界面反応法による粉体の調製に関する研究 (VII)

炭酸カルシウム球形粒子の調製条件とその結晶構造

宮 田 謙 一*・中 原 佳 子*

Studies on Preparation of Inorganic Powders by Interfacial Reaction Method (VII)

Preparation of the Calcium Carbonate Spherical Particles and Their Crystal Structures

Kenichi MIYATA* and Yoshiko NAKAHARA*

Abstract

The preparation of the CaCO_3 spherical particles had been examined for K_2CO_3 - CaCl_2 system by interfacial reaction method, in which the CaCO_3 had been formed by the reaction of K_2CO_3 aqueous solution emulsified in benzene with CaCl_2 aqueous solution. The factors examined were concentrations of K_2CO_3 , CaCl_2 , and emulsifiers, and reaction period. The spherical particle content and the vaterite content were determined for the CaCO_3 powders prepared under different conditions by X-ray diffraction and microphotograph methods.

The results indicated that the formation of the CaCO_3 spherical particles were depended on the CaCl_2 concentration, but not on the K_2CO_3 and emulsifier concentrations and the reaction period, and that the spherical particles were formed in the CaCl_2 concentration range of 0.1~0.5 mol/l. Above tendencies were also found for the vaterite content of the CaCO_3 powders, that is, no vaterite was formed in the CaCl_2 concentration range above 0.8 mol/l. These results showed that the crystal structure of the CaCO_3 powders were vaterite when the spherical particles were formed.

However, the difference existed between the value of the spherical particle content and that of the vaterite content, as seen from comparison of Fig. 4 and Fig. 5. This difference was explained by the fact that under coexistence of water or its vapor, the vaterite-calcite inversion proceeded even at room temperature, so the CaCO_3 spherical particles initially composed of vaterite would be inverted to calcite, partially, in separation, washing and drying.

要 旨

炭酸カリウム水溶液と非イオン性界面活性剤のベンゼ

前報 色材 49 [11], 643 (1976)

昭和 51.10.25 受理

* 大阪工業技術試験所

池田市緑ヶ丘 1-563

* Government Industrial Research Institute,
Osaka.

Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka, 563, Japan

ン溶液とから調製した W/O 型エマルジョンと、塩化カルシウム水溶液とを反応させる方法によって、炭酸カルシウム球形粒子の生成条件を検討した。検討を行なった条件は炭酸カリウム、塩化カルシウム、および界面活性剤の濃度、および反応時間である。また、各炭酸カルシウム粉体について、顕微鏡写真およびX線回折図を測定し、球形粒子生成率およびバテライト含有率を求めた。

結果から、球形粒子生成率およびバテライト含有率

は、塩化カルシウム濃度には著しく依存するが、炭酸カリウムおよび界面活性剤の濃度、および反応時間にはほとんど依存しないこと、すなわち、塩化カルシウム濃度が 0.8 mol/l 以上の領域においては、不定形（光学顕微鏡的に）の微粒子からなるカルサイトののみが生成することが明らかにされた。上記結果を、界面反応法によって炭酸カルシウム球形粒子が生成する場合には、その結晶構造はパテライト型構造をとることを示すものと解釈した。

1. 緒 言

著者らは、界面反応法、すなわち水溶液間の反応によって無機粉体を調製する際に、反応に関与する水溶液のうちの一方を W/O 型のエマルジョンとしたのち反応させる方法によって、球形粒子からなる無機粉体が生成することを見だし、一連の系について球形粒子の調製条件を明らかにした。現在までに調製した無機粉体は、アルカリ土類金属けい酸塩¹⁾、シリカ¹⁾、タングステン酸カルシウム²⁾、水和酸化鉄³⁾、および炭酸コバルト⁴⁾であり、その調製条件および粉体特性についてはすでに報告した。しかしながら、炭酸カルシウム球形粒子を調製する目的で、炭酸ナトリウム-塩化カルシウム系について検討を行なった結果、生成炭酸カルシウム粉体中には、球形粒子は存在するが、球形粒子の崩壊によって生成したと考えられる不定形（光学顕微鏡的に）微粒子が多量に混在し、球形粒子のみからなる炭酸カルシウム粉体を調製することができなかった。

本報告においては、炭酸ナトリウムよりも水に対する溶解度の高い炭酸カリウムを用いて、界面反応法による球形粒子の生成条件について検討を行なった結果、および生成した炭酸カルシウム粉体の結晶構造と粒子形態との間の相関性について検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 炭酸カルシウムの調製

炭酸カルシウムの調製は以下のように行なった。

(1) 所定濃度の炭酸カリウム水溶液と、所定濃度の非イオン性界面活性剤ベンゼン溶液とを試験管にとり、激しく振とうして W/O 型のエマルジョンを調製する。非イオン性界面活性剤としてはソルビタンモノステアレート (Span 60, 以下 Sp 60 と略す) または Sp 60 とポリオキシエチレンソルビタンモノオレート (Tween 80, 以下 Tw 80 と略す) との 1:2 混合物を用いた。

なお、エマルジョン調製の際の振とう回数は 100 回であり、W/O 比は容量比で 2.4 である。

(2) 上記エマルジョンを、所定濃度の塩化カルシウム水溶液にかきまぜながら添加し、所定の時間室温で反応させる。なお、塩化カルシウム水溶液の量は、エマルジョン量の 1.5 倍量としたが、その量が計算量より少ない場合には、計算量の 2 倍量とした。

(3) 反応終了後、遠心沈降機 (6,000 rpm) を用いてベンゼン相と水相とを分離する。

(4) 反応生成物をろ過したのち、水洗、メタノール洗浄、乾燥の各操作を行なう。なお、上記操作において、水洗はカルシウムイオンが検出されなくなるまで、またメタノール洗浄は、生成物表面に付着した界面活性剤を除去するために行なった。また、乾燥条件は 110°C, 24 時間である。

用いた試薬は、すべて特級試薬をそのまま使用したが、ベンゼンおよびメタノールは蒸留回収して再度使用した。なお、検討した条件は、炭酸カリウム濃度 (1, 2, 3, 4 mol/l), 塩化カルシウム濃度 (0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 2.0, 4.0 mol/l), 界面活性剤濃度 (0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5%), および反応時間 (かきまぜ時間, 1, 3, 5, 10, 15, 20 min) である。

1 例として、炭酸カリウム濃度 3 mol/l, 塩化カルシウム濃度 0.2 mol/l, 界面活性剤濃度 (Tw 80 : Sp 60 = 2:1 混合物) 0.5%, および反応時間 10 分の条件下で調製した炭酸カルシウム粉体の顕微鏡写真を図-1 に示す。図-1 において、図中のスケールは 1 目盛が 2.5 μ である。

2.2 粉体特性の測定

得られた炭酸カルシウム粉体について、X線回析図、粒度分布、および顕微鏡写真を測定し、パテライト含有率、球形粒子生成率、および平均粒径を求めた。

2.2.1 パテライト含有率

Fig. 1. Microphotograph of the CaCO_3 spherical particles prepared under the following conditions

K_2CO_3 conc. ; 3 mol/l, CaCl_2 conc. ; 0.2 mol/l, Emulsifier (Tw 80 : Sp 60=2 : 1) conc. ; 0.5%, Reaction period ; 10 min

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the same CaCO_3 powders as that of Fig. 1

Fig. 3. Particle size distribution of the same CaCO_3 powders as that of Fig. 1

X線回折図の測定には、理学電機製自記X線回折装置—ガイガーフレックス 2001 型を使用し、パテライト含有率は、回折強度から(1)式を用いて算出した⁵⁾。

$$F(V) = 1 - \frac{I_{104}(C)}{[I_{110}(V) + I_{112}(V) + I_{114}(V) + I_{104}(C)]} \quad (1)$$

(1)式において、 $F(V)$ はパテライト含有率であり、 I はX線回折強度、下つきの数字は各結晶面の指数、 (V) および (C) は、それぞれパテライトおよびカルサイトを表わす。なお、測定はすでに報告した条件で行なった⁶⁾。

1例として、図-1 に示した炭酸カルシウム粉体のX線回折図を図-2 に示す。

2.2.2 球形粒子生成率

球形粒子生成率は、各炭酸カルシウム粉体について、400 倍の倍率のもとに、視野を変えながら測定した9枚の顕微鏡写真から、球形粒子数と非球形粒子数とを計数して求めた。その際の計数粒子数は、1,000~2,000 個である。

2.2.3 平均粒径

Fig. 4. Variation of spherical particle content with concentrations of K_2CO_3 and CaCl_2
 K_2CO_3 conc. ; ○ : 1 mol/l, ○ : 2 mol/l,
 ● : 3 mol/l, ● : 4 mol/l

平均粒径は、粒度分布から個数平均径として算出した。粒度分布の測定には、 πMC 粒度自動計数装置を用いた。なお、本方法によって調製した炭酸カルシウム粉体は、かなり広い粒度分布を持っており、その粒径は1~15 μ の範囲に分布している。1例として、図-1 に示した炭酸カルシウム粉体の粒度分布を図-3 に示す。図-3 において、縦軸は横軸の粒径範囲にある粒子数を百分率で表わしたものである。

3. 結果と考察

3.1 球形粒子生成率(N_{sp})

図-4 に、球形粒子生成率の炭酸カリウム濃度および塩化カルシウム濃度依存性を示す。図-4 において、縦軸は球形粒子生成率を百分率で表わしたものであり、横軸は塩化カルシウム濃度を対数目盛で表わしたものである。また、界面活性剤濃度 ($\text{Tw } 80 : \text{Sp } 60 = 2 : 1$, 0.5%) および反応時間 (10 min) は一定にしてある。図-4 の結果は、球形粒子生成率は炭酸カリウム濃度にはあまり依存しないが、塩化カルシウム濃度には著しく依存し、その濃度が 0.8 mol/l 以上の領域においては球形粒子は生成せず、不定形 (光学顕微鏡的に) 粒子のみが生成することを示している。上記結果は、塩化カルシウムの濃厚溶液中においては、イオンの移動速度が低下するため、炭酸カリウム液滴表面に生成した不安定な炭酸カルシウム膜⁷⁾ が化学的・物理的に安定な殻へ生長することが、阻害されるためと解釈することができる。

Fig. 5. Variation of vaterite content with concentrations of K_2CO_3 and $CaCl_2$
 K_2CO_3 conc. ; $\bigcirc$: 1 mol/l, $\bigcirc$: 2 mol/l,
 $\bigcirc$: 3 mol/l, $\bullet$: 4 mol/l

3.2 バテライト含有率 (F(V))

図-5 に、バテライト含有率の炭酸カリウムおよび塩化カルシウム濃度依存性を示す。図-5 のバテライト含有率は百分率で、また塩化カルシウム濃度は対数目盛で表わしてある。なお、界面活性剤濃度および反応時間は、図-4 と同じ条件に固定してある。図-5 の結果から明らかなように、バテライト含有率は炭酸カルシウム濃度にはほとんど依存しないが、塩化カルシウム濃度には著しく依存する。また、塩化カルシウム濃度が上昇するにつれて、バテライト含有率は低下し、その濃度が 0.8 mol/l 以上の領域においてはカルサイトのみが生成する。上記結果は、図-4 に示した球形粒子生成率の炭酸カリウムおよび塩化カルシウム濃度依存性曲線とよく対応するものであり、界面反応法によって調製した炭酸カルシウムが球形粒子を形成する場合には、バテライト型の結晶構造をとることを示すものと解釈される。しかしながら、図-4 における球形粒子生成率の値と、図-5 におけるバテライト含有率の値との間には著しい相違が存在する。このことは、すでに報告したように⁹⁾、室温において不安定型結晶であるバテライトは、水または水蒸気の存在する条件下においては、室温においても安定型結晶であるカルサイトに転移するため、ろ過、水洗、および乾燥過程において、バテライト→カルサイト転移反応が進行したためと考えられる。

3.3 界面活性剤濃度依存性

界面反応法によって炭酸カルシウム粉体を調製する過

Fig. 6. Variations of spherical particle content and vaterite content with emulsifier concentrations
 $\bullet$ and $\bullet$: Sp 60, $\bigcirc$ and $\bigcirc$: 1 : 2 mixture of Sp 60 and Tw 80

程には、W/O 型 エマルジョンを調製する過程が含まれているため、生成粉体の性質は界面活性剤濃度に影響されることが予想される。そこで、球形粒子生成率およびバテライト含有率の界面活性剤濃度依存性について検討を行なった。その結果を図-6 に示す。図-6 において、縦軸は球形粒子生成率またはバテライト含有率を百分率で表わしたものであり、炭酸カリウム濃度 3 mol/l、塩化カルシウム濃度 0.2 mol/l、反応時間 10 分に固定して行なった結果である。図-6 の結果は、球形粒子生成率が界面活性剤濃度依存性を示さないこと、および Sp 60 のみを使用した場合と Tw 80 を混合した場合との間に明瞭な差異が存在しないことを示している。上記結果と、3.2 および 3.3 の結果とから、炭酸カルシウム球形粒子の生成条件は、主として塩化カルシウム濃度によって規定されているものと見なされる。

また、バテライト含有率は、界面活性剤濃度が上昇するについて上昇する傾向を示している。このことは、界面活性剤濃度が上昇するにつれて、炭酸カルシウム球形粒子表面における界面活性剤吸着膜の表面濃度が上昇するため、3.2 で述べたバテライト→カルサイト転移反応の速度が低下することに基因するものと解釈される。

3.4 反応時間依存性

3.2 において述べたように、水溶液中においてはバテライト→カルサイト転移反応が進行する。そこで、炭酸

Fig. 7. Variations of spherical particle content and vaterite content with reaction period
Emulsifier: 1:2 mixture of Sp 60 and Tw 80

カルシウムの生成過程において、すなわち反応時間中に上記転移反応が進行するかどうかを検討するため、球形粒子生成率およびバテライト含有率の反応時間依存性について検討を行なった。その結果を図-7に示す。図-7において、縦軸は図-6と同様の表わしかたをしてあり、界面活性剤濃度 (Tw 80: Sp 60=2:1, 0.5%), 炭酸カリウム濃度 3 mol/l, 塩化カルシウム濃度 0.2 mol/l に固定してある。図-7の結果から明らかなように、反応時間1分の場合を除いて、球形粒子生成率およびバテライト含有率は、ほとんど反応時間依存性を示さない。このことは、本反応条件下においては、バテライト→カルサイト転移反応は進行しないことを示すものである。

3.5 平均粒径

炭酸カルシウム球形粒子の平均粒径と、調製条件との間の相関性についても検討を行なったが、表-1に示したように、両者の間には明瞭な対応関係は見いだされなかった。すでに報告したように⁸⁾、界面反応法によって調製した球形粒子の粒径は、エマルジョンの調製条件によって規定されている。本報告における場合のようにエマルジョンの調製を手振りで行なった場合には、振とう条件を一定にすることは困難であるため、エマルジョン液滴の粒度分布に再現性のないことが当然考えられる。

Table 1. Mean particle size of the CaCO_3 powders

K_2CO_3 conc. (mol/l)	CaCl_2 conc. (mol/l)	Mean particle size (μ)
1.0	0.1	5.8
	0.2	6.0
	0.5	3.8
2.0	0.1	6.6
	0.2	5.2
	0.5	4.0
3.0	0.1	5.2
	0.2	6.0
	0.5	3.6
4.0	0.1	5.5
	0.2	3.8
	0.5	4.2

表-1の結果は、上記状態が反映されたものであると見なされる。

4. 結 論

以上の結果および考察から、(1) 炭酸カリウム-塩化カルシウム系に界面反応法を適用することによって、球形粒子からなる炭酸カルシウム粉体を調製することが可能である。(2) 炭酸カルシウム球形粒子が生成する場合には、その結晶はバテライト型構造を持つ、(3) 球形粒子の生成率は、塩化カルシウム濃度によってほぼ規定されており、炭酸カリウム濃度、界面活性剤濃度、および反応時間にはほとんど依存しない、との結論を得た。

(第29回コロイドおよび界面化学討論会, 1976年9月, 松本, にて講演)

文 献

- 1) 宮田謙一・中原佳子: 日化, 1976, 727
- 2) 中原佳子・宮田謙一: 日化, 1976, 1525
- 3) 宮田謙一・中原佳子: 本誌, 49, 351 (1976)
- 4) 宮田謙一・中原佳子: 本誌, 49, 643
- 5) M. S. Rao: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 1414 (1973)
- 6) 中原佳子・多沢敏夫・宮田謙一: 日化, 1976, 732
- 7) 井上嘉亀・金治幸雄: 日化, 86, 473 (1965); 表面, 7, 665 (1969)
- 8) 中原佳子・宮田謙一: 日本化学会第35秋季年会, 1976年8月, 札幌