

## N-6

## 噴霧乾燥法によるカルサイト型炭酸カルシウム球状中実粒子の作製と機械的特性 Preparation and mechanical properties of calcite type $\text{CaCO}_3$ spherical filled particles by spray-drying

○田中利幸<sup>1</sup>, 遠山岳史<sup>2</sup>, 西宮伸幸<sup>2</sup>Toshiyuki Tanaka<sup>1</sup>, Takeshi Toyama<sup>2</sup>, Nobuyuki Nishimiya<sup>2</sup>

Abstract: Generally,  $\text{CaCO}_3$  spherical particles are vaterite type. However, vaterite is unstable phase, so we require the stable calcite type  $\text{CaCO}_3$  spherical particles. Spray-drying is a process in which a slurry is sprayed into a high-temperature furnace, so that the droplet containing the materials undergo instantaneously drying to form a spherical powder. In the present study, we focused on the preparation of calcite spherical filled particles by spray-drying and investigation of their mechanical strength. Calcite spherical filled particles were obtained from  $\text{CaCO}_3$  suspension by spray-drying at 200°C. In addition, the obtained particles were 2–5  $\mu\text{m}$  in size. Compressive strength of calcite particle was 9.9 MPa, the value was equivalent to the vaterite one.

### 1. 目的

炭酸カルシウムは紙やプラスチックなどのフィラーや、高い生体適合性を示すことからメイクアップ用の化粧品用基材として利用されており、流動特性や分散性向上を目的とした球状炭酸カルシウム粒子の作製法について数多く研究されている。しかし、報告されている球状粒子のほとんどは不安定なバテライト型であり、容易に菱面体状のカルサイト型へ相転してしまう。カルサイト型の球状粒子は転動造粒法、攪拌混合造粒法等により作製できるが、いずれの方法も得られる粒径は 0.1~20  $\mu\text{m}$  程度であり、マイクロオーダーの微粒子を作製することは難しい。一方、噴霧乾燥法とは原料溶液を熱風にて噴霧し、乾燥させることで乾燥粉末を得るプロセスで、噴霧液滴から水分が蒸発する際にその形状を保持したまま乾燥するため、得られる粉体は球状になりやすく、容易に粒径制御できる特徴をもつ。演者らは既に噴霧乾燥法による炭酸水素カルシウム水溶液からの炭酸カルシウム球状中空粒子の作製について報告しており<sup>[1]</sup>、この中空粒子は内部に空隙を有すことから断熱・防音といった機能性フィラーに期待できるが、機械的強度が低いという問題がある。一方、球状中実粒子は懸濁液（スラリー）を噴霧乾燥することにより得ることができるが、通常の炭酸カルシウム懸濁液では 1 次粒子間の付着力が弱いため、球状粒子を得ることができない。このため、付着力を向上させるためにポリビニルアルコール等のバインダーが添加されるが、この方法では生成物に不純物が残存することから用途が限定される。この問題を解決するためには 1 次粒子の微細化による凝集力の向上が必要である。一方、小嶋らは水酸化カルシウム懸濁液に超音波を照射しながら  $\text{CO}_2$  ガスを吹き込み炭酸化することによるナノサイズカルサイト型炭酸カルシウムの合成について報告している<sup>[2]</sup>。そこで、本研究では超音波照射を用いて調製した微細な炭酸カルシウム懸濁液を噴霧乾燥することによる炭酸カルシウム球状中実粒子の作製条件について検討を行った。

### 2. 方法

実験は、温度 15°C に調整した濃度 1.0 mass% の水酸化カルシウム懸濁液に、35 kHz の超音波を照射しながら  $\text{CO}_2$  ガスを流量 0.5  $\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  で pH が 10 になるまで吹き込み炭酸化することによりナノサイズカルサイト懸濁液を調製し、これを噴霧溶液とした。この噴霧溶液を噴霧乾燥温度 100~200°C、噴霧圧力 200 kPa、送液流量 0.5  $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、乾燥空気量 0.75  $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  の条件下で噴霧乾燥を行い、炭酸カルシウム球状中実粒子の作製を行った。また、比較として水酸化カルシウム懸濁液にモノエタノールアミンを添加後、 $\text{CO}_2$  ガスを吹き込み炭酸化して合成したバテライト型球状中実粒子をいた。なお、得られた生成物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い、内部構造については生成物をエポキシ樹脂に包含させウルトラマイクロームで切断することで観察した。また、得られた生成物の機械的特性はダイナミック超微小硬度計により粒子 1 粒の圧縮強さを測定することで検討を行った。

### 3. 結果および考察

噴霧乾燥温度を変化させたところ、噴霧乾燥温度が 100°C の低い条件では、1 次粒子が分散し不定形粒子が多く見ら

1 : 日大理工・院・応化      2 : 日大理工・教員・応化

たが、噴霧乾燥温度が高くなるにつれて不定形粒子は減少し、それに伴い球状粒子が多く見られるようになり、200°C で得られた粒子はほぼ球状粒子であった。そこで、噴霧乾燥温度を変化させて得られた生成物の比表面積を測定したところ、噴霧乾燥温度が高くなるにつれて比表面積が増大した。

これは、噴霧乾燥温度が低下するにつれて噴霧液滴の乾燥時間が長くなることから、噴霧乾燥温度が低い条件では噴霧液滴が乾燥するまでの間に1次粒子が結晶成長してしまい、凝集力が低下したため分散し不定形粒子が多く見られたと推察される。すなわち、球状粒子を得るには、噴霧乾燥温度を高く設定することにより液滴の乾燥速度を早め、1次粒子の結晶成長を抑制させる必要があると考えられる。つぎに、噴霧乾燥法および従来の湿式合成法により得られた炭酸カルシウム球状中実粒子のX線回折図形をFig.1に示す。噴霧乾燥法により得られた球状中実粒子はカルサイトの単相であることが確認され、通常の湿式合成により得られるバテライト型球状中実粒子よりも安定な結晶構造の粒子を得ることができた。つぎに、炭酸カルシウム球状中実粒子の走査型電子顕微鏡写真をFig.2に示す。噴霧乾燥法により得られたカルサイト型粒子のモード径は約3.5 $\mu\text{m}$ で1~5 $\mu\text{m}$ 程度のやや幅広い分布をもつ球状粒子であった(a)。また、内部構造を観察したところ、約50nmの菱面体状粒子が凝集し合って構成された中実粒子であることが確認された(c)。一方、湿式合成法により得られたバテライト型粒子のモード径は約1.7 $\mu\text{m}$ の比較的均一な球状粒子であり(b)、約90nmの1次粒子からなる中実粒子であることが確認された(d)。そこで、これらの炭酸カルシウム球状中実粒子1粒の圧縮強さの測定を行った結果をFig.3に示す。カルサイト型球状中実粒子の平均圧縮強さは約9.9MPaであり、湿式合成法により得られたバテライト型球状中実粒子の平均圧縮強さは約10.6MPaと同程度の圧縮強さを保持するカルサイト球状粒子を作製することができた。このことから、本研究で作製したカルサイト型球状中実粒子は従来のバテライト型同様にフィラーとして利用できることが期待できる。

#### 4. まとめ

噴霧乾燥法を用いることにより、カルサイト型炭酸カルシウム球状中実粒子を得ることができた。また、従来の湿式合成法で得られたバテライト型炭酸カルシウム球状中実粒子と圧縮強さの比較を行ったところ、カルサイト型球状中実粒子の平均圧縮強さは従来のバテライト型球状中実粒子の平均圧縮強さとほぼ同等の圧縮強さを示した。

#### 参考文献

- [1]遠山岳史, 川又智也, 阿部信彦, 服部安彦, 小泉公志郎, 梅村靖弘, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **21**, 226-230 (2014).  
 [2]小嶋芳行, 梅垣哲士, 西宮伸幸, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **20**, 282-287 (2013).

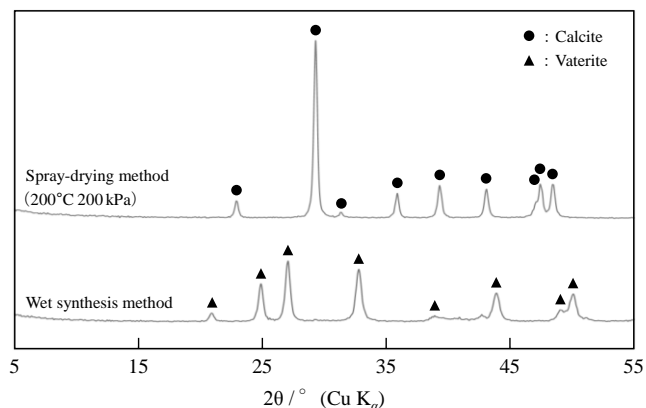


Fig.1 XRD patterns of calcium carbonate spherical filled particles obtained by each method.

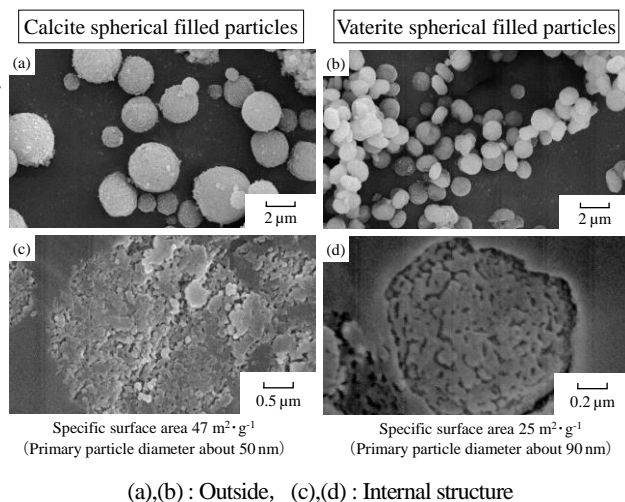


Fig.2 Scanning electron micrograph of calcium carbonate filled spherical particles.

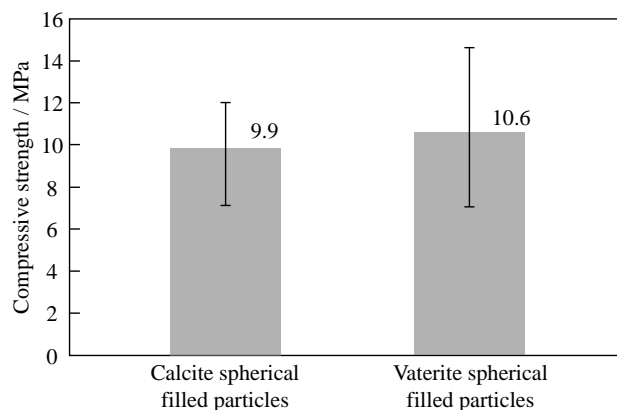


Fig.3 Compressive strength of a single particle in carbonate spherical particles.