炭酸ガスバブリング法で合成される炭酸カルシウム 中空粒子のシェル厚に与える pH 変化の影響

Effect of pH Change on the Shell Thickness of Calcium Carbonate Hollow Particles by CO₂ Gas Bubbling Method

富岡 達也, 高橋 知里, 高井 千加, 宇津野 光朗, 藤 正督

Tatsuya Tomioka, Chisato Takahashi, Chika Takai, Mitsuo Utsuno, Masayoshi Fuji

Received 26 October 2011; Accepted 2 December 2011

Effect of pH change on the shell thickness of calcium carbonate hollow particles was investigated. Calcium carbonate hollow particles were synthesized at different pH change rates by Carbon dioxide bubbling into a solution. And influence of pH change rate on the shell thickness was estimated by observing SEM images of cross section of hollow particles. pH change curve could be divided into two stages, before and after the point where pH changes rapidly, and could express each stage with the approximated curve. Rate parameters of pH change rate were determined from these approximated curves, and the relation with shell thickness was investigated. As a result, it has become clear that thickness of hollow particles is expressible by the rate parameter of approximation curve corresponding to the first stage which is characterized as the process from start of bubbling to the point where shell is formed.

Keywords: Calcium carbonate, Hollow particle, CO₂ bubbling, Varerite, Amorphous

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、各種フィラー等の分野で非常に注目され、特にミクロンサイズの粒子が注目されている。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ないため市場におけるニーズが高い^{1, 2)}。これまで、ミクロンサイズの無機中空粒子の製造プロセスとしては、後工程で除去可能な粒子等をテンプレートとする合成法が広く用いられている。そのためテンプレート粒子の溶解除去や燃焼除去プロセスが必要となり廃棄物処理やそのため

の設備を要する³⁾など廉価なプロセスとはいえコストの面に課題がある。この課題を解決するため、筆者らは塩化カルシウム水溶液への炭酸ガスバブリングのみで合成する簡便な中空粒子の量産プロセスを確立した。中空粒子は、冒頭で述べたように応用範囲も広くその用途により使用条件も多様である。中空構造の特色を発揮させるためには空孔率ができる限り大きくとれることが望ましいが、フィラー用途などの場合、混練に際し破壊しては全く意味をなさない。したがって用途に応じた空孔率と強度のバランスが重要であり、これに対応可能な技術として粒子合成時のシェル厚コントロール技術の確立が重要となる。

炭酸カルシウムには、多形晶として安定相であるカルサイト、準安定相のアラゴナイトおよびバテライトの3種があり、この他にアモルファス、1水和物、6水和物の存在が知られている。これら各相の安定性は、溶液の過飽和度、温度、pH、圧力等に著しく影響され、その条件下においては、熱力学的平衡論に基

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 クリスタルプラザ4F) TEL 0572-24-8110
Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
(4F, Crystal-Plaza, 101-1, 3 chome, Honmachi, Tajimi, Gifu 507-0033, Japan)

づいた最も有利な形態で存在することが知られている。

これまでの研究により、炭酸ガスバブリング法による中空粒子は、組織がバテライト相になる条件でのみ得られ、かつ pH 変化がその生成に重要な役割を果たすことが分かった^{4,5)}。このため、pH 変化過程における析出粒子の構造ならびに組織変化を経時的に追跡し、中空粒子の形成が炭酸ガスバブリング開始から終了までの pH 変化過程において次のような 2 つのステージで進行することを明らかにした⁶⁾。第 1 ステージは、初期アモルファスの析出に始まり 2 次粒子の成長と 2 次粒子表層部がバテライト相へと変態しシェルを形成し始めるまでの段階、第 2 ステージは 2 次粒子内部のアモルファスが「溶解－再析出」を起こして空孔が形成され、さらなる pH の低下により遅れて析出してくるバテライト微細粒子が溶解し、中空構造が完成するまでの段階である。中空粒子の重要特性であるシェル厚は、このうちシェルが形成されるまでの第 1 ステージの pH 変化速度に大きく影響されることが考えられる。

本研究では、初期アンモニア水添加量、炭酸ガス流量を変えて pH 変化速度の異なった一連の粒子合成を行い、粒子断面の形状を SEM および TEM により詳細に観察しシェル厚変化の挙動を調べた。

2. 実験方法

2. 1 中空粒子の合成

本研究に供した中空粒子は、Fig. 1 に示す装置により合成した。サンプルの合成は、これまでの研究から塩化カルシウム水溶液の初期 pH 値をバテライト相が

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for producing calcium carbonate hollow particles

安定して得られる 9.5 に調整し、反応終了時の pH を中空粒子が安定的に得られる 6.8 まで炭酸ガスをバブリングして行った。

ガスバブリング時の pH 変化速度は、初期アンモニア水添加量および炭酸ガスの流量をかえることにより変化させた。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 0.1 mol/L に調整して用いた。初期 pH 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%）を用いて調整した。温度は、28℃ とし、かく拌は、循環ポンプにより 0.8 MPa，2 (L/min)/L（溶液）で行った。

採取したサンプルは、メンブレンフィルター（アドバンテック製：ポアサイズ 0.5 μm.）を用いて加圧ろ過した後、イオン交換水により洗浄し、その後 80℃ で減圧乾燥した。得られたサンプルを、次項における各種の調査試験用に供した。

2. 2 中空粒子の評価

合成したサンプルは、X 線回折（リガク：RINT 1000，Cu Kα，30 kV，20 mA，スキャン速度 2°/min）により結晶組織を確認し、以下の試験に供した。

外観形状および粒子表面は、SEM（FE-SEM JSM 7000 F）により観察を行った。中空粒子のシェル厚を判定するため、サンプルをエポキシ樹脂に包埋し、ウルトラミクロトーム（ライカ：EMU/EMFC 6）により、約 1 μm の薄片を切出し、粒子の断面形状を SEM により観察した。

シェル厚は、断面 SEM 像から合成した各粒子のシェル厚を測定し、その平均値をとった。

シェル厚への一次粒子の変態挙動の影響を調べるため、バブリング後の経過時間を変えて採取したサンプルについて TEM（JEM 2100 F，200 kV）により観察した。

3. 結果および考察

3. 1 合成した中空粒子の組織

pH 変化のシェル厚への影響を調べるため、pH の変化速度を変えてサンプルの合成を行った。

炭酸ガスバブリング時の化学反応の平衡式は以下のように書ける。

Fig. 2 pH changing curves by CO_2 gas bubbling into CaCl_2 solution at different NH_3 and CO_2 levels
Bubbling time, No. 1 : 180s, No. 2 : 240s,
No. 3 : 300s, No. 4 : 420s

Eq. (2) から CO_2 の増加により HCO_3^- が増加し pH の減少が促進され, Eq. (3) からはアンモニア水の添加により NH_4^+ が形成され H^+ が消費されるため, pH の減少が遅くなることが分かる。したがって pH 変化速度は, 初期アンモニア水の添加量と炭酸ガス流量の組合せにより変えることができる。

Fig. 2 に初期アンモニア水添加量を 2.5 mL/L (溶液) とし, 炭酸ガス流量を 1.25 (L/min)/L (溶液) (No. 1) および 0.5 (L/min)/L (溶液) (No. 2) でバブリングした時の pH 変化曲線, 初期アンモニア水添加量を 10 mL/L (溶液) とし, 炭酸ガス流量を 1.25 (L/min)/L (溶液) (No. 3) および 0.5 (L/min)/L (溶液) (No. 4) で粒子合成を行った時の pH 変化曲線を示す。

Fig. 3 は, **Fig. 2** で示した No. 1 から No. 4 の曲線で合成した各粒子の X 線回折結果である。No. 1 のサ

Fig. 3 XRD spectrum of calcium carbonate particles synthesized by CO_2 gas bubbling condition in **Fig. 2**

Fig. 4 SEM images of Calcium Carbonate Hollow particles synthesized by CO_2 gas bubbling conditions in **Fig. 2**

ンプルには微小なカルサイトピークが認められたが, いずれもほぼバテライト単相であることが確認できた。No. 1~No. 4 にかけて, ピーク強度のパターンが変化しているのが認められるが, これは pH の変化速度の違いにより, 結晶成長の状態が変わることを示唆しているものと考えられる。このことについては, 3.3 項において TEM の結果とまとめて検討することとする。**Fig. 4** は, **Fig. 2** の各条件で合成した各粒子の外観 SEM である。**Fig. 5** には, 得られた粒子をウルトラミクロトームで薄片に切出し, 断面形状を SEM 観察した結果を示す。

No. 1 の条件では, **Fig. 4** (No. 1) に見られるごとく, pH 変化速度が速すぎるため粒子強度が弱く試料の回

Fig. 5 Cross sectional SEM images of Calcium Carbonate Hollow particles synthesized by CO_2 gas bubbling condition in **Fig. 2**

収までに崩れたとみられるものや球状粒子を形成するまでに至らなかったと思われるものが散見される。また Fig. 5 (No. 1) からわかるように中空粒子の形状としては良好なものが得られているが、強度が弱いためマイクロームによる切断時に崩れてしまったと思われるものが多く認められる。この条件ではバブリング時間が短時間で終了してしまうため収率も非常に悪くこれ以上早い pH 変化速度による合成は無理と思われる。一方 No. 4 より遅い条件では、Fig. 5 (No. 4) からわかる通りシェル厚が厚くなってしまい、これ以上遅い速度での合成ではもはや良好な中空粒子は得られなかった。

No. 2, No. 3 は、ともに No. 1 と No. 4 の中間の pH 変化速度で得られた中空粒子である。Fig. 5 の結果から、pH 変化速度により中空粒子の形状に大きな違いが生ずることが確認できた。

3. 2 中空粒子のシェル厚に及ぼす pH 変化速度の影響

炭酸ガスバブリング時の pH 変化速度は一定ではなく、Fig. 2 の各カーブから分かるように、ある時間経過後急激に変化速度が速くなる。このため、pH 変化曲線の近似曲線をもとめ、近似式の形状を決める係数を速度パラメーターとして用いることにより、pH 変化速度のシェル厚への影響を評価することにした。

Fig. 6 は、Fig. 2 における No. 2 サンプル合成時の pH 変化曲線であるが、このような屈曲点をもった減少曲線は、単調減少を示す指数関数 $f(x) = A - \exp(Bx^n)$ を二つ組み合わせることで示すことが可能である。このため pH 変化速度が大きく変化する約 220 s を境とし、その前では、時間変化が緩やかなため指数を時間の 1 次関数で近似し、後側では pH 変化速度が急激になっているため指数を時間の 2 次関数として異なる 2 種類の近似曲線で表すことを試みた。

$$\text{pH} = A - \exp(Bt) \quad (5)$$

$$\text{pH} = C - \exp(Dt^2) \quad (6)$$

A, B, C, D は定数

t は、バブリング開始からの経過時間。

ここで Eqs. (5), (6) は、中空粒子形成メカニズムの研究結果⁹⁾から次の第 I ステージおよび第 II ステージの形として特徴づけることができる。

第 I ステージは、炭酸ガスバブリング開始とともに炭酸ガスが水溶液中に溶解しそれに続く pH 変化により初期アモルファスが析出、さらにモルファスが凝集し 2 次粒子が形成され⁷⁻⁹⁾、続く pH の低下により外

Fig. 6 Change of pH by CO₂ gas bubbling into CaCl₂ solution.
Initial pH : 9.5, NH₃ : 5 mL/L (solution),
CO₂ : 0.6 L/min/L (solution)

周部のアモルファス相がバテライト変態を始め初期のシェルが形成されるまでに対応する。

これに対し第 II ステージは、pH 減少が急激な変化点にさしかかり、二次粒子表層部のバテライト変態の開始とともに二次粒子内部のアモルファス粒子が急速に溶解して新たなバテライト粒子を析出する「溶解—再析出」^{10, 11)}が一気に進み、この時内包する水分が放出されることにより体積収縮が起こり中空粒子が形成されるまでの過程に対応する。この時新たに析出するバテライト粒子は、既に形成されている外殻に内側から付着する形で析出する⁹⁾。第 I, II ステージの各々の特徴から、シェル厚の変化は第 I ステージにおける pH 変化曲線の形に大きく影響をうけるものと思われる。

先に述べたように第 I ステージの近似曲線は、 $\text{pH} = A - \exp(Bt)$ で表せるから、pH の変化速度は、 $d(\text{pH})/dt = B \exp(Bt)$ と表すことができ、pH 変化速度は pH 曲線の近似曲線の形を変えずに指数 B を元の曲線の近似式に掛けただけの形となる。したがって B は、単純に pH 変化速度を示すパラメーターとなり、これを用いることにより、その影響を解析することができる。

pH 変化速度のシェル厚への影響を調べるため pH 変化速度を変えて合成を行い、Fig. 5 と同様にして近似式を求め、速度パラメーター B とシェル厚の関係を調べた。Fig. 7 にその結果を示す。

シェル厚は、合成した中空粒子をウルトラマイクロームにより切断し、その断面を撮影したときの SEM 像から求めた。パラメーター B とシェル厚とは強い

Fig. 7 Relation between pH change rate with shell thicknesses of Calcium Carbonate Hollow Particles by CO₂ gas bubbling method

相関を示し、 $B \geq 0.36$ で中空粒子が得られていることが分かる。シェル厚は、 B の増加に伴い薄くなるが、その傾向は放物線で近似できる。ただし $B \geq 0.63$ になると、pH 変化速度が速すぎ、収率が著しく落ちてしまううえ、中空粒子としても脆弱で良好な形状は得られなかった。また、Fig. 7 から分かるようにシェル厚改善を目的として $B = 0.63$ 以上にしても、シェル厚を 100 nm 以下にするのは困難と思われる。

これには一次粒子径の大きさが関与しているものと考えられる。Fig. 8 に $B = 0.63$ で合成した時の粒子の表面 SEM 像を示す。この時の一次粒子の径は、インターセプト法で代表粒子を抽出し、粒子径を測定すると小さな粒子径で約 48 nm である。シェルが最も薄くなる構造として一次粒子が 2 層の最密な積層構造をとると仮定して、シェル厚を計算すると約 88 nm となり、この値に近づくことによるものと思われる。一方 $B < 0.36$ では、pH 変化速度が遅すぎ、二次粒子内外の pH 変化速度に差が生じない。Fig. 4 (No. 4) において、すでに中空粒子とは認めがたい状態になっていることから、全体が均一な収縮を起すことによって一次粒子の凝集した稠密な構造となってしまう、中空粒子は形成されないものと考えられる。

3. 3 中空粒子におけるシェル形成時の組織変化

中空粒子のシェル形成プロセスは、3. 2 で述べたように、バブリング開始からシェルが形成されるまでの第 I ステージと二次粒子内部のアモルファスが「溶解-再析出」により空孔が形成される第 II ステージで特徴づけることができる。

Fig. 8 SEM image of CaCO₃ hollow particles synthesized by CO₂ gas bubbling Method (pH change parameter $B = 0.63$)

この第 II ステージにおいて、中空粒子が形成されるためには二次粒子の内外部に相変態の時間的ズレの存在することが重要である。したがって、このプロセスの進行過程においては組織変化の不均一がおきているはずであり確認のため TEM により中空粒子形成過程の組織変化の様子を調べた。合成条件は、Fig. 7 から安定した中空粒子の製造条件とみられる $B = 0.5$ の条件を用いた。サンプリングは、第 I ステージの白濁開始時 (Fig. 5 : Point A) および pH 変化速度が急激になる直前 (Point B)、第 II ステージは、pH 変化速度がきわめて速くサンプリングが困難であるためバブリング終了時のサンプル (Point C) について TEM 観察を行い、A、B、C 3 点の組織の違いから、その挙動を推定した。

Fig. 9 は、Fig. 6 における Point A で採取したサンプルの TEM 像である。

Fig. 9a から一次粒子がさらに微細な粒子の凝集により形成されているのが分かる。Fig. 9b は、この時の電子線回折結果である。Fig. 9a からは判然としないが、Fig. 9b ではバテライト相のリングパターンが現れておりランダム方位をもつ結晶が析出を始めており、アモルファスの残存とみられるハローパターンも混在していることがわかる。

Fig. 10 は、Fig. 5 Point B における TEM 像であるが、Fig. 9 よりバテライト相への変態が進んでいる。Fig. 10a には一次粒子内に、バテライト相とみられる格子像が部分的にはあるが明瞭に認められており、このため Fig. 10b の電子線回折線ではリングパターンが鮮明になっている。

Fig. 11a になると、一次粒子はほとんどバテライトの結晶となっており、Fig. 11b のように明瞭なスポッ

Fig. 9 TEM image and electron diffraction pattern of hollow particle synthesized by CO₂ gas bubbling method at the time occurred turbidity
(a) TEM images (inside; high magnified)
(b) Electron diffraction pattern

Fig. 10 TEM image of hollow particle (a) and electron diffraction pattern (b) synthesized by CO₂ gas bubbling method at pH 8.0.
(a) TEM images (inside; high magnified)
(b) Electron diffraction pattern

トパターンが認められる。

以上の TEM 観察により、中空粒子がその形成過程でアモルファス相からバテライト相への変態を経由してゆく様子が確認できた。また、Fig. 11a のインセットから一次粒子内の微細粒子は結晶面をほぼ揃えて成長していることがうかがえる。

これまでの研究から、中空粒子内部のシェル構造は粒子成長が柱状に起きていることが認められており⁶⁾、Fig. 10a に見られるような粒成長の仕方がシェル内部の柱状粒成長の原因と考えられる。

以上の TEM 観察の結果を考慮することにより、Fig. 3 の X 線回折結果において、pH 変化速度の異なる No. 1 から No. 4 において結晶性の違いが認められたことについて以下のように解釈することができる。Fig. 3 において、No. 1 から No. 4 の間で結晶性の違いが認められたのは、Fig. 9~Fig. 11 においてバブリング時間経過にともない組織変化が認められたのと同

Fig. 11 TEM image of hollow particle and electron diffraction pattern synthesized by CO₂ gas bubbling method at pH 6.8
(a) TEM images (inside; high magnified)
(b) Electron diffraction of pattern
The inset of a: A, B, C show 3 different primary particles and can see all particles aggregate in parallel with the same lattice.

様、pH の変化速度の違いにより、サンプル回収時の組織変化の進行に違いを生じたことによるものと考えられる。

すなわち、pH 変化速度の速かった No. 1 では、初期アモルファスの析出粒子の領域単位でバテライト変態を起こした状態であるため様々な方位のピークが認められ、またアモルファス相の残存もありバテライト相の回折ピーク値も低い。しかし No. 2~No. 4 と pH 変化速度が遅くなるに従い、「アモルファス→バテライトの溶解再析出」の進行過程で、析出粒子が Fig. 10a に認められるように自由エネルギーが低くなるように結晶軸をそろえて成長するため、No. 3, No. 4 のように特定方位のピークが強く認められるようになったと考えられる。

4. 結 言

炭酸ガスバブリング法で合成した中空粒子のシェル厚に与える pH 変化速度の影響について研究を行った。炭酸ガスバブリング時の pH 変化曲線は、バブリング過程において、急激な pH 変化が起きる点の前後で 2 つの異なる指数関数で近似させることができた。中空粒子のシェル厚変化は、このうち急激な pH 変化を起こす点までの近似曲線 $pH = A - \exp(-Bt)$ の指数 B を pH 変化速度のパラメーターとして用いることにより、pH 変化速度との強い相関を見出すことができた。その結果、中空粒子は pH 変化速度のパラメーター B が $B = 0.36 \sim 0.63$ で得られることが分かった。この間でシェル厚は B の増加に伴い薄くなるが、その厚さ変化はほぼ放物線で近似できることが分かった。ま

た, pH 変化過程における粒子の組織変化を TEM 観察することにより, pH 変化の進行によってアモルファスからバテライト相へ変態して行く様子を確認するこ

とができ, pH 変化速度が, シェル厚に与える影響について組織変化の観点から裏付けを行うことができた。

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", *Matr. Tech.*, **17**, 397-402 (1999)
- 2) Nukui, T. : "Development of Calcium Carbonate Fillers", *Gypsum & Lime*, **228**, 303 (1990)
- 3) Takahashi, M., M. Fuji and Y. S. Han : "Synthesis of Hollow Particles and their Application", *J. Soc. Inorg. Mater. Japan.*, **12**, 87-96 (2005)
- 4) Hadiko, G., Y. S. Han, M. Fuji and M. Takahashi : "Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templateing method", *Mat. Letters*, **59**, 2519-2522 (2005)
- 5) Tomioka, T., H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi and M. Utsuno : "Effect of pH Variation during CO₂ Gas Bubbling on Formation of Calcium Carbonate Hollow Particles", *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **47**, 177-183 (2010)
- 6) Tomioka, T., M. Fuji, M. Takahashi and M. Utsuno : "Forming Mechanism of Hollow Structure into Calcium Carbonate Hollow Particles Synthesized by CO₂ Gas Bubbling Method", *Cryst. Growth Des.* in press (2011)
- 7) Stephan, W. E., J. Leiterer, M. Kappl, F. Emmerling and W. Tremel : "Early Homogeneous Precursor Stages of Calcium Carbonate and Subsequent Crystal Growth in Levitated Droplet", *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1243-1247 (2008)
- 8) Pouget, M. E., P. H. H. Bomans, J. A. C. M. Goos, P. M. Frederic, G. With and N. A. J. M. Sommerdij : "The initial Stages of Template-Controlled CaCO₃ Formation Revealed by Cryo TEM", *Science*, **323**, 1455-1458 (2009)
- 9) Gebauer, D., A. Voelkel and H. Coelfen : "Stable Pre-nucleation of Calcium carbonate Clusters", *Science*, **322**, 1819-1822 (2008)
- 10) Tsukamoto, K., M. Sorai and T. Kakegawa : "Crystallization Mechanism of Calcium Carbonate by Nano-Scale In-Situ Observation", *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 61-69 (2001)
- 11) Nehrke, G. and P. V. Cappellen : "Framboidal vaterite aggregates and their transformation into calcite morphological study", *J. Crystal Growth*, **287**, 528-530 (2006)
- 12) Rodriguez-Blanco, J. D., S. Shaw and L. G. Benning : "The Kinetic and Mechanism of Amorphous Calcium Carbonate (ACC) Crystallization to Calcite via Vaterite", *Nanoscale*, **3**, 265-271 (2011)