総説

(色材, 64 [1] 2-11, 1991)

沈殿粒子の粒径-形状-形態-組成制御

荒井 康夫*・安江 任*

1. ま え が き

カルシウム化合物は、わが国で資源的に恵まれている石灰石を出発原料として一般的に大量生産型の産業を構成している。カルシウム化合物はカルシウムのイオン半径が大きく、構造が不安定であることから、ファインセラミックスとして不適當であるが、水和しやすく溶解度も比較的大きいという特性を生かせば、経済的で簡便な水溶液反応による溶解、析出の合成プロセスにより、析出粒子の大きさ、形状、組成、構造などの制御によって新しい材料物性の発現も期待できる。

著者らは、このような見地から、カルシウム化合物のなかでも比較的良好に知られている炭酸塩、水酸化物、硫酸塩、リン酸塩およびケイ酸塩の非晶質化、超微粒子化、ホイスカー、繊維、薄膜、大形単結晶などの新しい材料形態とその機能の開発について一連の研究を行っている¹⁻⁹⁾。すなわち、このようなカルシウム化合物の組成、形態制御により機能性フィラー、イオン交換体、固体電解質、センサー、生体材料のようなファイン型の用途が注目されるためである。

本稿では、とくに炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、セッコウおよびケイ酸カルシウムを例として、これらの湿式合成時に他のイオンを共沈、固溶しやすい特性に着目した組成や構造制御、過飽和度による粒子の大きさ、形状制御などによるカルシウム化合物への新たな機能性の付与について著者らの成果を実例として紹介するとともに、資料もまじえて整理したものである。

2. 粒径と形状制御

水溶液反応による溶解、析出のプロセスは、まず過飽

和と溶液の生成によって開始されるが、一般に過飽和溶液の濃度が大きいほど、析出粒子の大きさが小さいという傾向のあることは経験的によく知られている。すなわち、過飽和溶液の濃度を調節することによって沈殿の析出速度を制御して目的とする粒子の大きさ、形状をえることができる。溶液の過飽和の割合は過飽和度 (K_s)、過飽和率 (K_p)、過飽和係数 (K_f) などとして表され、(1)~(3) 式のように定義される¹⁰⁾。ここで、 C_0 は過飽和溶液の濃度、 C_s は飽和溶液の溶質の濃度を示す。

$$K_s = C_0 - C_s \quad (1)$$

$$K_p = C_0 - C_s / C_s \quad (2)$$

$$K_f = C_0 / C_s \quad (3)$$

なお、一般にはこれらをまとめて過飽和度と総称する場合が多いようである。一般に最大の過飽和度 ($C_0 - C_s$) は溶質陰イオンの価数との対応性はみられないが、陽イオンでは1価よりも2価のほうが高くなる。また、過飽和領域の存在は析出粒子の大きさによって溶解度が変化することに起因する。すなわち、析出粒子が $2\mu\text{m}$ 以上であると、溶解度は変化しないが、 $2\mu\text{m}$ より小さくなると溶解度が増大する。たとえば、平均粒径 0.1

〔氏名〕 あらい やすお
〔現職〕 日本大学理工学部教授
工学博士

〔趣味〕 油絵、ゴルフ
〔経歴〕 昭和27年日本大学理工学部工業化学科卒、30年同学助手、専任講師、助教授をへて、45年教授、現在に至る。

〔氏名〕 やすえ たもつ
〔現職〕 日本大学理工学部助教授
工学博士

〔趣味〕 スポーツ観戦
〔経歴〕 昭和41年日本大学理工学部工業化学科卒、45年同学大学院修士課程修了、同年同学助手、専任講師をへて、63年助教授、現在に至る。

平成 2.7.27 受理

Controls of Size, Shape, Modification and Composition on Precipitated Particles

YASUO ARAI and TAMOTSU YASUE

* 日本大学理工学部 工業化学科
東京都千代田区神田駿河台 1-8 (〒101)

図-1 炭酸カルシウム過飽和溶液からの結晶析出のモデル

μm のカルシウム、ストロンチウム、バリウムなどの微細な硫酸塩の溶解度は物理定数としての正規の溶解度 (C_s) よりそれぞれ 12.5, 26 および 80% 程度まで増加していることがあきらかにされている¹¹⁾。したがって、硫酸バリウムでは ($C_o - C_s$) の幅が大きく、一気に沈殿が析出するために重量分析の沈殿形として用いられるのである。また、過飽和溶液は温度, pH, アルコールなどの溶媒の添加などによって調整が可能である。ここでは炭酸カルシウムと水酸化カルシウムを例として過飽和度と粒子の大きさ, 形状との関係について考察する。

炭酸カルシウム過飽和溶液からの結晶析出過程を示したのが図-1 である¹²⁾。これは、初期濃度 C_i から結晶析出濃度 C_o をへて炭酸カルシウムの安定相の溶解度 C_s にいたる濃度の減少過程を示したものである。①の不安定領域は結晶の存在しない場合におこる自然発生的な 1 次核発生であるが、②の準安定領域になると、結晶存在下での 2 次核発生、および生成した 1 次核の成長が含まれている。したがって、炭酸カルシウムの析出曲線は 2 段階となる。炭酸カルシウム過飽和溶液中では、(4)~(7) 式のように過剰になった溶質イオンが集合して、不安定で高エネルギー状態になるが、臨界粒径 (D_n^*) より大きくなったところで核生成がおこる¹³⁾。 D_n^* に達するまでの時間が誘導期 t_i である。

一方、水溶液反応においては (4)~(7) 式の核生成過程のほかに、熟成による結晶成長の過程が含まれているために生成した沈殿の最終粒径は熟成過程によって大きく左右される。生成した炭酸カルシウムを母液中で熟成すると母液中の Ca^{2+} イオンは 6 個の水分子と $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の水和イオンを形成し、この水和イオンの炭酸カルシウム表面上への吸着、および格子中への取り込

みによって結晶成長がおこる^{14,15)}。一方、(9)~(10) 式のように CO_3^{2-} イオンは pH 4~6 では炭酸 (H_2CO_3)、pH 6.5~10.3 では炭酸水素イオン (HCO_3^-)、pH 10.3 以上では炭酸イオン (CO_3^{2-}) に解離し、pH が上昇するにつれて (9)~(10) 式は左側に移動し、溶解度は増大する。したがって、炭酸カルシウムの溶解度は pH が低く、 CO_2 濃度が高く、また炭酸カルシウムの溶解が発熱反応であることから、温度が低いほど増大する。このような炭酸カルシウム過飽和溶液の溶解、析出プロセスの基礎的知見をもとにして、粒径と形状制御の具体例について考察する。

炭酸カルシウム過飽和溶液からの沈殿析出曲線について示したのが図-2 である。この条件は $2 \times 10^{-3} \text{ M Ca} \cdot \text{CO}_3$ 溶液 (Na_2CO_3 溶液で pH 9.9 に調整) に温度 22°C 、かくはん速度 100 rpm で検討したものである¹⁶⁾。10 分程度の誘導期をへて析出した結晶は $0.5 \mu\text{m}$ 程度の微結晶核であるが、核の生成と核成長は同時に進行

図-2 過飽和溶液から炭酸カルシウムの生成と粒径変化

図-3 過飽和溶液からアルカリ土類金属炭酸塩の生成 (粒径, 粒子数におよぼす濃度の影響)

し, 70 分後には平均粒径 $15 \mu\text{m}$ となる。

一方, 炭酸カルシウム, 炭酸ストロンチウム, 炭酸バリウムの溶液濃度と生成した結晶の 48 時間後の平均粒径, 粒子数 N との関係について示したのが 図-3 である¹⁶⁾。これらの炭酸塩の濃度が高くなると, 過飽和度が大きくなり, 析出する粒子の粒径は減少し, 粒子数は増大する。また, 同一濃度 C_i において比較すると CaCO_3 が SrCO_3 , BaCO_3 などより粒径が大きく, 粒子数が少ないのは, 3 種の炭酸塩のうち CaCO_3 の溶解度 C_s がもっとも大きく ($C_i - C_s$) の幅が小さくなり, 結果として過飽和度 C_i/C_s が低くなるためである。したがって, 大きな結晶をえるためには ($C_i - C_s$) の幅が小さい準安定領域で熟成を行い, ゆっくりと結晶成長させることが有効である。

また, 図-4 は炭酸カルシウムの過飽和度と核成長速度の関係から, 生成するカルサイトの形状変化についてモデル的に考察したものである¹⁷⁾。過飽和度によって成長速度は 3 段階に分けられ, 両者の関係は直線とはならず, 実線のように二つの屈折点が認められる。過飽和度の低い K_s^* 以下の領域では表面のらせん転位により成長が進み, 結晶は原子密度の高い平らな安定面がゆっくり成長して多面体大型結晶となる。 K_s^* と K_s^{**} の間では, 生成した多数の核がいつせいに成長する領域で, この場合は粒子表面に多数のステップ, キンクができておうとつのめだった面を構成するので核成長速度がもっともすみやかである。さらに K_s^{**} 以上の過飽和度となると, とくに表面エネルギーの高い面が発達するようになり, 異方性の高い特異なぼうすい状, 球状および繊維状などの形状を示すようになる。なお, K_s^* と K_s^{**} の位置はそれぞれの反応系によって大きく相違する。たとえば, 炭酸カルシウム母液中の共存成分の種類や濃度

図-4 カルサイトの結晶成長機構

図-5 Ca(OH)_2 の構造

によって過飽和度は調整できる。

水酸化カルシウムの構造は図-5 に示すような六方晶に属する単位格子で, その構造は OH^- はほぼ六方密充填に ABAB の順に層状につまかさなり, その 2 層ごとに Ca^{2+} が 1 層ずつはいた層状構造で, とくに OH 層と OH 層との間の結合は弱く, この (001) 面はヘキ開面となるので, もっとも安定な面といえる。これに対し, c 軸と平行な側面 (010) 面は Ca^{2+} , OH^- が露出しているので表面エネルギーは高く, (001) 面にくらべ溶解速度もすみやかである。

図-6 過飽和溶液から水酸化物の生成
(粒子数におよぼす過飽和度の影響)

(11) 式に示すような CaCl_2 と NaOH 溶液どうしの反応により、濃度、温度、混合方法などを変えると、六方晶の典型的な外形を有する均一結晶粒子を合成することができる。このような水溶液反応によって Ca(OH)_2 と Mg(OH)_2 のそれぞれを急速に析出させた場合の過飽和度 (K_f) と Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 の粒子数 (N) との関係について示したのが図-6 である^{18,19)}。 Ca(OH)_2 の場合、 $N=10^7/\text{cm}^3$ 以上、過飽和度 4.25 以下では直線関係がみられ均一核生成がおこる。しかし、過飽和度 4.25 以上では不均一核生成となる。たとえば、過飽和度が 5.5 では典型的な六角柱状(長さ $1\mu\text{m}$, 幅 $1.5\sim 2\mu\text{m}$)、しかし 7.5 では薄い六角板状(長さ $0.04\mu\text{m}$, 幅 $0.16\mu\text{m}$)となる。また、 Mg(OH)_2 は Ca(OH)_2 より C_s が小さく、準安定領域 (C_0-C_s) の幅も大きいために一気に沈殿が析出し、粒子の数も多くなる。

一方、著者らは(11)式による Ca(OH)_2 の析出条件と結晶形状との関係について詳細な検討を行っており⁴⁾、その一例を示す。すなわち、この反応において CaCl_2 溶液に第3成分としてあらかじめ、メタノール CH_3OH を 10~40% 共存させ、これに NaOH 溶液を添加して Ca(OH)_2 結晶を析出させると、初期過飽和度 C_i/C_s が低いほど、メタノールの添加量が増すにつれて、(001)面が異常成長した大形の六角板状結晶がえられ、しかも板状の厚みも薄くなることをあきらかにした。図-7 は 17% メタノール添加による六角板状 Ca(OH)_2 の

(OH)₂ の結晶粒径の変化について示したものである。また、図-8 は初期濃度とメタノール量との関係から結晶外形の変化を整理したものである⁴⁾。(001)表面上に配列する OH 基(層間 OH-OH 間の O-O 距離, 3.33 Å)に CH_3 基($\text{CH}_3\text{-CH}_3$ 距離, 3.64 Å)または OCH_3 基($\text{CH}_3\text{-O}$ 距離, 4.1 Å)が、化学吸着または物理吸着して c 軸方向への結晶成長を抑制するため¹⁾、メタノールの添加量が増すにつれて(001)面の横への結晶成長を抑制し、(010)面の厚みも小さくなり、六角板状化した

図-7 メタノール添加による六角板状 Ca(OH)_2 の結晶粒径の変化

(a): 0.25N, 60°C, (b): 0.25N, 20°C, (c): 0.15N, 20°C

図-8 メタノール添加による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶外形の変化

ものと考えられる。

また、生石灰 CaO の水和により生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 微結晶の結晶成長はむずかしいとされていたが、著者ら⁵⁾は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の C_s の温度差に着目し、生石灰の過飽和溶液（粒径数 μm の大きさの微粒子懸濁液）を 5～70℃ の範囲内で降温、昇温をくり返して結晶成長を試みた。この結果、小粒子は溶けて大粒子表面に析出するプロセス（オストワルドライビング現象）がくり返され、20 μm 程度の均一な大きさの六角柱状の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子を作成した。また、この懸濁液にあらかじめメタノールを適量添加し、同じ操作を行うことにより六角板状化もできる。このように、炭酸カルシウムおよび水酸化カルシウム溶液の pH、温度、アルコール添加量などの合成条件（過飽和度）を調整し、粒径および形状制御が可能となる。

3. 構造制御

炭酸カルシウムは陽イオン Ca^{2+} と陰イオン CO_3^{2-} との 1:1 パッキングによって構成されているイオン結晶であり、その結晶型は陽イオンと陰イオンの半径比によってきまる。カルサイト型結晶は陽イオンの配位が 6、陽イオンが小さいとき、およびアラゴナイト型結晶は陽イオンの配位が 9、陽イオンが大きいときに生じる。 Ca^{2+} (0.99 Å) より小さい、 Mg^{2+} (0.65 Å)、 Zn^{2+}

(0.74 Å)、 Cd^{2+} (0.95 Å) などの炭酸塩はカルサイト型結晶、 Ca^{2+} よりイオン半径の大きな Sr^{2+} (1.16 Å)、 Ba^{2+} (1.36 Å) などの炭酸塩はアラゴナイト型結晶となる。したがって、両結晶型間の境界は陽イオン半径が約 0.98 Å 付近であり、1.35 Å 以上になるとアラゴナイト型の構造も不安定となる。しかし、その中間の炭酸カルシウムだけは菱面体晶のカルサイト、斜方晶のアラゴナイト、六方晶のパテライトの 3 種の構造をとる¹⁷⁾。なお、炭酸カルシウム多形の構造についての詳細は著者らの文献を参照されたい²⁰⁾。

炭酸カルシウムの多形制御は、初期濃度 (Ca^{2+} , CO_3^{2-})、pH、温度、母液中の化学組成、添加物などを変

図-9 炭酸カルシウム多形の結晶外形
(a): カルサイト, (b): アラゴナイト,
(c): パテライト

化させることによって可能である。すなわち、一般に pH と温度が高く、脱 CO₂ 速度がはやい場合には、準安定相のアラゴナイトとバテライト、小さいときにはカルサイトの安定相が生成する。カルサイトは常温常圧下においてもっとも安定な結晶相であり、厳密に上記したような合成条件をコントロールしなくても生成領域が広いために簡単に合成できる。著者らによってえられた炭酸カルシウム多形の代表的な結晶外形について示したのが図-9 である。

石灰石のか焼でえられた CaO をモノエタノールアミンと HNO₃ で Ca(NO₃)₂ に転化し、つぎに CO₂ ガスを吹き込むことによる高純度炭酸カルシウムの工業的規模での多形制御についてのべる^{21,22)}。この方法は Ca(NO₃)₂ 溶液に CO₂ ガスを吹きこんで、Ca²⁺ と HCO₃⁻ として溶解し、つぎに CO₂ を追いつたことにより CaCO₃ を析出させるものである。この反応機構は (12)~(15) 式によって示される。

表-1 炭酸カルシウム多形の生成

(a) Ca²⁺ 濃度 0.98 mol dm⁻³, CO₂ 速度 0.2 dm³ min⁻¹

反応(h) 温度(°C)	0	1	2	3	4	8	24
40	V	V	V	V, c	V, C	V, C	C
50	V	V	V	V	V, c	V, C	C
60	V	V	V	V	V	V, c	C
70	V	V	V	V, c	V, c	C	C
80	A	A, c	A, c	C	C	C	C
95	A	A, c	A, c	A, c	a, C	C	C

(b) Ca²⁺ 濃度 0.50 mol dm⁻³, CO₂ 速度 0.2 dm³ min⁻¹

反応(h) 濃度(°C)	0	1	2	3	4	8	24
40	V	V	V, c	V, c	v, C	v, C	C
50	V	V	V, c	v, C	v, C	v, C	C
60	V	V, a	A	A, c	A, c	A, c	C
70	V	V, a	A, c	A, c	a, C	C	C
80	A	A	A, c	A, c	A, c	a, C	C
95	A	A	A	A	A	A, c	A, c

C : カルサイト, A : アラゴナイト, V : バテライト, c, a, v : 少量混入

炭酸カルシウムの構造制御にモノエタノールアミンを使用するのは、モノエタノールアミンが水によく溶け、(12) 式のように CaO の溶解を促進し、強塩基を示すために (14) 式のように CO₂ ガスを吸収するためである。温度を高くすると、(15) 式のように炭酸カルシウムの析出は促進され、pH 7 付近で平衡になる。なお、高純度化は高溶解性 Ca(NO₃)₂ をアルカリ性にし、不純物を水酸化物として除去することによって達成される。

すなわち、硝化温度および炭酸化条件をコントロールすることによってカルサイト、アラゴナイト、バテライトの結晶型を選択的に合成できる。この結果の一例を表-1 に示す²²⁾。たとえば、バテライトは Ca²⁺ 濃度 0.98 mol dm⁻³, CO₂ 流量 0.2 dm³ min⁻¹, 温度 50~60°C, 反応時間 3 時間までに生成した単独相を迅速に濾過、分離するとえられる。一方、Ca²⁺ 濃度 0.5 mol dm⁻³, CO₂ 流量 0.2 dm³ min⁻¹, 80~90°C ではアラゴナイトの単独相がえられる。しかし、バテライトおよびアラゴナイトは反応時間が長くなると、バテライト→カルサイト、バテライト→アラゴナイト→カルサイト、アラゴナイト→カルサイト転移によって最終的にはカルサイトになる。さらに、多形の生成は微量成分の種類によっても左右されるが、これについては文献を参照されたい^{23)~26)}。

また、著者らは CaO-H₂O-CO₂-CH₃OH 系および CaO-CO₂-C₂H₅OH 系反応によって非晶質炭酸カルシウムを合成した^{2,27)}。この非晶質炭酸カルシウムは化学的準安定相で、化学量論的組成より CO₂ の含有量がやや高く結晶水も含んでいる。水中に浸漬すると、CO₂ を放出しながら短時間で球状(イガグリ状)の高純度バテライトに転移する。このような非晶質炭酸カルシウムの水溶液中での結晶転移にともなう形状変化は形状制御プロセスの一つの方法として注目される。たとえば、各種の無機塩溶液、あるいは有機溶媒中における非晶質炭酸カルシウムの結晶転移による形状制御なども考えられる。

4. 組 成 制 御

水溶液反応のさいのアルコール添加は析出粒子の溶解度の低下に寄与し、しかもそのアルキル基は生成する核表面に吸着して核生成の抑制によるゲル化、微細化、特定面だけを異常成長させるために形状制御も可能である^{6~8)}。

金属硫酸塩の溶解度と各イオンのイオン半径を示したのが表-2 である²⁸⁾。Ca²⁺, SO₄²⁻ のイオン半径とその他のイオンを比較すると、Ca²⁺ ⇌ Sr²⁺, SO₄²⁻ ⇌ HPO₄²⁻ の

表-2 2価金属硫酸塩の溶解度とイオン半径

M ²⁺	MSO ₄ の溶解度 (mol/dm ³)	イオン半径 (Å)
Cd ²⁺	>0.4	0.95
Ca ²⁺	4.7×10 ⁻³	1.00
Sr ²⁺	8.7×10 ⁻⁴	1.16
Ba ²⁺	1.0×10 ⁻⁵	1.36
SO ₄ ²⁻		2.30
PO ₄ ³⁻		2.38

置換固溶が可能であることがわかる。著者らは、カルシウム化合物の繊維状化に関する一連の研究を行い⁹⁾、とくに六方晶半水セッコウではc軸方向にいちじるしい配向性をもっており繊維化しやすいことをあきらかにした⁹⁾。この方法は二水セッコウの飽和溶液にメタノールを添加することによる溶解度低下、および析出した結晶核へのメチル基の吸着による超微粒子化を利用していったんセッコウのオルガノゲルをえて、これをろ過して減圧下でアルコールをとり去り、一気に析出したセッコウ

を特定方向に結晶化させて繊維状化するものである。このセッコウのオルガノゲルはきわめて不安定であり、粒子間には非常に弱い van der Waals 力によって保持されており、ゲルの支持構造中のメタノールを除去すると、核に吸着したメチル基の気散と水に対してセッコウが過飽和となり一気に結晶化する。このゲルから結晶化する過程の形状変化を走査型電子顕微鏡で観察するには、普通の試料調整法では結晶化してしまい不可能である。そこで、図-10 は凍結走査型電子顕微鏡法により、ゲルから繊維状化の過程を観察したものである。微細な結晶核の集合体から特定方向へのいちじるしい核成長がみられ、生成した繊維周辺のゲルが順次放射状に繊維状化するためによくからみ合った繊維状シートにすることができる。しかし、繊維状半水セッコウは容易に水和しやすく不安定なためにオルガノゲル生成時に他イオンを共沈、固溶しやすい性質をもつことに着目し、セッコウゲルの生成過程にリン酸、ストロンチウムイオンを共存させ、繊維状を保持したままでの半水セッコウ固溶体の生成による難溶化について検討した²⁹⁾。

図-10 セッコウオルガノゲルの脱メタノールによる結晶化過程
(a): セッコウオルガノゲル, (b): 5 min, (c): 7 min, (d): 10 min
(b)~(c): 60°C 加熱

表-3 半水セッコウ固溶体のキャラクタリゼーション

	半水セッコウ繊維*1	繊維状半水セッコウ固溶体		
		$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{SO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}^{*2}$	$\text{Ca}(\text{SO}_4)_{0.85}(\text{HPO}_4)_{0.15} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}^{*3}$	$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{SO}_4)_{0.85}(\text{HPO}_4)_{0.15} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}^{*4}$
粒 径 (アスペクト比)	100~200	300~400	130~250	150~200
溶 解 量	1 h	1.5×10^{-2}	1.6×10^{-4}	7.4×10^{-4}
(Ca^{2+} mol/ $\text{H}_2\text{O dm}^3$, 20°C)	24 h	—	5.6×10^{-3}	5.0×10^{-3}
				4.9×10^{-4}

*1, $\text{CaSO}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ 系*2, $\text{CaCl}_2\text{-SrCl}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ 系*3, $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ 系*4, $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-SrCl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 系

表-3 は半水セッコウ中への $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}$ と $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}$ のそれぞれの単独置換および両者を同時に置換固溶した半水セッコウ繊維のキャラクタリゼーションについて示したものである。リン酸およびストロンチウム単独固溶半水セッコウ繊維, 両者イオンの同時固溶体とも, 水中浸漬 24 時間後においても繊維状を保持しており, とくにリン酸とストロンチウムを同時固溶した半水セッコウ繊維 ($\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{SO}_4)_{0.85}(\text{HPO}_4)_{0.15} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) はアスペクト比 200 (長さ $60\text{ }\mu\text{m}$, 径 $0.3\text{ }\mu\text{m}$) 程度の半水セッコウ繊維となる (図-11)。また, この固溶体の溶解量は, 水中浸漬 24 時間で $4.9 \times 10^{-4} \text{ Ca}^{2+} \text{ mol/dm}^3$ となり, 二水セッコウの約 1/30, リン酸およびストロンチウム単独固溶半水セッコウ繊維に対しては 1/10 まで難溶化できる。

トバモライト $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造は不規則配列の SiO_3 鎖と規則性の高い CaO_7 多面体層とからなる層状構造である (図-12)³⁰⁾。この CaO_7 多面体層の両側に SiO_3 鎖が結合し, トバモライトの単位層ができる。この単位層間の厚さ (底面間隔) $11.3\text{ }\text{\AA}$ には水分子および Ca 原子が入る。トバモライトの結晶が一般に

図-11 リン酸, ストロンチウム置換固溶半水セッコウ繊維

薄板状であるのは CaO_7 多面体層内の結合が層相互間の結合にくらべて強固であることに起因する。また, CaO_7 多面体は規則性が高いために合成条件および化学組成の影響をうけにくい。

一方, 不規則配列の SiO_3 鎖および層間の構造は $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{K}^+$, Na^+ のような層間イオンの交換, SiO_3 鎖における $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$ 置換などがおこる。このようなトバモライト中への他種イオンの置換固溶によって形状も変化する。

一般に, トバモライトはシリカと石灰を原料として $150\sim 200^\circ\text{C}$, 飽和蒸気圧 10 atm 程度の水熱反応によって合成されており, 原料の種類, 粒度, 混合状態, Ca/Si 原子比, 添加物, 温度, 圧力, 処理時間などの相違によって CaO (固相)- SiO_2 (固相)- H_2O (液相) 系不均一反応の反応性, 結晶性, 生成物の結晶の大きさや形状

図-12 トバモライトの構造

図-13 ケイ酸カルシウム水和物の結晶外形
(a): トバモライトゲル, (b): Al^{3+} 置換型トバモ
ライト

が異なることが知られている。著者らは、 $\text{CaCl}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の均一混合溶液に KOH 溶液を添加し、常圧、低温合成することによって、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系ゲル (CSH ゲル) としたのち、これを常圧、 95°C 成すると高結晶性の板状トバモライトに結晶化できること3日間熟とを報告した³⁾。

また、 Al^{3+} 無添加で生成した CSH ゲルを 95°C で K^+ を吸着または結合させることによって結晶化を抑制しながら熟成すると、14 日後には繊維状トバモライトゲルが生成する。図-13 はトバモライトゲル (a), Al^{3+} 置換型トバモライト (b) の結晶外形を示したもので、(a) は Ca/Si 原子比 0.8, 10 日熟成, (b) は Ca/Si 原子比 1.0, 熟成3時間の条件で合成したものである。

このような形状の相違は $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{K}^+$ のような層間イオンの交換や SiO_3 鎖における $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$ 置換によるトバモライトの組成、構造の変化に起因する。すなわち、過剰の K^+ および Ca^{2+} が存在すると、底面間隔が減少し、 b 軸方向がいちじるしく成長した繊維状となる。一方、 $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 置換によって底面間隔が増大すると b 軸方向の結合力が a 軸方向より相対的に減少することによって板状化の傾向が見られるようになるためである³¹⁾。

$\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 置換固溶は約 15% 程度まで可能であり、底

図-14 Al^{3+} , Na^+ 置換型トバモライトの Cs イオン交換性

面間隔は置換量の増大とともに直線的に増大する。しかし、 $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 置換の結果、電荷の不足がおり、この電荷のバランスを補償するためには過剰の Ca^{2+} , K^+ などによって結晶全体として電気的中性を保持する必要がある。トバモライトの層間に K^+ が存在するとイオン交換性を示すことはよく知られている^{30,32,33)}。とくに、 Al^{3+} とアルカリ金属を置換したトバモライトは Cs と Rb に対して選択性の高いイオン交換性を有する。図-14 は Al^{3+} , Na^+ 置換型トバモラト ($\text{Ca}_5\text{Si}_{5.1}\text{Al}_{0.9}\text{Na}_{0.9}\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) による放射性廃棄物である Cs のイオン交換性について示したものである。

5. む す び

粒子の大きさ、形状および組成が均一なカルシウム化合物を用途に応じて自由に制御できれば、プラスチック、ゴム、紙などへの無機フィラー複合材料の物性評価を可能にし、新しい機能性を付与した材料設計にも有効である。本稿では、そのアプローチとして著者らの専門とするカルシウム化合物をモデルとして紹介した。基本的には無機顔料も水溶液反応による溶解、析出のプロセスによって製造されており、その生成過程でそれぞれの粒径や形状、組成をいかに制御するかは色相評価のアプローチとして重要であり、これらの制御技術の確立は機能性無機フィラーとしての新たな応用分野を開くための基礎となる。

本稿では、液相反応による沈殿粒子の生成、結晶成長の基本的メカニズムをみなおし、とくに核 (超微粒子) からその結晶成長による、粒径、形状の変化過程、および構造や組成を制御することによる物性評価について述べた。実用的に大きな意味をもつ物性評価については紙面の都合上、十分に解説できなかったが、色材に関連する無機粉体の開発になんらかの手がかりとなれば幸いである。

文 献

- 1) 荒井康夫, 安江 任, 湧井康之: 日化, 1981, 1402
- 2) 安江 任, 間宮 晶, 高橋裕八, 築坂亮吾, 荒井康夫: 日化, 1984, 1107
- 3) 安江 任, 瀬高俊哉, 梅澤英之, 荒井康夫: 石膏と石灰, No. 216, 41 (1988)
- 4) 安江 任, 土田良明, 荒井康夫: 石膏と石灰, No. 188, 17 (1984)
- 5) 安江 任, 小嶋芳行, 荒井康夫: 石膏と石灰, No. 206, 3 (1987)
- 6) 安江 任, 小嶋芳行, 荒井康夫: 日化, 1988, 1556
- 7) 安江 任, 小嶋芳行, 荒井康夫: 日本セラミックス論文誌, 97, 728 (1989)
- 8) 安江 任, 小嶋芳行, 井上浩朗, 荒井康夫: 日本セラミックス論文誌, 98, 483 (1990)
- 9) 荒井康夫, 安江 任: 石膏と石灰, No. 216, 3 (1987)
- 10) 日本化学会編: “新実験化学講座 1, 基本操作 [I]”, p.296, 丸善 (1975)
- 11) K. E. Knapp: *Trans. Faraday Soc.*, 17, 457 (1922)
- 12) A. E. Nielsen, J. M. Toft: *J. Cryst. Growth*, 67, 278 (1984)
- 13) M. B. Tomson: *J. Cryst. Growth*, 62, 106 (1983)
- 14) L. Addadi, S. Weiner: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 82, 4110 (1985)
- 15) B. W. Greene, A. S. Reder: *Tappi*, 57, 101 (1974)
- 16) A. Packer, S. C. Uppalandini: *Krist. Tech.*, 9, 983 (1974)
- 17) 荒井康夫, 安江 任: 粉体と工業, 21, 62 (1989)
- 18) S. Bhandarkar, R. Brown, J. Estrin: *J. Cryst. Growth*, 97, 406 (1989)
- 19) S. Bhandarkar, R. Brown, J. Estrin: *J. Cryst. Growth*, 98, 843 (1989)
- 20) 荒井康夫, 安江 任: 石膏と石灰, No. 170, 25 (1981)
- 21) H. R. Langelin, A. Delannoy, J. Nicole, J. Henion: *Inform. Chim.*, No. 235, 163 (1983)
- 22) H. R. Langelin, A. Delannoy, J. Nicole, J. Henion: *Inform. Chim.*, No. 252~253, 135 (1983)
- 23) O. Sohnel, J. W. Mullin: *J. Cryst. Growth*, 60, 239 (1982)
- 24) J. McCauley, R. Roy: *Am. Min.*, 59, 947 (1974)
- 25) J. L. Bischoff, W. S. Fufe: *Am. J. Sci.*, 266, 65 (1968)
- 26) M. Okamura, Y. Kitano: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50, 49 (1986)
- 27) 安江 任, 間宮 晶, 福島 貴, 荒井康夫: 石膏と石灰, No. 198, 3 (1985)
- 28) T. T. Tjioel, H. Woude, J. Verbiest, P. F. M. Durville, G. M. Rosmalen: *Cryst. Res. Technol.*, 21, 1287 (1986)
- 29) 安江 任, 小嶋芳行, 井上浩朗, 荒井康夫: 石膏と石灰, No. 228, 18 (1990)
- 30) S. Komarneni, M. Tsuji: *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1668 (1989)
- 31) 浦部和順, 宇田川重和, 井川博行: セメント技術年報, 38, 54 (1984)
- 32) S. Komarneni, E. Breval, M. Miyake, R. Roy: *Clays Clay Min.*, 221, 385 (1987)
- 33) S. Komarneni, R. Roy: *J. Mater. Sci.*, 20, 2930 (1985)