



メソポーラス炭酸カルシウムの構造制御に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2018-06-06 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 大磯, 孝弘 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00009632



博 士 学 位 論 文

題 目

メソポーラス炭酸カルシウムの構造制御に関する研究

Study on nanostructure control of mesoporous
calcium carbonate

室蘭工業大学大学院工学研究科 工学専攻
先端環境創生工学コース

大 磯 孝 弘

提出年月日 平成 30 年 3 月 19 日

目次

第 1 章	序論	1
1.1.	研究背景	1
1.2.	メソポーラス炭酸カルシウムの合成と既往の研究	3
1.2.1.	軽質炭酸カルシウムの製造法	3
1.2.2.	多孔質炭酸カルシウムの合成とその応用	4
1.3.	本研究の目的と構成	6

Reference 7

第 2 章	熟成温度による粒子特性制御	11
2.1.	緒言	11
2.2.	DLVO 理論	12
2.2.1.	静電相互作用	12
2.2.2.	van der Waals 相互作用	13
2.2.3.	全ポテンシャルエネルギー	14
2.3.	混合溶媒中での炭酸カルシウムの合成	19
2.4.	粒子特性の評価	20
2.5.	生成した炭酸カルシウムの粒子特性	21
2.6.	粒子形成メカニズムの提案	24
2.7.	結言	26

使用記号 27

Reference 29

第 3 章	脂肪酸の添加による粒子界面への影響	30
3.1.	緒言	30
3.2.	溶液中での脂肪酸の添加効果	31

3.3. 生成した炭酸カルシウムの粒子特性	32
3.4. 粒子形成のメカニズム	37
3.5. 結言	42

Reference 43

第 4 章 凝集速度に基づく粒子径制御	44
4.1. 緒言	44
4.2. 溶液中での粒子の凝集	45
4.3. 粒子の凝集における濃度の影響	50
4.4. 結言	53

使用記号 54

Reference 55

第 5 章 本研究の総括	56
5.1. 本研究の成果	56
5.2. 本研究の今後の展開	57

Publication List..... 60

謝辞 61

第1章 序論

1.1. 研究背景

主成分が炭酸カルシウムの石灰石は、日本の数少ない豊富な鉱物資源の一つである。平成 24 年度の国内年間生産量は約 1 億 4 千万トンであり[1]、日本は世界有数の生産量を誇っている。炭酸カルシウムは一般に天然の石灰石を機械的に粉砕・分級して製造する重質炭酸カルシウムと、炭酸ガスの吹き込み法などにより合成される軽質炭酸カルシウムに分類される。重質炭酸カルシウムは製鉄、セメント工業などに多量に供給されており、その消費量は年間 1 億 1 千万トン強と石灰石消費の大部分を占める。軽質炭酸カルシウムは無機フィラーとしてゴムやプラスチック、製紙、医薬品や化粧品などの化学工業分野に広く利用されているものの、その生産量は年間 30 万トン程度と少ない。

粉体を構成する粒子の特性として粒子径や粒径分布、粒子形状などが挙げられる。これらが不均質になると、仕込み時間や定量性、製品のばらつきの原因となる。したがって、製品の高品質化やハンドリング性の向上のため、原料粒子の粒径や形状の均一化が不可欠となっている[2]。粒子特性の制御方法として、粉砕に代表されるブレイクダウン法と核生成・結晶成長を利用するビルドアップ法が用いられており、粒子特性の制御は粉体工学において重要な操作に位置付けられている。上述した分野でフィラーとして炭酸カルシウムを利用するためには、炭酸カルシウムが持つ強度や白色度などの特徴を生かすことができるように、用途に応じた粒子特性の制御が求められる。例えば、製紙分野では高い白色度と不透明度を満たす粒子径は $0.2\sim0.3\ \mu\text{m}$ であり[3]、ゴム用途では補強性を増加させるために、50 nm 以下の製品が望ましい[4]。炭酸カルシウムフィラーについては **Table 1-1** に示すような製造技術が知られているが[5]、とくに軽質炭酸カルシウムの場合は、炭酸カルシウム合成時の原料濃度、温度等の反応条件によってナノオーダーからミクロンオーダーの粒子サイズ、また立方形、紡錘形、柱状、球状などの粒子形状を作り分けることができる[6]。最近では、圧力容器内に液体を噴射しながら炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを合成することにより、一次粒

子径の小さい炭酸カルシウムを製造する方法も報告されている[7]。本研究の目的は、炭酸カルシウムの高付加価値化である。これを達成するために、炭酸カルシウムの粒子形成や多形形成メカニズムを解明し、これまでにない特徴を持つ炭酸カルシウムの合成法を提案する。

Table 1-1 炭酸カルシウムフィラーの製造技術[5]

技術区分	方法	具体的手段
粒子径制御	機械的粉碎 化学的沈殿 分級	乾式粉碎、湿式粉碎、粉碎助剤の添加 反応条件制御、添加剤の使用 サイクロン等分級機の使用
粒子形態制御	化学的沈殿 凝集防止 乾燥 粉碎、分級	反応条件制御、添加剤の使用 有機物処理、無機物処理 直接加熱、間接加熱、噴霧乾燥 粉碎機、分級機の使用
粒子表面性質制御	表面変性	有機物処理 無機物処理 無機・有機物併用処理

1.2. メソポーラス炭酸カルシウムの合成と既往の研究

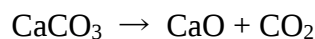
1.2.1. 軽質炭酸カルシウムの製造法

化学的に合成された炭酸カルシウムは軽質炭酸カルシウムと呼ばれ、次のような合成方法が知られている[8, 9]。

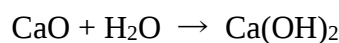
- (1) Ca^{2+} イオンを含む溶液 (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2)_2$ などの水溶液) と CO_3^{2-} イオンを含む溶液 (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ などの水溶液) を反応させる不均一沈殿法[10-17]
- (2) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液を加熱するなどの均一沈殿法[18, 19]
- (3) 非晶質炭酸カルシウムの結晶化による方法[20]
- (4) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸濁液と炭酸ガスを反応させる不均一沈殿法[21]

日本における炭酸カルシウムの工業的な合成方法として知られているのは、(4)の炭酸ガス化合法である。炭酸ガス化合法は次の3つのステップから成る炭酸カルシウムの合成法である[22]。

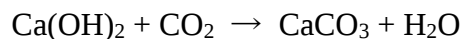
- (a) 焼成：石灰石を焼成し、炭酸ガスと生石灰に分解する。



- (b) 消化：生石灰に水を加えて水化精製し、消石灰とする。



- (c) 炭酸化：(a)で発生した炭酸ガスを吹き込み反応させる。



この方法は、見かけは炭酸カルシウムから炭酸カルシウムを合成する方法であるが、この3つのステップを経ることで様々な粒子形状や粒子径のコントロールが可能であり、高品質な炭酸カルシウムが製造されている。とくに炭酸化プロセスは粒子特性の制御において重要なプロセスであるため[17, 23]、反応時のパラメータによって得られる炭酸カルシウムの特性を制御する試みが盛んに行われており、その因子として溶液

の濃度や pH[23]、無機物や有機物の添加[24-27]などが挙げられる。1.1 の研究背景で述べたように、フィラーへの応用を考える際に粒子径やその分布が重要となるため、これらは添加剤を加えることによって達成されている[28-30]。

1.2.2. 多孔質炭酸カルシウムの合成とその応用

多孔質な炭酸カルシウムは生体親和性が高く、その担持性を利用した医薬品や化粧品、吸着剤、固体触媒など幅広い分野への応用が期待されている。例えば、医薬品や化粧品の分野では、ドラッグデリバリーシステムや高い吸油性能や保湿性能を持った化粧品などである。また近年、炭酸カルシウムは揮発性有機化合物（VOC）に高い吸着能を有することが明らかとなり、注目を集めている[31]。メソポーラスシリカなどに代表される多孔質材料の細孔構造は、リオトロピックな界面活性剤をテンプレートとすることで制御可能である。一方炭酸カルシウムは、イオンを前駆体とした核生成、結晶成長を利用する迅速な反応で得られ、密で結晶性の高い粒子となるため、多孔構造の導入は従来困難であった。

炭酸カルシウムは一般的なバイオミネラルの一つであり、自然界のいたるところに存在している。例えば、炭酸カルシウムと生体高分子の積層した構造をもつ真珠や、有機成分を多く含んでいる甲殻類の外骨格などが挙げられる。生物がこのような鉱物を作り出す作用であるバイオミネラリゼーションは、自然界の“自己組織化プロセス”であり、これを応用することで新たな機能材料の創出や設計につながることから、この十数年で炭酸カルシウムの構造制御に関する研究は広範な注目を集めている[32-34]。機能性材料の設計にあたっては、炭酸カルシウムの形態形成メカニズムに関する理解が必要である。炭酸カルシウムの合成、精製および固体材料のアプリケーションの中で結晶化プロセスは重要であり、合成時の条件（温度や pH など）を変える方法[35-45]をはじめ、高分子との相互作用を介して合成する[46-61]、あるいは添加剤を加える[62-68]ことでその結晶構造（カルサイト、アラゴナイト、バテライト）、粒子径、粒子形状を精緻に制御する研究が行われてきた。

粒子特性を制御した炭酸カルシウムは、さまざまな分野への応用が期待されている[69-71]。最近の炭酸カルシウムの応用研究としては、タンパク質との相互作用を利用

したマイクロカプセルの作製や ATP キャリアーとしての活用[72-76]、環境浄化剤として油や重金属イオンの除去・回収[77, 78]、機能性材料として高密度ポリエチレンや温度応答性ポリマー[79, 80]などが報告されている。

1.3. 本研究の目的と構成

本研究ではメソポーラス炭酸カルシウムを合成する新しい方法を提案し、提案方法における炭酸カルシウムの粒子形成や多形形成のメカニズムを検討するとともに、吸着剤としての可能性を探索した。本論文は5章で構成されており、第1章では本研究の背景を示し、本論文の目的と構成を述べた。

第2章では、メソポーラス炭酸カルシウムの新規合成方法を提案した。本法の特徴は、コロイド溶液の熟成過程にあり、本章では熟成温度とメソポーラス炭酸カルシウムの粒子特性の関係を調べた。その結果、熟成の過程において相転移と凝集が起こり、得られる粒子の形状や結晶多形が多様に変化することを明らかにし、粒子形成のメカニズムの一つの可能性を提案した。

第3章では、第2章での結果を踏まえて熟成過程における粒子界面に着目した。具体的には、添加剤（親水基と疎水基をもつ飽和脂肪酸）を熟成時の溶液に加えることで、粒子界面における溶出・再結晶過程について調べた。その結果、添加剤が炭酸カルシウムに吸着してその表面を覆うことで相転移を阻害し、不安定相であるバテライト粒子が得られることを見出した。

第4章では、第3章に続いて熟成過程の粒子の凝集現象に着目した。溶液中の粒子はファンデルワールス力によって凝集する。そこで凝集速度式に基づいて、凝集速度決定因子（温度、粘度、粒子濃度）をパラメータとすることで、異なる凝集速度によって得られた粒子の特性を評価した。さらに凝集速度と粒子の成長について考察した。

第5章では、本論文の総括を行うとともに、メソポーラス炭酸カルシウムの応用の可能性について述べた。

Reference

- 1) 経済産業省大臣官房調査統計グループ, 資源・エネルギー統計年報 (2012)
- 2) 柳田博明監修, “微粒子工学大系 第1巻 基本技術”, フジ・テクノシステム, 1043 (2001)
- 3) 山下一夫, “製紙向け沈降炭酸カルシウムの特徴と用途”, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **14**, 249 (2007)
- 4) 杉田智明, “ゴム用炭酸カルシウム”, 日本ゴム協会誌, 第87巻, 第12号 (2014)
- 5) 貫井徳蔵, “炭酸カルシウムフィラーの進歩”, *Gypsum & Lime*, **228**, 303 (1990)
- 6) 筒井昌一, “ゴム用フィラーとしての微粒炭酸カルシウムの役割”, 日本ゴム協会誌, 第78巻, 第6号 (2005)
- 7) 日本製紙株式会社, “炭酸カルシウム微粒子を含む製品”, 特開 2015-200057 (2015)
- 8) 太田義夫ら, “炭酸ガス化合法によるアラゴナイトウィスカーの合成条件”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**[3], 196 (1996)
- 9) 北村光孝, “炭酸カルシウム結晶多形の析出過程におけるナノ微細構造の形成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **8**, 515 (2001)
- 10) 野田稻吉, “炭酸カルシウムの結晶に就て (第1報) 生成条件と結晶の形状”, 工化, **37**, 729 (1934)
- 11) Y. Hiragi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2361 (1966)
- 12) 荒井康夫, 安江任, “繊維状無機化合物の合成と構造”, 石膏と石灰, **216**, 3 (1988)
- 13) M. Kitamura, *J. Colloid Inter. Sci.*, **236**, 318 (2001)
- 14) 山口喬, 村上和則, “球形炭酸カルシウム (バテライト) の生成と水中におけるカルサイトへの転移”, 材料, **30**, 856 (1981)
- 15) 鵜飼健司, 豊倉賢, “炭酸カルシウム中間体懸濁溶液への塩化ナトリウム固体結晶添加による成長現象”, 化学工学論文集, **23**, 707 (1997)
- 16) 和田徳雄, 梅垣高士, “拡散条件下での炭酸カルシウム多形におよぼす陽イオン (Sr, Pb, Ba) 効果”, 石膏と石灰, **247**, 17 (1993)
- 17) 和田徳雄, “ゲル二重拡散法による炭酸カルシウムの多形形成”, *J. Soc. Inorg.*

Mater. Japan, **7**, 123 (2000)

- 18) 加藤昭夫ら, “硝酸カルシウム水溶液からの炭酸カルシウムの結晶析出 I. 析出条件と結晶形態”, *Gypsum & Lime*, **245** 40 (1993)
- 19) 小嶋芳行ら, “炭酸水素カルシウム溶液から沈殿した炭酸カルシウムの形態制御”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**[9], 1145 (1992)
- 20) 小嶋芳行ら, “非晶質炭酸カルシウムの合成と結晶化”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**[10], 1145 (1993)
- 21) 田中宏一ら, “ホイスカー状アラゴナイト型炭酸カルシウムの合成”, *Gypsum & Lime*, **216**, 60 (1988)
- 22) C. Domingo *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **271**, 268 (2004)
- 23) 北野康, “温泉に産出する霰石、方解石の生成条件について”, *日化*, **76**, 581 (1955)
- 24) J. W. McCauley and R. Roy, *Am. Mineral.*, **59**, 947 (1974)
- 25) Y. Kitano and M. Okumura, *Geochem. J.*, **7**, 37 (1973)
- 26) D. Katsikopoulos *et al.*, *Chem. Geol.*, **254**, 87 (2008)
- 27) Y. Kitano *et al.*, *Am. Zool.*, **9**, 681 (1969)
- 28) Y. Sheng *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **272**, 326 (2004)
- 29) M. Vucak *et al.*, *Powder Technol.*, **97**, 1 (1998)
- 30) D. Kim *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **202**, 15 (2002)
- 31) S. Yamanaka *et al.*, *J. Nanopart. Res.*, **16**, 2266.1 (2014)
- 32) W. Tongxin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3246 (2005)
- 33) A. Parayil *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **5**, 1129 (2005)
- 34) C. M. Fiona *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **231**, 544 (2001)
- 35) N. H. Leeuw *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2914 (1998)
- 36) M. E. Arroyo-de Dompablo *et al.*, *RSC Adv.*, **5**, 59845 (2015)
- 37) H. F. Greer *et al.*, *CrystEngComm.*, **18**, 1585 (2016)
- 38) D. N. Dang *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **17**, 1502 (2017)
- 39) A. Barhoum *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**(4), 2734 (2014)
- 40) J. Nakamura and T. Kasuga, *J. Mater. Chem. B*, **2**, 1250 (2014)
- 41) S. Weiner and L. Addadi, *J. Mater. Chem.*, **7**(5), 689 (1997)

- 42) N. Koga *et al.*, *Thermochim. Acta*, **318**, 239 (1998)
- 43) N. Spanos and P. G. Koutsoukos, *J. Cryst. Growth*, **191**, 783 (1998)
- 44) M. Kitamura *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **236**, 323 (2002)
- 45) E. Loste and F. C. Meldrum, *Chem. Commun.*, 901 (2001)
- 46) B. Gleb *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2073 (2004)
- 47) G. Xiaohu *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 2054 (2011)
- 48) Y. -Y. Wang *et al.*, *Chemical Geology*, **360**, 126 (2013)
- 49) A. N. -Carrillo *et al.*, *Langmuir*, **24**, 12496 (2008)
- 50) L. Addadi and S. Weiner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **82**, 4110 (1985)
- 51) M. A. Rahman and T. Oomori, *Eng. Technol.*, **32**, 728 (2009)
- 52) G. -T. Zhou *et al.*, *Chem. Geol.*, **279**, 63 (2010)
- 53) T. Kato *et al.*, *Supramol. Sci.*, **5**, 411 (1998)
- 54) O. Grassmann and P. Lobmann, *Biomaterials*, **25**, 277 (2004)
- 55) P. Kasparova *et al.*, *Colloids Surf. A*, **250**, 153 (2004)
- 56) C. -S. Choi and Y. -W. Kim, *Biomaterials*, **21**, 213 (2000)
- 57) S. W. Lee and C. S. Choi, *Micron*, **38**, 58 (2007)
- 58) Y. Ma *et al.*, *Mater. Sci. Eng. C*, **32**, 1963 (2012)
- 59) Y. Oaki *et al.*, *Polym. J.*, **44**, 612 (2012)
- 60) A. S. Schenk *et al.*, *Chem. Geol.*, **294**, 259 (2012)
- 61) M. Fritz and D. E. Morse, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **3**, 55 (1998)
- 62) Y. Feng-Wen *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.*, **14**, 1554 (2012)
- 63) K. K. Sand *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 842 (2012)
- 64) Z. Shudong *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.*, **12**, 3571 (2010)
- 65) S. L. Tracy *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **193**, 274 (1998)
- 66) M. Kitamura, *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 318 (2001)
- 67) F. Manoli and E. Dalas, *J. Cryst. Growth*, **218**, 359 (2000)
- 68) A. Szczes, *J. Cryst. Growth*, **311**, 1129 (2009)
- 69) M. Yamamoto *et al.*, *JAPAN TAPPI JOURNAL*, **67**(2), 185 (2013)
- 70) Z. Bartczak *et al.*, *Polymer*, **40**, 2347 (1999)
- 71) 西村達也ら, “バイオミネラライゼーションに学ぶ有機/無機複合体の設計と合成 : 高分子およびマグネシウムイオンによる炭酸カルシウムのモルホロジー制御

御”, オレオサイエンス, 第 14 巻, 第 10 号 (2014)

- 72) X. Liu *et al.*, *RSC Adv.*, **5**, 5775 (2015)
- 73) N. G. Balabushevich *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 2523 (2015)
- 74) A. Sergeeva *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 21315 (2015)
- 75) J. Li *et al.*, *Chem. Commun.*, **51**, 13044 (2015)
- 76) R. Schröder *et al.*, *J. Mater. Chem. B*, **3**, 7079 (2015)
- 77) A. Sarkar *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3808 (2014)
- 78) J. Zhang *et al.*, *RSC Adv.*, **6**, 472 (2016)
- 79) S. Sahebian *et al.*, *J. Mater. Process. Technol.*, **209**, 1310 (2009)
- 80) S. Shi *et al.*, *RSC Adv.*, **7**, 44505 (2017)

第2章 熟成温度による粒子特性制御

2.1. 緒言

多孔質な炭酸カルシウムは生体親和性が高く、その担持性を利用した医薬品や化粧品、吸着剤、固体触媒など幅広い分野への応用が期待されている。例えば、医薬品や化粧品の分野では、ドラッグデリバリーシステムや高い吸油性能や保湿性能を持った化粧品などである。メソポーラスシリカなどに代表される多孔質材料の細孔構造は、リオトロピックな界面活性剤をテンプレートとすることで制御可能である。一方炭酸カルシウムは、イオンを前駆体とした核生成、結晶成長を利用する迅速な反応で得られ、密で結晶性の高い粒子となるため、多孔構造の導入は従来困難であった。

このような背景の中、テンプレートを利用した炭酸カルシウムの合成法が報告されている。しかしこれらは、原理的にはテンプレート界面における炭酸カルシウムの核生成、いわゆる不均一核生成を利用する方法である。したがって不要な均一核生成を抑えるため、溶液の濃度を低くしなければならない。そのため、粒子を得るまでに1週間以上を要し、長期間の熟成が必要である。さらに結晶多形はテンプレートとの相互作用で決まることが多く、多形制御は困難である。

上述した理由により、多形を制御した多孔質炭酸カルシウムを大量生産することは難しかった。安江らは、エタノールとエチレングリコールの混合溶媒中で合成を行うことで炭酸カルシウムの過飽和度が大きくなり、非晶質な炭酸カルシウムが得られることを報告している[1]。本研究では、エタノールとエチレングリコールの混合溶媒中で炭酸カルシウムの合成を行い、得られたコロイド溶液を種々の条件で熟成することで、量産可能なメソポーラス炭酸カルシウムの合成方法を提案し、同時に粒子特性の制御を試みた。本法の特徴はコロイド溶液の熟成過程にあり、本章では熟成温度とメソポーラス炭酸カルシウムの粒子特性の関係を調べた。

2.2. DLVO 理論

液相中の粒子間に働く力は、DLVO 理論によって考察される。この理論は溶液中に分散した粒子間には静電相互作用 V_R [J]と van der Waals 相互作用 V_A [J]が働くとして、ロシアの研究グループの Derjaguin と Landau、オランダの研究グループの Verwey と Overbeek が独立に発表した理論である。この理論は研究者の頭文字をとって DLVO 理論と呼ばれ、コロイド分散系の特徴を定量的に説明することができる[2, 3]。

$$V_T = V_R + V_A \quad (2-1)$$

ここで V_T が正であれば粒子は分散し、 V_T が負であれば粒子は凝集する。

2.2.1. 静電相互作用

固相・水、油・水の界面には一般には電荷が発生する。粒子界面で界面電荷と対イオンによる電気二重層を形成し、電気二重層をもつ2粒子の接近によって相互作用が起きて粒子同士は反発する。通常、界面電気量の代わりに、それに対応する界面電位 (ψ_0) を用いる。界面電位は一般に測定困難な量であって、測定可能な面における電位 (ゼータ電位 ζ) で近似する。

電気二重層をもつ2粒子の反発エネルギーを考える際に電気二重層の厚さが重要となってくる。粒子界面付近に存在する対イオンは界面電荷との静電気力で界面に引かれるが、液中でブラウン運動をしているため界面近傍で濃く、遠ざかるに従い希薄になるような分布をしている。対イオンの分布に対応する二重層の電位 ψ の粒子からの距離 x による変化は近似的に次式で表される。

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (2-2)$$

ここで

$$\kappa = \left(\frac{2000 e^2 N_A c z^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k T} \right)^{1/2} \quad (2-3)$$

である。ここで、 e は電気素量、 N_A はアボガドロ数、 c は電解質濃度 (mol dm^{-3})、 z はそのイオン価、 ϵ_0 は真空の誘電率 ($8.854 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$)、 ϵ_r は比誘電率である。 κ は二重層電位 ψ の変化の緩急を決める重要な量で、 $1/\kappa$ で二重層の広がり进行评估できるので、 $1/\kappa$ を二重層の厚さという。

2 粒子間の反発エネルギー V_R の計算は、平板型粒子については容易で (Langmuir による)、この結果から Derjaguin 近似という方法で球状粒子間の V_R が求められた。この V_R を表す式は仮定、条件によりいくつかある。よく用いられる式は、 $a \gg 1/\kappa$ のとき、

$$V_R = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a \psi_0^2 \ln\{1 + \exp(-\kappa h)\} \quad (2-4)$$

となる。ここで、 a は粒子半径、 h は粒子の壁間距離である。

2.2.2. van der Waals 相互作用

粒子間には普遍的な引力が働いている。これは分散系の凝集現象の根本にある因子として考えられるもので、初め Hamaker によって理論づけられた。Hamaker は、粒子を構成している分子 (または原子) 間に作用している分子間のポテンシャルエネルギーを加え合わせたものが、粒子間引力のポテンシャルエネルギーになると仮定した (Fig. 2-1) [3-5]。

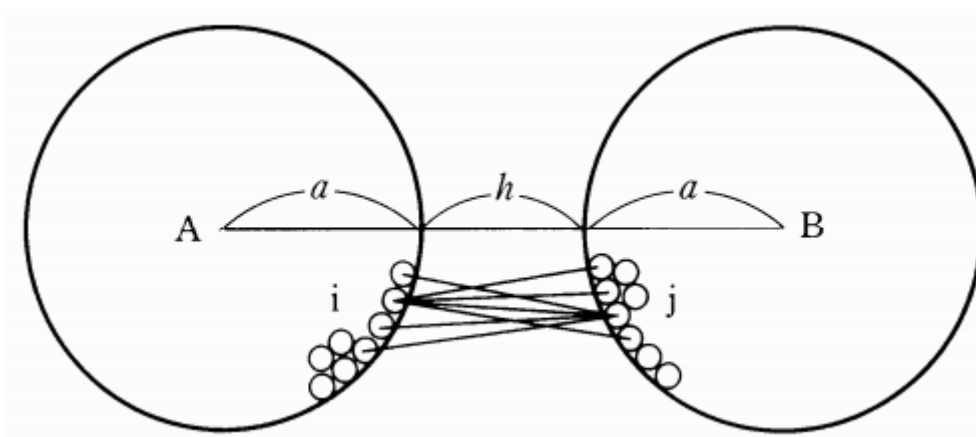


Fig. 2-1 Hamaker による粒子間の普遍的力の考え方[3]

$$V_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left(\frac{s^2-4}{s^2} \right) \right\} \quad (2-5)$$

$s=2a+h$ 、 a は粒子半径、 h は粒子の壁間距離である。この式は厳密であるが、次の近似式がよく使われる。 $a \gg h$ の場合、

$$V_A = -\frac{Aa}{12h} \quad (2-6)$$

と簡単になる。ここで、 A は全ハマカー定数と言われ、粒子と媒質に依存する。粒子と媒質のハマカー定数を A_{11} 、 A_{22} とすると

$$A = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2 \quad (2-7)$$

の関係がある。 A はエネルギーの次元をもっている。

粒子間引力は、分子間と比較すると重要な違いがある。分子間力は近距離でしか作用しないが（近距離力）、粒子間引力は遠くまでその作用が及ぶ（遠距離力）。

2.2.3. 全ポテンシャルエネルギー

以上より DLVO 理論に基づく全ポテンシャルエネルギー V_T は次のようになる。

$$\begin{aligned} V_T &= V_R + V_A \\ &= 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a\psi_0^2 \ln\{1 + \exp(-\kappa h)\} - \frac{Aa}{12h} \end{aligned}$$

これを定性的に示したのが **Fig. 2-2** である。 V_T をポテンシャルエネルギー曲線という。 V_T の形、大きさは V_R 、 V_A の相対的な大きさで決まる。ポテンシャル曲線は **Fig. 2-3** に示したように 3 つに大別できる。

熱力学的には、2 粒子は M_1 の極小で凝集する運命にあるが、(a) の場合は V_{max} というエネルギー障壁の存在により凝集が遅らされる。この遅れの度合いが大きいと、実質的には分散しているとみることもできる。(b) の場合は、ブラウン運動などにより接近して凝集する動きは、促進されることはあっても妨げられることはない。(c) の場合はやや特殊である。 V_{max} のエネルギー障壁はあるが、その前に M_2 の浅い谷の

存在で弱い凝集を起こす。しかし、この凝集はかきまぜ・ふりまぜなどの弱い外力で崩れて再分散するので、いわば可逆凝集である。それに対して M_1 で起きる凝集は不可逆凝集である。(a) の場合の凝集を緩慢凝集といい、 V_{max} が高いほど、凝集速度は遅くなる。この場合は実質上分散している。(b) の場合の凝集を急速凝集という。

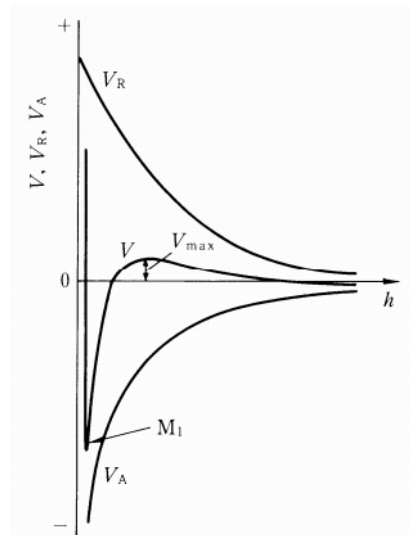


Fig. 2-2 ポテンシャルエネルギー曲線の一例[3]

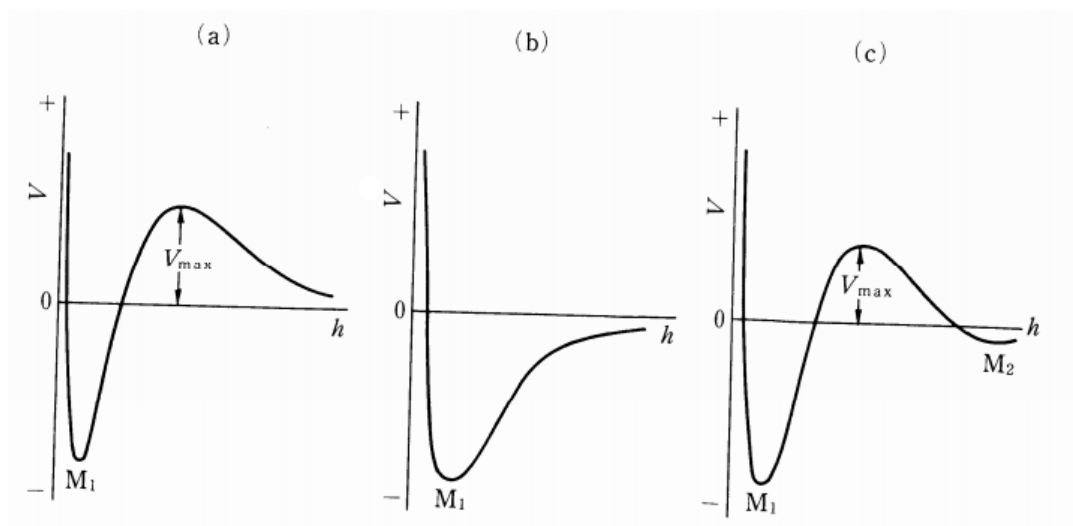


Fig. 2-3 ポテンシャル曲線の 3 大別[3]

<全ポテンシャルエネルギーの計算>

1.van der Waals 相互作用

粒子の半径 a を 3.5 nm、粒子間距離 h を 10 nm と仮定する。炭酸カルシウム粒子間の媒質をエタノールとした時の全ハマカー定数は

$$\begin{aligned} A &= \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2 \\ &= \left(\left(\sqrt{1.01 \times 10^{-19}} - \sqrt{3.91 \times 10^{-20}} \right) \right)^2 \\ &\doteq 1.44 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

よって、van der Waals 相互作用エネルギーは

$$\begin{aligned} V_A &= -\frac{Aa}{12h} \\ &= -\frac{(1.44 \times 10^{-20}) \times (3.5 \times 10^{-9})}{12 \times (10 \times 10^{-9})} \\ &\doteq -4.20 \times 10^{-22} \text{ J} \end{aligned}$$

となる。ここで、粒子間距離 h は次の Woodcock が提案した式[6]を用いて算出した。

$$h = d_p \left[\left\{ \frac{1}{(3\pi F)} + 5/6 \right\}^{0.5} - 1 \right] \quad (2-8)$$

d_p : 粒子径

F : 粒子濃度

平均粒子間距離と van der Waals 相互作用エネルギーとの関係は **Fig. 2-4** のようになり、粒子間距離が小さくなるにつれて van der Waals 相互作用が強くなる。

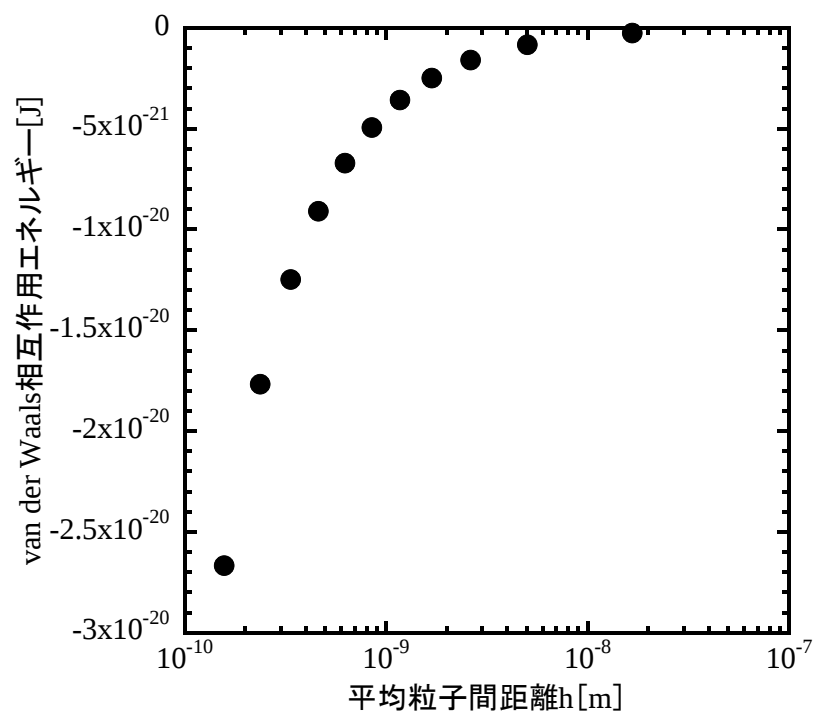


Fig. 2-4 粒子間距離と van der Waals 相互作用

2. 静電相互作用

炭酸ガス化合物を用いて、初期濃度 5 wt% の水酸化カルシウムは全て反応したと仮定する。

温度 T を 20°C (293 K)、電解質濃度 c を 0.6 mol/dm^3 とし、比誘電率 ϵ_r はエタノールの 24[7]を用いると、

$$\kappa = \left(\frac{2000 e^2 N_A c z^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k T} \right)^{1/2}$$

$$= \left(\frac{2000 * (1.60 \times 10^{-19})^2 * 6.02 \times 10^{23} * (0.6 * 1000) * 2^2}{(8.854 \times 10^{-12}) * 24 * (1.38 \times 10^{-23}) * 293} \right)^{1/2}$$

$$\div 1.49 \times 10^{11} / \text{m}$$

炭酸カルシウムの ζ 電位を -1.55 mV [8]とすると、静電相互作用エネルギーは

$$\begin{aligned} V_R &= 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a \psi_0^2 \ln\{1 + \exp(-\kappa h)\} \\ &= 2 * \pi * (8.854 \times 10^{-12}) * 24 * (3.5 \times 10^{-9}) * \\ &\quad (-1.55 \times 10^{-3})^2 * \ln\{1 + \exp(-1.49 \times 10^{11} * (10 \times 10^{-9}))\} \\ &\div 0 \text{ J} \end{aligned}$$

したがって、エタノールの溶媒中では電気二重層による反発はほとんど起こらないと考えられる。

以上より、粒子の凝集は **van der Waals** 力によって支配されていると考えられ、粒子の全ポテンシャルエネルギーは

$$V_t = -4.20 \times 10^{-22} \text{ J}$$

となり、負の値をとることから粒子は凝集する。

2.3. 混合溶媒中での炭酸カルシウムの合成

エタノールとエチレングリコールの混合溶媒(エチレングリコール濃度 30 mass%) 475 g と水酸化カルシウム 25.0 g を **Fig. 2-5** に示す反応容器に入れ、温度を 20℃に調節した[1, 9, 10]。その後、二酸化炭素 (30 vol%) と窒素 (70 vol%) の混合ガスを 1 L/min の流量で吹き込み、炭酸化反応を開始した。90～100 分間反応した後、6000 rpm で 20 分間遠心分離することで固液分離した。この分離操作は、未反応の水酸化カルシウムを除去するために行った。上澄み液を所定温度で熟成させた後、6000 rpm で 15 分間遠心分離して、得られた沈殿物を 24 時間真空乾燥させた。本法において、炭酸化反応の時間をこれ以上長くすると、炭酸化反応終了直前から溶液がゲル化して、その後の操作が困難になる。ゲル化を防ぐために、炭酸化反応を途中で止めており、このときわずかに残る未反応物(水酸化カルシウム)を分離除去する必要がある。なお、熱重量変化から見積もった上澄み液中に分散する炭酸カルシウムコロイドの濃度は約 6.0 mass%、分離除去された固形分は 0.6 mass%であり、炭酸カルシウムの収率は 90% である。

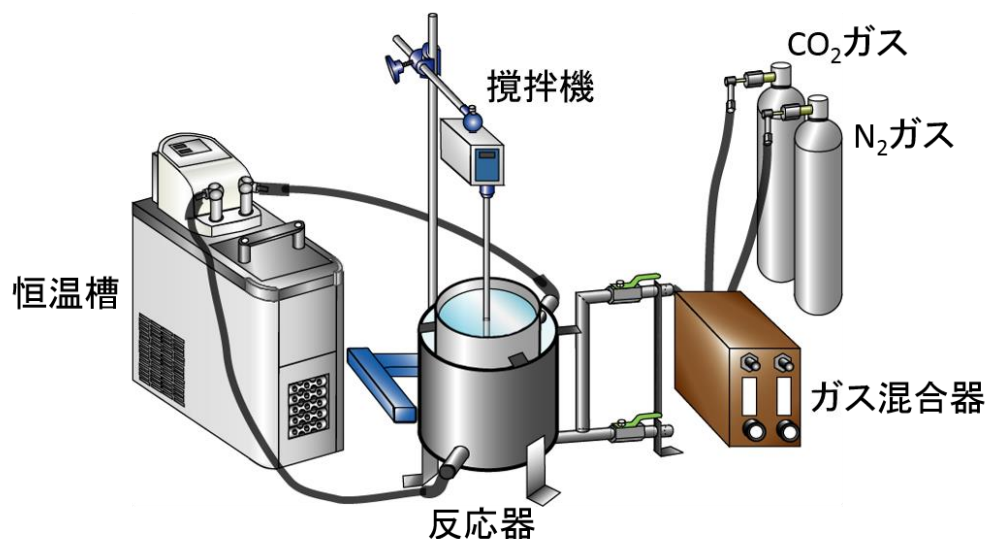


Fig. 2-5 炭酸カルシウムの合成装置

2.4. 粒子特性の評価

比表面積測定 (BET 法)

固体表面積の測定には多くの方法がある。その中では気体吸着による方法が精度が高く、比較的簡単であることから、炭酸カルシウム多孔体の表面積もこの方法を利用して測定し、そこから比表面積を算出している。

吸着質がその飽和蒸気圧の数十分の一程度の圧力下で固体表面に吸着されるようになると、単分子層吸着だけでなく多分子層吸着を起こすようになる。この場合の実験データに合う吸着等温式が Brunauer、Emmett、Teller の三人により定義され、この式は三人の頭文字をとり BET 式と呼ばれている。

細孔分布測定

生成粒子の比表面積および細孔分布は、窒素吸着量測定装置 (Qantachrome 製 Autosorb-1-c/MK2) を使用した。条件は相対圧力 0.025 から 0.9975 までの 80 点 (吸着側 40 点、脱着側 40 点) で行った。

走査型電子顕微鏡 (SEM)

生成した粒子の結晶構造を視覚化するため、走査型電子顕微鏡 (日本電子データム製 JEOL JSM-6380A) を使用した。また、チャージアップを防ぐためにカーボンをコートして観察を行った。

XRD 測定

結晶構造解析には粉末 X 線回折装置 (Rigaku 製 MultiFlex-120NP) を用いた。測定条件として、測定範囲は 3° から 70° 、スキャン速度 $5^{\circ}/\text{min}$ とした。なお解析ソフトは、MDI JADE6.0 (日本語版) を使用した。

2.5. 生成した炭酸カルシウムの粒子特性

得られた炭酸カルシウム粒子について、その比表面積測定結果を **Fig. 2-6** に示す。比表面積は熟成温度が 20℃では約 200 m²/g、200℃では約 80 m²/g となり、温度上昇とともに比表面積は減少した。これまでのテンプレートを用いた合成では比表面積は約 50 m²/g[11]であるので、熟成温度が 20℃の粒子はおよそ 4 倍の比表面積を有する。

生成粒子の粒子形状を SEM により観察した。**Fig. 2-7** はその結果である。熟成温度が 20℃では粒径が 500 nm 程度のタマゴ型の粒子であり、200℃では粒径が 1.2~1.5 μm のロッド状の粒子となっていた。また SEM 画像から粒子 100 個を選び、その長軸径および短軸径を算出した。20℃では長軸径は 0.6±0.0₇ μm、短軸径は 0.3±0.0₃ μm で、標準偏差はそれぞれ 11%、11%であった。200℃では長軸径は 1.5±0.1₅ μm、短軸径は 0.4±0.0₇ μm で、標準偏差はそれぞれ 10%、17%であった。比表面積測定の結果と合わせて考えると、温度を高くすることで粒子形成過程が異なり、比表面積・形状に影響を及ぼすと考えられる。

そこで、生成粒子の細孔構造を評価するために細孔分布の測定を行い、その結果を **Table 2-1** に示す。20℃から 200℃へと温度が高くなると、全細孔容積は小さくなり、平均細孔径は大きくなっている。また、20℃と 200℃の細孔分布測定結果を **Fig. 2-8** に示す。20℃では細孔径のピークがおよそ 2~3 nm であるのに対して、200℃では約 10 nm となった。この違いを明らかにするため、得られた粒子のミクロ構造を TEM により観察した結果を **Fig. 2-9** に示す。熟成温度が 20℃の粒子では 1 次粒子が凝集してタマゴ型の粒子を形成しており、これは XRD 測定による結晶子サイズとも一致している。熟成温度が 200℃では、針状の粒子が凝集している。これは 200℃で熟成させることで非晶質からバテライトへの相転移が起き、ロッド型の粒子を形成したと考えられる。したがって細孔径は各粒子の構造を反映していると考えられる。

以上の結果から推測される熟成温度を変えた際の炭酸カルシウムの形成メカニズムを次節に示す。

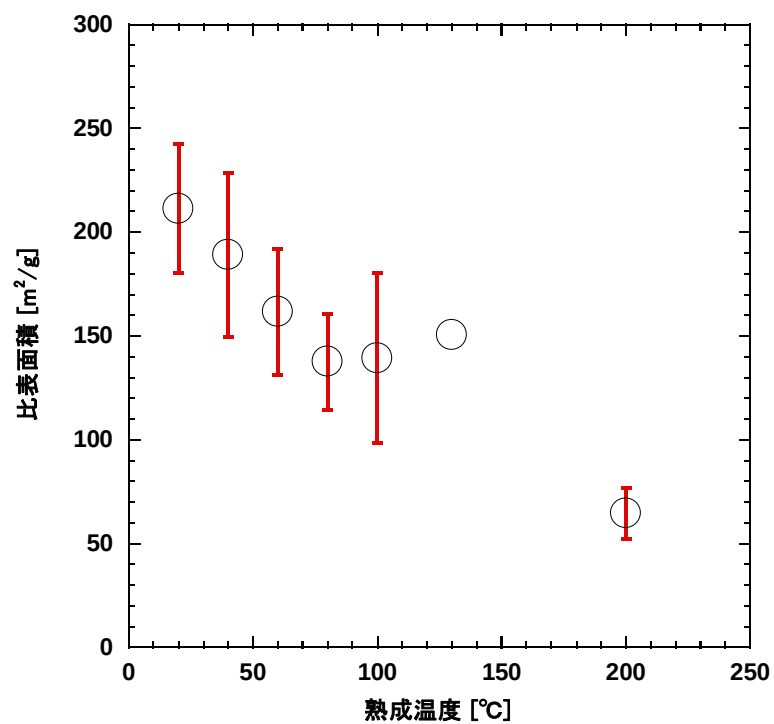


Fig. 2-6 熟成温度と比表面積

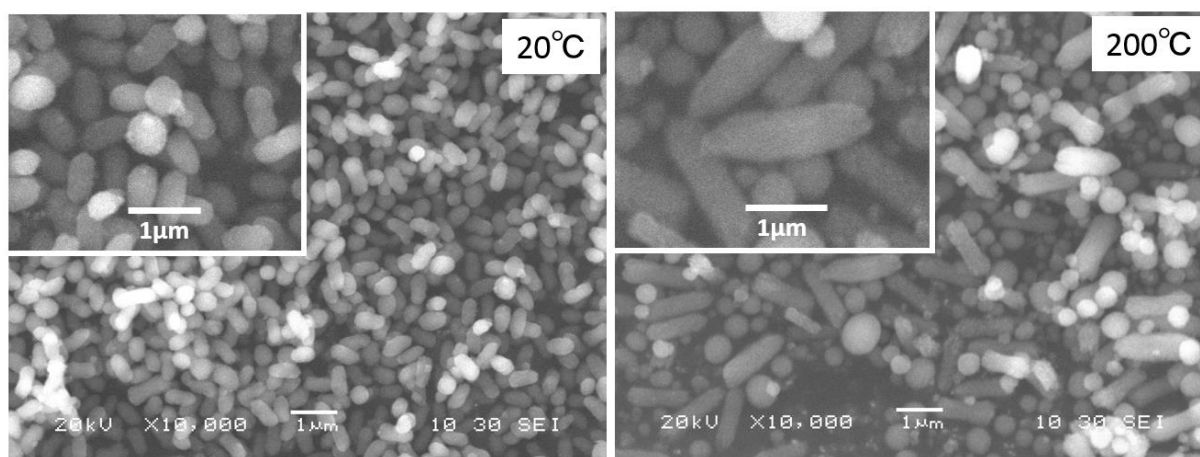


Fig. 2-7 熟成温度別粒子の SEM 画像

Table 2-1 生成粒子の細孔構造

熟成温度	比表面積	平均細孔径	ピーク径	全細孔容積
[°C]	[m ² /g]	[nm]	[nm]	[cm ³ /g]
20	203.2	10.02	2.98	0.5092
200	79.07	17.11	11.52	0.3383

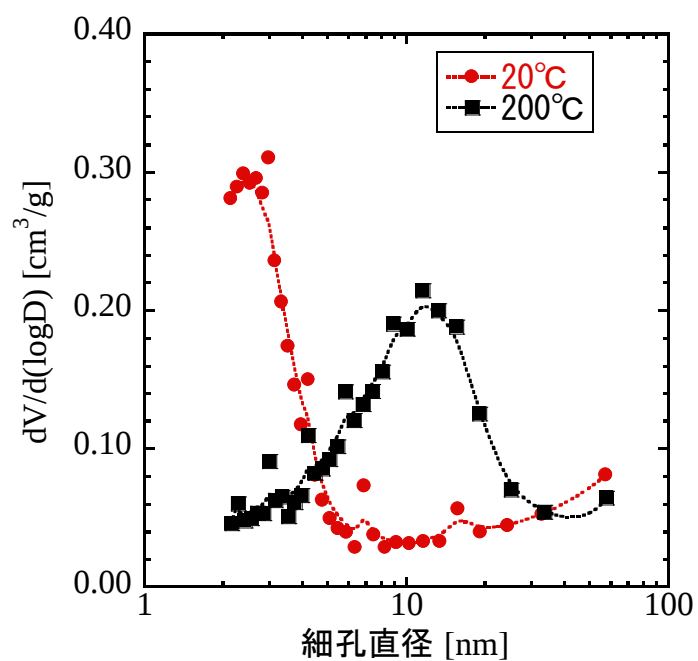


Fig. 2-8 細孔分布測定結果

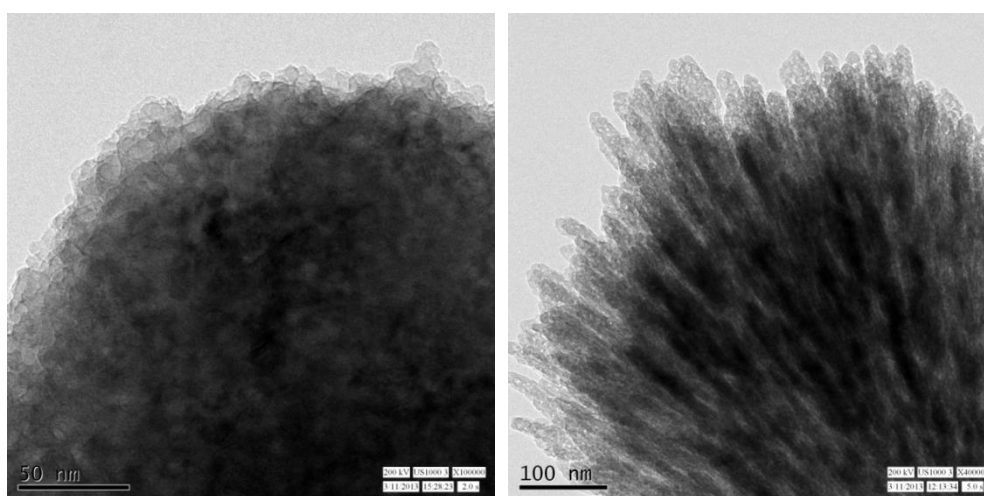


Fig. 2-9 TEM 画像（左：熟成温度 20°C、右：熟成温度 200°C）

2.6. 粒子形成メカニズムの提案

メソポーラス炭酸カルシウムの粒子形成メカニズムを **Fig. 2-10** に示す。溶液中の粒子間に働く力には静電相互作用と van der Waals 力があるが、静電相互作用による反発は極めて小さいため (2.2.3 参照)、粒子は凝集する。したがって、透明分散液を所定温度で熟成する過程で粒子は自発的に凝集し、(ゲル化を経て) 溶液は白濁する。熟成温度が 20℃ の場合は、カルサイトがブラウン凝集してタマゴ型の粒子を形成する。一方、熟成温度を 200℃ にすると、カルサイトからバテライトへの相転移が起きていることが **Fig. 2-11** から確認できる。そして、20℃ の場合と同様にブラウン凝集してロッド型の粒子を形成すると考えられる。

Stage 1: 分散液



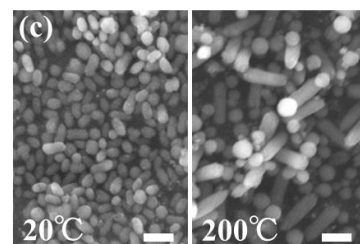
colloidal dispersion

Stage 2: 相転移 & 凝集



gel-sol transition

Stage 3: 乾燥



porous CaCO_3

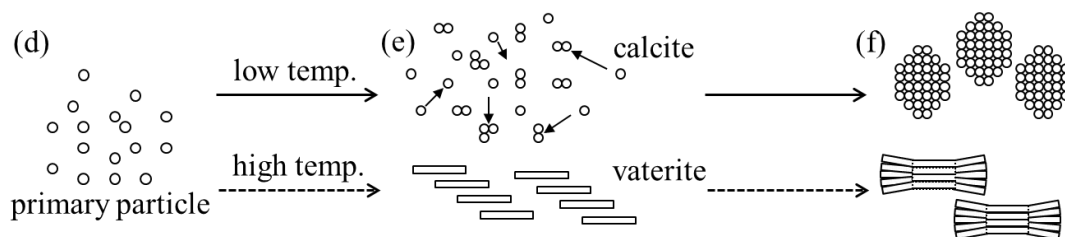


Fig. 2-10 熟成温度別粒子形成メカニズム

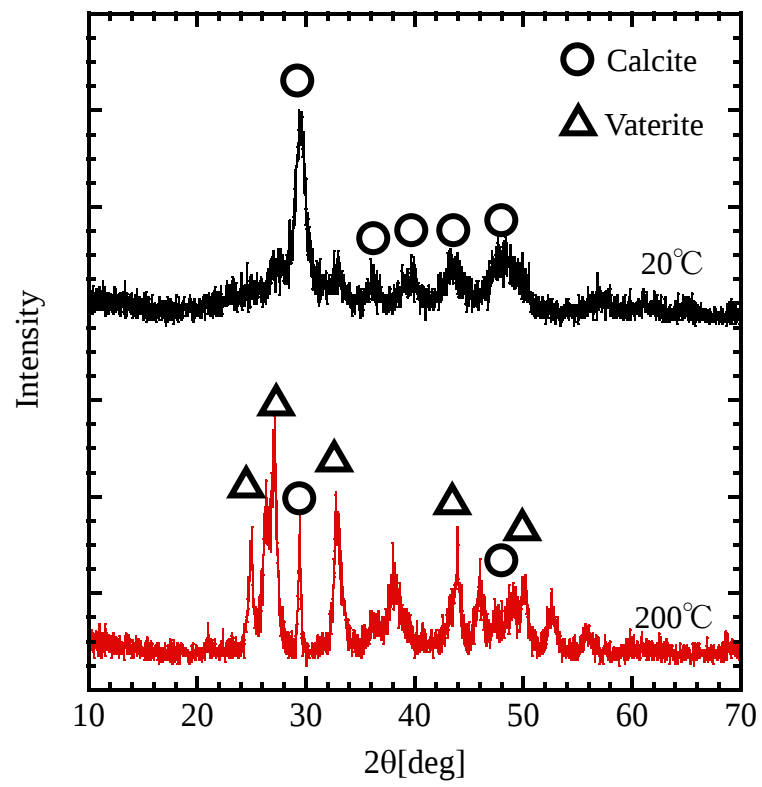


Fig. 2-11 熟成温度別 XRD 測定結果

2.7. 結言

本章では量産可能な多形制御したメソポーラス炭酸カルシウムの合成方法の提案と粒子形成メカニズムの解明のため、炭酸化反応終了後の炭酸カルシウム分散液の熟成過程に着目し、異なる熟成温度で粒子作製を試みた。

熟成温度を変えることで、粒子特性の異なるメソポーラス炭酸カルシウムが得られた。熟成温度が 20℃では、粒径が 500 nm 程度のタマゴ型のカルサイト粒子（比表面積：203.2 m²/g）が得られ、200℃では 1.2～1.5 μm のロッド型のバテライト粒子（比表面積：79.1 m²/g）が得られた。この結果から粒子形成メカニズムの一つの可能性を提案した。熟成温度が 20℃の場合は、カルサイトがブラウン凝集してタマゴ型の粒子を形成する。熟成温度を 200℃にすると、カルサイトからバテライトへの相転移が起こり、20℃の場合と同様にブラウン凝集してロッド型の粒子を形成することを提案した。

提案するメカニズムでは、コロイド溶液の熟成が得られる粒子の特性に影響を与える重要なプロセスであると考えられる。すなわち、熟成過程で起こる相転移と粒子凝集がメソポーラス炭酸カルシウムの構造と多形を決定要因と結論した。次章以降では、この熟成過程の詳細を検討した。

使用記号

a	粒子半径	[m]
A	Hamaker 定数	[-]
c	電解質濃度	[mol/dm ³]
d_p	粒子径	[m]
e	電気素量	[C]
F	粒子濃度	[m ³ /m ³]
h	溶液中の粒子の壁間距離	[m]
k	ボルツマン定数	[J/K]
k'	凝集速度定数	[m ³ /s]
N_A	アボガドロ数	[/mol]
s	粒子間距離	[m]
t	時間	[s]
T	絶対温度	[K]
V_A	van der Waals 力	[J]
V_t	溶液中での粒子間力	[J]
V_R	静電相互作用による反発力	[J]
x	粒子と電気二重層間の距離	[m]
z	イオン価	[-]

ギリシャ文字

ε_0	真空の誘電率	$[\text{kg}^{-1}\text{m}^{-3}\text{s}^4\text{A}^2]$
ε_r	比誘電率	[-]
ζ	ゼータ電位	[A]
$1/\kappa$	電気二重層厚さ	[m]
ϕ_0	界面電位	[A]
ϕ	二重層電位	[A]

Reference

- 1) T. Yasue *et al.*, *Gypsum & Lime*, **198**, 245 (1985)
- 2) 粉体工学会編, “液相中の粒子分散・凝集と分離操作”, 日刊工業新聞社, (2010)
- 3) 北原文雄, “界面・コロイド化学の基礎”, 講談社, (1994)
- 4) V. A. Parsegian, *Cambridge University Press*, New York (2006)
- 5) H. C. Hamaker, *Physica*, **4**, 1058 (1937)
- 6) L.V. Woodcock, Proceeding of a workshop held at Zentrum fur interdisziplinare Forschung University Bielefeld, Nov. 11-13, Edited by Th. Dorfmueller and G.Williams (1985)
- 7) 国立天文台編, “理科年表<平成17年>”, 丸善 (2005)
- 8) 青嶋駿ら, “卵殻カルシウム活用によるインクジェット紙の創製”, 日本木材学会大会研究発表要旨集, **58**, ROMBUN NO. PK016 (2008)
- 9) S. Yamanaka *et al.*, *J. Nanopart. Res.*, **16**, 2266.1 (2014)
- 10) T. Tatsuya *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 771 (2012)
- 11) G. Xiaohui *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 2054 (2011)

第3章 脂肪酸の添加による粒子界面への影響

3.1. 緒言

前章ではエタノールとエチレングリコールの混合溶媒中で炭酸カルシウムを合成することで非晶質炭酸カルシウムの分散液が得られ、その溶液を異なる熟成温度で静置熟成して得られる粒子が異なる特性を持つことを見出した。この結果からメソポーラス炭酸カルシウムの生成メカニズムを提案し、熟成過程における相転移と粒子の凝集が重要であることを述べた。本章では、前章の結果を踏まえて、熟成過程における相転移現象に着目する。

研究背景で述べたように炭酸カルシウムの応用を考える際に、粒子特性の制御は重要なプロセスである。とくに機能性材料の設計にあたっては、結晶構造によって性質が異なることから製品にも直接影響するため、炭酸カルシウムの形態形成メカニズムに関する理解が必要である。粒子特性の制御、とくに結晶構造においては無機物や有機物といった添加物[1-11]を加えることで精緻に制御する研究が行われてきた。

第3章では、熟成過程における相転移の現象理解を目的として、分散液中の炭酸カルシウムの粒子界面に着目した。具体的には、添加剤（飽和脂肪酸）を熟成時の溶液に加えることで、粒子界面における溶出・再結晶過程について調べた。

3.2. 溶液中での脂肪酸の添加効果

炭酸カルシウム分散液に添加剤として脂肪酸を加えることで、粒子特性に及ぼす影響を検討する。具体的には、添加剤の量を変えることで **Fig. 3-1** に示すように粒子界面及び溶液環境が異なると仮説した。これが、粒子の形成過程、および形態変化にどのような影響を及ぼすかについて調べた。

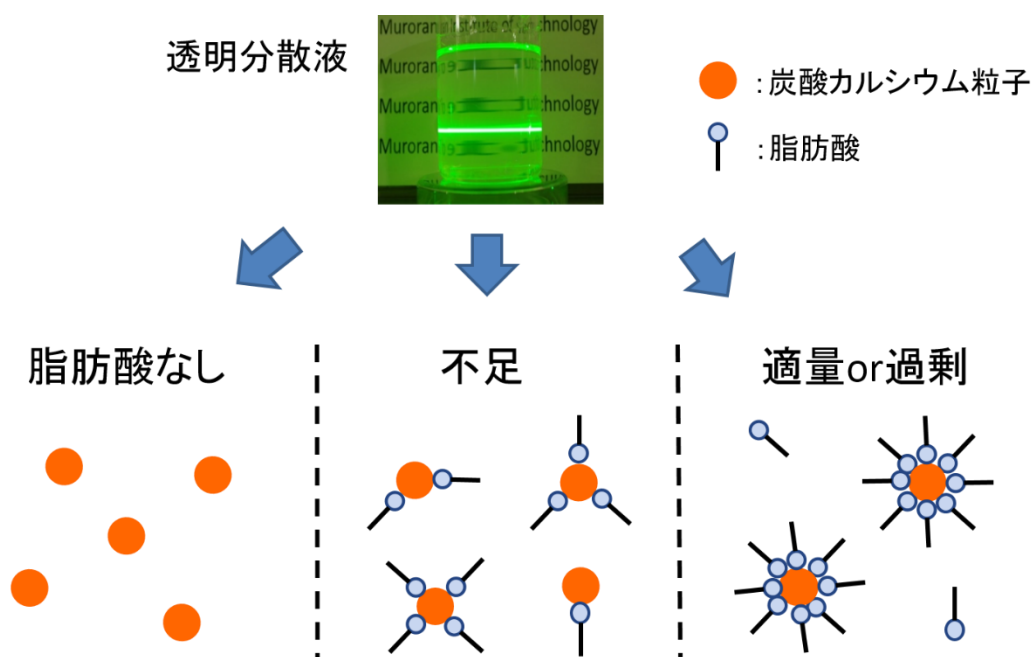


Fig. 3-1 脂肪酸の添加効果

本研究では添加剤として3種類の脂肪酸を使用した。疎水性である炭化水素鎖の鎖長が異なるブタン酸 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 、分子量: 88.1 g/mol)、オクタン酸 ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ 、分子量: 144.2 g/mol)、デカン酸 ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 、分子量: 172.3 g/mol) を用いた。また、各脂肪酸は粒子に対して1から20 wt%とした。

3.3. 生成した炭酸カルシウムの粒子特性

SEM 画像を **Figs. 3-2~3-4** に示す。添加剤を加えずに 20℃で熟成した粒子は、粒径がおおよそ 500 nm のタマゴ型のカルサイト粒子が得られた (2.2.5 の Fig. 2-7 参照)。添加量が 1、2 wt% と少ない場合は、添加剤を加えない時と同じような粒子が得られた。添加量が 5、10 wt% になると、粒径がおおよそ 1 μm の球状の粒子が得られた。さらに、添加量が 15 wt% を超えると、中央にくぼみができたドーナツ状の粒子となった。

各添加量での粒子の XRD 測定結果を **Figs. 3-5~3-7** に示す。いずれの脂肪酸においても添加量 1 wt% ではカルサイトのピークのみ検出された。添加量 5 wt% でカルサイトの割合が徐々に減少してバテライトが増加し、15 wt% でバテライト単相となった。それぞれのピーク強度から Rao の式[12]を用いてバテライトの割合を算出し、その結果を **Fig. 3-8** に示す。いずれの脂肪酸でも、2 から 5 wt% で急激にバテライトの割合が増加している。

Table 3-1 に示すように、各脂肪酸の間では得られる粒子の特性に大きな違いは見られない。しかし、脂肪酸の添加量により結晶構造と形状が異なる。脂肪酸添加によって結晶構造が異なる要因について、粒子の形成メカニズムを含めて、次節で検討する。

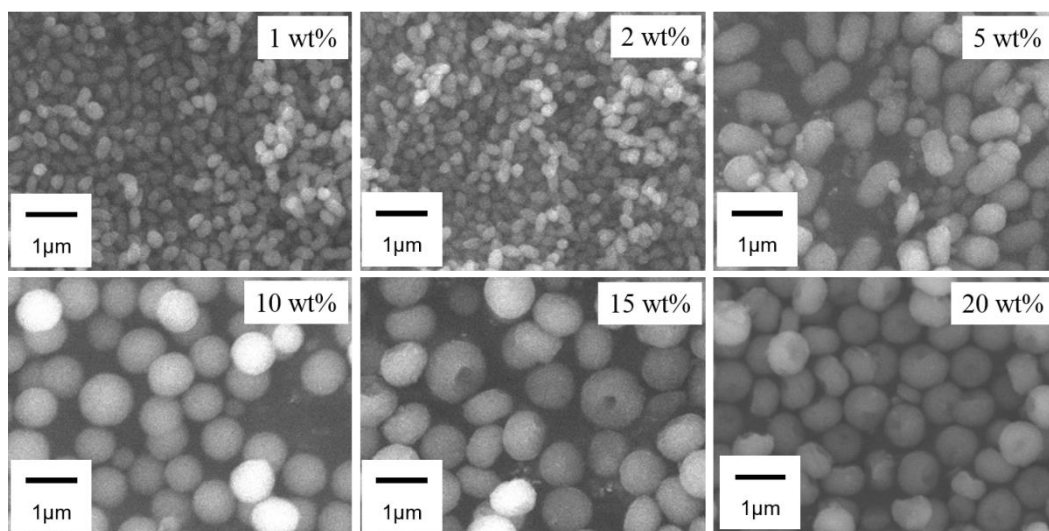


Fig. 3-2 ブタン酸の各添加量での生成粒子の SEM 画像

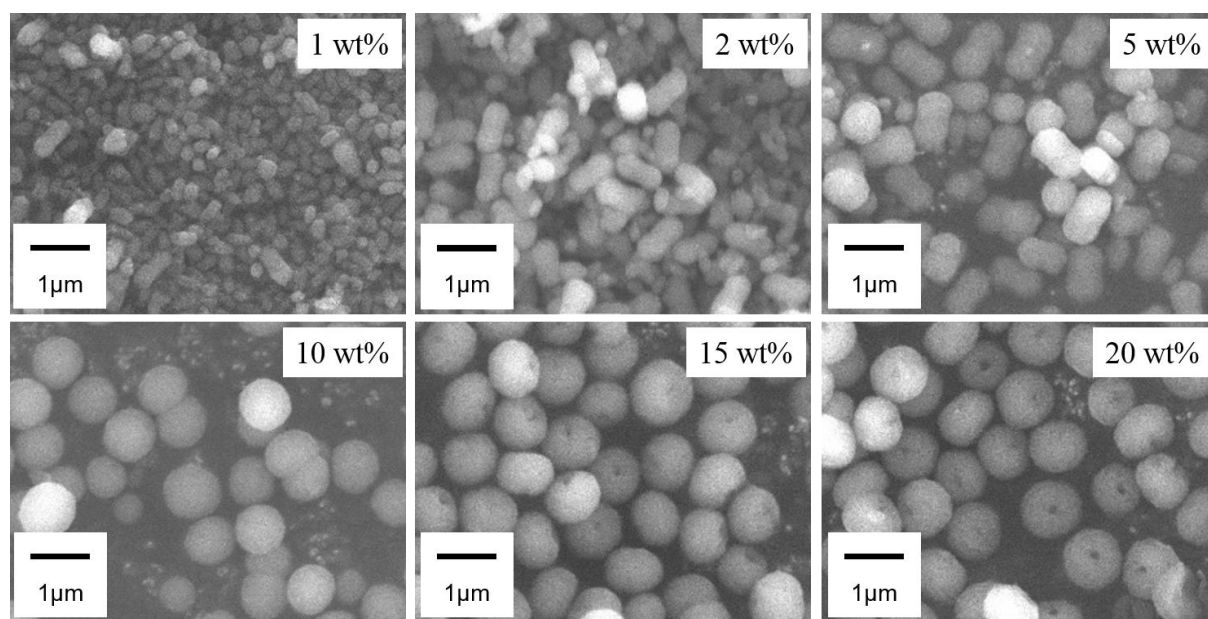


Fig. 3-3 オクタン酸の各添加量での生成粒子の SEM 画像

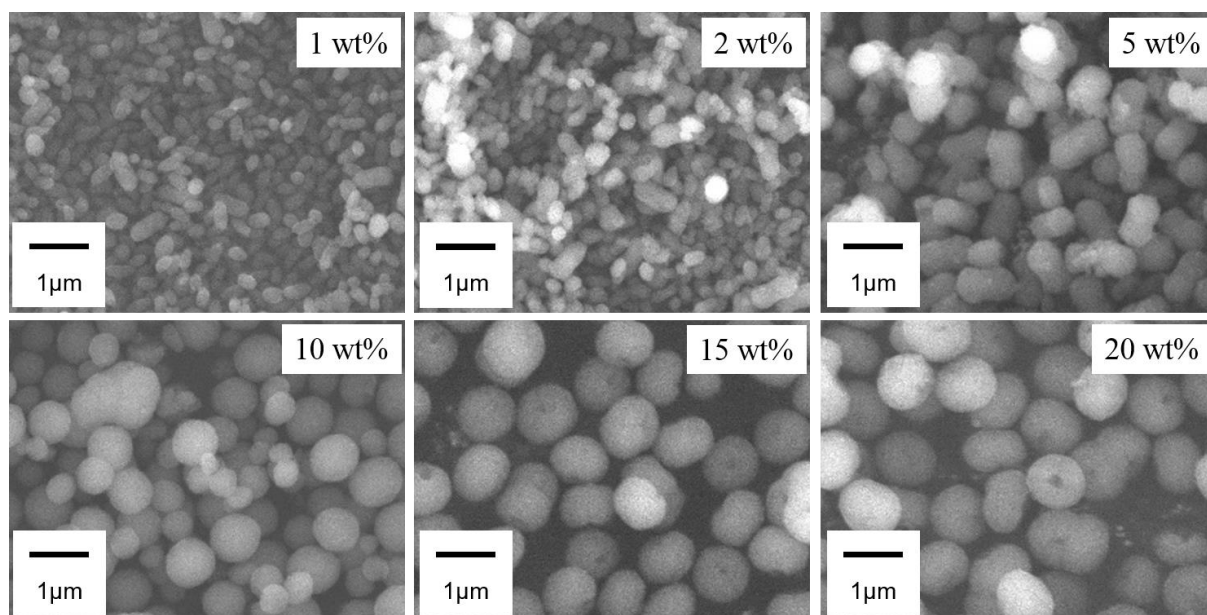


Fig. 3-4 デカン酸の各添加量での生成粒子の SEM 画像

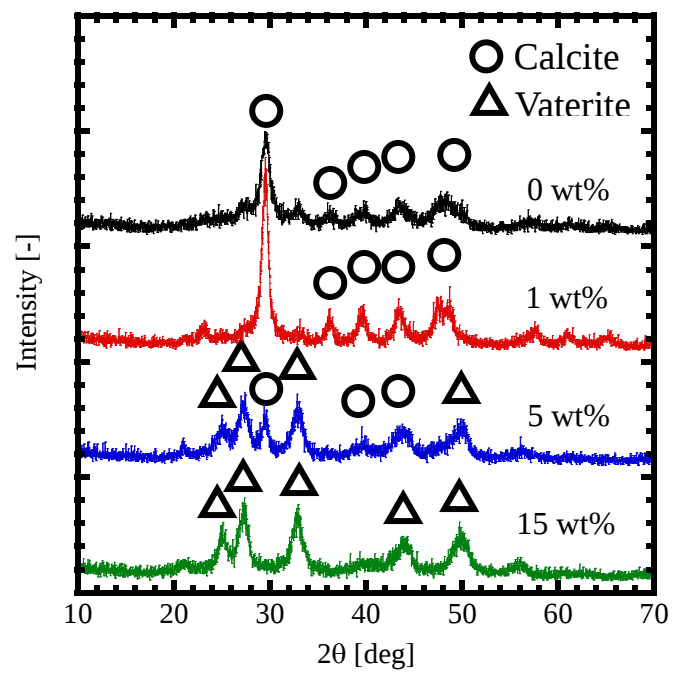


Fig. 3-5 ブタン酸添加時の生成粒子の XRD 測定結果

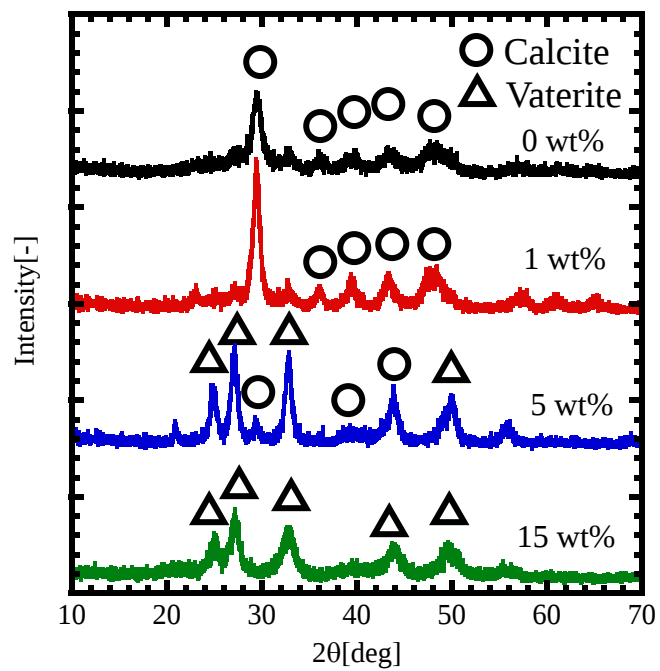


Fig. 3-6 オクタン酸添加時の生成粒子の XRD 測定結果

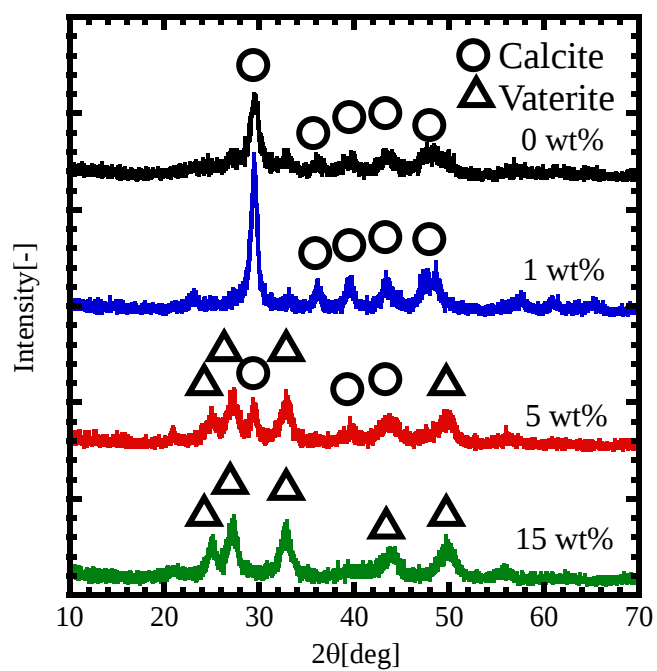


Fig. 3-7 デカン酸添加時の生成粒子の XRD 測定結果

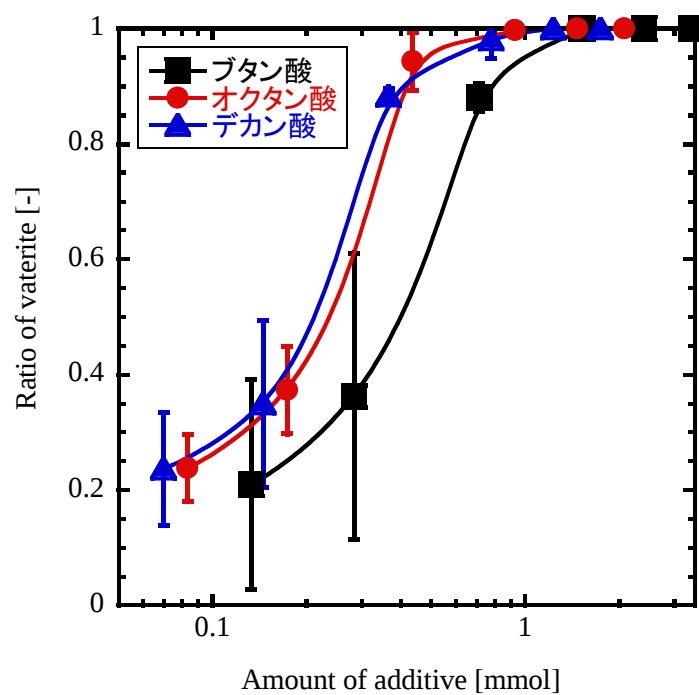


Fig. 3-8 各脂肪酸の添加量とバテライトの割合

Table 3-1 生成粒子の粒子特性

Fatty acid	Amount of additive [wt%]	Amount of additive [mmol]	Ratio of Vaterite [-]	Specific surface area [m ² /g]	Mean pore size [nm]	Pore volume [cm ³ /g]
Butanoic acid	1	0.136	0.21±0.15	154.2±72.1	15.9±9.0	0.454±0.032
	2	0.284	0.36±0.20	144.8±55.9	14.1±5.6	0.434±0.052
	5	0.715	0.88±0.02	142.7±75.2	9.7±4.4	0.263±0.084
	10	1.52	1.0	146.5±70.1	7.4±3.7	0.205±0.056
	15	2.41	1.0	191.0±8.9	5.9±1.2	0.280±0.047
	20	3.41	1.0	194.5±4.9	8.2±0.5	0.400±0.027
Octanoic acid	1	0.0832	0.24±0.05	158.1±54.8	16.5±8.9	0.532±0.045
	2	0.173	0.37±0.06	201.2±16.1	9.6±0.6	0.478±0.010
	5	0.437	0.94±0.04	153.8±34.2	8.2±2.9	0.308±0.050
	10	0.929	0.99±0.01	155.9±22.3	5.8±0.7	0.221±0.017
	15	1.47	1.0	166.1±11.4	6.4±0.4	0.266±0.016
	20	2.08	1.0	184.8±4.7	6.3±0.4	0.291±0.012
Decanoic acid	1	0.0697	0.24±0.08	203.3±7.1	10.2±0.4	0.517±0.025
	2	0.145	0.35±0.12	201.8±15.8	9.8±0.4	0.495±0.020
	5	0.366	0.88±0.01	184.7±4.4	7.5±0.5	0.348±0.034
	10	0.778	0.98±0.03	167.2±6.9	4.8±0.4	0.201±0.014
	15	1.23	1.0	138.1±2.6	7.0±1.0	0.242±0.030
	20	1.74	1.0	165.8±11.8	6.8±0.2	0.282±0.030

3.4. 粒子形成のメカニズム

水溶液中での炭酸カルシウムの形態変化の過程には、**Fig. 3-9** に示すような 2 つのステージが存在する[13, 14]。ステージ 1 では非晶質炭酸カルシウム ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の急速な脱水により、不安定相であるバテライトを形成する。続いてステージ 2 では、バテライトの溶解・再結晶を経てカルサイトへの相転移が起こる。これはカルサイトとバテライトの溶解度積はそれぞれ $10^{-8.480}$ 、 $10^{-7.913}$ であり[13]、バテライトの方がカルサイトよりも溶解度が高いためである。このことは天然にバテライト晶がほとんど見られない理由でもある。したがって、本研究において脂肪酸の添加はカルサイトへの相転移を阻害する効果があると考えられる。

Stage 1 : Transformation from ACC to Vaterite



Stage 2 : Transformation from Vaterite to Calcite

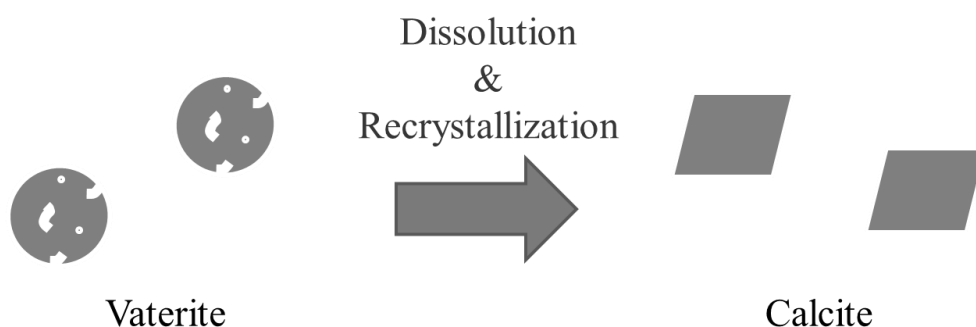


Fig. 3-9 水溶液中での粒子形成メカニズム

Fig. 3-10 に脂肪酸を添加した場合の溶解・再結晶機構を示す。バテライトからカルサイトへの相転移が起こるステージに進むには溶解・再結晶という過程が必要となるため、粒子表面に脂肪酸が吸着することで、その進行を阻害したと推察される。したがって脂肪酸を添加しない、あるいは添加量が少ないときは、粒子は溶解・再結晶してカルサイト相へ相転移する (**Fig. 3-10a**)。粒子を覆うのに十分な量の脂肪酸が添加された場合は、脂肪酸が粒子表面を覆うことで粒子の溶解を防ぐことができる (**Fig. 3-10b**)。その結果、カルサイトへ相転移するための溶解・再結晶が起こることなく、バテライト晶が得られる。そこで、この推察を検証するため、粒子表面への脂肪酸の吸着状態を FT-IR を用いて解析した。

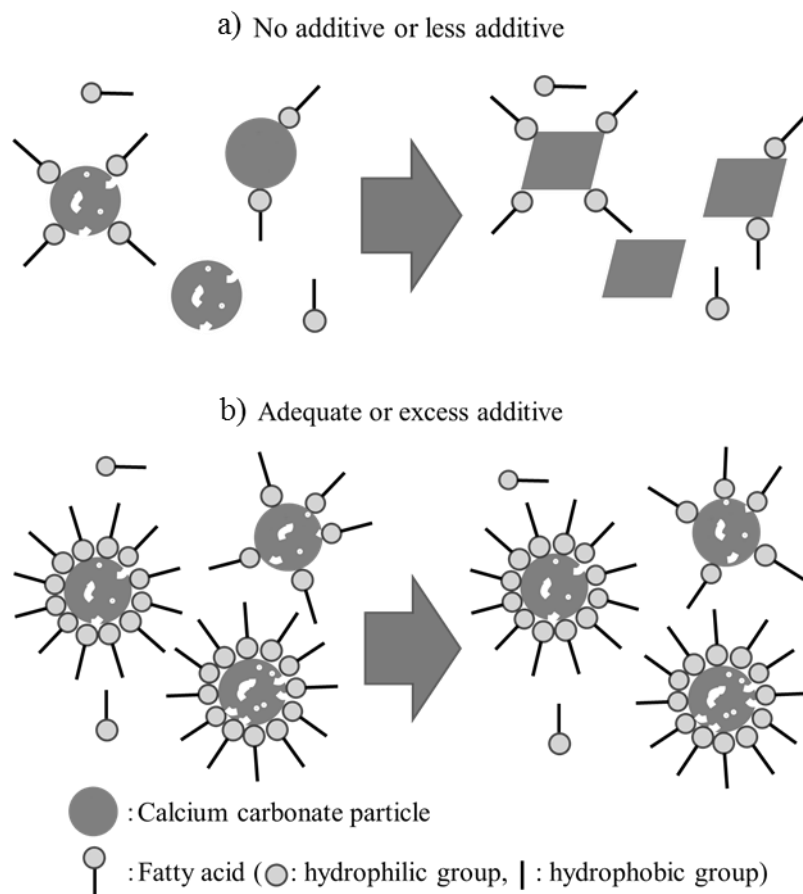


Fig. 3-10 脂肪酸を添加した場合の粒子形成メカニズム

デカン酸を 0 wt%、および 20 wt% 添加した系で得られたメソポーラス炭酸カルシウムの赤外吸収スペクトルを **Fig. 3-11** に示す。合成時に使用したエタノールやエチレングリコール (C-H 結合 : $2840\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 、O-H 結合 : $3200\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ 、C-O 結合 : $1000\sim 1260\text{ cm}^{-1}$) が残存している可能性を考えると、多くのピークは脂肪酸のそれと同程度の波数に見られるため、吸着の有無を確認できない。しかし、脂肪酸のカルボキシ基由来のピーク ($1700\sim 1725\text{ cm}^{-1}$) が見られないことから、**Fig. 3-10** で示したように、脂肪酸は親水基 (カルボキシ基) を炭酸カルシウム表面に向けて吸着していると考えられる。事実、デカン酸の添加量 0 wt%、20 wt% で得た粉体の表面に水を滴下した際の様子 (**Fig. 3-12**) を比較すると、脂肪酸を添加せずに得られた粒子では水が浸透している (**Fig. 3-12a**) のに対して、脂肪酸を添加した粒子では撥水しており (**Fig. 3-12b**)、脂肪酸が疎水基を外側に向けて吸着していることが確認できる。

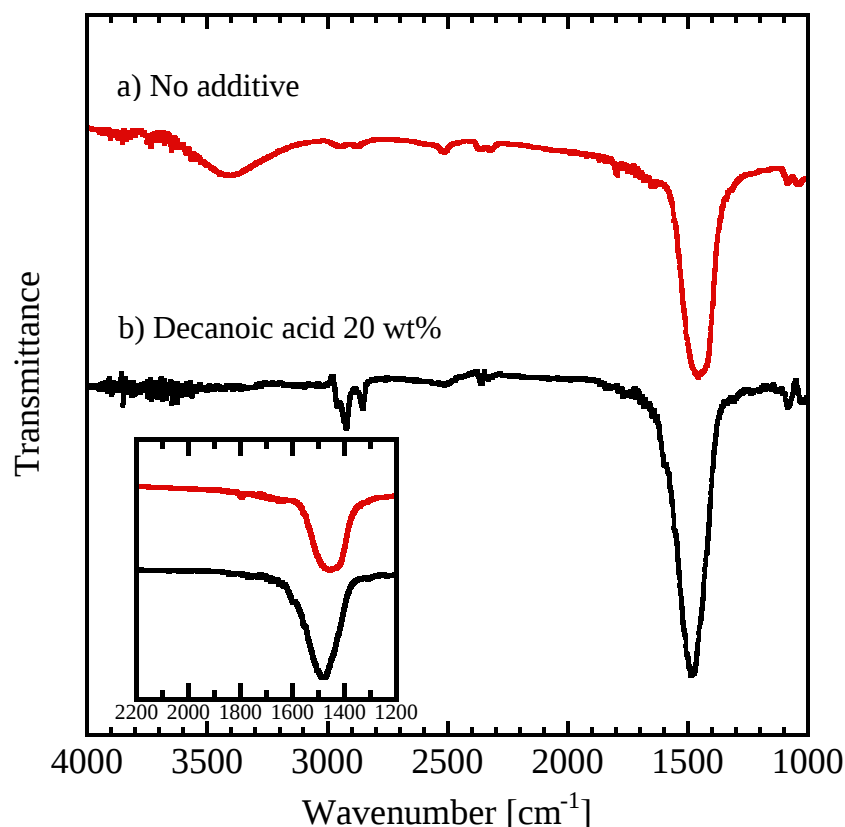


Fig. 3-11 生成粒子の赤外吸収スペクトル

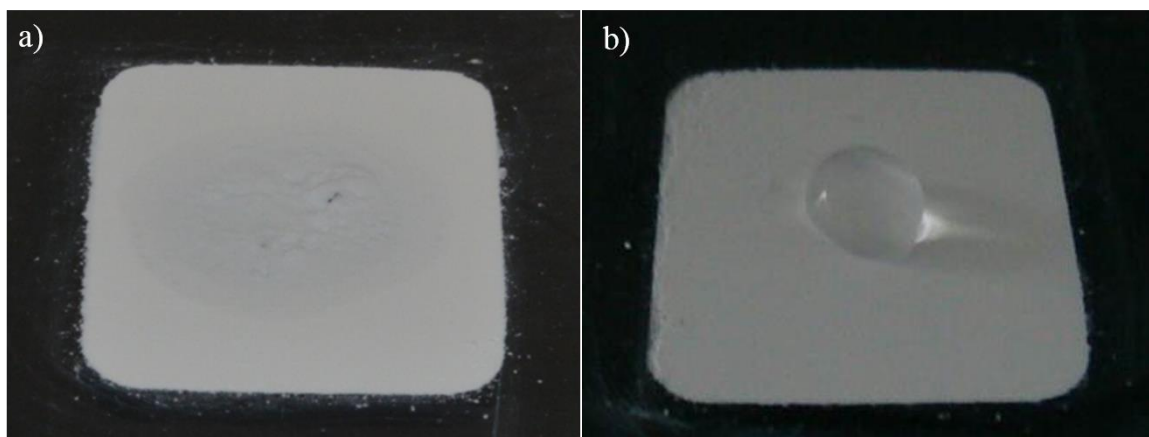


Fig. 3-12 生成粒子の撥水効果（ a：添加剤なし、b：デカン酸 20 wt%）

このような吸着形態に起因して、本研究で得られたバテライト型粒子の構造安定性は高い。例えば 20 wt%デカン酸を添加した系で得られた粒子は、大気中で 5 ヶ月放置してもバテライトの構造を維持しており、カルサイトへの相転移は確認されなかった。通常、カルサイトへの相転移は大気中の水分を介して起こるため、疎水基が露出した吸着構造を有するバテライト型メソポーラス炭酸カルシウムは、水を介した相転移が極めて起こりにくく、長期間安定にバテライト構造を維持できたと考えられる。

以上のことから、脂肪酸の添加がメソポーラス炭酸カルシウムの結晶構造制御、およびその構造安定化に極めて重要な因子である。

脂肪酸の分子量が大きくなるほど、すなわち炭化水素鎖が長くなるほど、その排除体積効果により、粒子表面を覆うのに必要な物質量は少なくなると考えられる。したがって、デカン酸、オクタン酸、ブタン酸の順で、より少ない物質でバテライト粒子が得られると予想される。添加した脂肪酸の物質量とバテライトの割合から、脂肪酸の分子量が小さくなるにつれて、粒子を覆うのに必要な添加量が増加しているのが確認できる（3.3.3. Fig. 3-8 参照）。ここで、透明コロイド溶液中の炭酸カルシウム濃度を 6 wt%、比表面積を $150\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ とすると、占有面積 0.20 nm^2 [15]の飽和脂肪酸が粒子表面を完全に覆うのに必要な物質量は、 $1.50\sim 1.99\text{ mmol}$ となる。Table 3-2 には各脂肪酸を添加した際に、バテライト晶のみが得られる物質量と、そのときの被覆率を示す。粒子表面を 60%以上覆うことで溶解・再結晶という過程を阻害して、バテライト粒子が得られたと考えられる。

Table 3-2 脂肪酸の添加量とコーティング割合

Fatty acid	Amount of fatty acid to prepare vaterite only [mmol]	Ratio of coating [%]
Butanoic acid (C4)	1.52	76.4～101
Octanoic acid (C8)	1.47	73.9～98.0
Decanoic acid (C10)	1.23	61.8～82.0

3.5. 結言

本章では炭酸カルシウム分散液の熟成過程における相転移に着目し、脂肪酸を熟成時に添加した。

添加剤として炭化水素鎖の鎖長が異なる 3 種類の脂肪酸（ブタン酸（C4）、オクタン酸（C8）、デカン酸（C10））を用いて、異なる添加量（分散液中の炭酸カルシウムに対して 1, 2, 5, 10, 15, 20 wt%）で熟成した。脂肪酸種で得られる粒子の形状や結晶構造等の粒子特性は同様の傾向を示した。しかし、添加量で結晶構造は大きく異なった。脂肪酸の添加量が 1 wt%ではカルサイト相の粒子が得られ、5 wt%でカルサイトの割合が減少してバテライトの割合が増加し、15 wt%でバテライトが単相で得られた。

水溶液中での炭酸カルシウムの形態変化の過程には、非晶質炭酸カルシウムからの急速な脱水によって不安定相であるバテライトを形成するステージ 1 と、バテライト粒子の溶解・再結晶によって安定なカルサイトを形成するステージ 2 が存在する。脂肪酸を添加することで、粒子の表面に脂肪酸が吸着し、粒子の溶解・再結晶を阻害すると考えると説明できる。すなわち、粒子の表面を覆うに必要な添加量以上の脂肪酸を加えることで溶解・再結晶の進行を阻害し、不安定相のバテライト粒子が得られる。

Reference

- 1) J. W. McCauley and R. Roy, *Am. Mineral.*, **59**, 947 (1974)
- 2) Y. Kitano and M. Okumura, *Geochem. J.*, **7**, 37 (1973)
- 3) D. Katsikopoulos *et al.*, *Chem. Geol.*, **254**, 87 (2008)
- 4) Y. Kitano *et al.*, *Am. Zool.*, **9**, 681 (1969)
- 5) Y. Feng-Wen *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.*, **14**, 1554 (2012)
- 6) K. K. Sand *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 842 (2012)
- 7) Z. Shudong *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.*, **12**, 3571 (2010)
- 8) S. L. Tracy *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **193**, 274 (1998)
- 9) M. Kitamura, *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 318 (2001)
- 10) F. Manoli and E. Dalas, *J. Cryst. Growth*, **218**, 359 (2000)
- 11) A. Szczes, *J. Cryst. Growth*, **311**, 1129 (2009)
- 12) M.S. Rao, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1414 (1973)
- 13) J.D. Rodriguez-Blnaco *et al.*, *Nanoscale*, **3**, 265 (2011)
- 14) J. Ihli *et al.*, *Nat. Commun.*, **5**, 3169.1 (2014)
- 15) 北原文雄, “界面・コロイド化学の基礎”, 講談社 (1994)

第4章 凝集速度に基づく粒子径制御

4.1. 緒言

前章では熟成過程における相転移に着目し、炭酸カルシウム分散液に脂肪酸を添加することで異なる粒子特性を持つ粒子が得られ、添加量が形状や結晶構造に大きく影響することが分かった。本章では、熟成過程における粒子凝集に着目する。

粉体工学において、粉体の粒子特性（粒子径や粒子形状など）の制御は重要な操作である。通常の粉体は粒径分布を持ち、かつ形状も異なる。粉体のハンドリングにおいて微塵が混入すると粉体特性が急激に変化する。例を挙げれば、摩擦抵抗の増大、粘着性および付着性の増大、微粉の飛散などがある。形状に差異があれば、仕込み時間や定量性、製品のばらつきの原因となるため、製品の高品質化やハンドリング性の向上には、原料粒子の粒径や形状の均一化が不可欠である。そのため、粒子の製造工程で粒子径の制御や材質の均一化を行う必要がある。化学反応により生成される粒子であれば反応時間や反応速度、攪拌速度、触媒の有無、分離方法などで制御でき、晶析により製造される粒子であれば過飽和度や晶析時間、攪拌速度などが粒子径均一化の操作因子となるが、いずれの手法であれ、製造時に粒子径および材質を均一化することは極めて困難であるため[1]、その制御方法が求められている。

第4章では、熟成過程における粒子の凝集の制御を目的として、溶液中での粒子の凝集速度式[2]に着目した。凝集速度決定因子の一つである粒子濃度に着目し、異なる粒子濃度の炭酸カルシウム分散液から得られたメソポーラス炭酸カルシウムの粒子特性の評価を行う。

4.2. 溶液中での粒子の凝集

一般に液相中における粒子の分散・凝集は、DLVO 理論によって記述される[3, 4]。全ポテンシャルエネルギーは、溶液中に分散した粒子間に働く静電相互作用と van der Waals 相互作用の和で表される。エタノールとエチレングリコールの混合溶媒中では、溶媒の誘電率が低いため電気二重層による反発は極めて小さいと考えられる。したがって、液相中の炭酸カルシウムナノ粒子間に働く力は、主として van der Waals 相互作用であり、ナノ粒子は自発的に凝集する（2.2.3 参照）。

凝集した 2 粒子を 1 個と考え、凝集粒子は再分散しない（不可逆凝集）とした場合の凝集速度は次の(4-1)式で表される[2]。

$$-\frac{dN}{dt} = k' N^2 = \frac{4kT}{3\eta} N^2 \quad \cdots (4-1)$$

ここで k' は凝集速度定数、 N は一定体積中の粒子数、 k はボルツマン定数、 η は粘性係数、 T は絶対温度である。この式から、凝集速度の決定因子は温度、粘度および溶液中の粒子濃度である。この式より、凝集速度を決定する因子として温度 T 、粘度 η および粒子濃度 N が考えられるが、温度と粘度に関しては制御が難しい。特に高温熟成の際に系内の温度を均一にすることが難しく、結晶多形の混在や形状にばらつきが見られたため（第 2 章 参照）、本研究ではこれらの決定因子の中で、比較的制御が容易である粒子濃度に着目して実験を行った。

実験方法は 2.3 で述べた方法と同様で、初期水酸化カルシウム濃度を 10 mass% に変更し、反応時間を 140 分に固定した。反応終了後の溶液に所定量の溶媒溶液（エタノール：エチレングリコール＝7：3）を加えて粒子濃度を調整した。本実験では溶媒にエタノールとエチレングリコールの混合溶媒を用いており、まずは混合溶液の粘性係数（粘度）を求める必要がある。

混合液体の粘度は、異種分子間の相互作用のため、純成分の値と組成から粘度の値を求めることは難しい。したがって、あらゆる種類の液体に対して成立する一般性のある理論や経験的推算式は存在しない。ここでは、分子分率を用いた次の Lautie の式

[5]を用いて計算を行った。

$$\eta^{\frac{1}{2}} = (1 - Z)\eta_1^{\frac{1}{2}} + Z\eta_2^{\frac{1}{2}} \quad \cdot \cdot \cdot (4-2)$$

η, η_1, η_2 : 混合溶液の粘度、成分 1 の粘度、成分 2 の粘度

Z : 混合溶液中の成分の分子分率

各粒子濃度で得られた炭酸カルシウム粒子の SEM 画像を **Fig. 4-1** に示す。低濃度では、粒径がおよそ 300 nm の球状粒子が得られ、濃度が高くなるにつれて粒径がおよそ 500 nm まで大きくなっていた。**Fig. 4-2** に XRD 測定結果を示す。すべての条件でカルサイト晶が主相となっている。**Table 4-1** に各条件で得られた炭酸カルシウムの粒子特性の評価結果を示す。すべての条件でテンプレートを利用して合成した炭酸カルシウムの比表面積値 ($\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$) [6]を超えており、メソ孔を有していた。さらに、高濃度条件を除いて比表面積がおよそ $150 \text{ m}^2/\text{g}$ と高い値を示した。凝集速度と粒子径との関係を **Fig. 4-3** に示す。これより凝集速度が大きくなる、すなわち粒子濃度を大きくすることで得られる粒子径も大きくなっている。

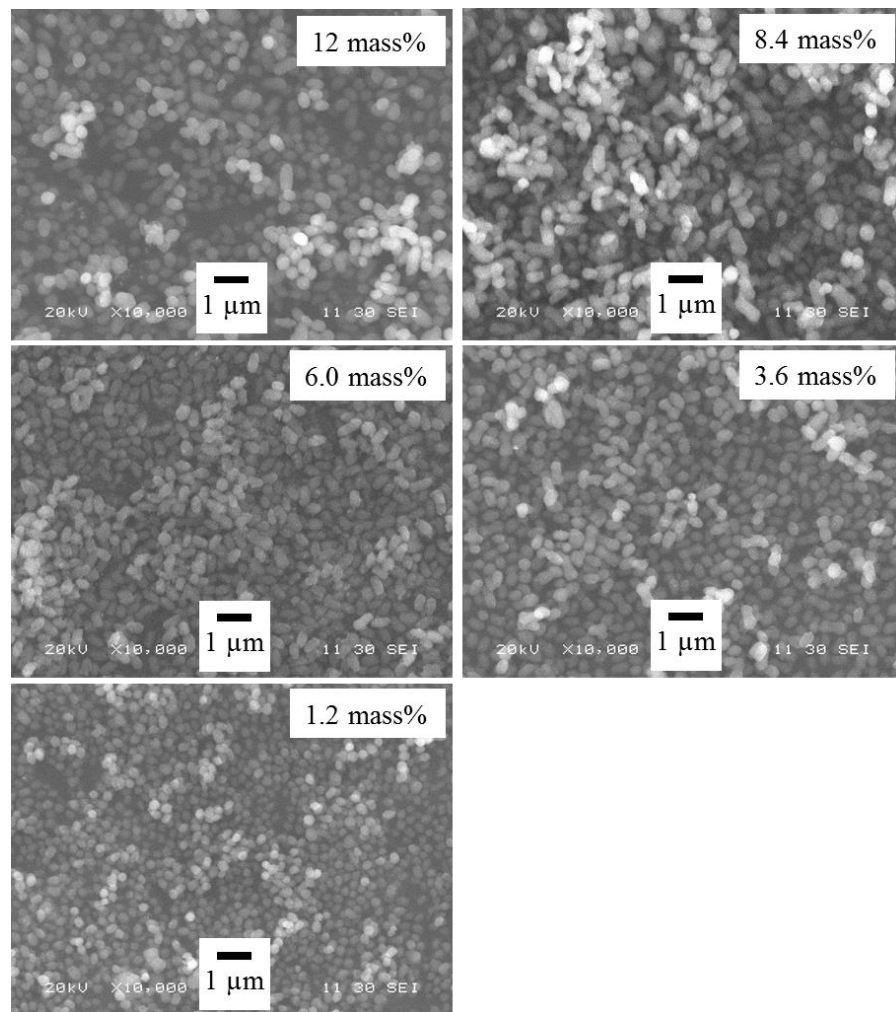


Fig. 4-1 各粒子濃度で得られた粒子の SEM 画像

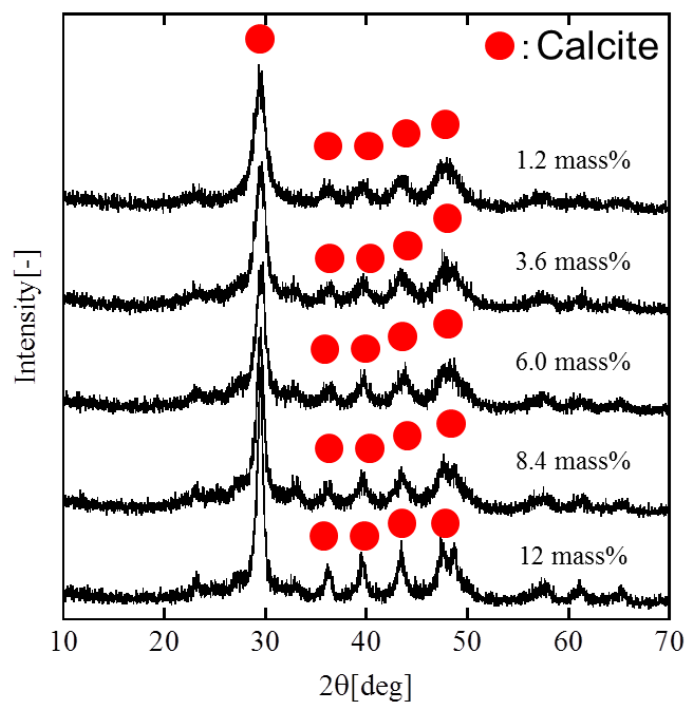


Fig. 4-2 各粒子濃度得られた粒子の XRD 測定結果

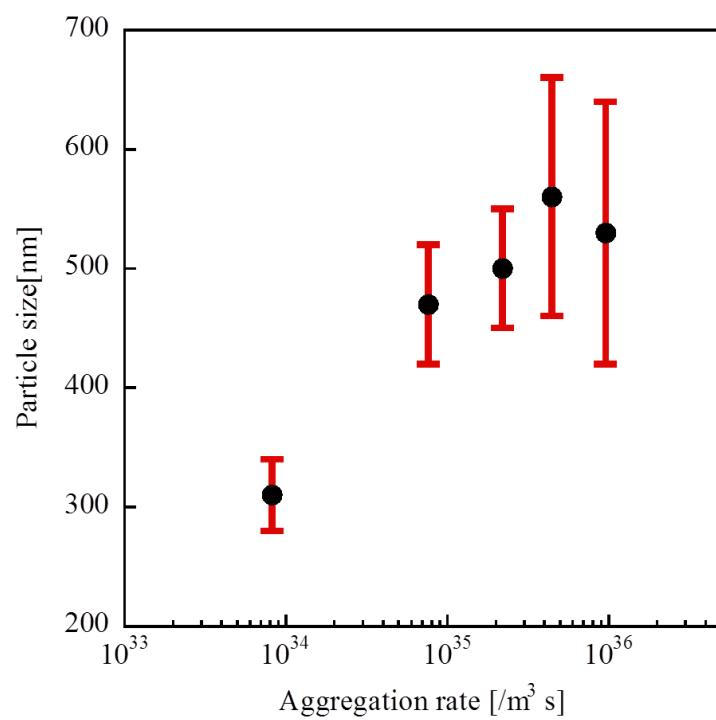


Fig. 4-3 凝集速度と粒子径の関係

Table 4-1 各粒子濃度で得られた粒子特性

Particle concentration [mass%]	Aging time [day]	Amount of particles [$\times 10^{25} / \text{m}^3$]	Aggregation rate [$\times 10^{33} / \text{m}^3 \text{ s}$]	Particle size [nm]	Ratio of vaterite [-]	Specific surface area [m^2/g]	Pore volume [cm^3/g]	Crystallite size [nm]
1.2	10	6.29	8.22	310 $\pm$ 30	0.057	100.9	0.538	12.7
3.6	6	19.2	76.4	470 $\pm$ 50	0.244	156.3	0.526	9.4
6.0	3	32.5	220	500 $\pm$ 50	0.194	158.3	0.499	12.7
8.4	2	46.3	446	560 $\pm$ 100	0.162	157.0	0.523	7.5
12	1	68.0	959	530 $\pm$ 100	0.125	42.62	0.317	6.4

4.3. 粒子の凝集における濃度の影響

反応終了後の溶液中の炭酸カルシウム粒子は、van der Waals 相互作用によって自発的に凝集する。したがって凝集の過程に着目し、凝集速度を変えることで得られる粒子の粒子特性を制御できると考えた。

前章で示したように、熟成過程ではバテライト粒子が溶解・再結晶することでカルサイト粒子を形成する。したがって、コロイド分散液中の水分含有量は多形形成において重要な役割を果たす [7]。本反応系では、反応式 ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) が示すように炭酸化反応において水が生成する。コロイド溶液に所定量の溶媒溶液を添加しているため、コロイドの粒子濃度が低いと含水率も低くなり溶解・再結晶が起こりにくくなる。他方、粒子濃度が低いと長い熟成時間を要するため、水との接触時間が長くなり溶解・再結晶が進行する。したがって両者の兼ね合いにより、**Table 4-1** に示すように 3.6 mass% でバテライトの割合が最大となる。

反応終了後の溶液を 20°C で静置熟成することで、1 次粒子が凝集しメソポーラス炭酸カルシウムが得られるが、カルサイト晶の(1 0 4)面における結晶子サイズは異なった (**Table 4-1** 参照)。このことから凝集速度が小さい条件のもとでは、凝集と同時に粒子成長も起きていると推察した。

結晶子サイズに関しては、熟成時間が影響する。粒子の成長機構には、単純な溶質の結晶面上への直接析出 (**Fig. 4-4** 左) と、いったん 1 次粒子が生成し、それが凝集して成長する凝集機構 (**Fig. 4-4** 右) に分かれる [8-10]。本実験では粒子濃度が高く、凝集速度が大きい条件では凝集が支配的な反応であるのに対して、粒子濃度が低く、凝集速度が小さい条件では、1 次粒子の成長も起こっていると考えられる (**Fig. 4-5**)。低凝集速度（低粒子濃度）では、最終生成物が得られる前に 1 次粒子が成長する時間が十分に存在し、その結果、生成粒子の粒子径および結晶子サイズが異なると推測した。

さらに、凝集速度が大きい条件では比表面積と細孔容積が小さくなっていた。前章までで、本反応系においては炭酸カルシウムコロイド粒子が凝集して構造化することを示してきた [7, 11]。これに基づくと、構造体を形成する一次粒子の間隙が細孔にな

り、メソポーラス炭酸カルシウムとなる。したがって凝集速度が大きい場合は、粒子同士が衝突することによって間隙が減少もしくは破壊される。

時間変化に関しては、熟成期間における凝集体の形態および粒径に関して重要である。熟成過程において中間生成物を視覚化することは極めて困難で、粒子径および粒子形状に関する直接的なデータは示すことができない。さらに Meldrum と Cölfen によると、ナノ粒子の凝集によって最終生成物の形態やサイズを制御するのは非常に困難であるが[12]、最近、Nudelman らは cryoTEM を使用してアモルファスカルシウムからの結晶質固体状態への凝集および形質転換について報告している[10]。

粉体を扱う分野にとって、粒径や形状の均一化は重要なプロセスである。炭酸カルシウムはフィラーや食品添加物、医薬品など幅広い分野で私たちの身の回りのものを使用されており、用途に合わせて機能性を付与した炭酸カルシウムが生産されている。例えばフィラーでは、形状によって特性が異なり用途も変わってくる。球状のものは異方性が出にくく、応力集中の偏在が起きにくい。そのため、耐衝撃性が問題となる用途でパラメータの低下が出にくい、熱膨張した際も他の形状に比べて歪みが出にくいといった利点がある。本章で得られた炭酸カルシウムは球状のカルサイト粒子で、粒径が 300~500 nm の範囲で制御可能であることは、フィラーとしての応用を考える上で大きな利点である。

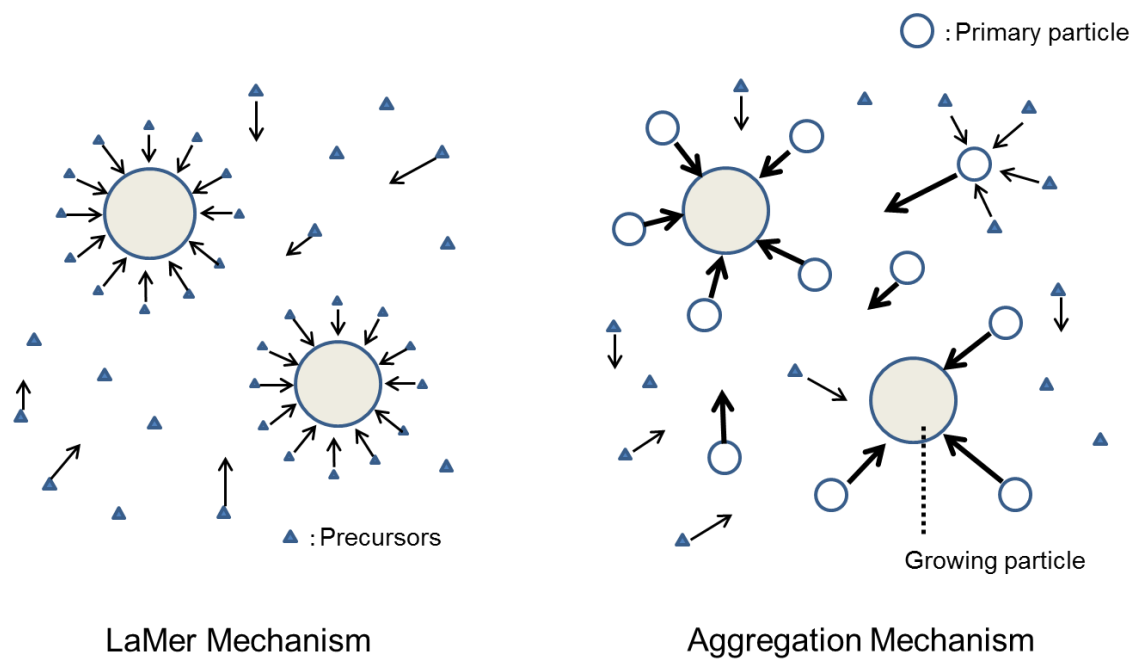


Fig. 4-4 粒子の成長メカニズム

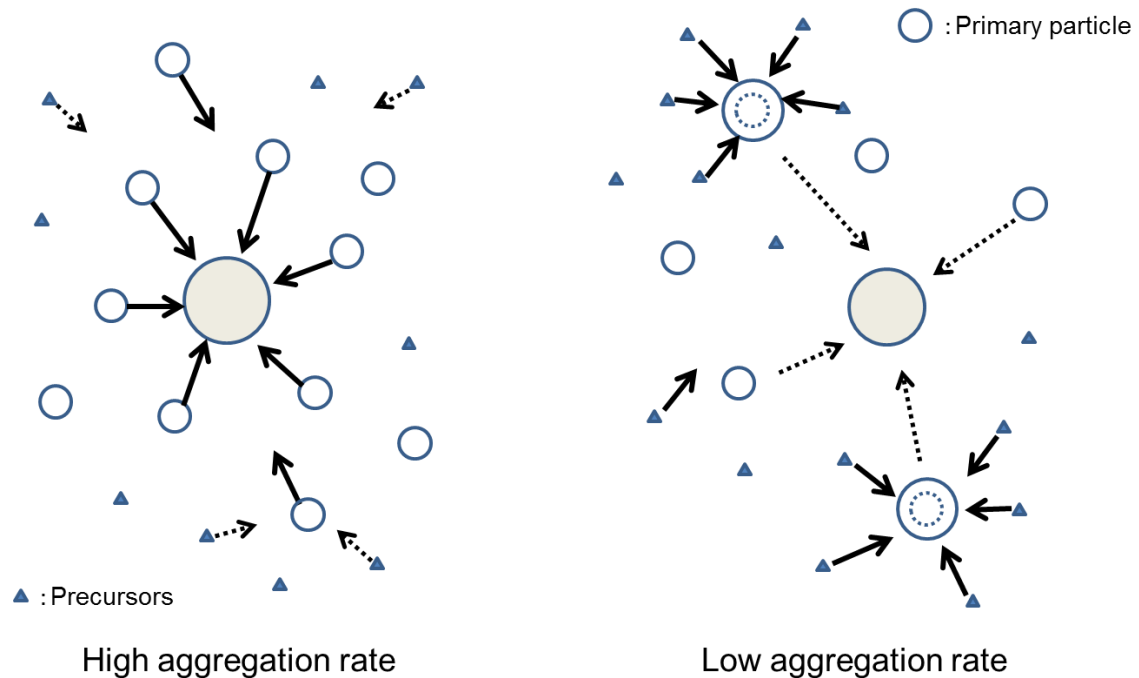


Fig. 4-5 異なる凝集速度での粒子の成長メカニズム

4.4. 結言

本章では炭酸カルシウム分散液の熟成過程における凝集速度に着目し、凝集速度式に基づく凝集速度決定因子をパラメータとして、異なる凝集速度における生成粒子の粒子特性との関係を調べた。

凝集速度決定因子として温度、粘度、粒子濃度が挙げられるが、温度によって粘度は異なることを踏まえ、本章では比較的制御が容易な粒子濃度に着目した。具体的には、炭酸化反応終了後の溶液に所定量の溶媒溶液（エタノール：エチレングリコール＝7：3）を加えて粒子濃度を調整した。低濃度では、粒径がおよそ 300 nm の球状粒子が得られ、濃度が高くなるにつれて粒径がおよそ 500 nm まで大きくなっていた。結晶構造の観点では、すべての条件でカルサイト晶が主相として得られた。

本章では、従来から提案されている粒子の凝集機構から、粒子形成のメカニズムの一つの可能性を提案した。粒子濃度が高く、凝集速度が大きい条件では凝集が支配的であるのに対して、粒子濃度が低く、凝集速度が小さい条件では、1 次粒子の成長も起こっていると推察した。そのため低凝集速度（低粒子濃度）では、最終生成物が得られる前に 1 次粒子が成長する時間が十分に存在し、その結果、生成粒子の粒子径および結晶子サイズが異なると推測した。

使用記号

k	ボルツマン定数	[J/K]
k'	凝集速度定数	[m ³ /s]
N	一定体積中の粒子数	[/m ³]
t	時間	[s]
T	絶対温度	[K]
Z	分子分率	[-]
ギリシャ文字		
η	粘性係数	[kg/(m · s)]

Reference

- 1) H. Yanagida, “Engineering System for Fine Particles Fundamental Technology 1 (in Japanese)” (2001)
- 2) W. I. Higuchi *et al.*, *J. Pharm. Sci.*, **52**, 49 (1963)
- 3) V. A. Persegian, *Cambridge University Press*, New York (2006)
- 4) H. C. Hamaker, *Physica*, **4**, 1058 (1937)
- 5) R. Lautie, *Bull. Soc. Chim.*, **2**, 2187 (1935)
- 6) G. Xiaohuo *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 2054 (2011)
- 7) S. Yamanaka *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.*, **17**, 1773 (2015)
- 8) W. Stober *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968)
- 9) V. K. LaMer and R. Dineger, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950)
- 10) J. M. Walker *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 11740 (2017)
- 11) S. Yamanaka *et al.*, *J. Nanopart. Res.*, **16**, 2266.1 (2014)
- 12) F. C. Meldrum and H. Cölfen, *Chem. Rev.*, **108**, 4332 (2008)

第5章 本研究の総括

5.1. 本研究の成果

本論文ではメソポーラス炭酸カルシウムの新規合成方法を提案し、多形と構造形成メカニズムを追究した。第2章においては、メソポーラス炭酸カルシウムの新規合成方法を提案した。本法の特徴は、コロイド溶液の熟成過程にあり、本章では熟成温度とメソポーラス炭酸カルシウムの粒子特性の関係を調べた。その結果、熟成の過程において相転移と凝集が起こり、得られる粒子の形状や結晶多形が多様に変化することを明らかにし、粒子形成のメカニズムの一つの可能性を提案した[1]。

第3章では、第2章での結果を踏まえて熟成過程における粒子界面に着目した。具体的には、添加剤（親水基と疎水基をもつ飽和脂肪酸）を熟成時の溶液に加えることで、粒子界面における溶出・再結晶過程について調べた。その結果、添加剤が炭酸カルシウムに吸着してその表面を覆うことで相転移を阻害し、不安定相であるバテライト粒子が得られることを見出した[2, 3]。

第4章では、第3章に続いて熟成過程の粒子の凝集現象に着目した。溶液中の粒子はファンデルワールス力によって凝集する。そこで凝集速度式に基づいて、凝集速度決定因子（温度、粘度、粒子濃度）をパラメータとすることで、異なる凝集速度によって得られた粒子の特性を評価した。さらに凝集速度と粒子の成長について考察した[4]。

5.2. 本研究の今後の展開

提案方法を利用すると、形状や細孔構造を制御した多孔質粒子を得ることができる。また、ポリスチレンなどの粒子と組み合わせることで構造体や中空粒子も得られ、吸着剤や触媒担体、DDS の担体などへの応用が期待される (Fig. 5-1)。

合成したメソポーラス炭酸カルシウムの一つの応用例として、揮発性有機化合物の吸着量を測定した。本研究では揮発性有機化合物の一つであるホルムアルデヒドを使用し、合成したメソポーラス炭酸カルシウムの吸着能を評価した。吸着量測定装置概略図を Fig. 5-2 に示す。試料 0.2 g をステンレス容器に入れ、一晚真空乾燥した。ホルムアルデヒド蒸気を全圧が 1866 Pa となるよう真空ライン内に導入し、試料に吸着させた。圧力が 1600 Pa まで減少したところで、再び 1866 Pa まで増加させた。この操作を系が平衡に達するまで繰り返した。ホルムアルデヒドは極性溶媒であるため、気相の質量 (モル) 比は液相の質量比と一致しない。そこでアセチルアセトン法 (JIS A 1460) に基づいて、ホルムアルデヒド標準溶液と蒸気の定量化を行った。ホルムアルデヒド吸着量は吸着前後の圧力差から気体の状態方程式を用いて算出した。

得られた結果を Fig. 5-3 に示す。本研究で合成したメソポーラス炭酸カルシウムは、粉碎法で作製したホタテ貝殻粉末よりも高い吸着量を有することがわかった。代表的な吸着剤である活性炭には及ばないものの、揮発性蒸気を吸着する特性を十分持つことから、吸着剤として応用できる可能性を有する。

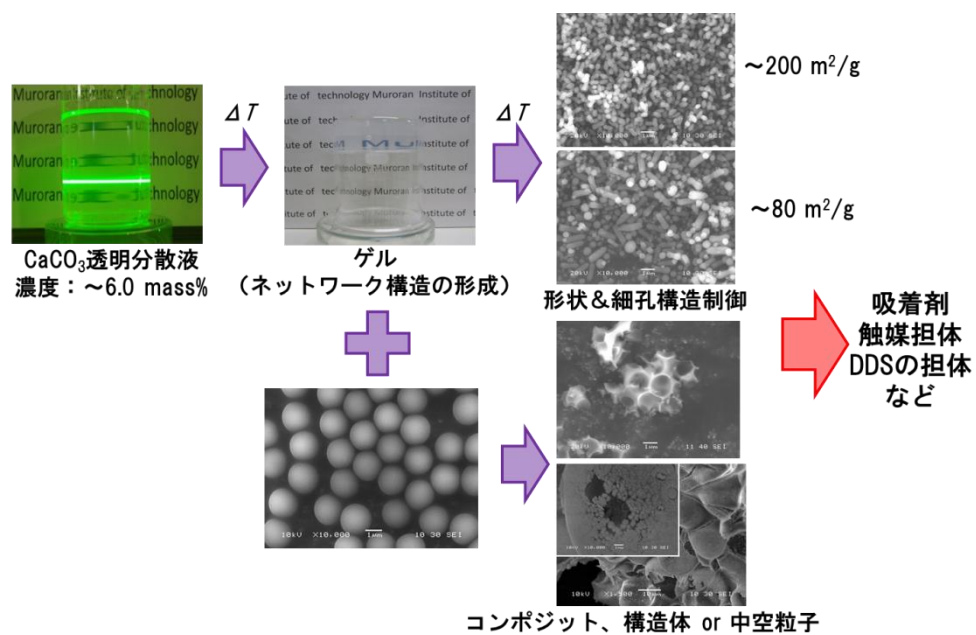


Fig. 5-1 炭酸カルシウムナノ粒子分散液のゲル化現象を利用した材料開発とその応用

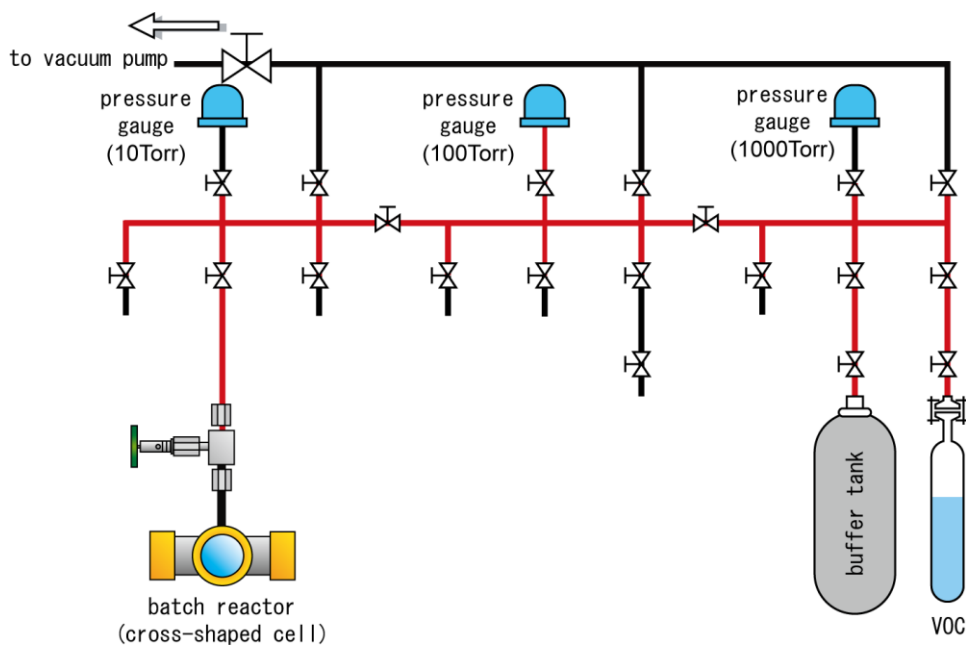


Fig. 5-2 VOC 吸着量測定装置の概略図

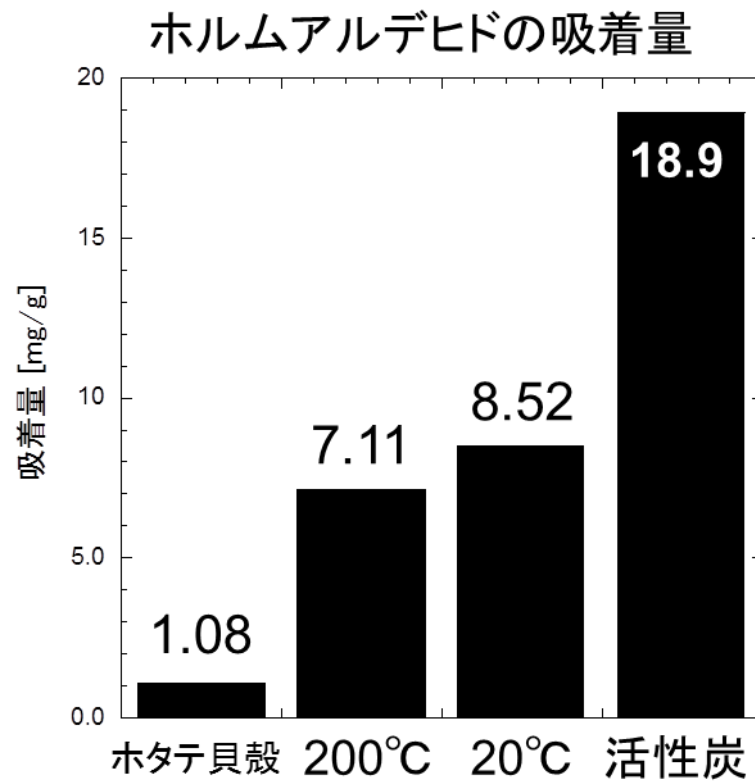


Fig. 5-3 各試料のホルムアルデヒド吸着能の比較

Publication List

- 1) S. Yamanaka *et al.*, *J. Nanoparticle Res.*, **16**, 2266.1 (2014)
- 2) T. Oiso *et al.*, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan, **51**, 816 (2014)
- 3) S. Yamanaka *et al.*, *CrystEngComm*, **17**, 1773 (2015)
- 4) T. Oiso and S. Yamanaka, *Adv. Powder Technol.*, in Press

謝辞

本研究を行うにあたり、終始格別なるご指導、ご教示を賜りました山中真也准教授ならびに論文の審査を賜りました吉田雅典教授、張俗喆准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の共同研究企業である旭鉦末株式会社 研究開発室室長の堤様をはじめ、多くの皆様に御協力、御助言いただきましたこと厚く御礼申し上げます。また、今年度の共同実験者である永石新太郎さんには大変感謝しており、約1年間ともに実験を行ったことを誇りに思います。研究室での生活を送るにあたり色々とお世話になった、修士2年の加藤愛可さん、山西朋子さん、渡邊省吾さん、サイヤラートコーンマーさん、ウィヤンティさん、修士1年の水野黎さんにも大変感謝しております。

同じ研究室でお世話になりました学部4年生の泉桃花さん、平野秀弥さん、前澤大樹さん、皆さんのおかげで1年間楽しく研究室生活を送ることができ、深く感謝しております。

最後になりましたが御助言下さいました環境創生工学専攻の先生方、お世話になった大学関係者の皆様、大学生活を見守ってくれた家族に深く感謝いたします。

2018年3月19日

大磯 孝弘