

アミノ酸添加溶液から析出する炭酸カルシウムの多形と形態

渡邊, 健 / WATANABE, Ken

(発行年 / Year)

2012-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2012-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2011 年度 修士論文

アミノ酸添加溶液から析出する
炭酸カルシウムの多形と形態

THE POLYMORPHS AND MORPHOLOGIES OF CALCIUM CARBONATES
PRECIPITATED FROM SOLUTIONS WITH AMINO ACIDS

指導教員 石垣隆正教授

法政大学大学院工学研究科
物質化学専攻修士課程

10R2125

ワタナベ ケン
渡邊 健

Abstract

The addition of amino acid additives on the polymorphs and the crystal morphologies of calcium carbonates precipitated from the saturated solution of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ was characterized by XRD and SEM. The calcite crystals of rhombic shape were precipitated from the solutions with arginine, while a mixture of calcite crystals, needle-like aragonite, and sheet-shaped vaterite was precipitated from the solutions without amino acid, and with glutamic acid and glycine. These results have relevance to the formation mechanism of calcium carbonates and suggest that their polymorphs and morphologies are related to the effect of pH values rather than the adsorption of amino acids in solutions. It is thought that CO_3^{2-} ions play an important role in the formation of calcite crystals at high pH, while HCO_3^- ions contribute to the formation of calcite, aragonite, and vaterite at low pH. The adsorption of glutamic acid and glycine was considered to stabilize {0001} planes of vaterite.

Key Words : *Calcium carbonate, Morphology, Polymorph, Amino acid*

目次

第1章 緒言	1
1-1 はじめに	1
1-2 炭酸カルシウム	2
1-2-1 カルサイト	3
1-2-2 アラゴナイト	4
1-2-3 バテライト	5
1-3 炭酸カルシウムの分類	9
1-3-1 天然炭酸カルシウム	9
1-3-2 合成炭酸カルシウム	9
1-4 フィラー	10
1-4-1 フィラーの形状と機能的特徴	10
1-4-2 フィラーの粒子サイズと機能的特徴	12
1-4-3 炭酸カルシウムのフィラーとしての用途	12
1-5 液相での炭酸カルシウムの結晶成長	14
1-5-1 結晶核の生成	14
1-5-2 結晶成長	16
1-6 炭酸水素カルシウムから析出する炭酸カルシウムの形態	17
1-7 バイオミネラリゼーション	31
1-8 アミノ酸	33
1-9 本研究の目的	35
第2章 アミノ酸添加溶液から析出する 炭酸カルシウムの多形と形態	36
2-1 はじめに	36
2-2 炭酸水素カルシウムの合成	37
2-3 実験方法	38
2-4 アミノ酸添加による多形の生成割合への影響	41

2-4-1	結果と考察	41
2-4-2	まとめ	25
2-5	アミノ酸添加による形態への影響	84
2-5-1	結果と考察	84
2-5-2	まとめ	86
第3章	総括	90
	参考文献	92
	謝辞	93

第1章

緒言

1-1 はじめに

炭酸カルシウム(CaCO_3)は資源の乏しい日本において高品質な材料が豊富に存在する地下資源の一つである。現在、種々の素材原料・充填材・添加物などとして利用されているが、その形態や粒径は利用される材料の物理的・化学的性質に影響するので、容易に形態を制御する方法の確立が求められている。

炭酸カルシウムを充填剤として用いる場合には天然石灰石を粉砕、分級した重質炭酸カルシウム(**Ground calcium carbonate**)が利用されてきたが、重質炭酸カルシウムは粒径の制御は困難であり、形態にはばらつきがある。プラスチック材料やゴム材料の技術の進歩により、充填剤である炭酸カルシウムの形態制御や粒径制御が求められるようになった。現在は化学的に合成される軽質炭酸カルシウム(**Precipitated calcium carbonate**)が多く用いられており用途によって強度、分散性、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る。この軽質炭酸カルシウムは化学合成の条件を変えることにより形態、粒径をコントロールすることができるが、経験的に得られた条件で形態、粒径制御が行われており、多形と結晶成長、形態と温度の関係、多形の生成割合、pHとの関わりは明らかとなっていない。そのため形態や多形、粒径の制御の要因に関わる基礎データの抽出は工業的に大変重要なテーマとなっている。

1-2 炭酸カルシウム

炭酸カルシウムは石灰石、大理石などの主成分である。 CaCO_3 の粉体は重質炭酸カルシウムと軽質炭酸カルシウムとに分けることができる。前者は天然産の高品質石灰石を機械的に粉碎・分級することで得られ、後者は石灰乳に二酸化炭素を吹き込むことで化学的に得ることができる。 CaCO_3 の結晶多形は、カルサイト、アラゴナイト、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、石灰石やチョークがカルサイト結晶であり、真珠、サンゴなどはアラゴナイト結晶である。バテライト結晶は熱力学的に準安定相なので、自然界で見ることには大変困難であり、化学合成によりその存在が知られている。粒子の形状は市販の軽質炭酸カルシウム(カルサイト)では立方体状や紡錘状が最もよく見出される。重質炭酸カルシウム(カルサイト)は粉碎して製造されるので粒径、形状は不揃いである。アラゴナイトは柱状、バテライトは球状が知られている。

1-2-1 カルサイト

・結晶系	三方晶
・格子定数 (Å)	a 4.989
	b 4.989
	c 17.062
・密度	2.71 g/cm ³
・モース硬度	3
・溶解度(/100cm ³ ,20°C)	1.4 mg
・形態	{104}がF面であり、{104}を囲む菱面体が安定な形態である。

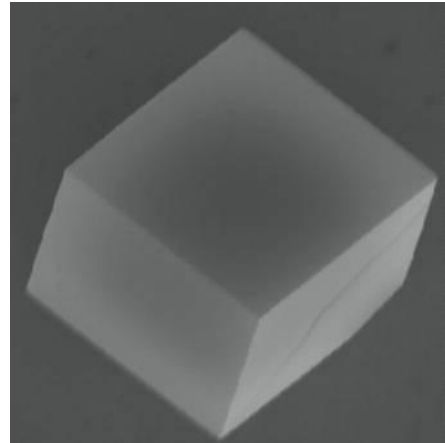


Fig.1-1-1 カルサイト菱面体状粒子

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 CaCO_3 である。その構造は NaCl 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の Na^+ の位置に Ca^{2+} が、 Cl^- の位置に平面三角形の CO_3^{2-} が配列している。カルサイトの結晶構造を Fig.2-1-1 に示す。

1-2-2 アラゴナイト

・結晶系	斜方晶
・格子定数 (Å)	a 4.9614±0.003 b 7.9671±0.004 c 5.7404±0.004
・密度	2.94 g / cm ³
・モース硬度	3.5~4.0
・溶解度(/100cm ³ ,20°C)	1.5 mg
・カルサイト転移温度	約 450°C
・形態	斜方晶{110}を双晶面とし、擬六方晶の構造をとる ことが多い。

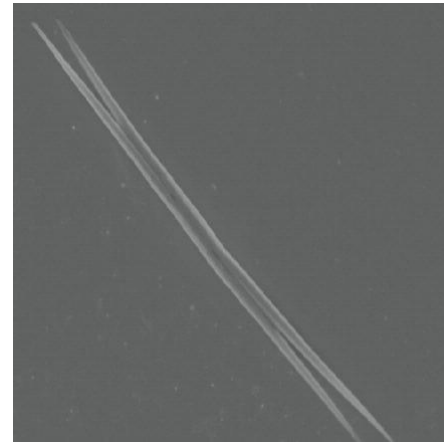


Fig.1-1-2 アラゴナイト針状粒子

その形態は c 軸方向に伸びた針状結晶を示す。

アラゴナイトはアラレ石、貝殻として天然に存在し、熱力学的に準安定相となっている。斜方晶に属し、見かけの結晶形態は柱状で、その構造は Fig.2-1-2 に示す。

Ca²⁺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、高压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 Ca²⁺は 9 配位殻 6 配位に変化する。CO₃²⁻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 CO₂ ガスを吹き込み、最適条件を整えれば針状または柱状のアラゴナイトが生成できる。すでに大きさ 0.2×2 μm 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。しかし、その反応条件はいまだ不明である。

1-2-3 バテライト

・結晶系	六方晶
・格子定数 (Å)	a 4.13 ± 0.01 b 4.13 ± 0.01 c 8.48 ± 0.02
・密度	2.64 g/cm^3
・モース硬度	—
・溶解度(/ $100\text{cm}^3, 20^\circ\text{C}$)	2.4 mg
・カルサイト転移温度	約 400°C
・形態	生物界では貝殻に薄板として見る ことができる。 実験的には微細な球状板状粒子の凝 集体として見られる。

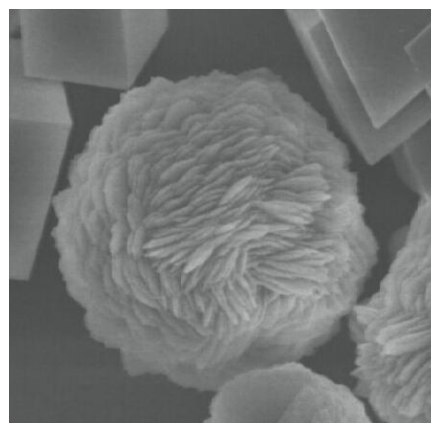


Fig.1-1-3 バテライト凝集体

バテライトは自然界ではほとんど見ることはできず、 CaCO_3 の湿合成のときだけ生成する。 CaCO_3 の結晶構造の中では最も不安定であり、熱力学的には準安定相となっている。結晶構造は六方晶に属し、その構造を Fig.2-1-3 に示す。

カルサイトの平面三角形 CO_3^{2-} 基は六方晶表示で(0001)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さいに見出されるが、単一相として合成するのは極めて難しい。

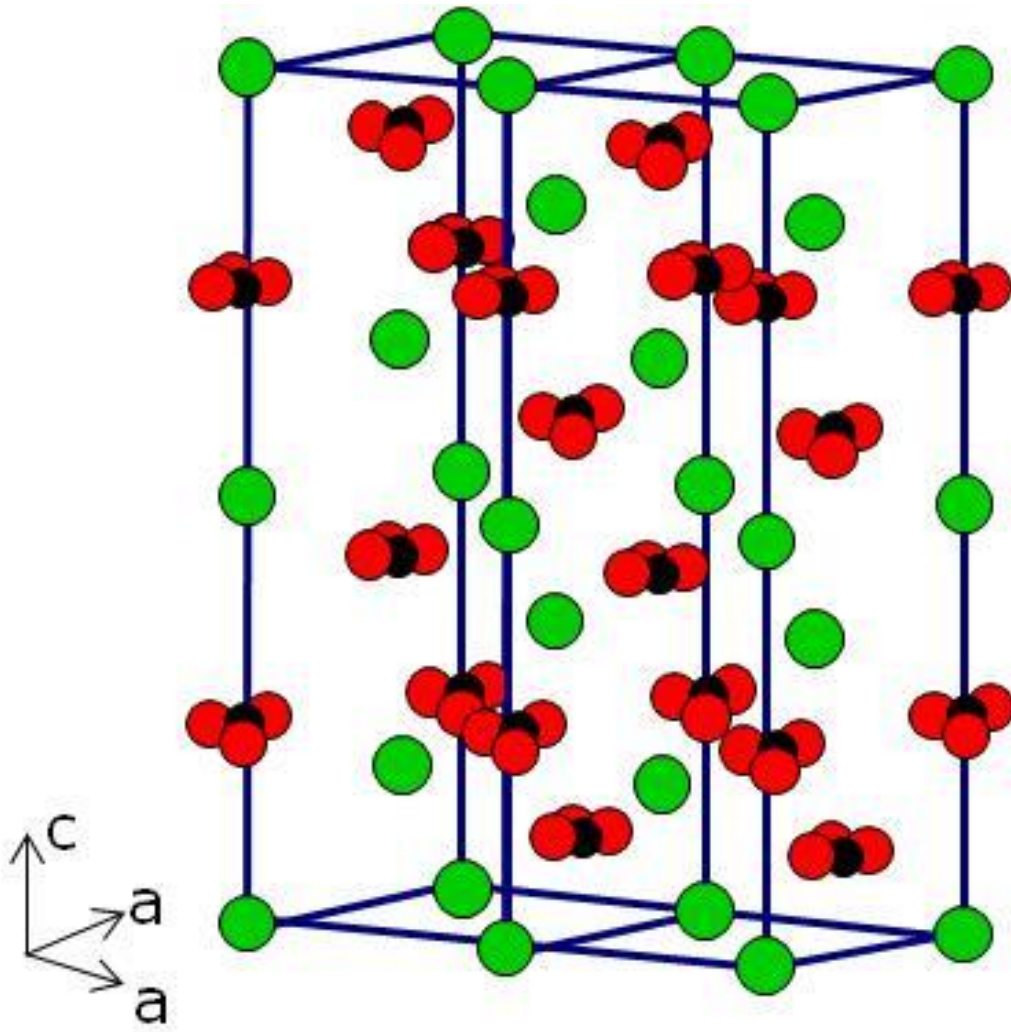


Fig.1-2-1 カルサイトの構造

● : Ca, ● : C, ● : O

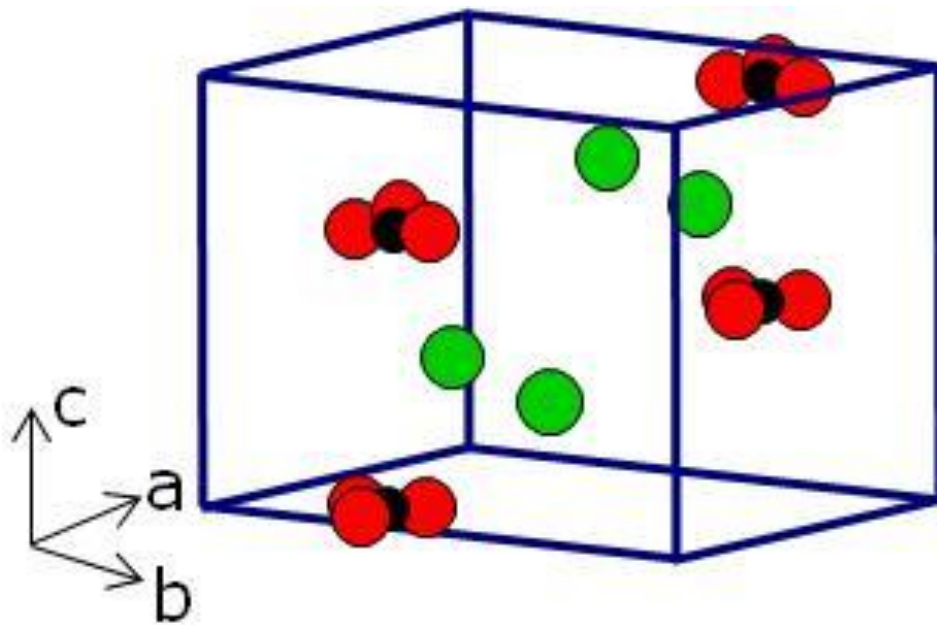


Fig.1-2-2 アラゴナイトの構造

● : Ca, ● : C, ● : O

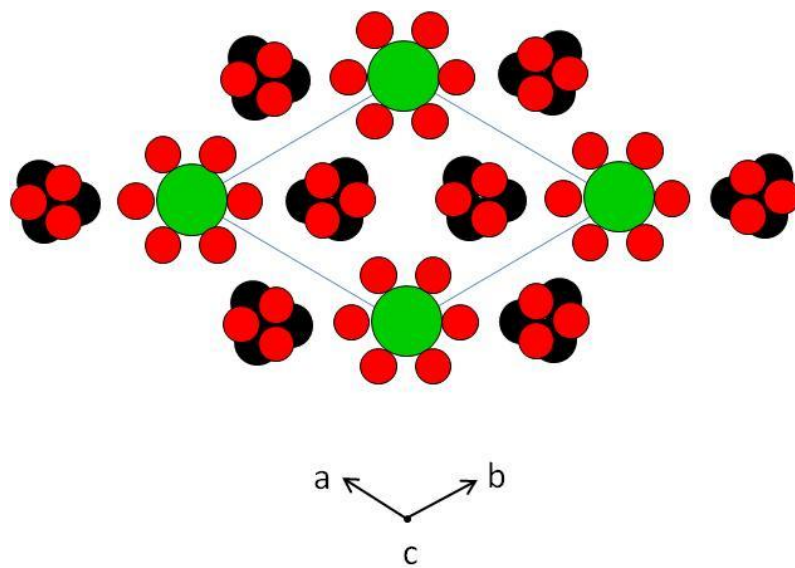
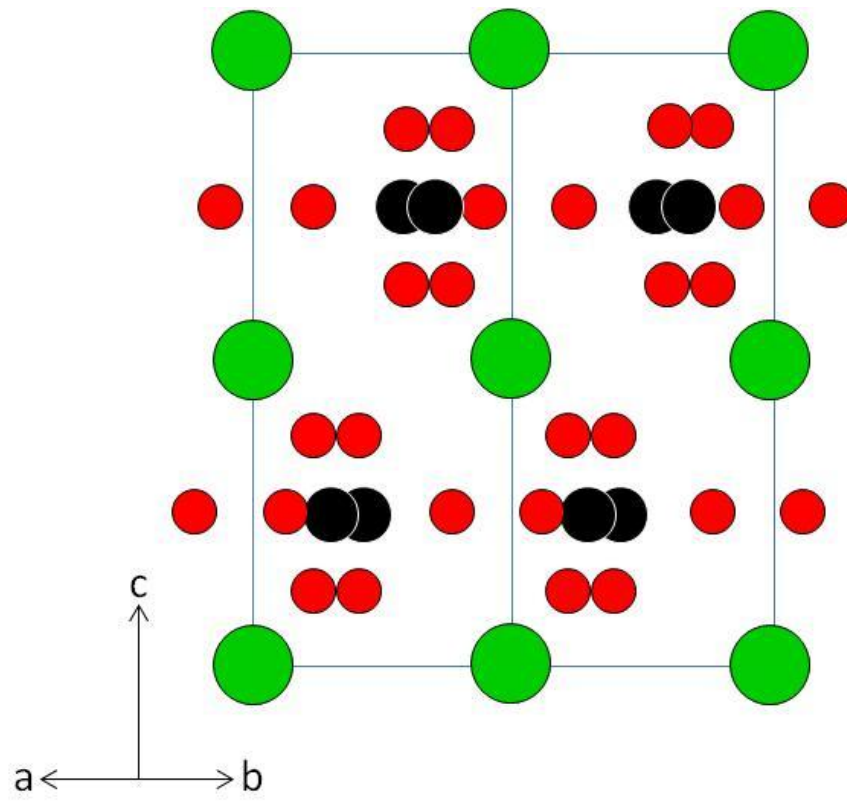


Fig.1-2-3 バテライトの構造

● : Ca, ● : C, ● : O

1-3 炭酸カルシウムの分類

工業用として生産される炭酸カルシウムは天然炭酸カルシウムと合成炭酸カルシウムに大きく分けることができる。使用目的により、それらを使い分けている。

1-3-1 天然炭酸カルシウム

天然で産出された炭酸カルシウムなどを原料としたものが天然炭酸カルシウムである。用途により白亜、胡粉、重質炭酸カルシウムなどに分類される。主に高品質の石灰石を粉砕して得られるが、貝殻、海洋生物殻、などを利用する場合もある。石灰石は日本でも資源豊富であり、粉砕して得られた重質炭酸カルシウムは非常に安価に提供されるが、粉砕・分級で得られるため形態制御が不可能であり粒径も疎らである。

1-3-2 合成炭酸カルシウム

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または沈降炭酸カルシウムと呼ばれ、以下のような合成法が知られている。

- (1) 炭酸水素カルシウムを加熱する均一沈殿法
- (2) 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
- (3) カルシウムイオンを含む溶液 (CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ などの水溶液) と炭酸イオンを含む溶液 (Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ などの水溶液)を混合し反応させる不均一沈殿法
- (4) 非晶質炭酸カルシウムの結晶化

一般に工業的な合成法で用いられているのは、(2)の炭酸ガス反応法である。この方法では石灰石(CaCO_3)を焼成し生石灰(CaO)を生成する。この生石灰を水和させ得られた水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)と焼成の過程で生じた二酸化炭素(CO_2)を反応させ炭酸カルシウムを合成する。二酸化炭素の排出を抑制させる面では非常に有利な合成法だが、多段階の反応を必要である。一方で(1)の炭酸水素カルシウム水溶液を加熱する方法は原料炭酸カルシウム懸濁液に二酸化炭素を反応させ炭酸水素カルシウムを精製し、その炭酸水素カルシウム溶液を加熱し炭酸カルシウムを合成するという簡単な操作で軽質炭酸カルシウムを得ることができる。また、炭酸ガス反応法が不均一沈殿法であるのに対し、この方法は均一沈殿法であるので現在の石灰工業で得られる炭酸カルシウムと異なった粒子形態の制御が期待できる。

1-4 フィラー

ゴムやプラスチックなどの有機系ポリマー材料は易加工性や絶縁性、軽量など優れた特性を有しているため様々な分野において利用されている。有機系ポリマーの機能性の向上は高いコストが問題となるが無機フィラーによって機能を付加することによりコストの低減が可能である。また、有機系ポリマーのみでは耐熱性や強度に問題があり、用途が制限される場合があるが、無機フィラーを添加し複合化することによって欠点を補うと同時に更なる機能性複合材料の開発が可能である。

現在、様々なフィラーが開発、利用されているが、フィラーの性能は化学組成の他に粒径、形状などの形態的な要因によっても大きく左右される。そのため、容易に形態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。^{2,3)}

1-4-1 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に大きく影響する。フィラーの形状を分類すると、①無定形粒状・球状、②針(ウイスキー)状、③板状、の三つに大別できる。Table.1-1 にフィラーの形態的相違と機能発現上の傾向を示し、上記の三つの形態について形状によるフィラーの特性を述べる。

① 無定形粒状・球状フィラーの特徴

- (i) 易加工性：粘土の上昇が少なく流動性がよい。分散性がよい。
- (ii) 物性の等方性：形状異方性がないため物性にも異方性がない。
- (iii) 靱性への悪影響が少ない：フィラーの応力集中が偏在しないため耐衝撃性の低下が小さい
- (iv) 成形後の変形が少ない：等方性のためソリなどの変形がでにくい。
- (v) 金型や成形機の摩耗が少ない：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ところである。プラスチックとフィラーでは熱膨張係数が異なるので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ではソリや変形が起ってしまう。球状粒子は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り、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。

② 針状・繊維状フィラーの特徴

(i) 力学的・熱的補強効果：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。

(ii) 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。

(iii) 制振性がある：高弾性率のウイスキーや繊維は一般的に制振効果が高い。

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。

③ 板状フィラーの特徴

(i) 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。

(ii) 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。

(iii) 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。

(iv) 遮断効果が高い：光、熱、ガス、水などの遮断効果が高い。

(v) 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。

1-4-2 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極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、第一臨界粒径がおおよそ $100\ \mu\text{m}$ 、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。第二臨界粒径は $1\ \mu\text{m}$ あたりで、第一、第二の間が通常フィラーとして扱いやすい領域で、機械的粉砕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。第三臨界粒径は $100\ \text{nm}$ 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二を境にして比表面積が飛躍的に増大し、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。さらに第三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。

1-4-3 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自給が可能な材料の一つであり、高結晶性の石灰石が大量に産出されるため、汎用フィラーとして幅広い分野で用いられている。

高品質な石灰石を粉砕・分級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剤として用いられる他、白色度、強度の向上のために製紙に用いられる。化学的安定性が非常に高く、他のフィラーと併用して用いられる場合もある。安価で環境低負荷であり、扱いやすい素材であり、サイズや形態の制御技術の進歩によって機能性フィラーとして多く用いられるようになっている。

化学合成によって得られた炭酸カルシウムは軽質炭酸カルシウムと呼ばれる。合成工程をコントロールすることによって様々な粒子形態・サイズの粒子を得ることが可能であり、表面改質も可能である。粉砕によって得る重質炭酸カルシウムよりも形態制御が容易であるため高機能性フィラーとしての用途面の多様性がある。しかし、単一相の合成法は確立されておらず、多形の析出割合の制御法の確立は工業的に大変重要である。

Table.1-1 フィラーの形態的相違と機能発現上の傾向

	針状	板状	球状
力学的特性	大	大～中	小
破壊靱性	小	中～小	大
伸び	小	中～小	大
耐熱性	大	大	小
熱伝導性	大	中	小
熱膨張性	小	中～小	大
導電性	大	中	小
加工性	大	大～中	小
金型摩耗性	大	中	小
寸法安定性	大	大～中	小
耐変形性	小	大～中	大
配向性	大～中	大	小
光遮蔽性	中	大	小
制振性	大～中	大	小

1-5 液相での炭酸カルシウムの結晶成長

炭酸カルシウムの溶液中での析出、粒成長は核生成段階、結晶成長段階に分けることができる。水溶液中でのガラス基板上への析出について考える。

1-5-1 結晶核の生成

一般に、過飽和溶液から固相粒子（核生成）、成長させる過程は溶解度曲線と過溶解度曲線の関係(Fig.1-3)から説明できる¹⁾。ある温度で不飽和溶液の濃度 A から B,C と濃縮していくと、溶液から核粒子が析出するのは溶解度 C_s のレベルではなく、もっと高い濃度 C_0 のレベルであるこの C 点が過飽和溶解度であるが、核粒子の析出により濃度は再び B と C の間に下がる。この $(C_0 - C_s)$ の準安定領域では新しい核粒子の生成は起こらず、C 点以上で生成した核粒子の成長のみ起こる。この領域では臨界サイズ以下の核粒子が離合集散を繰り返し、一部の粒子が臨界サイズ以上に達してエネルギー的に安定となり、成長が進んでいくと考えられる。ここで、 $(C_0 - C_s) / C_s$ 、または C_0 / C_s を過飽和度という。

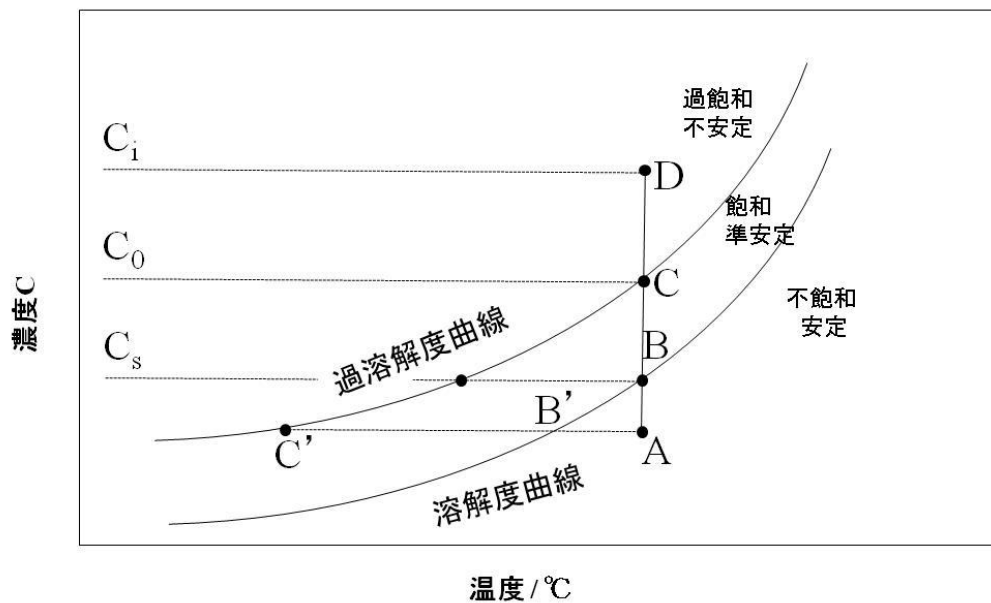


Fig.1-3 溶解度曲線と過溶解度曲線

昇温過程で炭酸水素カルシウムから炭酸カルシウムを析出させる場合を溶解度曲線で考える。炭酸水素カルシウムは水溶液としてのみ存在するので、その溶解度は炭酸カルシウムを二酸化炭素 1 atm 中で水に溶解させた時の溶解度で考える(Fig.1-4)。炭酸水素カルシウム溶液を昇温させていくと、炭酸水素カルシウムの溶解度は下がり $\Delta C = C_1 - C_2$ が過飽和状態となり炭酸カルシウムとして析出する。 $C_1 - C_2$ が核生成の駆動力となるが、ガラス基板上への析出は不均一核生成となり、基板上の凹凸は表面エネルギーが高く核生成に必要なエネルギーを供給するために自発的な核生成よりも起こりやすく、小さい駆動力で核生成をさせることができる。

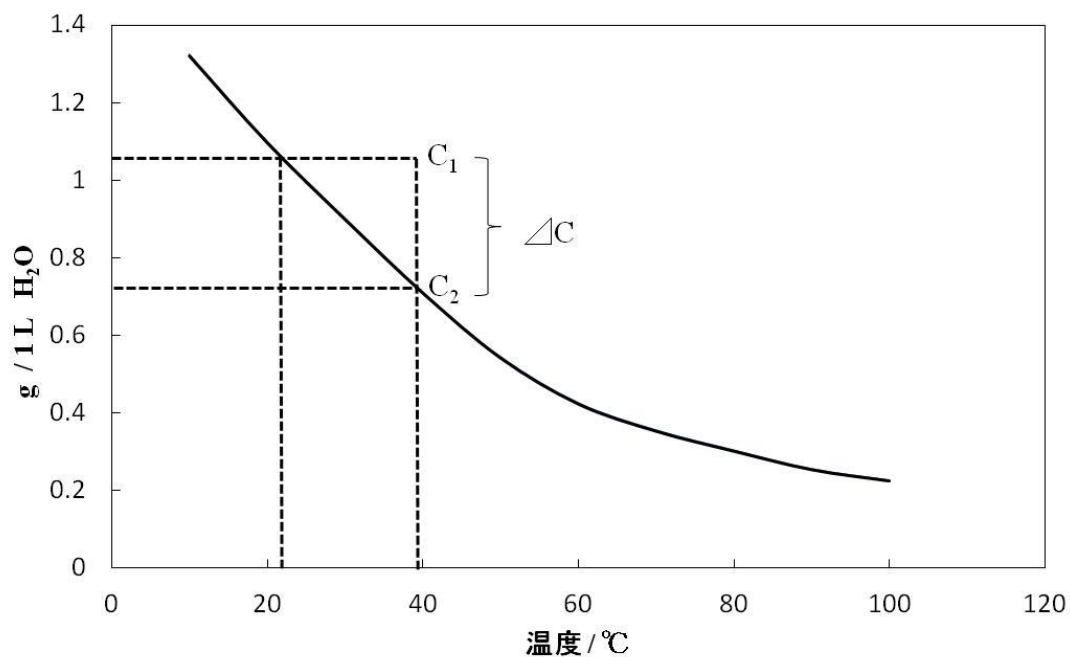
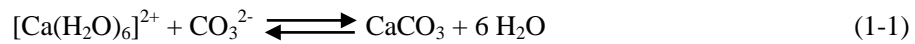


Fig.1-4 温度による炭酸カルシウムの溶解度 ($P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$)

1-5-2 結晶成長

臨界状態をこえた安定核は表面エネルギーを減らすように次第に大きく成長する。炭酸カルシウムの成長はカルシウムイオン(Ca^{2+})と炭酸イオン(CO_3^{2-})が次々に配列し格子形成をする。水溶液中での炭酸カルシウムの粒成長モデル図を Fig.1-5 に示す。

炭酸カルシウム表面は水中では露出した CO_3^{2-} イオンに溶液中の Ca^{2+} イオンが吸着し、正電荷を帯びている。 Ca^{2+} イオンの格子中への取り込みを次式に示す



Ca^{2+} イオンは 6 個の水分子との相互作用により $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 水和イオンを形成する。 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 水和イオンが粒子表面の CO_3^{2-} イオンに吸着し、脱水することによって新たな CaCO_3 層を形成する。この時の炭酸カルシウム表面は脱水により水酸基(OH^-)が残っている。 CO_3^{2-} イオン層の形成は次式のように行われ、 OH^- 層に炭酸水素イオンが吸着し、新たな CO_3^{2-} 層をつくる。



このように Ca^{2+} 層と CO_3^{2-} 層の新たな積み重ねを繰り返し行うことで炭酸カルシウムは成長する

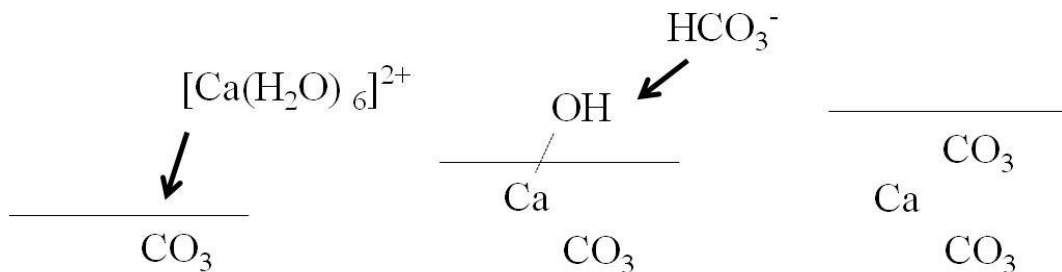


Fig.1-5 水溶液中での炭酸カルシウムの粒成長モデル

1-6 炭酸水素カルシウムから析出する炭酸カルシウムの形態

先行研究によって昇温過程における炭酸水素カルシウム溶液から析出する炭酸カルシウムの形態はその多形と密接に関係していることが明らかにされた。10°C以下に冷却した水溶液に炭酸カルシウムを二酸化炭素を反応させて炭酸水素カルシウムとして溶解させた溶液を開放系、攪拌なしでガラス基板上に析出させた。析出した炭酸カルシウムの SEM 写真を Fig.1-5 に示す。10°Cから 50°Cの範囲で一辺 3~5 μm 菱面体のカルサイト粒子と 1~3 μm 程度の球状粒子が同時に析出し、球状粒子は 0.1 μm 程度の微細な一次粒子が凝集した二次粒子である。50°C以上になると、析出する粒子の形態に変化が現れ、柱状のアラゴナイト粒子と六角板状のバテライト粒子が成長し始める。60°Cから 90°Cになると、粒成長が進み、柱状粒子はアスペクト比を上げ、針状粒子へと成長が進む。Fig.1-6 に X 線回折図を示す。X 線回折により低温域ではカルサイトとアラゴナイトのピークが見られ、高温域ではカルサイト、アラゴナイト、バテライトのピークが確認できる。このことから高温域でのバテライトの析出は低温域で析出したアラゴナイト球状二次粒子表面の凹凸をステップやキルクとして、そこにバテライトが析出することによって(0001)面を安定面として板状粒子が析出したと推定された。また、アラゴナイト球状粒子にはもう一つの成長過程があり、アラゴナイトが球状二次粒子表面に析出、成長し斜方晶(110)を双晶面として擬六方晶の構造をとりながら柱状、針状になることが明らかとなっている。Fig.1-7 に無添加、昇温過程での炭酸カルシウムの粒成長をまとめた。

先行研究の結果、多形の生成割合を制御できれば均一な形態の粒子合成を可能にすると考えられる。本研究では更なる形態制御を目指し、添加物を用いることにより多形、形態の制御を試みた。

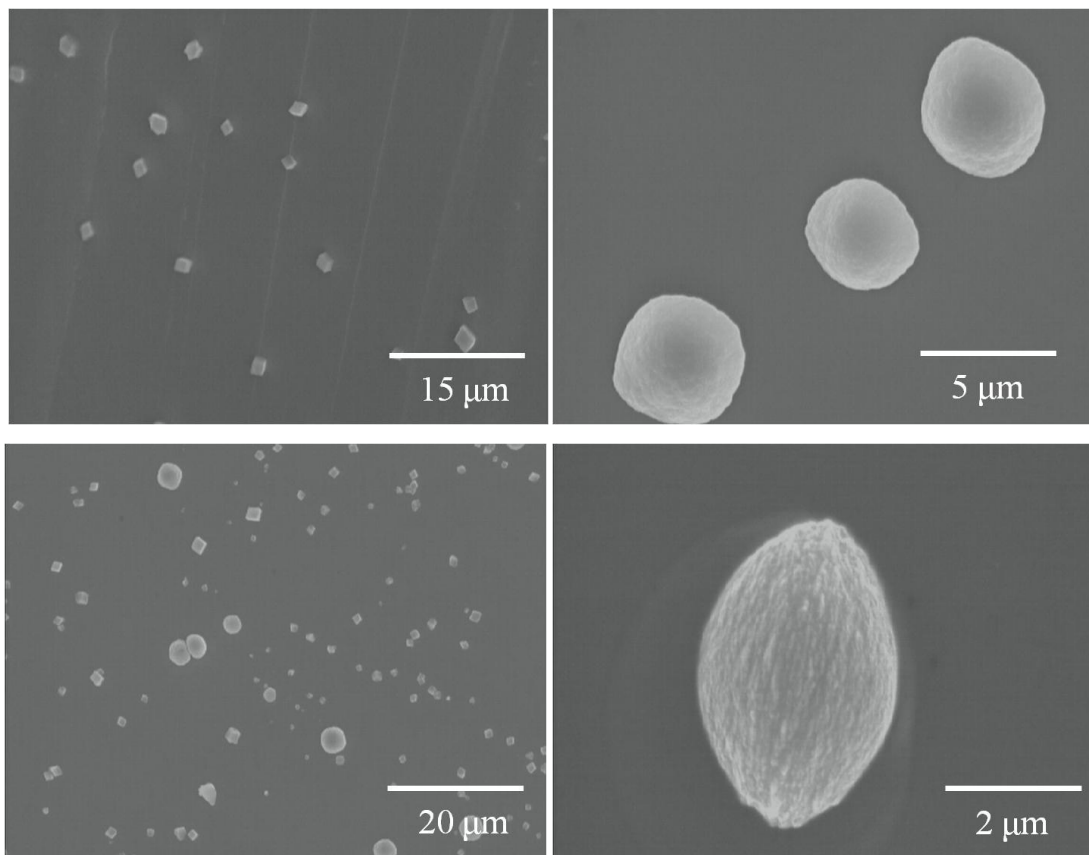


Fig.1-5-1 無添加試料の SEM 写真 (10°C)

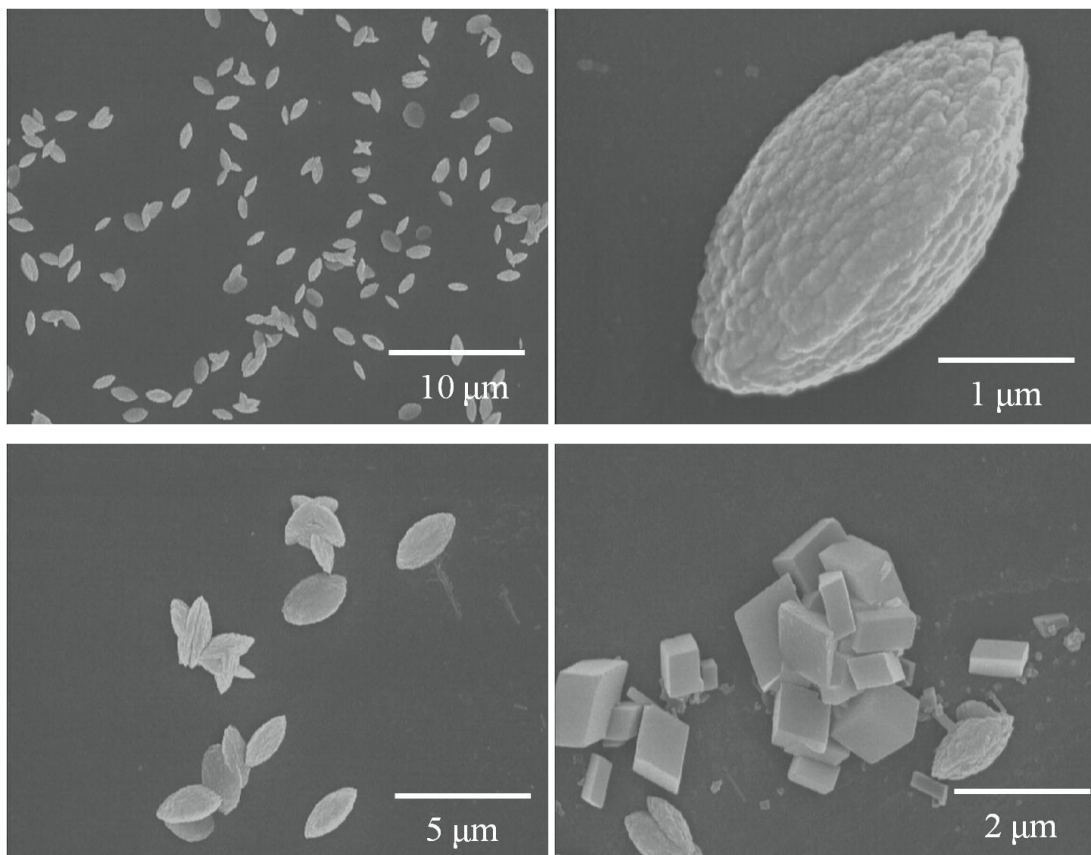


Fig. 1-5-2 無添加試料の SEM 写真 (20°C)

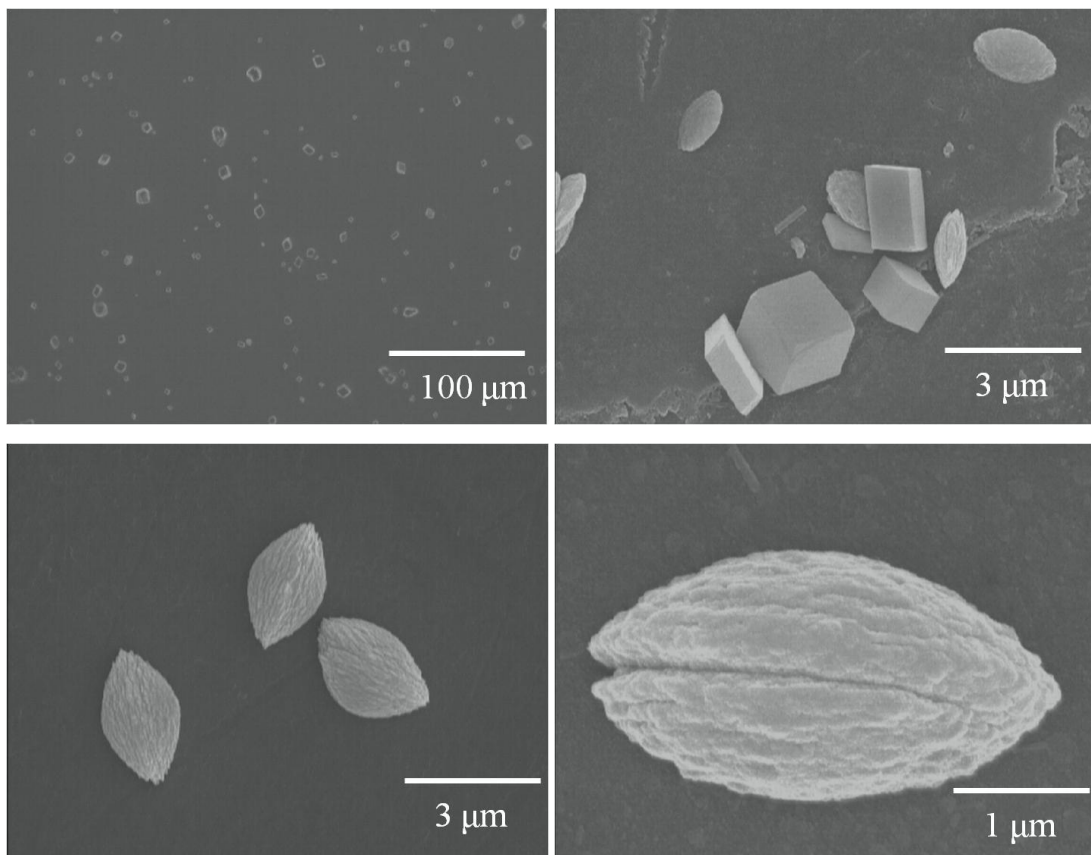


Fig. 1-5-3 無添加試料の SEM 写真 (30°C)

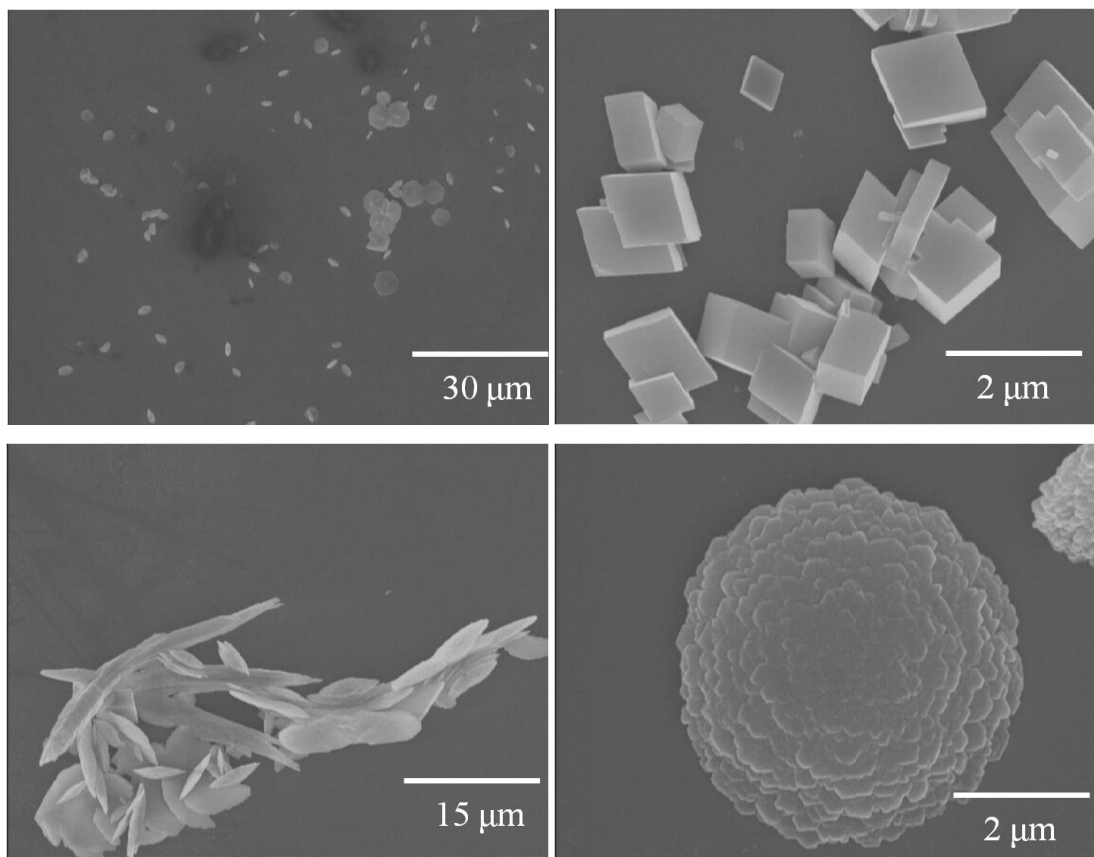


Fig. 1-5-4 無添加試料の SEM 写真 (40°C)

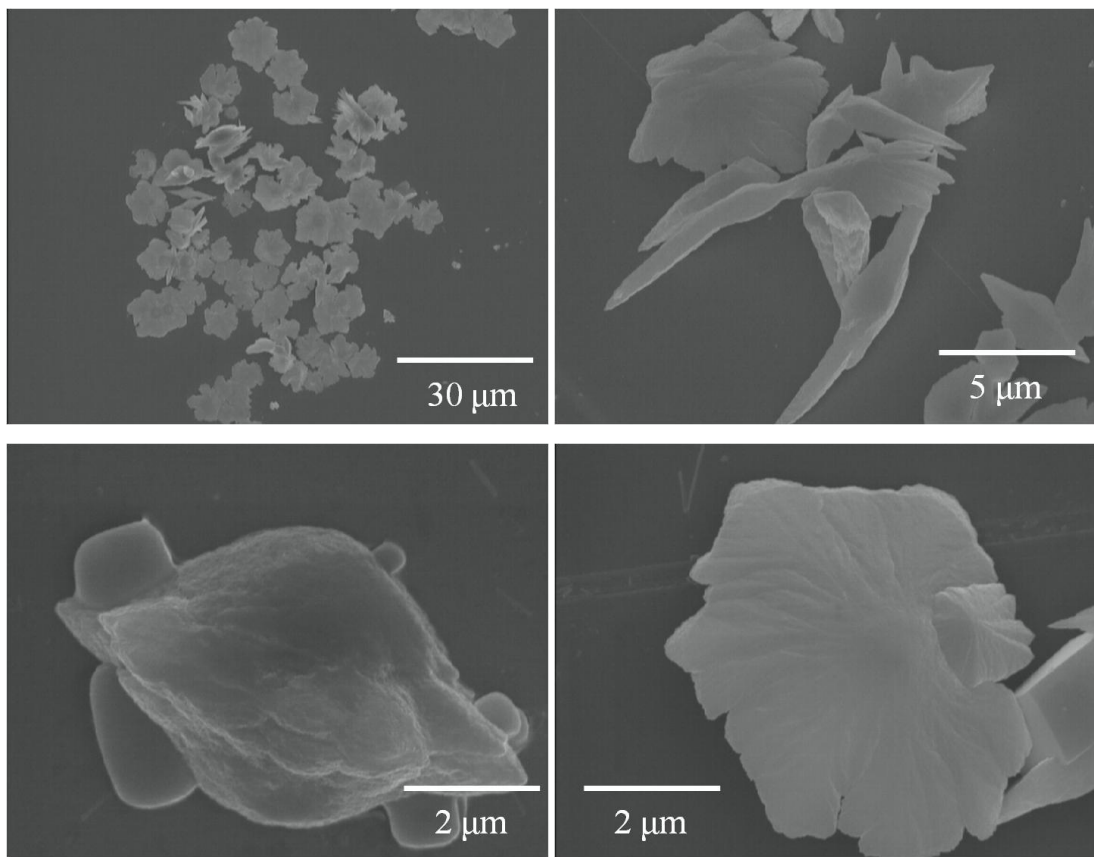


Fig. 1-5-5 無添加試料の SEM 写真 (50°C)

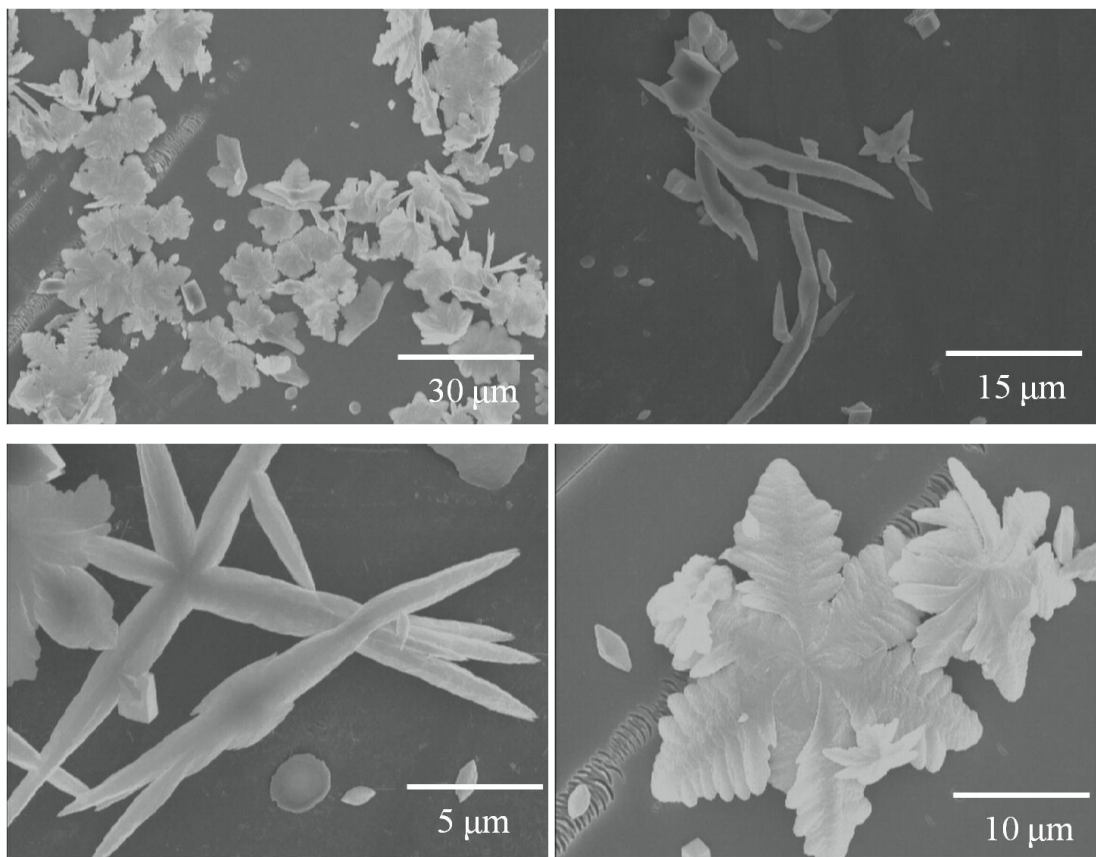


Fig. 1-5-6 無添加試料の SEM 写真 (60°C)

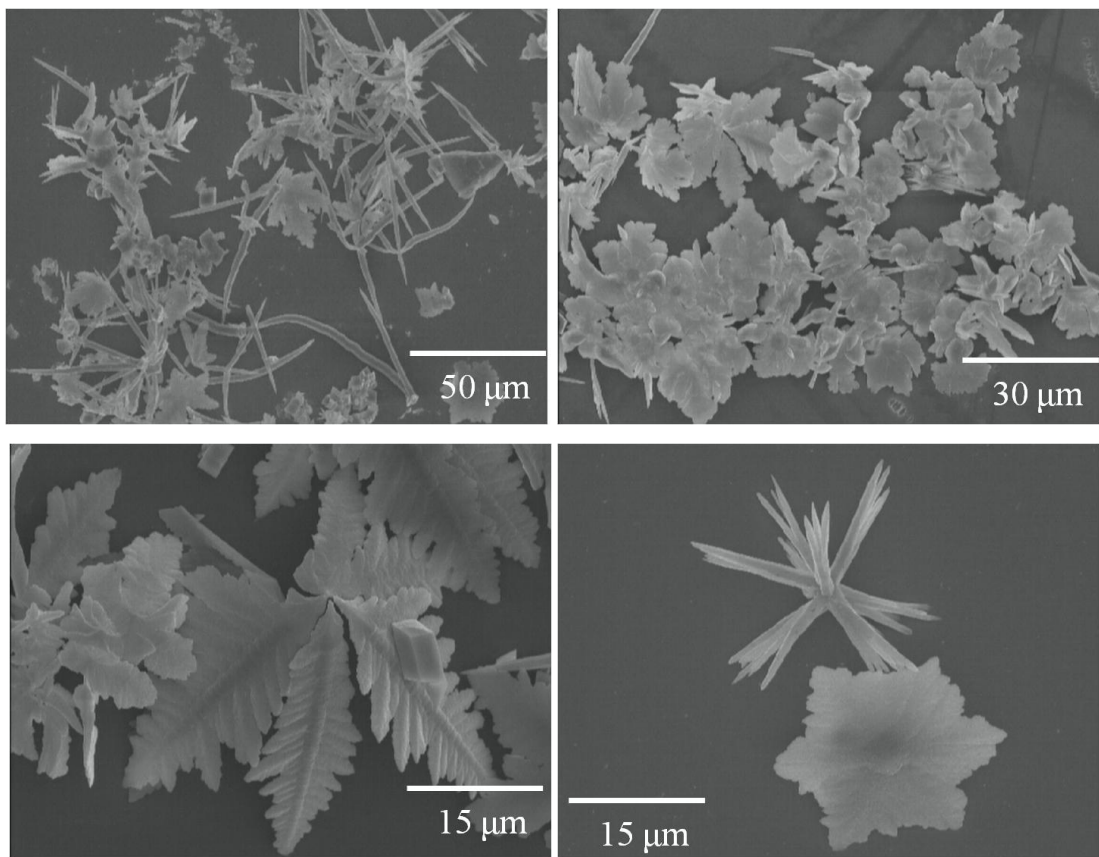


Fig. 1-5-7 無添加試料の SEM 写真 (70°C)

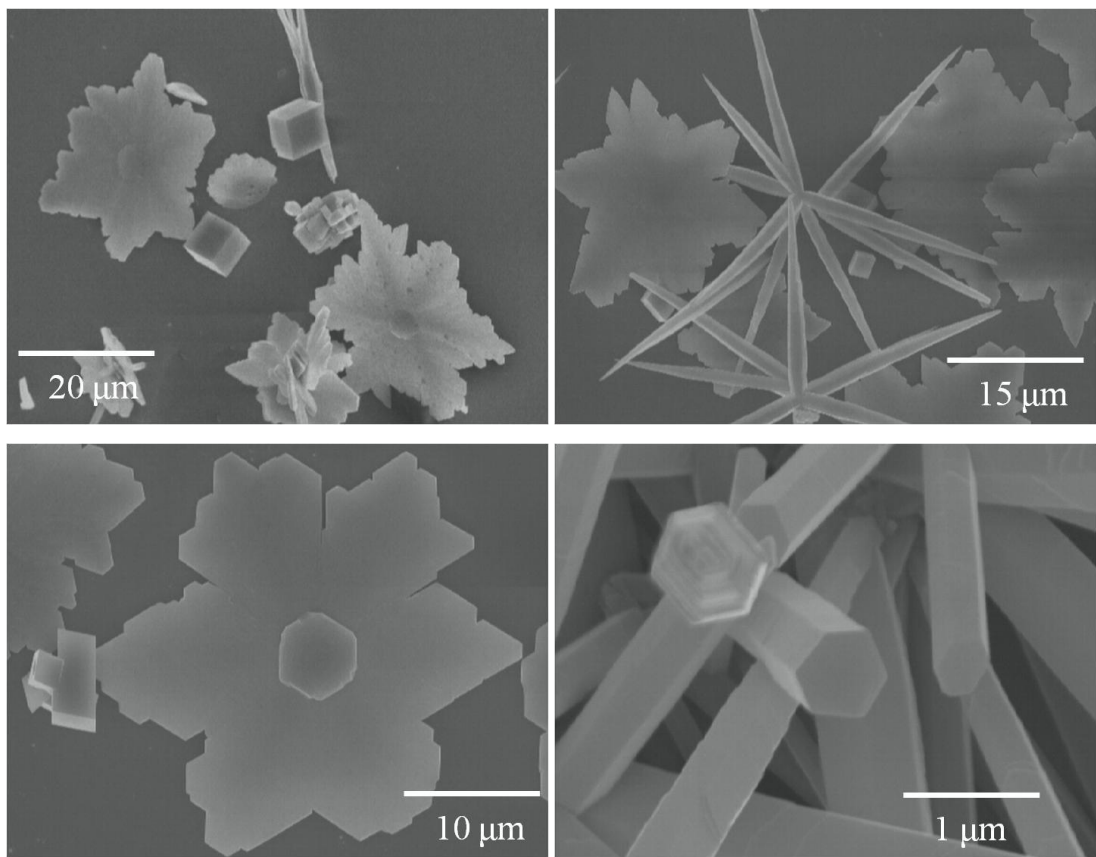


Fig. 1-5-8 無添加試料の SEM 写真 (80°C)

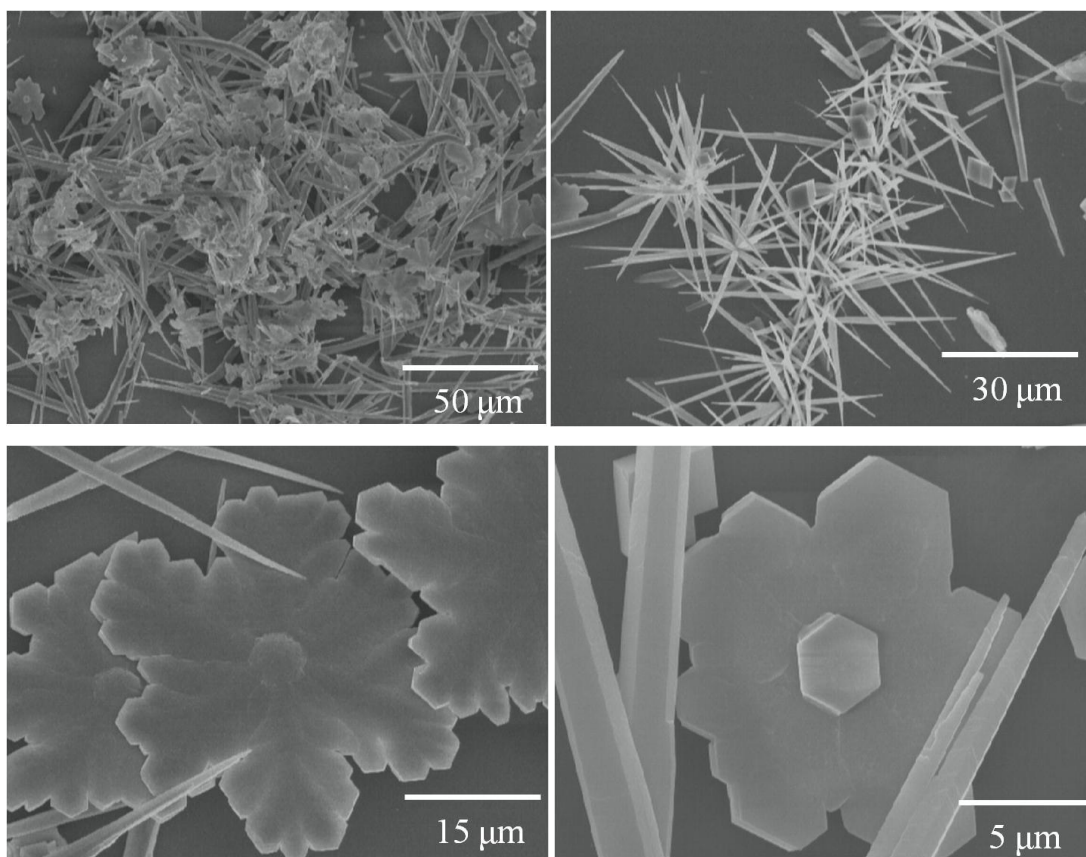


Fig. 1-5-9 無添加試料の SEM 写真 (90°C)

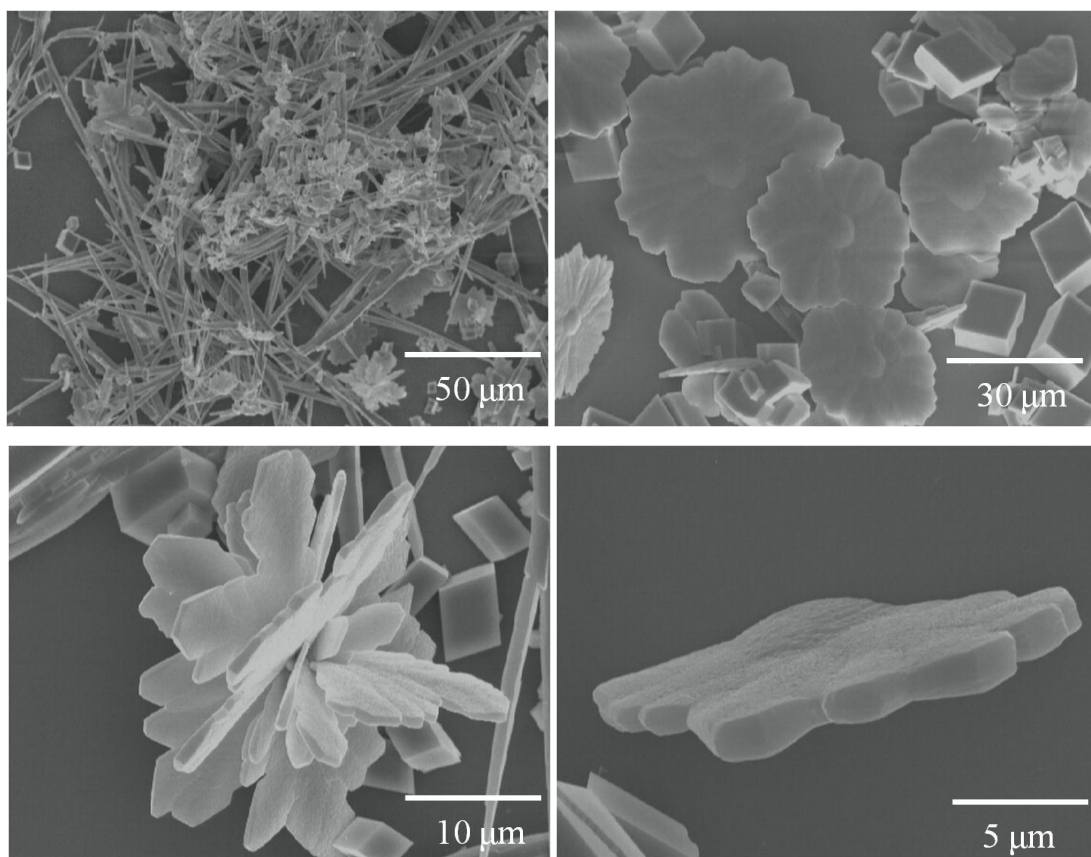


Fig. 1-5-10 無添加試料の SEM 写真 (100°C)

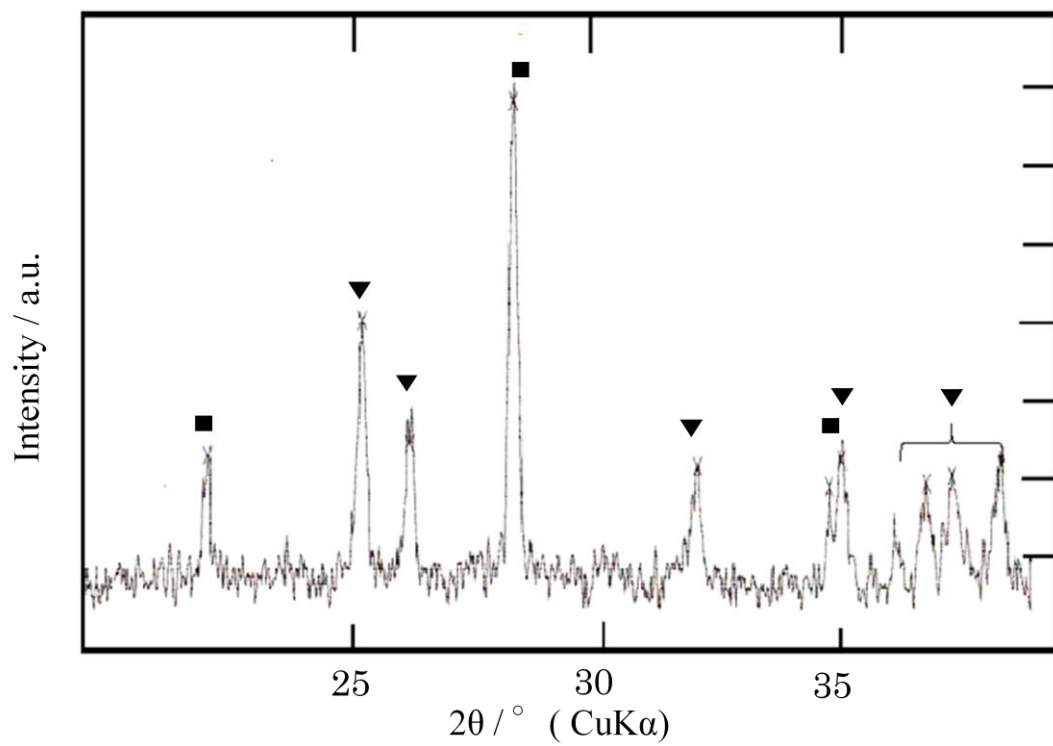


Fig. 1-6-1 無添加試料の X 線回折図 (60°C)

■: カルサイト, ▼: アラゴナイト, ○: バテライト

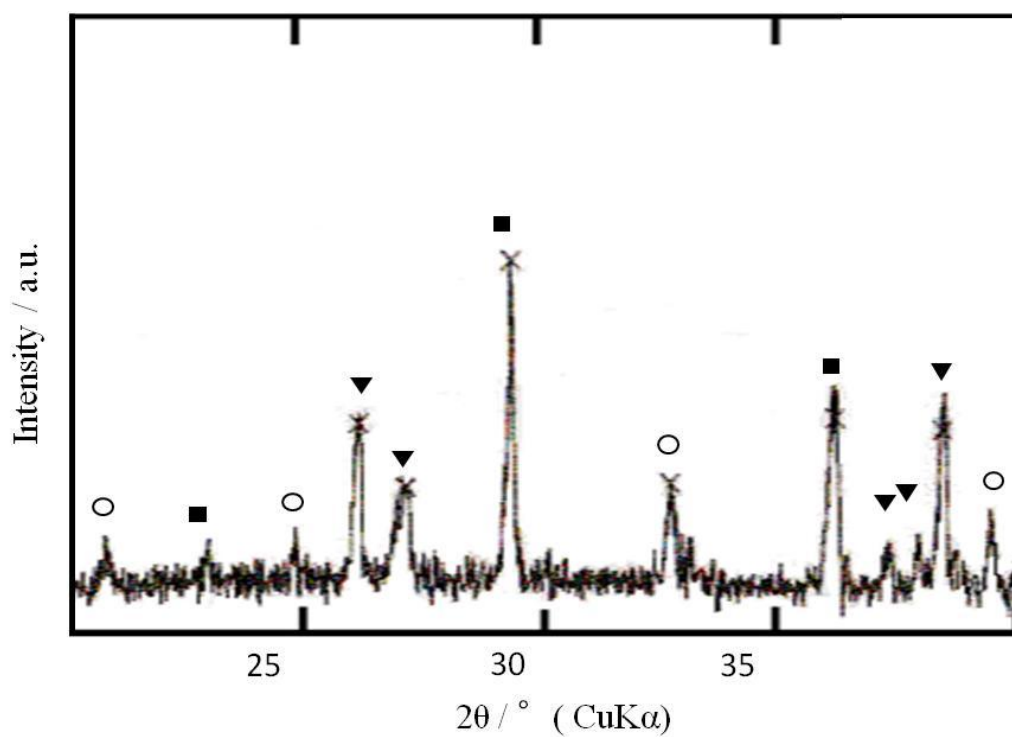


Fig. 1-6-2 無添加試料の X 線回折図 (100°C)

■: カルサイト, ▼: アラゴナイト, ○: バテライト

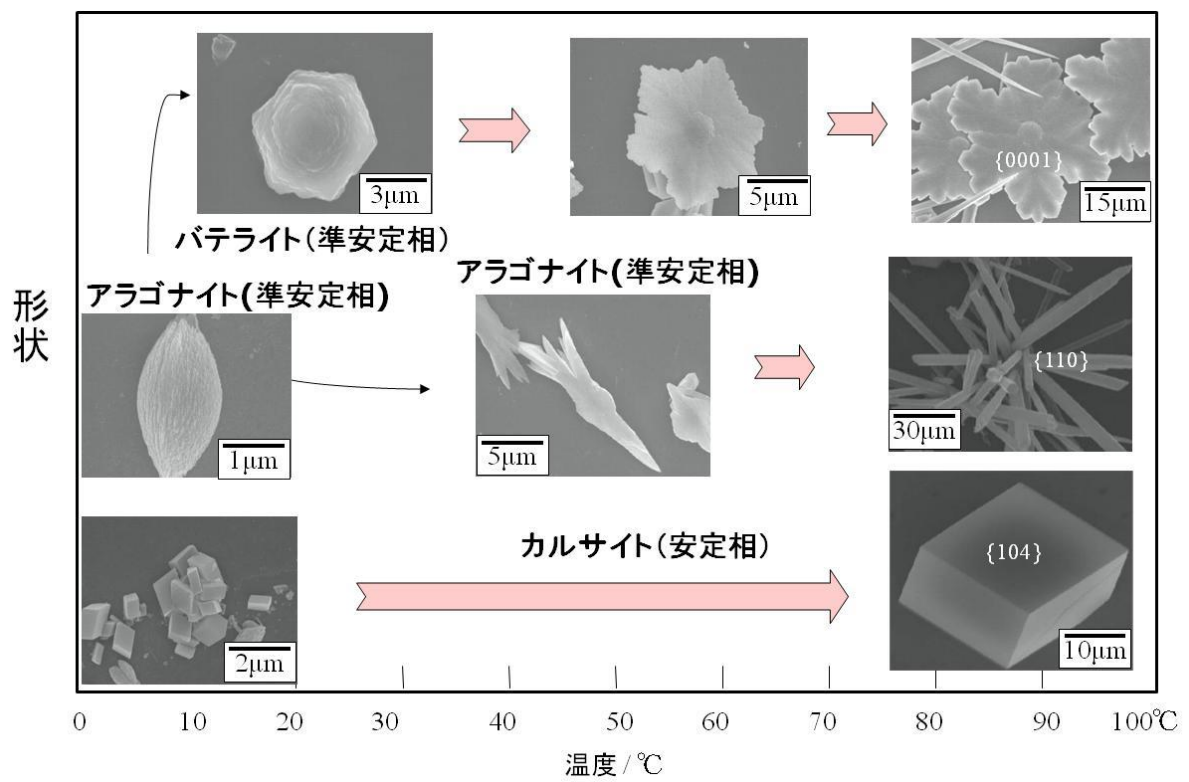


Fig. 1-7 無添加での温度上昇に伴う粒成長

1-7 バイオミネラリゼーション

バイオミネラリゼーションとは生体が鉱物を作り出す作用(生体鉱物化作用)である。生体内ではタンパク質や多糖などの生体由来の有機物が無機物の結晶化を巧みに制御することによって精緻な構造が自己組織的に形成する。水酸アパタイトや炭酸カルシウムがバイオミネラル(生体鉱物)として知られており、単体原料では得られないような非常に優れた機械的特性、光学的特性を有している。また、生物が生息する常温常圧下という非常に温和な条件で結晶サイズ、形態、多形、方位等が厳密に制御されているのでバイオミネラリゼーションの応用は材料科学の観点から見ても大変興味深い。環境低負荷な合成条件で均一に制御されたバイオミネラルの実用化は社会的、産業的に大変重要な課題であるが研究は進んでいるものの工業的に実用化するには至っていない⁴⁾。

貝殻は炭酸カルシウムを主成分とするバイオミネラルとして知られている。その成分は約 95 mass%の無機成分と 5 mass%の有機物から成る無機-有機複合体である。Fig.1-8 に二枚貝類のドブガイ表面の SEM 写真を示す。その構造は積層構造となっており、平板上炭酸カルシウム結晶と不溶性多糖(キチン)や水溶性タンパク質等の有機高分子が積み重なっている(Fig.1-9)。形態や配向が制御されている他、貝殻の内側と外側では構成する炭酸カルシウムの多形が異なっており、多形の制御も可能である。これはタンパク質中のアミド結合に使われていないカルボキシル基とカルシウムイオンの相互作用により制御されていると考えられている。

本研究ではバイオミネラリゼーションにおけるタンパク質の制御効果を炭酸カルシウム粒子の合成に応用できるのではないかと考えている。タンパク質のような高分子有機物では立体障害による影響が考えられるため、タンパク質を構成する物質であるアミノ酸を用いて実験を行った。

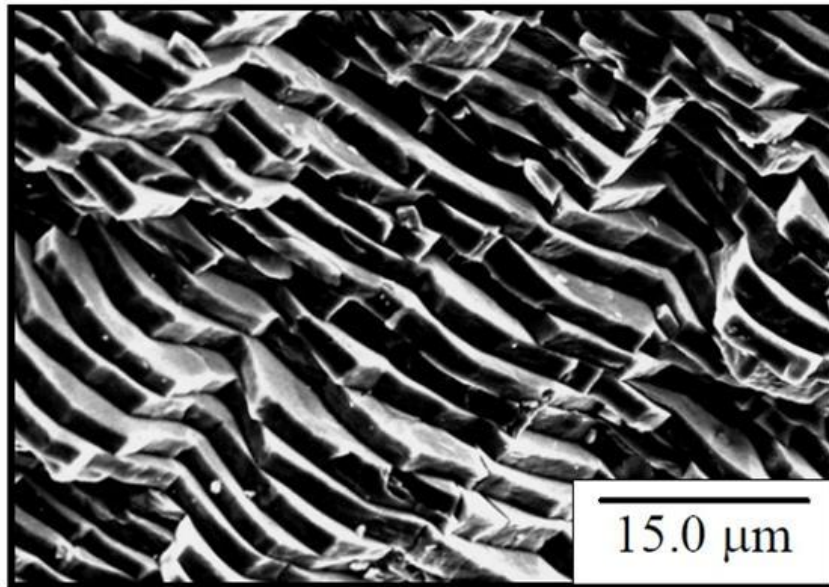


Fig.1-8 ドブガイ表面の SEM 写真

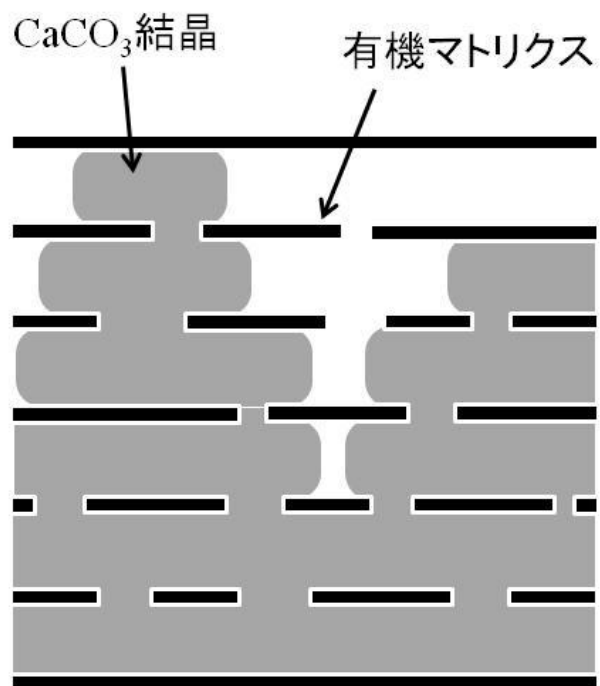


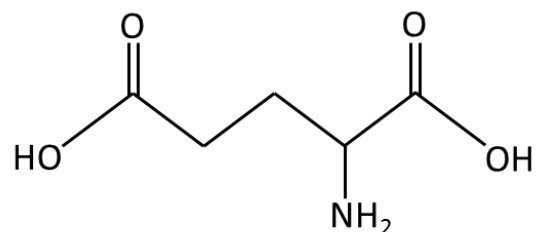
Fig.1-9 貝殻形成の模式図

1-8 アミノ酸

アミノ酸はタンパク質を構成する物質として広く知られている。その構造は同一分子内にアミノ基($-\text{NH}_2$)とカルボキシル基($-\text{COOH}$)の両方を有し、両者が同一炭素に結合しているものを α -アミノ酸、一つ隣の炭素に結合している場合には β -アミノ酸となる。また、アミノ基、カルボキシル基の数により酸性、中性、塩基性アミノ酸として分類することができる。グリシン以外のアミノ酸には光学異性体が存在し、それぞれL-アミノ酸、D-アミノ酸と表す。一般のタンパク質を構成するアミノ酸は20種あり、それらは全てL- α -アミノ酸である。本研究で用いたアミノ酸を以下に示す⁵⁾。

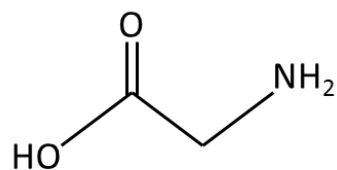
L-グルタミン酸

- ・分子量 147.13
- ・溶解度 (g/L) 7.5 (20°C)
- ・等電点 (pKa) 3.22



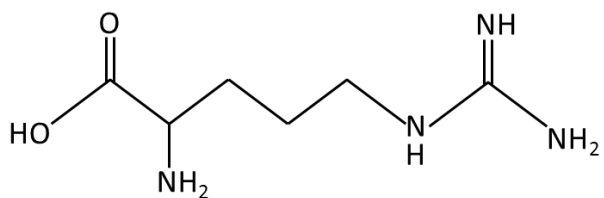
グリシン

- ・分子量 75.07
- ・溶解度 (g/L) 225 (20°C)
- ・等電点 (pKa) 5.97



L-アルギニン

- ・分子量 174.2
- ・溶解度 (g/L) 148.7 (20°C)
- ・等電点 (pKa) 10.76



1-9 本研究の目的

炭酸カルシウムの形態制御は工業的に大変重要である。そこで、本研究では化学合成で得られる軽質炭酸カルシウム(沈降炭酸カルシウム)の形態制御を試みた。先行研究において、炭酸水素カルシウムから析出する炭酸カルシウムの形態がその多形と密接に関係し、温度や昇温速度と深い関わりを有することを見出している。しかしながら、多形と結晶成長、形態と温度の関係、多形の生成割合、pH との関わりは明らかでない。

本研究では炭酸水素カルシウムから析出する炭酸カルシウムの形態と多形の生成割合の制御を容易に行うために、添加物に焦点をあて、添加物の種類によって結晶形態、多形の生成割合がどのように変わるかを調べ、形態・多形制御の要因に関わる基礎データの抽出を目的とした。添加物には官能基の役割に注目し、アミノ基とカルボキシル基の割合を異にする塩基性、中性、酸性のアミノ酸をそれぞれ選択し、炭酸カルシウムの形態・多形との関係を検討した。

第 2 章

アミノ酸添加溶液から析出する 炭酸カルシウムの多形と形態

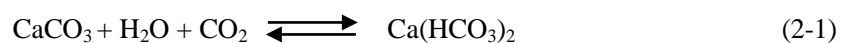
2-1 はじめに

本章では炭酸水素カルシウム溶液を昇温させることによって析出する炭酸カルシウムの粒子形態の制御についてアミノ酸を添加させることによって試みた。

炭酸カルシウムの溶解度は、25℃で水 100ml に対し 1.4 mg と非常に小さく、溶解-析出により粒子を得ることは困難である。しかし、炭酸水素カルシウムの溶解度は炭酸カルシウムの溶解度の数十倍であるので、炭酸水素カルシウム飽和溶液を脱炭酸することにより容易に炭酸カルシウム粒子を析出させることができる。よって、この方法で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。昇温過程で炭酸水素カルシウムから脱炭酸によって炭酸カルシウムを析出させる際に添加物による形態制御を試み、形態、粒径に与える添加物の影響を検討した。なお、添加物には官能基の役割に注目し、カルボキシル基とアミノ基の割合を異にする酸性、中性、塩基性のアミノ酸としてグルタミン酸、グリシン、アルギニンを用いた。

2-2 炭酸水素カルシウム溶液の合成

炭酸カルシウムの析出に用いた炭酸水素カルシウム溶液の合成方法を示す。蒸留水 1000ml に過剰量になるよう炭酸カルシウム(CaCO_3 :関東化学工業製特級試料) 20g を懸濁させた。Fig.2-1 に炭酸カルシウムの溶解度曲線を示す。炭酸カルシウムの二酸化炭素分圧下での溶解度は低温で高くなっているため、懸濁液を氷で冷却して 10°C 以下となるようにした。冷却、攪拌しながら炭酸ガスを 3 時間吹き込んだ。この時、炭酸カルシウムは水、炭酸ガスと反応して式(2-1)の反応が進行する。



得られた懸濁液を濾過して、濾液を炭酸水素カルシウム溶液として回収した。回収した炭酸水素溶液の pH は 8.8 であった。

2-3 実験方法

上記のように調整した溶液を用い炭酸カルシウムの析出実験を行った。冷蔵庫で冷却された飽和溶液 100ml をビーカーに分取した。添加物には 3 種のアミノ酸を用い、塩基性アミノ酸であるアルギニン(関東化学工業製特級試料)、中性アミノ酸であるグリシン(関東化学工業製特級試料)、酸性アミノ酸であるグルタミン酸(関東化学工業製特級試料)を用いた。添加量は炭酸水素カルシウム溶液の 0.1 mass% とし、ゆっくりと攪拌しながら溶液に溶解させた。ビーカーには予めビーカーと同一材質のガラス片を静置させた。ビーカーを乾燥器に入れ、3°C / 分で昇温させた。10°C から 100°C まで昇温させ、10°C ごとにガラス片を取り出し、その上に析出した炭酸カルシウム粒子を SEM(走査型電子顕微鏡) で形態観察をした。炭酸水素溶液の昇温速度は Fig.2-2 に示す。また、試料を XRD(X 線回折) により、析出した試料の結晶相の同定をおこなった。比較のために、添加物のない溶液、アミノ酸添加時と同等の pH に調整した溶液から析出する炭酸カルシウムの形態についても検討した。

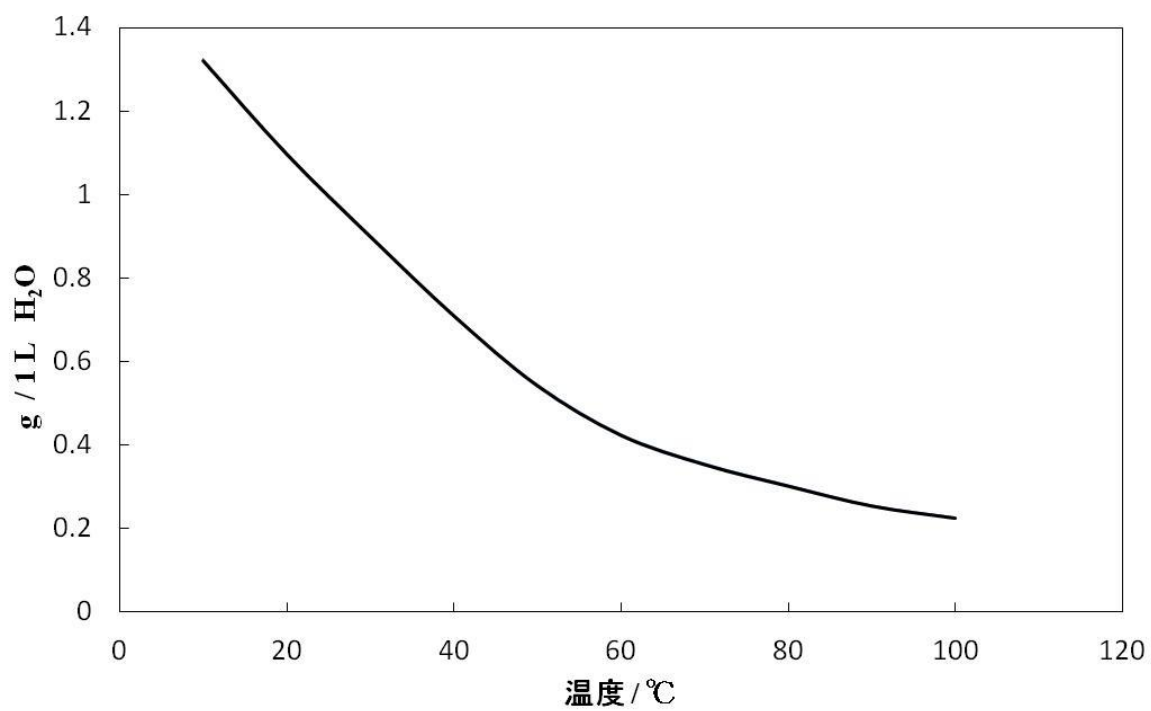


Fig.2-1 温度による炭酸カルシウムの溶解度($P_{CO_2} = 1\text{atm}$)

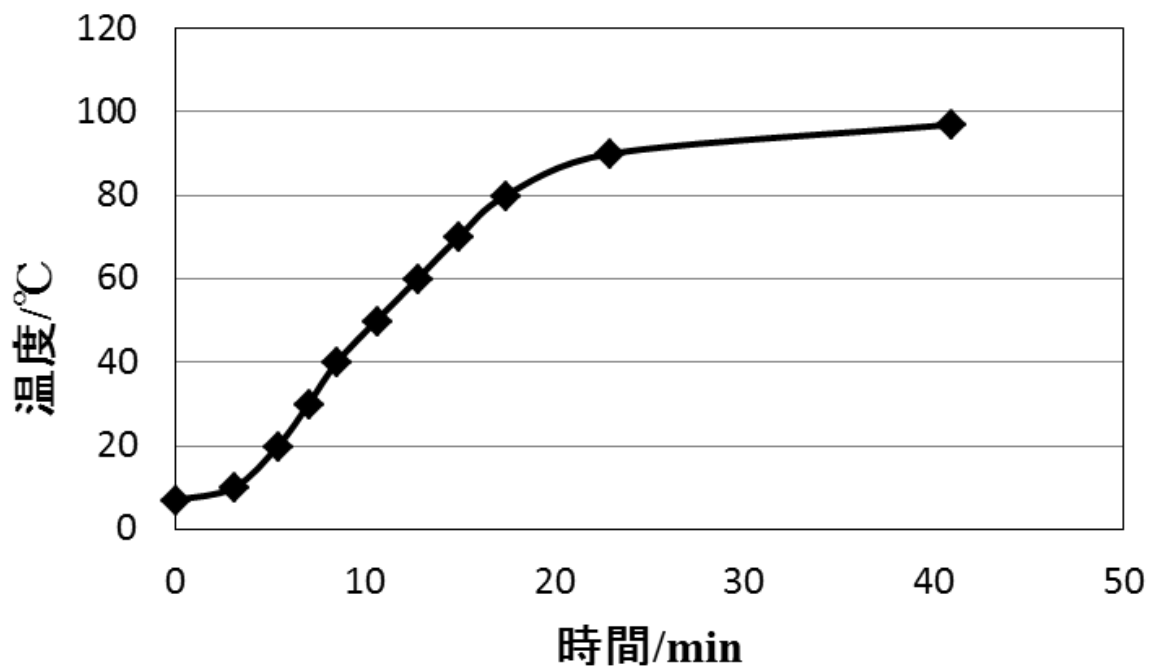


Fig.2-2 炭酸水素カルシウム溶液の昇温速度

2-5 アミノ酸添加による多形の生成割合への影響

炭酸水素カルシウム溶液から昇温過程で析出する炭酸カルシウムは多形と形態が密接に関係していることが先行研究の結果見出されている。多形の生成割合を制御できれば均質な形態の粒子を得ることが可能である。貝殻は炭酸カルシウムを主成分とするバイオミネラルとして知られており、タンパク質と炭酸カルシウムの積層構造をとることによって炭酸カルシウムは形態が制御されている。

炭酸水素カルシウム溶液にタンパク質を構成する物質であるアミノ酸を添加することによって炭酸カルシウムの多形の生成割合・粒子形態の制御を試みた結果、アミノ酸添加による溶液の pH 変化によって多形の析出割合に変化があることがわかった。

アミノ酸添加とアミノ酸添加時と同等の pH に調整した炭酸水素カルシウム溶液から析出する炭酸カルシウムの多形の析出割合を調べ、水溶液中での炭酸カルシウムの析出と pH の関係を明らかにした。

2-5-1 結果と考察

Fig.2-3 にグルタミン酸添加、Fig.2-4 にグリシン添加、Fig.2-5 にアルギニン添加における炭酸カルシウムの SEM 写真を示す。添加物の種類によらず、10°Cから 50°Cの範囲で、一辺 3~5 μm の菱面体のカルサイト粒子と 1~3 μm 程度の球状粒子が同時に析出した。50°C以上になると、析出する粒子の形態に変化が現れ、柱状のアラゴナイト粒子と六角板状のバテライト粒子が成長し始めた。60°Cから 90°Cになると、粒成長が進み、柱状粒子はアスペクト比を上げ、針状粒子へと成長した。アミノ酸添加時の炭酸カルシウムの析出、粒成長は無添加時と同様の過程で進行した。アミノ酸添加溶液では添加したアミノ酸によって多形の析出割合が異なっており、低温域では球状、菱面体状、高温域では菱面体状、柱状、板状と各形態の生成割合がことなる結果となった。

Fig.2-6, Table.2-1 にアミノ酸を添加した場合の温度と析出した多形の粒子数の割合の関係を示す。アルギニンの添加は、50°C以下の温度域で、カルサイト菱面体粒子の生成割合を上げ、アラゴナイト球状凝集粒子の割合を下げた。両粒子の生成割合は、ほぼ、8:2 である。この影響を引き継ぎながら、50°C以上の温度域では、アラゴナイト球状粒子から柱状粒子と六角板状粒子が生成するので、両粒子の生成割合は菱面体粒子の割合よりも低くなった。それに対して、無添加、グリシン、グルタミン酸の添加は、50°C以下でアラゴナイト球状粒子の生成割合を高めるため、50°C以上の温度域でも柱状粒子と板状粒子の高い生成割合を保持した。50°C以下の温度域での菱

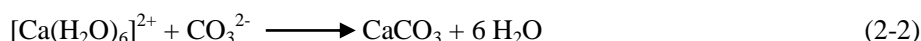
面体と球状粒子の生成割合はほぼ 3 : 7 であった。

溶液の pH は無添加で 8.8、グルタミン酸添加で 5.5、グリシン添加で 7.3、アルギニン添加で 9.6 となった。pH 変化が与える影響を見るために溶液の pH を 3, 6, 10 にそれぞれ調整した。pH 調整試料の多形の析出割合を Fig.2-7, Table.2-2 に示す。無添加、pH3 調整溶液、pH6 調整溶液の析出割合は同様の傾向が見られ、50°C 以下でのアラゴナイト球状粒子の析出割合が高く、アラゴナイト球状粒子とカルサイト菱面体粒子の析出割合はほぼ 3 : 7 であった。一方、pH10 調整溶液は 50°C 以下でのカルサイト菱面体粒子の析出割合が高く、アラゴナイト球状粒子とカルサイト菱面体粒子の析出割合は 8 : 2 であった。

アミノ酸添加試料、pH 調整試料どちらにおいても無添加よりも低い pH では低温域でアラゴナイト球状粒子の析出割合を高め、高い pH ではカルサイト菱面体粒子の析出割合が高くなった。低温域の影響を引き継ぎながら粒子は析出、成長をしていくので、高温でのバテライト板状粒子の析出割合に変化を与える。

Fig.2-8 にアミノ酸添加溶液と、アミノ酸添加時と同程度に pH を調整した溶液から析出する炭酸カルシウムの 90°C での XRD を示す。溶液の pH が無添加よりも低い場合には三種の多形の全てのピークを見ることができ、塩基性で析出させた試料ではカルサイトのピークが非常に強いことがわかる。この結果は析出した粒子の個数の割合の変化の結果を裏付けるものとなった。

炭酸水素カルシウム溶液を昇温させると溶解度の差だけ炭酸カルシウムの析出が起こる。低温域ではカルサイトとアラゴナイトの核生成、核成長が主体的に起こる。水溶液中での炭酸カルシウムの粒成長は次のように起こる。



粒成長において式(2-2), (2-3)が律速となる。よって溶液中の Ca^{2+} イオンと HCO_3^- の濃度が高ければ粒子は容易に成長する。Fig.2-9 に水溶液中での CO_2 の存在状態と pH の関係を示す。溶液の pH が変化すると炭酸イオンの状態が変化し、pH が塩基性側では CO_3^{2-} 、中性では HCO_3^- の濃度が高くなる。よって中性では炭酸カルシウムの粒成長速度が上がる。Fig.2-10 に pH と析出量の関係を示す。溶液が酸性である場合は析出量が少ないことがわかる。炭酸カルシウムは酸性下では溶解度が高くなるので析出量が少なくなるが、これは炭酸イオンの pH 平衡が関わっており、式(2-4)のようになる。



よって酸性化では CO_3^{2-} イオンが HCO_3^- イオンに変化することによって平衡状態を維持するために炭酸カルシウムの溶解度は高くなる。酸性下では炭酸カルシウムの析出量が少ないために相対的に炭酸カルシウムに対する HCO_3^- イオンの濃度は高くなるので中性域同様炭酸カルシウムの粒成長速度は上がる。

添加アミノ酸による低温域でのカルサイトとアラゴナイトの析出割合について考える。Fig.2-11 にカルサイトの結晶構造、Fig.2-12 にアラゴナイトの結晶構造を示す。カルサイトのフラット面は {104}、アラゴナイトのフラット面は {110} である。アラゴナイト {110} に比べカルサイト {104} は原子密度が高く、より安定な面であることがわかる。これらの面が成長していく過程で、 HCO_3^- イオンが豊富にある場合には相対的に不安定なアラゴナイト {110} 面は成長することができると考えられる。溶液が塩基性の場合には HCO_3^- イオンが不足しており、より安定なカルサイト {104} が優先的に成長し、その析出割合を上げる。一方、中性、酸性下では HCO_3^- イオンは十分な量が存在し、塩基性溶液に比べアラゴナイト {110} が容易に成長できる。核成長が進行し安定な状態となれば溶液へ再溶解せずに粒成長が進行する。酸性アミノ酸であるグルタミン酸、中性アミノ酸であるグリシン添加ではアラゴナイトが安定して成長できるので低温域での析出割合が高く、塩基性アミノ酸であるアルギニン添加では核生成したアラゴナイトは溶液へ再溶解するため析出割合が低下する。

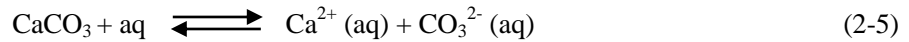
昇温させると、この析出割合の影響を引き継ぎながら粒子の成長は進み、50°C以上になるとバテライトの析出が見られた。三種の多形の中で最も不安定なバテライトの析出は微細な粒子が凝集したアラゴナイト球状粒子の表面の凹凸をステップとして析出する。Fig.2-13 に炭酸カルシウムの各多形の溶解度と温度の関係を示す。炭酸カルシウムの各多形の溶解度積 K_{sp} と温度の関係は次のようになる⁹⁾。

$$\text{カルサイト} : \text{Log}K_c = -171.9065 - 0.077993 T + 2839.319 / T + 71.595 \log T$$

$$\text{アラゴナイト} : \text{Log}K_a = -171.9773 - 0.077993 T + 2903.293 / T + 71.595 \log T$$

$$\text{バテライト} : \text{Log}K_v = -172.1295 - 0.077993 T + 3074.688 / T + 71.595 \log T$$

炭酸カルシウムの多形の中で最も不安定なバテライトの溶解度が高いことがわかる。溶液系での炭酸カルシウムの析出、粒成長では式(2-3), (2-4)の反応の他に炭酸カルシウムの溶液への再溶解が起こっていることが考えられる。



式(2-2), (2-3)と式(2-5)は平衡関係にあり温度を上げ溶解度が下がると格子形成、粒成長がより進行する。バテライトは50°C付近で析出し始め、この時の溶解度は約0.0018 ~ 0.0017 g / 100 ml H₂Oであることから炭酸カルシウムの溶解度が0.0018 ~ 0.0017 g / 100 ml H₂O以下になると平衡は粒成長へと進むと考えられる。カルサイト、アラゴナイトの溶解度は10°Cで0.0016 g / 100 ml H₂O以下であるので低温域でも析出することができる。

50°C以上の温度域でバテライト板状粒、アラゴナイト針状粒子、カルサイト菱面体状粒子が見られるようになる。この段階では通常の粒成長よりもオストワルト熟成が主体的に起こり、微細な粒子よりも成長した粒子の粒成長が優先的に起こることによって球状粒子は高温域では見られなくなる。従って、50°C以上では粒成長が進み粒子サイズの大きい粒面体状、針状、板状の粒子を得ることができる。

2-5-2 まとめ

アミノ酸添加の炭酸カルシウムの多形の生成割合への影響を検討した。グルタミン酸添加、グリシン添加は低温でアラゴナイト球状粒子の析出割合を上げ、高温でアラゴナイト針状粒子、バテライト板状粒子の析出割合を上げた。アルギニン添加はアラゴナイト、バテライトの析出が若干みとめられたが、全ての温度域で菱面体状カルサイト粒子の析出割合が高い傾向であった。これらの多形の析出割合の変化はアミノ酸添加での炭酸水素カルシウム溶液の pH 変化の影響が考えられる。準安定相の核生成、粒成長は HCO_3^- イオンの濃度が高いと起こりやすくなる。溶液の pH が変化すると HCO_3^- イオンの状態が変化し、これが多形の生成割合に変化をもたらしたと考えられる。本実験によって菱面体状粒子を得るためには塩基性アミノ酸添加が有効であり、酸性、中性アミノ酸添加では低温域では球状粒子、高温域では針状、板状粒子の生成に有利であることが分かった。

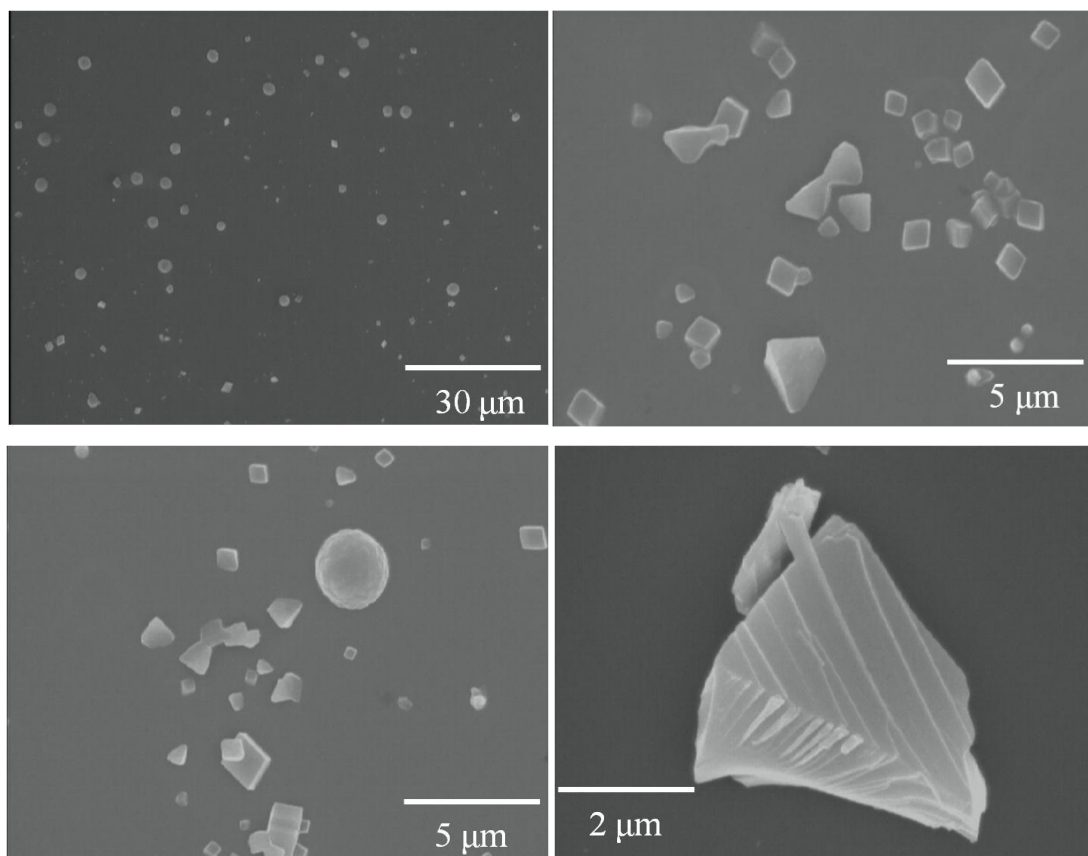


Fig.2-3-1 グルタミン酸添加試料の SEM 写真 (10°C)

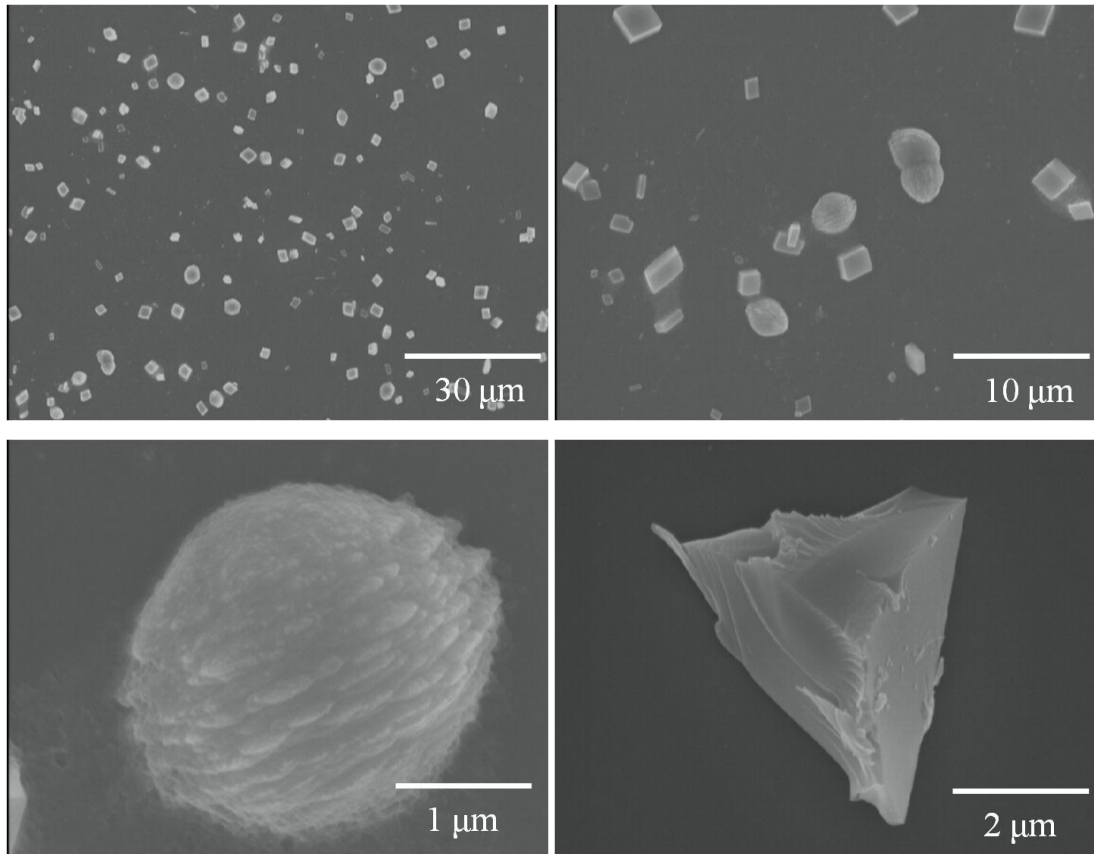


Fig.2-3-2 グルタミン酸添加試料の SEM 写真 (20°C)

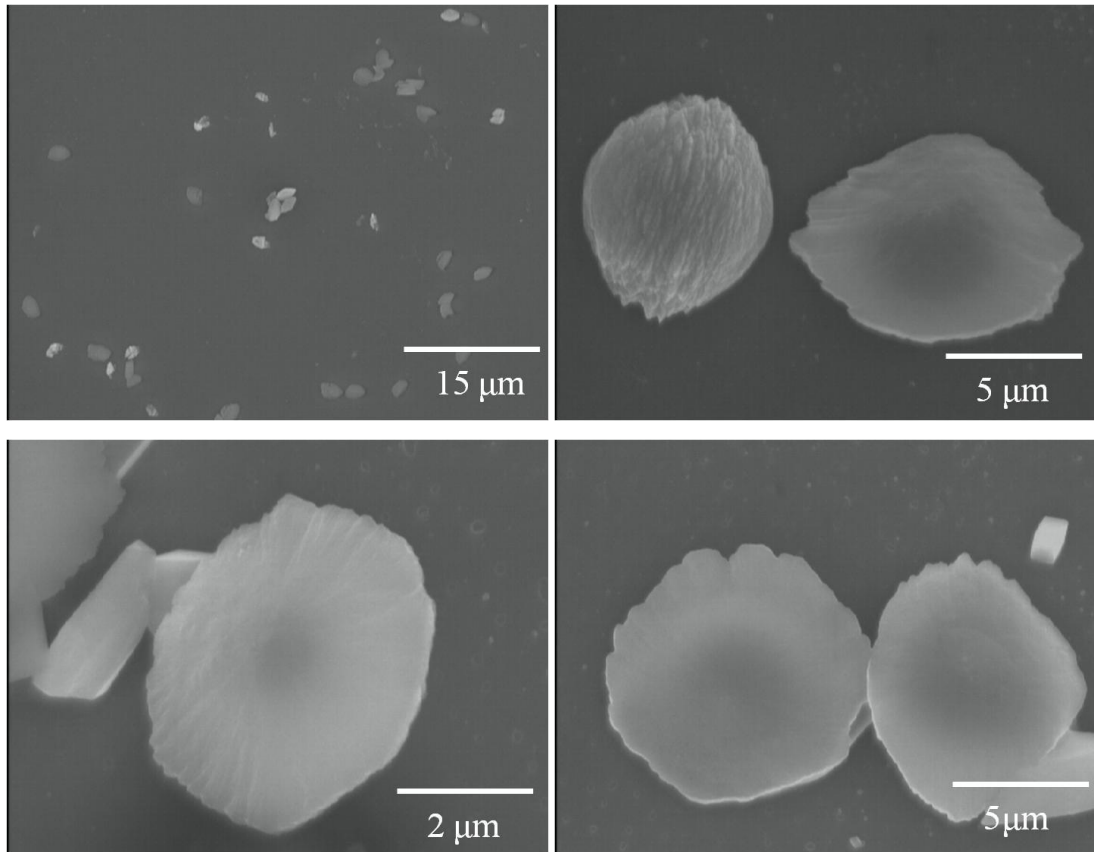


Fig.2-3-3 グルタミン酸添加試料の SEM 写真 (30°C)

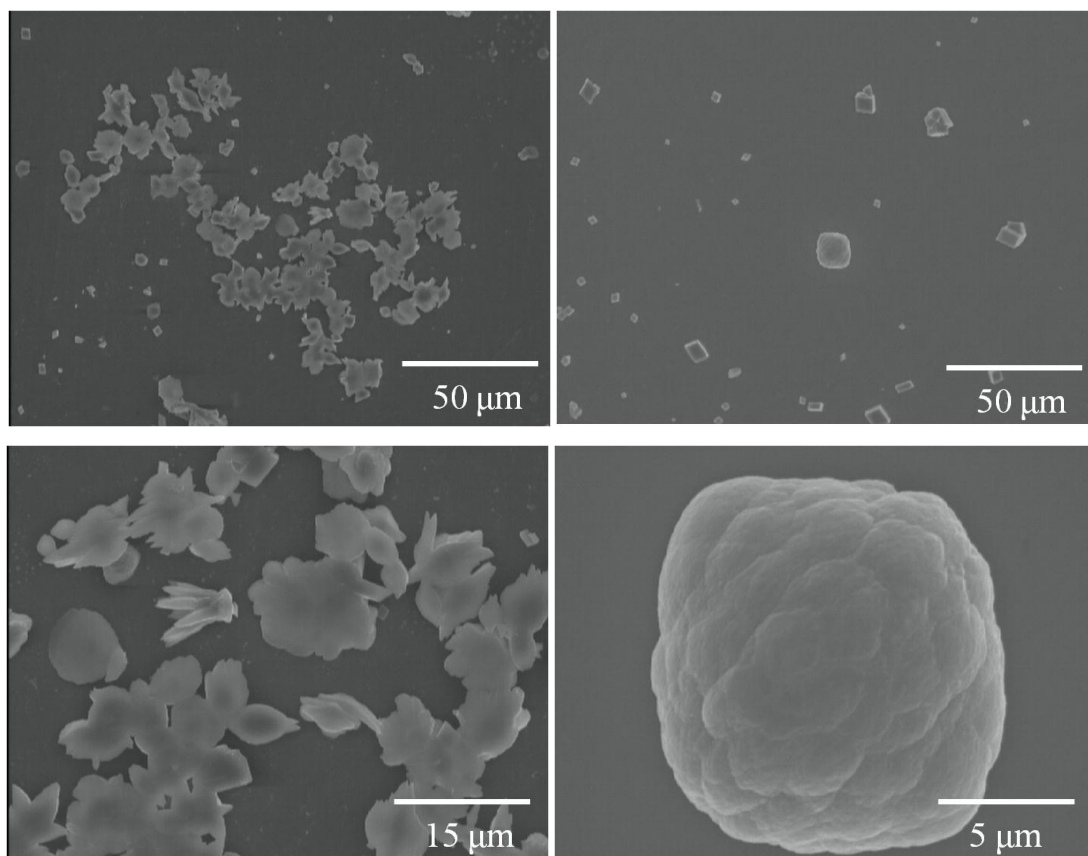


Fig.2-3-4 グルタミン酸添加試料の SEM 写真 (40°C)

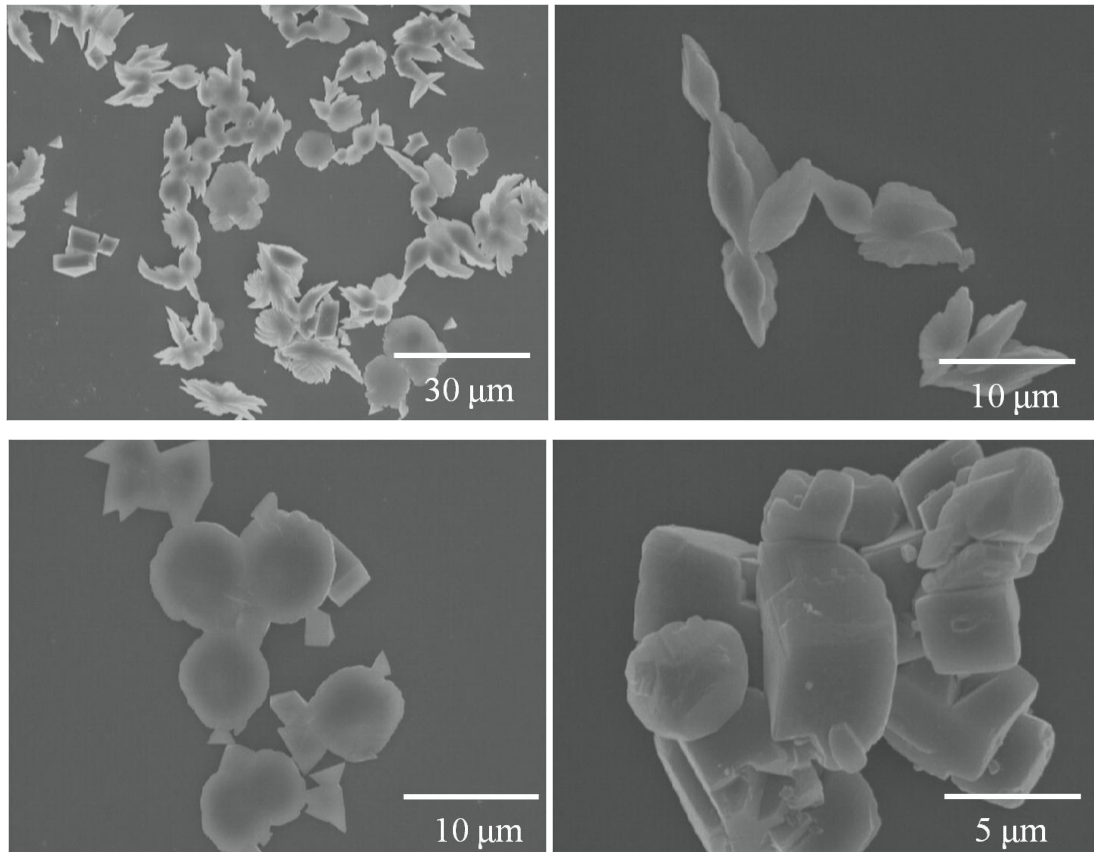


Fig.2-3-5 グルタミン酸添加試料の SEM 写真 (50°C)

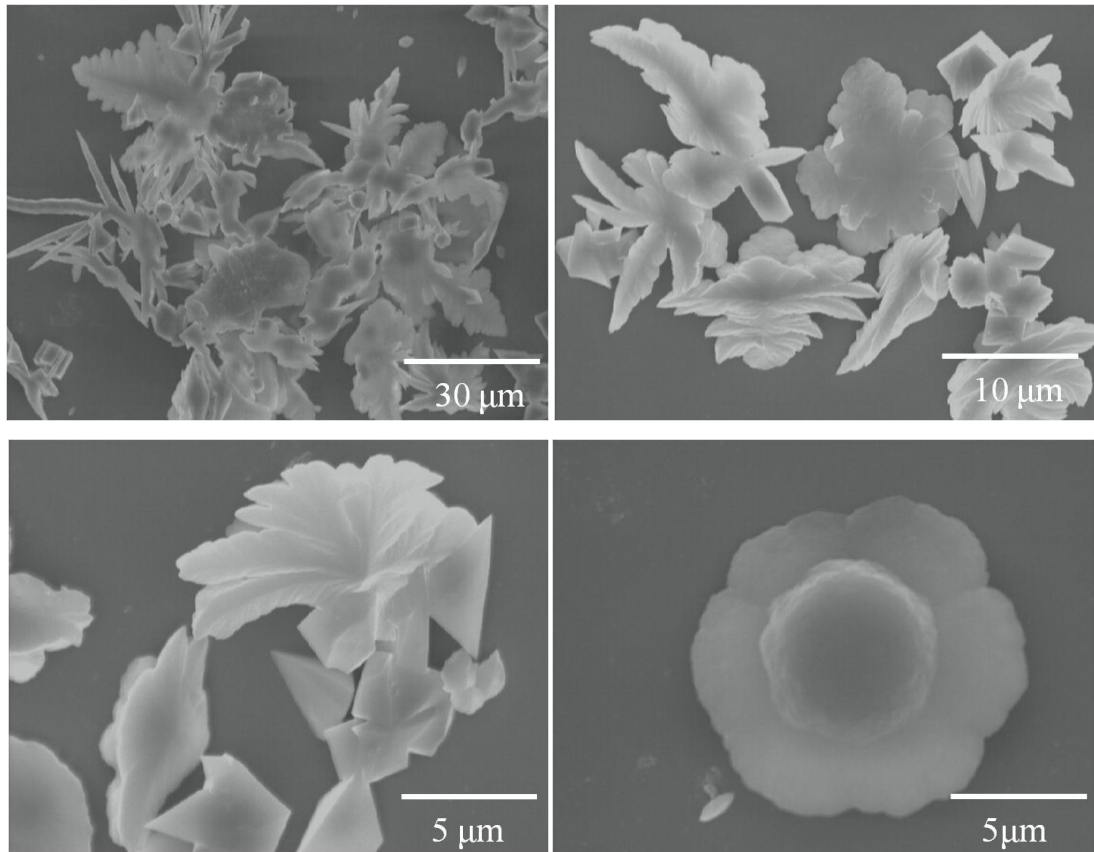


Fig.2-3-6 グルタミン酸添加試料の SEM 写真 (60°C)

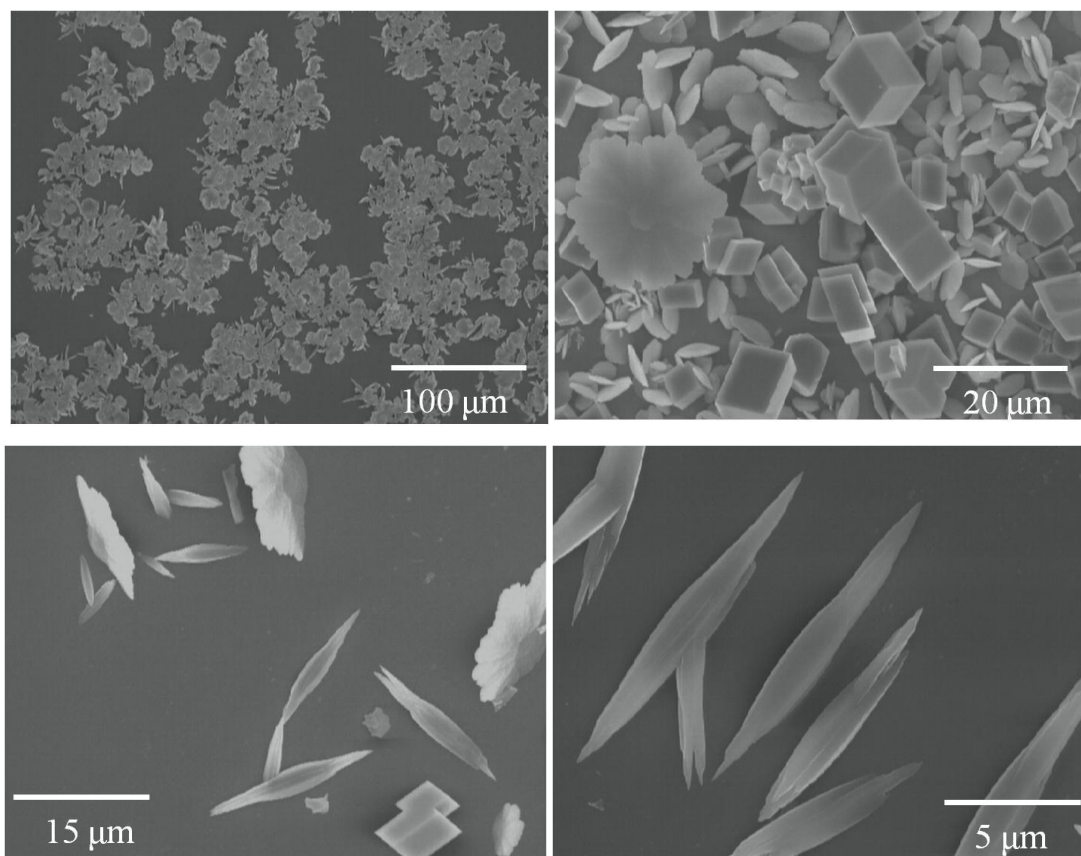


Fig.2-3-7 グルタミン酸添加試料の SEM 写真 (70°C)

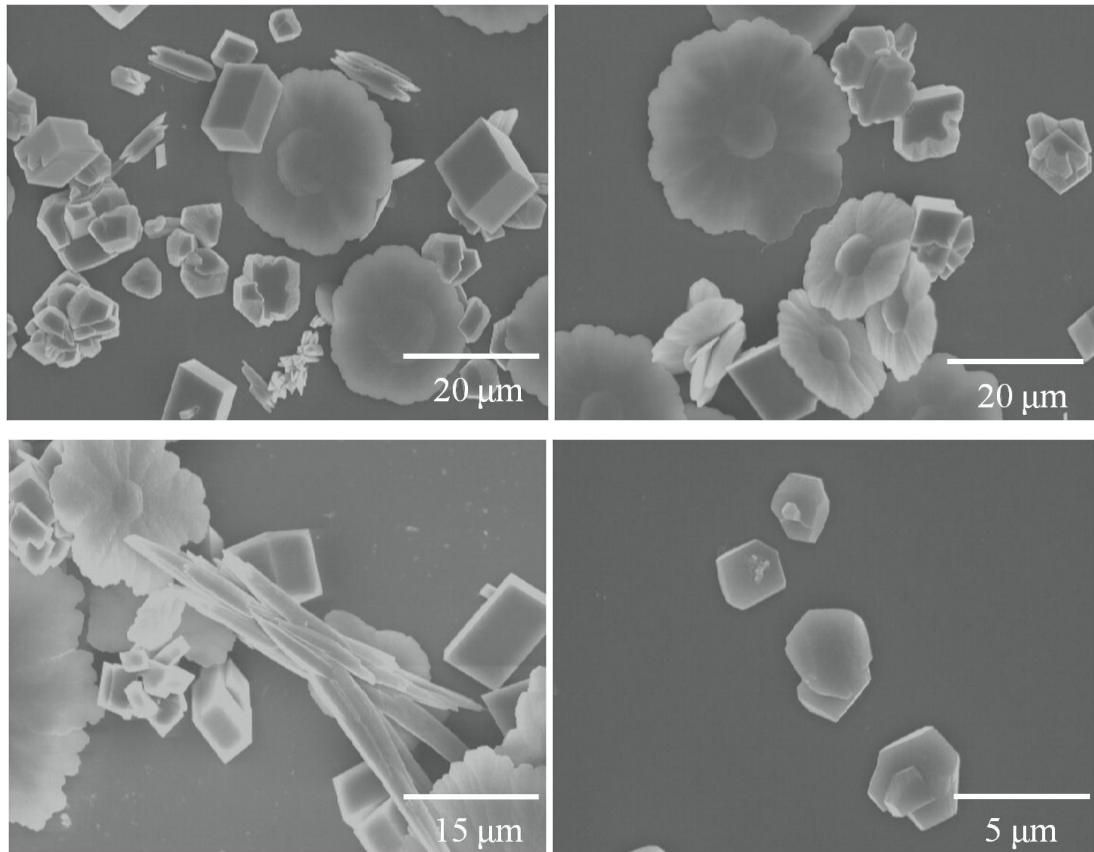


Fig.2-3-8 グルタミン酸添加試料の SEM 写真 (80°C)

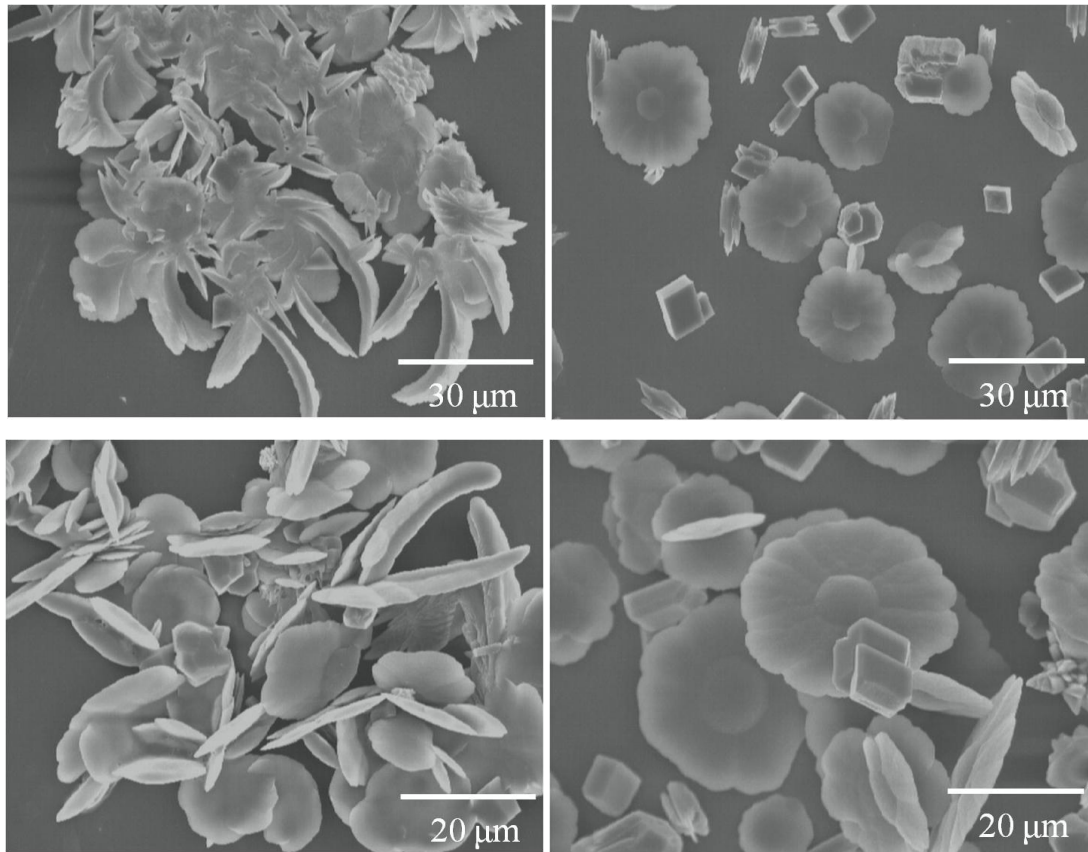


Fig.2-3-9 グルタミン酸添加試料の SEM 写真 (90℃)

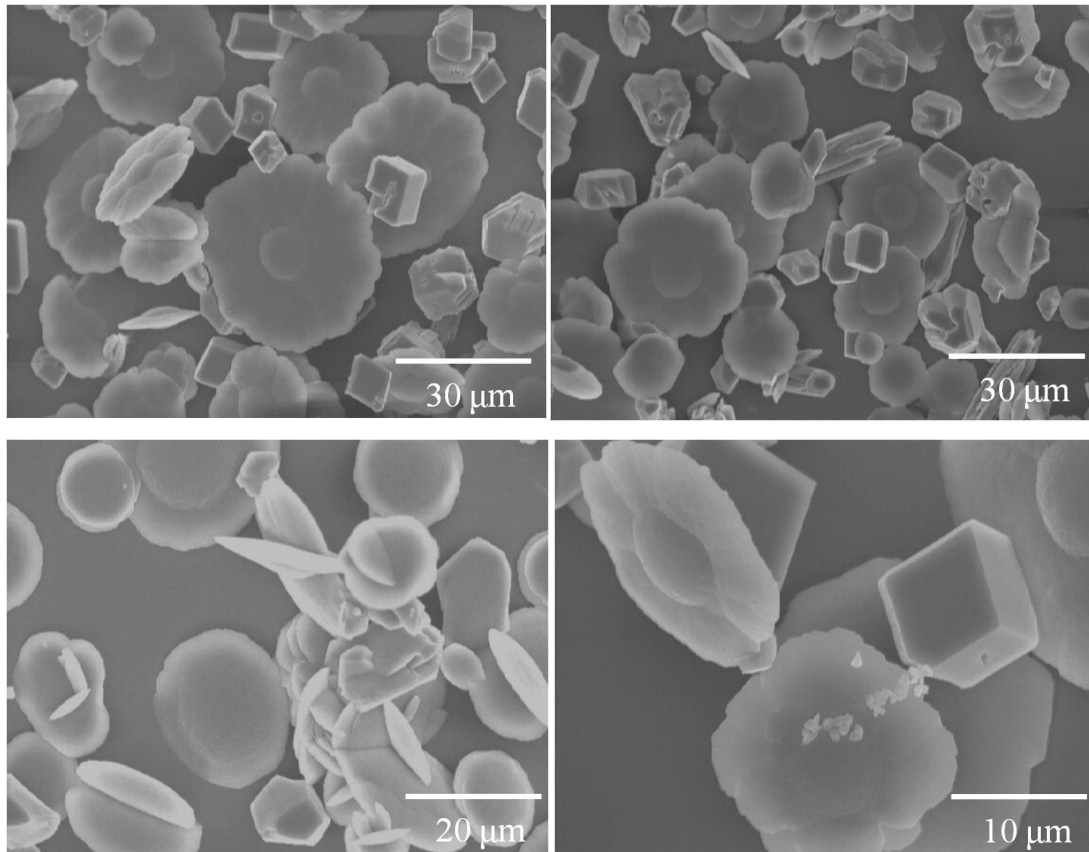


Fig.2-3-10 グルタミン酸添加試料の SEM 写真 (100°C)

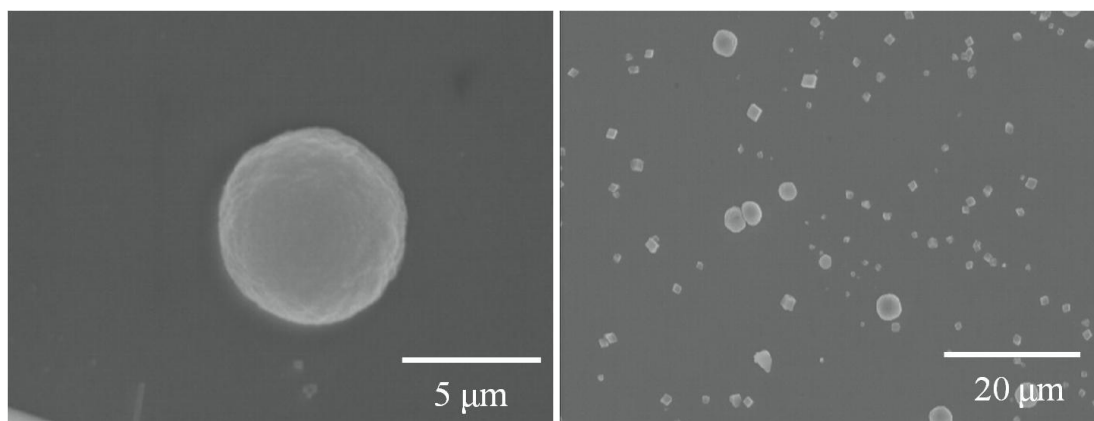


Fig.2-4-1 グリシン添加試料のSEM写真(10℃)

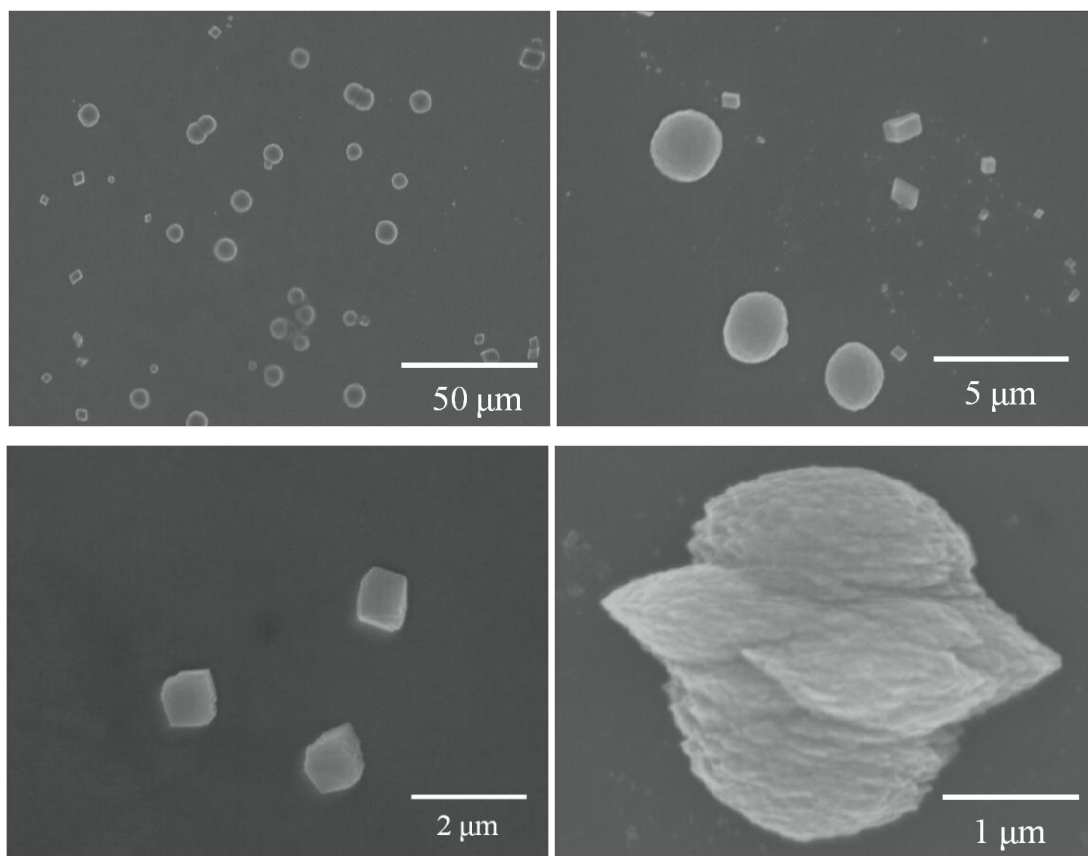


Fig.2-4-2 グリシン添加試料の SEM 写真 (20°C)

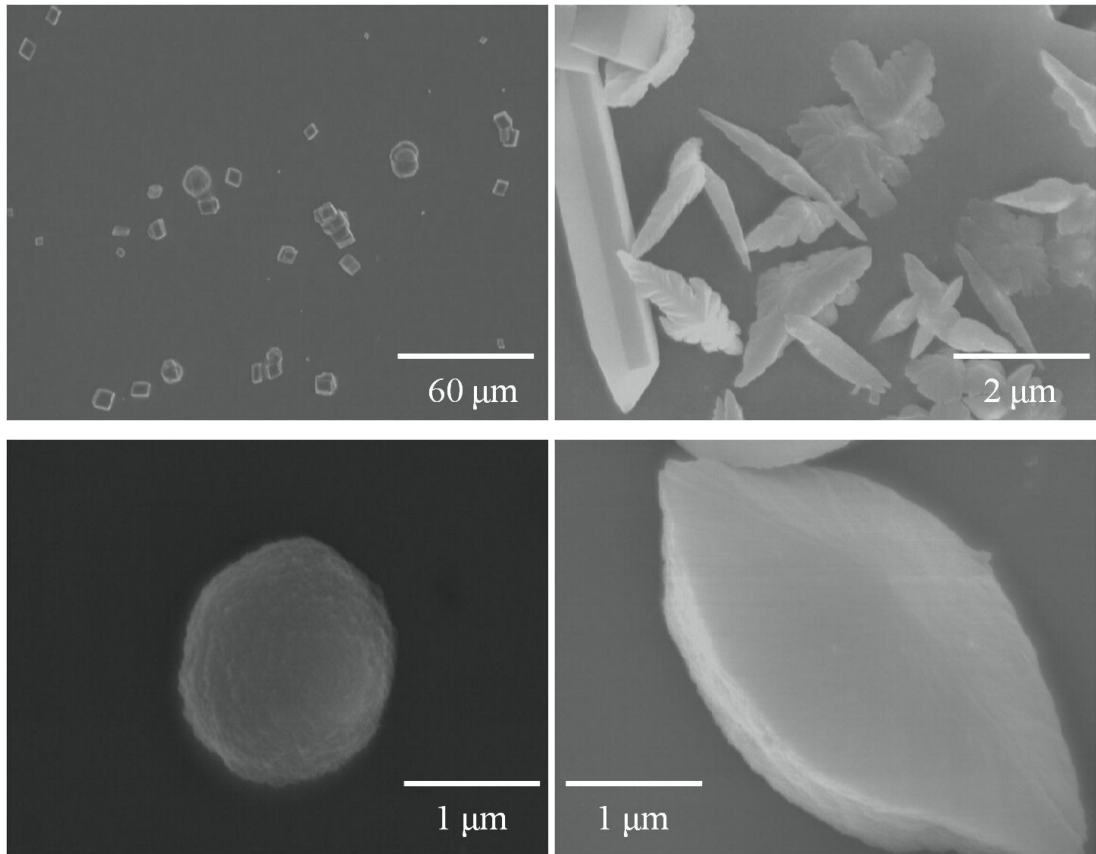


Fig.2-4-3 グリシン添加試料の SEM 写真 (30°C)

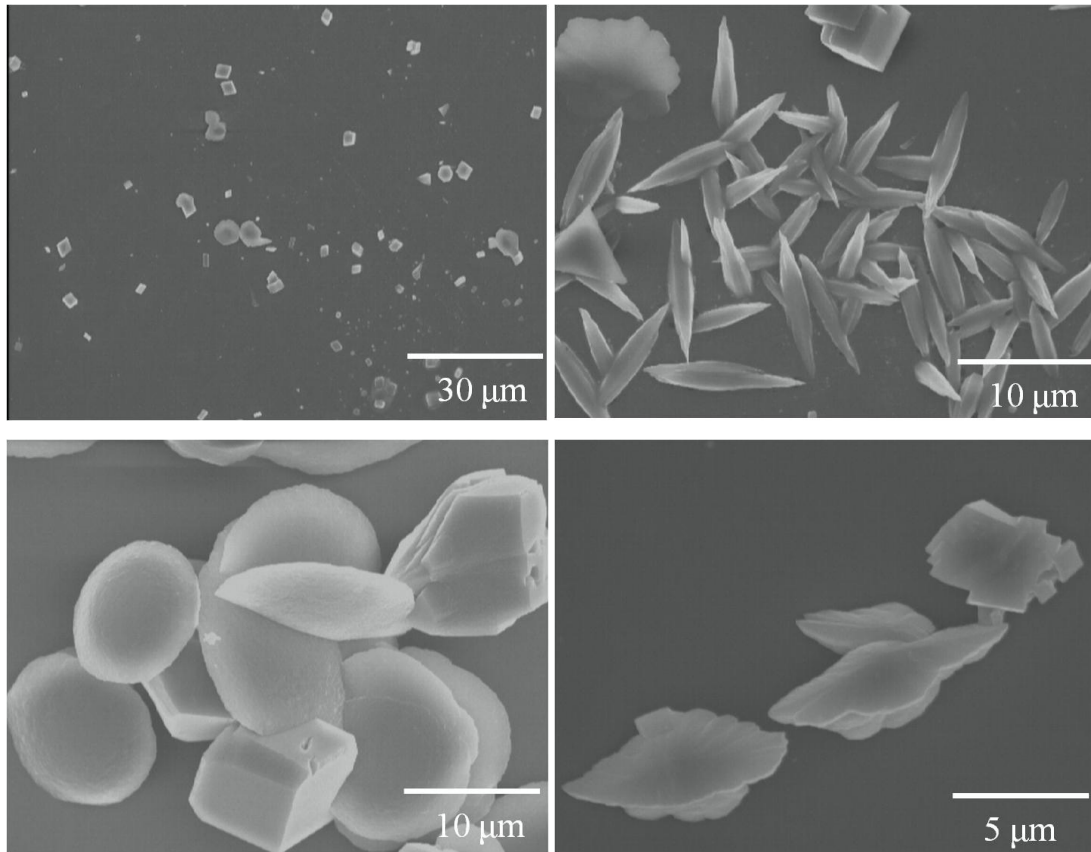


Fig.2-4-4 グリシン添加試料の SEM 写真 (40°C)

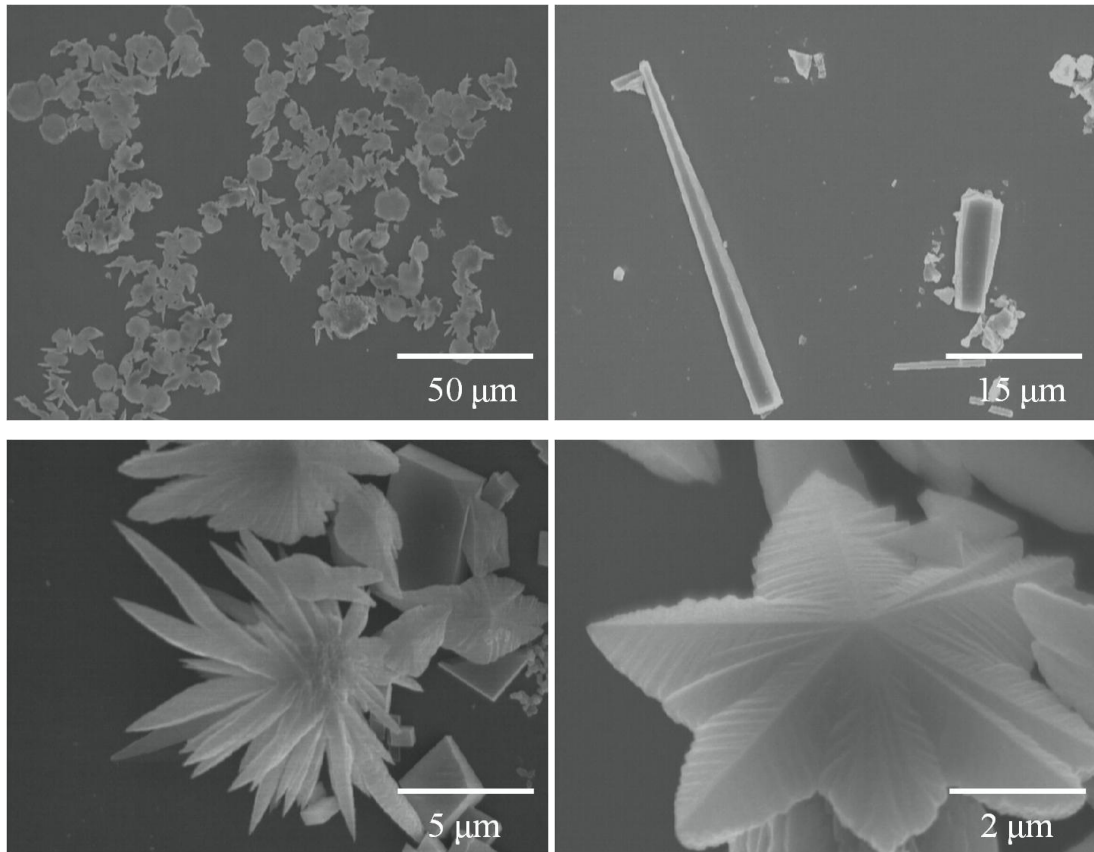


Fig.2-4-5 グリシン添加試料の SEM 写真 (50°C)

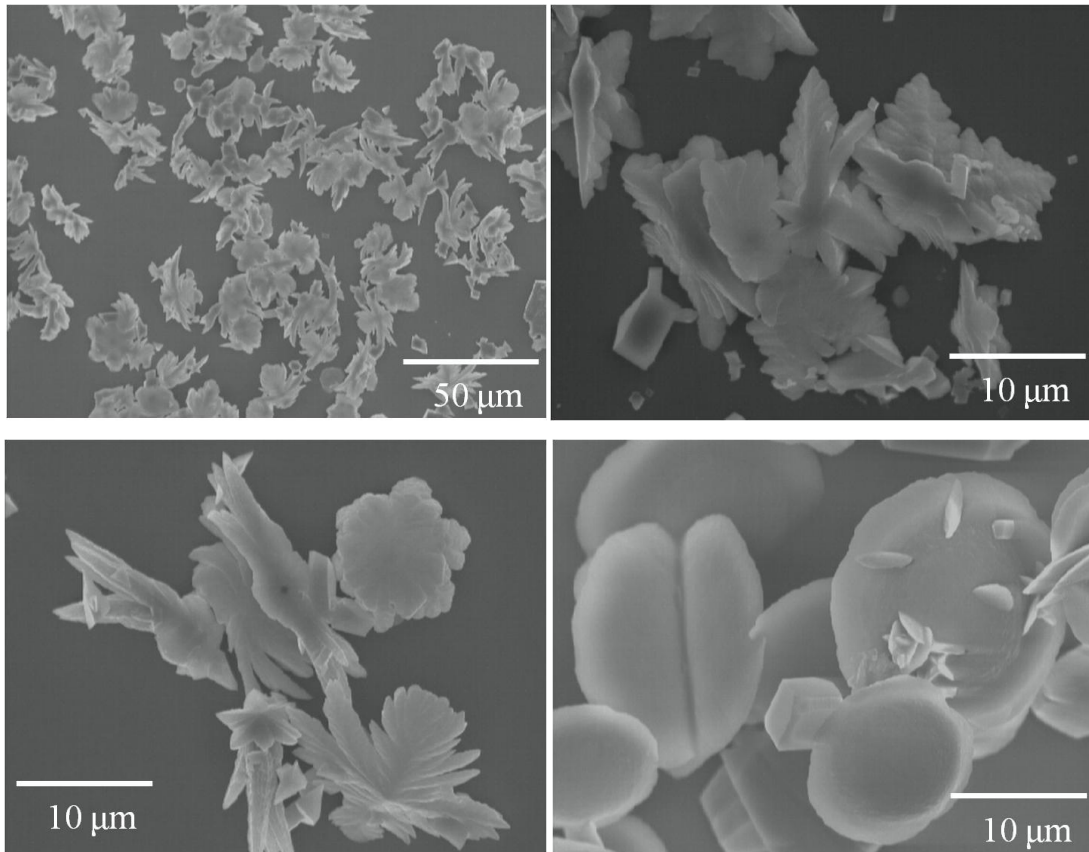


Fig.2-4-6 グリシン添加試料の SEM 写真 (60°C)

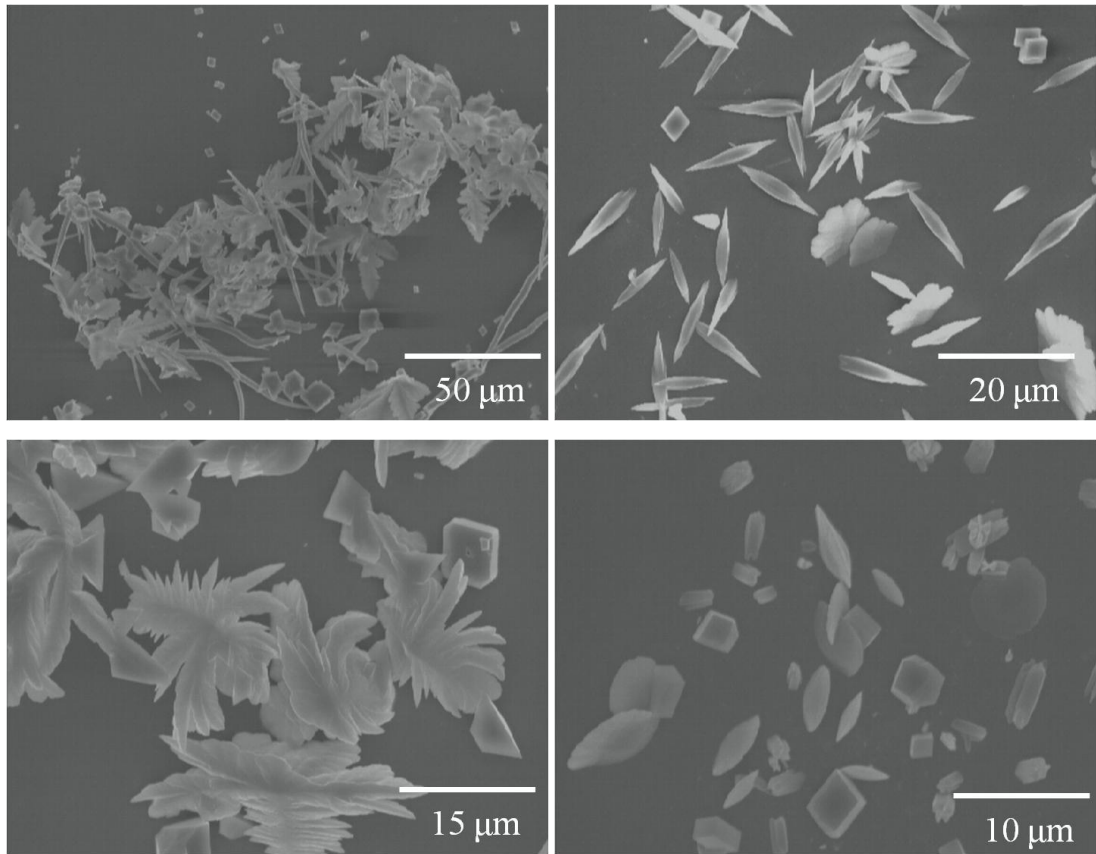


Fig.2-4-7 グリシン添加試料の SEM 写真 (70°C)

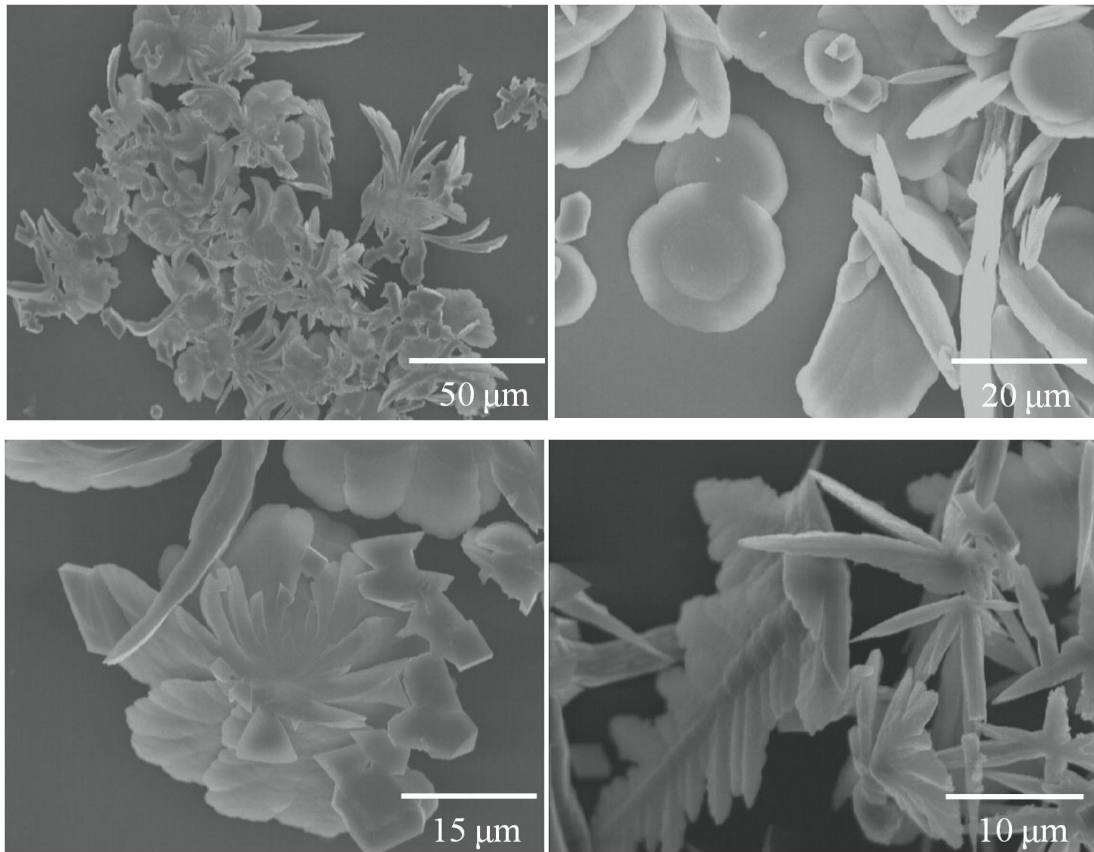


Fig.2-4-8 グリシン添加試料の SEM 写真 (80°C)

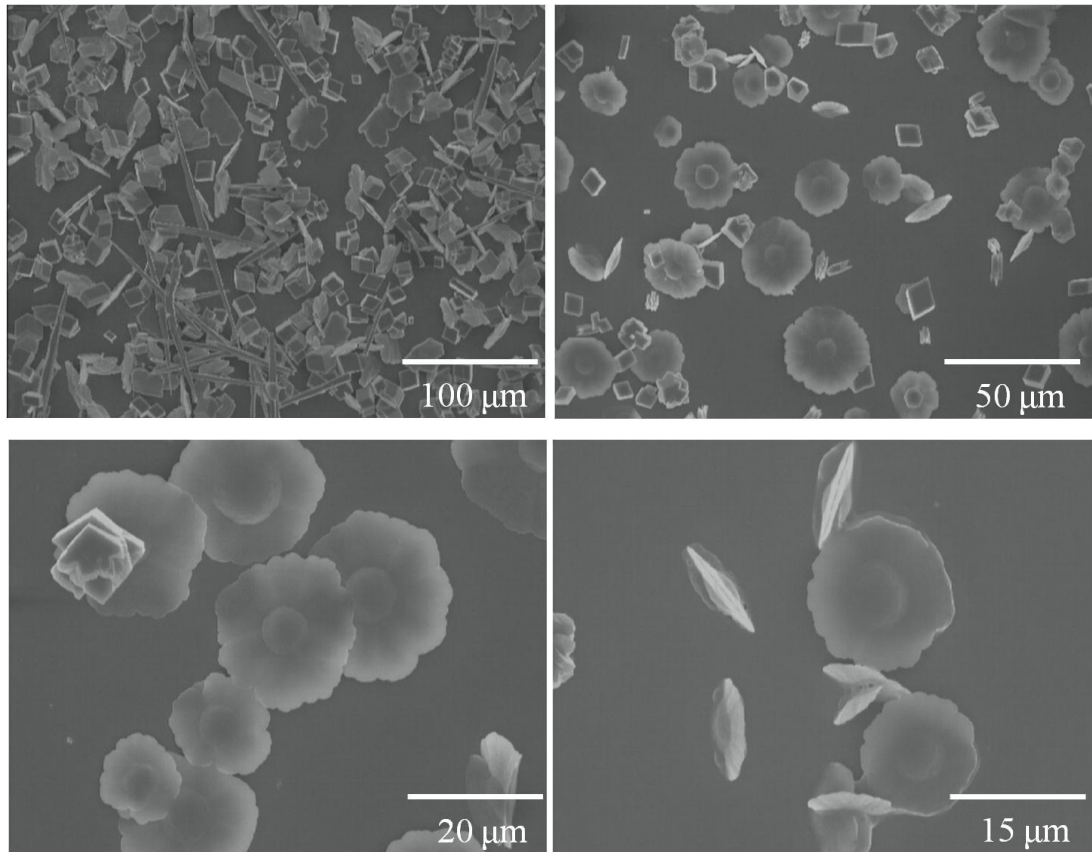


Fig.2-4-9 グリシン添加試料の SEM 写真 (90°C)

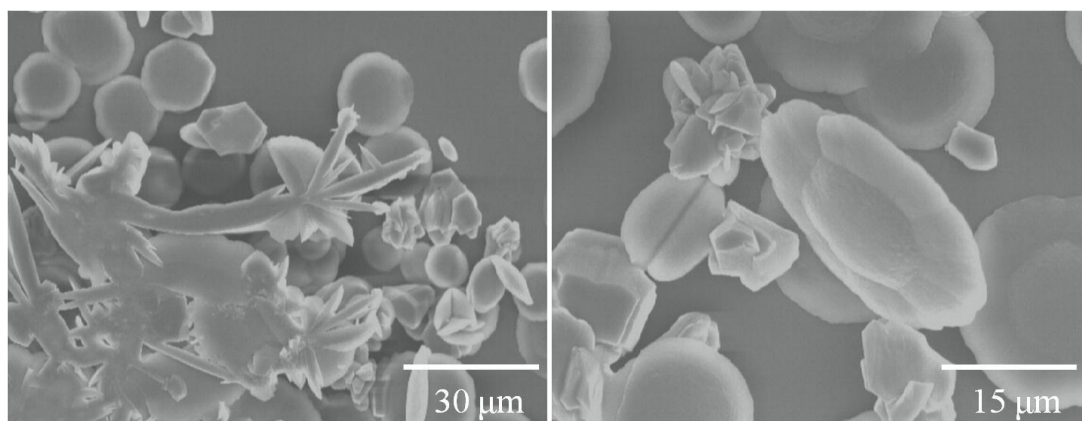


Fig.2-4-10 グリシン添加試料の SEM 写真 (100°C)

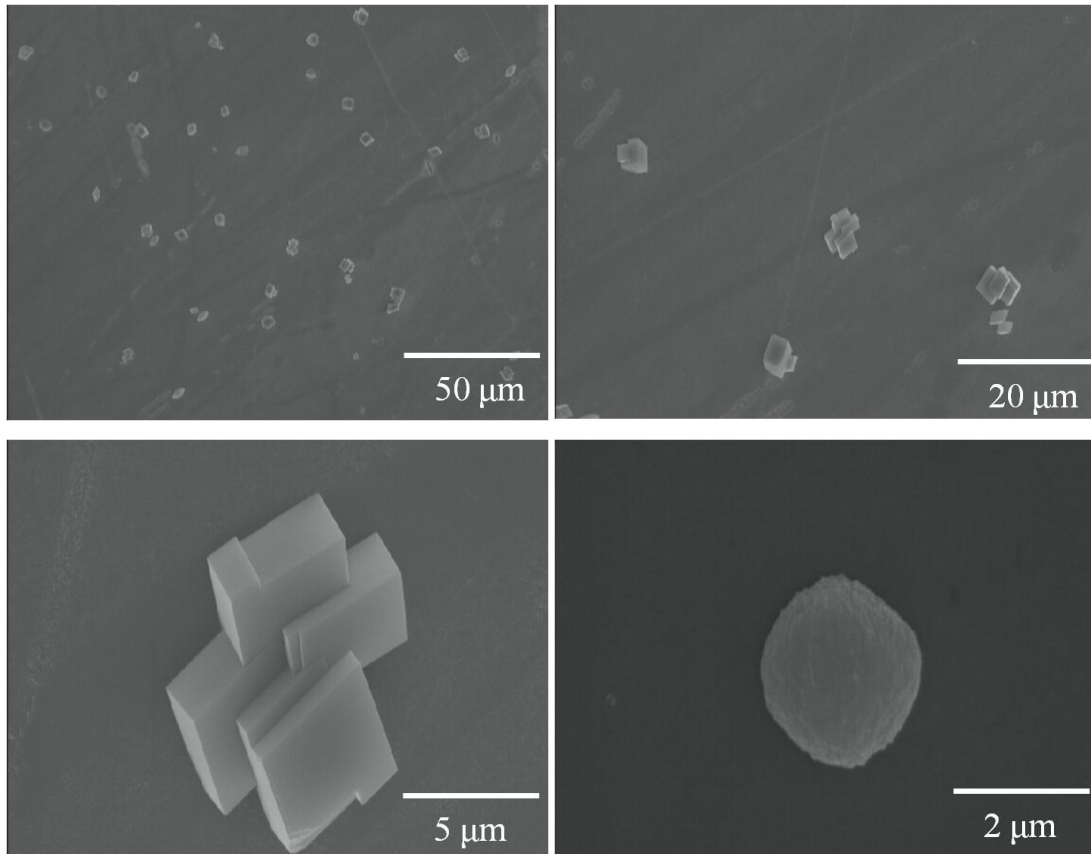


Fig.2-5-1 アルギニン添加試料の SEM 写真 (10°C)

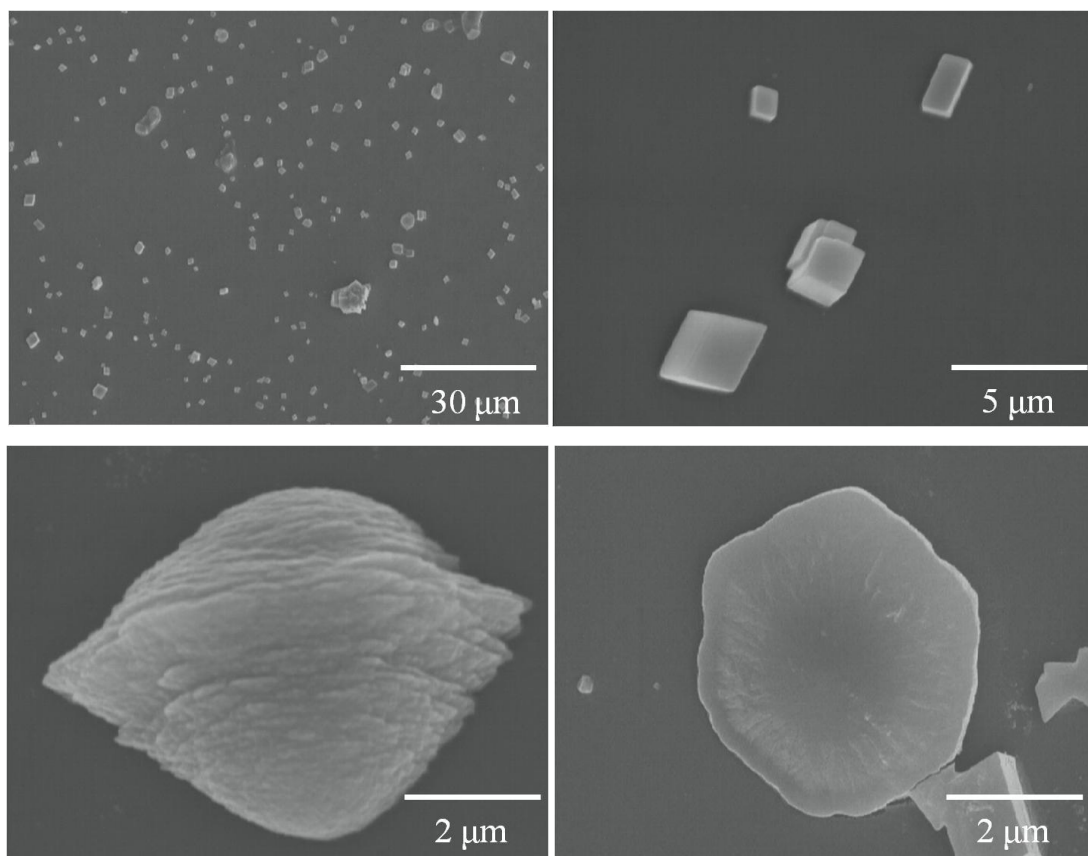


Fig.2-5-2 アルギニン添加試料の SEM 写真 (20°C)

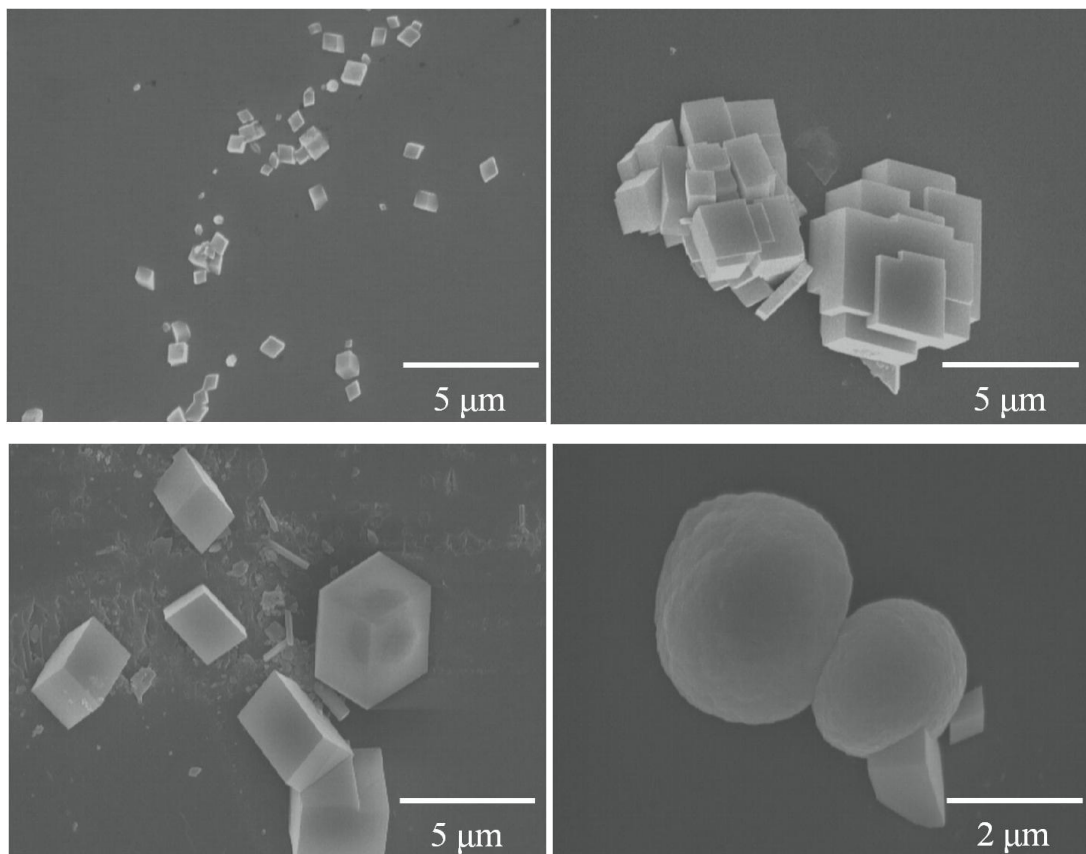


Fig.2-5-3 アルギニン添加試料の SEM 写真 (30°C)

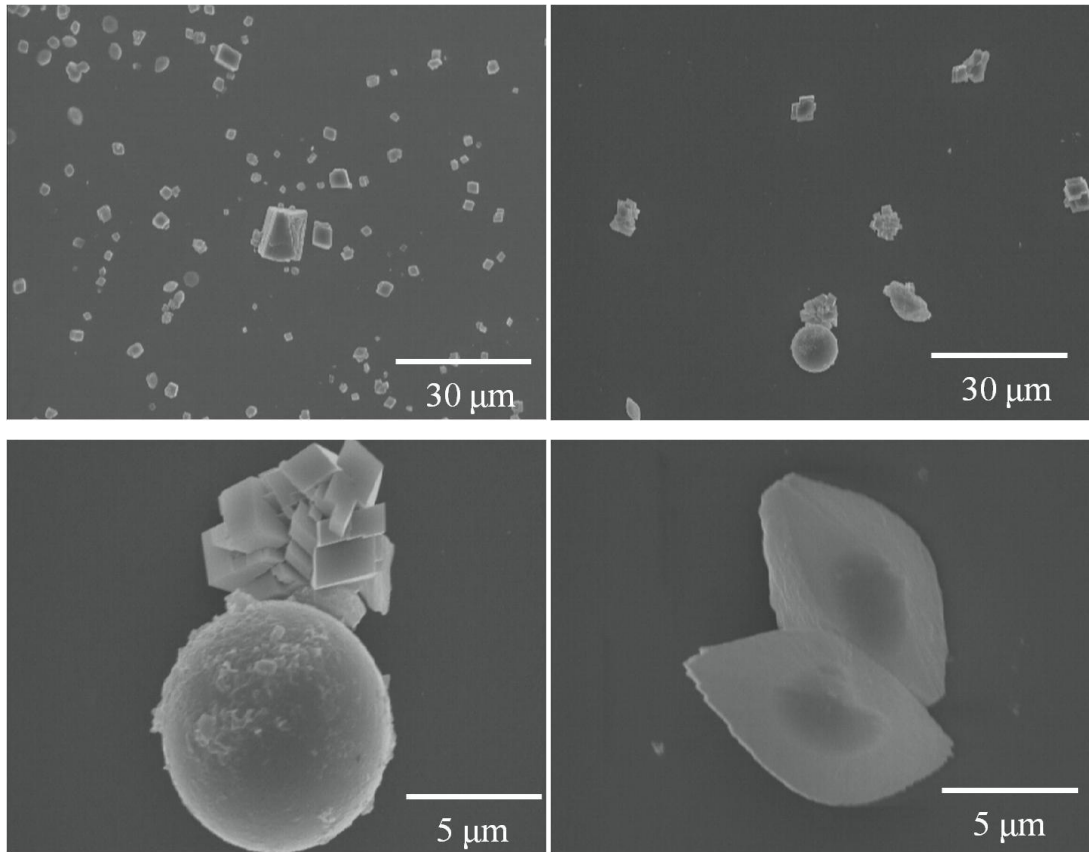


Fig.2-5-4 アルギニン添加試料の SEM 写真 (40°C)

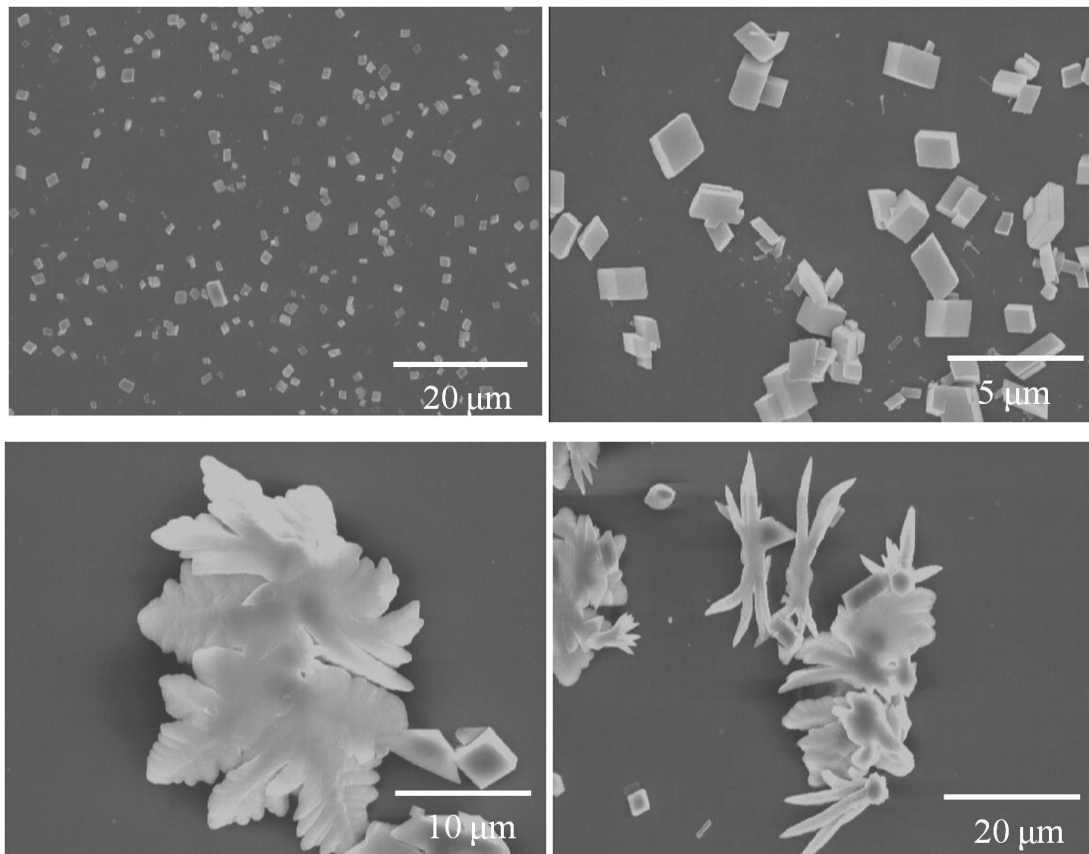


Fig.2-5-5 アルギニン添加試料の SEM 写真 (50°C)

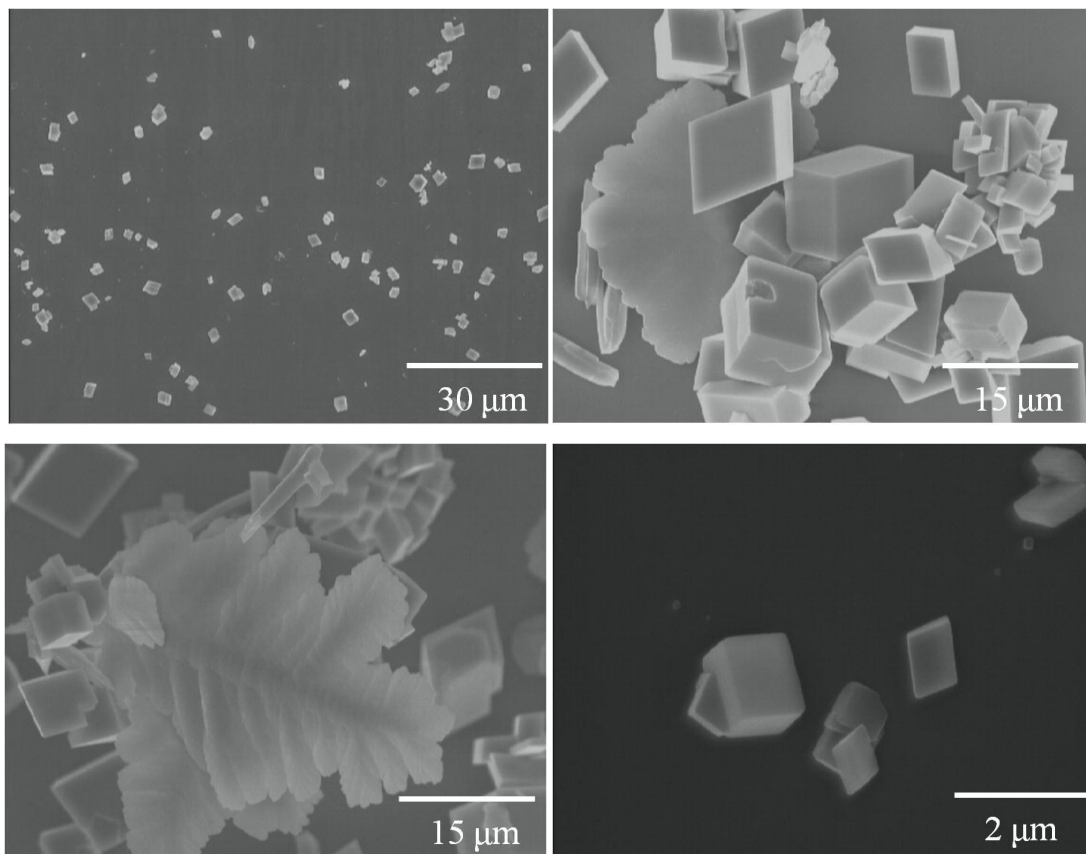


Fig.2-5-6 アルギニン添加試料の SEM 写真 (60°C)

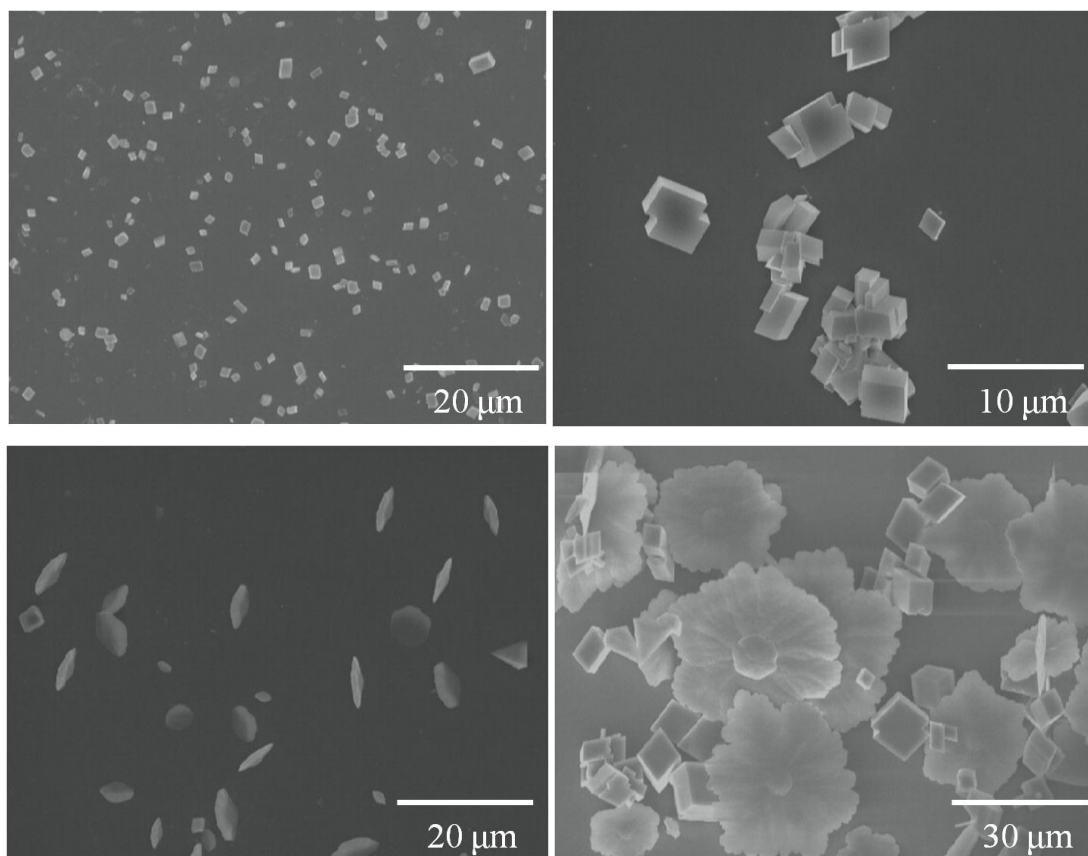


Fig.2-5-7 アルギニン添加試料の SEM 写真 (70°C)

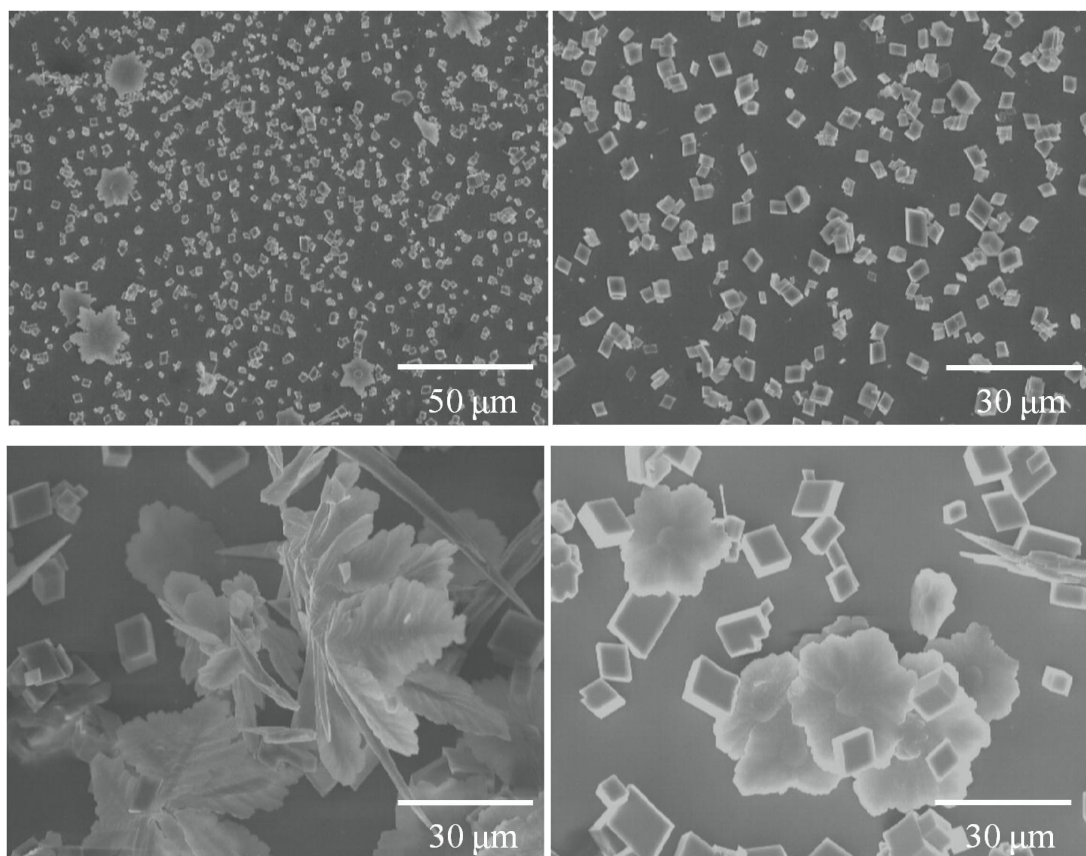


Fig.2-5-8 アルギニン添加試料の SEM 写真 (80°C)

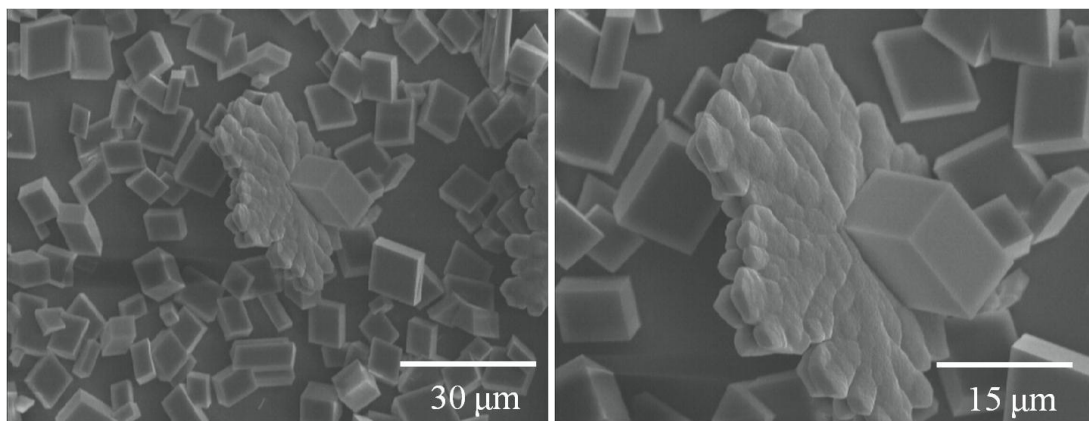


Fig.2-5-9 アルギニン添加試料の SEM 写真 (90°C)

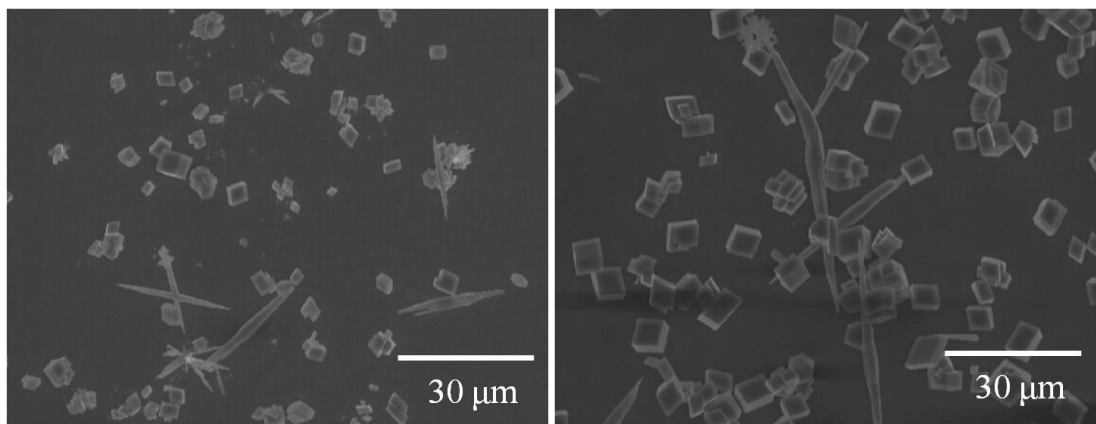


Fig.2-5-10 アルギニン添加試料の SEM 写真 (100°C)

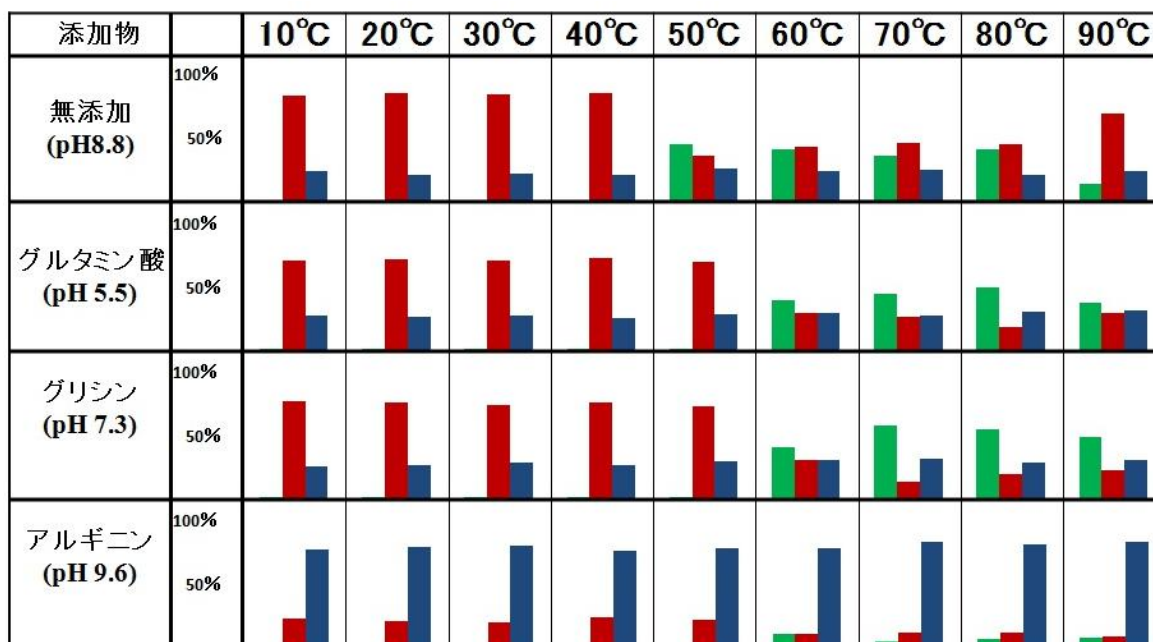


Fig.2-6 アミノ酸添加試料の各多形の粒子数の析出割合

■ バテライト, ■ アラゴナイト, ■ カルサイト

Table.2-1 アミノ酸添加試料の各多形の粒子数の析出割合

添加物	多形	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
無添加	waterite	0%	0%	0%	0%	42%	38%	34%	38%	13%
	aragonite	78%	80%	79%	80%	34%	40%	43%	42%	65%
	calcite	22%	20%	21%	20%	24%	22%	23%	20%	22%
グルタミン酸	waterite	0%	0%	0%	2%	3%	40%	45%	50%	38%
	aragonite	72%	73%	72%	72%	69%	30%	27%	19%	30%
	calcite	28%	27%	28%	26%	28%	30%	28%	31%	32%
グリシン	waterite	0%	0%	0%	0%	0%	40%	56%	53%	48%
	aragonite	75%	74%	72%	74%	71%	30%	13%	19%	22%
	calcite	25%	26%	28%	26%	29%	30%	31%	28%	30%
アルギニン	waterite	0%	0%	0%	0%	0%	11%	5%	7%	8%
	aragonite	23%	21%	20%	24%	22%	11%	12%	12%	9%
	calcite	77%	79%	80%	76%	78%	78%	83%	81%	83%

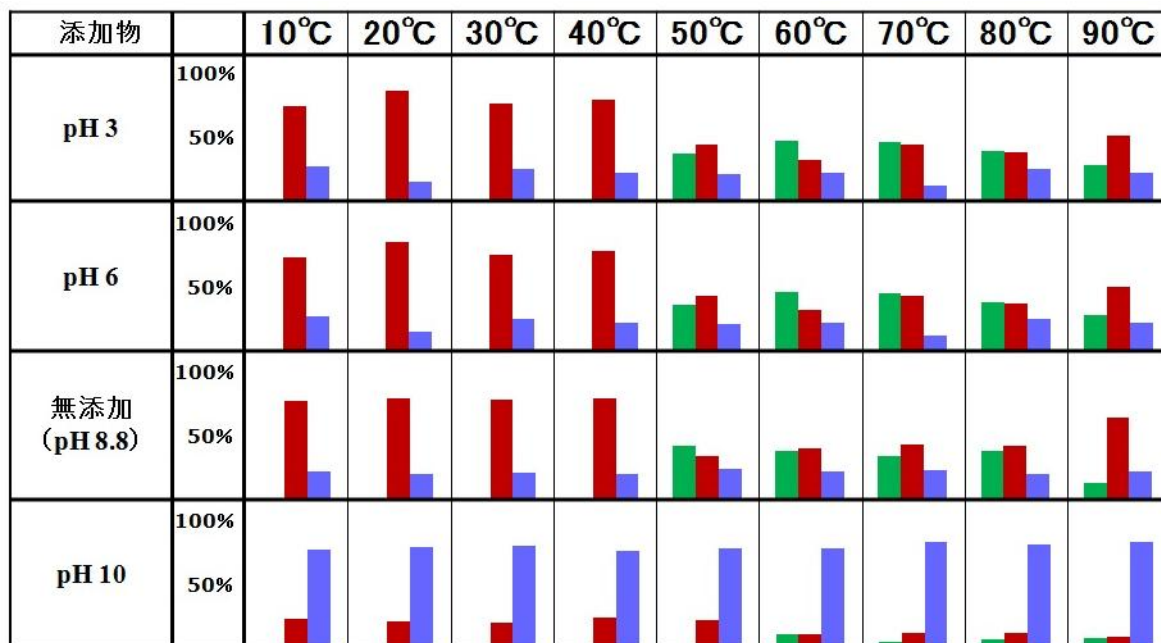


Fig.2-7 pH 調整試料の各多形の粒子数の析出割合

■ バテライト, ■ アラゴナイト, ■ カルサイト

pH3 調整試料 炭酸水素カルシウム溶液+塩酸

pH6 調整試料 炭酸水素カルシウム溶液+塩酸

pH12 調整試料 炭酸水素カルシウム溶液+水酸化ナトリウム

Table.2-2 pH 調整試料の各多形の粒子数の析出割合

pH	多形	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
pH3	waterite	2%	0%	0%	0%	42%	38%	25%	38%	13%
	aragonite	78%	80%	79%	80%	34%	40%	48%	42%	65%
	calcite	22%	20%	21%	20%	24%	22%	27%	20%	22%
pH6	waterite	0%	0%	0%	0%	42%	38%	34%	38%	13%
	aragonite	79%	80%	79%	81%	34%	41%	43%	43%	65%
	calcite	21%	20%	21%	19%	24%	21%	23%	19%	22%
無添加 pH8.8	waterite	0%	0%	0%	0%	44%	38%	34%	38%	12%
	aragonite	78%	80%	79%	80%	34%	40%	43%	43%	65%
	calcite	22%	20%	21%	20%	22%	22%	23%	19%	23%
pH12	waterite	0%	0%	0%	0%	0%	11%	4%	6%	8%
	aragonite	23%	21%	20%	24%	24%	11%	13%	12%	9%
	calcite	77%	79%	80%	76%	76%	78%	83%	82%	83%

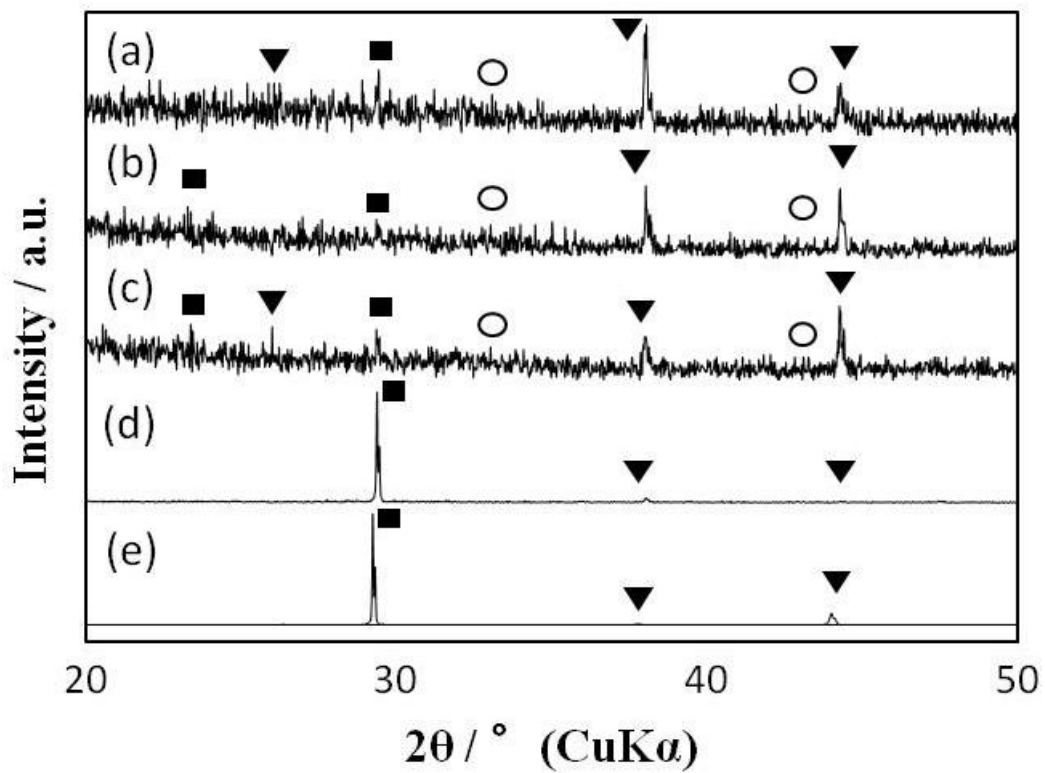


Fig.2-8 析出炭酸カルシウムの X 線回折図

(a) グルタミン酸添加試料, (b) pH6 調整試料, (c) 無添加試料,

(d) アルギニン添加試料, (e) pH10 調整試料,

■: カルサイト, ▼: アラゴナイト, ○: バテライト

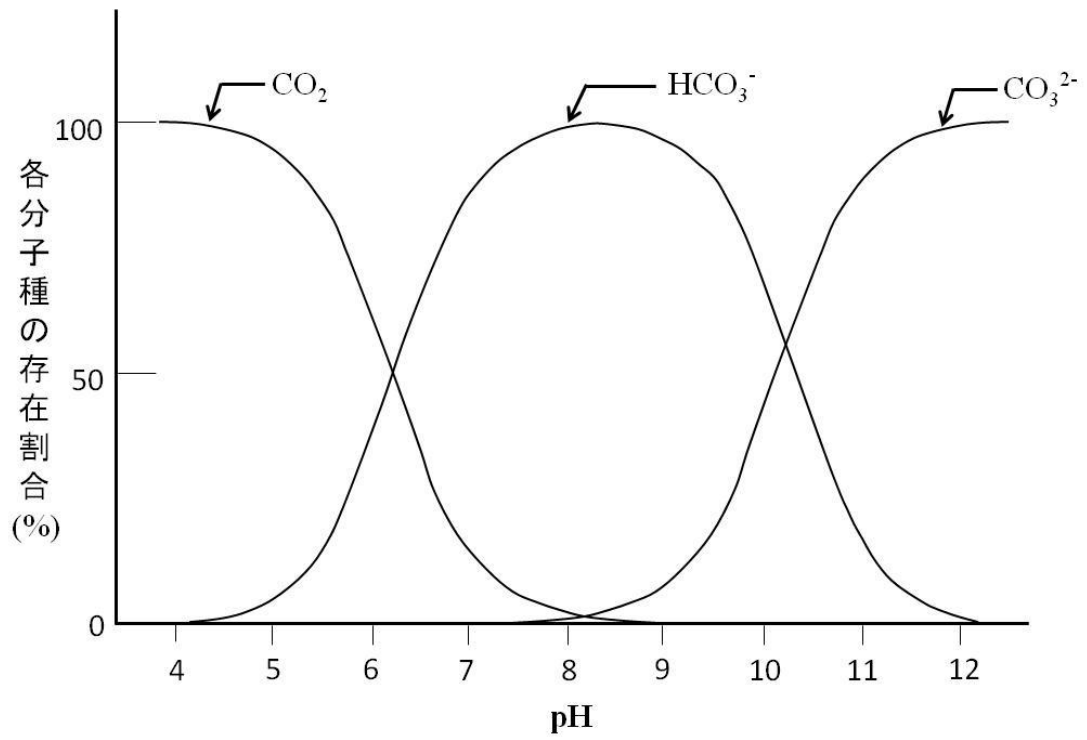


Fig.2-9 水溶液中での CO_2 の存在状態と pH の関係⁷⁾

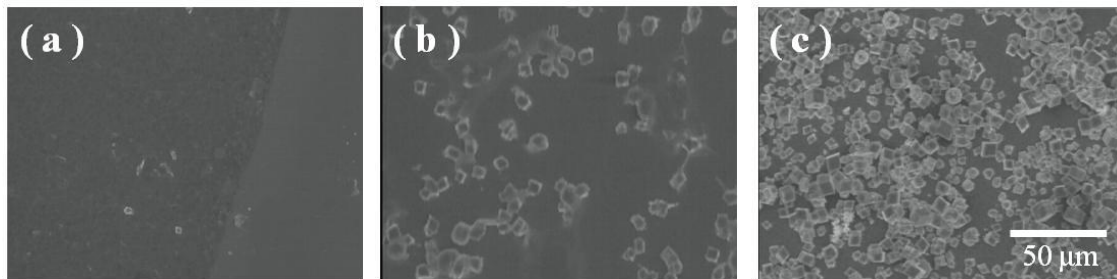


Fig.2-10 pH と析出量の関係 (90°C)

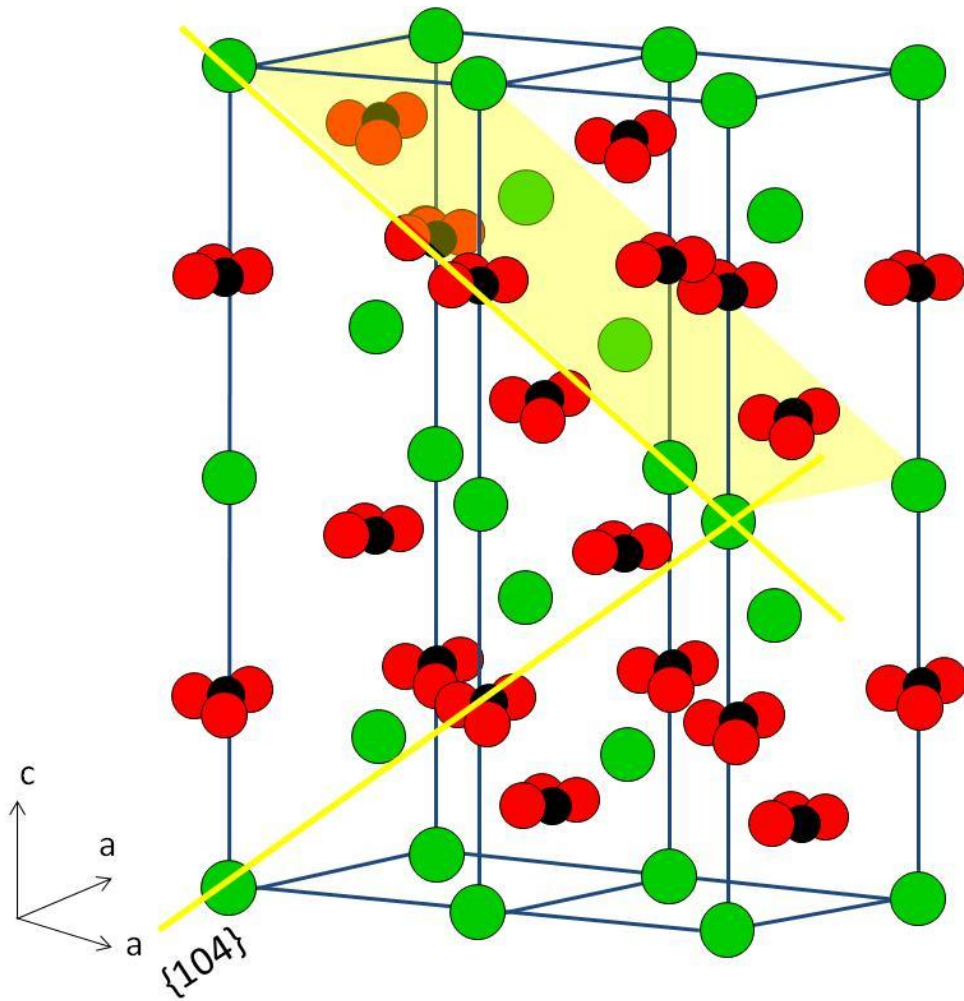


Fig.2-11 カルサイト結晶構造

● : Ca, ● : C, ● : O

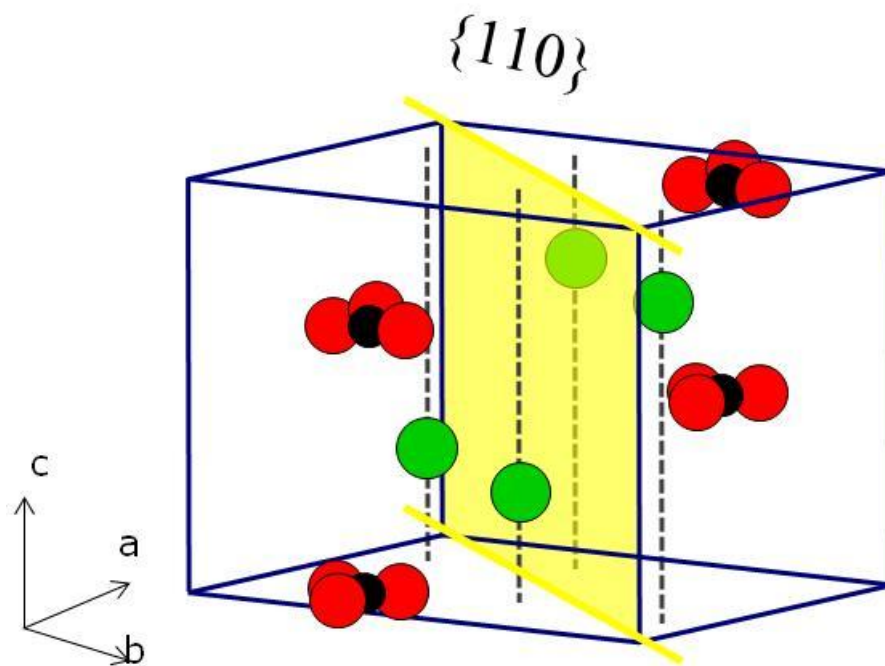


Fig.2-12 アラゴナイト結晶構造

● : Ca, ● : C, ● : O

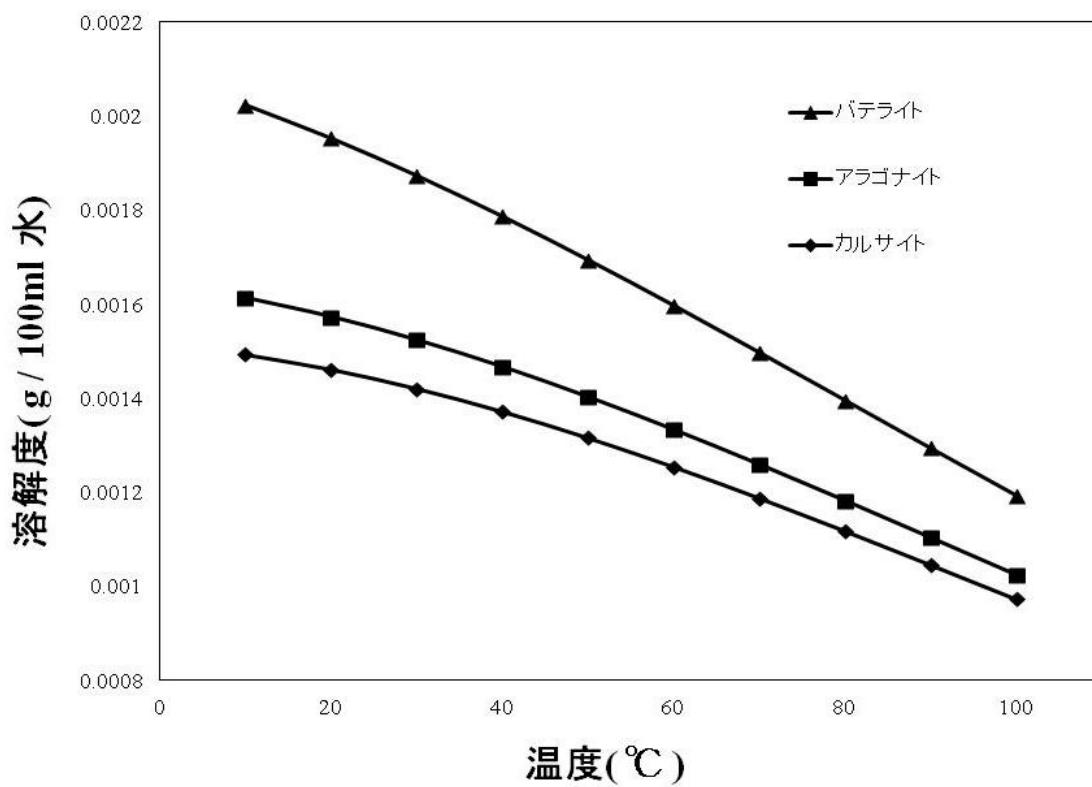


Fig.2-13 炭酸カルシウム of 各多形の溶解度と温度の関係

2-4 アミノ酸添加による形態への影響

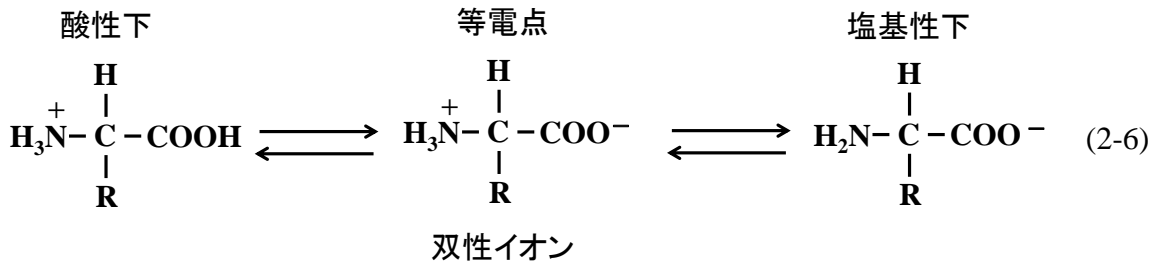
アミノ酸を添加することにより炭酸カルシウムの形態制御を試みた結果、添加したアミノ酸により多形の析出割合が変化し、板状、針状、菱面体状の粒子の生成割合を制御することが可能であることがわかった。50℃以上で析出するバテライト板状粒子は添加したアミノ酸によって形態に差異が見られた。アミノ酸添加による形態への影響を明らかにした。

2-4-1 結果と考察

添加物の種類に関わらず無添加と同様の過程で粒成長が進行することがわかった。多形によってその形態は異なるが、板状のバテライト粒子は添加したアミノ酸によって形態に差異が現れた。Fig.2-14 にバテライト板状粒子の形態を示す。板状バテライト粒子の形態に着目すると、無添加、アルギニン添加溶液では板状粒子の形態は厚みのある六角板状粒子であるが、グルタミン酸、グリシンを添加した場合には(0001)面に垂直な方向に成長抑制された薄い円盤状に成長した。

グルタミン酸、グリシン添加での c 軸方向の成長抑制はアミノ酸の表面吸着の影響が考えられる。貝殻中の炭酸カルシウムはタンパク質中のカルボキシル基が炭酸カルシウム表面に吸着し、形態制御をすることが知られているが、実験の結果、炭酸カルシウム粒子の粒成長においてもアミノ酸は同様の吸着効果があり、炭酸カルシウムの多形の中でもっとも不安定なバテライト粒子に大きな影響を与えることが示唆された。しかし、塩基性アミノ酸であるアルギニンを添加した溶液ではバテライトの(0001)面に垂直な方向、すなわち c 軸方向への成長抑制が見られず、無添加溶液と同様に厚みのある板状粒子が得られた。アルギニン添加とグリシン、グルタミン酸添加で異なった傾向を示した理由として酸性、中性、塩基性アミノ酸では、それぞれ等電点が異なること、また、炭酸水素カルシウム溶液に添加した際に溶液の pH が変化し、pH による炭酸カルシウム表面のゼータ電位の変化が考えられる。

水溶液中でのアミノ酸のイオン状態を次式に示す。等電点ではカルボキシル基は H^+ を放出しアミノ基は H^+ を受け取り、双性イオンの状態となる。溶液の pH が変化すると、pH 平衡によりアミノ酸のイオン状態が変化し、塩基性下では H^+ を放出し陰イオンに、酸性下では H^+ を受け取り陽イオンの状態へと変化する。



pH 平衡によるこれらのイオン状態の変化により、炭酸カルシウム表面の Ca^{2+} イオンへのアミノ酸吸着に関わるカルボキシラートの濃度の変化が考えられる。

Fig.2-15 にバテライト結晶構造を示す。実験で用いたアミノ酸の等電点はそれぞれ、グルタミン酸は 3.22、グリシン 5.97 は、アルギニンは 10.76 である。また、実験で用いた炭酸水素カルシウム溶液の pH は 8.8 であった。これらのことから、炭酸水素カルシウム溶液に各アミノ酸を添加した場合、グルタミン酸、グリシンは等電点よりも溶液の pH は塩基性であり、陰イオンとなることでカルボキシラートの濃度は高いが、アルギニンは等電点よりも溶液の pH が酸性側にあるので陽イオンとなりカルボキシラートの濃度は低くなる。よって、吸着に關与するカルボキシラートの濃度が高いグルタミン酸、グリシンではバテライト表面への吸着量が多いために {0001} が安定化され、c 軸方向へ成長抑制された薄い板状粒子が得られ、アルギニン添加試料ではカルボキシラートの濃度が低く吸着量が非常に少ないため、c 軸方向への成長が進行し、無添加試料のバテライト粒子の形態と同様に厚みがある粒子が得られたと考えられる。

次に炭酸カルシウムのゼータ電位を考える。Fig.2-16 に炭酸カルシウムのゼータ電位と pH の関係を示す。ここまで述べてきたようにアミノ酸の吸着は負の電荷をもつカルボキシラートが関与しているが、炭酸カルシウムのゼータ電位の値が負の大きな値になると反発力が大きくなり、アミノ酸のカルボキシラートが炭酸カルシウム表面に接近することが難しくなる。バテライトのゼータ電位は pH が小さくなると電荷が正の値になり、カルボキシラートの接近が容易になり、吸着が進行しやすくなると考えられる。酸性アミノ酸であるグルタミン酸を添加させた場合には炭酸水素カルシウム溶液の pH は小さくなり、次いで中性アミノ酸であるグリシン添加、塩基性アミノ酸であるアルギニン添加と pH が大きくなっていく。この時、アルギニン添加時が最も溶液の pH が高くなるので炭酸カルシウムのゼータ電位も負の大きな値となるので吸着効果が低下すると考えられる。

2-4-2 まとめ

炭酸水素カルシウム溶液にアミノ酸を添加し、析出する炭酸カルシウムの形態への影響を検討した。添加したアミノ酸によって官能基の割合が異なるのでイオン状態、溶液の pH が変化する。また、溶液の pH 変化により炭酸カルシウムのゼータ電位が変動すると考えられる。グルタミン酸添加、グリシン添加では炭酸水素カルシウム溶液中ではカルボキシラートが豊富であり、さらに溶液の pH を下げることからバテライトのゼータ電位は正の値となり、多量のアミノ酸が吸着することが考えられる。一方、アルギニン添加ではカルボキシラートの濃度は低く、溶液の pH は高くなり吸着量は減少する。よって、グルタミン酸、グリシン添加ではバテライト(0001)面に吸着、安定化が起こり板状粒子は薄く形態制御されるが、アルギニン添加では吸着はほとんどなく、無添加試料のバテライト粒子と類似した厚みのある六角板状粒子に成長したと考えられる。

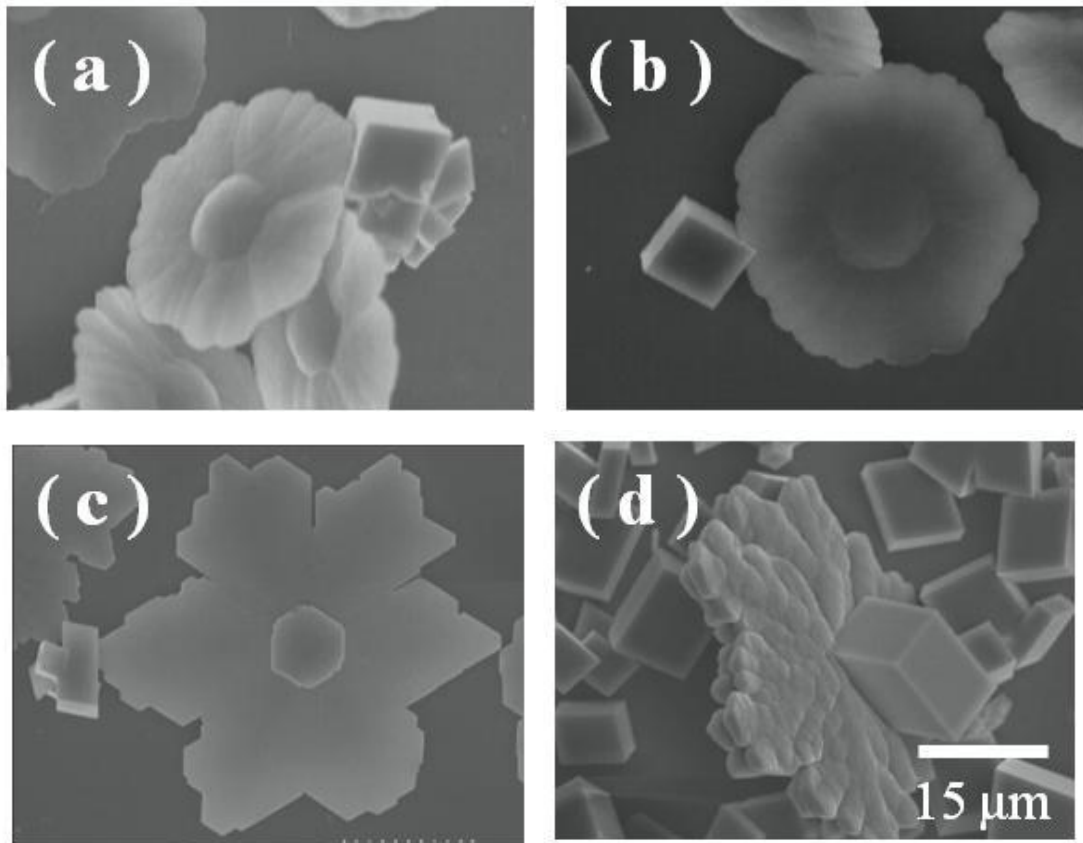


Fig.2-14 バテライト板状粒子の形態 (90°C)

(a)グルタミン酸添加試料, (b) グリシン添加試料,
(c) 無添加試料, (d) アルギニン添加試料,

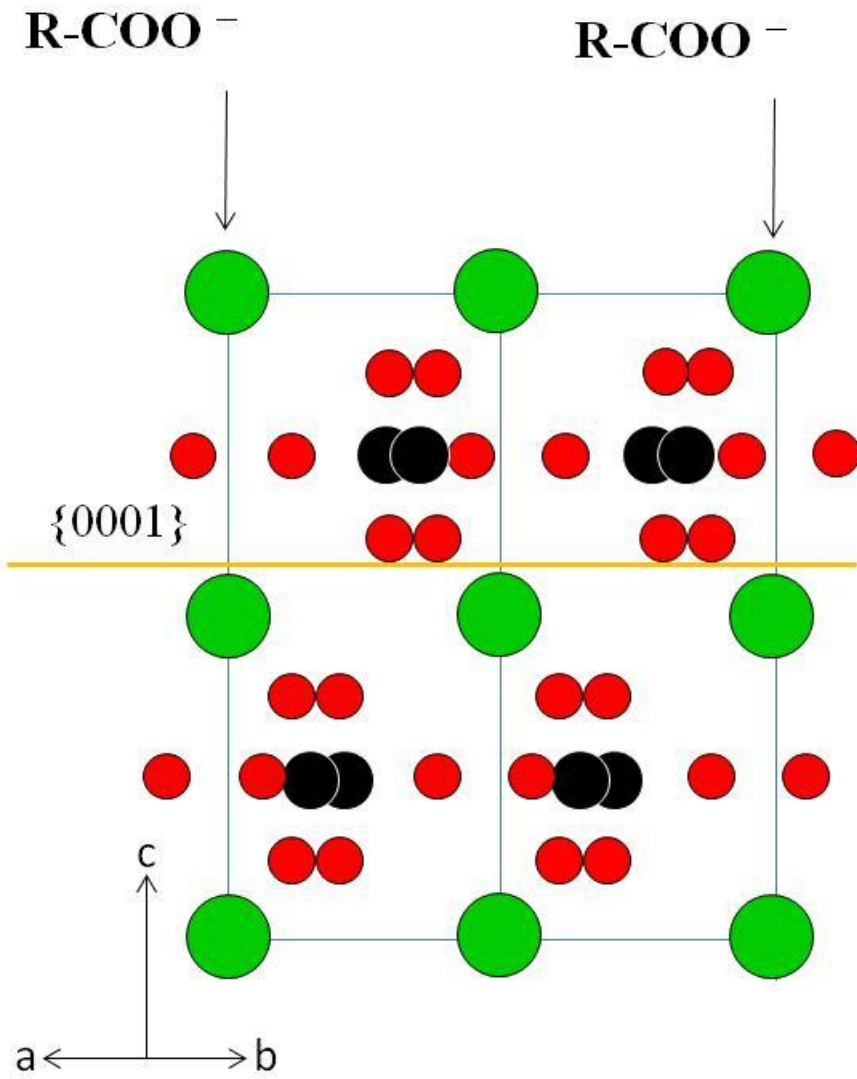


図 2-15 バテライト結晶構造

● : Ca, ● : C, ● : O

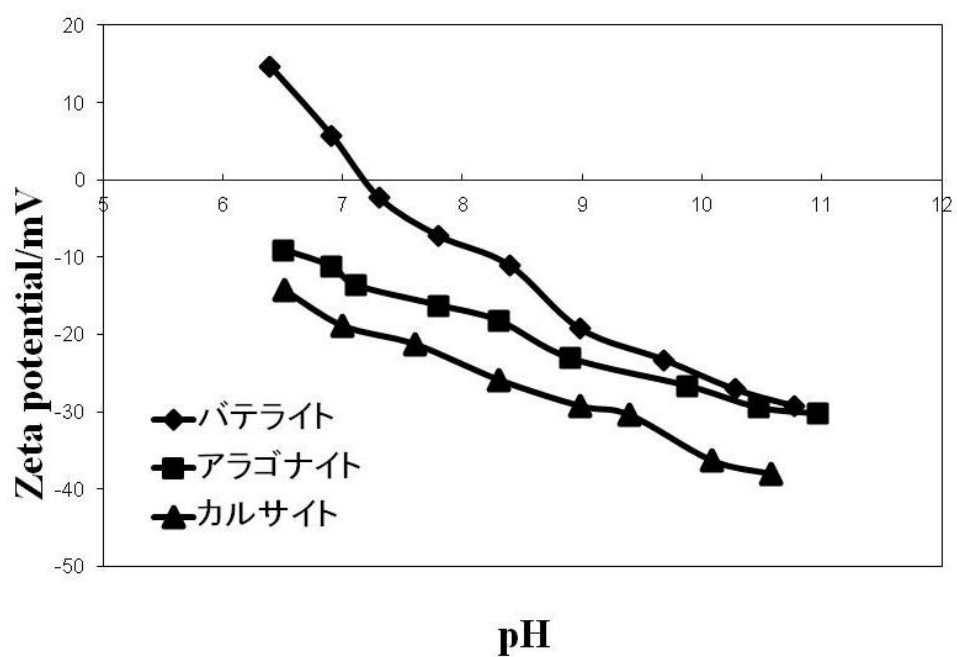


Fig.2-16 炭酸カルシウムの各多形のゼータ電位⁸⁾
 (1mol/L NaCl 溶液中)

第3章

総括

炭酸カルシウムは日本に豊富に存在し、自給可能な材料である。様々な製品に無機フィラーとして用いられており、その形態を制御することが可能になれば高付加価値を持つフィラーとなるため、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である。本研究では炭酸水素カルシウムから析出する炭酸カルシウムの形態制御をアミノ酸添加によって試みた。添加物には官能基の影響を検討するために、官能基の割合を異にする酸性、中性、塩基性のアミノ酸を添加し、アミノ酸添加が炭酸カルシウムの形態、多形の析出割合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、核生成と粒成長、アミノ酸の物性等を述べ、本研究の目的を示した。

第2章では炭酸水素カルシウム水溶液を昇温させ炭酸カルシウムを析出させ、粒子の成長過程を明らかにした。また、添加物として酸性、中性、塩基性のアミノ酸を用い、添加したアミノ酸による炭酸カルシウムの形態、多形の生成割合に及ぼす影響を報告した。

その結果、10-50°Cでは微細な粒子が凝集したアラゴナイト球状粒子と菱面体状カルサイト粒子が析出し、50°C以上の温度域ではアラゴナイト球状粒子の粒成長が進み、針状アラゴナイト粒子、板状バテライト粒子が生成する。析出した炭酸カルシウムは多形により成長過程が異なることから多形と形態は密接に関係していることが分かる。

50°C以下の温度域では核生成、核成長が起こり、粒径の小さい菱面体状カルサイト粒子、球状アラゴナイト粒子の析出が見られる。アミノ酸添加は多形の生成割合に影響を及ぼす。アミノ酸を添加することにより溶液のpHを変化させることができる。グルタミン酸添加、グリシン添加で溶液のpHは下がり、低温域でのアラゴナイト球状粒子の析出割合を上げた。アルギニン添加で溶液のpHは下がり、低温域での菱面体状カルサイト粒子の析出割合を上げた。炭酸水素イオンの存在状態はpHによって変化する。炭酸カルシウムの粒成長は炭酸水素イオンが関与してお

り、炭酸水素イオンの濃度が高い場合に核成長で相対的に不安定な面の成長が進んだと推定できる。温度を上げると粒成長が進行し粒子サイズが上がるが、オストワルト熟成によって小さな粒子は溶解し、大きな粒子の粒成長が優先的に進行する。よって高温域では球状粒子の析出は見られず、菱面体状、針状、板状の粒子を得ることができる。

また、アミノ酸を添加すると板状バテライト粒子の形態に差異がみられ、グルタミン酸添加、グリシン添加では厚み方向への成長が抑制され、薄板状となった。グルタミン酸、グリシンは炭酸水素カルシウム水溶液中で陰イオンとして存在しており、バテライト{0001}面のカルシウムイオンに吸着し面を安定化することによってバテライトは薄板状に成長したと考えられる。

実験の結果、アミノ酸添加によって多形の生成割合の制御による形態制御が可能であり、中性、酸性アミノ酸添加によって板状バテライト粒子を薄板状に制御することが可能であることがわかった。

比較的単純な構造を持つ α -アミノ酸を添加して実験を行ったが、他のアミノ酸を用いた場合には形態にさらなる変化があると考えている。単一相の合成が可能になればフィラーの特性を上げることができる。今後は単一相の合成方法の確立に期待したい。

第3章では総括として本研究をまとめた。

参考文献

- 1) 無機マテリアル学会編, セメント・セッコウ・石灰ハンドブック(1995) 技報堂出版発行
- 2) 相馬勲著, フィラーデータ活用ブック(2004) 工業調査会発行
- 3) 相馬勲 他, 機能性フィラーの開発技術(2000) 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(2007)
シーエムシー出版発行
- 5) 味の素株式会社編, アミノ酸ハンドブック(2003) 工業調査会発行
- 6) J. Y. Gal, J. C. Bollinger, H. Tolosa, N. Gache, *Talanta*, 43, 1497-1509 (1996)
- 7) 北野康 他, 炭酸ガスの化学(1976)
- 8) Ivan Sondi, Jasenka Bišćan, Neda Vdović, Srečo D. Škapin, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 84-91(2009)
- 9) 化学大辞典 (1989) 東京化学同人発行
- 10) 守吉佑介 他, 無機化学材料必須 300,500(2008)
- 11) 守吉佑介 他, セラミックスの基礎科学(1989)
- 12) 清水茉莉子, 2008 年度修士論文
- 13) 筒井恵美, 2010 年度卒業論文

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、御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。

法政大学生命科学部環境応用化学科 石垣隆正 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、 門間英毅 客員教授には、研究室に配属された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、御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。

法生大学生命科学部環境応用化学科 明石孝也 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秋月智大氏、関根圭佑氏、野嶋浩人氏、宮崎宏基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。