炭酸カルシウム中空粒子の形成に及ぼす 炭酸ガスバブリング時の pH 変化の影響

Effect of pH Variation during CO₂ Gas Bubbling on Formation of Calcium Carbonate Hollow Particles

富岡 達也, 渡辺 秀夫, 藤 正督, 高橋 実, 宇津野 光朗

Tatsuya Tomioka, Hideo Watanabe, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi, Mitsuo Utsuno

Received 2 September 2009; Accepted 10 November 2009

For developing a large-scale production process of calcium carbonate hollow particles by CO₂ gas bubbling method, effect of operational conditions such as pH, temperature, reactant concentration and CO₂ gas bubbling rate on the morphology and crystal phase of the calcium carbonate particle prepared has been investigated with employing of a 4-liter reaction vessel constructed in this study. Precipitate particles formed by CO₂ bubbling into CaCl₂ aqueous solution were observed by scanning electron microscopy and characterized by powder X-ray diffraction analysis. No hollow particle could be formed under constant pH conditions controlled by a continuous addition of ammonia water during CO₂ gas bubbling. It has been found that hollow particles of calcium carbonate with a highly pure vaterite phase can be successfully synthesized under conditions with decreasing pH by CO₂ gas bubbling. In the range of this paper, an appropriate initial pH is ranging from 9.8 to 9.5 with CO₂ gas bubbling of 1.25 l/min. flow rate for 3 to 6 min. Initial pH higher than 10 gave dense particles with higher content of calcite phase and the pH lower than 9 resulted in dense particles with vaterite phase. Therefore, it is very important for producing the hollow particle selectively to set the appropriate initial pH and to control pH-decreasing rate during the CO₂ gas bubbling.

Keywords: Hollow particle, Calcium carbonate, Vaterite, Calcite, Carbon dioxide gas bubbling

1. 緒 言

無機中空粒子は、軽量化や複合機能を付与できる材料として医薬、食品、化粧品、塗料、水処理、各種フィルター等の分野で非常に注目されている^{1~4)}。中でも炭酸カルシウムは、人体への影響を懸念する必要があるため市場におけるニーズは極めて高い^{5~8)}。このような背景から、我々は炭酸カルシウム中空粒子の生成法について研究を重ね、塩化カルシウム水溶液に炭酸ガスをバブリングする方法を提案し開発を進めてきた^{9~11)}。

この合成方法を工業レベルの中空粒子製造技術に発展させるには、中空粒子の形状、収率に及ぼす合成条件の影響を詳細に検討する必要がある。塩化カルシウム水溶液中への炭酸ガスバブリングによる炭酸カルシウム粒子の析出挙動に与える水溶液濃度、炭酸ガス吹込量、pH、温度の影響についてはこれまで数多く報告がある^{12~15)}。我々は、中空粒子の生成挙動という観点からこれら各要因の影響について検討した。

2. 実 験

製造プロセスをシミュレートするために、炭酸カルシウム中空粒子合成用試験装置を製作した。製作した装置の系統図を **Fig. 1** に示す。反応槽は、内部の反応の進行状況が観察できるように、容量 4 l のガラス製とした。この反応槽に濃度および温度を所定の値に

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター
(〒507-0033 岐阜県多治見市本町三丁目101-1)
TEL 0572-24-8110
Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
(3-101-1 Honmachi, Tajimi, Gifu 507-0033, Japan)

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for producing calcium carbonate hollow particles with 4-liter capacity vessel

調整した塩化カルシウム水溶液を投入し、アンモニア水および塩酸を添加して初期 pH を調整した後、反応槽下部に装着した噴出ノズルを介して炭酸ガスを導入して合成実験を行った。

水溶液は、塩化カルシウム試薬（和光純薬工業，特級）およびイオン交換水を用いて濃度 0.05～0.2 mol/l に調整した。温度調整は恒温槽（KAAKE 社製，DC10-K20）を用いて行なった。pH の調整には、アンモニア水（和光純薬工業，濃度 25%）および塩酸（関東化学，濃度 35%）を用いた。炭酸ガス流量は，0.1 l/min.～5 l/min. の範囲でマスフローコントローラーにより制御して供給した。東振テクニカル製ベーンポンプ（TVP-L810A）を使用して合成実験中の反応溶液の攪拌を行なった。合成実験は，次の二つの方針に従って実施した。

- (1) 炭酸ガスバブリング中，アンモニアを添加しながら塩化カルシウム水溶液の pH が一定となるように制御する方法
- (2) 塩化カルシウム水溶液に炭酸ガスをバブリングし，溶液の pH 変化速度を適正に設定することにより粒子合成する方法

炭酸ガスのバブリング開始後 2～8 分の間で反応溶液のサンプリングを行ない，メンブレンフィルター（ミリポア製：オムニポア ポアサイズ 0.2 μm）を使用し吸引ろ過後，イオン交換水で数回洗浄を繰返し，80℃ で減圧乾燥した後，SEM（JEOL：JSM-7000FO）および X 線回折（リガク：RINT 1000，Cu Kα，30 KV，20 mA，スキャン速度 2°/min）により粒子形態の観察および結晶構造の解析を行った。また，合成粒子が中空構造を持つか確認するため，エポキシ樹脂に包埋

したサンプルをウルトラミクロトーム（ライカ EMU/EMFC6）により約 1 μm の薄片を切り出し，SEM 観察を行った。

3. 結果と考察

3. 1 pH 一定条件下における中空粒子の合成

pH 一定条件下での合成実験は，所定濃度の塩化カルシウム水溶液に炭酸ガスを吹込むと同時に，pH 変化をセンサー（堀場製作所：6107-50B）で検出しながらアンモニア水をマイクロポンプにより 0.5 ml/回，供給ピッチ 2～125 回/min で投入しながら，pH 変動幅を 0.2 以内に制御しながら行った。

3. 1. 1 中空粒子生成に及ぼす pH の影響

塩化カルシウム水溶液濃度 0.05～0.2 mol/l，温度 20℃，炭酸ガス流量 0.5 l/min で試験を行った。反応溶液の pH を 8.75～10.5 の範囲で所定の値に保持し，2～8 min のガスバブリングを行った。

Fig. 2 に，塩化カルシウム濃度 0.15 mol/l，pH を 9.5 および 10.0 で保持した試験で得られた粒子の SEM 像を示す。粒子径数 μm 程度の不定形粒子が多く見られ，この合成条件では中空粒子を得ることはできなかった。その他，上記範囲の諸条件で，塩化カルシウム濃度および pH を変えて実験を行ったが，pH 一定条件下では中空粒子は得られなかった。

3. 1. 2 中空粒子生成に及ぼす温度の影響

次に pH 一定条件下で反応溶液温度を変化させて合成試験を行った。塩化カルシウム水溶液濃度 0.15 mol/l，pH 9.8，CO₂ ガス量 0.5 l/min とし，水溶液温

Fig. 2 SEM images of calcium carbonate particles synthesized at a constant pH regulated as 9.50 (a) and 10.0 (b) : temperature 20℃, CO₂ gas bubbling rate 0.5 l/min.

Fig. 3 SEM images of calcium carbonate particles synthesized at a constant pH regulated as 9.80 with different temperature at (a) 25°C, (b) 30°C : CO₂ gas bubbling rate 0.5 l/min

度を 15°C~30°C の範囲で変化させて行なった。**Fig. 3** に、温度 25°C および 30°C で合成された粒子の SEM 像を示す。25°C に比べ 30°C では球状粒子が得られているが、温度を変化させた一連の実験では中空粒子の生成は認められなかった。

3. 1. 3 中空粒子生成に及ぼす炭酸ガス流量の影響

炭酸ガス流量の影響を調べるため、塩化カルシウム濃度 0.15 mol/l, pH 9.8, 溶液温度を 28°C とし、炭酸ガス吹込み流量を 1~5 l/min の範囲で変化させて合成試験を行った。結果の一例として、吹き込み流量

Fig. 4 SEM images of calcium carbonate particles synthesized at a constant pH regulated as 9.80 with different CO₂ gas flow rate at (a) 3 l/min, (b) 5 l/min : temperature 28°C

3 および 5 l/min. で合成された粒子の SEM 像を **Fig. 4** に示す。流量の違いによる粒子径および形状の差異はあまり見られず、その他上記範囲で流量を変えた何れの条件でも、やはり中空状の粒子は得られなかった。

ここまでの実験結果から、炭酸ガスバブリング時の pH を一定に保持する方法では、中空粒子は生成されないと考えられる。従って、これまでの研究において報告されている中空粒子の生成⁹⁻¹¹⁾には、炭酸ガスバブリング時の pH 変化が合成プロセスにおいて重要な役割を果たしていたと考えられる。

3. 2 pH 変動条件下における中空粒子の合成

前項の pH 一定条件下における実験結果を踏まえ、炭酸ガスバブリングによる pH 変動条件下において中空粒子の合成試験を行った。

3. 2. 1 中空粒子生成に及ぼす初期 pH の影響

塩化カルシウム濃度 0.05~0.2 mol/l の水溶液を用い、初期 pH 8.5~10.5, 温度 28°C, 炭酸ガス流量を 0.5~5.0 l/min. とし試験を行った。

炭酸ガス流量 0.5 l/min. では、炭酸カルシウム析出速度が遅く、実験に供するサンプルを確保するには 10 分間以上のバブリングが必要となり、析出した炭酸カルシウムの 2 次凝集が進行してしまい、良好な分散状態の粒子が得られなかった。一方、5 l/min. のバブリングでは pH 変化速度が速すぎ、十分なサンプル量を確保することができなかった。このため本実験では、凝集が比較的軽度ですみ、かつ、サンプル量も確保可能な 2.5 l/min. を中心にバブリング量を選定して実験を行なった。

この試験により、初期 pH 値レベルの違いと、ガス

Fig. 5 pH profile of reaction medium of 0.1 mol/l CaCl₂ aqueous solution (initial pH 10.0) with CO₂ gas bubbling of flow rate at 2.5 l/min.: temperature 28°C

Fig. 6 Particle size distribution of calcium carbonate particles synthesized with CO_2 gas bubbling at 2.5 l/min. into 0.1 mol/l CaCl_2 aqueous solution (initial pH 10.0) for 6 min.: temperature 28°C

バブリングによる pH 変動が粒子の形態に与える影響を調べた。代表例として塩化カルシウム濃度 0.10 mol/l, 初期 pH 10.0 で炭酸ガスを 2.5 l/min. の流量で吹き込んだ際の pH の経時変化を Fig. 5 に、吹き込み時間 6 min で得られた粒子のレーザー回折・散乱法による粒度分布測定結果を Fig. 6 に示す。 CO_2 ガスバブリングにより、溶解した炭酸イオン濃度の増加に伴い、pH は低下する。Fig. 5 に示した通り、5 min. までは pH は時間に対してほぼ直線的に低下し、5 min. 付近でその低下速度が急になっているのが見てとれる。Fig. 6 の粒度分布の結果から、平均粒子径 2 μm 程度の比較的分布の狭い粒子が合成できていることが分かる。

Fig. 7 に、初期 pH 10.5 で 3 分間 CO_2 バブリングした時の粒子外観および切断粒子面の SEM 観察像を示す。粒状のバテライトと立方形状のカルサイトの混相

Fig. 7 SEM images of calcium carbonate particles synthesized under a pH-decreasing condition: initial pH 10.5, temperature 28°C, CO_2 gas flow rate 2.5 l/min for 3 min.; (a) appearance and (b) cross-sectional view of the particles embedded within a resin

Fig. 8 SEM images of calcium carbonate particles synthesized under a pH-decreasing condition: initial pH 9.80, temperature 28°C, CO_2 gas flow rate 2.5 l/min for 4 min.; (a) appearance and (b) cross-sectional view of the particles embedded within a resin

となっていることが分かる。切断面観察では、明確な中空構造は認められない。

Fig. 8 に示す、初期 pH 9.8, バブリング 4 分間の粒子は、やや扁平した球状の外観を持ち、切断面観察より中空構造が確認できる。

これまでの研究成果から、中空粒子はバテライト相を有していることが判明している^{9~11)}。Fig. 8 の組織中には、若干のカルサイト相が散見されている。Ca イオンを含む水溶液への炭酸ガスバブリングにおいては、バテライト相の析出は pH 9.5~8.5 で優先的に起ることが報告されている¹²⁾。このため、中空粒子の生成率の向上を目標に、初期 pH 9.5 としてガスバブリングし、同様に中空粒子が得られるかどうかを調べた。Fig. 9 に、粒子外観および粒子断面を SEM により観察した結果を示す。ここで、バブリング時間は中空粒子の回収率増加を図るため 6 分間とした。得られ

Fig. 9 SEM images of calcium carbonate particles synthesized under a pH-decreasing condition: initial pH 9.50, temperature 28°C, CO_2 gas flow rate 2.5 l/min for 6 min.; (a) appearance and (b) cross-sectional view of the particles embedded within a resin (reflection electron image)

Fig. 10 XRD spectrums for calcium carbonate particles synthesized at different initial pH and CO₂ gas bubbling time : (a) pH 10.3/3 min., (b) pH 9.80/4 min., (c) pH 9.50/6 min., (d) pH 9.00/8 min.; CO₂ gas bubbling flow rate at 2.5 l/min., temperature at 28°C

た粒子は、バテライト単相となり、かつ著しい中空粒子生成率の改善が認められた。

以上の結果から、「pH 変動条件下において中空粒子が生成する」との推定が正しかったことが実験的に立証された。

Fig. 10 に、これらの炭酸カルシウム粒子の XRD パターンを示す。初期 pH 10.3 では、バテライトに混じりカルサイトピークが検出されているのに対し、中空粒子の出現が認められた初期 pH 9.8 の場合では、カルサイトピークが低下しているのが分かる。

中空粒子が良好に生成された初期 pH 9.5 では、カルサイトピークは消失し、完全にバテライト単相となっていることが分かる。これら XRD パターンの変化は、

Fig. 11 SEM images of calcium carbonate particles synthesized under a pH-decreasing condition : initial pH 9.00, temperature 28°C, CO₂ gas flow rate 2.5 l/min for 8 min ; (a) Appearance and (b) cross-sectional view of the particles embedded within a resin

Fig. 12 A proposed model for the formation of hollow calcium carbonate particle by bubble template method. The nuclei formed at bubble interface aggregate together forming the inner layer of the shell and the crystals growing on the initial shell forms the outer layer of the shell.

Fig. 7～Fig. 9 の SEM 観察結果とよく対応している。

一方、初期 pH 9.0 の場合は **Fig. 10** に示すように完全にバテライト単相ではあるが、この粒子をウルトラミクロトームにより切断し、SEM により粒子断面を観察した結果、**Fig. 11** に示す通り完全に中実粒子となっている。したがって、中空粒子形成にはバテライト相の生成が必要条件ではあるが、それで十分条件とは言えず、中空粒子形成には、炭酸ガスバブリング時における初期 pH の設定と、pH 変化速度の適正な選定が極めて重要であることが示された。

pH 変化速度が中空粒子の生成になぜ重要な役割を果たすかについては次項において考察する。

3. 3 中空粒子の生成モデルについて

我々のグループは、本法による炭酸カルシウム中空粒子の生成モデルとして、これまでに、気泡界面近傍における炭酸カルシウム粒子生成によるシェル形成を軸とする、バブルテンプレートモデルを提唱してきた^{9,10)}が、最近中空粒子のシェル組織の解析から **Fig. 12** に示す修正モデルを提案している¹⁰⁾。これは、気泡界面に不均一生成した核による 1 次シェルと、界面近傍で生成した炭酸カルシウムによる凝集および結晶

Fig. 13 SEM image of cross-sectional view of the hollow particle broken by freeze-drying

成長によりシェル厚みが増すというモデルである。

一方、Fig. 13 に示す、本プロセスにより得られた粒子の凍結乾燥破壊物の SEM 像では、シェル外表面に比べ内表面付近では微細粒子の構成が疎であり、このことから結晶成長はむしろ外周から内側に向かっていくように思われる。

この原因としては次の理由が考えられる。塩化カルシウム水溶液に炭酸ガスをバブリングすることにより、炭酸カルシウムの 1 次粒子の析出が始まる。さらにバブリングを継続することにより、Fig. 5 に示すように pH の低下が生じて粒子の凝集が進行する。さらなるバブリングの進行により、凝集した 2 次粒子の内外に pH の差異が生じ、pH 変化の速い外周側の緻密化が早く進行すると推定される。これまでの中空粒子生成モデルは、粒径が 3~5 μm のものについてシェル形成プロセスを考察した結果であるが、本報告における中空粒子は、ほぼ 0.5~2 μm であり、これまでのモデルとは異なったメカニズムを考慮する必要があると思われる。これら詳細に関しては、現在、なお解明のため試験を継続中であり、稿を改めて報告したい。

4. 結 言

炭酸ガスバブリング法による炭酸カルシウム中空粒子の量産プロセスの開発を目的に、反応容積 4l の合

成試験装置を製作し、中空粒子生成に及ぼす諸パラメーターの影響を詳細に調べた。その結果、炭酸ガスバブリング時に pH を一定に保持する条件下では、中空粒子の合成はできないことが分かった。逆に、初期 pH を適切に設定し、炭酸ガス吹き込みにより pH が低下するような状況下において、高純度のバテライト相を有する中空状の炭酸カルシウム粒子の合成が可能であることが見出された。本論文の範囲では、初期 pH が 9.8 から 9.5 の範囲に設定し、1.25 l/min. 流量で 3 ~ 6 分間炭酸ガスを吹き込む条件が適切であることが示された。初期 pH が 10 以上の場合にはカルサイト相の中実粒子が現出し、逆に pH が 9 以下の場合にはバテライト相ながら中実粒子となってしまふ。

中空粒子合成には、炭酸ガスバブリング時における初期 pH および pH 変化速度の適正な設定が重要であることが明らかとなった。したがって、中空粒子を良好に製造するためには、初期 pH および炭酸ガスによる pH 低下速度を適正に設定することが重要であることが本論文により明らかになった。

〔謝辞〕本研究の一部は独立行政法人科学技術振興機構「独創的シーズ展開事業 大学発ベンチャー創出推進」平成17年度採択課題「ナノ粒子構造を有する中空粒子のバブルテンプレート法による量産プロセスの開発」における成果である。

References

- 1) Kawa, T., H. Sakai, T. Katsuhara, K. Nishiyama and M. Abe: "Preparation of Porous Inorganic Oxide Hollow Spheres Utilizing the Interfacial Gelling Reaction", *Mater. Technol.*, **17**, 397-402 (1999)
- 2) Tani, T.: "Hollow Alumina Particles with the Nano-shell Structure", *Toyota R&D Rev.*, **34**, 73 (1999)
- 3) Hashimoto, H.: "A Review of Production and Application Technology on Encapsulated Particle", *Japan Soc. Mech. Eng.*, **62**, 17-22 (1996)
- 4) Kojima, Y. and T. Yasue: "Synthesis of Hollow Calcium Carbonate and Its Particle Size Control", *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **10**, 78-85 (2003)
- 5) Nukui, T.: "Development of Calcium Carbonate Fillers", *Gypsum & Lime*, **228**, 303-309 (1990)
- 6) Shiho, H. and N. Kawahashi: "Inorganic Compounds as Coatings on Polymer Particles and as Hollow Spheres", *JSR Tech. Rev.*, **109**, 18-29 (2002)
- 7) Enomae, T., N. Yamaguchi and F. Onabe: "Influence of coating properties on paper-to-paper friction of coated paper", *J. Wood Science*, **52**, 509-513 (2006)
- 8) Ivutin, D., T. Enomae, A. Isogai, K. Matsumoto and K. Nakanishi: "Ink penetration mechanisms for modified calcium carbonate-coated ink-jet paper", *Japan Tappi J.*, **59**, 1694-1705 (2005)
- 9) Hadiko, G., Y. S. Han, M. Fuji and M. Takahashi: "Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templateing method", *Mater. Lett.*, **59**, 2519-2522 (2005)
- 10) Han, Y. S., G. Hadiko, M. Fuji and M. Takahashi: "Novel Approach to Synthesize Hollow Calcium Carbonate Particles", *Chem. Lett.*, **34**, 152-153 (2005)
- 11) Watanabe, H., Y. Mizuno, T. Endo, X. Wang, M. Fuji and M. Takahashi: "Effect of initial pH on formation of hollow calcium carbonate particles by continuous CO₂ gas bubbling into CaCl₂ aqueous solution", *Adv. Powder Technol.*, **20**, 89-93 (2009)
- 12) Arai, Y. and T. Yasue: "Controls of Crystal Shape and Modification in Preparation of Calcium Carbonate", *Gypsum & Lime*, **228**, 291-302 (1990)
- 13) Tai, C. Y. and F. B. Chen: "Polymorphism of Precipitated in a Constant-Composition Environment", *AIChE J.*, **44**, 1790-1798 (1998)

- 14) Han, Y. S., G. Hadiko, M. Fuji and M. Takahashi : “Crystallization and Transformation of Vaterite at controlled pH”, *J. Cryst. Growth*, **289**, 269-274 (2005)
- 15) Han, Y. S., G. Hadiko, M. Fuji and M. Takahashi : “Factors affecting the phase and morphology of CaCO₃ prepared by bubbling method”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 843-847 (2006)
- 16) Han, Y. S., M. Fuji, D. Schukin, H. Mohwald and M. Takahashi : “A New Model for the Synthesis of Hollow Particles via the Bubble Templating Method”, *Cryst. Growth Des.*, **9**, 3771-3775 (2009)