



メソポーラス炭酸カルシウムの粒子特性に及ぼす脂肪酸の添加効果

メタデータ	言語: jpn 出版者: 粉体工学会 公開日: 2019-06-12 キーワード (Ja): キーワード (En): Calcium carbonate, Nanoparticles, Fatty acid, Self-assembly 作成者: 大磯, 孝弘, 山中, 真也, 藤本, 敏行, 大平 勇一, 空閑, 良壽 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009888

メソポーラス炭酸カルシウムの粒子特性に及ぼす脂肪酸の
添加効果

Effect of fatty acids addition on the particle properties of mesoporous calcium carbonate

大磯 孝弘^a, 山中 真也^{b*}, 藤本 敏行^b,
大平 勇一^b, 空閑 良壽^b

Takahiro Oiso, Shinya Yamanaka, Toshiyuki Fujimoto, Yuichi Ohira, Yoshikazu
Kuga

a 室蘭工業大学大学院工学研究科 応用理化学系専攻
Division of Applied Sciences,
Graduate School of
Muroran Institute of Technology
Mizumoto-cho 27-1, Muroran 050-8585

b 室蘭工業大学大学院工学研究科 暮らし環境系領域
College of Environmental Technology,
Graduate School of
Muroran Institute of Technology
Mizumoto-cho 27-1, Muroran 050-8585

Abstract

We report a scalable production process of mesoporous calcium carbonate with calcite and/or vaterite phase. Here the effect of fatty acids (butanoic acid, octanoic acid, and decanoic acid) addition on the particle properties such as particle shape, crystal phase, and specific surface area was investigated. In our process, two types of mesoporous particles with difference in the particle shape and crystal phase were mainly obtained. It was found that the fatty acid controlled the self-assembly pathway of colloidal calcium carbonate. The particle shape and crystal phase depended on the additive amount of fatty acid. When the fatty acid was added in small amount to the colloidal dispersion, crystal phase of mesoporous calcium carbonate was calcite. While, adequate or excess addition of the fatty acids was favorable to form vaterite phase. We have proposed the possible mechanism for formation of mesoporous calcium carbonate.

Keywords: calcium carbonate, nanoparticles, fatty acid, self-assembly

1. 緒言

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、ラングミュア単分子膜や自己組織膜などの多くの材料に効果的に利用できるため、この十数年で広範な研究が進められている¹⁻³⁾。炭酸カルシウムは、代表的なバイオミネラルの一つである。例えば、真珠や貝殻などは特異な構造を有し、これを模倣することで機能材料を創出する試みが進められている。機能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、高分子との相互作用を介して合成する^{4, 5)}、あるいは添加剤を加える^{6, 7)}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。

他方、生体親和性が高いと言われる炭酸カルシウムに細孔を導入して、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⁸⁻¹⁰⁾。しかし、これらの分野に応用するためには粒子特性(比表面積や細孔構造、とくに結晶構造)の制御が課題となっている。このような背景の中、最近テンプレートを利用したメソポーラス炭酸カルシウムの合成法が報告されている^{11, 12)}。例えば、エマルション中で合成を行う方法や、ポリマーを添加する方法である^{13, 14)}。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不均一核生成を利用する方法であり、不要な均一核生成を抑えるために溶液濃度を低くせざるを得ない。その結果、得られる多孔体の収量が少ないことが課題である。

これまでに我々は、工業的な炭酸カルシウム合成法の一つである炭酸ガス化合法を改良して、有機溶媒中においてテンプレートフリーでメソポーラス炭酸カルシウムを

量産化する研究を進めて、次に述べる結果を得た¹⁵⁾。(1) ナノサイズの炭酸カルシウムが分散したコロイド溶液を静置熟成すると、溶液はゲル化を経て白濁した。(2) このとき、熟成温度は粒子形成に大きな影響を及ぼし、例えば熟成温度が 20°C の場合は、粒径およそ 500 nm のタマゴ型のカルサイト粒子(比表面積 ~ 200 m²/g)が、200°C では長径 1.2 \sim 1.5 μ m のロッド型のバテライト粒子(比表面積 ~ 65 m²/g)が得られた。(3) 熟成の過程においては、結晶の相転移とコロイドの凝集が同時に起こり、その結果、得られる粒子の結晶構造、細孔構造、形状が多様に変化した。

しかし提案した方法においては、とくに高温熟成の際に系内の温度を均一にすることが難しいため、結晶多形の混在や形状にばらつきが見られた。そこで本研究では、炭酸カルシウムコロイド溶液に、有機溶媒に可溶性飽和脂肪酸(ブタン酸、オクタン酸、デカン酸)を添加することで、均一なコロイド溶液を作製した。このコロイド溶液の熟成過程において、脂肪酸の添加が結晶の相転移や凝集構造に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2-1. 混合溶媒中での炭酸カルシウムの合成

メソポーラス炭酸カルシウムの合成には、水酸化カルシウム(ナカライテスク製、純度 98%)、エタノール(関東化学製、純度 99.5%)、エチレングリコール(和光純薬製、純度 98%)、ブタン酸(C₄H₈O₂, 和光純薬製、純度 98%)、オクタン酸(C₈H₁₆O₂, 東京化成製、純度 98%)、デカン酸(C₁₀H₂₀O₂, ナカライテスク製、純度 98%)を使用した。エタノール、エチレングリコール、水酸化カルシウム、およびブタン酸は特級試薬を、オクタン酸およびデカン酸は一級試薬である。

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 wt%) 475 g と水酸化カルシウム 25.0 g を反応容器に入れ、温度を 20°C に調節した。この懸濁液に、窒素(北海道エア・ウォーター)を用いて 30 vol%に希釈した二酸化炭素(北海道エア・ウォーター)を 1 L/min の流量で吹き込み、炭酸化反応を開始した¹⁵⁻¹⁷⁾。90 \sim 100 分間反応した後、3500 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ている。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 wt%、分離除去された固形分は 0.6 wt%であり、炭酸カルシウムの収率は 90%である。

得られた上澄み液は、**Fig. 1a** に示すように透明で、動的光散乱式粒子径分布測定装置(DLS, 日機装製, Nanotracs UPA)を用いて測定した分散粒子のサイズは、体積

基準のメディアン径で 7.6 nm (Fig. 1b)であった。このコロイド溶液に所定量の飽和脂肪酸(ブタン酸, オクタン酸, デカン酸)を加えて 20°C で静置熟成すると, コロイド溶液はゲル化を経て白濁したゾルになる (Fig. 1c)。本研究では, この白濁したゾルとなった時点を熟成終了とした。白濁したゾルを 3500 rpm で 15 分間遠心分離して固液分離した。得られた沈殿物は, エタノールで 2 回洗浄した後, 24 時間真空乾燥して各測定に供した。また各脂肪酸は, Table 1 に示すように, 粒子に対して 1, 2, 5, 10, 15, 20 wt%となるように添加した。

2-2. 生成物の評価

生成物の比表面積と細孔分布は, 窒素吸着量測定装置(ユアサ・アイオニクス製, AUTOSORB-1-c/MK2)を用いて, 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)における吸着量を測定した。粒子形状の観察には SEM (JEOL, JSM-6380A)を, 結晶構造の解析には X 線回折装置(リガク製, MultiFlex-120NP)を用いた。バテライトの割合 f_v は, X 線回折のピーク強度から次の Rao の式¹⁸⁾を用いて算出した。

$$f_v = \frac{I_{110(V)} + I_{112(V)} + I_{114(V)}}{I_{110(V)} + I_{112(V)} + I_{114(V)} + I_{104(C)}} \quad \dots (1)$$

ここで, $I_{104(C)}$ はカルサイトのピーク強度, $I_{110(V)}$, $I_{112(V)}$, $I_{114(V)}$ はバテライトのピーク強度である。脂肪酸の粒子表面への吸着状態は FT-IR (JASCO FT/IR-460PlusK)を用いて解析した。測定には KBr 錠剤法を利用した。粉末の KBr 約 0.5 g と KBr に対して 1~2 wt%の炭酸カルシウム試料を混合し, マイティプレス機を用いて錠剤を作製した。作製した錠剤の赤外吸収スペクトルを FT-IR により測定した。なおバックグラウンドには, KBr のみで作製した錠剤を用いた。

3. 実験結果および考察

3-1. 炭酸カルシウムナノ粒子の凝集過程

提案した方法を用いると, 透明な炭酸カルシウムコロイド溶液が得られる。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^{19, 20)}。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。

この系に脂肪酸を添加することで、粒子表面に脂肪酸が吸着して、結晶の相転移や凝集が促進、あるいは阻害されると考えられる。そこでコロイド溶液に飽和脂肪酸を添加して、得られた粒子の形状、比表面積、結晶構造を調べた。**Fig. 2** にブタン酸を添加した系で得られた炭酸カルシウム粒子の SEM 画像を示す。添加量が 1, 2 wt% と少ない場合には、ブタン酸を添加しない時と同様の形状 (粒径 500 nm, タマゴ型カルサイト) が見られた。添加量が 5, 10 wt% になると、粒径がおよそ 1 μm の球状粒子が得られた。さらに添加量が 15 wt% を超えると、中央にくぼみのできたドーナツ状の粒子が得られた。なお、オクタン酸、デカン酸においても同様の傾向が見られ、また得られた炭酸カルシウムの比表面積は 150~200 m^2/g と非常に大きく、メソ孔を有していた (**Table1** 参照)。

各添加量での炭酸カルシウム粒子の XRD 測定結果を **Fig. 3** に示す。添加量 1 wt% ではカルサイトのピークのみ検出され、5 wt% でカルサイトのピークが小さくなるとともにバテライトのピークが出現した。さらに添加量を増やして、15 wt% になると結晶相はバテライトのみとなっている。この XRD 測定のピーク強度から Rao の式を用いてバテライトの割合を算出した結果を **Table1** に示している。いずれの脂肪酸を用いても添加量が 2~5 wt% で急激にバテライトの割合が増加している。結晶子サイズは脂肪酸の添加量によらずほぼ一定で、カルサイト晶の(104)面とバテライト晶の(112)面について、いずれも 7~10 nm と大きな違いは見られなかった。このサイズは、**Fig. 1b** で示した DLS サイズの 7.6 nm とよく一致しており、メソポーラス炭酸カルシウムがコロイドの凝集により形成したことを示唆している。

3-2. 脂肪酸の添加効果

水溶液中における炭酸カルシウムの形態変化の過程には、**Fig. 4** に示すような 2 つのステージが存在するとされている^{21, 22)}。ステージ 1 では非晶質炭酸カルシウム ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の脱水によって、不安定相であるバテライトが形成される。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²¹⁾、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。

Fig. 5 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・再結晶が必要になるため、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晶へ相転移する (**Fig. 5a**)。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. 5b**)。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。

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. 6 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、吸着の有無を判別できない。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. 5 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. 7) 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. 7 左図) のに対して、脂肪酸を添加した粒子では撥水しており (Fig. 7 右図)、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。

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 カ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、得られる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。Fig. 8 に示す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。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% (熱重量変化から算出した値)、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 ¹⁹⁾ 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 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。

我々はこれまでに、メソポーラス炭酸カルシウムをホルムアルデヒド (代表的な揮発性有機化合物) の吸着剤として利用する研究を進めてきた¹⁵⁾。その中で、バテライト構造を有する炭酸カルシウムの方がカルサイト構造を有する粒子よ

りもホルムアルデヒドの単位面積当たりの吸着量が多くなることを示した。具体的にはバテライト構造をもつ粒子（バテライトの割合は0.88）の吸着量が0.11 mg/m²であったのに対して、カルサイト構造の粒子（バテライトの割合は0.22）は0.03 mg/m²であり、バテライト構造はカルサイト構造のおよそ4倍の吸着能を有する¹⁵⁾。本研究ではほぼ同一比表面積のカルサイト、あるいはバテライト晶のみで構成されるメソポーラス粒子が得られた。吸着剤への応用を考えた場合、バテライト構造を有するメソポーラス粒子が得られることは大きな利点である。

4. 結言

メソポーラス炭酸カルシウムを量産して、機能材料への応用を目指すため、我々の提案する有機溶媒中での炭酸ガス化合法で粒子特性を制御したメソポーラス炭酸カルシウムを合成した。本研究では、炭酸カルシウムコロイド溶液に脂肪酸を添加することで、以下のことを明らかにした。

- (1) コロイド溶液に飽和脂肪酸を加えることで、またその添加量によって多様な形状をもつ、比表面積が150~200 m²/gのメソポーラス炭酸カルシウムが得られた。
- (2) 飽和脂肪酸を所定量添加すると、メソポーラスなバテライト晶が得られた。これは、添加した脂肪酸が粒子表面を60%以上覆うことで、溶解・再結晶によるカルサイトへの相転移を防いだためと考えられた。

【謝辞】

本研究の一部は、大阪大学接合科学研究所「接合科学共同利用・共同研究拠点」共同研究員制度の下で行った。また、ホソカワ粉体工学振興財団研究費助成の支援を受けた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Shudong Z., M. Zhou, X. Lu, C. Wu, Y. Sun and Y. Xie: “Macroscaled mesoporous calcium carbonate tetragonal prisms: top-down solid-phase fabrication and applications of phase-change material support matrix”, *Cryst. Eng. Comm.*, **12**, 3571-3578 (2010)
- 2) Parayil A., L. Wong, G. Subramanyam, R. Lakshminarayanan and S. Valiyaveetil: “Synthesis and Characterization of Monodispersed Spheres of Amorphous Calcium Carbonate and Calcite Spherules”, *Cryst. Growth Des.*, **5**, 1129-1134 (2005)
- 3) Fiona C. M. and S. T. Hyde: “Morphological influence of magnesium and organic additives on the precipitation of calcite”, *J. Cryst. Growth*, **231**, 544-558 (2001)
- 4) Xiaohui G., L. Liu, W. Wang, J. Zhang, Y. Wang and S. Yu: “Controlled

- crystallization of hierarchical and porous calcium carbonate crystals using polypeptide type block copolymer as crystal growth modifier in a mixed solution”, *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 2054-2061 (2011)
- 5) Tongxin W., H. Cölfen and M. Antonietti: “Nonclassical Crystallization: Mesocrystals and Morphology Change of CaCO₃ Crystals in the Presence of a Polyelectrolyte Additive”, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3246-3247 (2005)
 - 6) Feng-Wen Y., C. Guo, X. Zhang and G. Yuan: “Synthesis and characterization of spherical porous calcium carbonate with ordered secondary structures in the presence of polymer with double hydrophilic ionic moieties”, *Cryst. Eng. Comm.*, **14**, 1554-1560 (2012)
 - 7) Sand K. K., J. D. Rodriguez-Blanco, E. Makovicky, L. G. Benning and S. L. S. Stipp: “Crystallization of CaCO₃ in Water–Alcohol Mixtures: Spherulitic Growth, Polymorph Stabilization, and Morphology Change”, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 842–853 (2012)
 - 8) Gleb B. S., D. V. Volodkin, A. M. Günther, A. I. Petrov, D. B. Shenoy, and H. Möhwald: “Porous calcium carbonate microparticles as templates for encapsulation of bioactive compounds”, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2073-2081 (2004)
 - 9) Masahiro F., K. Shiokawa, M. Araki N. Ashitaka, K. Morigaki, T. Kubota and Y. Nakahara: “Encapsulation of Proteins into CaCO₃ by Phase Transition from Vaterite to Calcite”, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 4030-4037 (2010)
 - 10) Ralf B. and J. Andreassen: “Spherulitic Growth of Calcium Carbonate”, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 2934-2947 (2010)
 - 11) Hai-Dong Y., S. Y. Tee and M. Han: “Preparation of porosity-controlled calcium carbonate by thermal decomposition of volume content-variable calcium carboxylate derivatives”, *Chem. Commun.*, **49**, 4229-4231 (2012)
 - 12) Miles G. Page, N. Nassif, H. G. Börner, M. Antonietti and H. Cölfen: “Mesoporous Calcite by Polymer Templating”, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 1792-1794 (2008)
 - 13) Xiaohui Z., F. Yan, C. Guo, F. Li, G. Chen, Z. Huang and G. Yuan: “Preparation and structure of calcium peroxide-templated porous calcium carbonate crystals”, *Cryst. Res. Technol.*, **7**, 664-668 (2011)
 - 14) Kwang-Min C. and K. Kuroda: “Polymorph Control of Calcium Carbonate on the Surface of Mesoporous Silica”, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 887–893 (2012)
 - 15) Yamanaka S., T. Oiso, Y. Kurahashi, H. Abe, K. Hara, T. Fujimoto and Y. Kuga: “Scalable and template-free production of mesoporous calcium carbonate and its potential to formaldehyde adsorbent”, *J. Nanopart. Res.*, **16**, 2266.1-2266.8 (2014)
 - 16) Yasue T., A. Mamiya, T. Fukushima and Y. Arai: “Synthesis and Characteristics of

- Amorphous Calcium Carbonate in Ethanol (in Japanese)", *Gypsum & Lime*, **198**, 245-252 (1985)
- 17) Tatsuya T., M. Fuji, M. Takahashi, C. Takai and M. Utsuno: "Hollow Structure Formation Mechanism of Calcium Carbonate Particles Synthesized by the CO₂ Bubbling Method", *Cryst. Growth Des.*, **12**, 771–776 (2012)
 - 18) Rao M. S.: "Kinetics and mechanism of the transformation of vaterite to calcite", *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **46**, 1414-1417 (1973)
 - 19) Kitahara A., : "kaimen•colloid kagakunokiso (in Japanese)", pp.24-30, 91-119, Kodansya (1994)
 - 20) The Society of Powder Technology, Japan: "ekisoutyu no ryushi bunnsann•gyosyu to bunrisousa (in Japanese)", pp. 1-59 (2010)
 - 21) Juan D. R., S. Shaw and L. G. Benning: "The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, *via* vaterite", *Nanoscale*, **3**, 265–271 (2011)
 - 22) Johannes I., W. C. Wong, E. H. Noel, Y. Kim, A. N. Kulak, H. K. Christenson, M. J. Duer and F. C. Meldrum: "Dehydration and crystallization of amorphous calcium carbonate in solution and in air", *Nat. Commun.*, **5**, 3169.1-3169.10 (2014)

Figures

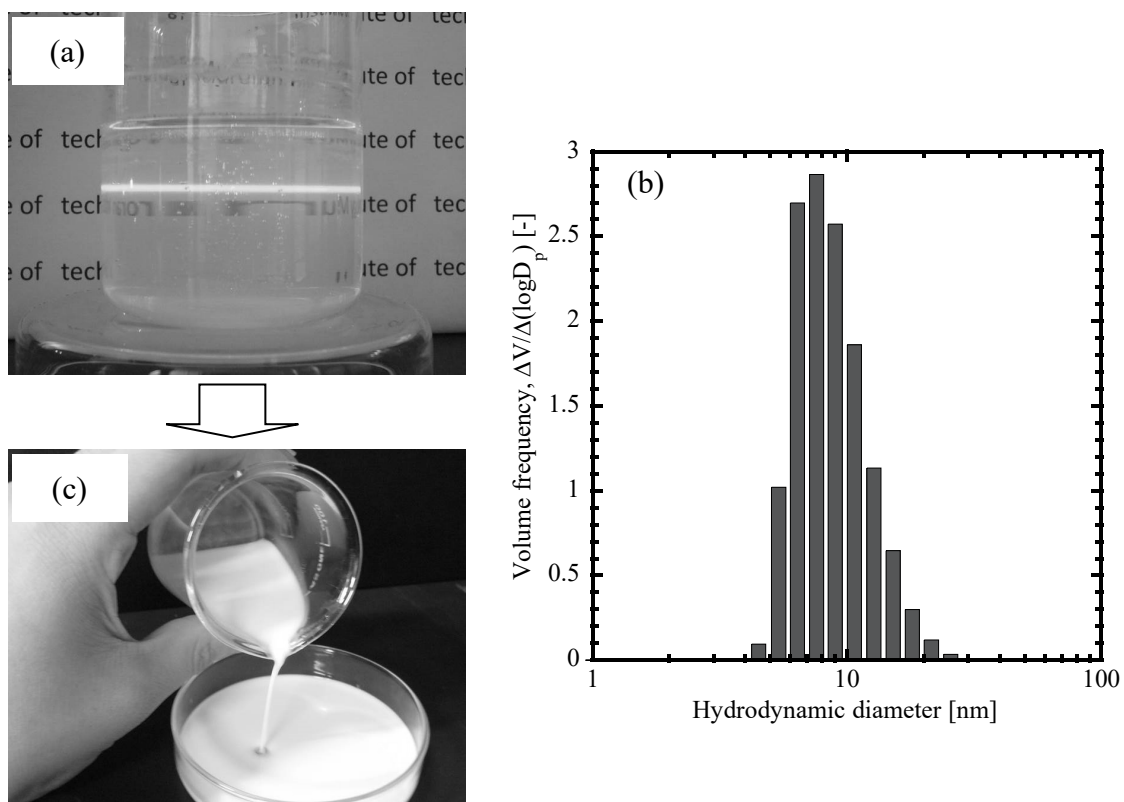


Fig. 1 (a) Transparent supernatant after centrifugation, (b) result of DLS size of which median diameter is 7.6 nm, and (c) state of dispersion after aging.

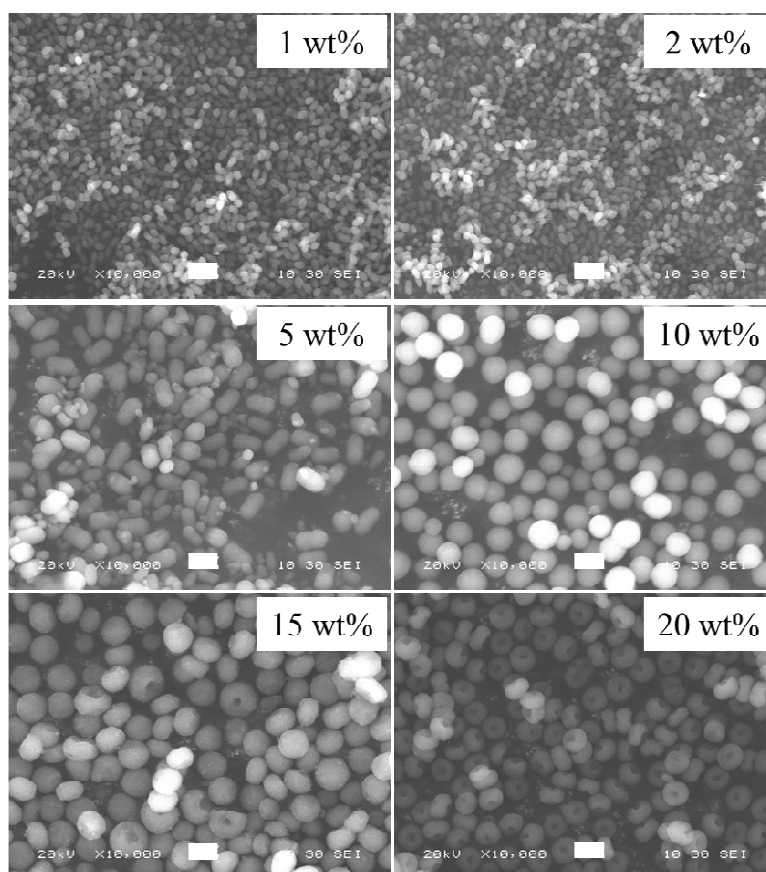


Fig. 2 Typical SEM images of particles by adding several amount of butanoic acid.
The scale bar is 1 μ m

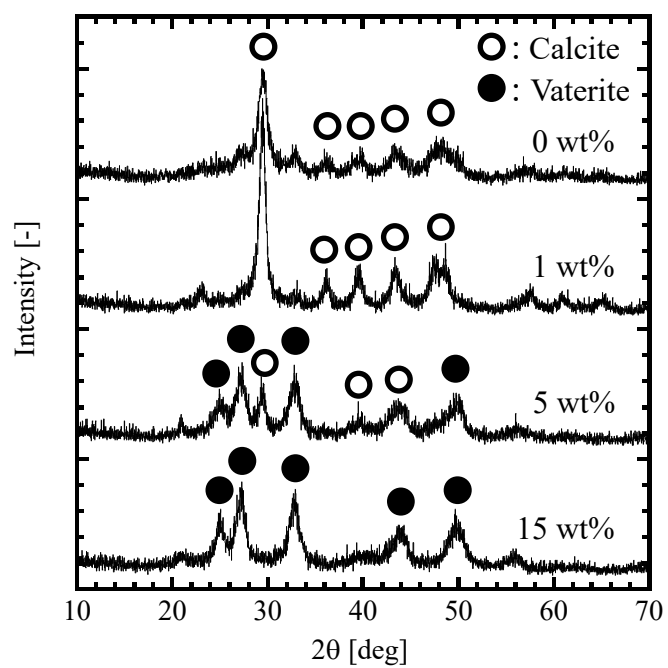


Fig. 3 XRD patterns of obtained particles. Additional amount of butanoic acid was 0, 1, 5, and 15 wt%, respectively from the top.

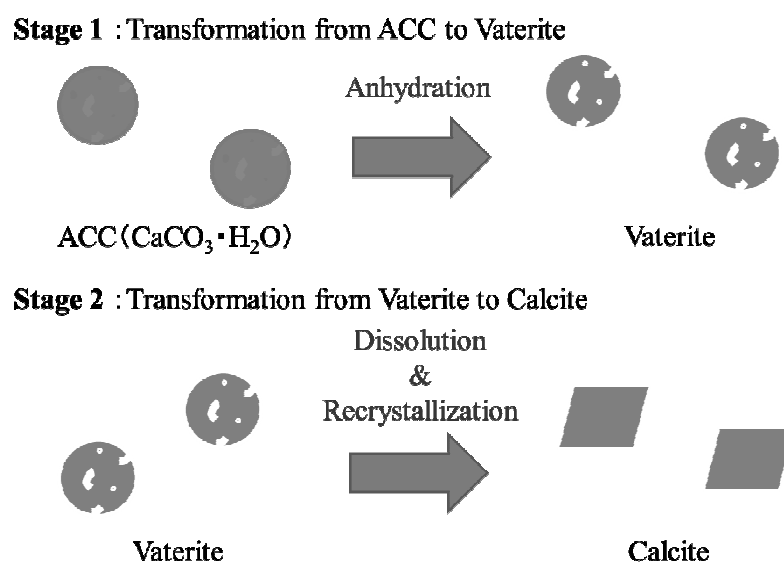


Fig. 4 The mechanism of particle formation in water solution.

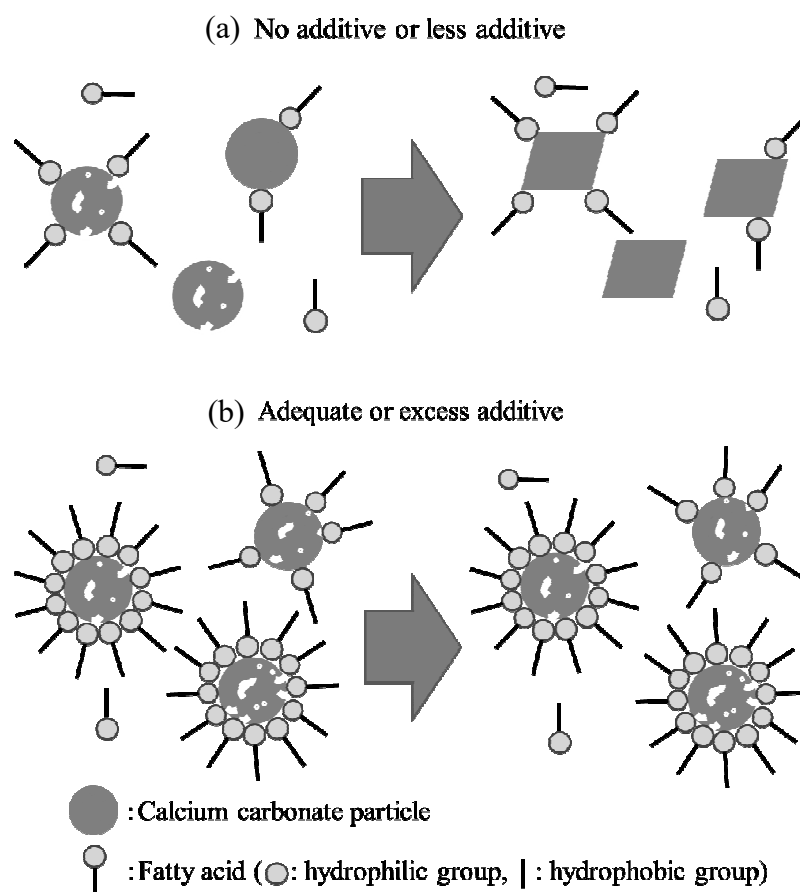


Fig. 5 The mechanism of mesoporous particle formation with fatty acid, (a) is no additive or less additive, and (b) is adequate or excess additive in solution.

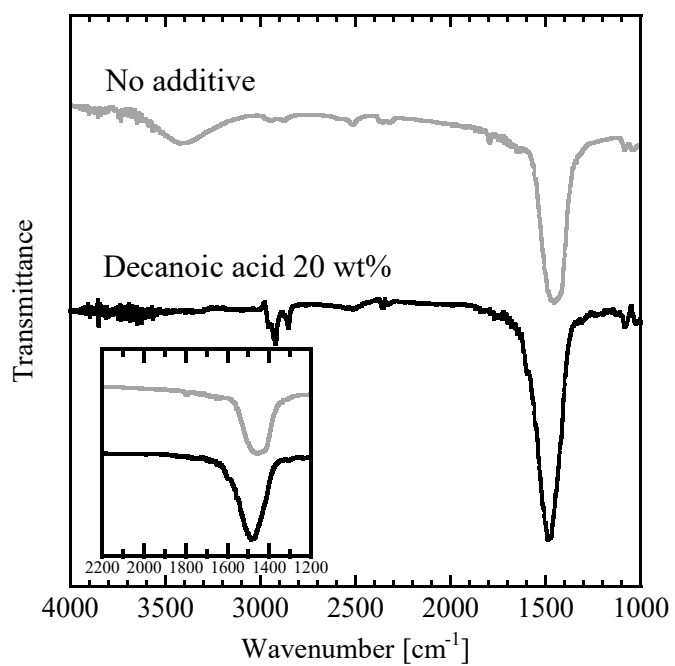


Fig. 6 FT-IR spectra of mesoporous calcium carbonate with no additive (upper) and with decanoic acid 20 wt% (lower). Inset figure is magnified.

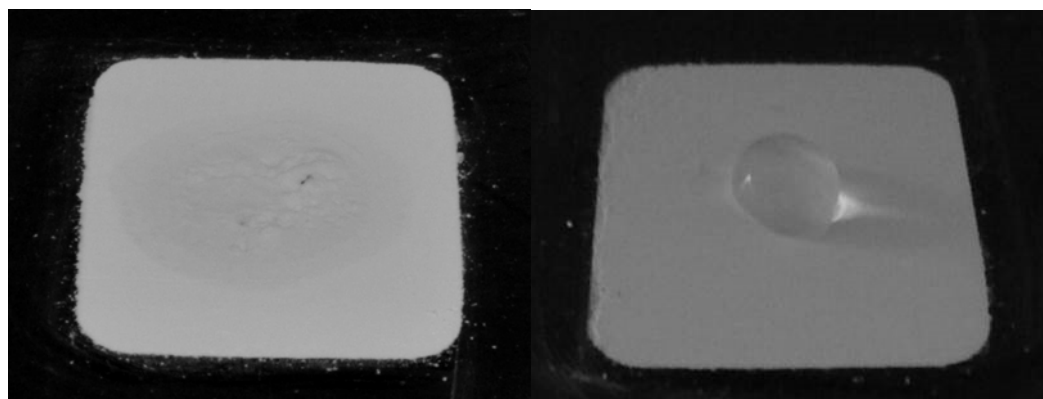


Fig. 7 Water repellent effect of mesoporous calcium carbonate with no additive (left) and with decanoic acid 20 wt% (right).

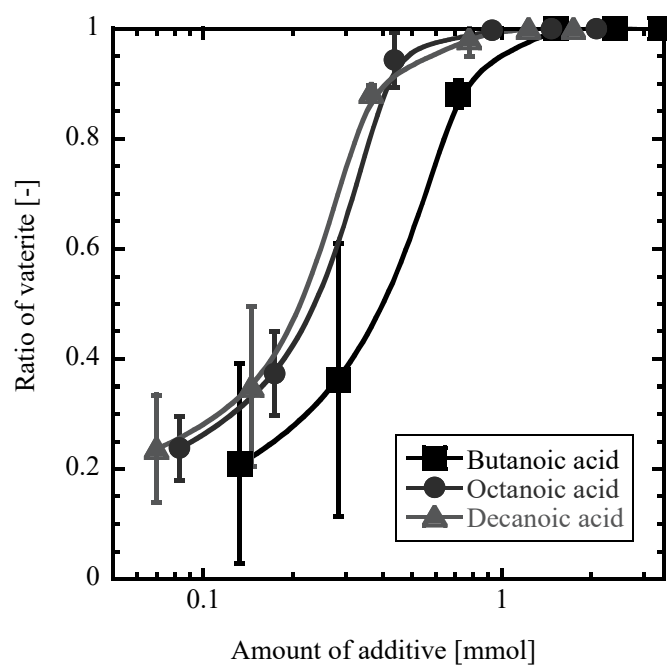


Fig.8 Relationship between the additive amount and the ratio of vaterite.

Table

Table 1 Particle properties at several amount of fatty acid

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

Table 2 Amount of fatty acid and ratio of coating

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