

炭酸カルシウムの形態制御における添加物の影響

SHIMIZU, Mariko / 清水, 茉莉子

(発行年 / Year)

2009-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2009-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2008 年度 修士論文

炭酸カルシウムの形態制御における 添加物の影響

Effect of Additives on Morphological Control of Calcium Carbonate

指導教授 浜中廣見教授

法政大学大学院工学研究科
物質化学専攻修士課程

07R2110

シミズ マリコ
清水 茉莉子

Abstract

The morphology of calcium carbonate particles precipitated from the saturated solution of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ with and without aspartic acid was studied. The precipitation of them would proceed in the reaction of $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. The resultant particles were characterized by XRD, SEM, TEM, and others. The XRD patterns of them showed the reflections from calcite, aragonite, and vaterite, but the particles with aspartic acid indicated very strong reflections from the (0002) plane in comparison with those without additives. SEM micrographs showed that the particles with aspartic acid were mainly platy and those without additives were like needle. The platy surface was confirmed by selected area electron diffraction pattern to be (0001) plane in vaterite. The growth of platy particles was discussed from the view-points of surface stability of (0001) plane by the adsorption of aspartic acid.

Key Words: *Calcium carbonate, Morphological control, Aspartic acid*

目次

第1章 緒言	1
1-1 はじめに	1
1-2 バイオミネラリゼーション	2
1-2-1 貝殻	2
1-2-2 貝殻の構造と貝殻含有タンパク質のアミノ酸組成	3
1-3 炭酸カルシウム	7
1-3-1 カルサイト	7
1-3-2 アラゴナイト	9
1-3-3 バテライト	9
1-3-4 軽質炭酸カルシウムの合成方法	10
1-4 アミノ酸	14
1-5 フィラー	16
1-5-1 フィラーの形状と機能的特徴	16
1-5-2 フィラーの粒子サイズと機能的特徴	18
1-5-3 炭酸カルシウムフィラーとしての用途	18
1-6 分析法	20
1-6-1 X線回折法	20
1-6-2 走査型電子顕微鏡	20
1-6-3 透過型電子顕微鏡	21
1-7 本研究の目的	22
 第2章 添加物を用いた石灰乳炭酸化法による 炭酸カルシウムの形態制御	 23

2-1	はじめに	23
2-2	水酸化カルシウム	24
2-3	石灰乳炭酸化法による炭酸カルシウムの合成	25
2-4	石灰乳炭酸化法を用いた炭酸カルシウム合成に関する 合成温度と添加物の影響	28
2-4-1	実験方法	28
2-4-2	結果と考察	28
2-4-3	まとめ	30
2-5	L-アスパラギン酸添加溶液を用いた石灰乳炭酸化法による 炭酸カルシウムの形態制御	35
2-5-1	実験方法	35
2-5-2	結果と考察	35
2-5-3	まとめ	45

第3章 添加物を用いた炭酸水素カルシウム溶液からの析出による

	炭酸カルシウムの形態制御	50
3-1	はじめに	50
3-2	炭酸水素カルシウム	52
3-3	炭酸水素カルシウムの脱炭酸による炭酸カルシウムの合成方法	54
3-4	炭酸水素カルシウム飽和溶液からの炭酸カルシウム析出に関する予備的検討	55
3-4-1	実験方法	55
3-4-2	結果と考察	56
3-4-3	まとめ	58
3-5	アミノ酸添加溶液を用いた炭酸水素カルシウム溶液からの析出による 炭酸カルシウムの形態制御	66

3-5-1	実験方法	66
3-5-2	結果と考察	67
3-5-3	まとめ	68
3-6	L-アスパラギン酸添加溶液を用い	
	炭酸水素カルシウム溶液からの析出による炭酸カルシウムの形態制御	77
3-6-1	実験方法	77
3-6-2	結果と考察	78
3-6-3	まとめ	80
3-7	酢酸緩衝溶液を用いた炭酸水素カルシウム溶液からの析出による	
	炭酸カルシウムの形態制御	88
3-7-1	実験方法	88
3-7-2	結果と考察	89
3-7-3	まとめ	90
3-8	酸性添加溶液を用いた炭酸水素カルシウム溶液からの析出による	
	炭酸カルシウムの形態制御	95
3-8-1	実験方法	95
3-8-2	結果と考察	95
3-8-3	まとめ	97

第4章 総括 101

参考文献 103

謝辞 105

第 1 章

緒言

1-1 はじめに

炭酸カルシウム (CaCO_3) は石灰石、大理石などの主成分であり、現在我国において唯一自給可能な鉱物資源である¹⁾。用途は多岐にわたり、天然産の石灰石等を機械的に粉碎・分級した重質炭酸カルシウム (Ground calcium carbonate) は、製鉄、セメント工業などに多量に供給されている。化学的に合成される軽質炭酸カルシウム (Precipitated calcium carbonate) は、無機フィラーとしてゴム、プラスチック、製紙、食品添加物、医療品などの分野を対象に、強度、分散性、密着性、白色度、光沢度などの特性を生かした原料として用いられている。これらの特性は、炭酸カルシウム原料である石灰石の品位によって左右される上に、炭酸カルシウム粒子の結晶系や粒子形状、サイズなどによっても発現の仕方が異なる。そのため炭酸カルシウムの形態制御は工業的に大変重要なテーマとなっている。

自然界における炭酸カルシウム形態制御の例として、貝殻が挙げられる。貝殻中の炭酸カルシウム粒子形態は、タンパク質などの有機成分の影響により制御されていると考えられている。貝殻中の炭酸カルシウムは、工業的に有用な結晶形態を多く有していることがわかっているが、海中で合成されるために不純物を多く含んでおり、白色度の制限などの理由からそのまま利用することが懸念される。そのため貝殻中の炭酸カルシウム結晶形態を模倣することができれば工業的に大変価値があると考えられる²⁾。

1-2 バイオミネラリゼーション (Biom mineralization : 生体鉱物化作用)

骨や歯、貝殻など自然界において生物がつくり出す、無機結晶と有機物が複雑に絡み合った無機 - 有機複合体は、バイオミネラル (Biom ineral : 生体鉱物) と呼ばれている。骨や歯は、水酸アパタイトと微量の生体高分子で構成されており、水酸アパタイト単体では得られないような優れた機械的特性を有している。また、貝殻やカニの甲羅なども炭酸カルシウムと微量の生体高分子から構成され、骨、歯と同様に非常に優れた機械的特性を持ち、それらを作り出した生物の活動を支えている。このバイオミネラルは優れた機械的特性を有するだけでなく、生物が生息する常温常圧下という温和な条件において比較的短時間で形成される。また、構造的な特徴としても、結晶のサイズ、形態 (morphology) 、多形、方位等が厳密に制御されているものが多い。例として、Fig.1-1 に二枚貝類のドブガイ表面の SEM 像を示す。結晶形態が均一に制御された粒子が層状に並んでいる。このような、生物中でバイオミネラルがつくられる機構はバイオミネラリゼーション (生体鉱物化作用 : Biom ineralization) と呼ばれるが、このバイオミネラリゼーションや無機材料に対する生体高分子の効果については未だ解明されていない部分が多い。

環境に低負荷な合成条件で、なおかつナノレベルで精緻に制御されたバイオミネラルは、材料化学の観点から見ても極めて興味深く、バイオミネラルやバイオミネラリゼーションの研究は、産業的、社会的に有用な知見となる可能性があるため、近年大変注目されている。しかし、現在生体のつくる精緻な構造を模倣し、工業的に実用化するまでには至っていない^{3,4)}。

1-2-1 貝殻

貝殻は軟体動物の表皮から分泌、生成された外骨格で、約 95 mass%の無機成分と 5 mass%程度の有機成分から成る強靱な無機 - 有機複合体である。無機成分は炭酸カルシウムのアラゴナイトまたはカルサイト、有機成分はコンキオリンと呼ばれる硬タンパク

質や多糖類のキチンから構成されている。

貝類は、巻貝類、二枚貝類、ツノ貝類、ヒザラ貝類、頭足類の 5 種類に分けられ、それぞれのグループによって貝殻の形態は異なる。この貝殻形態の違いは、貝殻を構成している炭酸カルシウム結晶形態の違いによるものである。一例を挙げると、巻貝類のアワビ貝殻は薄板状結晶、二枚貝類のホタテガイ貝殻は短冊状結晶、タイラキガイ貝殻は柱状結晶の炭酸カルシウムによって構成されている。炭酸カルシウムの結晶多形は、アワビ貝類はカルサイトとアラゴナイトの混合相であるが、ホタテガイ貝殻とタイラキガイ貝殻はカルサイト単一相である。このように、貝殻中の炭酸カルシウムは種類によってそれぞれ異なる結晶形態で構成されており、それらを制御しているのが、貝殻中に約 5 mass%程度含まれている有機成分である。この有機成分の違いにより、貝殻では様々な結晶形態の炭酸カルシウムが生成される。

1-2-2 貝殻の構造と貝殻含有タンパク質のアミノ酸組成

1 個の貝殻は、真珠層、稜柱構造、交差版構造、靱帯など、いくつかの部分から形成され、貝殻の種類によってこれらの構造は異なっている。ここでは真珠の養殖に用いられている二枚貝類のアコヤガイを例として挙げ、貝殻構造の中で最も重要な 2 つの部分である真珠層と交差版構造についてその生成メカニズムと含有タンパク質のアミノ酸組成について述べる。

真珠層の構造モデルを Fig.1-2 に示す。真珠層は貝殻の内側にみられる真珠光沢を示す層であり、極めて薄い有機質の層と炭酸カルシウムの板状結晶から成る層が交互に積み重なった層状構造となっている。また、炭酸カルシウムの結晶層中でも、個々の結晶を有機成分が覆っているため、隣り合う結晶の間に薄い有機質の層が存在する。結晶層に対して平行に配列するタンパク質はシートと呼ばれ、グリシン、アラニン、セリンの多い繊維質のタンパクと考えられている。個々の炭酸カルシウム結晶を覆っているタンパク質はエンベロープと呼ばれ、酸性アミノ酸の一つであるアスパラギン酸を多く含ん

でいる。このエンベロープは、結晶成長の誘導と促進の働きがあると考えられている。また、タンパク質シート間にはキチン層が存在し、タンパク質と複合化することにより、バインダーの役割を果たしている。

交差板構造は貝殻の内側にみられ、磁器のような白濁した色調を有している。有機成分に覆われた炭酸カルシウムのアラゴナイトの細長い結晶が表面に対して一定の角度で交互に配列している。交差板構造は真珠層と異なり、タンパク質シートが存在せず、有機成分は個々の結晶を覆うエンベロープのみである。よって真珠層のような光沢はみられない。

このように、貝殻中の炭酸カルシウム結晶はタンパク質によって制御されていることが知られているが、そのタンパク質のアミノ酸組成は真珠層と交差板構造では大きく異なっている。真珠層と交差板構造中のタンパク質のアミノ酸組成を Table.1-1 に示す。交差板構造はアスパラギン酸を多く含んでいる。このことは、エンベロープを構成するタンパク質が多いことを示唆する。真珠層はアスパラギン酸のほかに、タンパク質シートを構成する主要なアミノ酸と考えられるグリシンとアラニンが多い⁵⁾。

本研究においても貝殻タンパク質に多く含まれているこれらのアミノ酸を、炭酸カルシウムの合成中に添加物として用いることで、結晶形態の制御をおこなうことが期待できる。

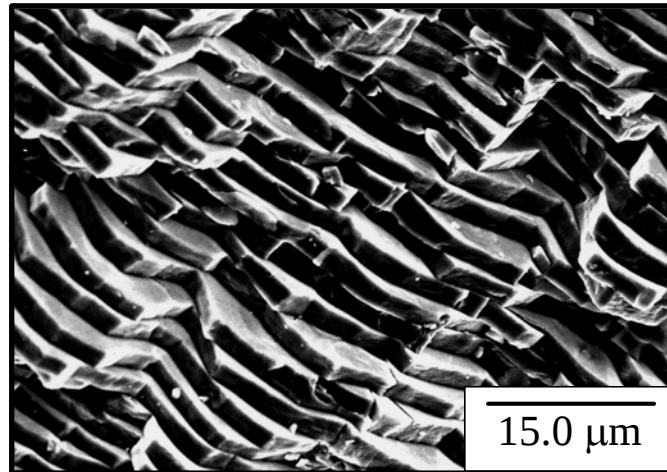


Fig.1-1 ドブガイ表面の SEM 像

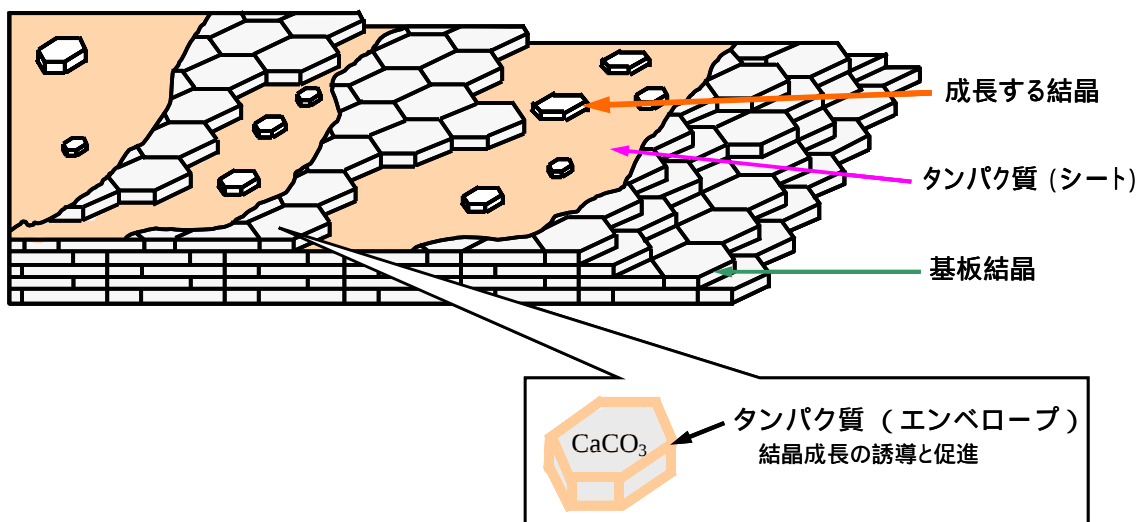


Fig.1-2 真珠層の層状構造モデル

Table.1-1 交差板構造と真珠層のタンパク質のアミノ酸組成⁵⁾

	交差板構造 ピンクガイ		真珠層 アコヤガイ	
	全アミノ酸に対する 千分比	グラム当り モル数	全アミノ酸に対する 千分比	グラム当り モル数
アスパラギン酸	183	1.07	120	18.1
スレオニン	41	0.27	10	1.7
セリン	54	0.40	60	11.5
グルタミン酸	92	0.48	38	5.2
プロリン	59	0.40	16	2.8
グリシン	54	0.56	233	62.1
アラニン	43	0.37	212	47.5
システイン	93	0.30	13	1.1
バリン	8	0.05	22	3.8
メチオニン	16	0.08	17	2.3
イソロイシン	37	0.22	15	2.3
ロイシン	76	0.45	77	11.8
チロシン	52	0.22	32	3.6
フェニルアラニン	43	0.20	30	3.7
アンモニア	4	0.19	9	10.3
リジン	62	0.33	8	1.1
ヒスチジン	6	0.03	18	2.3
アルギニン	76	0.34	65	7.5

1-3 炭酸カルシウム (Calcium Carbonate : CaCO_3)

炭酸カルシウムの結晶多形は、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトの 3 種類が知られている。天然に産出するものとしては、石灰石およびチョークがカルサイト結晶であり、真珠、サンゴおよびある種の貝殻はアラゴナイト結晶である。バテライト結晶は不安定であるため自然界で見えることは大変困難で、化学合成によりその存在が知られている。Table.1-2 に炭酸カルシウムの結晶学的データを示す。アラゴナイトは 500 およびバテライトは 470 でカルサイトに転移する。粒子の形状ではカルサイトの晶癖数が多く、普通よく見られる形状は長柱状、薄卓状、直平行六面体状 (立方体状)、斜方六面体状および偏三角面体状 (紡錘状) などがある。市販の軽質炭酸カルシウム (カルサイト) には立方体状か紡錘状の形状が最もよく見出される。重質炭酸カルシウムは (カルサイト) は、粉碎・分級工程を経て製造されるので、粒径がふぞろいで形状的には不定形を示す。アラゴナイトにはカルサイトほど晶癖数は多くない。化学的に合成された結晶は平行な側面をもち、長さとの幅の比が大きい柱状晶になる特徴をもつ。バテライトは球状晶が知られている。Fig.1-3 に各結晶多形の代表的な粒子形状について SEM 像を示す⁶⁾。

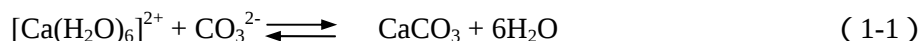
1-3-1 カルサイト (Calcite)

カルサイトは石灰石として天然に存在し、常温・常圧安定型の炭酸カルシウムである。その構造は NaCl の面心立方格子を体対角線方向に押しつぶした菱面体格子で、 Na^+ の代わりに Ca^{2+} が、Cl の代わりに平面三角形の CO_3^{2-} が配列している。また、カルサイトの面指数は六方表示で示されることが多い。この場合、六方晶の底面である (0001) 面は菱面体の (111) 面に相当するが、この (111) 面は六方晶の c 軸に垂直な Ca^{2+} 層と CO_3^{2-} 層とが交互に配列している。

カルサイトの菱面体格子における (111) 面の層状配列を、六方表示で六方柱の側面から見た場合の結晶構造を Fig.1-4 に示す。ここでは (111) 面は六角柱の底面 (0001)

面の層状配列となっている。この面は、平面三角形の CO_3^{2-} イオンが c 軸に対して直角方向に配列し、きわめて安定な面を形成しているが、その負の電荷に水溶液中から Ca^{2+} イオンが吸着するため、表面は常に正電荷をおびている。

また、カルサイト結晶表面上への $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 水和イオンの吸着、および格子中へのとりこみのモデルについても示した。水溶液中の Ca^{2+} イオンは 6 個の水分子との相互作用により $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の水和イオンを形成し、まず (001) 面の CO_3^{2-} 層に吸着する。この吸着した $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中の水分子は脱水して結晶表面上の CO_3^{2-} イオン中の酸素と一部置換する。最終的には 6 個の水分子がすべて置換することによって格子中にとり込まれ、新たに CaCO_3 層を形成する。しかし、この相の上面には Ca^{2+} イオンは露出することなく脱水により OH^- 層が残り、これに水溶液中から CO_3^{2-} イオンが吸着して新たな CO_3^{2-} 層をつくる。このような Ca 層と CO_3 層との新たな積みかさねをくり返すことにより c 軸方向への結晶成長が進む。



一方、c 軸方向に平行な (110) 面では Ca^{2+} 層と CO_3^{2-} 層が側面に露出しているので、(001) 面より表面エネルギーは高い。(001) 面では 1 層の CO_3^{2-} イオンに対して $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ のとり込みが行なわれるのに対して、この (110) 面では 2 層の CO_3^{2-} 層との間で Ca^{2+} イオンのとり込みが行なわれるので、吸着力は強く a 軸方向への結晶成長が進む。したがって、過飽和度が低いときには安定な (001) 面が発達し、高いときには不安定な (110) 面が発達するものと考えられる⁷⁾。

1-3-2 アラゴナイト (Aragonaite)

アラゴナイトはアラレ石、貝殻として天然に存在している。斜方晶に属し、見かけの結晶形態は柱状で、その結晶構造は Fig.1-5 に示す。 Ca^{2+} は六方最密格子が c 軸方向に少し圧縮された形で配列されている。比重はアラゴナイト 2.94、カルサイト 2.71 であり、高圧安定型のアラゴナイトは、加熱により約 450 °C で常圧安定型のカルサイトに転移する。この際、構造中の Ca^{2+} は 9 配位から 6 配位に変化する。 CO_3^{2-} 基を 1 個の原子のように考えれば、カルサイトとアラゴナイトの構造差は、立方最密的か六方最密的かの相違である。

工業的にはカルサイトと同じように、石灰乳に炭酸ガスを吹き込み、最適条件をととのえれば針状または柱状のアラゴナイトが製造できる。すでに大きさ $0.2 \times 2 \mu\text{m}$ 程度の柱状結晶が製紙用フィラーとして市販されている。柱状アラゴナイト結晶の反応条件はいまだ不明であるが、石灰乳の濃度を高くし、温度約 70 °C で炭酸ガスを吹き込み、pH を 8~9 に保つことにより合成できるものと予想されている⁷⁾。

1-3-3 バテライト (Vaterite)

バテライトは自然界ではほぼ天然には見られず、炭酸カルシウムの湿式合成のときにだけ生成する不安定相である。六方晶に属し、その構造は Fig.1-6 に示す。カルサイトの平面三角形 CO_3^{2-} は (0001) 面に平行であるが、バテライトでは (0001) 面に対して垂直に並ぶのが、両者の大きな相違である。天然鉱物としては見出されず、 CaCO_3 系平衡図にもあらわれない不安定な変態であるが、生物界ではある種の巻貝にアラゴナイトとともに産出することがあるという。一般にはカルサイトを合成する際に見出されるが、単一層として合成することはきわめて難しい⁷⁾。

1-3-4 軽質炭酸カルシウムの合成方法

化学的に合成された炭酸カルシウムは軽質炭酸カルシウムと呼ばれ、以下のような合成方法がある。

- (1) 水酸化カルシウム懸濁液（石灰乳）に二酸化炭素を反応させる不均一沈殿法
- (2) カルシウムイオンを含む溶液（ CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2)_2$ などの水溶液）と、炭酸イオンを含む溶液（ Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ などの水溶液）を反応させる不均一沈殿法
- (3) 炭酸水素カルシウム溶液を加熱するなどの均一沈殿法
- (4) 非晶質炭酸カルシウムの結晶化による方法

一般に、炭酸カルシウムの工業的な合成方法として行なわれているのは、(1)の石灰乳炭酸化法である。石灰工業では、石灰石（ CaCO_3 ）を焼成し、多量の生石灰（ CaO ）を生産しているが、この工程で多量の二酸化炭素（ CO_2 ）が副産物として発生する。石灰乳炭酸化法は、この CO_2 と生石灰を水和させた石灰乳（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）を原料として用いる。副産物が生成せず、資源を有効利用している点においても、環境的に優れた合成方法である。また、その際、石灰乳の濃度、温度、pH、二酸化炭素の吹き込み速度および攪拌速度を調整することで、粒子形状の制御が可能である。石灰乳炭酸化法だけでなく、これらのいずれの方法においても炭酸カルシウム粒子形態の析出挙動は複雑であり、操作方法、添加物の有無などで結晶多形、粒子形状、粒子サイズが複雑に変化する^{8,9)}。

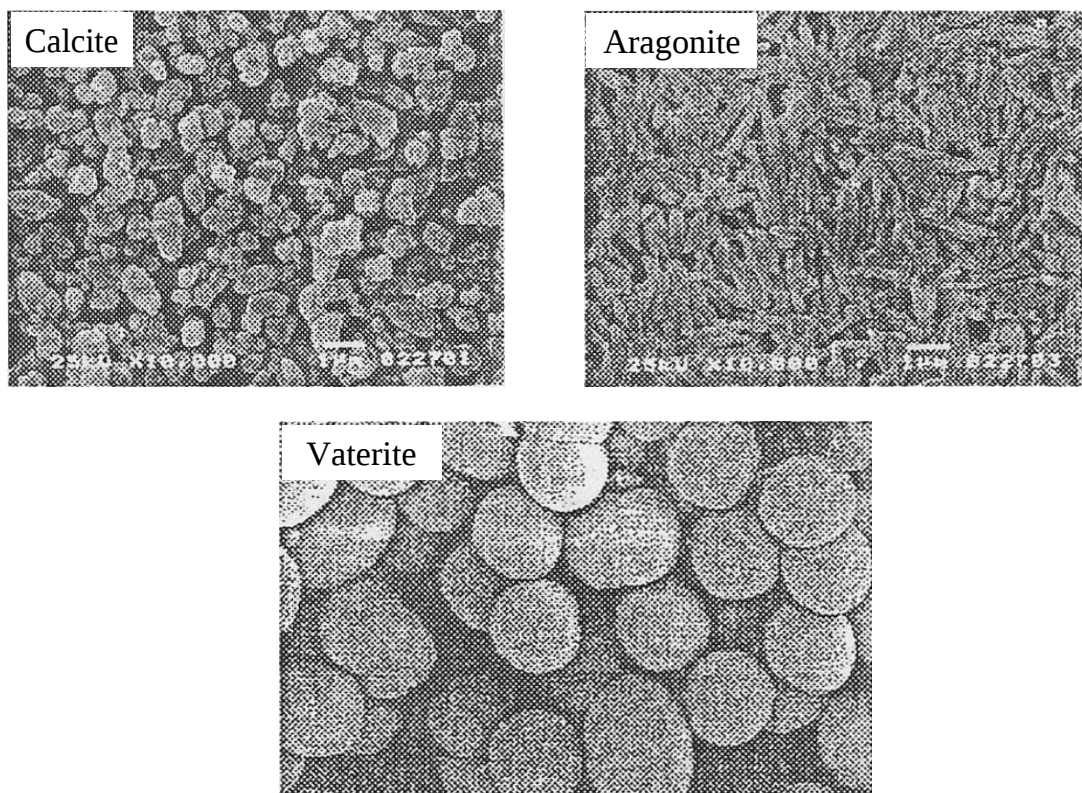


Fig.1-3 各炭酸カルシウム多形の代表的な形状⁶⁾

Table.1-2 炭酸カルシウムの結晶学的データ⁶⁾

	カルサイト	アラゴナイト	バテライト
結晶系	菱面体晶 (六方晶換算)	斜方晶	六方晶
空間群	R3c	Pmcn	P6 ₃ mc
格子定数 ()	a	4.9614 ± 0.003	4.13 ± 0.01
	b	7.9671 ± 0.004	4.13 ± 0.01
	c	5.7404 ± 0.004	8.48 ± 0.02
比重	2.71 ~ 2.72	2.94 ~ 2.95	2.64 ~ 2.66
モース硬度	3	3.5 ~ 4.0	-
溶解度 (mg 100cm ⁻³ 、20)	1.4	1.5	2.4
カルサイトへの転移温度	-	約450	約400

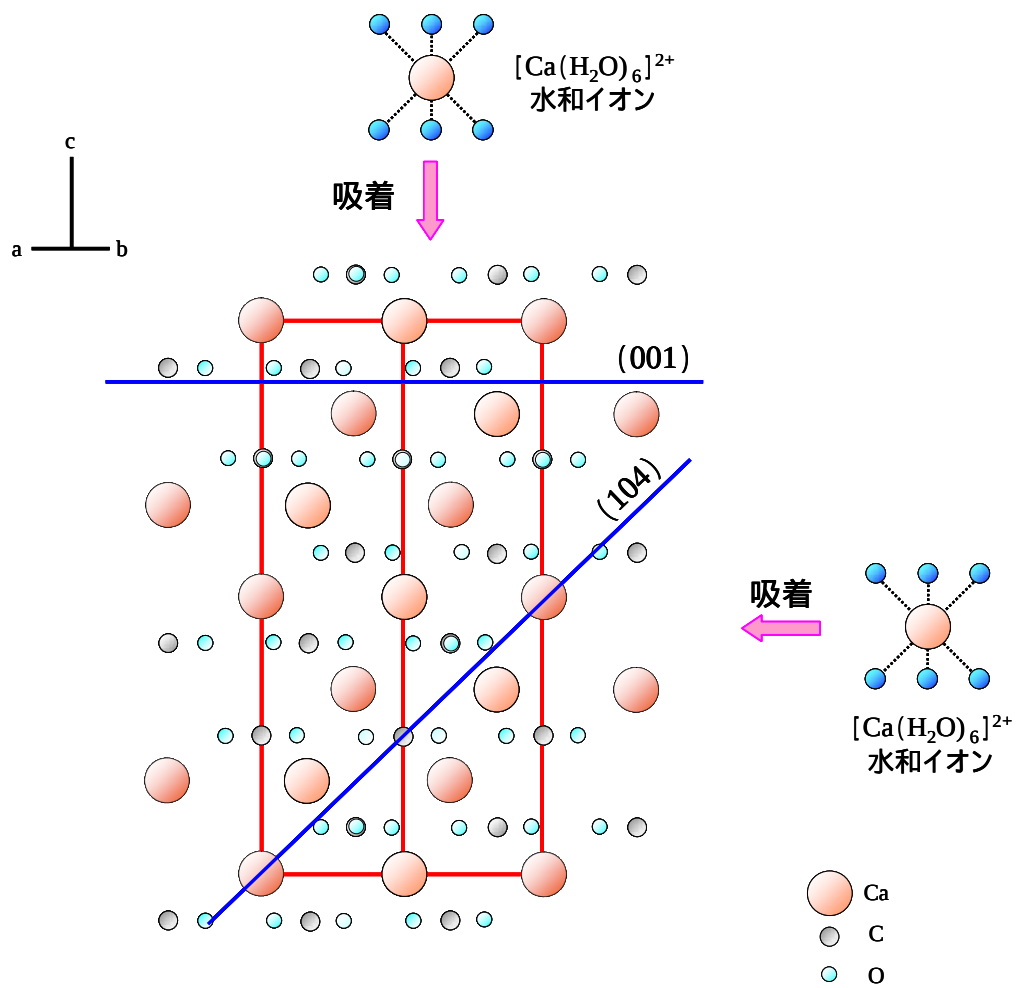


Fig.1-4 カルサイトの結晶構造⁷⁾

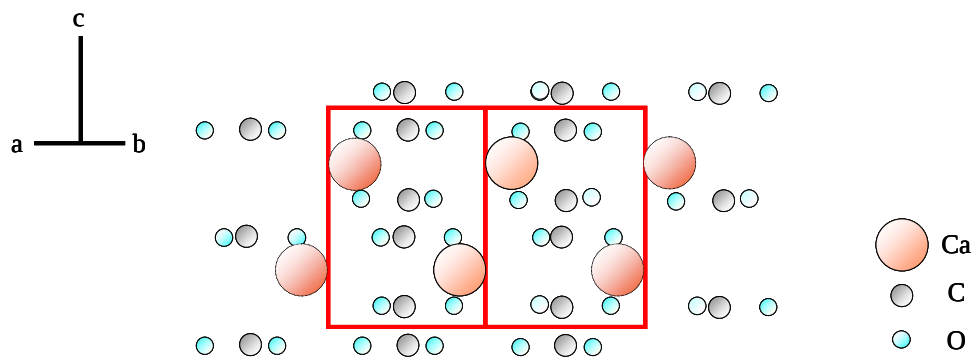


Fig.1-5 アラゴナイトの結晶構造⁷⁾

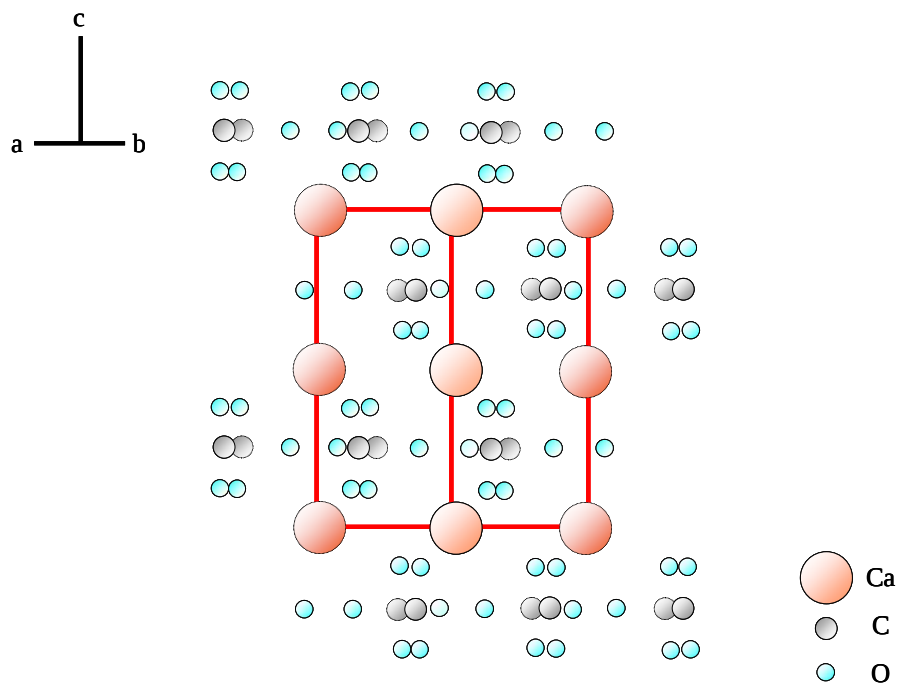


Fig.1-6 バテライトの結晶構造⁷⁾

1-4 アミノ酸

アミノ酸とは、同一分子内にアミノ基 (- NH₂) とカルボキシル基 (- COOH) の両者を持つ有機化合物の総称である。アミノ基とカルボキシル基の結合する炭素の位置によって、 α , β , γ , ϵ など各種のアミノ酸が存在する。カルボキシル基とアミノ基が同じ炭素に結合しているものを α -アミノ酸、一つとなりの炭素同士に結合しているものを β -アミノ酸と称する。アミノ酸はタンパク質の主要構成成分であり、 $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ の一般式で表される。グリシンを除き光学活性を有する L 形、D 形構造が存在し、おのこの L-アミノ酸、D-アミノ酸とよぶ。一般のタンパク質を構成するアミノ酸は 20 種類であり、すべて L- α -アミノ酸である¹⁰⁾。

Table.1-3 に本研究で用いた 3 種のアミノ酸について各構造を示す。

Table.1-3 本実験で用いたアミノ酸の物性データ¹⁰⁾

グリシン (Gly)	分子量 :	75.07
	構造式 :	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
	溶解度 (H ₂ O, g / 100g) :	22.5 (20), 33.2 (40), 45.3 (60)
	等電点 (pKa) :	5.97
L-アルギニン (L-Arg)	分子量 :	174.20
	構造式 :	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \parallel \qquad \qquad \qquad \\ \quad \text{NH} \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$
	溶解度 (H ₂ O, g / 100g) :	14.8 (20), 31.9 (40), 64.0 (60)
	等電点 (pKa) :	11.15
L-アスパラギン酸 (L-Asp)	分子量 :	133.10
	構造式 :	$\begin{array}{c} \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
	溶解度 (H ₂ O, g / 100g) :	0.42 (20), 0.85 (40), 1.70 (60)
	等電点 (pKa) :	2.77

1-5 フィラー

ゴムやプラスチックなどの高分子は、加工性や絶縁性、軽量という優れた特性を持っているため、日常生活をはじめ、工業的な様々な分野において有効活用されている。しかし、高分子材料のみでは耐熱性や強度において問題があり、条件によっては用途が制限されるという欠点があった。近年、この高分子材料に無機材料をフィラーとして複合化させることによって、その欠点を補うと同時に更なる機能を付与した機能性複合材料が数多く開発されている。また、高分子ポリマー材料だけではなく、フィルムや塗料、接着剤、製紙などにも様々なフィラーが用いられ、それらの用途拡大に重要な役割を担っている。

現在、様々なフィラーが開発、利用されているが、同じ無機物質を用いても、その形状や大きさによって複合材料に与える特性や機能は大きく異なってしまう。そのため、容易に形状や大きさが制御できるフィラーの合成方法の確立が工業的に求められている¹¹⁾。

1-5-1 フィラーの形状と機能的特徴

フィラーには特有の形状があり、その形状が複合材料の物性や機能の発現に大きく影響する。ここではフィラーの形状を、無定形粒状・球状、針（ウイスキー）状、板状、の3つに大別し、形状によるフィラーとしての効果を示す。

無定形粒状・球状フィラーの特徴

- () 易加工性：粘度の上昇が少なく流動性がよい。分散性がよい。
- () 物性の等方性：形状異方性がないため物性にも異方性がでない。
- () 靱性への悪影響が少ない：フィラーへの応力集中が偏在しないため耐衝撃性の低下が小さい。
- () 成形後の変形が少ない：等方性のためソリなどの変形が出にくい。

- () 金型や成形機の磨耗が少ない：とがった部分や角張った部分がないため傷をつけにくい。

球状フィラーの最大の特徴は等方性ということである。プラスチックとフィラーでは熱膨張係数が異なるため、特に結晶性高分子では融解状態から凝固するときの収縮率が大きく、界面に大きな残留歪みが生じる。そのためアスペクト比の大きな異形フィラーを用いるとソリや変形の原因となってしまう。その点、球状だと歪みや応力が偏在せず結果として変形が少ない。変形を嫌う精密部品には欠かせないフィラーである。また、加工時の流動性のよいことも複雑な形状の成形に適している。

針状・繊維状フィラーの特徴

- () 力学的・熱的補強効果が高い：ゴム、プラスチック、紙などの補強に優れ、耐熱性が向上する。
- () 導電効率が高い：針状の導電フィラーは導電パスの形成に有利。
- () 制振性がある：高弾性率のウイスキーや繊維は一般に制振効果が高い。

フィラーを使用する場合、加工性や成形安定性と補強性は相反するところがあるため、どちらを優先させるかは用途によって異なるが、特に高い剛性や耐熱性を付与したいときは針状もしくは板状フィラーを採用する。アスペクト比が大きい形状異方性粒子ほど力学的・熱的補強性が高い。

板状フィラーの特徴

- () 剛性付与に優れる；アスペクト比の大きいものほど効果が高い。
- () 導電効率が高い：板状の導電フィラーや導電パスの形成に有利。
- () 制振効果が高い：高アスペクト比のものは高い制振機能を発現する。
- () 遮断効果が高い（光、熱、ガス、水など）。
- () 表面平滑性・光沢性の付与、表面硬さの付与に優れる。

板状フィラーは針状フィラーとかなりの面で共通した特徴あるいは機能を示すが、板状ならではの特徴としては遮断効果が挙げられる¹¹⁾。

1-5-2 フィラーの粒子サイズと機能的特徴

フィラーの粒子サイズはフィラーにとってきわめて重要な要素である。一般的に粉体はある粒度を境にして粉体特性が変化する。それは臨界粒径と呼ばれているが、第1臨界粒径がおおよそ100 μm 、これ以上の粒子では表面が安定し粒子間相互作用はほぼ消失する。第2臨界粒径は1 μm あたりで、第1と第2の間が通常フィラーとして扱いやすい領域で、機械的粉碎や粒度制御も比較的容易である。また、充填加工性や分散性も比較的良好である。第3臨界粒径は100 nm でこれ以下はナノ粒子の領域になる。サブミクロン域に入る第2を境にして比表面積は飛躍的に増大し、フィラーとして表面効果が強く現れるようになり、粒子同士の凝集による分散不良や充填加工性の低下などのマイナス面も強くなる。さらに第3臨界粒径以下の超微粒子になると新たな性質や機能が生まれ、量子効果も現れるようになる。この領域の粒子をフィラーとして使用する場合、一番の課題は分散技術である。これをどうクリアするかでナノフィラーの活用法が決まる。一般的に言って、粒子サイズが小さくなるほど複合界面での相互作用が強くなって補強性などの面でも機能の発現効率が高くなる¹¹⁾。

1-5-3 炭酸カルシウムのフィラーとしての用途

炭酸カルシウムは、国内で石灰石として大量に産出されるため、汎用フィラーとして昔から幅広い分野で用いられている。高品質な石灰石を粉碎した重質炭酸カルシウムは、主にゴムやプラスチックの増容材として用いられるほか、アルカリ性という化学的性質を生かして、製紙を中性化するためのフィラーとしても用いられている。安価で環境に優しく使いやすい素材であるため、サイズや形状の制御技術が確立されれば機能性フィラーとして更なる用途拡大が考えられる。そのため、炭酸カルシウムの形態制御は盛ん

に研究されており、近年様々な分野で炭酸カルシウムの粒子形状やサイズを制御した炭酸カルシウムフィラーが、機能性フィラーとして使われてきている。

粒子サイズが 20 ~ 200 nm の立方体状のカルサイト系コロイド炭酸カルシウムは、比表面積が大きいためゴム、プラスチックの補強効果を高めるために用いられている。ニューライム研究社が生産しているカルサイト系の板状炭酸カルシウムは、製紙の表面コート用やチューインガムの充填剤として実用されている。丸尾カルシウムが製造しているアラゴナイト系針状炭酸カルシウムはプラスチックの補強用として用いられている。バテライト系球状炭酸カルシウムは企業での生産化には至っていないが、中條善樹氏によって合成が報告されている。一方、アラゴナイトの微細針状炭酸カルシウムが凝集して毳藻状になった球状炭酸カルシウムは、白石カルシウム、ニューライム研究社などによって製造されており、ポーラスな構造のため印刷インキの吸収フィラーとしての用途がある¹¹⁾。

1-6 分析法

本研究で用いた分析装置について、以下に示す。

1-6-1 X 線回折法 (XRD : X-ray diffraction)

物質は原子や分子で構成されている。これらの原子や分子は、大きく分けて、物質内で規則的に並んで存在しているものと、不規則に存在しているものがあるが、一般に前者を結晶性物質、後者を非晶質物質と呼ぶ。結晶性物質は、原子分子の規則正しい配列が物質全体に連なっている単結晶と、細かな結晶片がランダムな方向を向いて集まっている多結晶に分けることができるが、いずれにしても、これらの物質の原子や分子は 1 ~ 3 程度の距離をおいて隣り合っている。このような物質に原子間距離と同程度の波長を有する単色 X 線を入射すると、各原子は散乱体となって X 線を散乱する。この各原子の配置と散乱角から生ずる波の行路差によって互いに強めあったり弱めあったりする。各散乱角に対して散乱強度を記録すると、その物質の原子や分子の配列特有の散乱曲線が得られるため、未知の物質の同定が可能である。

1-6-2 走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning electron microscopy)

走査型電子顕微鏡の原理は、 10^{-3} Pa 以上の真空中に置いた試料表面を、1 ~ 100 nm 程度に絞った電子線で X-Y の 2 次元方向に走査を行い、試料表面から発生する 2 次電子、反射電子、透過電子、カソードルミネッセンス (可視光、赤外線) X 線などを検出し、ブラウン管画面上に拡大像表示あるいは記録計に記録することで、試料の形態、微細構造の観察や組成元素の分布、定性、定量の分析を行なう装置である。観察する領域の大きさが ~ μm レベル以下のものに使用する。金属などの導体、酸化物などの半導体、高分子材料やセラミックスなどの絶縁物の固体、粉体、薄膜が試料となる。主に、2 次電子が試料の形態観察、反射電子や X 線が組成分析に使用される。走査型電子顕微鏡は光学顕微鏡に比べて、得られる画像の焦点深度が 2 桁以上深く、かつ 2 桁以上高い分

解能が得られる。主に使用される 2 次電子像は、光学顕微鏡よりも高倍率で、かつ立体感のある像となるため、像の解釈は見たままで判断できる。

1-6-3 透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscopy)

走査型電子顕微鏡よりも解像力が高く、観察する領域の大きさが $\sim \text{nm}$ レベルのものに使用される。 10^{-5} Pa 以上の減圧下に置いた試料薄片を透過した電子の多少から、像を求める。加速電圧が 10^6 V 以上の TEM の解像力は $\sim 0.1 \text{ nm}$ となり、原子の像や分子の像が見られる¹²⁾。

1-7 本研究の目的

炭酸カルシウムをフィラーとして用いる場合、粒径と結晶形状を制御することが大変重要である。本研究では、貝殻中での炭酸カルシウム形態制御に重要な役割を果たしているタンパク質に着目した。その構成成分であるアミノ酸を、炭酸カルシウム合成時に添加することで結晶形態、形状の制御を試みた。

第2章では、現在軽質炭酸カルシウムの工業的合成方法である石灰乳炭酸化法を用いて炭酸カルシウムの合成をおこない、合成温度、アミノ酸の添加が、粒子形態、形状に与える影響について検討した。

第3章では、炭酸水素カルシウム飽和溶液を脱炭酸することで炭酸カルシウムの合成をおこない、脱炭酸の方法、アミノ酸の添加が、粒子形態、形状に与える影響について検討した。また、研究を進めていくにつれて、炭酸カルシウム合成時の溶液 pH が、生成した炭酸カルシウム粒子形態に影響を与えていることが示唆されたので、酸性添加物を用いて合成時の pH を変化させ、その粒子形態への影響も検討した。

第4章で総括を述べる。

第 2 章

添加物を用いた石灰乳炭酸化法による 炭酸カルシウムの形態制御

2-1 はじめに

本章では、添加物を用いた石灰乳炭酸化法による炭酸カルシウム粒子形態の制御を試みた。

石灰乳炭酸化法は現在、工業的に主流となっている軽質炭酸カルシウム合成法である。よって、この方法を用いて炭酸カルシウムの形態制御が可能になれば、工業的に大変有用である。石灰乳に二酸化炭素を吹き込み、炭酸カルシウムを合成する際に、貝殻中のタンパク質の主成分である L-アスパラギン酸を添加し、炭酸カルシウムの結晶形態、形状に及ぼす影響について検討した。

まず、2-4 で石灰乳炭酸化法を用いた炭酸カルシウム合成において、合成温度と L-アスパラギン酸添加による結晶形態、形状への影響を検討した。2-5 で、L-アスパラギン酸の添加量、合成時間を変化させ、結晶形態、形状への影響を検討し、合成された炭酸カルシウムの生成メカニズムについて考察した。

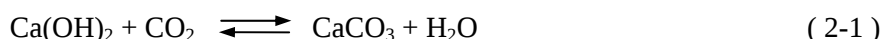
2-2 水酸化カルシウム (Ca(OH)_2 : Calcium hydroxide)

水酸化カルシウムは、六方晶系の結晶系を有し、消石灰とも呼ばれる白色の固体である。天然に産出される石灰石を焼成した酸化カルシウムを水と反応させることによって得られる。または、カルシウム塩水溶液に水酸化アルカリを加えると沈殿する。580で水1分子を失い、酸化カルシウムとなる。また、二酸化炭素を吸収すると炭酸カルシウムになる。水酸化カルシウムの溶解度は温度が上昇するとともに低下する。水溶液は石灰水とよばれ、強塩基性である。

用途としては、二酸化炭素の吸収剤、モルタルやセメントなどの建築材料・舗装材料に用いられるほか、強塩基性の性質を生かして酸性土壌の中和剤など様々な分野で用いられている¹³⁾。

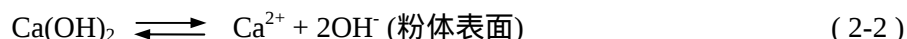
2-3 石灰乳炭酸化法による炭酸カルシウムの合成

石灰乳炭酸化法による炭酸カルシウムの合成は、水酸化カルシウム（ Ca(OH)_2 ）懸濁液に二酸化炭素（ CO_2 ）を吹き込むことによっておこなわれ、以下の（2-1）式で表すことができるが、気体の CO_2 が直接、固体の Ca(OH)_2 粒子と反応するわけではなく、反応するためには固体と気体の間に水分子の存在が必要である。



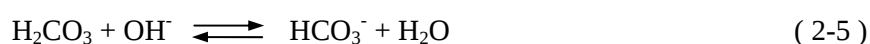
このため、（2-1）式に示される Ca(OH)_2 の炭酸化反応は、（a）： Ca(OH)_2 粒子の溶解、（b）： CO_2 の水相への溶解と CO_3^{2-} イオンの生成、（c）：化学反応、（d）：結晶成長の4つの段階に分類することができる。以下、標準的な Ca(OH)_2 の炭酸化反応について説明する。

炭酸化反応の初期段階は、 Ca(OH)_2 粒子の溶解から始まるが、この溶解は詳しく見ると（2-2）、（2-3）式のように2段階で起こる。



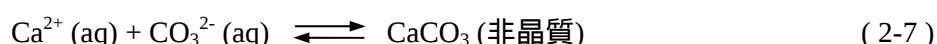
なお、（2-2）式の反応は Ca(OH)_2 粉末表面の溶解であり、（2-3）式は粉末表面から溶液への Ca^{2+} イオンの拡散である。

第2段階は（2-4）～（2-6）式に示すとおり、 CO_2 から CO_3^{2-} イオンの形成である。 CO_2 の水への吸収速度は遅く、さらに実際にイオン化するのは水に溶け込んだ CO_2 の約1%と少ない。これが、 Ca(OH)_2 の炭酸化反応の律速の一つとなっている。

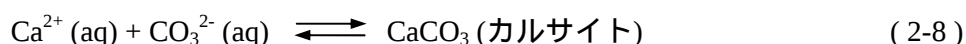




第3段階の CaCO_3 の生成は、第2段階までに溶液中に Ca^{2+} イオンおよび CO_3^{2-} イオンが供給されると、(2-7) 式の通り CaCO_3 が析出する。しかし、このとき生成する CaCO_3 は結晶質の CaCO_3 ではなく、 $1\mu\text{m}$ 以下のきわめて微細な球状の非晶質の CaCO_3 である。



この非晶質 CaCO_3 はカルサイトとは相違し、高溶解性であるため再溶解し、溶解-析出反応によりカルサイトへと結晶化する。(式(2-8))



この(2-7) および(2-8) 式の反応は温度の上昇により促進されるため、低温度であるほど反応が促進される第1および第2段階の反応とまったく逆の挙動を示す。

つぎに、最終段階として結晶成長がある。生成物の粒径は過飽和度に影響されるが、結晶の形状は添加剤などにより結晶面が抑制されることで大きく変化する。すなわち、もっとも結晶成長速度の遅い面が結晶面としてあらわれるため、結晶面の成長速度を制御することで、粒子形状制御が可能である。一方、 CaCO_3 結晶表面への Ca^{2+} イオンと CO_3^{2-} イオンの吸着速度は相違し、その速度は CO_3^{2-} イオンの方が Ca^{2+} イオンよりも早い。また、 Ca^{2+} イオン過剰の溶液中では Ca^{2+} イオン過剰であるにもかかわらず、 CO_3^{2-} イオンの吸着速度が大きいため、結晶表面の見かけ上の Ca / CO_3 モル比はほぼ1となり、 Ca^{2+} イオンと CO_3^{2-} イオンが均等に表面にあらわれている等価な(104)面の結晶成長速度が高くなる。すなわち、結晶成長により(104)面は小さくなり、結果として紡錘状の CaCO_3 となる。しかしながら、 CO_3^{2-} イオンを十分に補給することにより、結晶表面への見か

け上の Ca / CO_3 モル比は小さくなるため、(104)面の結晶成長速度が小さくなり、この面があらわれた菱面体状 CaCO_3 が生成する。すなわち、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化反応の第2段階 (CO_3^{2-} イオンの生成) の反応速度を制御することで、 CaCO_3 の形態制御が可能である¹⁴⁾。

2-4 石灰乳炭酸化法を用いた炭酸カルシウム合成に関する合成温度と添加物の影響

軽質炭酸カルシウムを合成する際の温度設定は、その結晶形態を制御する上で重要な要素である。本節では、石灰乳炭酸化法を用いて炭酸カルシウムを合成する際、合成時の温度を変化させ、炭酸カルシウム結晶形態への影響を検討した。また、添加物として貝殻タンパク質の主成分である L-アスパラギン酸を用いた試料についても同様に合成時の温度を変化させ、生成した炭酸カルシウム結晶形態への影響を検討した。

2-4-1 実験方法

原料として、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ：和光純薬工業製特級試薬) と二酸化炭素 (CO_2 ：岩谷産業製) を用い、炭酸カルシウムを合成した。原料の水酸化カルシウム粒子の SEM 像を Fig.2-1 に示す。自形のない微粒子の凝集体であった。添加物として用いた、L-アスパラギン酸は、和光純薬工業製の特級試薬を使用した。また、生成物を濾過後、洗浄にはエタノール (CH_3COOH ：和光純薬工業製) を用いた。

L-アスパラギン酸を溶解した水溶液 45 mL に、水酸化カルシウム 5 g を加え、L-アスパラギン酸含有水酸化カルシウム 10 mass% 懸濁溶液を調整した。L-アスパラギン酸の添加量は、水酸化カルシウムに対して 0, 1.0 mass% とした。これらの溶液を密閉し、マグネチックスターラー (IKA[®] 製、RH digital KT/C (温度調節機能付)) を用いて水槽内で攪拌しながら 5, 25, 50 の恒温にした。その後、二酸化炭素を流量 60 mL min^{-1} で吹き込み、回転速度 200 rpm で攪拌しながら、50 分間炭酸化を行なった。

得られた試料は濾過し、常温で乾燥させた後、X 線回折 (XRD) 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価した。

2-4-2 結果と考察

Fig.2-2 に、無添加試料における合成温度別の X 線回折測定の結果を示す。すべての試料において、炭酸カルシウムのカルサイトのピークが特徴的だった。しかし、原料の

水酸化カルシウムのピークも若干みられるため、すべての合成温度において炭酸化反応が終了していないことがわかった。

Fig.2-3 に、L-アスパラギン酸 1.0 mass%添加試料における合成温度別の X 線回折測定の結果を示す。無添加試料と同様に、すべての試料において炭酸カルシウムのカルサイトのピークが特徴的だった。L-アスパラギン酸添加試料においても若干水酸化カルシウムのピークがみられるため、その残存が考えられる。よって、すべての合成温度において無添加、L-アスパラギン酸添加試料ともに、炭酸化反応を完全に終了させるには 50 分以上の合成時間が必要であることがわかった。

次に、各合成温度における無添加、L-アスパラギン酸添加試料の SEM 像を Fig.2-4 に示す。生成物はすべて凝集体であった。(b)，(b') は合成温度 5 で合成した試料であり、紡錘状粒子と菱面体状粒子が混在していた。(c)，(c') は合成温度 25 で合成した試料であり、無添加試料は紡錘状粒子の凝集体、L-アスパラギン酸添加試料は針状粒子の凝集体であった。(d)，(d') は合成温度 50 で合成した試料であり、合成温度 5 の場合と同様に、紡錘状粒子と菱面体状粒子が混在していた。

これらの結果より、合成温度 25 の条件下でのみ L-アスパラギン酸を添加すると、炭酸カルシウムの粒子形状に影響を与えることがわかった。L-アスパラギン酸は常温付近での合成では炭酸カルシウム表面などに吸着し、その結晶成長を制御するが、低温、高温での合成ではその機能が発現しにくくなると考えられる。また、合成温度 5，50 において、生成物は単一の粒子形状ではなく、菱面体状粒子を含んだ複数の形状がみられた。この要因として、温度による Ca^{2+} イオン、 CO_3^{2-} イオンの溶解度差や結晶生成速度の差が生じたことが考えられる。

石灰乳炭酸化法を用いた今回の実験条件では、単一な粒子形状の凝集体が得られ、添加物の影響も効果的に発現する合成温度 25 が最適な温度条件であると考えられる。

2-4-3 まとめ

石灰乳炭酸化法で炭酸カルシウムを合成する際、その合成温度が生成する炭酸カルシウムの粒子形状に大きく影響する。今回の実験方法では、合成温度 25 の条件下において単一の粒子形状の凝集体が得られ、L-アスパラギン酸添加による炭酸カルシウム粒子形状への変化もみられた。石灰乳炭酸化法の際に原料の水酸化カルシウム懸濁液に L-アスパラギン酸を添加し、25 の恒温水槽で合成をおこなうと、生成する炭酸カルシウムは紡錘状粒子から針状粒子へ変化することがわかった。

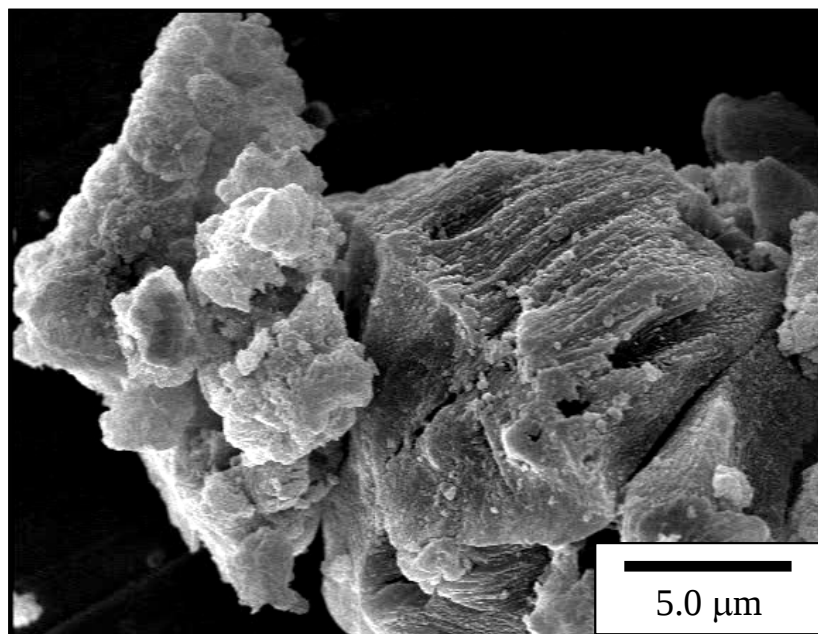


Fig.2-1 原料の水酸化カルシウムの SEM 像

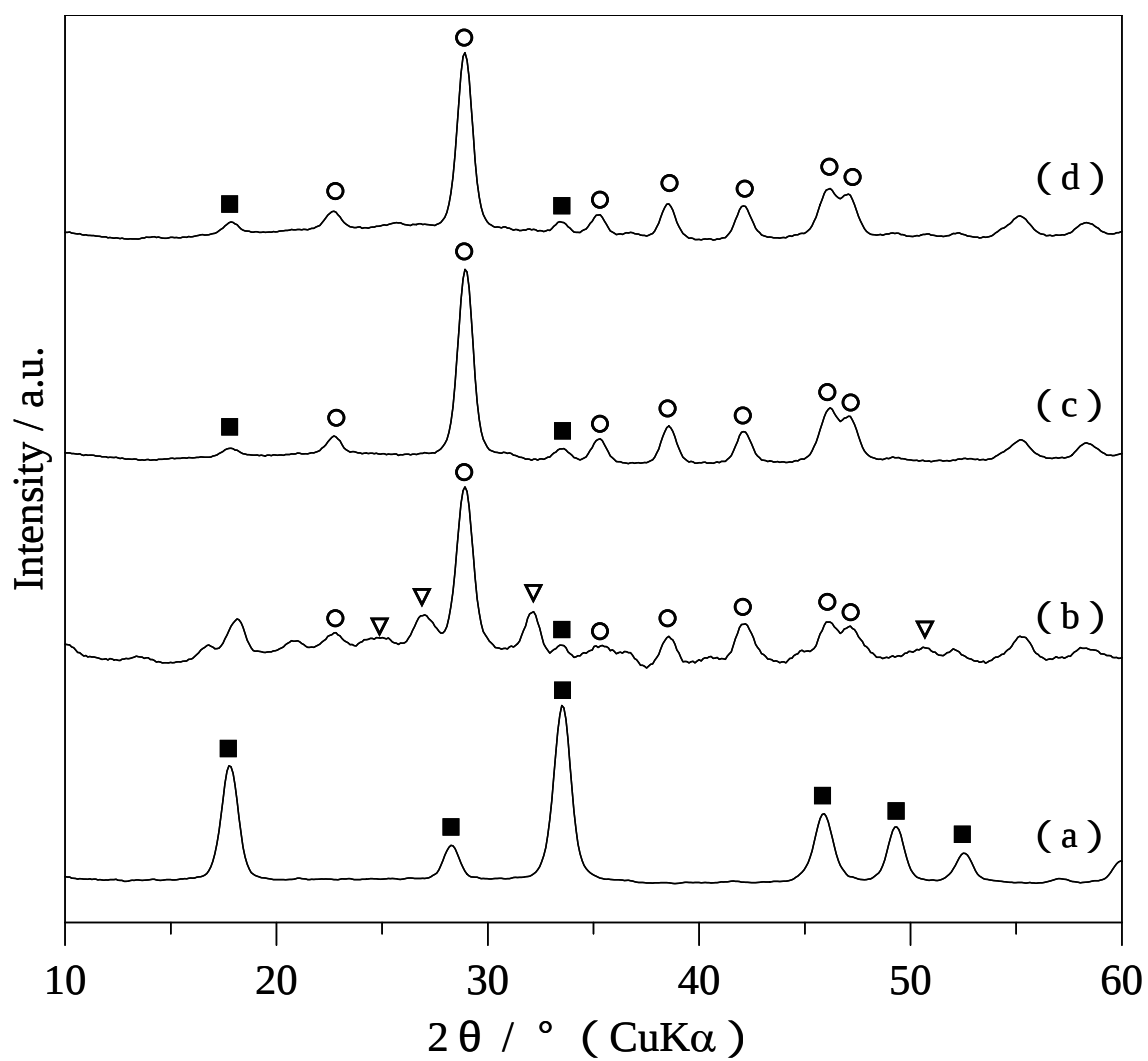


Fig.2-2 無添加試料における合成温度別 X 線回折

(a)原料水酸化カルシウム，(b)合成温度 5℃，(c)合成温度 25℃，(d)合成温度 50℃

■：水酸化カルシウム，○：カルサイト，▽：バテライト

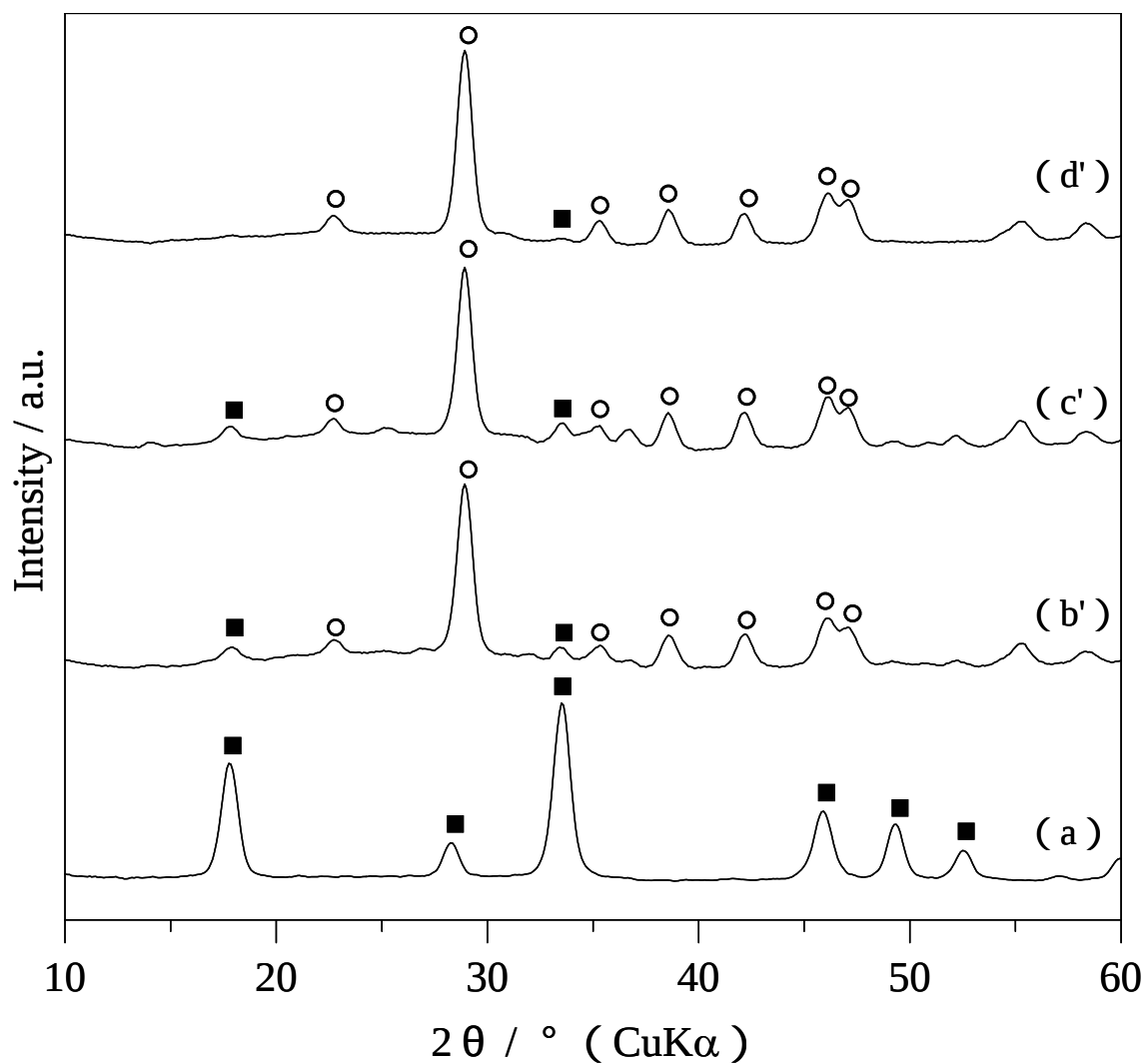


Fig.2-3 L-アスパラギン酸添加試料における合成温度別 X 線回折

(a)原料水酸化カルシウム，(b')合成温度 5℃，(c')合成温度 25℃，(d')合成温度 50℃

■：水酸化カルシウム，○：カルサイト

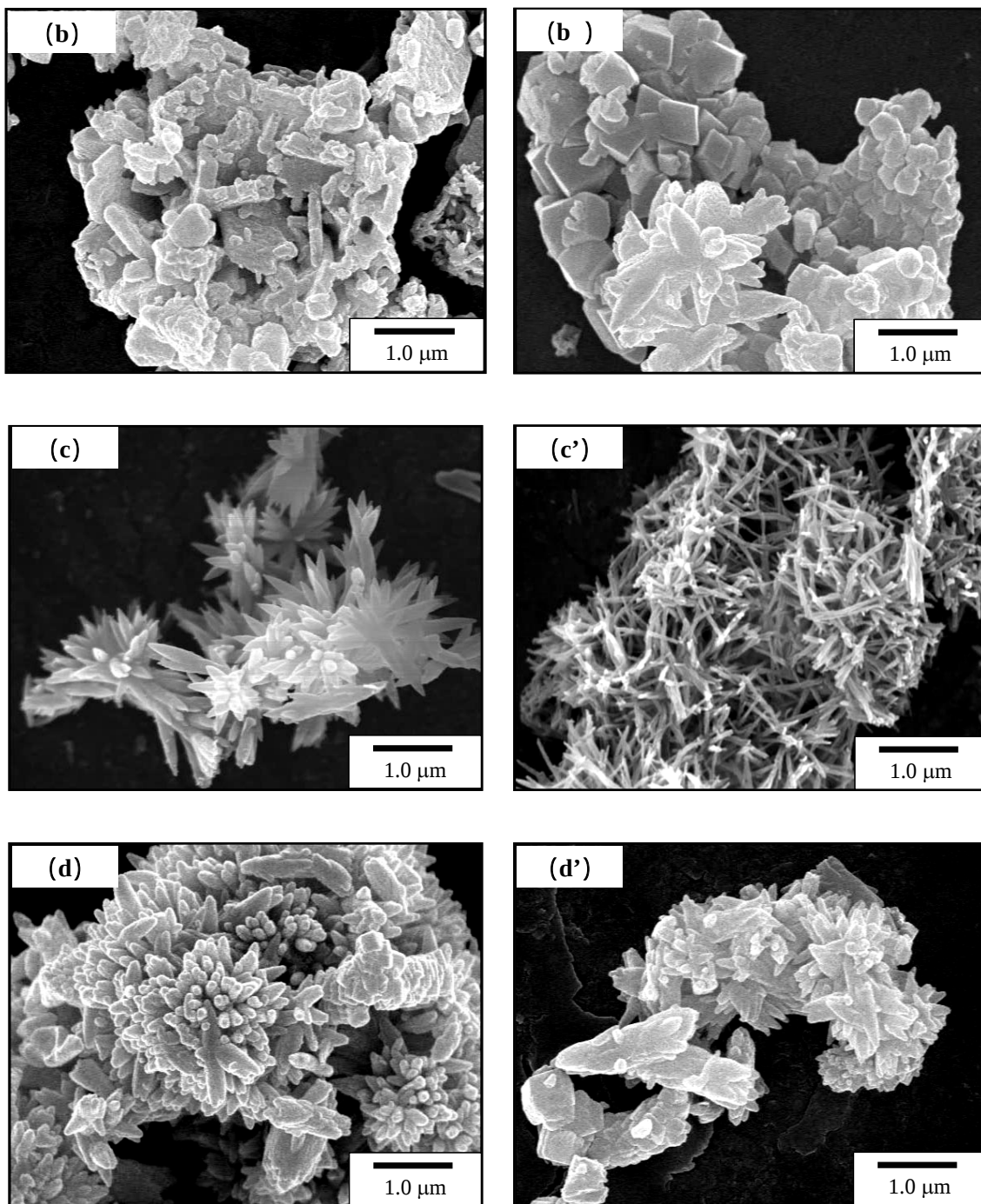


Fig.2-3 無添加、L-アスパラギン酸添加試料における合成温度別 SEM 像

(b) 合成温度 5 無添加試料, (c) 合成温度 25 無添加試料, (d) 合成温度 50 無添加試料,
 (b') 合成温度 5 L-アスパラギン酸添加試料, (c') 合成温度 25 L-アスパラギン酸添加試料,
 (d') 合成温度 50 L-アスパラギン酸添加試料

2-5 L-アスパラギン酸添加溶液を用いた石灰乳炭酸化法による炭酸カルシウムの形態制御

2-4 において、25 ℃ 高温水槽内で炭酸化反応をおこなうと、均一な結晶形態の凝集体が得られた。また、L-アスパラギン酸を添加することで生成する炭酸カルシウムの粒子形状は変化した。よって本節では、石灰乳炭酸化法により炭酸カルシウムを合成する際に、25 ℃ の恒温水槽内で合成をおこない、L-アスパラギン酸の添加量を変化させ、合成した炭酸カルシウム結晶形態、形状への影響を検討した。

2-5-1 実験方法

L-アスパラギン酸を溶解した水溶液 45 mL に、水酸化カルシウム 5 g を加え、L-アスパラギン酸含有水酸化カルシウム 10 mass%懸濁溶液を調整した。L-アスパラギン酸の添加量は水酸化カルシウムに対して 0, 0.5, 1.0, 2.0 mass%とした。これらの溶液を密閉し、マグネチックスターラー (IKA[®] 製、RH digital KT/C (温度調節機能付)) を用いて水槽内で攪拌しながら 25 ℃ の恒温にした。その後、二酸化炭素を流量 60mL min⁻¹ で吹き込み、回転速度 200 rpm で攪拌しながら、炭酸化を行なった。炭酸化の時間は、40, 50, 60 分とした。炭酸化反応中の懸濁液温度と pH を測定した。

得られた試料はろ過し、常温で乾燥させた後、X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価した。

なお、実験に用いた試料は 2-4-1 と同様のものを使用した。

2-5-2 結果と考察

Figs.2-4, 2-5, 2-6 に、合成時間 40, 50, 60 分間での生成物の X 線回折測定の結果を示す。すべての試料において、原料の水酸化カルシウムがほぼ炭酸カルシウムのカルサイトに変化している。しかしながら、L-アスパラギン酸を 2.0 mass%添加した試料では、他の試料に比べて原料の水酸化カルシウムのピークがみられ、その残存が考えられる。

L-アスパラギン酸を添加することにより、水酸化カルシウムの炭酸化反応が抑制されることが示唆される。

Fig.2-7 に炭酸化反応時の反応懸濁液の pH 経時変化を示す。出発原料の水酸化カルシウムは強塩基性であるため、反応開始時の懸濁液は全ての試料において pH 12.3 前後である。炭酸化反応を開始して 50 分程度で無添加の試料のみ、pH の効果がみられた。原料の水酸化カルシウムが完全に炭酸カルシウムに変化したと考えられる。Figs.2-4 2-5 , 2-6 では、アスパラギン酸 2 mass% 添加の試料のみ水酸化カルシウムのピークがみられた。しかし、この懸濁液 pH 変化より、無添加試料以外は合成終了時においても懸濁液の pH が合成開始時と同程度であるため、L-アスパラギン酸を添加した全ての試料において、原料の水酸化カルシウムが残存していたと考えられる。また、Fig.2-8 に炭酸化反応時の反応懸濁液の温度変化について示す。炭酸化反応は発熱反応のため、水酸化カルシウム懸濁液に二酸化炭素を吹き込むと、懸濁液温度は上昇した。無添加の反応懸濁液は、合成中の最高温度が 30℃ 以上に達するのに対し、アスパラギン酸の添加量が増えるにつれて懸濁液の最高温度は低くなる傾向があることがわかった。また、アスパラギン酸添加量が 0.5 mass% 以上になると、反応の途中で懸濁液温度に一時降下がみられた。25℃ の恒温水槽内で反応を行っているため、この温度降下は、発熱反応の停滞により起こったものと考えられる。つまりアスパラギン酸 0.5 mass% 以上添加した試料においては炭酸化反応が停滞したことが考えられる。そして、その温度降下は添加量が増えるにつれ長時間側にシフトすることがわかった。これらのことよりアスパラギン酸を添加することで、炭酸化反応を一時的に抑制する効果があることが示唆される。

Fig.2-9 に原料の水酸化カルシウム、および合成時間 40 分の L-アスパラギン酸の各添加量における生成物の SEM 像を示す。合成時間 50 , 60 分の試料においても同様の粒子形状がみられた。(a) に示した原料の水酸化カルシウムは、自形のない微粒子の凝集体である。(b) , (c) は紡錘状粒子の凝集体である。(d) , (e) , (f) は針状粒子の凝集体である。この針状粒子について、高倍率で観察した SEM 像を Fig.2-10 に示す。針状粒

子は微細な立方状の粒子が一方向に凝集しているものであることがわかった。よって、L-アスパラギン酸を 0.5 mass%以上添加することにより、生成する粒子形態は紡錘状から針状へと変化する。これらの結果は、L-アスパラギン酸が水酸化カルシウムの炭酸化反応を抑制しつつ、生成した炭酸カルシウム微粒子を一方向に優先的に凝集させる効果を有することを示唆している。

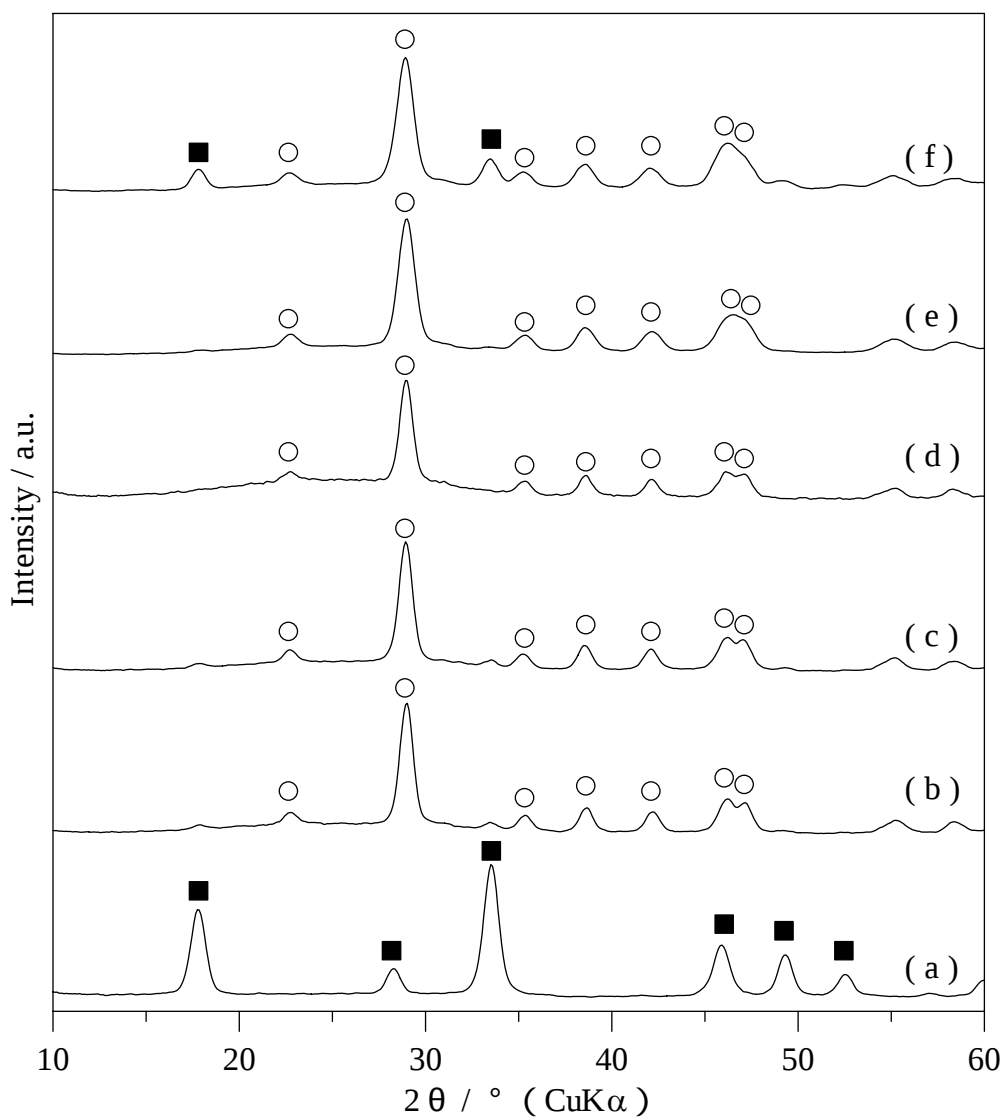


Fig.2-4 合成時間 40 分における L-アスパラギン酸添加量別 X 線回折

(a) 原料水酸化カルシウム, (b) 無添加, (c) L-アスパラギン酸 0.1 mass% 添加, (d) L-アスパラギン酸 0.5 mass% 添加, (e) L-アスパラギン酸 1.0 mass% 添加, (f) L-アスパラギン酸 2.0 mass% 添加

■ : 水酸化カルシウム, ○ : カルサイト

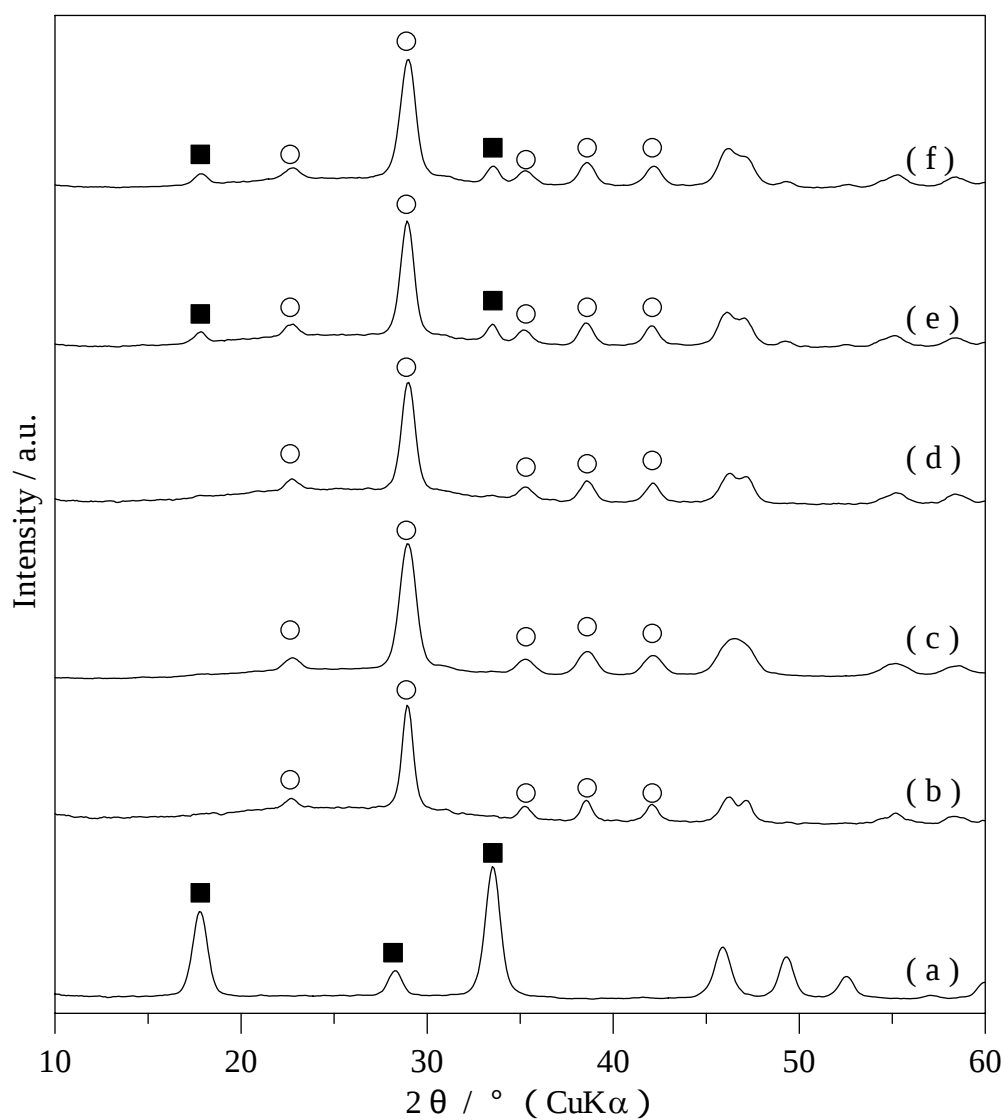


Fig.2-5 合成時間 50 分における L-アスパラギン酸添加量別 X 線回折

(a) 原料水酸化カルシウム, (b) 無添加, (c) L-アスパラギン酸 0.1 mass% 添加, (d) L-アスパラギン酸 0.5 mass% 添加, (e) L-アスパラギン酸 1.0 mass% 添加, (f) L-アスパラギン酸 2.0 mass% 添加

■ : 水酸化カルシウム, ○ : カルサイト

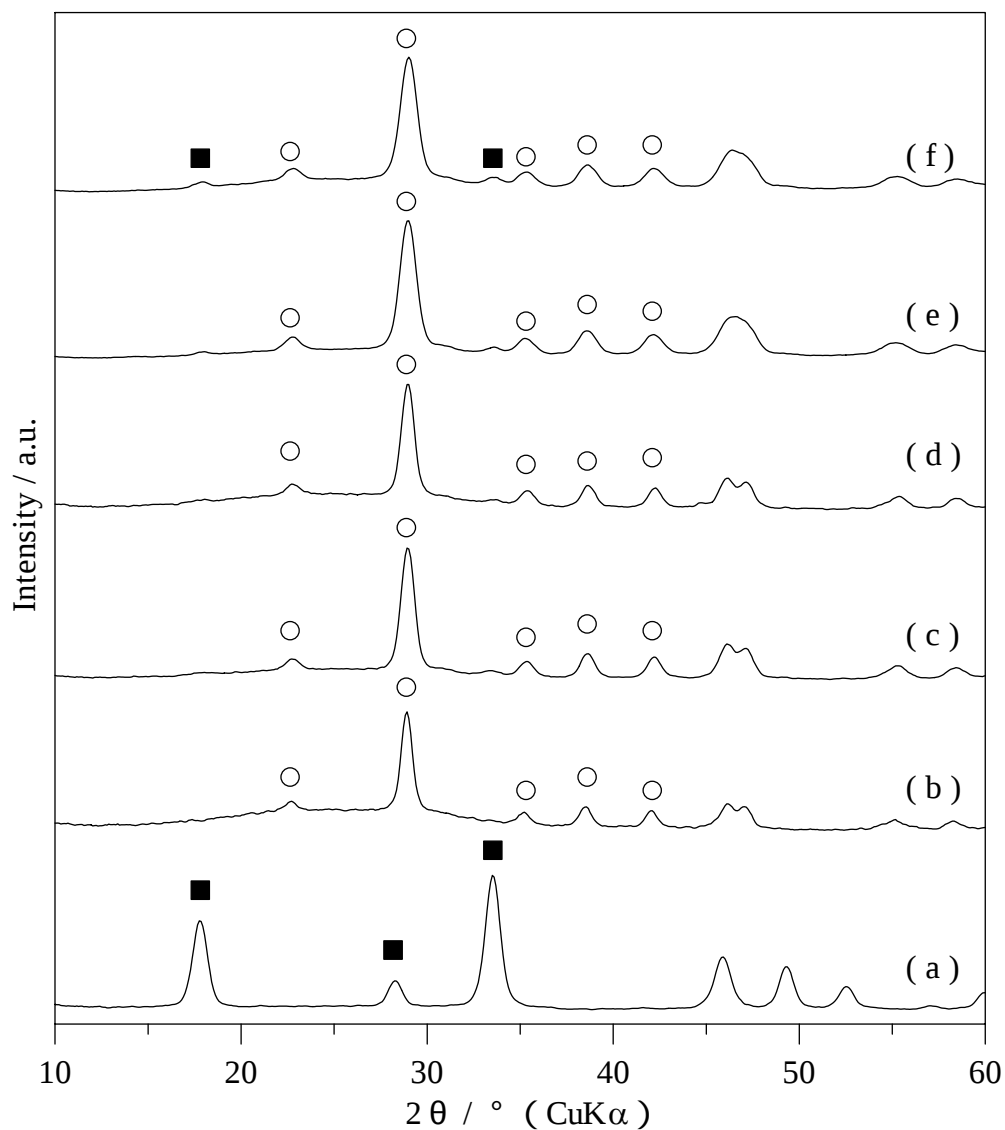


Fig.2-6 合成時間 60 分における L-アスパラギン酸添加量別 X 線回折

(a) 原料水酸化カルシウム, (b) 無添加, (c) L-アスパラギン酸 0.1 mass% 添加, (d) L-アスパラギン酸 0.5 mass% 添加, (e) L-アスパラギン酸 1.0 mass% 添加, (f) L-アスパラギン酸 2.0 mass% 添加

■ : 水酸化カルシウム, ○ : カルサイト

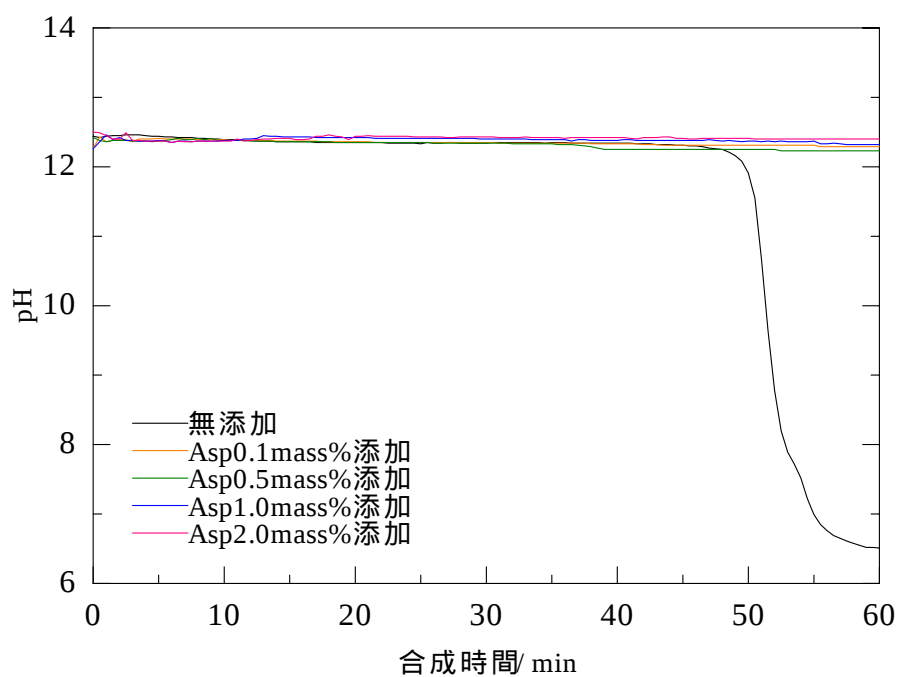


Fig.2-7 L-アスパラギン酸添加量別の合成時間における反応懸濁液の pH 変化

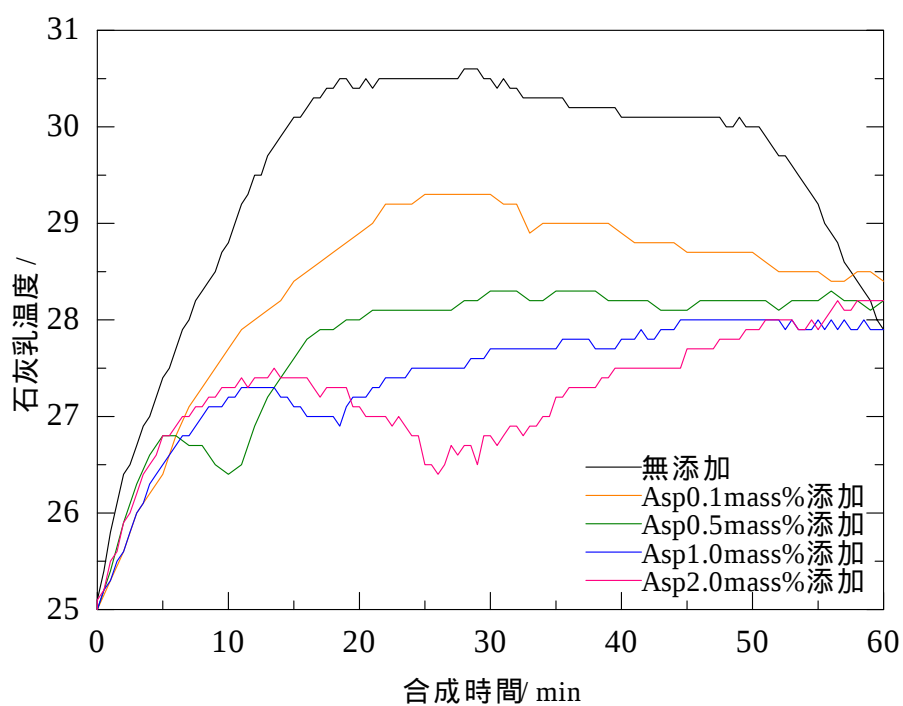


Fig.2-8 L-アスパラギン酸添加量別の合成時間における反応懸濁液の温度変化

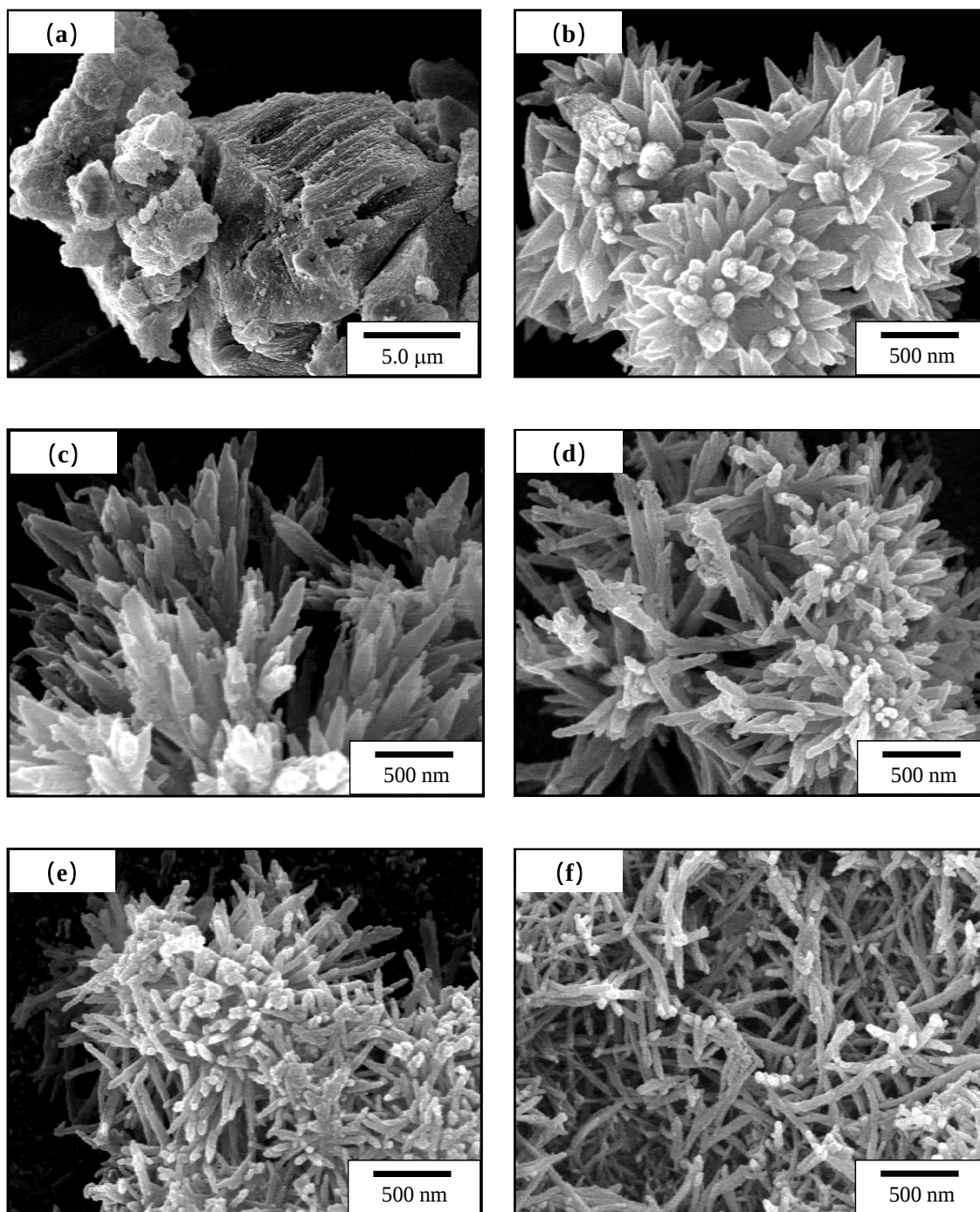


Fig.2-9 L-アスパラギン酸添加量別における生成物の粒子形状 (合成時間 40 分)

(a) 原料水酸化カルシウム, (b) 無添加, (c) L-アスパラギン酸 0.1 mass%添加, (d) L-アスパラギン酸 0.5 mass%添加, (e) L-アスパラギン酸 1.0 mass%添加, (f) L-アスパラギン酸 2.0 mass%添加

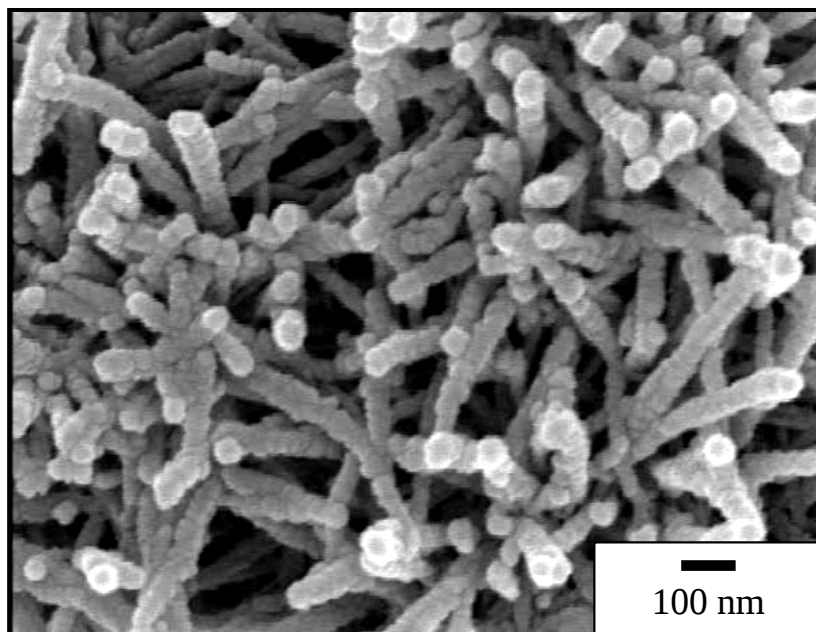


Fig.2-10 L-アスパラギン酸 2.0 mass%添加により生成した針状粒子の SEM 像

L-アスパラギン酸 0.5 mass%以上添加した場合に生成する針状粒子の生成メカニズムを考察するため、無添加と L-アスパラギン酸 2.0 mass%添加試料において合成中の粒子形態について経時変化を観察した。炭酸化反応開始から、10、14、15、20、25、30、40、50、60 分経過した時点でそれぞれ試料を取り出し、SEM による粒子形状の観察をおこなった。

Fig.2-11 に、無添加とアスパラギン酸 2.0 mass%添加試料の懸濁液温度の経時変化と試料を取り出した時間を示す。これら各点において試料を取り出し、SEM による観察を行った。Fig.2-12 に無添加の試料における各時間での粒子形状を示す。合成を開始して 10 分から、終了した 60 分まで、一貫して紡錘状粒子の凝集体が観察された。Fig.2-13 に L-アスパラギン酸 2.0 mass%添加の試料における各時間での粒子形状を示す。無添加試料と異なり、合成過程において粒子形状の変化がみられた。(a'),(b'),(c')の反応開始 10、14、20 分の試料では、水酸化カルシウム粒子の表面に付着、または懸濁液中に分散した球状粒子の凝集体が見られた。発熱反応が一時停滞し、再開する直前である(d')の反応開始 25 分の試料では、この球状粒子凝集体の中に、若干針状粒子がみられた。発熱反応が再開した、(e')の反応開始 30 分の試料では、球状粒子はほぼ確認できず、針状粒子の凝集体が多くみられた。

この結果から、L-アスパラギン酸添加による針状粒子の生成メカニズムについて考察をおこなった。炭酸カルシウムの合成において、合成中の Ca^{2+} イオン、 CO_3^{2-} イオンの濃度は生成する炭酸カルシウムの結晶形態に大きな影響を与えることが知られている。1-3-1 で述べたように、 CO_3^{2-} イオンよりも Ca^{2+} イオンが過剰にある場合、紡錘状カルサイト粒子が生成することが知られている。今回の合成は、水酸化カルシウム 10 mass% という Ca^{2+} イオンの濃度が非常に高い懸濁液でおこなったため、無添加の試料では、この結晶形態がみられたと考えられる。また、 Ca^{2+} イオンと CO_3^{2-} イオンの濃度が等しい場合、立方体カルサイト粒子が生成することが知られている。今回、L-アスパラギン酸 0.5 mass%以上添加したものでは、微細な立方体粒子が連なった形状がみられたことが

ら、無添加試料と異なり、合成中の両イオンのバランスが等しくなっていたことが考えられる。よって L-アスパラギン酸が、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ からの Ca^{2+} イオンの溶解を抑制する働きがあるのではないかと考えている。

L-アスパラギン酸添加による連鎖状炭酸カルシウムの生成メカニズムについて、考察した。L-アスパラギン酸のカルボキシル基 (- COOH) は Ca^{2+} イオンと化学吸着することが様々な論文で報告されている^{16,17,18)}。今回、アスパラギン酸を添加した水酸化カルシウム懸濁液中でも、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面の Ca^{2+} イオン、また溶解している Ca^{2+} イオンに L-アスパラギン酸が吸着しているものと考えられる。ここに、炭酸化反応をおこなうため、二酸化炭素を吹き込むと、溶解した CO_3^{2-} イオンが Ca^{2+} イオンと反応し、球状炭酸カルシウムが合成される。しかし、 Ca^{2+} イオン源である水酸化カルシウムの表面を球状粒子が被覆しているため、その溶解・拡散が抑えられてしまい炭酸化反応の抑制が起こったと考えられる。よって、L-アスパラギン酸の添加量が多いほど、炭酸化反応の抑制効果も高く、温度低下の時間が長時間にわたったのではないかと考えられる。ある程度球状の炭酸カルシウム粒子が生成された後、L-アスパラギン酸が吸着している炭酸カルシウム粒子表面が再溶解することにより炭酸化反応が再開、懸濁液の温度上昇につながったものと考えられる。また、L-アスパラギン酸と Ca^{2+} イオンの化学吸着により、結晶成長面を制御、また Ca^{2+} イオンと CO_3^{2-} イオンのバランスが無添加のものと比べて異なるため、立方体の一次粒子が凝集した針状粒子が生成したものと考えている。

針状粒子を構成している立方体状の微粒子は、球状の炭酸カルシウムの粒径よりも格段に小さかったため、反応前半にみられた球状の炭酸カルシウムも、合成の進行と同時に再溶解し、安定な立方体状粒子を生成したと考えている。

2-5-3 まとめ

本実験方法において、L-アスパラギン酸を 0.5 mass% 以上添加し、石灰乳炭酸化法を行うと、カルサイトの針状粒子が生成することがわかった。また、L-アスパラギン酸 0.5 mass%

以上添加した試料については、炭酸化反応の途中に発熱反応の一時的な停滞がみられた。この発熱反応の停滞は、L-アスパラギン酸の添加量を増やすにつれて、長時間側にシフトした。L-アスパラギン酸が炭酸化反応を抑制する効果があることが示唆される。

針状粒子が生成する過程を SEM 像により観察した結果、発熱反応の停滞が起こる前の反応初期には球状粒子の凝集体がみられ、その球状粒子が、炭酸化反応が進むにつれて針状粒子に変化していることがわかった。

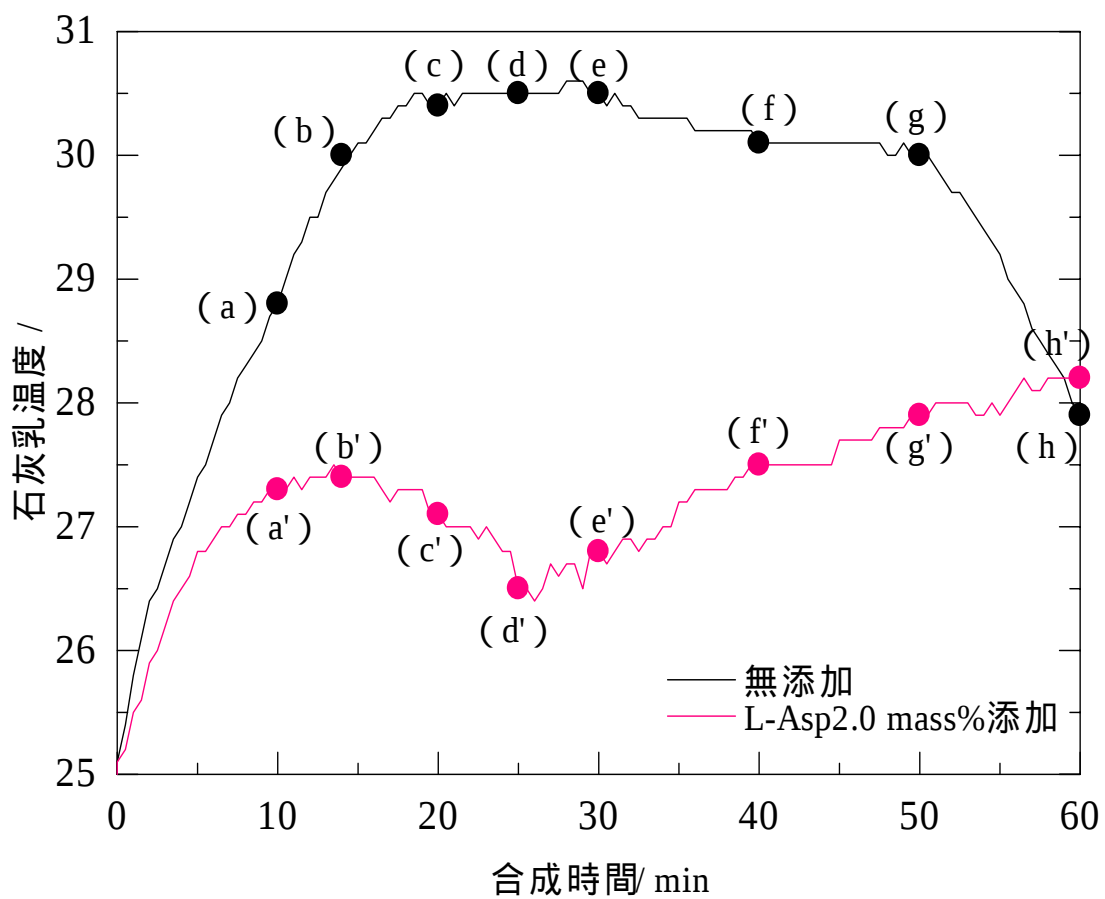


Fig.2-11 無添加と L-アスパラギン酸 2.0mass%添加試料における懸濁液温度の経時変化と SEM 観察点

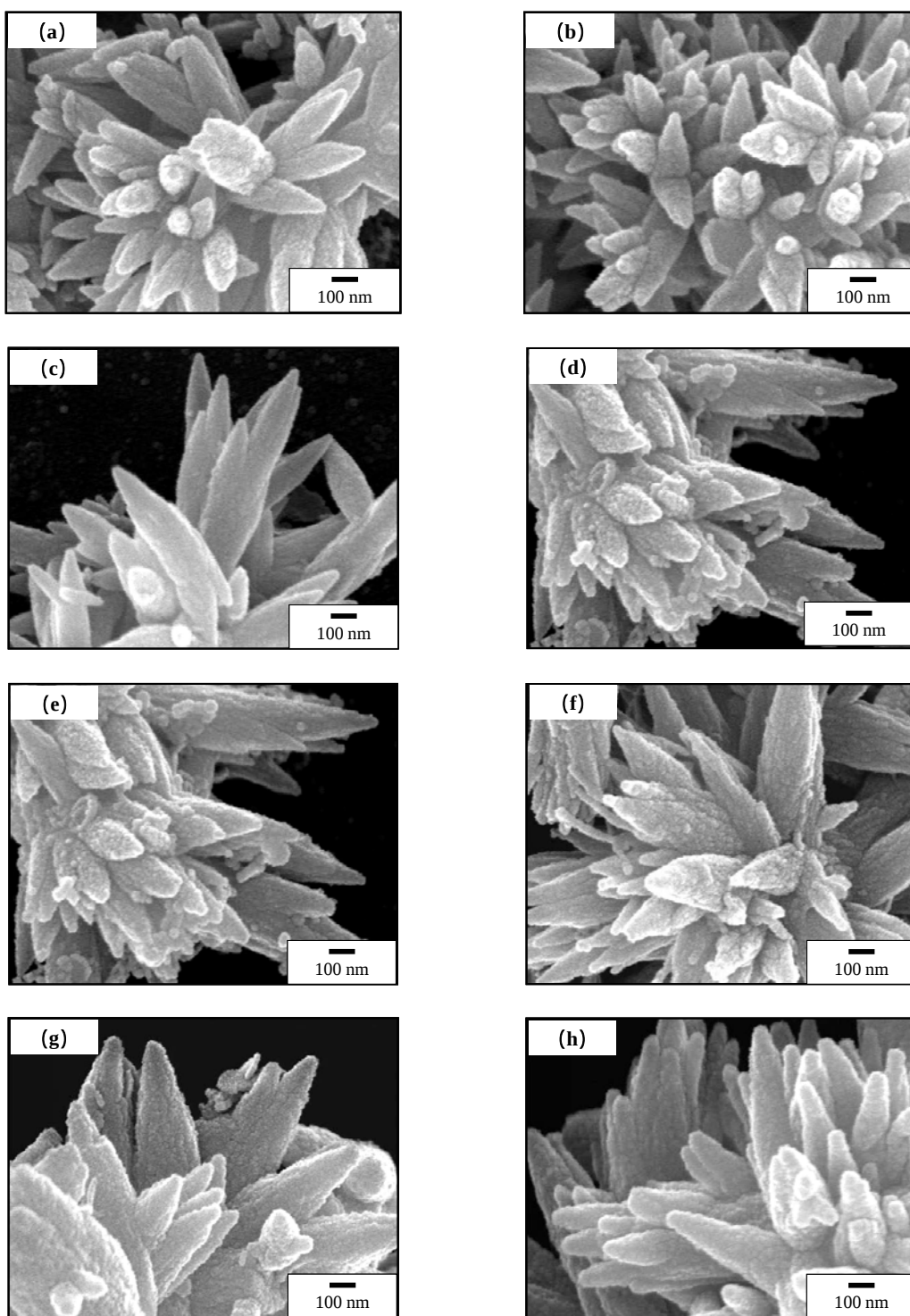


Fig.2-12 無添加試料の経時変化

(a)10 分 , (b)14 分 , (c)20 分 , (d)25 分 , (e)30 分 , (f)40 分 , (g)50 分 , (h)60 分

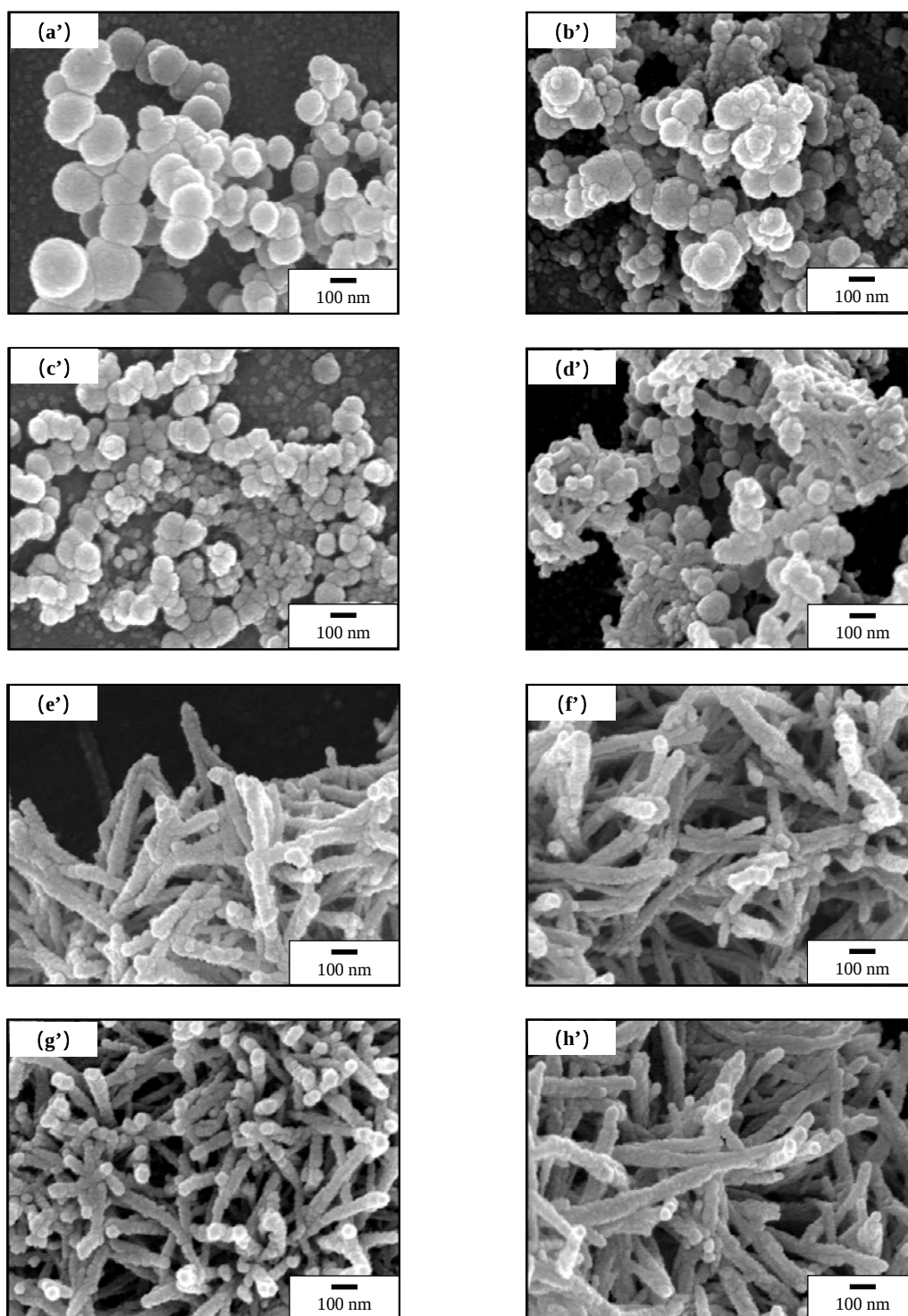


Fig.2-13 L-アスパラギン酸 2.0 mass%添加試料の経時変化

(a')10 分 , (b')14 分 , (c')20 分 , (d')25 分 , (e')30 分 , (f')40 分 , (g')50 分 , (h')60 分

第 3 章

添加物を用いた炭酸水素カルシウム溶液からの 析出による炭酸カルシウムの形態制御

3-1 はじめに

本章では、炭酸水素カルシウム飽和溶液を加熱、脱炭酸させる際に添加物を用いることにより炭酸カルシウム粒子形態の制御を試みた。

第 2 章で述べた石灰乳炭酸化法は、懸濁液中で炭酸カルシウムの合成をおこなう不均一沈殿法であったため、得られた炭酸カルシウム粒子は凝集体となってしまった。そこで、本章では、炭酸水素カルシウム溶液を用いた液相反応による均一沈殿法により、炭酸カルシウム粒子の形態制御を試みた。炭酸水素カルシウム飽和溶液を沸騰溶液中に滴下することにより炭酸カルシウムを析出させ、各種添加物、滴下位置が炭酸カルシウムの結晶形態、形状に及ぼす影響について検討した。

まず、3-4 で、予備的検討として炭酸カルシウム飽和溶液を加熱、脱炭酸させ析出した炭酸カルシウムについて、加熱時の溶液昇温速度や添加物による結晶形態、形状への影響を検討した。3-5 で貝殻タンパク質に比較的多く含まれている 3 種類のアミノ酸を添加物として用い、析出した炭酸カルシウムにおける結晶形態、形状への影響を検討した。3-6 で、3-5 において生成した炭酸カルシウム結晶形態へ影響を与えた L-アスパラギン酸に対して、添加量別における結晶形態、形状への影響を検討した。その結果、合成時の溶液 pH が、析出する炭酸カルシウムの形態に影響を及ぼすことが示唆された。よって、3-7 で、酢酸緩衝液を用いて溶液の初期 pH を変化させ、その結晶形態、形状への影響を検討し、3-8 において、各種酸性添加物を用いて炭酸カルシウム結晶形態、

形状への影響について検討した。

3-2 炭酸水素カルシウム ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$: Calcium hydrogencarbonate)

炭酸水素カルシウムは、水溶液としてのみ得られる炭酸水素塩である。水酸化カルシウム、あるいは炭酸カルシウムの水溶液に二酸化炭素を吹き込むことにより生成し、これを煮沸すると、脱炭酸して炭酸カルシウムを沈殿する。自然界における石灰岩の溶出、沈降はこの反応によるもので、鍾乳洞や石筍形成の原因である。

水溶液として得られるため溶解度は定義されないが、炭酸カルシウムの溶解度や二酸化炭素の水に対する溶解度に大きく依存する。よって、温度がより低く二酸化炭素分圧がより高い合成条件において、濃度の高い炭酸水素カルシウム溶液が得られる。二酸化炭素分圧 1atm において、温度による炭酸カルシウム溶解度を Fig.3-1、温度 25℃ において、二酸化炭素分圧による炭酸カルシウムの溶解度を Fig.3-2 に示す¹⁴⁾。

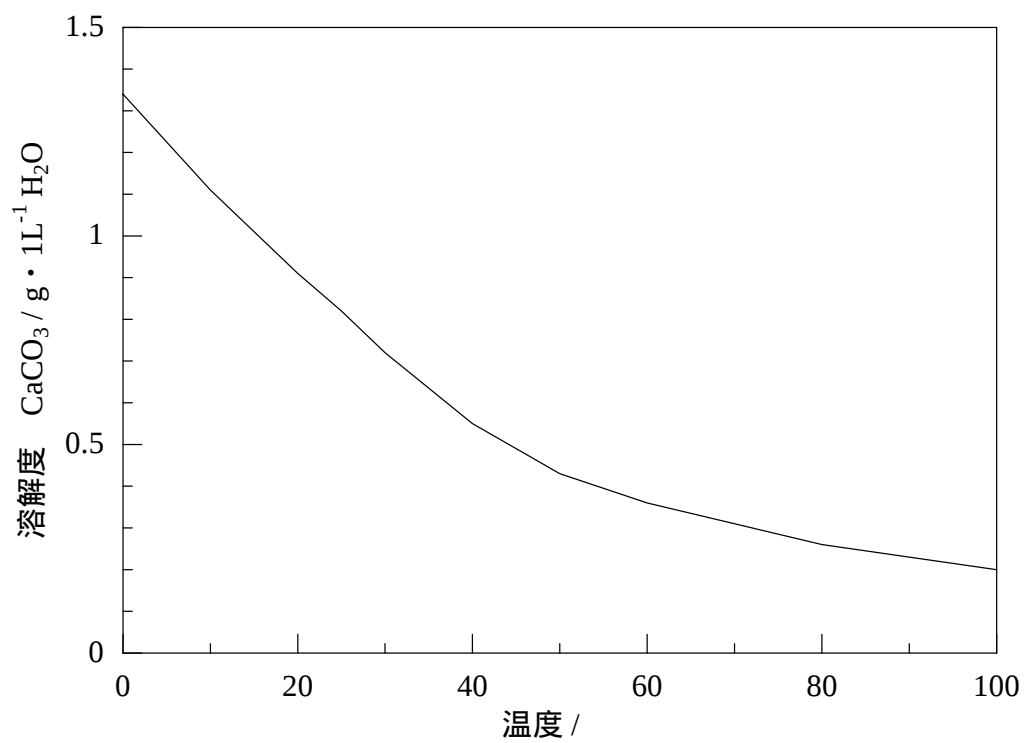


Fig.3-1 温度による CaCO_3 溶解度 ($P_{\text{CO}_2}=1\text{atm}$) ¹⁴⁾

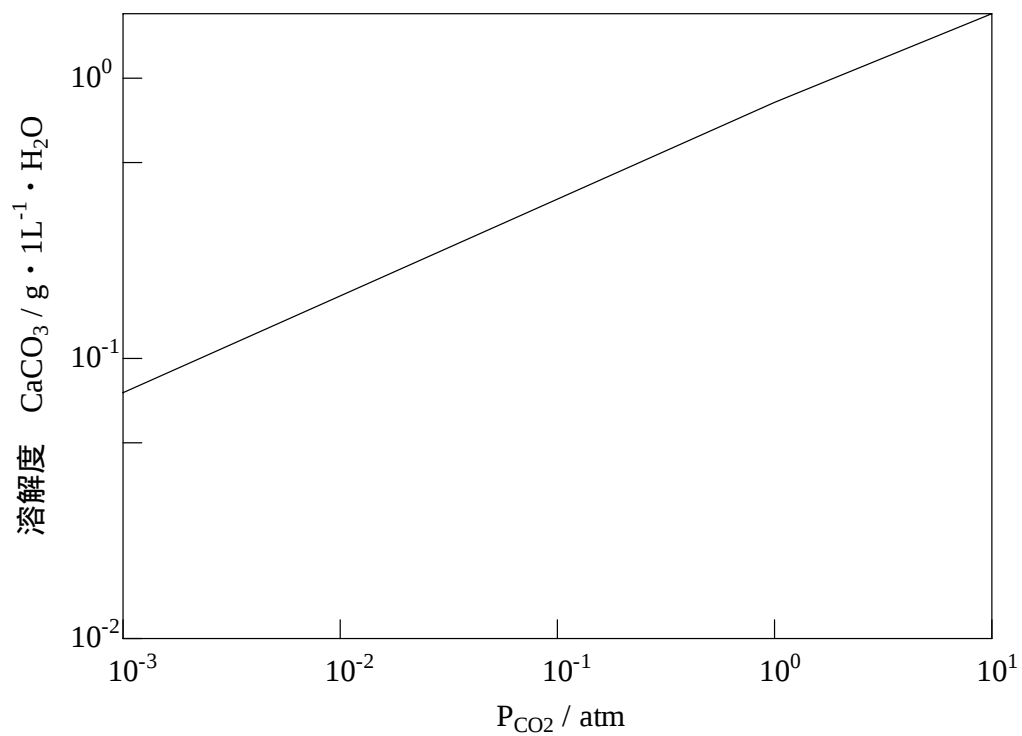
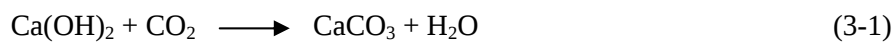


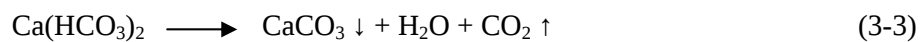
Fig.3-2 二酸化炭素分圧による CaCO_3 溶解度 (25 °C) ¹⁴⁾

3-3 炭酸水素カルシウムの脱炭酸による炭酸カルシウムの合成方法

水酸化カルシウム、あるいは炭酸カルシウムの溶液に二酸化炭素を吹き込むことで、以下の反応により炭酸水素カルシウムが生成する。



この炭酸水素カルシウムは加熱することにより脱炭酸し、以下の式のように炭酸カルシウムを沈殿する。



3-4 炭酸水素カルシウム飽和溶液からの炭酸カルシウム析出に関する予備的検討

本節では、炭酸水素カルシウム飽和溶液を沸騰状態まで加熱し、脱炭酸させることによって析出した炭酸カルシウムはどのような結晶形態を有するのかを検討した。また、第 2 章において炭酸カルシウムの結晶形態の制御に効果的であった L-アスパラギン酸を添加物として用い、炭酸カルシウムの結晶形態、形状に与える影響についても検討した。

3-4-1 実験方法

炭酸水素カルシウム溶液は、炭酸カルシウム (CaCO_3 : 和光純薬工業製特級試薬) 懸濁液に二酸化炭素 (CO_2 : 岩谷産業製 純度 99.9%) を吹き込み、濾過することによって合成した。添加物として用いた L-アスパラギン酸は、和光純薬工業製の特級試薬を使用した。また、生成物を濾過後、洗浄にはエタノール (CH_3COOH : 和光純薬工業製) を用いた。

まず、炭酸水素カルシウム飽和溶液の調整を行なった。炭酸水素カルシウムは、3-2 で述べたように低温で合成することによって、 Ca^{2+} イオン濃度の高い飽和溶液を調整することができる。炭酸カルシウム 5.0 g にイオン交換水 (ヤマト科学製 オートスチル WG250) 500 mL を添加した炭酸カルシウムの懸濁液を、氷冷しながらマグネチック スターラー (IKA[®] 製、RH digital KT/C (温度調節機能付)) を用い、回転速度 200 rpm で攪拌した。ここに、二酸化炭素を流量 300 mL min^{-1} で吹き込み、懸濁液の温度が 2 ℃ 以下になるまで約 1 時間合成をおこなった。この懸濁液を濾過し、炭酸水素カルシウム飽和溶液を調整した。得られた炭酸水素カルシウム飽和溶液の pH は 6.3 程度、キレート滴定により求めた Ca^{2+} イオン濃度は、 $11.7 \times 10^{-3} \text{ mol CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ 程度であった。

次に、炭酸水素カルシウム飽和溶液から炭酸カルシウムを析出させた。ガラスビーカーを用いて、炭酸水素カルシウム溶液 500 mL に L-アスパラギン酸を添加した溶液を調整した。L-アスパラギン酸の添加量は 0.05 g とし、無添加の試料についても同様に調整

した。この溶液を、温度調節機能をもつマグネチックスターラー（IKA[®] 製、RH digital KT/C（温度調節機能付））を用いて回転速度 200 rpm で攪拌しつつ 2 時間 30 分加熱し、炭酸水素カルシウム飽和溶液の脱炭酸をおこなった。スターラーの温度設定パラメータを Table.3-1 に示す。スターラーの設定温度は、0 min から 29 min までは 100 、30 min から 59 min までは 200 、60 min からは 300 に設定し、炭酸水素カルシウム飽和溶液の昇温速度を調節した。また、無添加試料については、スターラーの設定温度を、0 min から 29 min までは 100 、30 min から 59 min までは 150 、60 min からは 200 に設定し、前述のものより溶液の昇温速度を遅くしたものについても実験をおこなった。実験装置写真を Fig.3-3 に示す。

得られた試料は、濾過、乾燥した後、X 線回折（XRD）と走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて評価した。

3-4-2 結果と考察

L-アスパラギン酸添加の影響

加熱中の炭酸水素カルシウム飽和溶液温度を Fig.3-4 に示す。約 10 の炭酸水素カルシウム飽和溶液は、ホットスターラーの設定温度を上げるにつれて上昇し、加熱開始から 1.1～1.2 時間程度で液温約 100 の平衡となった。グラフの傾きから求めた溶液の昇温速度は、無添加、L-アスパラギン酸添加ともに、 1.4 min^{-1} 程度であった。また、目視ではあるが、溶液温度が 50 を超えたあたりから溶液内に析出物が確認でき、60 を超えると析出した炭酸カルシウムによって溶液が白濁した。このことから、炭酸カルシウム結晶核が生成する温度は 50 前後であると考えられる。

次に、析出した炭酸カルシウム結晶の X 線回折測定の結果を Fig.3-5 に示す。無添加、L-アスパラギン酸添加試料ともに、カルサイトのピークがみられた。

析出した炭酸カルシウム結晶の SEM 像を Figs.3-6 , 3-7 に示す。無添加、L-アスパラギン酸添加の試料ともに、カルサイト結晶で特徴的にみられる菱面体状粒子がみられ、

今回の条件では L-アスパラギン酸添加による結晶形態への影響はみられなかった。

溶液昇温速度の影響

スターラーの設定温度を低くし、飽和溶液の昇温速度を遅くした試料について、加熱中の炭酸水素カルシウム飽和溶液温度を Fig.3-8 に示す。約 10 分の炭酸水素カルシウム飽和溶液は、ホットスターラーの設定温度を上げるにつれて上昇し、加熱開始から 1.7 時間程度で液温約 92 °C の平衡となった。グラフの傾きから求めた溶液の昇温速度は、 $1.0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 程度であった。また、スターラーの設定温度を低く設定し合成したものについては、加熱終了後、ビーカー底部に沈殿している結晶のほかに、ビーカー上部に膜のようなものが析出した。よって、沈殿物と上澄み膜を分けて分析をおこなった。

析出した炭酸カルシウム結晶の X 線回折測定の結果を Fig.3-9 に示す。沈殿物は、全てカルサイトのピークであった。一方、上澄み膜は、最強ピークはカルサイトであるが、準安定相のアラゴナイト、バテライトのピークもみられた。

析出した炭酸カルシウム結晶の SEM 像を Fig.3-10 に示す。沈殿物においては、昇温速度を大きくして合成した前述の試料と同様、カルサイト結晶で特徴的にみられる菱面体状粒子がみられた。上澄み膜は、菱面体状粒子のほかに、六角針状粒子が多くみられた。これは、Fig.3-7 の X 線回折ピークでみられたアラゴナイト、バテライトの結晶であると考えられる。

これらの結果より、炭酸水素カルシウム飽和溶液の昇温速度を変化させることで生成する炭酸カルシウムの粒子形態が若干変化することがわかった。しかし、主となる生成物はすべてカルサイトの菱面体状粒子であった。1-3-2 の例などにも挙げられるように、高温条件下での炭酸カルシウム合成においてアラゴナイト結晶が生成しやすいとの報告がされている⁸⁾。しかし、今回 90 °C 以上の高温条件下において合成をおこなったにも関わらず、主として生成したのはカルサイト結晶であった。この要因として、核生成時の溶液温度が考えられる。炭酸カルシウムの結晶形態は、核生成時の温度が大きく影

響を及ぼす。今回、約 10 の炭酸水素カルシウム飽和溶液を加熱したため、低温度域で炭酸水素カルシウム飽和溶液中にカルサイトの核が生成していたと考えられる。よってカルサイトの核生成後に炭酸水素カルシウム飽和溶液温度が 90 以上の高温条件になったとしても、新たにアラゴナイトの核生成は起こらず、すでに生成しているカルサイトの核が結晶成長し、菱面体状粒子が生成したと考えられる。昇温速度を小さくした場合、ピーカー上部に薄膜状にアラゴナイト、バテライトの結晶が析出した要因としては、炭酸水素カルシウム飽和溶液の昇温速度が遅かったため、低温度域でカルサイトの核が生成した後、その結晶成長とは別に、高温度域においてもアラゴナイト、バテライトの核が若干生成したためと考えている。

3-4-3 まとめ

本節では、炭酸水素カルシウム飽和溶液を加熱することで、析出した炭酸カルシウムについて、溶液加熱時の昇温速度や L-アスパラギン酸の添加が結晶形態に与える影響について検討した。

昇温速度を変化させても、L-アスパラギン酸を添加しても、析出した炭酸カルシウムの結晶形態は主としてカルサイトの菱面体状粒子であった。今回の実験条件では、L-アスパラギン酸は析出した炭酸カルシウムの結晶形態に影響を与えないことがわかった。

Table.3-1 スターラーの温度設定パラメータ

加熱時間 / min	0-29	30-59	60-
無添加 L-アスパラギン酸添加	100	200	300
無添加	100	150	200



Fig.3-3 実験装置写真

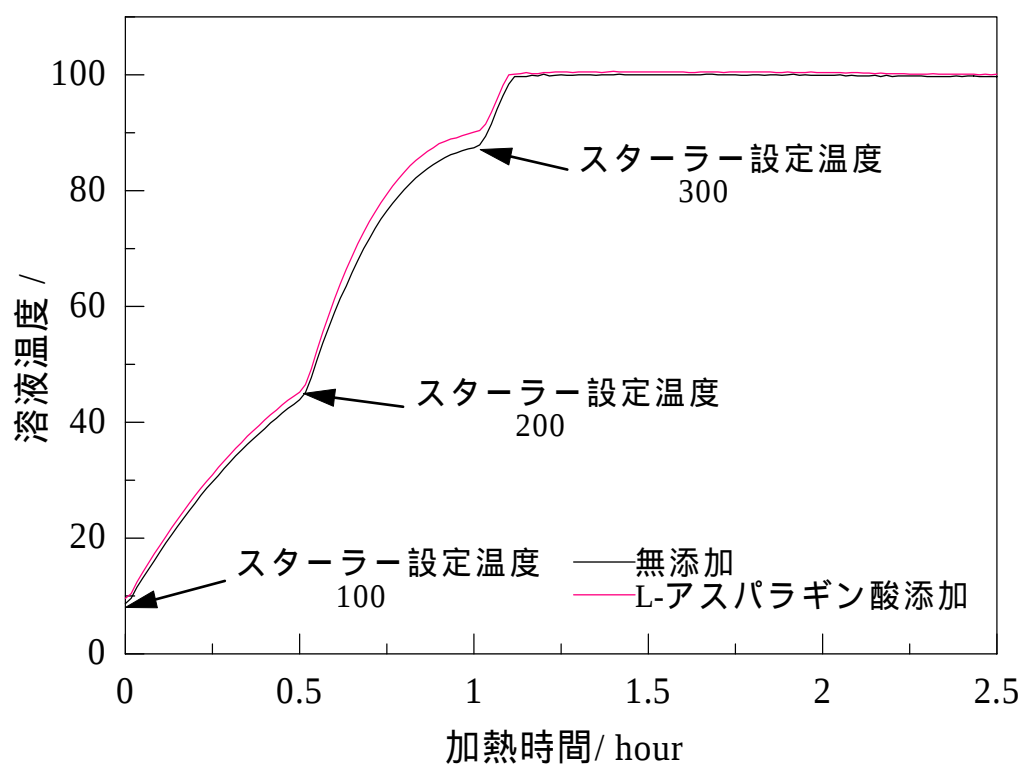


Fig.3-4 炭酸水素カルシウム溶液の温度変化

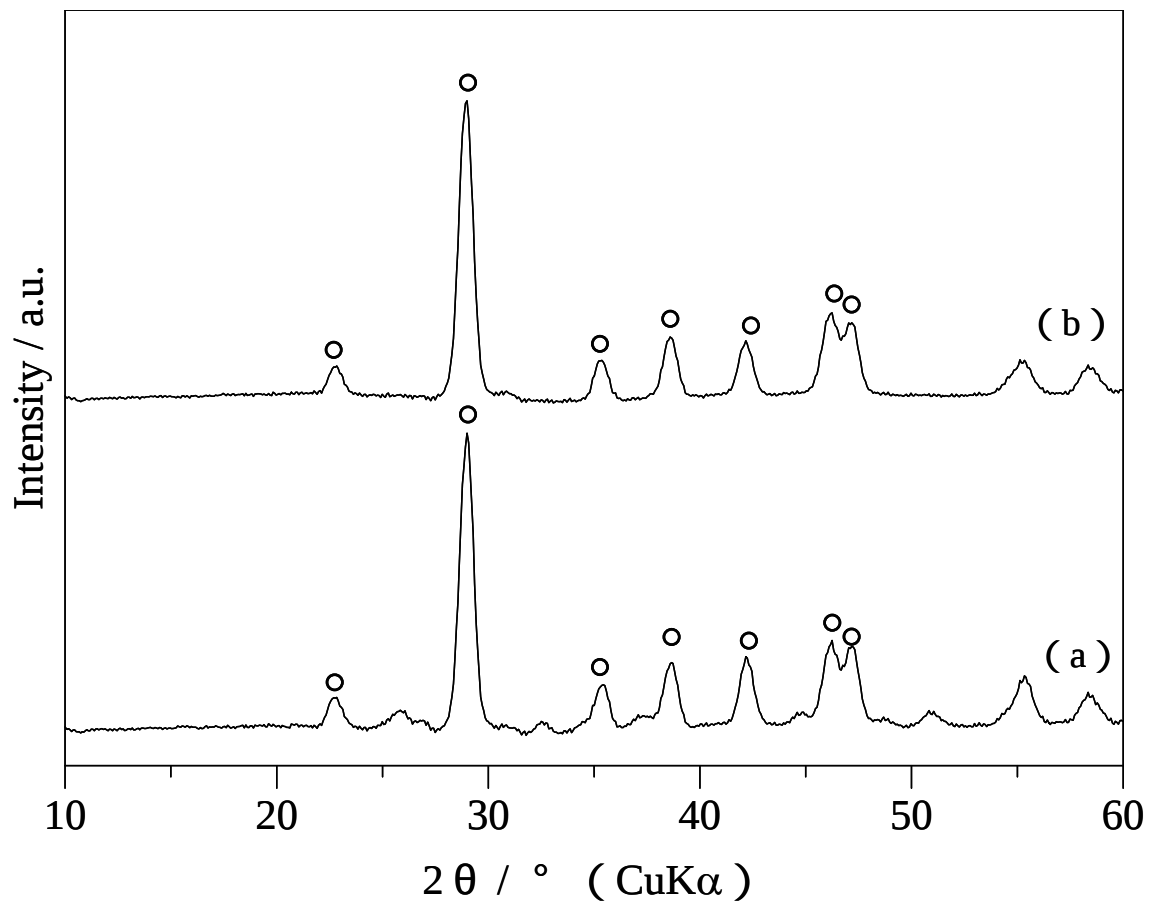


Fig.3-5 無添加，L-アスパラギン酸添加試料において析出した炭酸カルシウムの X 線回折
(溶液昇温速度 1.1 min^{-1})

(a) 無添加，(b)L-アスパラギン酸添加

○：カルサイト

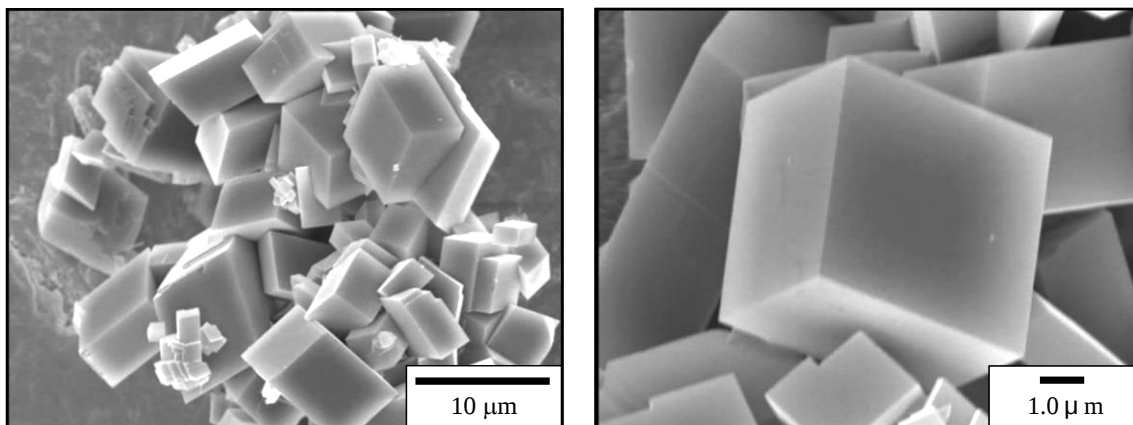


Fig.3-6 無添加炭酸水素カルシウム溶液から析出した炭酸カルシウムの SEM 像（昇温速度 1.4 min^{-1} ）

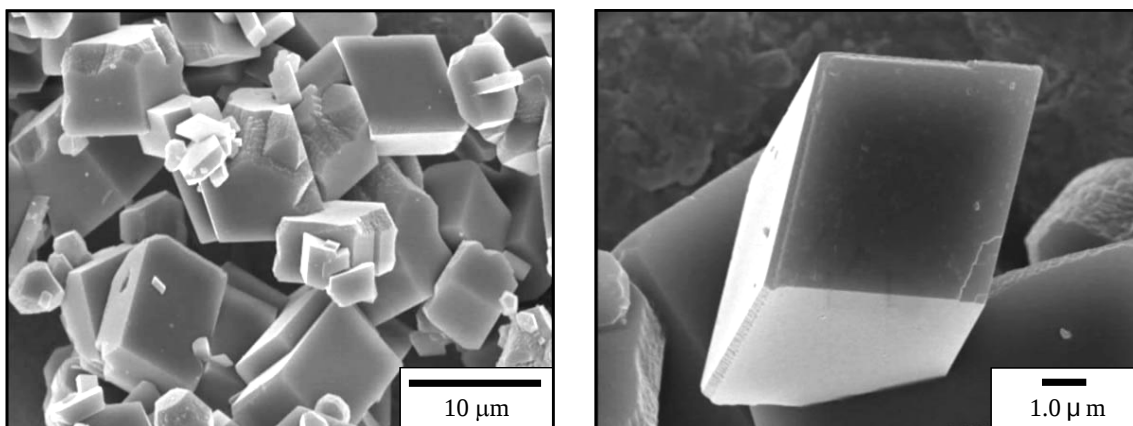


Fig.3-7 L-アスパラギン酸添加炭酸水素カルシウム溶液から析出した炭酸カルシウムの SEM 像（昇温速度 1.4 min^{-1} ）

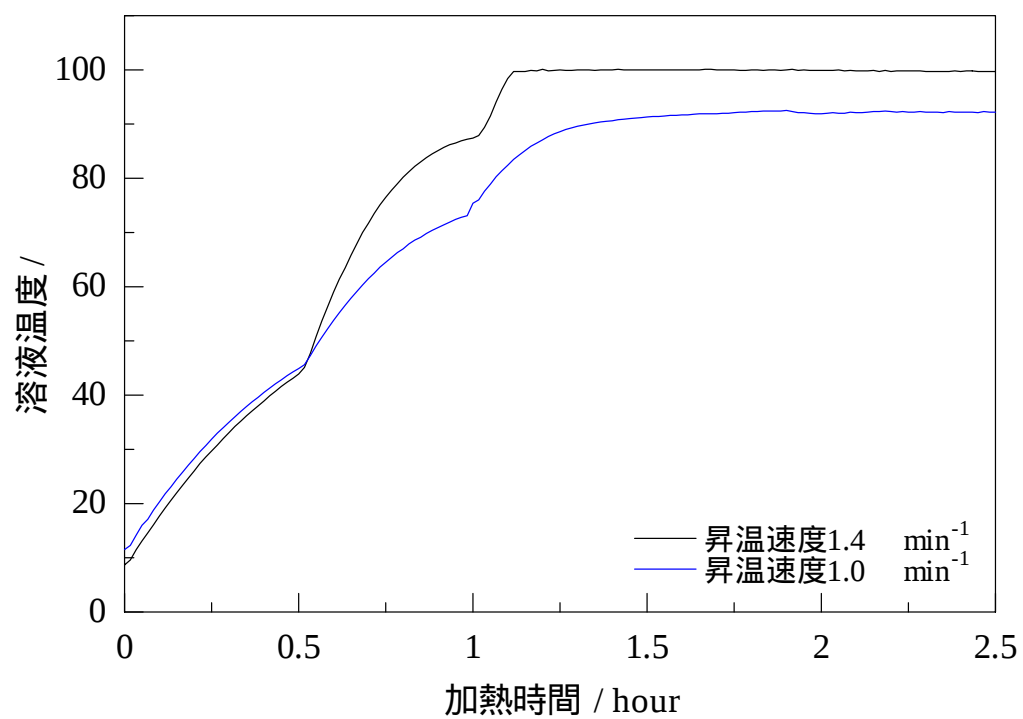


Fig.3-8 炭酸水素カルシウム溶液の温度変化

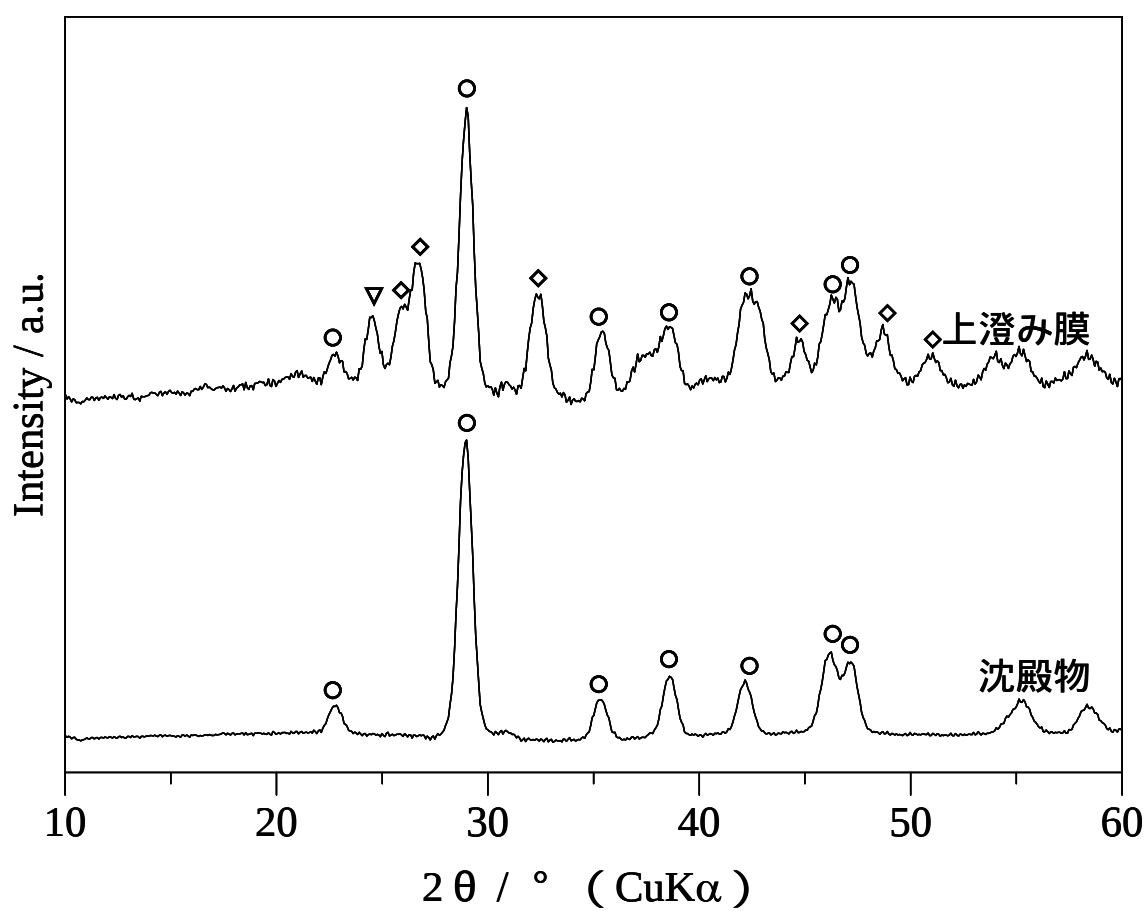


Fig.3-9 無添加，溶液昇温速度 1.1 min^{-1} において析出した炭酸カルシウムの X 線回折

○：カルサイト， ▽：アラゴナイト， ◇：バテライト

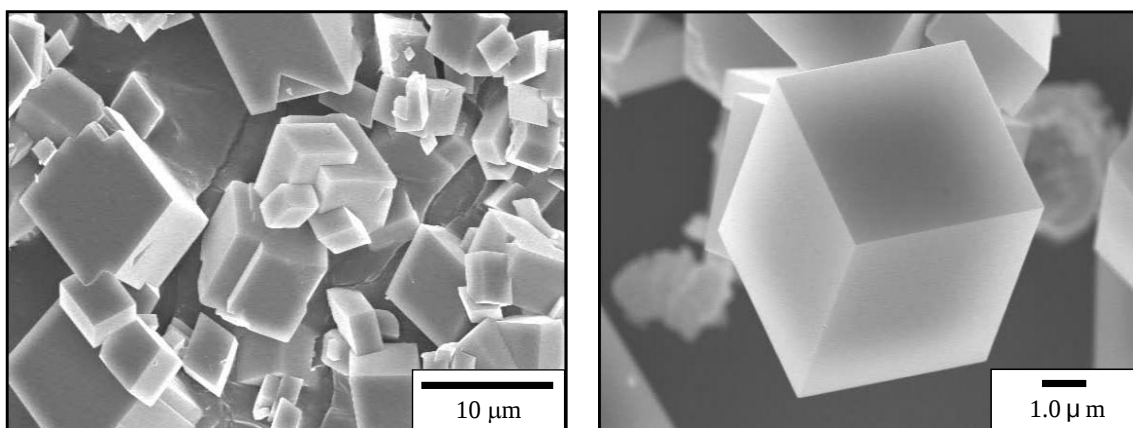


Fig.3-10 炭酸水素カルシウム溶液から析出した炭酸カルシウムの SEM 像（沈殿物，昇温速度 1.1 min^{-1} ）

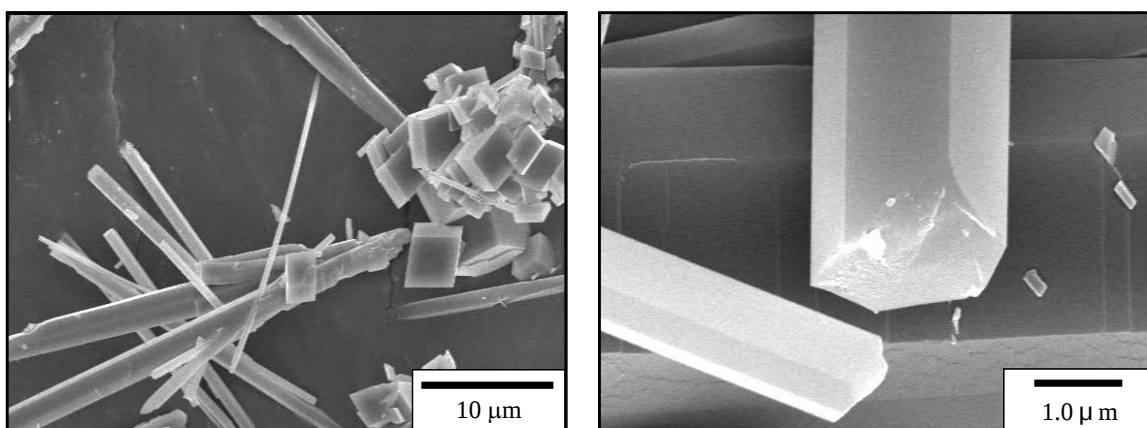


Fig.3-11 炭酸水素カルシウム溶液から析出した炭酸カルシウムの SEM 像（上澄み膜，昇温速度 1.1 min^{-1} ）

3-5 アミノ酸添加溶液を用いた炭酸水素カルシウム溶液からの析出による炭酸カルシウムの形態制御

本節では、炭酸水素カルシウムを沸騰溶液中に滴下し、急速に脱炭酸させることで炭酸カルシウムを析出させた。沸騰溶液中に中性アミノ酸、塩基性アミノ酸、酸性アミノ酸の3種類をそれぞれ添加し、析出した炭酸カルシウム粒子への影響を検討した。

3-5-1 実験方法

炭酸水素カルシウム飽和溶液の調製、生成物の洗浄は3-4-1と同様の試料を用いた。

まず、炭酸水素カルシウム飽和溶液の調製をおこなった。炭酸カルシウム 5.0 g にイオン交換水(ヤマト科学製 オートスチル WG250) 1 L を添加した炭酸カルシウムの懸濁液を、マグネチックスターラー(IKA[®] 製、RH digital KT/C)を用い、回転速度 200 rpm で攪拌した。ここに、二酸化炭素を流量 300 mL min^{-1} で1時間吹き込んだ後、この懸濁液を濾過することにより炭酸水素カルシウム飽和溶液を合成した。なお、これらの操作はすべて室温条件(約 23)にて行なった。得られた炭酸水素カルシウム溶液の pH は 6.8 程度、キレート滴定により求めたカルシウムイオン濃度は、 $9.0 \times 10^{-3} \text{ mol CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ 程度であった。

次に、炭酸水素カルシウム溶液から炭酸カルシウムを析出させた。ステンレスビーカーを用いて、イオン交換水 100 mL に各種アミノ酸(グリシン、L-アラニン、L-アスパラギン酸)を 0.05 g 添加したアミノ酸添加溶液を調整した。添加物は、すべて和光純薬工業製の特級試薬を使用した。これを、温度調節機能をもつマグネチックスターラー(IKA[®] 製、RH digital KT/C (温度調節機能付))を用いて、温度 350 、回転数 0 rpm で加熱し、液温が 98 以上の沸騰状態にした。そこへ、液滴ポンプを用いて、炭酸水素カルシウム溶液 300 mL を滴下速度 100 mL min^{-1} で滴下し、炭酸カルシウムを析出させた。この際、液滴ポンプ先端部から沸騰溶液の液面までの距離を滴下距離とし、15 cm と 50 cm の2通りで合成を行なった。実験装置の写真を Fig.3-12 に示す。

得られた試料は吸引濾過、エタノール洗浄後、自然乾燥させ、X線回折測定（XRD）による生成物の同定、走査型電子顕微鏡（SEM）による粒子形状の観察により評価した。

3-5-2 結果と考察

まず、滴下距離 15cm で析出させた試料において X 線回折測定の結果を Fig.3-13 に示す。すべての試料においてアラゴナイトとバテライトのピークがみられたが、無添加試料、グリシン、L-アルギニンを添加した試料は、準安定相であるアラゴナイトのピークが特徴的であった。一方、L-アスパラギン酸を添加した試料は、炭酸カルシウムの結晶多形のうち最も不安定なバテライトが最強ピークであった。

次に、各試料の SEM 像を Figs.3-14 , 3-15 , 3-16 , 3-17 に示す。X 線回折測定により、アラゴナイトのピークが特徴的だった無添加試料、グリシン、L-アルギニンを添加した試料は、放射状に成長した六角柱状粒子が多く見られた。一方、X 線回折測定により、バテライトのピークが特徴的だった L-アスパラギン酸を添加した試料は、球状粒子や交差円盤状の粒子が多く見られた。

次に、滴下距離 50 cm で析出させた試料の X 線回折測定の結果を Fig.3-18 に示す。滴下距離 15 cm の場合と同様に、すべての試料においてアラゴナイトとバテライトのピークが見られた。また、各試料における特徴的なピークについても、滴下距離 15cm と同様に、無添加試料、グリシン、L-アルギニンを添加した試料はアラゴナイト、L-アスパラギン酸を添加した試料はバテライトのピークが特徴的であった。

次に、各試料の SEM 像を Figs.3-19 , 3-20 , 3-21 , 3-22 に示す。無添加試料、グリシン、L-アルギニンを添加した試料は、六角柱状の粒子が多く見られたが、その形状は滴下距離 15 cm で析出した結晶と比較すると、太く、形状もいびつであった。また、柱状粒子に穴が開いたような中空状の粒子も数多く見られた。一方、L-アスパラギン酸を添加した試料は、中心に六角形の核をもった板状の粒子が多く見られた。また、若干ではあるがうろこ状に粒子が凝集した凝集柱状粒子も見られた。

これらの結果より、酸性アミノ酸である L-アスパラギン酸を添加することで、析出する炭酸カルシウムの結晶多形・粒子形状が変化することがわかった。また、滴下距離を変えることで、析出する炭酸カルシウムの粒子形状が変化することがわかった。

炭酸カルシウムの結晶形態、形状は、合成時の温度条件に大きく左右されることが知られている。3-4-2 でも述べたように、一般的にアラゴナイトは高温での合成条件で生成しやすいということが知られている。今回すべての試料において、安定相のカルサイトより、準安定相のアラゴナイト、バテライトが優先的に生成した。この原因としては、3-4 の実験とは異なり、沸騰条件下に炭酸水素カルシウム飽和溶液を滴下したため、低温度域でカルサイトの核生成は起こらず、高温条件において急速に炭酸カルシウムの結晶化が起こったためと考えられる。

滴下距離が析出した粒子形状に影響を及ぼした一因として、滴下ポンプ先端部分の温度差が考えられる。今回合成を開放系で行なっているため、沸騰溶液の水蒸気や熱は、ステンレスビーカーの周囲に拡散し、その上部に設置した炭酸水素カルシウム溶液を滴下する滴下ポンプ先端部も室温以上になっていたと考えられる。実際、合成時の滴下ポンプ先端部の温度を測定したところ、滴下距離 15 cm の場合は 51.5 °C、50 cm の場合は 29.8 °C であった。3-4 の実験において、目視ではあるが炭酸水素カルシウム飽和溶液を加熱すると液温 50 °C 付近で結晶の析出が確認できた。今回、滴下距離 15cm で実験をおこなった場合においても、液滴ポンプ先端部の温度が 50 °C を超えている。よって液滴ポンプ先端部ですでに核形成が起こってしまっていることが考えられる。

3-5-3 まとめ

本節では、沸騰状態の溶液中に炭酸水素カルシウム飽和溶液を滴下し、滴下距離や添加物が析出した炭酸カルシウムの結晶形態に与える影響について検討した。

滴下距離 15 cm で析出させた炭酸カルシウムは、無添加、グリシン、L-アルギニン添加試料においては、アラゴナイトが主成分の六角柱状粒子が生成した。L-アスパラギン

酸添加試料においては、バテライトが主成分の球状粒子や交差円盤状粒子が生成した。滴下距離 50 cm で析出させた炭酸カルシウムは、無添加、グリシン、L-アルギニン添加試料においては、アラゴナイトが主成分の中空状の柱状粒子が生成した。L-アスパラギン酸添加試料においては、バテライトが主成分の板状粒子が生成した。

これらの結果より、L-アスパラギン酸を添加すると、無添加と異なる粒子形状が生成し、その結晶多形もアラゴナイトからバテライトへと変化した。また、滴下距離を変えることによっても生成する粒子形状は変化した。



Fig.3-12 実験装置の写真

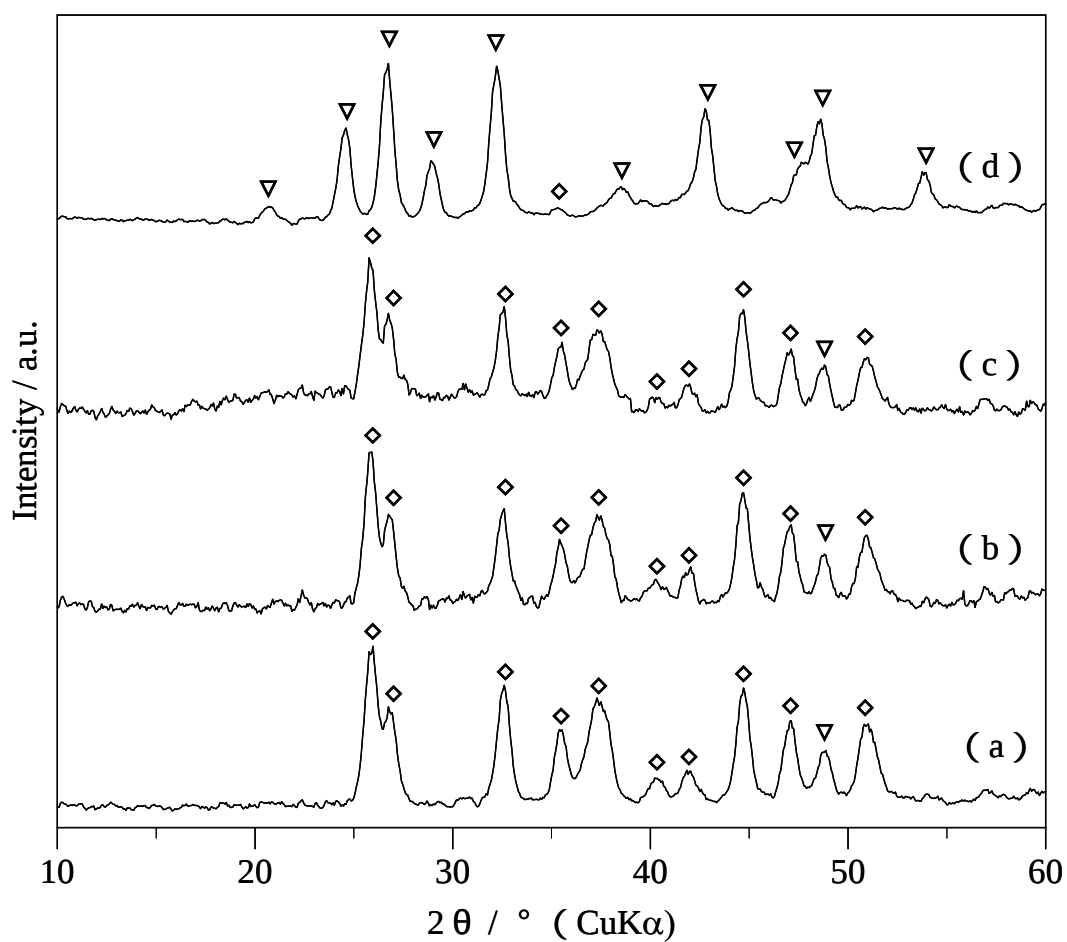


Fig.3-13 滴下距離 15cm で合成した試料の XRD

(a) 無添加、(b) グリシン添加、(c) L-アルギニン添加、(d) L-アスパラギン酸添加

：アラゴナイト， ：パテライト

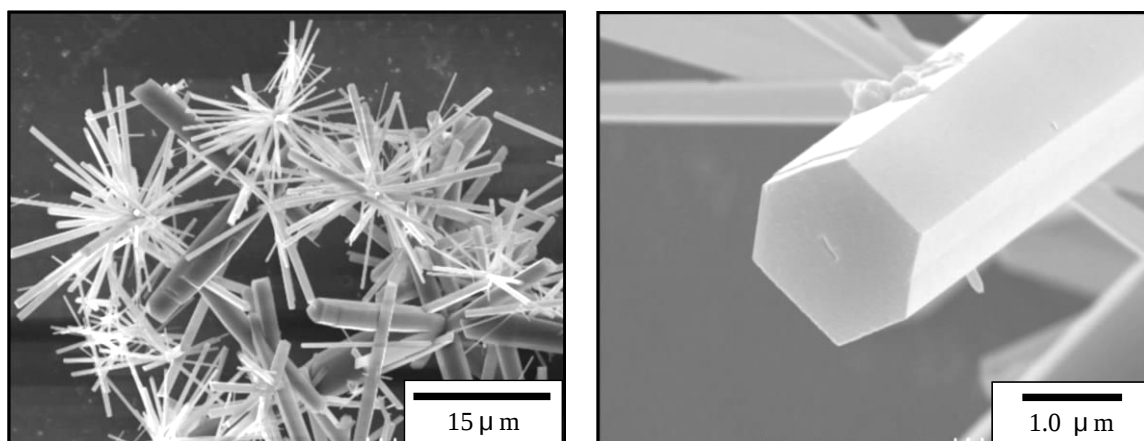


Fig.3-14 無添加試料の SEM 像（滴下距離 15cm）

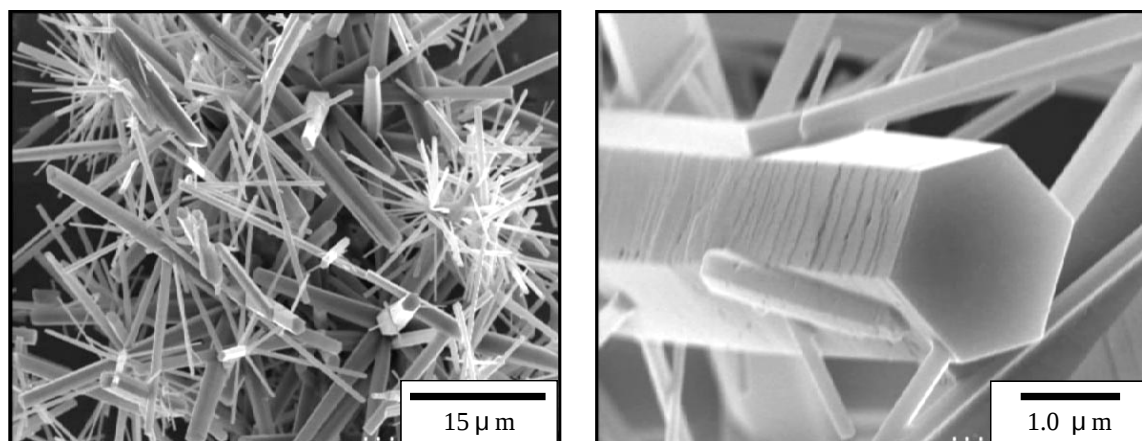


Fig.3-15 グリシン添加試料の SEM 像（滴下距離 15cm）

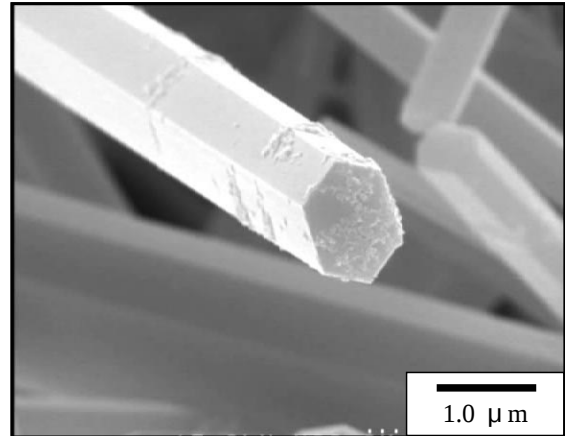
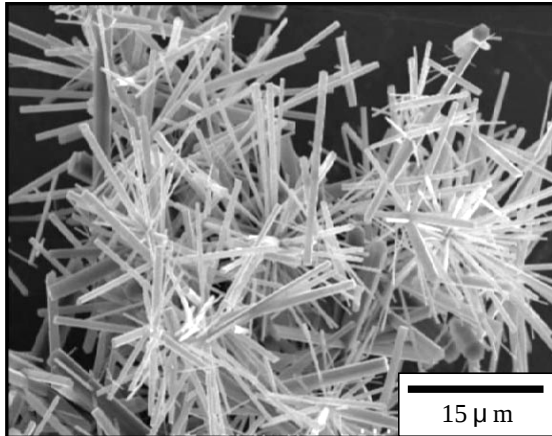


Fig.3-16 L-アルギニン添加試料の SEM 像（滴下距離 15cm）

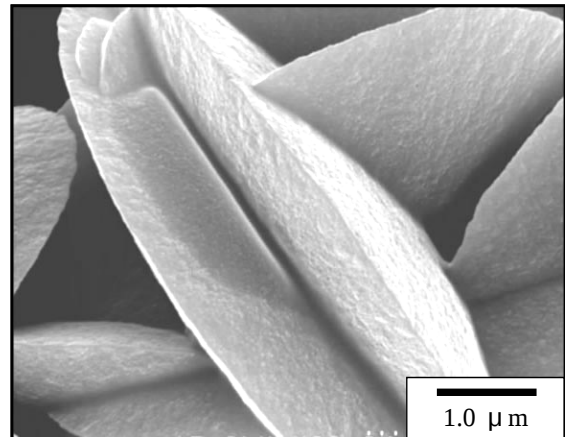
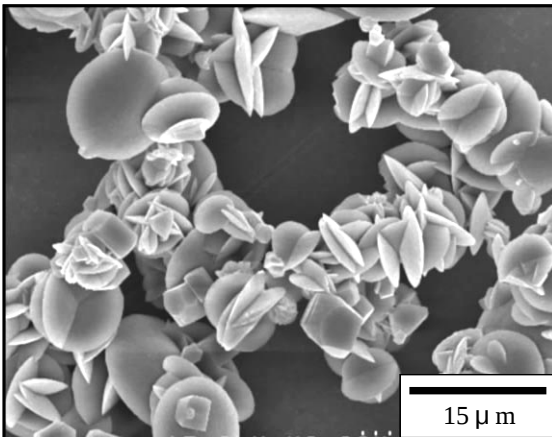


Fig.3-17 L-アスパラギン酸添加試料の SEM 像（滴下距離 15cm）

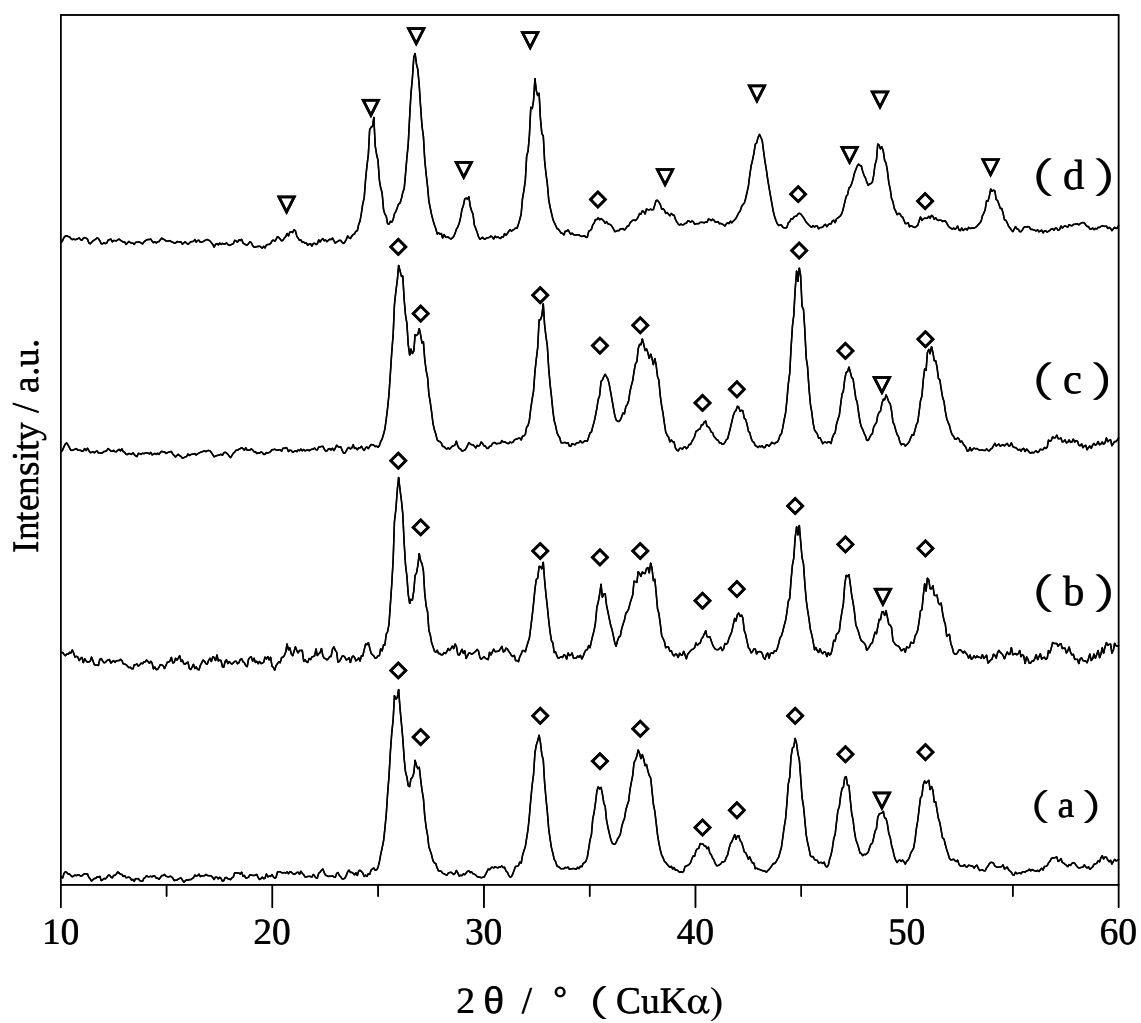


Fig.3-18 滴下距離 50cm で合成した試料の XRD

(a) 無添加、(b) グリシン添加、(c) L-アルギニン添加、(d) L-アスパラギン酸添加

：アラゴナイト， ：バテライト

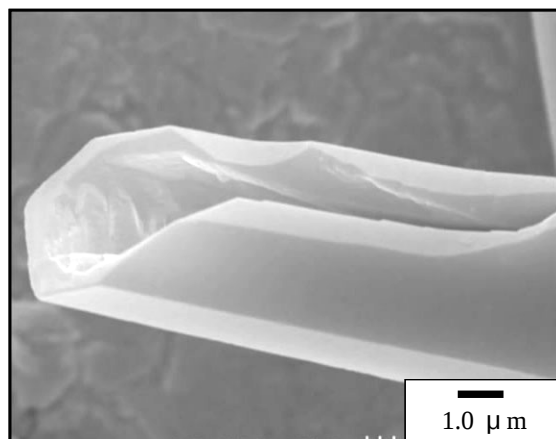
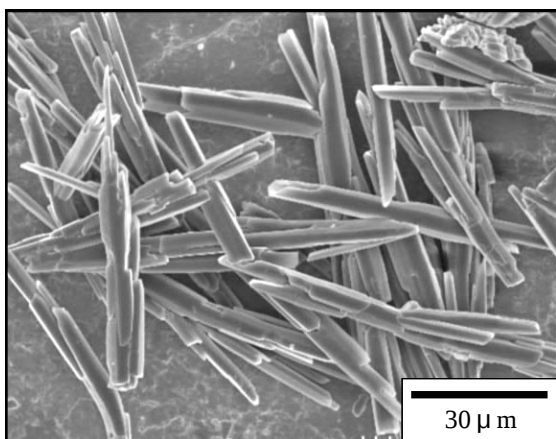


Fig.3-19 無添加試料の SEM 像（滴下距離 50cm）

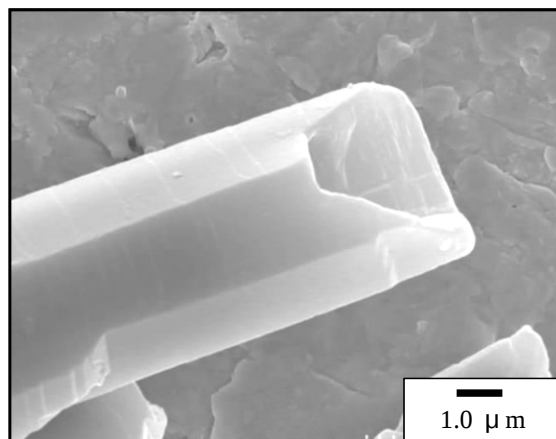
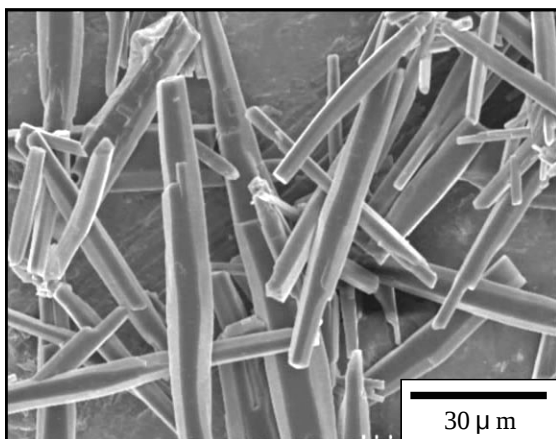


Fig.3-20 グリシン添加試料の SEM 像（滴下距離 50cm）

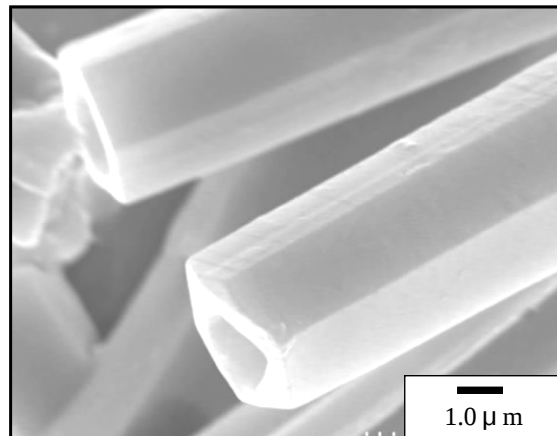
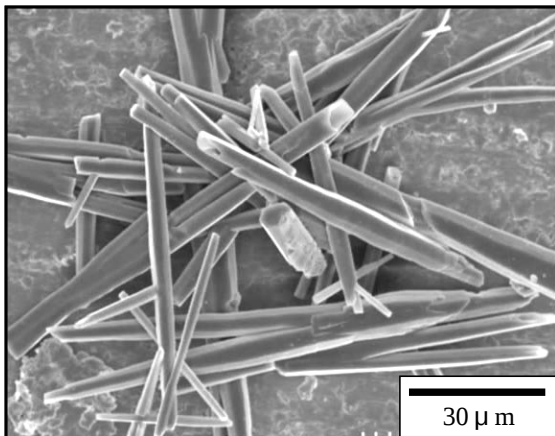


Fig.3-21 アルギニン添加試料の SEM 像（滴下距離 50cm）

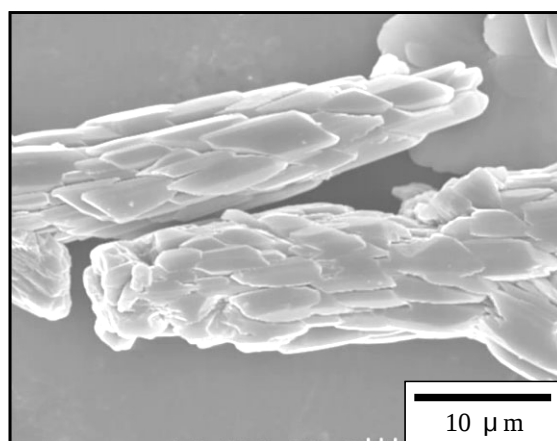
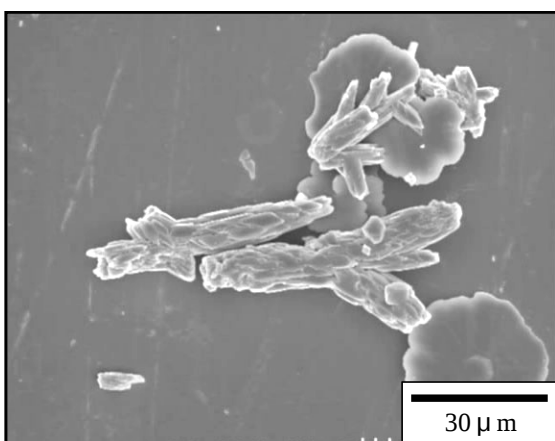
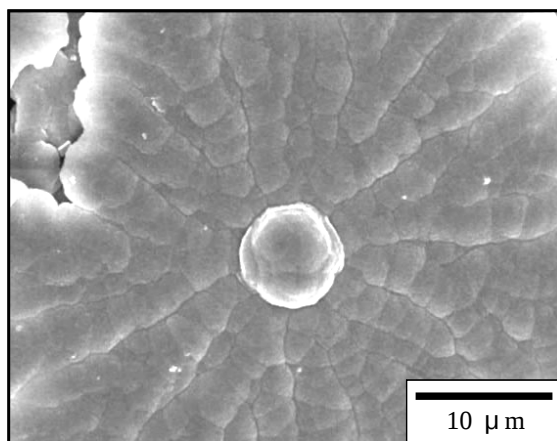
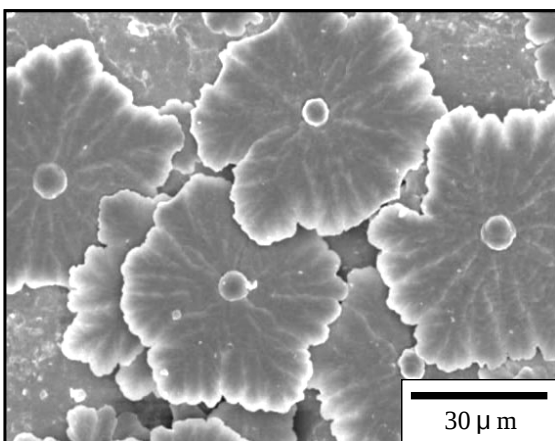


Fig.3-22 L-アスパラギン酸添加試料の SEM 像（滴下距離 50cm）

3-6 L-アスパラギン酸添加溶液を用いた炭酸水素カルシウム溶液からの析出による炭酸カルシウムの形態制御

3-5 の実験において、L-アスパラギン酸を添加した溶液中で炭酸カルシウムを析出させると、滴下距離 15cm では球状粒子と円盤状粒子、滴下距離 50cm では板状粒子が生成した。炭酸カルシウムの板状粒子を製紙のフィラーとして用いると、1-6-1 で述べたように表面平滑性や光沢性が向上すると同時に、製紙の中性化も行なえるなど多くの利点が考えられる。また、炭酸カルシウムの板状粒子は工業的な生産技術がまだ確立されていない。よって、板状炭酸カルシウムの生成メカニズムの解明に重点を置き、本節では滴下距離 50cm、L-アスパラギン酸添加の条件で析出した板状炭酸カルシウム粒子に着目し、L-アスパラギン酸の添加量を変化させ、その結晶形態に与える影響や、生成メカニズムを検討した。

3-6-1 実験方法

炭酸水素カルシウム飽和溶液の調製、生成物の洗浄は 3-4-1 と同様の試料を用いた。また、炭酸水素カルシウム飽和溶液の調整は 3-5-1 と同様の方法で調整した。

炭酸水素カルシウムの飽和溶液から炭酸カルシウム析出を次のように行なった。ステンレスビーカーを用いて、イオン交換水 100 mL に L-アスパラギン酸を、後に滴下する炭酸水素カルシウム飽和溶液中のカルシウムイオンモル濃度に対して 0.01 , 0.03 , 0.05 , 0.07 , 0.1 添加した L-アスパラギン酸添加溶液を調整した。炭酸水素カルシウム飽和溶液中のカルシウムイオンモル濃度はキレート滴定によって求め、 $9.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ であった。この溶液を、温度調節機能をもつマグネチックスターラー(IKA[®] 製、RH digital KT/C (温度調節機能付))を用いて、温度 350 、回転数 0 rpm で加熱し、液温を 98 以上の沸騰条件にした。そこへ、液滴ポンプを用いて、炭酸水素カルシウム溶液 300 mL を滴下速度 100 mL min^{-1} で滴下し、炭酸カルシウムを析出させた。この際、液面から滴下ポンプ先端部までの距離は 50 cm とした。炭酸水素カルシウム飽和溶液滴下時に、

沸騰溶液の pH と温度変化を、pH メータ（東亜電波工業製 HM-21P）を用いて測定した。

得られた試料は吸引濾過、エタノール洗浄後、自然乾燥させ、X 線回折測定（XRD）による生成物の同定、走査型電子顕微鏡（SEM）による粒子形状の観察により評価した。

3-6-2 結果と考察

まず、添加量別における各試料の X 線回折測定の結果を Fig.3-23 に示す。無添加の試料では、カルサイト、アラゴナイト、バテライトのすべてのピークがみられ、最強ピークはアラゴナイト（221）面であった。L - アスパラギン酸を添加した試料も無添加と同様に、カルサイト、アラゴナイト、バテライトのすべてのピークがみられたが、最強ピークはバテライトであり、（002）面、（004）面の強いピークが特徴的であった。このことから、L-アスパラギン酸を添加した試料中のバテライト結晶は、c 軸に垂直な面に強く配向していることが考えられる。

各添加量で合成した試料の粒子形態は、Figs.3-22 に示した柱状粒子、板状粒子、うろこ状に粒子が凝集した柱状凝集体の混合物であった。しかし、L-アスパラギン酸の添加量によって、析出した粒子形状の割合が異なった。添加量別による析出した粒子形状の割合を Fig.3-24 に示す。L-アスパラギン酸の添加量が増えるとともに、柱状粒子の割合が低く、板状粒子の割合が高くなることがわかった。

XRD、SEM の結果から、L-アスパラギン酸を添加すると析出する板状粒子は、c 軸方向に垂直な面が配向したバテライト結晶であると考えられる。この板状粒子の結晶配向を確認するために、TEM を用いて板状粒子表面の制限視野電子線回折を撮影し、結晶の面指数を確認した。Fig.3-25 に板状粒子表面の TEM 像と、その制限視野電子線回折像を示す。得られた電子線回折像は、六方最密充填構造の（0001）面を示すパターンであった。これらの結果より、L-アスパラギン酸を添加することにより析出する板状バテライト結晶は、c 軸に垂直な面が安定面として存在していることがわかった。

Fig.3-26 に L-アスパラギン酸の各添加量における溶液初期 pH と結晶析出量について

示す。L-アスパラギン酸の添加量を増やすにつれて、結晶の析出量は減少した。L-アスパラギン酸は酸性アミノ酸であり、その等電点は 2.77 である。よって pH 2.77 以上の溶液中では水素イオンを放出し、水溶液の pH を低下させる。この pH 低下に伴って、析出した炭酸カルシウムが溶解してしまうため、最終的な炭酸カルシウム粒子の析出量が減少したと考えられる。

Fig.3-27 に炭酸カルシウム合成時における無添加、L-アスパラギン酸 0.1 mol%添加溶液の沸騰溶液 pH と結晶析出量の経時変化を示す。溶液 pH について着目する。無添加で合成した場合、沸騰溶液の pH 6.8 程度の沸騰溶液中に炭酸水素カルシウム溶液の滴下を行う。滴下を開始すると、pH は 7.5 程度まで一旦上昇した後、pH 7.2 程度で平衡となる。L-アスパラギン酸 0.1 mol 添加した溶液中で合成した場合、pH 3.4 程度の沸騰溶液中に炭酸水素カルシウム溶液の滴下を行う。滴下を開始すると沸騰溶液の pH 7.5 程度まで一旦上昇し、その後は無添加試料とほぼ同様の挙動を示した。次に、結晶析出量の経時変化について着目する。無添加の試料は、溶液 pH が最大値を越えた炭酸水素カルシウム溶液を 40ml 滴下した時点で、結晶の析出が確認できた。これは、沸騰溶液の pH が最大値を越えた時点と同じである。一方、L-アスパラギン酸添加の試料では、炭酸水素カルシウム溶液を 40 ml 滴下した時点では、結晶の析出は確認できず、溶液 pH が最大値を超えた後の 80 ml 滴下時において結晶析出が確認できた。

これらの結果から、沸騰溶液の pH が極大値を示す前には炭酸カルシウムは析出せず、pH が 7.5 を越えたあたりから結晶が析出することがわかった。酸性溶液中では炭酸カルシウムの溶解度が上がるため、このような結果になったと考えられる。

これまでの結果より、バテライトの板状結晶の生成機構について、炭酸カルシウムの合成時の溶液 pH に着目し、考察した。

L-アスパラギン酸添加量別における溶液初期 pH と生成物の XRD 最強ピークを Table.3-2 に示す。バテライトの板状粒子が生成しやすい L-アスパラギン酸添加溶液はすべての添加量において pH が 4.0 以下であった。これらの結果から、炭酸カルシウム

の結晶核が生成する合成初期段階の溶液 pH の違いが、析出した炭酸カルシウムの結晶多形に影響するのではないかと考えた。

Fig.3-28 にそれぞれの pH における CO_2 の水中での最も安定な存在状態を示す¹⁹⁾。滴下した炭酸水素カルシウム中の HCO_3^- イオンは、pH 6.8 の無添加溶液中では HCO_3^- イオンのまま安定に存在、pH 4.0 以下の L-アスパラギン酸添加溶液中では CO_2 ガスとして存在していると考えられる。本実験では、沸騰溶液中に炭酸水素カルシウム溶液を滴下しているため、無添加溶液中の HCO_3^- イオンは、解離して CO_3^{2-} イオンとなり CaCO_3 結晶を析出させるが、pH の低い L-アスパラギン酸添加溶液中に存在する CO_2 ガスは、空气中に放出されてしまうと考えられる。L-アスパラギン酸添加溶液では、pH が上昇するまでこの反応が優先的に進むため、溶液中の Ca^{2+} イオンに対する CO_3^{2-} イオン濃度が無添加のものよりも低くなっていると考えられる。この溶液中の CO_3^{2-} イオンの濃度の差により、合成初期段階において結晶系が異なった炭酸カルシウムの核が生成するのではないかと考えた。

また、有機物による炭酸カルシウムの形態制御において、カルボキシル基(-COOH)が Ca^{2+} イオンに化学吸着するということが、様々な研究で報告されている。本実験の L-アスパラギン酸添加においても、アスパラギン酸のカルボキシル基が生成したバテライトの結晶核中のある面の Ca^{2+} イオンに選択的に吸着し、結晶成長を抑制したのではないかと考えられる。バテライトの単位格子において、c 軸に垂直な (001) 面と、平行な (100) 面のモデルを Fig.3-29 に示す。(001) 面と (100) 面の単位面積あたりの Ca^{2+} イオン濃度を計算すると、(001) 面の方が高いことから、アスパラギン酸は (001) 面を選択的に吸着し、結晶成長を抑制したのではないかと考え、このことから c 軸に垂直な面に強い配向をもった板状粒子が生成したのではないかと考えている。

3-6-3 まとめ

沸騰溶液中に、炭酸水素カルシウム飽和溶液を滴下し、炭酸カルシウムを析出させる

際に、沸騰溶液に L-アスパラギン酸を添加すると (0001) 面に配向した板状バテライト結晶が生成する。生成物中の板状バテライト結晶は、L-アスパラギン酸の添加量が増えるにつれてその生成量が増加した。L-アスパラギン酸を添加すると合成初期の沸騰溶液の pH が酸性状態となることから、合成初期 pH の違いが生成する結晶形態に影響していることが考えられる。

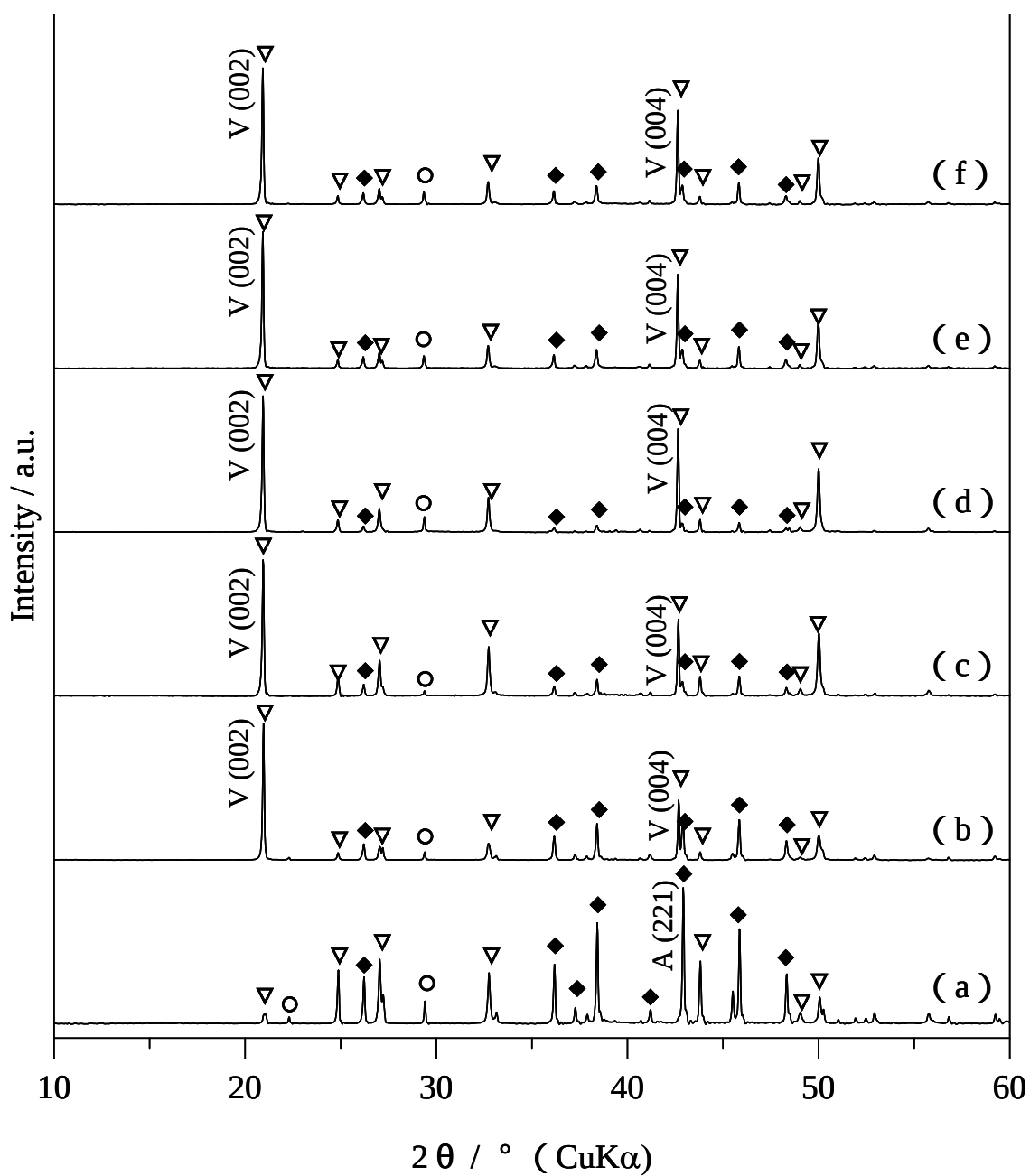


Fig.3-23 L-アスパラギン酸添加量別における生成物の X 線回折測定

(a)無添加，(b)L-アスパラギン酸 0.01 mol%添加，(c)L-アスパラギン酸 0.03 mol%添加，(d)L-アスパラギン酸 0.05 mol%添加，(e)L-アスパラギン酸 0.07 mol%添加，(f)L-アスパラギン酸 0.1 mol%添加

○：カルサイト，△：アラゴナイト，◇：バテライト

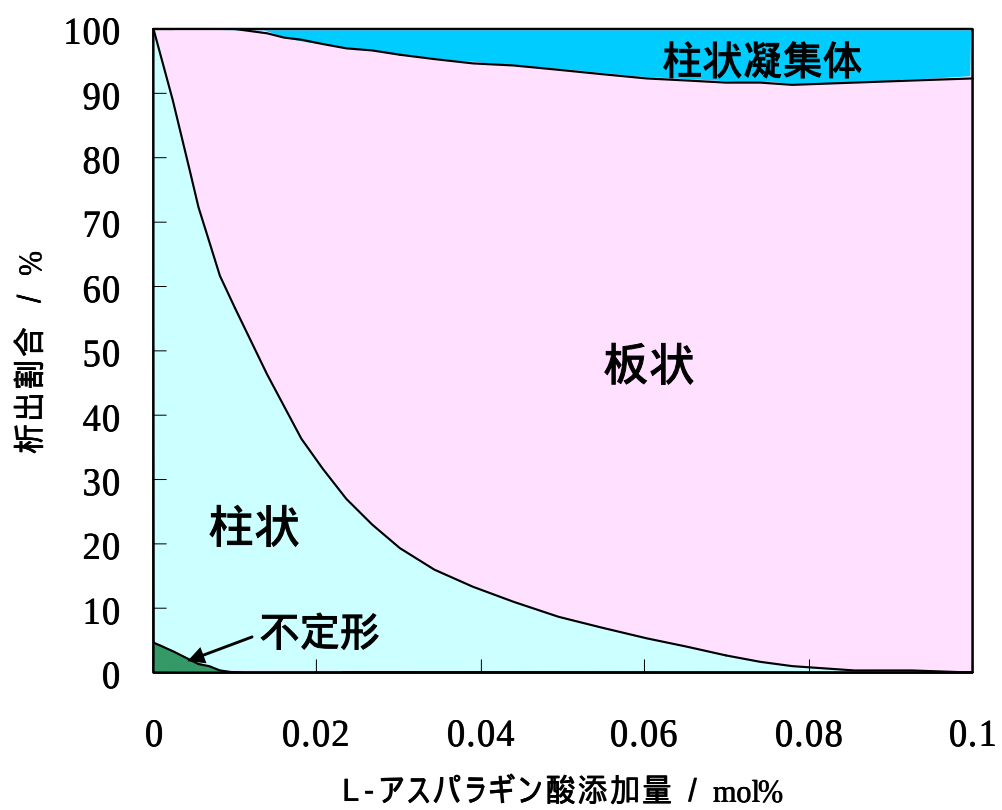


Fig.3-24 L-アスパラギン酸添加量別による析出した粒子形状の割合

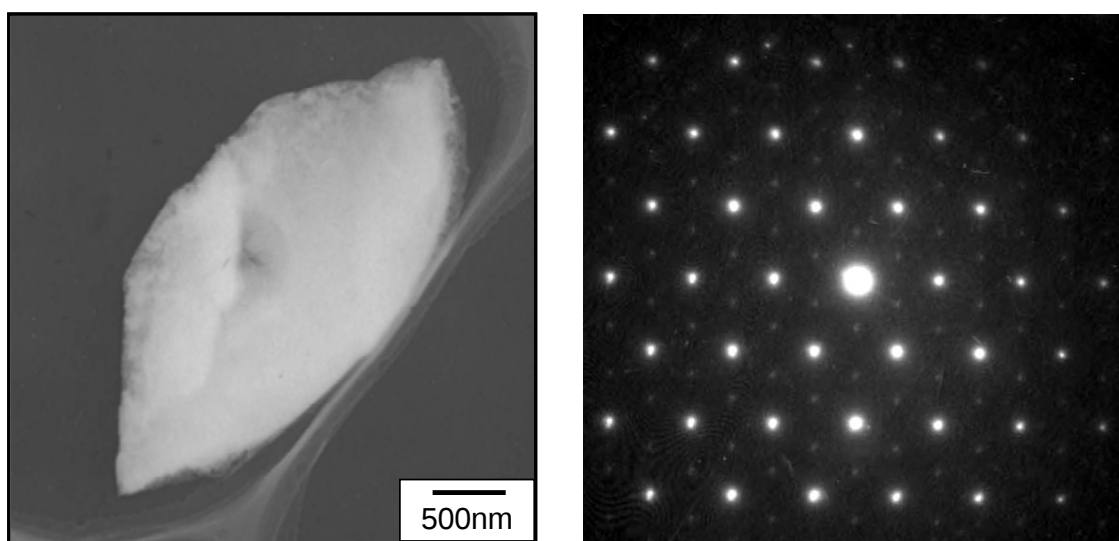


Fig.3-25 板状粒子表面の TEM 像と制限視野回折図形

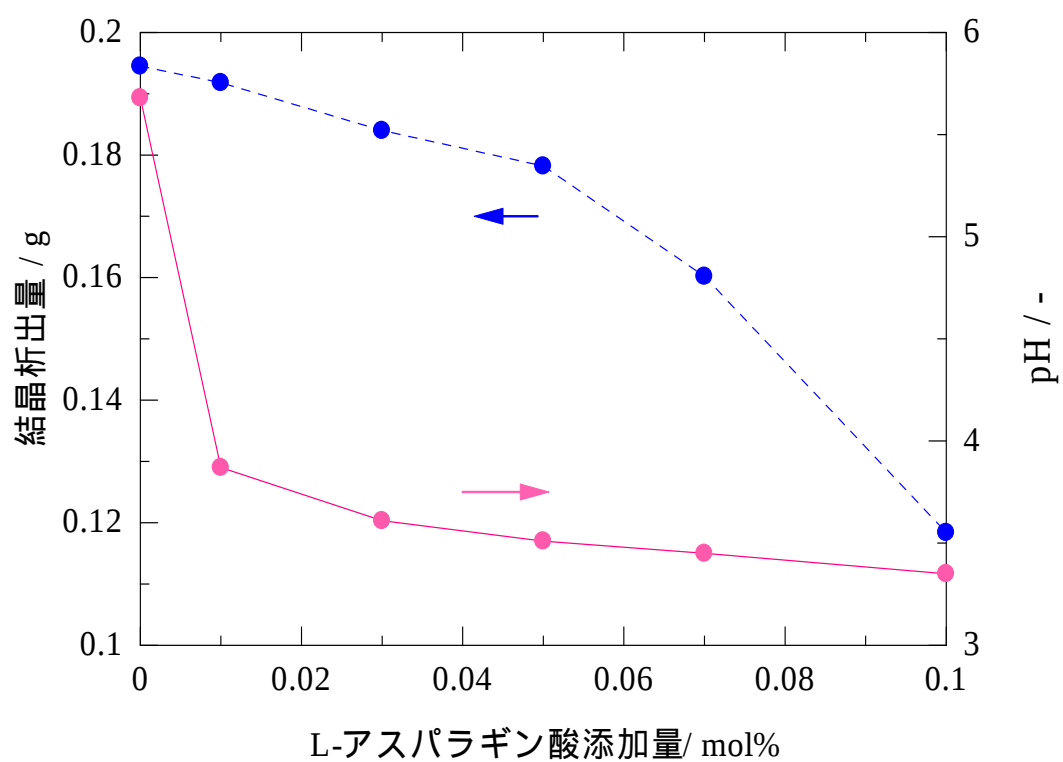


Fig.3-26 L-アスパラギン酸の各添加量における溶液 pH と結晶析出量

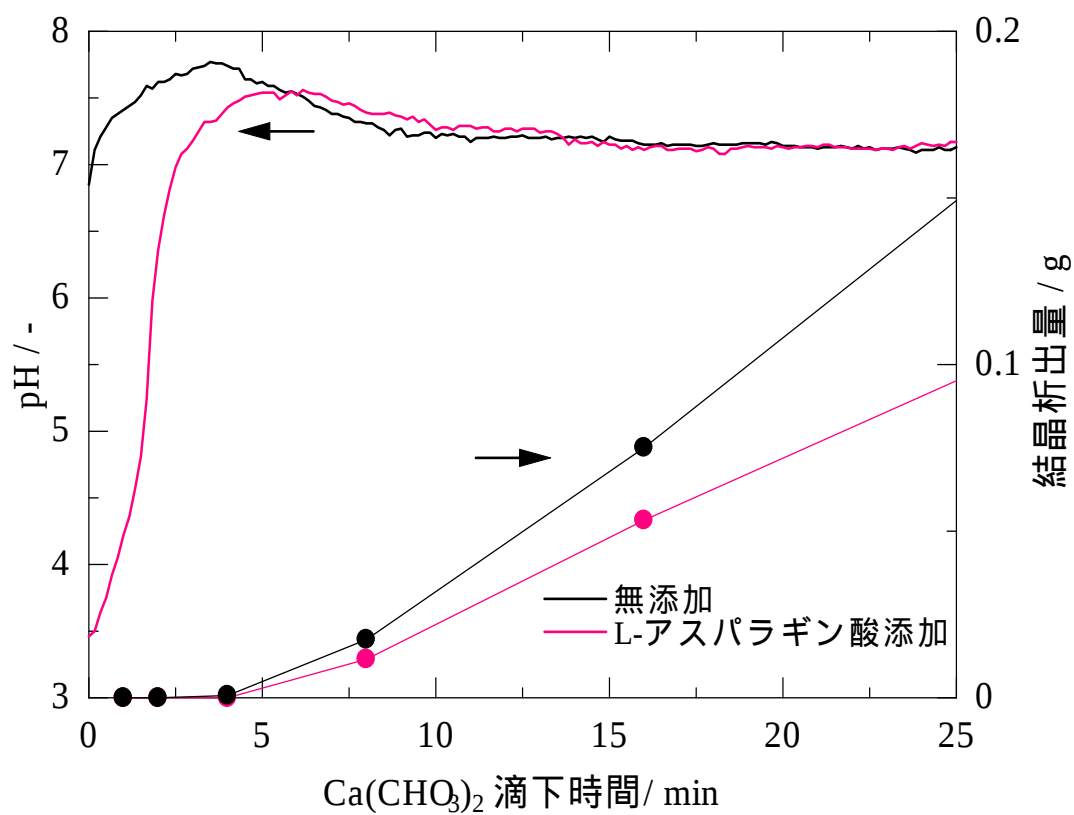


Fig.3-27 炭酸カルシウム合成時における無添加、L-アスパラギン酸 0.1mol%添加溶液の溶液 pH と結晶析出量の経時変化

Table.3-2 L-アスパラギン酸添加量別における溶液初期 pH と XRD 最強ピーク

Asp 添加量	0	0.01	0.03	0.05	0.07	0.1
溶液初期pH	6.85	3.87	3.61	3.51	3.45	3.35
XRD最強ピーク	アラゴナイト	バテライト				

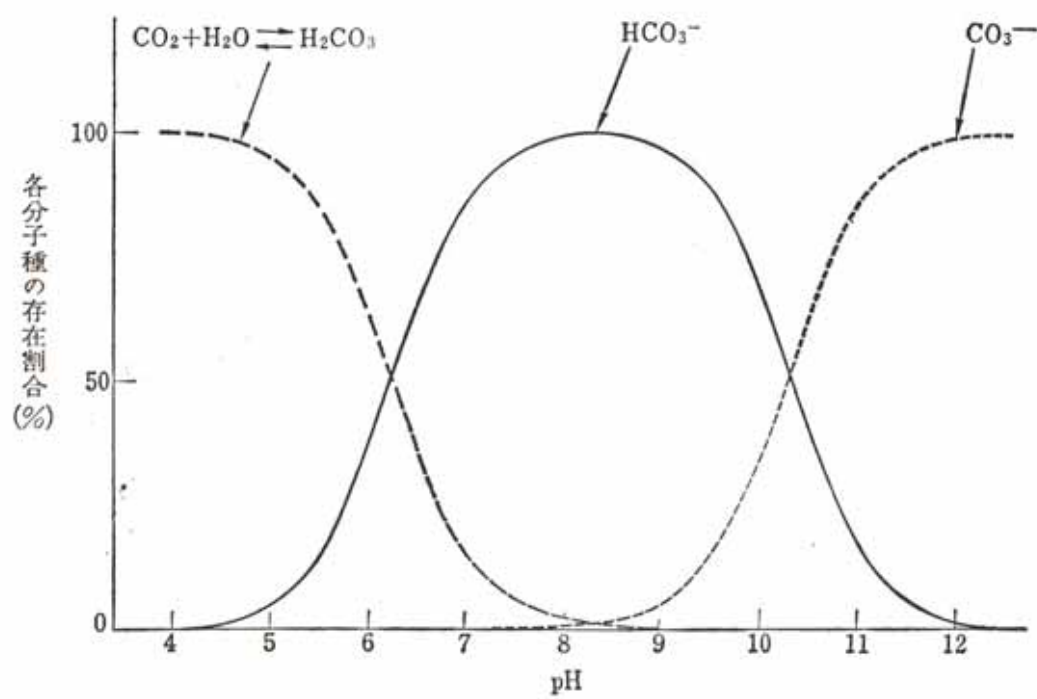


Fig.3-28 二酸化炭素の水中での存在状態と pH¹⁹⁾

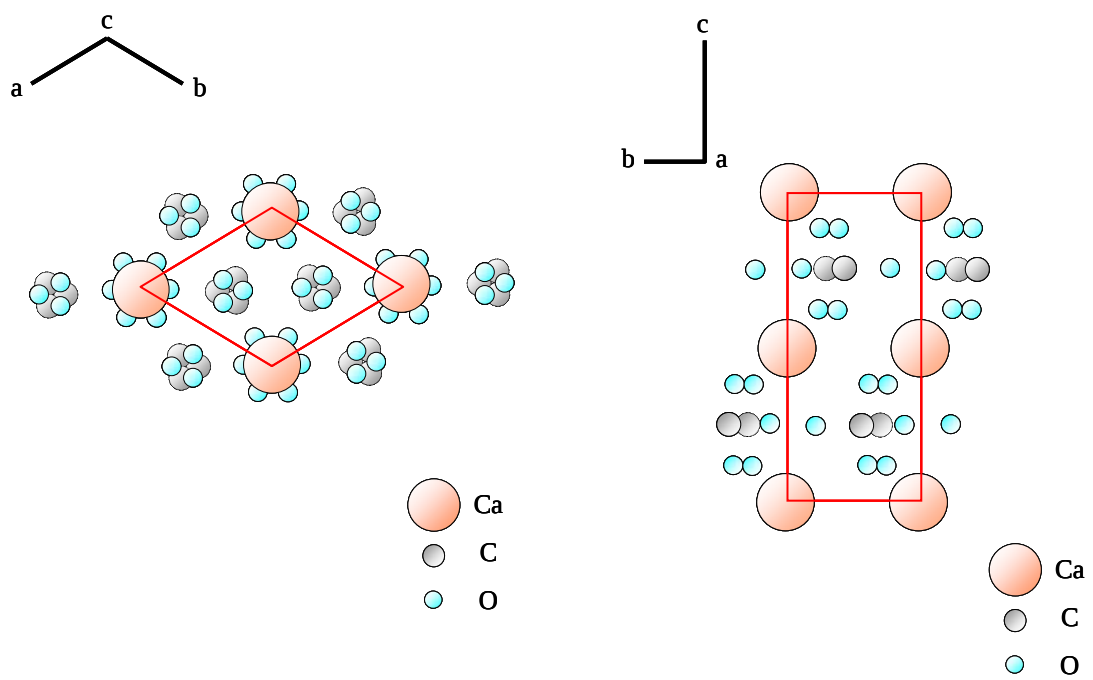


Fig.3-29 バテライト結晶の (001) 面と (100) 面の単位格子モデル

3-7 酢酸緩衝溶液を用いた炭酸水素カルシウム溶液からの析出による炭酸カルシウムの形態制御

3-6 において、炭酸水素カルシウム飽和溶液を滴下する際の、沸騰溶液の初期 pH が酸性状態の場合、板状バテライトが生成しやすいのではないかと考察した。よって本節では、L-アスパラギン酸と同様のカルボキシル基を有する酢酸緩衝溶液を用いて炭酸カルシウムが析出する沸騰溶液の pH を調整し、析出した結晶形態への影響を検討した。

3-7-1 実験方法

酢酸緩衝液は、酢酸 (CH_3COOH : 和光純薬工業製特級試薬) と酢酸ナトリウム (CH_3COONa : 和光純薬工業製特級試薬) を用いて調整した。その他の試料は 3-4-1 と同様のものを使用した。

まず、酢酸緩衝液を調整した。0.1 M 酢酸溶液と、0.1 M 酢酸ナトリウム溶液をそれぞれ Table.3-3 に示す割合で混合した酢酸緩衝液を調整した。 、 、 の試料については、それぞれ pH 調整をした酢酸緩衝液 50 mL にイオン交換水 50 mL を混合し、100 mL の溶液とした。 の溶液については、pH3.6 に調整した酢酸緩衝液 10 mL とイオン交換水 90 mL を混合し、100 mL の溶液とした (以下、それぞれの溶液を用いて析出した生成物を試料 、 、 と示す。)。この 100 mL の酢酸緩衝溶液をステンレスビーカーに入れ、温度調節機能をもつマグネチックスターラー (IKA[®] 製、RH digital KT/C (温度調節機能付)) を用いて、温度 350 、回転数 0 rpm で加熱し、液温を 98 以上の沸騰条件にした。そこへ液滴ポンプを用いて、炭酸水素カルシウム溶液 300 mL を滴下速度 100 mL min^{-1} で滴下し、炭酸カルシウムを析出させた。この際、液面から滴下ポンプ先端部までの距離は 50 cm とした。

得られた試料は吸引濾過、エタノール洗浄後、自然乾燥させ、X 線回折測定 (XRD) による生成物の同定、走査型電子顕微鏡 (SEM) による粒子形状の観察により評価した。

3-7-2 結果と考察

酢酸緩衝液を添加した各溶液における合成中の沸騰溶液 pH と温度の経時変化を Fig.3-40 に示す。溶液温度は、すべての試料において 98℃ 以上の沸騰状態であった。溶液 pH はすべての試料において、炭酸水素カルシウム飽和溶液を滴下するにつれて上昇し、pH 7 前後で平衡状態となった。また、試料 1 よりも試料 2 の方が、溶液 pH が 7 程度に達する時間が早く、pH の上昇速度は添加溶液の初期 pH ではなく、添加溶液中の酢酸濃度に比例している。

酢酸緩衝液を添加した各試料における析出した炭酸カルシウムの X 線回折測定の結果を Fig.3-41 に示す。すべての試料において、カルサイト、アラゴナイト、バテライトのピークがみられた。(a) の試料 1、(b) の試料 2 と (d) の試料 3 は最強ピークがアラゴナイトであった。(c) の試料 4 は最強ピークがカルサイトであった。沸騰溶液の初期 pH が低い試料 1、試料 2、試料 3 については、無添加試料と比較するとバテライトのピークが多くみられるが、L-アスパラギン酸添加試料でみられた Fig.3-23 のような、バテライトの特徴的なピークはみられなかった。

各試料における析出した炭酸カルシウムの SEM 像を Fig.3-42 に示す。Fig.3-41 の結果より最強ピークがアラゴナイトであった試料 1、2、3 は柱状粒子が数多くみられたが、板状粒子も若干観察された。最強ピークがカルサイトであった試料 4 は菱面体状粒子と柱状粒子が多くみられ、板状粒子はほぼ観察することができなかった。

これらの結果より、酢酸緩衝液を用いて沸騰溶液 pH を調製し、合成した炭酸カルシウムは、無添加のものと比較すると若干板状バテライト結晶の生成がみられるが、L-アスパラギン酸添加試料程の影響はみられなかった。これにより、炭酸水素カルシウム飽和溶液を滴下する、沸騰溶液の初期 pH の値を調整するだけでは、板状バテライト結晶は効率よく生成しないことがわかった。

3-7-3 まとめ

本実験では、3-6 の結果から炭酸水素カルシウム飽和溶液を滴下する沸騰溶液の初期 pH が低い場合、バテライト結晶が生成しやすくなると仮定し、酢酸緩衝液を用いて沸騰溶液の初期 pH を調製し、析出する炭酸カルシウム粒子形態への影響を検討した。

酢酸緩衝液を用いて調整した初期 pH が低いほど、板状バテライト粒子が生成しやすい傾向はみられたが、L-アスパラギン酸を添加した場合と比べてその生成量は極端に少なく、すべての試料において主として生成した結晶形態は柱状アラゴナイト結晶であった。この結果より、沸騰溶液の初期 pH が低く調整するだけでは、板状バテライト結晶は効率的に生成しないことがわかった。

Table.3-3 酢酸緩衝液の pH 調整割合

pH	3.6	4.8	5.6
1M酢酸 / mL	46.3	20.0	4.8
1M酢酸ナトリウム / mL	3.7	30.0	45.2

試料 pH3.6 酢酸緩衝液 50ml + H₂O 50ml

試料 pH4.8 酢酸緩衝液 50ml + H₂O 50ml

試料 pH5.6 酢酸緩衝液 50ml + H₂O 50ml

試料 pH3.6 酢酸緩衝液 10ml + H₂O 90ml

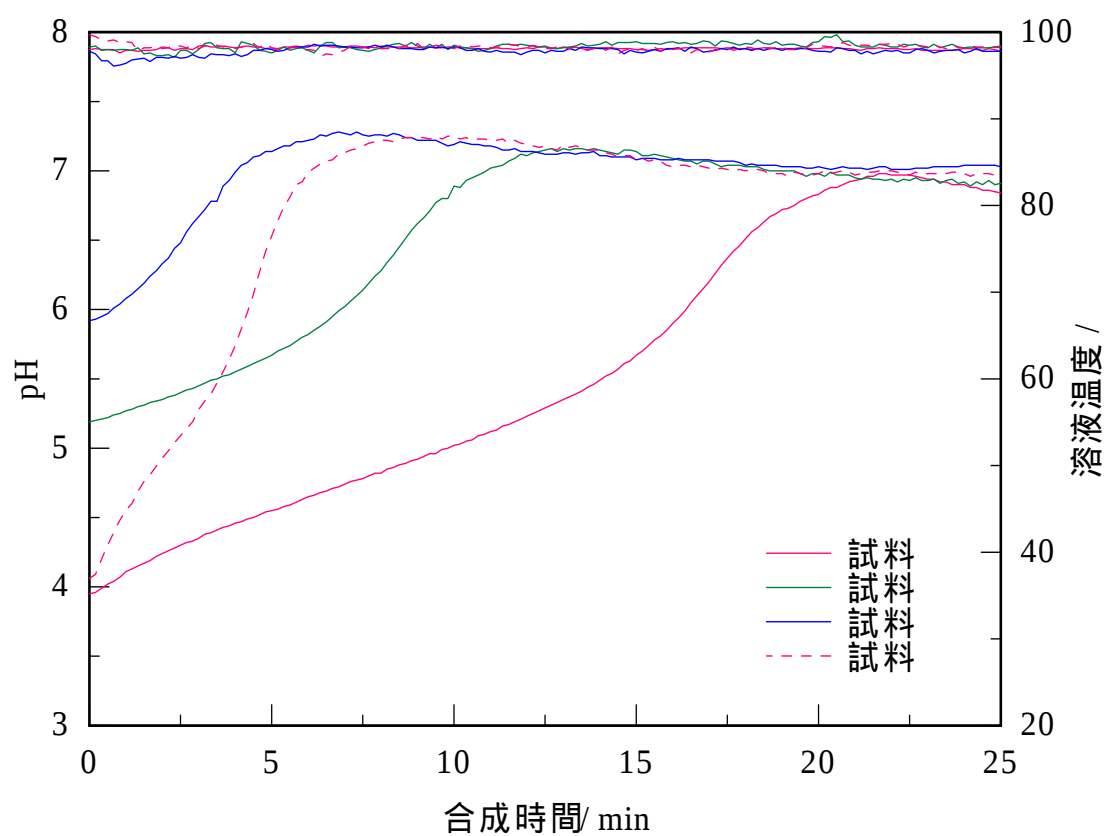


Fig.3-40 各酢酸緩衝液添加による合成中のpHと温度の経時変化

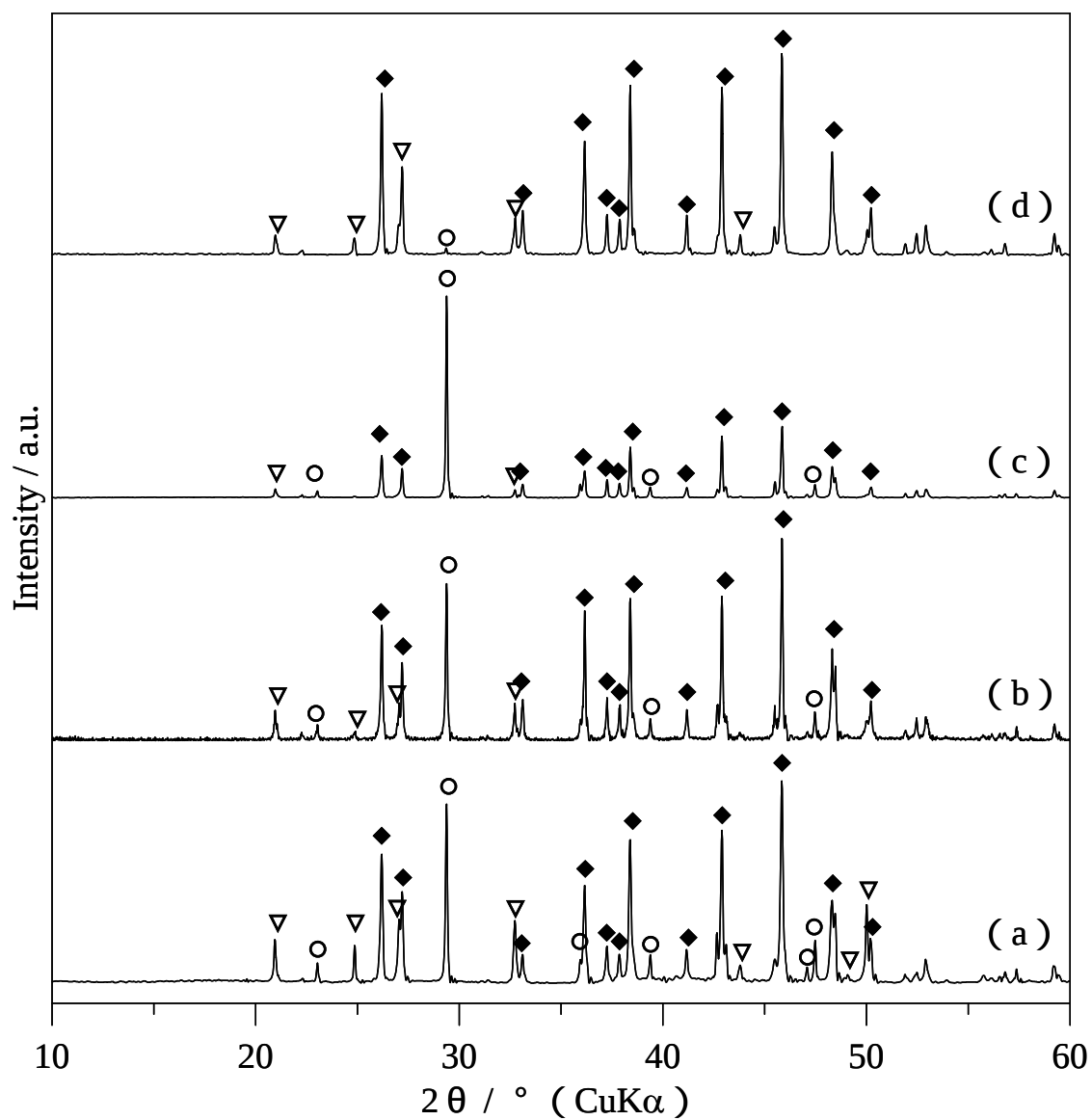


Fig.3-41 酢酸緩衝液を添加した各試料における析出した炭酸カルシウムの X 線回折

(a)試料 , (b)試料 , (c)試料 , (d)試料

○ : カルサイト , △ : アラゴナイト , ◇ : バテライト

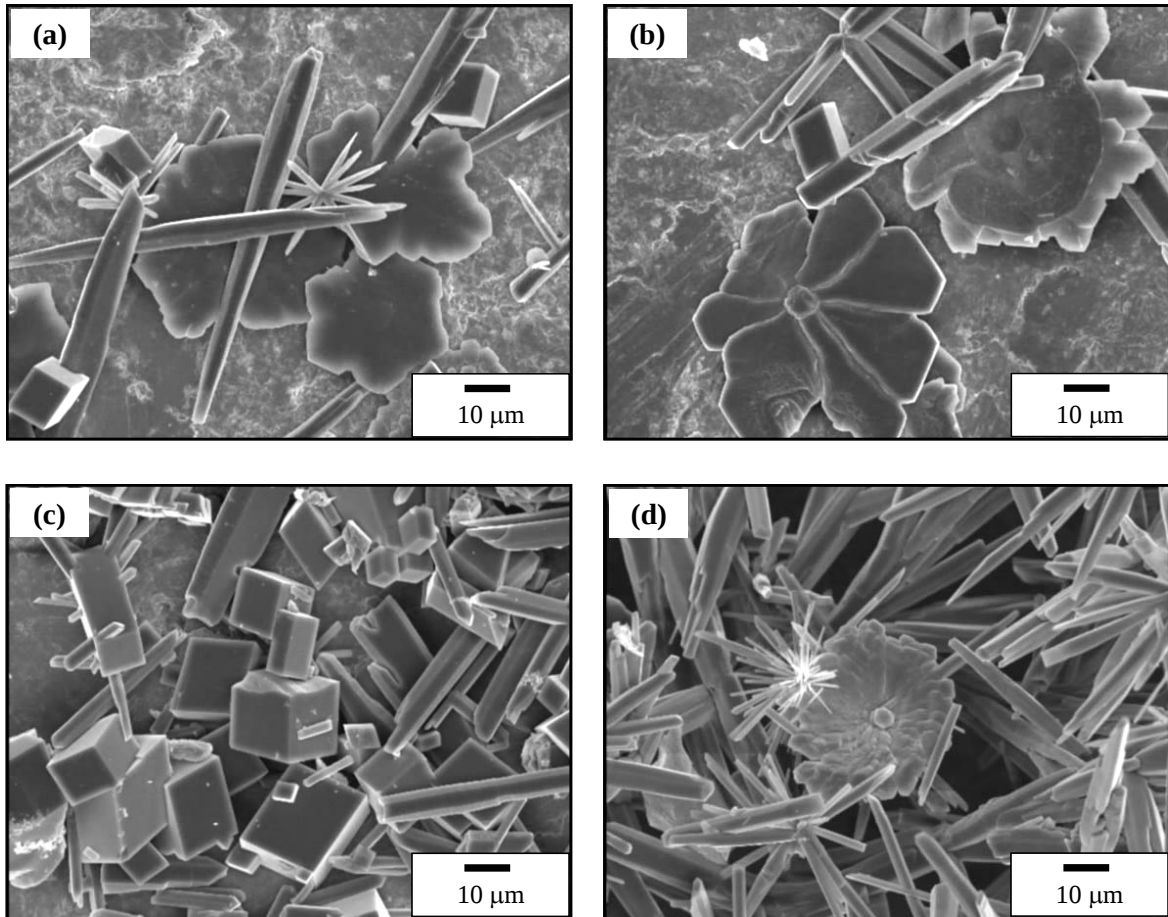


Fig.3-42 各試料における析出した炭酸カルシウムの SEM 像

(a) 試料 , (b) 試料 , (c) 試料 , (d) 試料

3-8 酸性添加溶液を用いた炭酸水素カルシウム溶液からの析出による炭酸カルシウムの形態制御

3-7 より、炭酸水素カルシウム飽和溶液を滴下する沸騰溶液の初期 pH を調整するだけでは板状バテライト結晶が効率よく生成しないことがわかった。よって、板状バテライト結晶の生成する要因として、炭酸カルシウムの析出時に L-アスパラギン酸がなんらかの働きをしていることが考えられる。また、様々な研究で、カルボキシル基はカルシウムイオンと吸着し、その結晶生成に影響を与えることが報告されている。そこで本章では、カルボキシル基をもつ添加物 2 種と塩酸の計 3 種の酸性添加物を用い、生成した炭酸カルシウムの結晶形態に与える影響を検討し、その結果から L-アスパラギン酸の炭酸カルシウム粒子へ与える影響を検討した。

3-7-1 実験方法

添加物として強酸である塩酸 (HCl)、弱酸であり L-アスパラギン酸と同様にカルボキシル基を有する酢酸 (CH_3COOH)、L-アスパラギン酸と同様の酸性アミノ酸である L-グルタミン酸を用いた。これらの試料は、和光純薬工業製特級試薬を用いた。その他の試料は 3-4-1 と同様のものを使用した。

まず、酸性添加物含有溶液を調製した。ステンレスビーカーを用いて、イオン交換水 100 mL にすべての酸性添加物を、後に滴下する炭酸水素カルシウム飽和溶液中のカルシウムイオンモル濃度に対して 0.1 mol% 添加した溶液を調整した。

炭酸カルシウムの析出方法は、3-6-1 に述べた方法と同様の方法でおこなった。

3-7-2 結果と考察

酸性添加物を添加した各沸騰溶液における炭酸カルシウム合成中の pH 経時変化を Fig.3-43 に示す。溶液 pH はすべての試料において、炭酸水素カルシウム飽和溶液を滴下するにつれて上昇し、pH 7 前後で平衡状態となった。また、pH の上昇速度は HCl、

L-グルタミン酸、 CH_3COOH の順ではやかった。

酸性添加物を用いて合成した各試料における炭酸カルシウムの X 線回折測定の結果を Fig.3-44 に示す。すべての試料において、カルサイト、アラゴナイト、バテライトのピークがみられた。(a) の HCl 添加試料と (c) の L-グルタミン酸添加試料では最強ピークはバテライトであった。(b) の CH_3COOH 添加試料は最強ピークがアラゴナイトであった。

各試料における析出した炭酸カルシウムの SEM 像を Fig.3-45 に示す。(a) の HCl 添加試料は、アラゴナイトだと考えられる柱状粒子のほかに、雪の結晶のような特徴的な形状をもった粒子が数多くみられた。(b) の CH_3COOH 添加試料では、若干板状粒子が確認できたが、3-7 での実験と同様で主として生成している粒子形状は柱状粒子であった。(c) の L-グルタミン酸添加試料は、L-アスパラギン酸添加試料と非常によく似た形状の、板状粒子が数多くみられた。今回、Fig.3-44 に示した X 線回折測定の結果は、簡易型の X 線回折装置を用いて測定したため、粒子の配向性を測定することができない。生成した粒子の配向性を測定することができる X 線回折装置を用いてこの試料を分析すれば、安定な結晶面を決定することができるだろう。

これらの結果より、酸性添加物も種類によって析出する炭酸カルシウムの結晶形態、形状に差が生じることがわかった。 CH_3COOH 添加試料と L-グルタミン酸添加試料は、同じカルボキシル基を有するにもかかわらず、析出した板状粒子の生成量には大きな差が生じた。この結果より、添加物によって Ca^{2+} イオンと吸着する力が異なるのではないかと考えられる²⁰⁾。 CH_3COOH 中のカルボキシル基は Ca^{2+} イオンに配位するが、その吸着力が弱く、結晶成長過程において表面からほとんど脱離してしまい炭酸カルシウムの結晶化に影響を与えなかったと考えられる。今回の実験では、酸性アミノ酸中のカルボキシル基は、 Ca^{2+} イオンと強く吸着し、析出する炭酸カルシウム結晶の成長を抑制、板状粒子を生成させる効果を持つことがわかった。

3-7-3 まとめ

本実験では、酸性物質を添加した沸騰溶液に炭酸水素カルシウム飽和溶液を滴下し、析出した炭酸カルシウム結晶形態、形状への影響を検討した。 HCl 、 CH_3COOH を添加した場合、バテライトの生成が若干みとめられたが、主となる生成物は無添加試料でみられたアラゴナイト柱状粒子であった。また、 HCl を添加すると、雪の結晶のような特異的な形状の粒子がみられた。 L -アスパラギン酸と同様の酸性アミノ酸である L -グルタミン酸を添加すると、 L -アスパラギン酸添加試料と非常によく似た板状粒子が生成し、XRD ピークもバテライトが最強ピークであった。よって、今回の実験方法により炭酸カルシウムを析出させる際、酸性アミノ酸は板状バテライト粒子を生成するのに効果的な添加物であることがわかった。

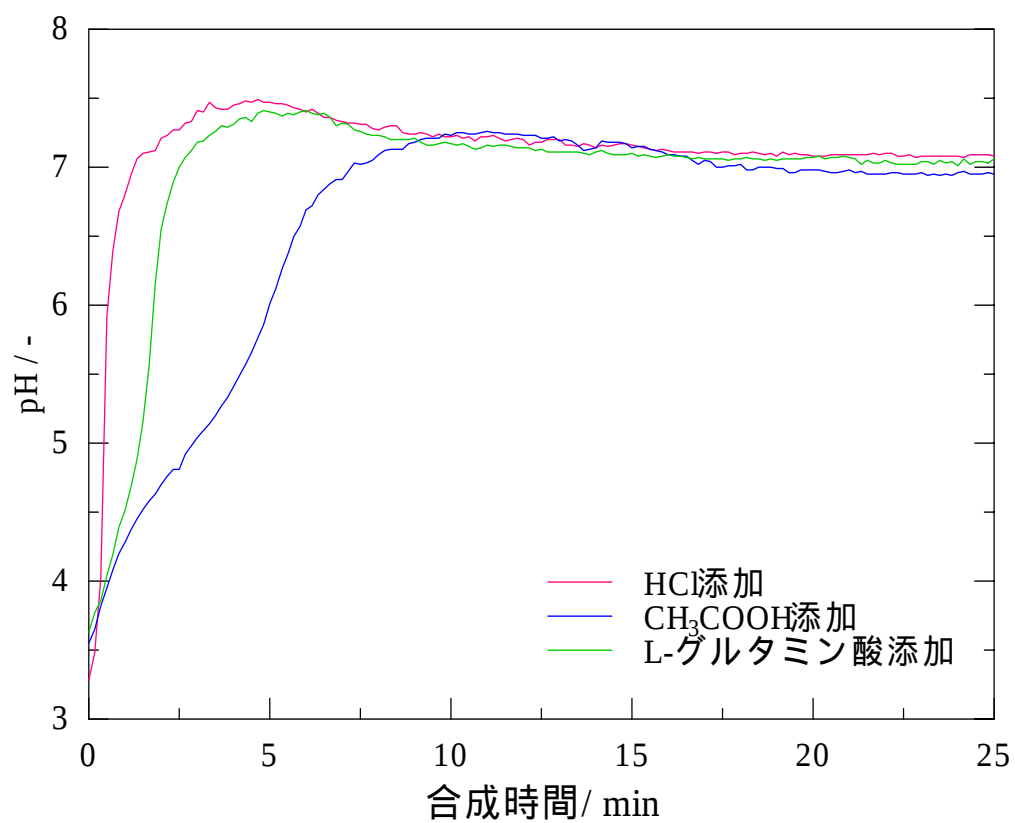


Fig.3-43 酸性添加物を添加した各沸騰溶液における炭酸カルシウム合成中の pH 経時変化

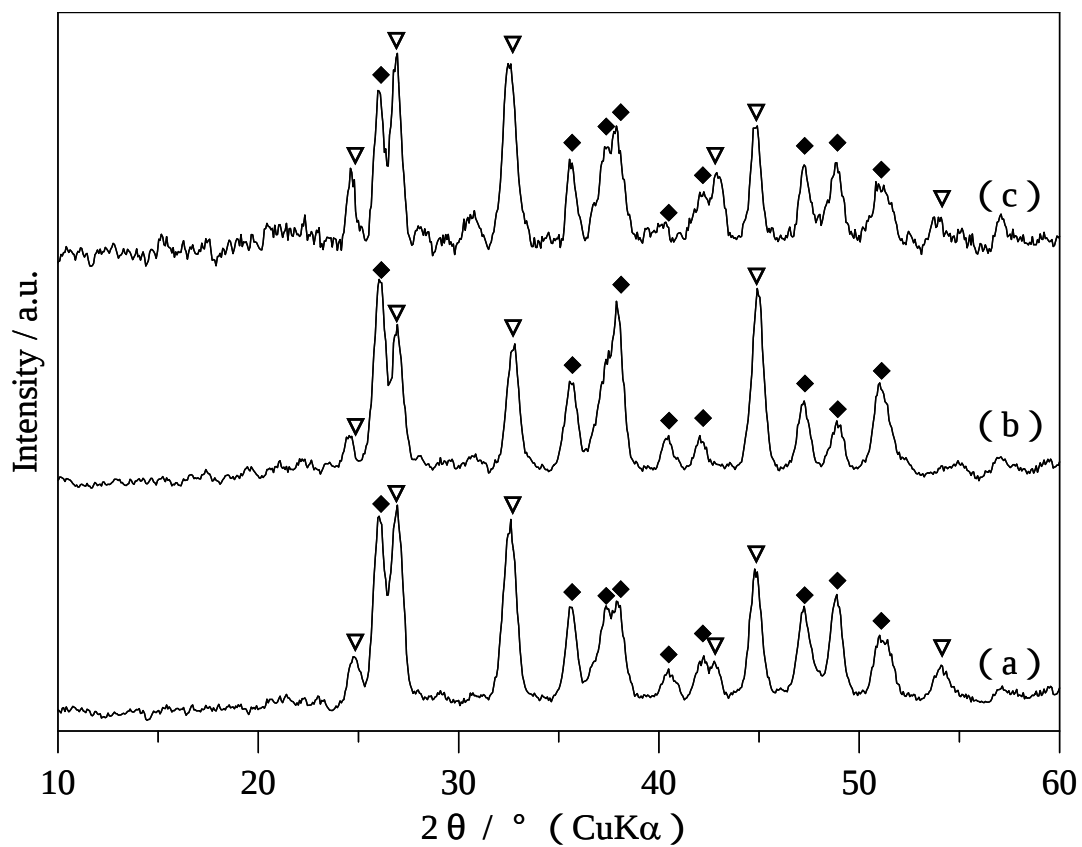


Fig.3-44 酸性添加物を用いて合成した各試料における炭酸カルシウムの X 線回折

(a)塩酸添加試料，(b)酢酸添加試料，(c)L-グルタミン酸添加試料

○：カルサイト，△：アラゴナイト，◇：バテライト

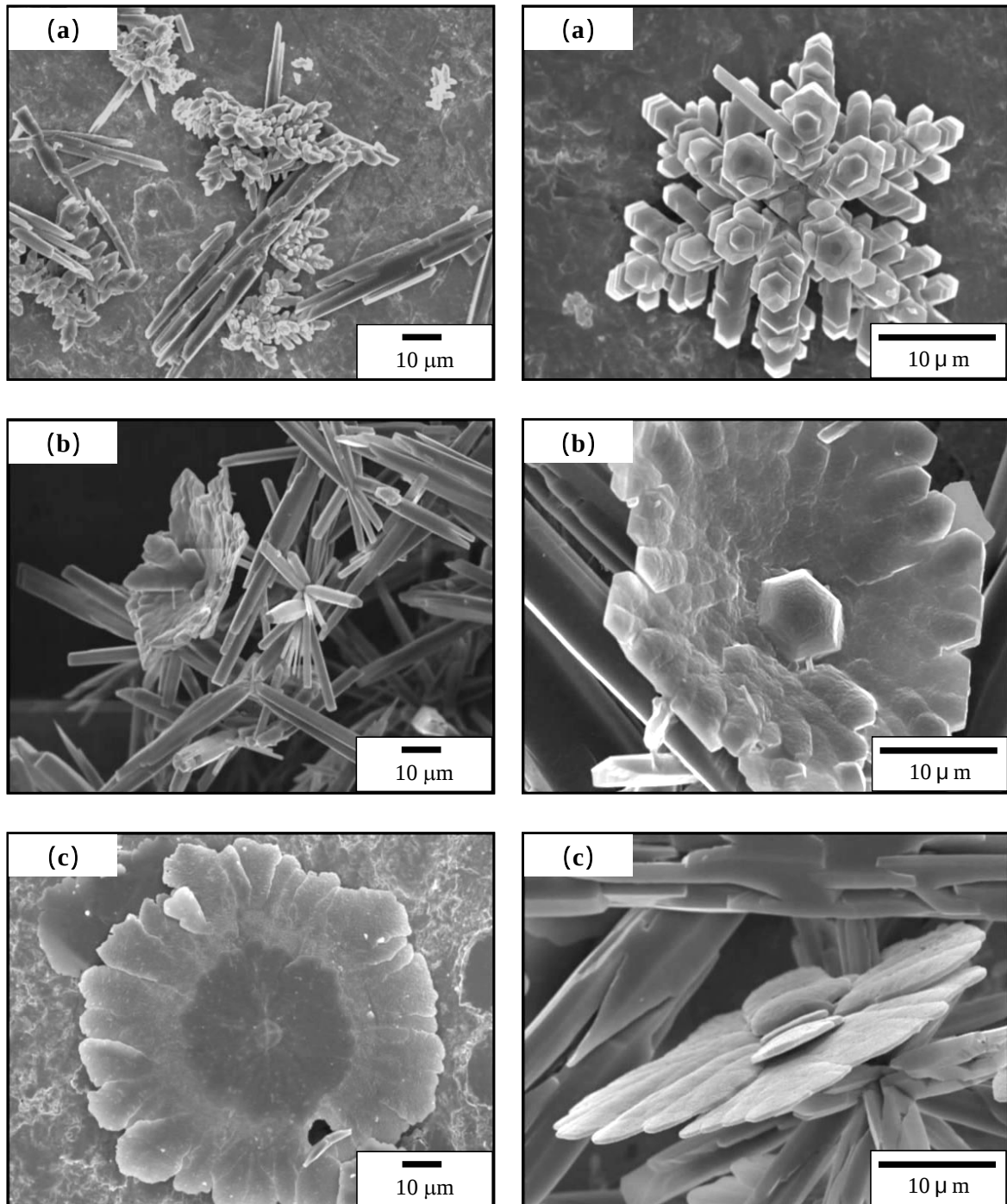


Fig.3-45 各試料における析出した炭酸カルシウムの SEM 像

(a)塩酸添加試料，(b)酢酸添加試料，(c)L-グルタミン酸添加試料

第四章

総括

炭酸カルシウムは安価な無機フィラーとして、様々な分野で用いられている。その粒子サイズや形態を容易に制御し製品化することができれば、高付加価値をもったフィラーとなるため、炭酸カルシウムの形態制御について様々な研究が盛んに行なわれている。様々な形態制御方法が研究されている中で、貝殻中で有機成分が炭酸カルシウムの結晶形態を制御していることに着目した。本研究では、アミノ酸を添加物として用いることによる炭酸カルシウムの合成を行い、添加物の添加量、合成時間、など各種合成条件が炭酸カルシウムの結晶多形、サイズ、形状に及ぼす影響を検討した。

第1章では、緒言として炭酸カルシウムの特徴、貝殻中の炭酸カルシウム結晶生成のメカニズム、粒子サイズ、形状による無機フィラーの役割などを述べ、本研究の目的について示した。

第2章では、水酸化カルシウムを原料とした石灰乳炭酸化法による炭酸カルシウムの合成を行い、合成温度、添加物として用いた L-アスパラギン酸の添加量が、炭酸カルシウムの合成において結晶形態、形状に及ぼす影響について報告した。

その結果、原料の水酸化カルシウムに対して L-アスパラギン酸を 0.5 mass%以上添加し炭酸化反応をおこなうことにより、微細な粒子が一方向に連なった針状粒子の合成ができ、その生成機構として、反応初期に生成した球状粒子が、反応が進むにつれて連鎖状粒子へ変化していくことがわかった。石灰乳炭酸化法の研究において、山田らは合成中の溶液伝導率の変化を測定することにより、炭酸カルシウム生成機構の検討をおこな

っている²⁰⁾。本実験においても、炭酸化反応中の溶液内の電気伝導度を測定することで、更なる針状粒子の生成機構の解明がおこなえるのではないかと考えている。また、生成した炭酸カルシウムは凝集体となってしまうため、適切な分散剤の選択も必要であると考えている。

第3章では、沸騰溶液中に炭酸水素カルシウム飽和溶液を滴下し、脱炭酸させることにより炭酸カルシウムの析出を行い、各種アミノ酸、添加量、炭酸水素カルシウム滴下距離が炭酸カルシウムの合成において粒子形状、粒子サイズに及ぼす影響について報告した。

貝殻タンパク質に多く含まれているアミノ酸を添加したところ、酸性アミノ酸の L-アスパラギン酸を添加すると、析出した炭酸カルシウムの結晶形態が変化した。また、炭酸水素カルシウム飽和溶液の滴下距離を変えることで、析出した結晶形態は変化した。炭酸水素カルシウム飽和溶液の滴下距離 50 cm、L-アスパラギン酸添加溶液を用いて脱炭酸をおこなうと、板状バテライト粒子が生成することがわかった。L-アスパラギン酸のカルボキシル基がカルシウムイオンと吸着しやすいため、析出した炭酸カルシウムの結晶形態に影響を与えたと考えられる。また、L-アスパラギン酸と同様の酸性アミノ酸である L-グルタミン酸を添加物として用いた場合、同様に板状バテライト粒子が生成した。しかし、分子内にカルボキシル基を有する酢酸や、強酸の塩酸を添加物として用いても板状粒子は生成しなかった。今後は、なぜ酸性アミノ酸のみが析出する炭酸カルシウムの結晶形態を変化させるのか、板状バテライト粒子の生成機構の更なる解明を期待したい。

第4章では、総括として本研究の内容をまとめた。

参考文献

- 1) 杉田隆, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **14**, 226-231 (2007)
- 2) 星野洋美, 2003 年度修士論文 (2003)
- 3) 加藤隆史監修, バイオミネラリゼーションとそれに倣う新機能材料の創製, 111 (2007) シーエムシー出版発行
- 4) 加藤隆史監修, バイオミネラリゼーションとそれに倣う新機能材料の創製, 172 (2007) シーエムシー出版発行
- 5) 大森昌衛他, 海洋生物の石灰化と系統進化, 90-95 (1988) 東海大学出版会発行
- 6) 松岡正邦監修, 結晶多形の最新技術と応用展開, 167 (2005) シーエムシー出版発行
- 7) 無機マテリアル学会編, セッコウ石灰ハンドブック, 128-134 (1995) 技報堂出版発行
- 8) 北村光孝, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **8**, 515-522 (2001)
- 9) 太田義夫, 乾 三郎, 岩下哲志, 春日敏宏, 安部良弘, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104** [3] 196-200 (1996)
- 10) 味の素株式会社編, アミノ酸ハンドブック, 6-7, 150-159 (2003) 工業調査会発行

- 11) 相馬勲著, フィラーデータ活用ブック, 10-21 (2004) 工業調査会発行
- 12) 氏平裕輔著, 化学分析, 252 (1993) 昭晃堂発行
- 13) 化学大辞典 (1989) 東京化学同人発行
- 14) 遠山岳史, 小島芳行, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **14**, 239-248 (2007)
- 15) 守吉佑介 他, 無機材料必須 300, 500 (2008) 三共出版発行
- 16) 安江 任, 佐藤江利子, 小島芳行, 荒井康夫, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **3**, 372-379 (1996)
- 17) 小暮敏博, 田中順三, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **8**, 540-544 (2001)
- 18) Hua Tong, Wentao Ma, Leilei Wang, Peng Wan, Jiming Hu, Lianxin Cao, *Biomaterials*, **25**, 3923-3929 (2004)
- 19) 北野康 他, 炭酸ガスの化学, 147-150 (1976) 共立出版発行
- 20) 杉原久夫, 小野健一郎, 足立健太郎, 瀬戸口由加子, 石原達己, 滝田祐作, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104** [9] 832-836 (1996)
- 21) 山田英夫, 原 尚道, *Gypsum & Lime*, No.194, (1985)

謝辞

本論文をまとめるにあたり、非常に多くの方々からの御指導、ご助言をいただきました。ここに心から感謝の意を表し、謝辞とさせていただきます。

法政大学工学部物質化学科 浜中廣見 教授、法政大学マイクロ・ナノテクノロジーセンター 守吉佑介 客員教授には、研究室に配属されてから今日に至るまでの3年間、研究活動、日常生活全般に至るまで、様々な御指導、ご助言をいただきました。学部時代には経験できなかった大変有意義な日々を過ごすことができました。心から感謝し、厚く御礼申し上げます。

法政大学工学部物質化学科 大河内正一 教授には、本論文の審査過程におきまして、貴重なご教示とご助言を頂きました。

そして、これまで大学生活において充実した時間を共に過ごしてきた上原子拓氏、矢口大氏および同級生諸氏、先輩・後輩一同にも心から感謝しております。本当にありがとうございました。

以上に述べました方々及びご氏名を挙げることを略させていただきました多くの方々に心から厚く御礼申し上げます。