## N-4

## 石灰乳 - 炭酸ガス反応法を用いた種晶添加による穴あき中空炭酸カルシウムの作製

Preparation pierced hollow calcium carbonate particles by adding of seed crystals in Milky Lime - CO2 gas reaction

○関根崇人<sup>1</sup>, 遠山岳史<sup>1</sup>, 田中宏一<sup>2</sup> \*Takato Sekine<sup>1</sup>, Takeshi Toyama<sup>1</sup>, Hiroichi Tanaka<sup>2</sup>

Abstract: We synthesized CaCO<sub>3</sub> particles by blowing CO<sub>2</sub> gas into Ca(OH)<sub>2</sub> suspension with stirring in 100 rpm. The pierced hollow CaCO<sub>3</sub> particles were obtained, when the seed crystals were added in this suspension at reaction starting immediately. We think that the preparation mechanism in the following way. In Step 1, CO<sub>2</sub> bubbles adsorb onto the seed crystals. In Step 2, Ca(OH)<sub>2</sub> aggregates around the CO<sub>2</sub> bubbles. In Step 3, Basic calcium carbonate which is the intermediate product in this reaction is generated while holding the shape. In Step 4, CO<sub>2</sub> is consumed by the reaction and it occurs transition from basic calcium carbonate to calcite, finally pierced hollow calcite-type CaCO<sub>3</sub> desorb from the seed crystals.

1. 目的

水酸化カルシウム懸濁液に二酸化炭素ガスを吹き込む石灰乳-炭酸ガス反応法により,きわめて微細な炭酸カルシウ ム(沈降炭酸カルシウム)を得ることができる.この反応方法は比較的容易で大量合成に適しており、得られる炭酸カ ルシウムは製紙塗工顔料やプラスチック、ゴムなどのフィラーとして利用されており、製品のコストを引き下げるだけ でなく, 化学的性能を改善するうえでも粒子の形状, 粒径を制御した炭酸カルシウムは重要な役割を果たしている. こ の反応中における懸濁液の電気伝導度変化は、非晶質炭酸カルシウムの生成に起因する1次降下と、炭酸カルシウムの 生成および生成物の結晶成長に起因する2次降下と呼ばれる電気伝導度の急激な低下がみられるが、合成条件によりも う一つの急激な降下(Basic 降下(B 降下))が現れる場合がある.このB 降下は反応の中間生成物である塩基性炭酸カ ルシウム(2CaCO3・Ca(OH)・1.5H2O)の生成に起因している.この塩基性炭酸カルシウムは炭酸カルシウムの特徴であ る高い白色度と優れた印刷特性を有しており、製紙や樹脂用の炭酸カルシウムフィラーの中間原料として工業的に利用 されている.また,塩基性炭酸カルシウム合成時における水酸化カルシウム懸濁液濃度の影響<sup>11</sup>および熱分解機構<sup>21</sup>な どはすでに報告されている.一方,山田らはこの塩基性炭酸カルシウムが生成する条件において種晶を添加すると、そ の後生成する炭酸カルシウムの粒径,形状に影響を与えることを報告している<sup>33</sup>.一方,演者らは炭酸水素カルシウム 過飽和溶液へ種晶として板状のアラゴナイト型炭酸カルシウムを添加することによる、ストロー状の中空炭酸カルシウ ム粒子の合成について報告している<sup>[4]</sup>.しかし、この方法は希薄な炭酸水素カルシウム過飽和溶液を原料に用いるため 大量合成に不向きな反応系である. さらには、種晶として用いた板状の炭酸カルシウムの合成には多くのプロセスが必 要であること,種晶がアラゴナイト型であるため生成物もアラゴナイト型になりやすいという欠点がある.そこで,本 研究では大量合成に適している石灰乳ー炭酸ガス反応法による中間生成物の塩基性炭酸カルシウムが生成する条件に おいて、種晶としてカルサイト型炭酸カルシウムを添加することによる穴あき中空炭酸カルシウムの作製条件について 検討を行った.

2. 方法

温度 5℃の純水中に水酸化カルシウムを懸濁液濃度 5.0 mass%となるように添加し,撹拌速度 50~300 rpm にて撹拌 しながら、二酸化炭素を反応装置下部から 0.34 dm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> にて 0~140 分間吹き込みを行った.また、電気伝導度測定を 行い、反応開始時(a)、1 次降下点(b)、B 降下の急激な下降開始時(c)、B 降下点(d)、B 降下後の安定期(e)に種晶として約 5 µm の菱面体状カルサイト型試薬特級炭酸カルシウムを原料に対して 1.25 mass%添加し、反応終了後、ろ過すること で試料を得た.なお、得られた試料のキャラクタリゼーションは X 線回折、BET 式比表面積測定および走査型電子顕 微鏡観察により行った.

3. 結果

撹拌速度を変化させた際の電気伝導度を測定したところ、いずれの撹拌速度においても1次降下と2次降下が確認さ 1:日大理工・院・応化、2:東北大・院 れた. 一方, 100~300 rpm では1次降下と2次降下の間に B 降下が明確に確認されたが、50 rpm と撹拌速度が遅い条 件では B 降下を示す電気伝導度の急激な低下は確認されな かった. そこで, 100 rpm 条件下で Figure 1 に示す(a)~(e) の各点においてカルサイト型炭酸カルシウムを種晶として 添加した.いずれの点で種晶を添加した場合においても, 電気伝導度は種晶無添加と大きな変化は見られず,1次降下, 2次降下および B 降下が明確に確認された.また,各条件 で得られた最終生成物のX線回折図形をFigure 2に示す. この結果,電気伝導度の(a)~(e)点での種晶の添加および種 晶無添加(f)においても、得られた最終生成物はカルサイト 型の炭酸カルシウム単一相であった. つぎに, 得られた最 終生成物の走査型電子顕微鏡写真を Figure 3 に示す.種晶 無添加(f)では粒径 100 nm 程度の菱面体状結晶が得られ, BET 式比表面積測定による比表面積は 17.8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>であった. また,(b)~(e)点で種晶を添加した場合にも菱面体状結晶が 得られたが、種晶無添加と比較すると比表面積は低下する 傾向がみられた.一方,反応開始時に種晶を添加した場合 (a)では、得られた最終生成物は150nm程度の粒子で、50nm 程度の穴が一つあいている中空粒子であった. この中空粒 子の生成機構は、始めに反応開始時に添加した種晶の表面 に二酸化炭素のマイクロバブルが吸着する. その後, 二酸 化炭素マイクロバブルに水酸化カルシウムが吸着し、炭酸 化反応が進行する.反応途中,微細な塩基性炭酸カルシウ ムが形状を保持したまま生成する.炭酸化が進行すると塩 基性炭酸カルシウムからカルサイト型炭酸カルシウムが生 成し、この時二酸化炭素ガスは消費されるため内部が空洞 の粒子となり、最終的に種晶から脱離することで、穴あき 中空炭酸カルシウムが得られたものと推察される.

## 4. まとめ

撹拌速度 100~300 rpm の条件で1次降下と2次降下の間 に塩基性炭酸カルシウム生成由来の B 降下が明確に確認さ れた.また,種晶としてカルサイト型炭酸カルシウムを添 加することで,粒径 150 nm 程度,穴の径 50 nm のカルサイ ト型穴あき中空炭酸カルシウムが合成できた.穴あき中空 粒子の生成機構は種晶に二酸化炭素ガスが吸着し,それを テンプレートとして炭酸カルシウムが生成したためである と推察された.



Figure 1 Electric conductivity curve in the suspension.



Seed crystals additional time / min, (a):0, (b):52, (c):68, (d):77, (e):79, (f):without seed crystals

Figure 2 X-ray diffractions of the obtained particles.



Seed crystals additional time / min, (a):0, (b):52, (c):68, (d):77, (e):79, (f):without seed crystals



## 5. 参考文献

小嶋芳行,市村高央,安江 任,荒井康夫, J. Soc. Inorg. Mater., Japan (Inorganic Materials), 2, 181-186 (1985).
松下 功,浜田之歳,鈴木孝司,野村祐二,森賀俊広,芦田利文,中林一郎, J. Cream. Soc. Jpn., 101, 895-899 (1993).
山田英夫,原 尚道, Gypsum & Lime, No.196, 130-140 (1985).
遠山岳史,潘 涛,安江 任, "無機マテリアル学会第 110 回学術講演会講演要旨集", (2005) p.3-4.