

# メソポーラス炭酸カルシウムの構造制御に関する研究

その他（別言語等）のタイトル	Study on nanostructure control of mesoporous calcium carbonate
著者	大磯 孝弘
学位名	博士（工学）
学位の種別	課程博士
報告番号	甲第411号
研究科・専攻	工学専攻・先端環境創生工学コース
学位授与年月日	2018-03-23
URL	<a href="http://doi.org/10.15118/00009632">http://doi.org/10.15118/00009632</a>

氏 名 大磯 孝弘

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

論文審査委員 主査 准教授 山中 真也  
教授 チャン ヨンチョル  
教授 吉田 雅典

## 論文内容の要旨

材料の機能向上において、その出発原料となる粉体を構成する粒子特性（粒子径やその分布、粒子形状など）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。粒子特性の制御法は粉碎に代表されるブレイクダウンプロセスと、核生成・結晶成長を利用するビルドアッププロセスに大別される。

炭酸カルシウムは鉄鋼、セメント、製紙、ゴム、化粧品等の多岐にわたる化学工業分野でのキーマテリアルであり、上述のプロセスを利用して用途に応じた粒子特性の制御がなされている。また、炭酸カルシウムは代表的な生体鉱物であり、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持つ真珠や、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、この十数年で広範な注目を集めている。しかし、炭酸カルシウムの粒子生成および多形形成（炭酸カルシウムには、カルサイト、バテライト、アラゴナイトの3つの結晶多形がある）のメカニズムは完全には解明されていない。

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生成や多形制御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。

## Abstract

Controlling particle size, its distribution, and shape is one of the most important in powder technology. The methods of creating the controlled particles are conventionally classified as build up process and break down process. Nano- and submicron-sized particles synthesized by the build up process; solution-phase chemical reaction or crystallization, undergo nucleation followed by crystal growth to a demanded shape and size. Here I report a scalable production method of mesoporous calcium carbonate with controllable particle characteristics.

Calcium carbonate is a key material in a wide variety of chemical industries such as steel, cement, papermaking, rubber, cosmetics etc., and particle characteristics are controlled according to the application. In addition, calcium carbonate is a representative biological mineral, and it exists everywhere in nature. For example, pearls having a laminated structure of calcium carbonate and a biopolymer, exoskeletons of crustaceans containing a lot of organic components, and the like can be mentioned. Biomineralization, which is an effect of living things to produce such minerals, is a "self-organization" process in the natural world. By applying it, it leads to the creation and design of new functional materials, therefore it has been attracted extensive attention. However, the mechanism of particle formation and polymorphic formation of calcium carbonate (calcium carbonate has three crystal polymorphs, calcite, vaterite, aragonite) has not been fully elucidated.

This thesis consists of the following 5 chapters. Chapter 1 is an introduction, where background of the present study and a summary of the previous studies are described to clarify the current problems. Based on such clarification, the objectives of the present study were specified.

In chapter 2, a novel synthesis method of mesoporous calcium carbonate was proposed. The feature of this method is the process of aging of the colloid solution, and in this chapter, the relationship between the aging temperature and the particle characteristics of mesoporous calcium carbonate was investigated. As a result, phase transition and aggregation occurred in the process of aging, and it was clarified that the shape and crystal polymorph of the obtained particles varied and suggested one possibility of the mechanism of particle formation.

In chapter 3, based on the results in Chapter 2, focusing on the particle interface in the aging process. Specifically, dissolution / recrystallization process at the particle interface was examined by adding additives (saturated fatty acids having hydrophilic groups and hydrophobic groups) to the solution at the aging time. As a result, it was found that the additive adsorbs to calcium carbonate and covers its surface, thereby inhibiting the phase transition and obtaining vaterite particles which are unstable phases.

In chapter 4, focusing on the aggregation phenomenon of particles in the aging process. Particles in solution aggregate by van der Waals forces. Therefore, by using aggregation rate determining factors (temperature, viscosity, particle concentration) as parameters, based on the

aggregation rate formula, the properties of particles obtained with different aggregation rates were evaluated. Furthermore, the aggregation rate and particle growth were discussed.

Chapter 5 is a summary of the results obtained by the present study. Furthermore, the applicability of mesoporous calcium carbonate was described.

## 論文審査結果の要旨

材料の機能向上において、その出発原料となる粉体を構成する粒子特性（粒子径やその分布、粒子形状など）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。粒子特性の制御法は粉砕に代表されるブレイクダウンプロセスと、核生成・結晶成長を利用するビルドアッププロセスに大別される。

炭酸カルシウムは鉄鋼、セメント、製紙、ゴム、化粧品等の多岐にわたる化学工業分野でのキーマテリアルであり、上述のプロセスを利用して用途に応じた粒子特性の制御がなされている。また、炭酸カルシウムは代表的な生体鉱物であり、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持つ真珠や、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ルゼーションは、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、この十数年で広範な注目を集めている。しかし、炭酸カルシウムの粒子生成および多形形成（炭酸カルシウムには、カルサイト、バテライト、アラゴナイトの3つの結晶多形がある）のメカニズムは完全には解明されていない。

以上の背景から、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生成や多形制御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れ、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。

以上のように本論文の内容は、粉体工学に関する分野の発展に寄与するものであり、本論文は博士論文としての価値を充分有するものと認める。