass%,
CO₂ガス濃度 / %, (a): 10, (b): 100,
CO₂ガス流量 / cm³·min⁻¹, (a): 300, (b): 900,
炭酸化終了時間 / min, (a): 96.0, (b): 2.5.

8.3.3 炭酸化初期生成物の観察

炭酸化初期の生成物に着目し、炭酸化開始から1分間隔で試料を回収することで観察を行った。なお、炭酸化条件は反応温度70°C、水酸化カルシウム濃度1.0mass%、二酸化炭素ガス濃度100%および二酸化炭素ガス流量300 cm³・min⁻¹の条件で炭酸化を行った。図8-5に各炭酸化時間で得られた試料のX線回折図形を示す。カルサイトの回折ピークは炭酸化開始1分間後から確認され、炭酸化初期の段階でカルサイトが生成していることが確認された。さらに、炭酸化時間5分間ではカルサイト単一相の生成が確認された。なお、炭酸化開始4分間後まで原料である水酸化カルシウムの回折ピークが確認されたことから、開始4分間後までは水酸化カルシウムが残存していたと考えられる。これらの結果からも、反応温度70°Cにおいては、カルサイトが水酸化カルシウムから直接生成していることがわかる。

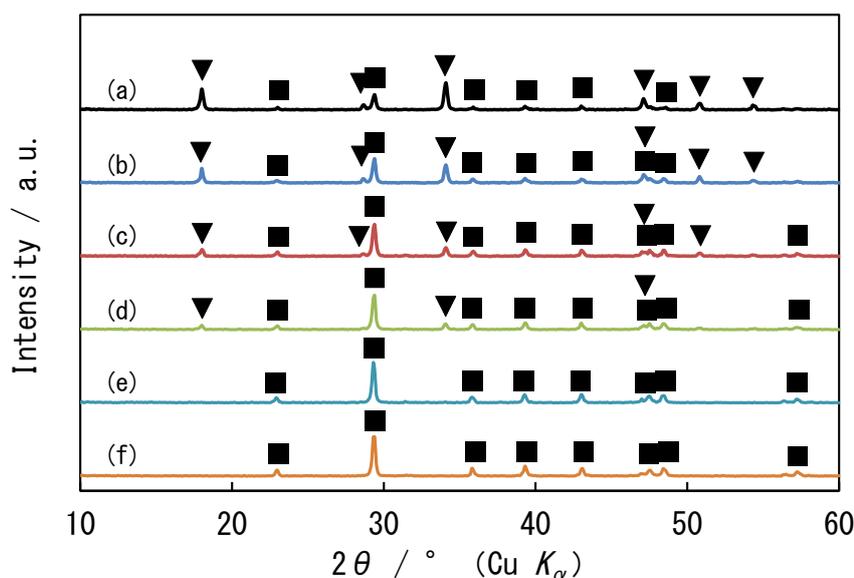


図8-5 各炭酸化時間において得られた試料のX線回折図形

■:カルサイト, ▼:Ca(OH)₂,

反応温度:70°C, Ca(OH)₂濃度:1.0 mass%, CO₂ガス濃度:100%, CO₂ガス流量:300 cm³・min⁻¹, 炭酸化時間 / min, (a):1, (b):2, (c):3, (d):4, (e):5, (f):6.

つぎに、熱分析により各炭酸化時間における試料の炭酸化率の算出を行った。図 8-6 に炭酸化時間と炭酸化率の関係を示す。炭酸化開始 1 分間で炭酸化率は 39.5% となり、その後も炭酸化時間の増大に伴い炭酸化率の値は増大し、炭酸化開始 6 分間では 90.6% となった。

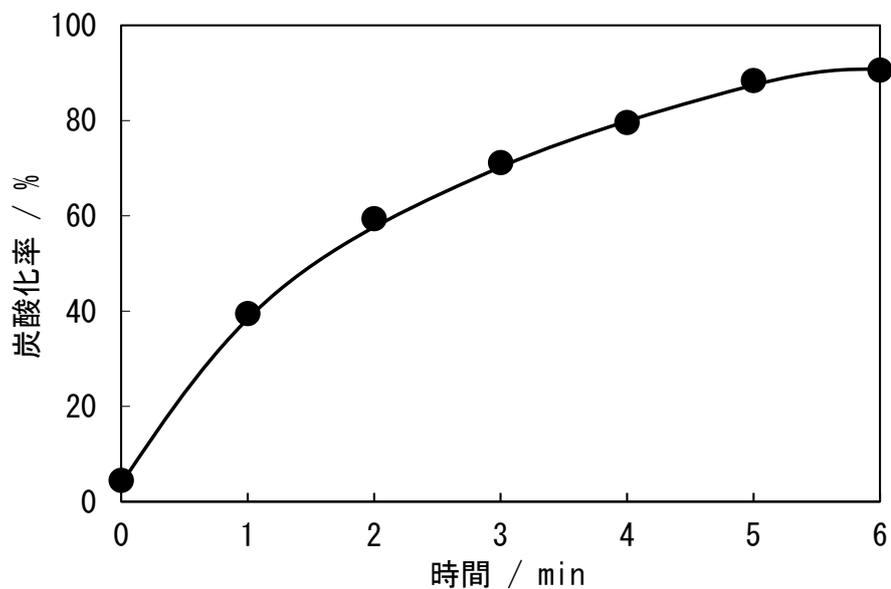


図 8-6 炭酸化時間と炭酸化率の関係

反応温度: 70°C, Ca(OH)₂濃度: 1.0 mass%,
CO₂ガス濃度: 100%, CO₂ガス流量: 300 cm³·min⁻¹.

さらに、各炭酸化時間で得られた試料の SEM 観察を行った。図 8-7 に各炭酸化時間において得られた試料の SEM 観察結果を示す。SEM 観察の結果、炭酸化開始 1 分間後から紡錘状カルサイトが生成していることが観察された。なお、混在している微細な凝集体は原料である水酸化カルシウムと考えられる。ACC と思われる $0.05\ \mu\text{m}$ 程度の微細球状粒子は観察されなかった⁹⁾。このとき得られた紡錘状カルサイトの短径は最大で $0.8\ \mu\text{m}$ であった。炭酸化開始 2 分間後から粒子の短径は $1.0\ \mu\text{m}$ を超え、炭酸化時間の増大に伴い水酸化カルシウム粒子が減少し、紡錘状カルサイトの増大が観察された。炭酸化開始 6 分間後の試料と炭酸化終了後の試料を比較しても、炭酸化終了後の試料の顕著な大形化は観察されなかった。

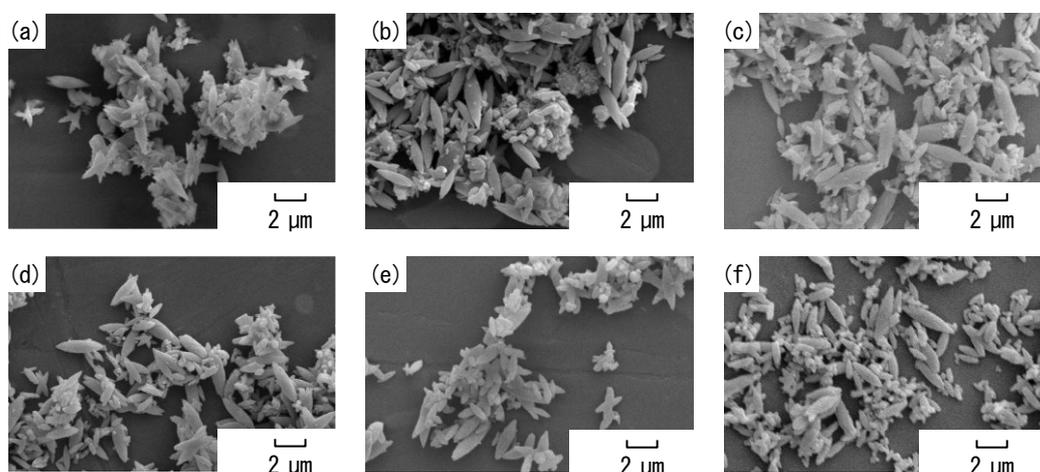


図 8-7 各炭酸化時間において得られた試料の SEM 観察結果

反応温度: 70°C , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度: $1.0\ \text{mass}\%$,
 CO_2 ガス濃度: 100% , CO_2 ガス流量: $300\ \text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$,
炭酸化時間 / min, (a) : 1, (b) : 2, (c) : 3, (d) : 4, (e) : 5, (f) : 6.

さらに、紡錘状カルサイトの大形化の評価を試料の比表面積を測定することで行った。図 8-8 に炭酸化時間と比表面積の関係を示す。原料である水酸化カルシウムの比表面積は $14.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり、炭酸化時間の増大に伴いその値は減少し、炭酸化開始 3 分間後にはその変化量が緩やかになった。一般的に、粒子径が大きいほどその比表面積は減少する。このため、本章における比表面積の減少は、紡錘状粒子の大形化によるものと考えられる。なお、炭酸化開始 30 分間後の試料の比表面積は $5.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。このため、本章における紡錘状カルサイトの形成およびその大形化は炭酸化の初期段階で完了しているものと推察される。

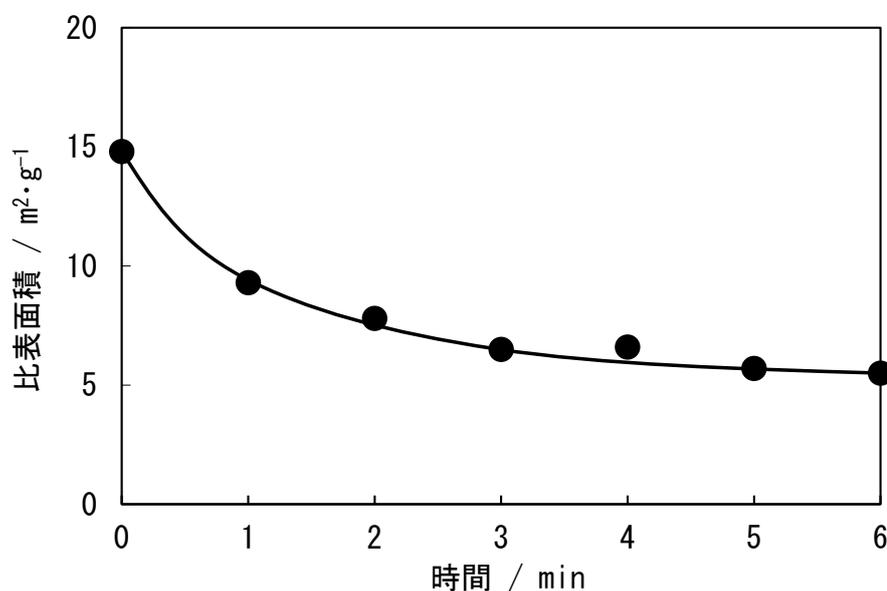


図 8-8 炭酸化時間と比表面積の関係

反応温度: 70°C , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度: 1.0 mass%,
 CO_2 ガス濃度: 100%, CO_2 ガス流量: $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

8.3.4 超音波照射の影響

つぎに、紡錘状カルサイト粒子の均一化に及ぼす原料水酸化カルシウムへの超音波照射の影響について検討を行った。超音波を用いた炭酸カルシウムの合成はすでに報告例がある¹⁰⁾⁻¹³⁾。一例として、Shirsathらは $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系において、超音波照射を行うことで均一な粒度分布を持つ炭酸カルシウムが生成することを報告している¹⁰⁾。このため、本章においても超音波を用いることで均一な紡錘状粒子の形成が行えると考えられる。超音波照射は炭酸化前の原料水酸化カルシウム懸濁液に対して、周波数45 kHz および振幅100%の条件で1分間行った。炭酸化条件は反応温度70°C、水酸化カルシウム濃度1.0 mass%、二酸化炭素ガス濃度100%および二酸化炭素ガス流量 $300\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で炭酸化を行った。図8-9に超音波照射後の原料を炭酸化して得られた試料のX線回折図形およびSEM写真を示す。得られた試料はカルサイト単一相であった。超音波未照射で得られた試料と比較しても、回折ピークに顕著な変化は確認されなかった。SEM写真に関しては、紡錘状カルサイトの生成が観察され、大形の粒子で長径が2.4-2.6 μm および短径0.6-0.7 μm であり、得られた試料の短径は1.0 μm を下回る結果となった。しかしながら、超音波照射後の試料は未照射の試料と比較して、均一な粒度分布を持つ粒子であると考えられる。これは、超音波照射によって水酸化カルシウムが均一に分散されたためと推察される。

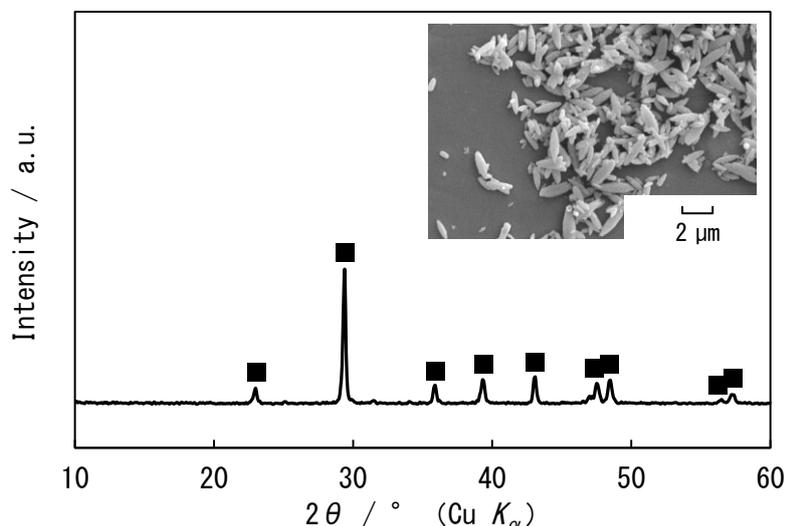


図8-9 超音波照射後の炭酸化によって得られた試料のX線回折図形とSEM観察結果

■:カルサイト,
反応温度:70°C, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度:1.0 mass%, CO_2 ガス濃度:100%,
 CO_2 ガス流量: $300\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, 周波数:45 kHz, 振幅:100%.

超音波照射の有無により、生成する紡錘状粒子の粒度分布が異なる様子が観察されたため、粒度分布測定を行った。図 8-10 に各試料の粒度分布を示す。超音波未照射において得られた試料の粒度分布の範囲は 0.365-6.746 μm であった。一方、超音波照射後に炭酸化を行った試料の粒度分布の範囲は 0.365-3.611 μm となった。このため、超音波を用いて原料を処理することで均一な粒度分布を有する紡錘状カルサイトの生成が確認された。

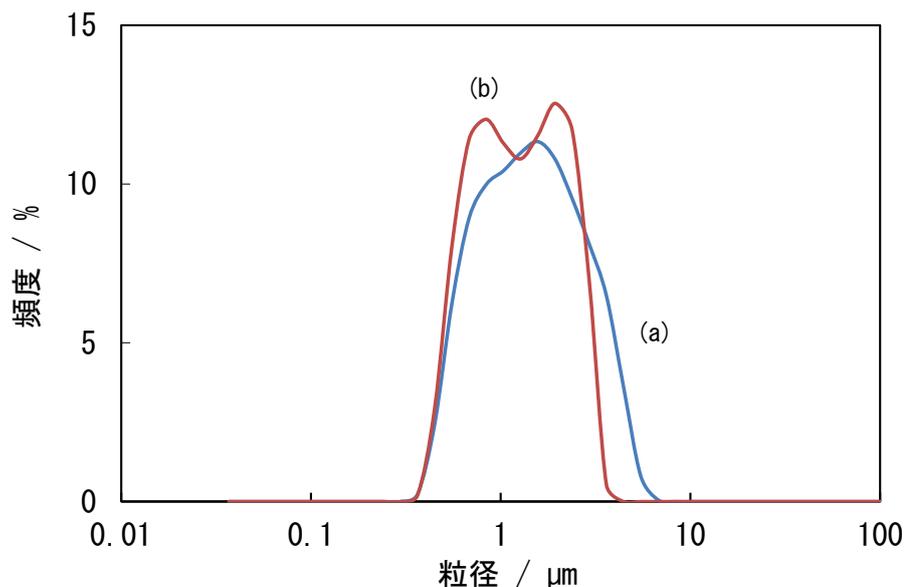


図 8-10 紡錘状カルサイトの粒度に及ぼす超音波照射の影響

反応温度: 70°C, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度: 1.0 mass%, CO_2 ガス濃度: 100%,
 CO_2 ガス流量: 300 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 周波数: 45 kHz, 振幅: 100%,
超音波照射, (a): なし, (b): あり.

最後に、電気伝導率変化から、炭酸化に及ぼす超音波照射の影響について評価した。図 8-11 に超音波照射後の原料の炭酸化時の電気伝導率変化を示す。炭酸化初期の電気伝導率変化は超音波未照射の場合と類似していた。しかしながら、急激な電気伝導率の降下を確認された。このときの炭酸化終了時間は 6.0 分間であり、炭酸化は促進されていた。以上の結果より、超音波照射による前処理によって原料である水酸化カルシウム粒子が分散し、これによって炭酸化が促進され均一な粒度分布を有する紡錘状カルサイトが生成したと考えられる。

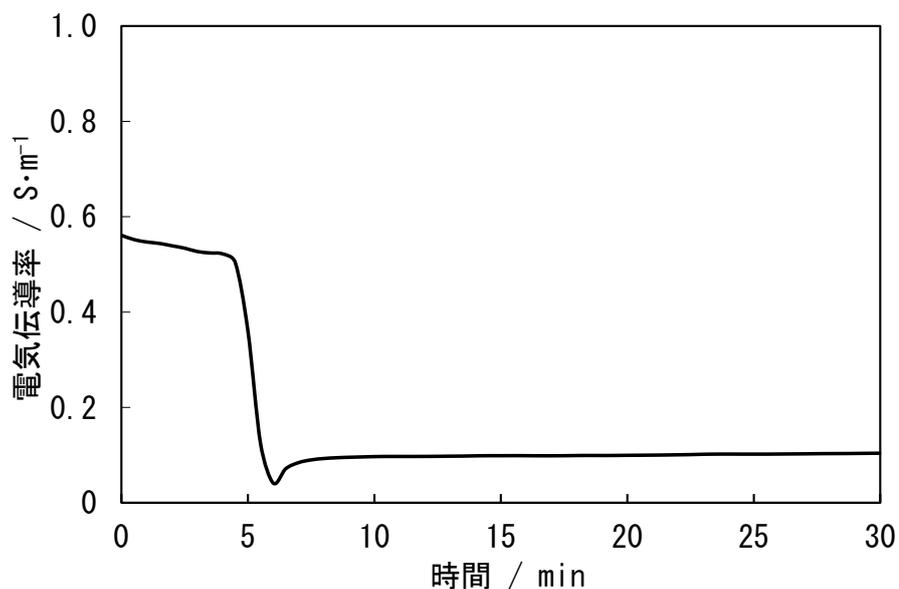


図 8-11 炭酸化時の電気伝導率変化

反応温度: 70°C, Ca(OH)₂濃度: 1.0 mass%, CO₂ガス濃度: 100%,
CO₂ガス流量: 300 cm³・min⁻¹, 周波数: 45 kHz, 振幅: 100%.

8.4 むすび

本章では、炭酸カルシウムの多形であるカルサイトの大形紡錘状結晶の生成に及ぼす炭酸化条件の影響について述べた。Ca(OH)₂-H₂O-CO₂反応系において、反応温度、原料である水酸化カルシウム懸濁液濃度、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の有無といった炭酸化条件を変化させることで、炭酸ガス化合法により炭酸カルシウムの合成を行った。

反応温度を 25-80°C の範囲で変化させたところ、すべての生成物はカルサイト単一相であった。また、紡錘状カルサイトは 50°C から生成していた。反応温度の増大に伴い紡錘状カルサイトの大形化が確認され、70°C での合成が最適であった。

炭酸化終了時間を指標とし、水酸化カルシウム濃度、二酸化炭素ガス濃度および二酸化炭素ガス流量を変化させて炭酸化を行った。しかしながら、大形紡錘状化の支配的な因子は反応温度であった。

炭酸化初期に着目し、1 分間隔で試料の観察を行った。炭酸化開始 1 分間後から紡錘状結晶の生成が確認され、大形化は反応初期の段階で進行していた。なお、炭酸化開始 6 分間後には、炭酸化率は 90% を超えていた。

水酸化カルシウム懸濁液に対して超音波照射を行い、炭酸化を行った。生成物は、紡錘状カルサイトであり、超音波照射によって、均一な粒度分布であることが確認された。

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。

文献

- 1) H. Yamada, N. Hara, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan, (Gypsum & Lime)*, No. 194, 3-12 (1985).
- 2) O. A. Jimoh, T. A. Otitoju, H. Hussin, K. S. Ariffin, N. Baharun, *S. Afr. J. Chem.*, **70**, 1-7 (2017).
- 3) Y. Ota, S. Inui, T. Iwashita, T. Kasuga, Y. Abe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 196-200 (1996).
- 4) L. Xiang, Y. Xiang, Z. G. Wang, Y. Jin, *Powder Technol.*, **126**, 129-133 (2002).
- 5) J. García Carmona, J. Gómez Morales, R. Rodríguez Clemente, *J. Colloid interf. Sci.*, **261**, 434-440 (2003).
- 6) Y. Kojima, Y. Kawamoto, R. Koshikawa, T. Umegaki, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **22**, 206-212 (2015).
- 7) Y. Kojima, T. Kakinuma, S. Mochimaru, T. Morikawa, T. Takano, K. Yamashita, T. Umegaki, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **23**, 265-270 (2016).
- 8) Y. Kojima, K. Kobayashi, S. Tamura, T. Umegaki, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **27**, 335-341 (2020).
- 9) Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1145-1152 (1993).
- 10) S. R. Shirsath, B. A. Bhanvase, S. H. Sonawane, P. R. Gogate, A. B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.*, **35**, 124-133 (2017).
- 11) S. R. Shirsath, S. H. Sonawane, D. R. Saini, A. B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.*, **24**, 132-139 (2015).
- 12) Y. Kojima, K. Yamaguchi, N. Nishimiya, *Ultrason. Sonochem.*, **17**, 617-620 (2010).
- 13) Y. Kojima, T. Umegaki, N. Nishimiya, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **20**, 282-287 (2013).

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

9.1 まえがき

第8章では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系において、各種炭酸化条件を変化させることでコロイド状や紡錘状といった炭酸ガス化合法により得られる代表的なカルサイト粒子の生成が観察された。第8章における炭酸化条件以外にも、炭酸ガス化合法においては、添加剤を用いることで種々の形状を持つ炭酸カルシウムの生成が報告されている¹⁾。また、炭酸ガス化合法に限らず、添加剤を用いた各種炭酸カルシウムの合成というのは、有機化合物や金属イオンといった人体に有害な物質を添加剤として使用することもある。このため、特異な形状が得られたとしても、作業員やその後の利用者への健康が害される可能性が懸念される。また、添加剤に食品添加物を用いても炭酸カルシウムの形状に影響を及ぼすことが報告されており、Kojimaらは $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系においてクエン酸を添加することで、比表面積が $100\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ を超えるナノサイズカルサイトの合成について報告している⁷⁾。このとき得られるカルサイトの形状は針状である。クエン酸は食品に含まれるカルボン酸の一種であるため、それ自体は人体に悪影響を与えない。そこで本章では、人体に悪影響を与えない添加剤として食用色素に着目した。食用色素は一般に、食品に色味を与えるために添加される色素であり、様々な色の食用色素が存在する。本章では、黄色色素であるSunset Yellow FCFおよび青色色素であるBrilliant Blue FCFを添加剤として用いた。上記の色素は室温下で粉末状であり、水には容易に溶解する。このため、原料である水酸化カルシウム懸濁液にこれら食用色素を添加して炭酸化を行うことで、生成する炭酸カルシウムの形状変化や色素の存在によって生成する炭酸カルシウムの着色なども予想される。自然界には有色の炭酸カルシウムも存在するが、そのほとんどは白色であるため、色味を有する炭酸カルシウムの合成が可能となれば、顔料や化粧品など新規用途の拡大が期待できる。本章では、色素を用いて着色された炭酸カルシウムを着色炭酸カルシウムと呼んだ。なお、色素と同時にクエン酸も添加し、色素との相互作用についても検討を行った。

炭酸カルシウムの合成は、水酸化カルシウム懸濁液に対して食用色素およびクエン酸を添加し、そこに二酸化炭素ガスを吹き込むことにより行った。本章では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系における食用色素を添加剤として用いた着色炭酸カルシウムの合成を目的とし、生成物に及ぼす色素添加とクエン酸添加の影響および生成物の発色性について検討を行った。

9.2 実験方法

原料として、2.0 mass%水酸化カルシウム懸濁液を調製した。この懸濁液に対して、食用色素である Sunset Yellow FCF および Brilliant Blue FCF を水酸化カルシウムと色素の重量比が 50:1 となるように添加した。さらに、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ クエン酸水溶液を 0-8 cm^3 添加した。これら懸濁液に対して、原料を均一に分散させるため超音波照射を 1 分間行った。その後、各種懸濁液に対して、100%二酸化炭素をガス流量 $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ でガラスボールフィルターを用いて吹き込むことで炭酸化を行った。炭酸化中は攪拌羽根を用いて攪拌速度 200 rpm にて攪拌を行った。炭酸化中の懸濁液の電気伝導率および pH 変化はマルチ水質計を用いて測定した。炭酸化終了後は、アセトンを用いて洗浄、ろ過を行うことでこれを試料とした。

得られた試料のキャラクタリゼーションは、X線回折および走査電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。また、得られた試料の彩度を輝度計を用いて測定した。

9.3 結果と考察

9.3.1 色素およびクエン酸添加の影響

はじめに、食用色素として Sunset Yellow FCF を用いてクエン酸添加量 0, 5 および 8 cm^3 において炭酸化を行った。原料懸濁液の色は色素を添加したことにより赤褐色に呈色し、炭酸化後の懸濁液の色は橙色に呈色していた。これは、炭酸化開始前の懸濁液の pH が 12.8 であり、炭酸化によって pH が低下し、炭酸化終了後の pH が 6.1 となったためである。図 9-1 に色素およびクエン酸を添加して得られた試料の X 線回折図形を示す。得られた試料は、すべてのクエン酸添加量において、カルサイト単一相の生成が確認された。色素およびクエン酸の存在下においても、水酸化カルシウムの炭酸化は進行していると考えられる。さらに、回折ピークに着目すると、クエン酸添加量の増大に伴い、カルサイトのピーク強度が減少している様子が確認された。この結果は Kojima らの結果とよく一致しており、クエン酸の存在によってカルサイトの結晶成長が抑制されるためと考えられる⁷⁾。

同様に、食用色素である Brilliant Blue FCF を用いて炭酸化を行った。図 9-2 に色素およびクエン酸を添加して得られた試料の X 線回折図形を示す。Sunset Yellow FCF を用いた場合と同様に、得られた試料はすべてカルサイト単一相の生成が確認された。なお、同じく赤色の食用色素である Acid Red 92 を添加した場合においても、カルサイト単一相が生成する⁸⁾。

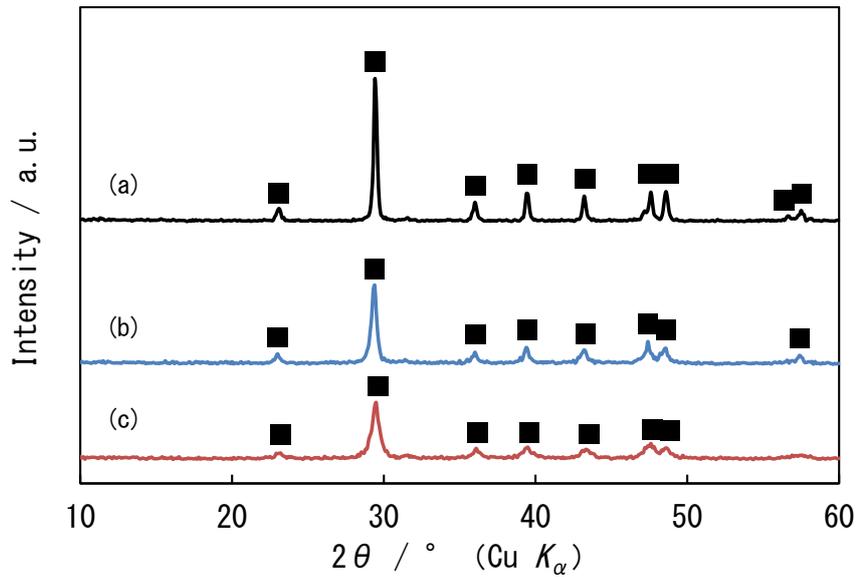


図 9-1 色素およびクエン酸添加により得られた試料の X 線回折図形

■:カルサイト,
 Sunset Yellow FCF 添加,
 クエン酸添加量 / cm³, (a) :0, (b) :5, (c) :8.

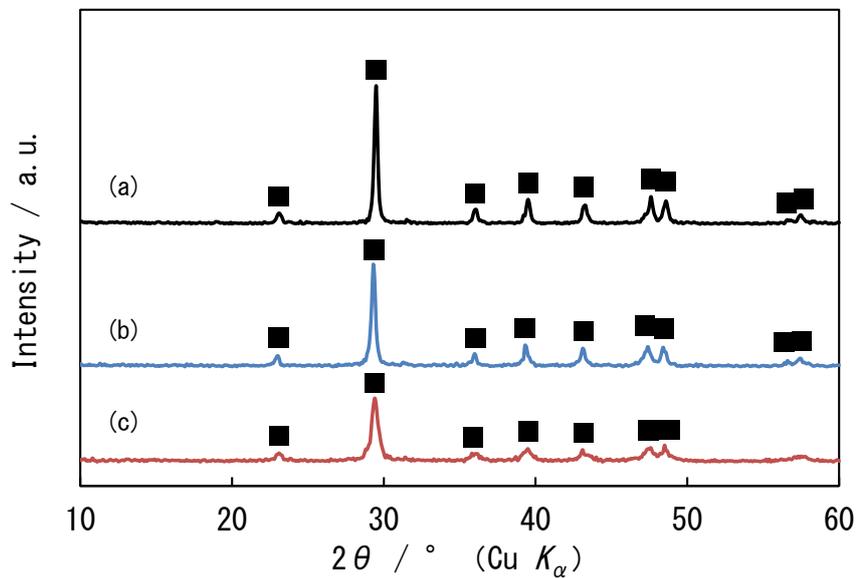


図 9-2 色素およびクエン酸添加により得られた試料の X 線回折図形

■:カルサイト,
 Brilliant Blue FCF 添加,
 クエン酸添加量 / cm³, (a) :0, (b) :5, (c) :8.

つぎに、得られた試料の SEM 観察を行った。図 9-3 に Sunset Yellow FCF を添加して得られた試料の SEM 観察結果を示す。クエン酸無添加において得られた試料は、微細なコロイド状カルサイトの生成が観察された。一般的な炭酸ガス化合法により得られる形状と類似していることから、Sunset Yellow FCF のみの添加はその形状に大きな影響を及ぼさないと考えられる。クエン酸添加量 5 cm^3 においては楕円状カルサイトの生成、添加量 8 cm^3 において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、クエン酸の添加によって特徴的な形状のカルサイトが得られた。類似した形状としては、反応系は異なるが、有機物などを添加剤として用いた場合に得られることが報告されている⁹⁾⁻¹²⁾。また、クエン酸添加のみの炭酸化では、このような形状の生成は報告されていない⁷⁾。このため、Sunset Yellow FCF とクエン酸との相互作用によって、特異な形状のカルサイトが生成したと推察される。

つぎに、図 9-4 に Brilliant Blue FCF を添加して得られた試料の SEM 観察結果を示す。クエン酸無添加において得られた試料は、微細なコロイド状カルサイトの凝集体が観察された。さらに、クエン酸添加量 5 cm^3 において楕円状、 8 cm^3 においてはダンベル状およびロッド状のカルサイトの生成が観察され、その形状は Sunset Yellow FCF を添加して得られた試料と類似していた。粒径に関しては、Brilliant Blue FCF の添加により得られた試料は Sunset Yellow FCF を添加した場合と比較して粒径が小さくなった。

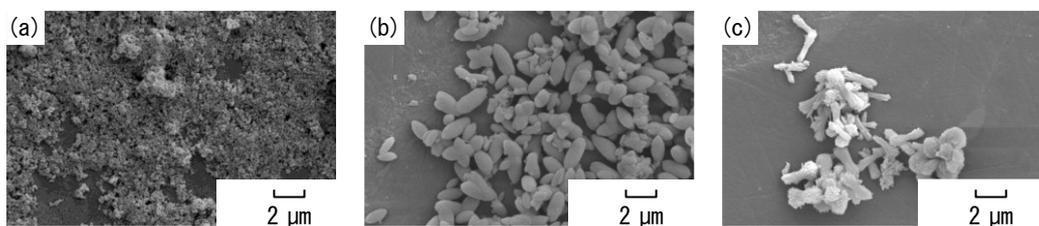


図 9-3 色素およびクエン酸添加により得られた試料の SEM 観察結果

Sunset Yellow FCF 添加,
クエン酸添加量 / cm^3 , (a) : 0, (b) : 5, (c) : 8.

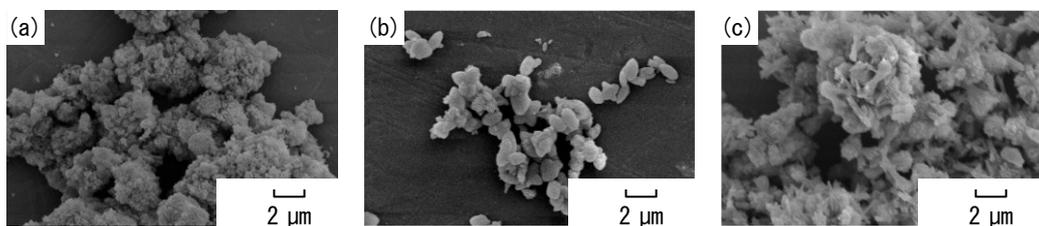


図 9-4 色素およびクエン酸添加により得られた試料の SEM 観察結果

Brilliant Blue FCF 添加,
クエン酸添加量 / cm^3 , (a) : 0, (b) : 5, (c) : 8.

つぎに、炭酸化時の電気伝導率変化を測定することで、炭酸化時の差異を評価した。図 9-5 に炭酸化時の電気伝導率変化を示す。まず、色素無添加および Sunset Yellow FCF を添加した炭酸化では、類似した変化を示し、炭酸化の開始に伴って非晶質炭酸カルシウム(ACC)の生成により一度低下し、ACC の溶解によって上昇、その後カルサイトへの結晶化によって低下した。炭酸化終了時間は、色素無添加の場合は 10.5 分間後、Sunset Yellow FCF を添加した場合は 9.5 分間後となり、Sunset Yellow FCF の添加によって若干の炭酸化の促進が確認された。一方、Brilliant Blue FCF を添加した炭酸化では急激な電気伝導率の変化が確認され、炭酸化終了時間は 3.5 分間後となり炭酸化の大幅な促進が確認された。これは各色素の構造あるいは分子量などの違いによるものと推察される。この様に、Brilliant Blue FCF を添加することで炭酸化が促進され、カルサイトの結晶成長よりも、カルサイト結晶核の発生が主反応となったため、Sunset Yellow FCF を添加した場合と比較して粒径の小さい粒子が生成したと考えられる。

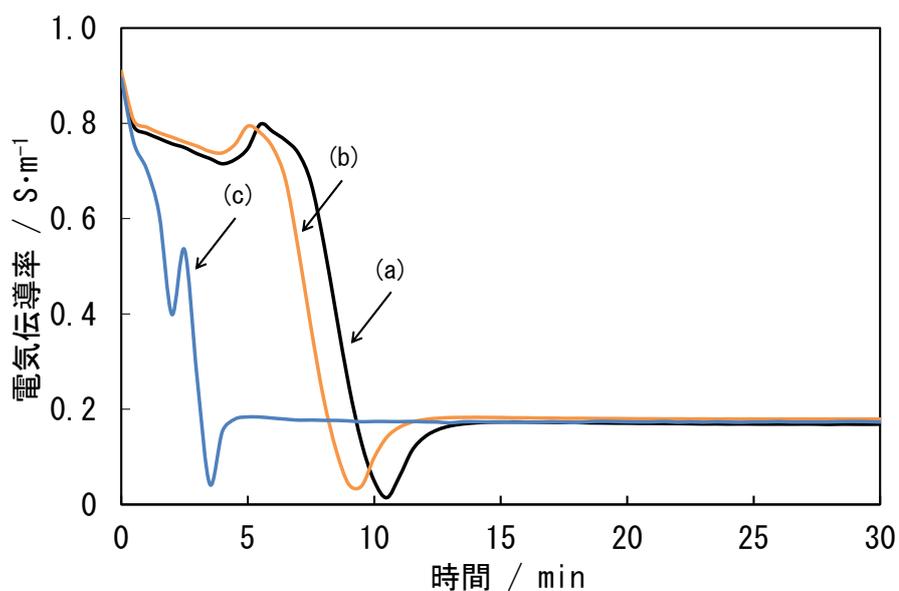


図 9-5 炭酸化時の電気伝導率変化

クエン酸無添加,
(a) : 色素無添加, (b) : Sunset Yellow FCF 添加, (c) : Brilliant Blue FCF 添加.

9.3.2 着色炭酸カルシウムの発色性

本章で得られた着色炭酸カルシウムは、Sunset Yellow FCF を添加した試料は黄色に、Brilliant Blue FCF を添加した試料は青色に発色していることが観察された。図 9-6 に得られた試料の外観写真を示す。これは、色素存在下において炭酸化を行ったためである。目視より、本章で得られた着色炭酸カルシウムの色味は、クエン酸添加によって減少している様子が観察された。

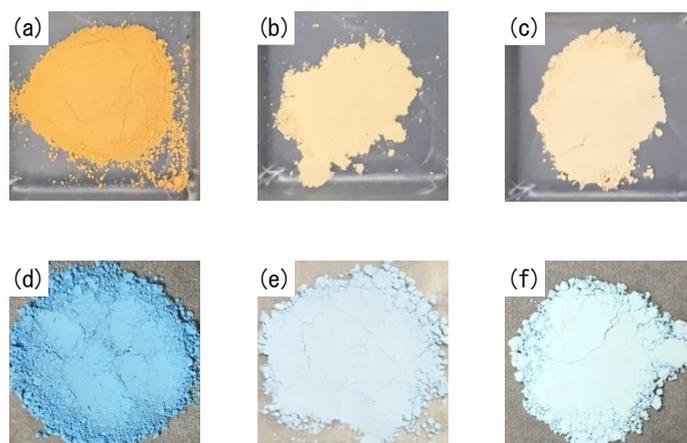


図 9-6 得られた試料の外観写真

(a), (b), (c) : Sunset Yellow FCF 添加, (d), (e), (f) : Brilliant Blue FCF 添加,
クエン酸添加量 / cm^3 , (a), (d) : 0, (b), (e) : 5, (c), (f) : 8.

そこで、輝度計を用いて彩度測定を行い、得られた着色炭酸カルシウムの発色性について評価を行った。図 9-7 に得られた試料の彩度 b^* を示す。彩度 b^* の値は正の値で黄色、負の値で青色を表し、その絶対値が高いほど黄色および青色の彩度が高いことを示す。クエン酸無添加で得られた着色炭酸カルシウムは、クエン酸を添加して得られた試料と比較し b^* の絶対値が高い結果が得られた。つまり、Suset Yellow FCF のみを添加して得られた着色炭酸カルシウムは最も黄色が鮮やかに発色しており、Brilliant Blue FCF のみを添加して得られた試料は最も青色が鮮やかに発色していることを示す。

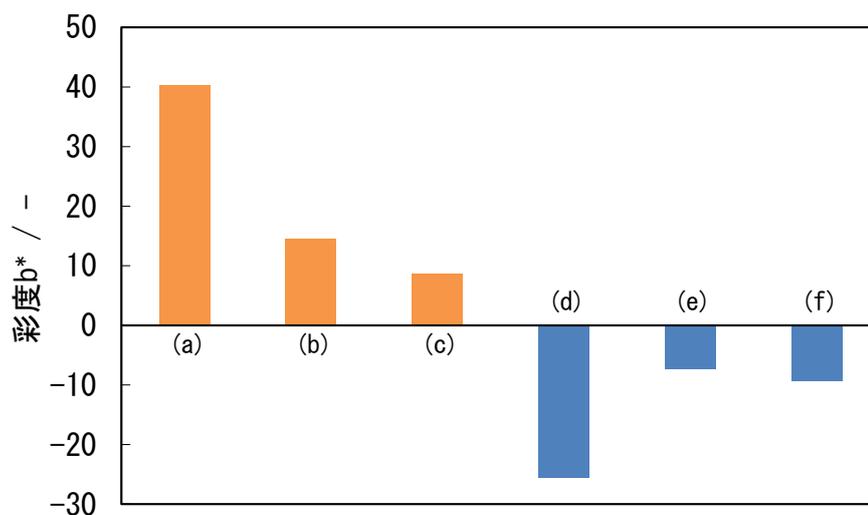


図 9-7 得られた試料の彩度 b^*

(a), (b), (c) : Sunset Yellow FCF 添加, (d), (e), (f) : Brilliant Blue FCF 添加,
クエン酸添加量 / cm^3 , (a), (d) : 0, (b), (e) : 5, (c), (f) : 8.

これまで、炭酸カルシウム粉末に対して、指示薬や食用色素などを含有した着色液を混合することで炭酸カルシウムを着色した報告例がある¹³⁾⁻¹⁵⁾。このとき、炭酸カルシウム粒子の表面上に色素を吸着させることにより炭酸カルシウムが着色される。しかしながら、物理的に吸着しているため、純水による洗浄操作によって容易に色落ちしてしまう。本章で得られた着色炭酸カルシウムの着色現象に関しては、二つの機構によって着色されていると考えられる。一つ目は、上述した様に生成する炭酸カルシウム粒子表面上への色素の吸着による着色である。二つ目は、ACC からカルサイトへと結晶化する際に色素を結晶内部へと取込むことによる着色である。そこで、得られた着色炭酸カルシウムを純水による洗浄操作を行うことで、彩度の減少と本章における着色現象について検討を行った。試料は、各色素において彩度の絶対値が最も高い値を示したクエン酸無添加で得られた着色炭酸カルシウムを用いた。図 9-8 に洗浄後の試料の外観写真を示す。洗浄操作によって各試料の色落ちが観察されたが、発色性は維持していた。

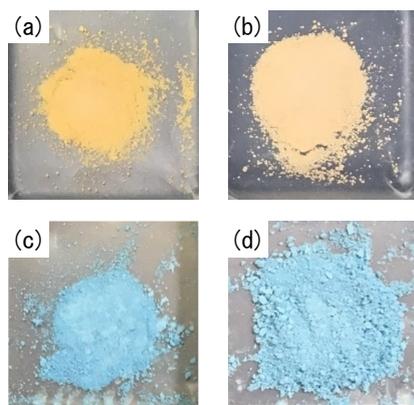


図 9-8 洗浄後の試料の外観写真

クエン酸無添加,
(a), (b): Sunset Yellow FCF 添加, (c), (d): Brilliant Blue FCF 添加,
洗浄水量 / cm^3 , (a), (c): 100, (b), (d): 1000.

最後に、洗浄後の試料の彩度測定を行った。図 9-9 に洗浄水量と試料の彩度 b^* の関係を示す。各色素を添加して得られた試料の彩度 b^* の絶対値は洗浄水量 200 cm^3 まで減少し、その後は変化量が緩やかになった。この洗浄水量 200 cm^3 における彩度の減少は、カルサイト粒子表面上に吸着していた色素が洗浄操作によって除去されたものと考えられる。また、洗浄後も発色性を示していたのは、カルサイト結晶内部に色素を取込んだためと推察される。炭酸カルシウムは難溶性であるため、純水による洗浄操作では取込まれた色素は分離されず、結晶中に残存することで洗浄操作後も発色性を示すと考えられる。さらに、クエン酸無添加において得られた試料の彩度の絶対値が高くなった原因としては、各試料の粒径が関係している。クエン酸無添加で得られた試料は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細なコロイド状カルサイトである。カルサイト粒子が微細化し、各粒子に均一に色素が取り込まれたことにより、彩度の値が高くなったと考えられる。

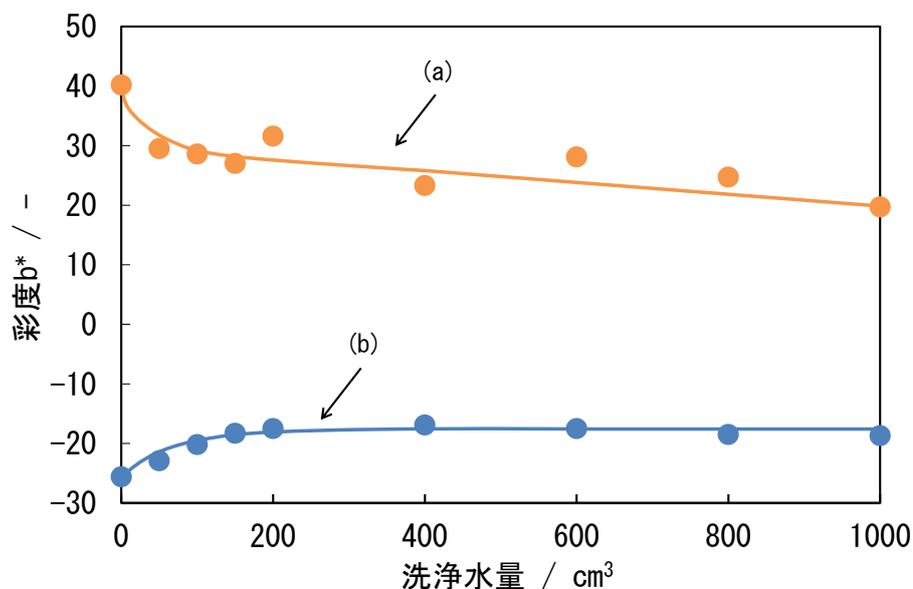


図 9-9 洗浄水量と彩度 b^* の関係

クエン酸無添加,

(a): Sunset Yellow FCF 添加, (b): Brilliant Blue FCF 添加.

9.4 むすび

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。Ca(OH)₂-H₂O-CO₂反応系において、食用色素である Sunset Yellow FCF および Brilliant Blue FCF を添加し、さらにクエン酸を添加することで炭酸ガス化合法により炭酸カルシウムの合成を行った。

色素添加量を一定とし、クエン酸添加量を 0-8cm³の範囲で変化させたところ、すべての生成物はカルサイト単一相であった。クエン酸添加量によってその形状は異なり、クエン酸無添加ではコロイド状、添加量 5cm³では楕円状、添加量 8cm³ではダンベル状およびロッド状のカルサイトの生成が観察された。なお、各色素添加においてその形状は類似していた。

得られた着色炭酸カルシウムは、色素特有の発色性を有しており Sunset Yellow FCF を添加した場合は黄色、Brilliant Blue FCF を添加した場合は青色に発色し、クエン酸無添加において得られた試料が最も彩度の絶対値が高い結果が得られた。

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。

文献

- 1) H. Tanaka, H. Horiuchi, T. Ohkubo, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan, (Gypsum & Lime)*, No. 216, 314-321 (1988).
- 2) Y. Ota, S. Inui, T. Iwashita, T. Kasuga, Y. Abe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 196-200 (1996).
- 3) L. Xiang, Y. Xiang, Z. G. Wang, Y. Jin, *Powder Technol.*, **126**, 129-133 (2002).
- 4) D. Konopacka-Łyskawa, B. Kościelska, J. Karczewski, *J. Cryst. Growth*, **418**, 25-31 (2015).
- 5) Y. Kojima, Y. Kawamoto, R. Koshikawa, T. Umegaki, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **22**, 206-212 (2015).
- 6) 関根崇人, 遠山岳史, 田中宏一, “平成 28 年度 日本大学理工学部 学術講演会予稿集”, (2016) p. 1080-1081.
- 7) Y. Kojima, T. Kakinuma, S. Mochimaru, T. Morikawa, T. Takano, K. Yamashita, T. Umegaki, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **23**, 265-270 (2016).
- 8) Y. Kojima, A. Nasu, T. Kojima, T. Morikawa, R. Nakayama, T. Umegaki, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **29**, 9-13 (2022).
- 9) Y. Chen, X. Ji, X. Wang, *Mater. Lett.*, **64**, 2184-2187 (2010).
- 10) L. Xie, X. Song, W. Tong, C. Gao, *J. Colloid Interf. Sci.*, **385**, 274-281 (2012).
- 11) M. M. M. G. P. G. Mantilaka, H. M. T. G. A. Pitawala, R. M. G. Rajapakse, D. G. G. P. Karunaratne, K. G. Upul Wijayantha, *J. Cryst. Growth*, **392**, 52-59 (2014).
- 12) G. Yuan, X. Chen, X. Li, Q. Liang, G. Miao, B. Yuan, *Powder Technol.*, **284**, 253-256 (2015).
- 13) Y. Kojima, H. Watanabe, Y. Kawamoto, T. Morikawa, T. Takano, K. Yamashita, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **24**, 69-73 (2017).
- 14) Y. Kojima, H. Watanabe, T. Morikawa, T. Takano, K. Yamashita, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **24**, 200-204 (2017).
- 15) Y. Kojima, R. Komamura, T. Morikawa, T. Takano, K. Yamashita, T. Umegaki, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **25**, 215-221 (2018).

第10章 総括

第1章 本研究の目的

第1章では、本研究の目的について述べた。二酸化炭素は温室効果ガスの中でも全排出量の大半を占めており、二酸化炭素排出量を削減することが急務とされている。近年、カーボンニュートラルを実現するために、CCSやCCUといった二酸化炭素の固定化が注目されている。CCSとは、二酸化炭素を回収・圧縮して地中に貯蔵する技術である。一方、CCUとは、二酸化炭素を資源として各物質中に固定化する技術である。このCCUによる二酸化炭素の固定化物質には標準生成ギブスエネルギーの観点から、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。炭酸カルシウムには形状の異なる三つの結晶多形が存在し、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトが存在する。また、各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。これら多形は種々の合成条件を変化させることで生成する。炭酸カルシウムの主な用途はセメント原料であり、二酸化炭素固定化後の炭酸カルシウムの用途の多くはセメント原料やコンクリート骨材としての利用などである。一方、化学的に合成される炭酸カルシウムはフィラーとして利用されており、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様々な機能性の向上が見込まれる。フィラーとして、所望の機能を有する炭酸カルシウムを得ることが可能となれば、CCUにより二酸化炭素排出量を削減しながら、機能性フィラーとして炭酸カルシウムを生成することができる。

炭酸カルシウムに機能性を発現させるためには所望の結晶構造、形状および粒径とすることが必要である。結晶構造については、安定相であるカルサイト単一相は容易に得ることができ、準安定相であるアラゴナイトおよびバテライトは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。さらに、形状および粒径を制御することが可能となれば、機能性フィラーとして新規用途ならびに既存の材料の代替品など幅広い選択肢をとることができる。

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、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。

第2章 本研究の背景

第2章では、本研究の背景について述べた。地球温暖化の原因物質とされる温室効果ガスである二酸化炭素の排出量について示し、二酸化炭素排出量削減の重要性について述べた。さらに、CCUによる二酸化炭素の固定化物質として、標準生成ギブスエネルギーの観点から炭酸カルシウムが有力であることを示し、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。

そして、本研究のターゲット材料である炭酸カルシウムの基礎的性質を示し、各種多形(カルサイト、アラゴナイト、バテライトおよびACCなど)について解説した。炭酸カルシウムの合成方法、各種多形の合成条件、炭酸カルシウムの用途および炭酸カルシウムの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

第3章では、本研究で用いた主な測定方法について述べた。得られた試料のキャラクターゼーションは、X線回折、走査電子顕微鏡(SEM)、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)、熱重量示差熱分析(TG-DTA)、BET式比表面積測定、レーザー回折式粒度分布測定、pH・電気伝導率測定および彩度測定を用いて行った。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

第4章では、炭酸カルシウムの多形である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。 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系において、室温下で反応前の塩化カルシウム水溶液の初期 pH を調整し、炭酸カルシウムの合成を行った。初期 pH は 2.0-11.3 の範囲で調整した。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ことで炭酸カルシウムの合成を行った。

初期 pH 調整なしの条件では、初期 pH は 6.5 であり、生成物はカルサイトおよびバテライト混合相であった。なお、このときのバテライト生成量は 60%であった。反応初期に ACC が生成し、これがカルサイトおよびバテライトへと結晶化していた。

初期 pH の調整を行った条件では、初期 pH 2.5 では球状バテライト単一相が得られた。さらに、初期 pH の増大に伴いカルサイト生成量が増大し、初期 pH 11.3 では菱面

体状カルサイト単一相が得られた。ACCの結晶化に着目し、結晶化前である反応開始2分間後のpH(結晶化pH)から HCO_3^- イオン量の算出を行った。 HCO_3^- イオン量とバテライト生成量の関係について整理したところ、結晶化pHが9.7以下であり、 HCO_3^- イオン量が80%以上のとき、バテライト単一相が得られた。

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。本章で得られた球状バテライトは、製紙や化粧品などへのフィラーとしての利用が期待できると考えられる。

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、炭酸カルシウムの多形である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。 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反応系において、反応温度40-70°Cの範囲で反応前の塩化カルシウム水溶液の初期pHを調整し、炭酸カルシウムの合成を行った。

初期pHの調整を行わず反応温度のみを変化させたところ、X線回折の結果から40°Cではバテライトを主体とするカルサイトおよびバテライト混合相が得られた。50°Cからはアラゴナイトが生成し、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトの3つの多形の混合相が得られた。さらに、60°C以上ではアラゴナイト単一相が得られた。反応温度の増大に伴い、アラゴナイトの結晶性は高くなった。

反応温度と初期pHを変化させて合成を行ったところ、50および60°Cの条件において初期pHを2.4にすると、アラゴナイトおよびバテライト混合相が得られた。50°Cにおいて初期pHを10.1にすると、カルサイトおよびアラゴナイト混合相が得られた。さらに、反応温度70°Cにおいて初期pHを変化させることで、初期pHの増大に伴いアラゴナイト結晶の微細化が確認された。アラゴナイトの形状は針状および柱状であった。比表面積測定の結果からも、初期pHの増大に伴いその値は増大し、初期pH2.4において最小 $4.1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、初期pH10.8において最大 $14.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となった。また、反応温度の増大によって、生成するアラゴナイト結晶の凝集が解けていき、分散性の向上が確認された。

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。本章で得られた針状および柱状アラゴナイトは、製紙やプラスチックなどへのフィラーとしての利用が期待できると考えられる。

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、炭酸カルシウムの結晶多形前駆体である ACC の生成に及ぼす反応溶液の体積の影響について述べた。CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O 反応系において、液体を微粒化するアトマイザーを用いて各反応溶液を微細な霧化液滴とし、これらを作製した反応装置内で衝突させる霧化合成によって炭酸カルシウムの合成を行った。

反応溶液濃度を 0.1-1.5 mol・dm⁻³ の範囲で変化させたところ、霧化合成の生成物はすべて球状 ACC 単一相であった。得られた ACC の粒径は、反応溶液濃度の増大に伴い微細化していることが確認され、1.5 mol・dm⁻³ において粒径は最小で 30 nm であった。

霧化合成により得られた ACC の特性として、その比表面積は反応溶液濃度 1.5 mol・dm⁻³ のとき最大で 72 m²・g⁻¹ であった。さらに、得られた ACC はその結合水量が反応溶液濃度の増大に伴い減少し、一般的に液相合成により得られる ACC と比較し、結合水量が 1.10 と低い値をとった。安定性も高く 1 週間室温下で放置してもその状態を維持していることが確認された。

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。本章で得られた微細球状 ACC は、製紙、プラスチックおよびゴムなどへのフィルターとしての利用が期待できると考えられる。

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、炭酸カルシウムの多形である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述べた。CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O 反応系において、室温下で一方の反応溶液を霧化液滴とし、もう一方の反応溶液中に連続的に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を行った。

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、アルコール無添加の霧化合成では菱面体状カルサイト単一相が得られた。本章では、反応が緩やかに進行することから ACC を経由せず、炭酸水素カルシウムを経由して、その脱炭酸反応によってカルサイトが析出していた。また、メタノールおよびエタノールを添加して、バテライトの溶解度を低下させることで、バテライトの生成が確認された。

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、アルコール無添加の霧化合成では球状バテライト単一相が得られた。この反応に関しても ACC を経由せずにバテライトが直接析出していた。また、反応溶液濃度 0.1 mol・dm⁻³ においてメタノールを添加することで、これまで報告例のない紡錘状バテライトの生成が確認され

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。本章で得られた球状バテライトは、製紙や化粧品などへのフィラーとしての利用が期待できると考えられる。

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、炭酸カルシウムの多形であるカルサイトの大形紡錘状結晶の生成に及ぼす炭酸化条件の影響について述べた。 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 反応系において、反応温度、原料である水酸化カルシウム懸濁液濃度、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の有無といった炭酸化条件を変化させることで、炭酸ガス化合物により炭酸カルシウムの合成を行った。

反応温度を 25-80°C の範囲で変化させたところ、すべての生成物はカルサイト単一相であった。また、紡錘状カルサイトは 50°C から生成した。反応温度の増大に伴い紡錘状カルサイトの大形化が確認されたが、80°C では結晶同士の衝突により生じた微細カルサイトが混在していたため、70°C を最適条件とした。

炭酸化終了時間を反応速度の指標とし、水酸化カルシウム濃度、二酸化炭素ガス濃度および二酸化炭素ガス流量を変化させて炭酸化を行った。これらの条件を変化させることで、炭酸化終了時間を促進および遅延させることが可能となった。しかしながら、大形紡錘状化の支配的な因子は反応温度であった。

炭酸化初期に着目し、1 分間隔で試料の観察を行った。炭酸化開始 1 分間後から紡錘状カルサイトの生成が確認され、その大形化は反応初期の段階で進行していた。なお、炭酸化開始 6 分間後には、炭酸化率は 90% を超えていた。

水酸化カルシウム懸濁液に対して超音波照射を行い、炭酸化を行った。生成物は、紡錘状カルサイトであり、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。本章で得られた紡錘状カルサイトは、製紙やプラスチックなどへのフィラーとしての利用が期待できると考えられる。

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

いて述べた。Ca(OH)₂-H₂O-CO₂反応系において、食用色素である Sunset Yellow FCF および Brilliant Blue FCF を添加し、さらにクエン酸を添加することで炭酸ガス化合法により炭酸カルシウムの合成を行った。

色素添加量を一定とし、クエン酸添加量を 0-8 cm³ の範囲で変化させたところ、すべての生成物はカルサイト単一相であった。しかしながら、クエン酸添加量によってその形状は異なり、クエン酸無添加ではコロイド状、添加量 5 cm³ では楕円状、添加量 8 cm³ ではダンベル状およびロッド状のカルサイトの生成が確認された。各色素添加において、その形状は類似していた。Brilliant Blue FCF を添加した試料は、炭酸化が促進され若干の微細化が確認された。

得られた着色炭酸カルシウムは色素特有の色味を有しており、Sunset Yellow FCF を添加した場合は黄色、Brilliant Blue FCF を添加した場合は青色に発色しており、クエン酸無添加において得られた試料が最も彩度の絶対値が高い結果が得られた。これは、カルサイトへの結晶化の際に、結晶中に色素が取り込まれたためである。

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。本章で得られた着色炭酸カルシウム(カルサイト)は、顔料や化粧品などへのフィラーとしての利用が期待できると考えられる。

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。

著者論文リスト

和文

- 1 “炭酸カルシウムの多形に及ぼす反応溶液の添加速度の影響”
M. Kogo, T. Umegaki, Y. Kojima, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan.*, **25**, 144-150 (2018).
- 2 “霧化合成による非晶質炭酸カルシウムの生成とその特性”
M. Kogo, T. Umegaki, Y. Kojima, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan.*, **26**, 119-124 (2019).

英文

- 1 “Effect of pH on formation of single-phase vaterite”
M. Kogo, T. Umegaki, Y. Kojima, *J. Cryst. Growth*, **517**, 35-38 (2019).
- 2 “Control of aragonite formation and its crystal shape in CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O reaction system”
M. Kogo, K. Suzuki, T. Umegaki, Y. Kojima, *J. Cryst. Growth*, **559**, 125964 (2021).
- 3 “Synthesis of colored calcium carbonate and its color”
M. Kogo, N. Uzawa, A. Nasu, T. Umegaki, Y. Kojima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **130**, 94-99 (2022).
- 4 “Synthesis of Large Spindle-Shaped Calcite by Carbonation Process and Effect of Various Conditions on Its Shape”
M. Kogo, K. Suzuki, T. Umegaki, Y. Kojima, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan.*, **29**, 140-148 (2022).

著者発表リスト

口頭発表

- 1 “炭酸カルシウムの多形に及ぼす反応液の添加速度の影響”
2017年6月8-9日
○向後光亨, 梅垣哲士, 小嶋芳行
無機マテリアル学会第134回学術講演会
- 2 “霧化液滴を用いた炭酸カルシウムの合成”
2017年9月4-5日
○向後光亨, 梅垣哲士, 小嶋芳行
第33回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
- 3 “炭酸カルシウムの多形に及ぼすpHの影響”
2017年11月16-17日
○向後光亨, 宮本航平, 梅垣哲士, 小嶋芳行
無機マテリアル学会第135回学術講演会
- 4 “炭酸カルシウムの霧化合成”
2018年6月7-8日
○向後光亨, 梅垣哲士, 小嶋芳行
無機マテリアル学会第136回学術講演会
- 5 “霧化合成による非晶質炭酸カルシウムの生成とその特性”
2018年9月26-27日
○向後光亨, 梅垣哲士, 小嶋芳行
第34回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
- 6 “着色炭酸カルシウムの合成とその発色”
2021年9月1-3日
○向後光亨, 梅垣哲士, 小嶋芳行
日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム

ポスター発表

1 “Effect of pH on formation of single-phase vaterite”

2018年6月17-21日

○Mitsuaki Kogo, Kohei Miyamoto, Tetsuo Umegaki, Yoshiyuki Kojima

International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018

謝辞

本研究を行うにあたり、終始多大なるご指導を賜りました日本大学理工学部小嶋芳行教授に深甚なる感謝を申し上げます。

本論文のまとめにあたり、ご助言いただきました日本大学理工学部遠山岳史教授、梅垣哲士教授に深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

このような機会をいただきました株式会社奈良機械製作所に深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

最後に、本研究に協力していただきました宮本航平氏、鈴木健太氏、宇澤成美氏、那須有紗氏に心より御礼申し上げます。