

N-11

オレイン酸ナトリウムをテンプレートとした炭酸カルシウムウィスカーの合成 Synthesis of calcium carbonate whisker using sodium oleate as template

○松井樹利亜¹, 遠山岳史², 田中宏一³*Julia Matsui¹, Takeshi Toyama², Hiroichi Tanaka³

Abstract: In the present study, we investigated about the synthesis of calcium carbonate whisker by depositing calcium carbonate on the surface of sodium oleate micelles. The calcium hydrogen carbonate solution became clouded by adding sodium oleate. After 24 hours, the product was vaterite type of calcium carbonate whisker with a diameter of 10 nm and a length of over 100 nm. TEM observation showed that the whisker was formed by the deposition of fine calcium carbonate with a diameter of 4.5 nm on the surface of rod-like micelles.

1. 目的

炭酸カルシウムはわが国にとって自給自足可能な天然鉱物の一つであり、製紙塗工用顔料、食品添加物、医薬品、プラスチックやゴムの添加剤などの分野で広く利用されている。炭酸カルシウムをフィラーとして用いることは、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ことも可能である。このためには、粒子の形状および粒径の制御が重要であり、さらなる用途拡大のためにナノサイズの炭酸カルシウム粒子の合成が求められている。炭酸カルシウムのナノサイズ化が可能となれば、比表面積の増大による粒子表面の活性化や、透過性の向上などが可能となる[1]。一般に、炭酸カルシウム粒子の形状制御には合成時の温度および pH の制御だけでなく、古くから様々な化合物を添加する方法が試みられている。

一方、界面活性剤とは一つの分子構造の中に親水基と疎水基を併せ持った両親媒性の化合物である。界面活性剤の水への溶解性は通常物質とは異なる挙動をとり、ある温度から水への溶解度が急激に大きくなる温度がある。この温度をクラフト点と呼ぶ。さらに、クラフト点以上の温度で界面活性剤の濃度を上げてくと、ミセルが形成され始める。この濃度を臨界ミセル濃度と呼び、界面活性剤の種類・濃度により球状ミセル、棒状ミセル、ラメラ液晶などの規則的な構造を持った多様な自己組織体を形成する[2]。

自己組織化とは、あるシステムを構成するマイクロな要素が相互作用して、自発的にマクロな秩序構造を形成する共同現象である。たとえば、DNA やタンパク質の三次構造は分子が自発的に集合した自己組織化により通常得ることができない構造や機能を創出している。また、サンゴや貝がらの骨格は炭酸カルシウムであるが、生物が作り出した有機テンプレートの上に無機物である炭酸カルシウムが析出・結晶成長することにより形成される。

このため、演者らは界面活性剤の自己組織体をテンプレートに使用し、その表面に炭酸カルシウムを析出させることで、従来にはない新たな形状の粒子が合成できるものと考えた。そこで、本研究ではミセルの表面に炭酸カルシウムを析出させることによる炭酸カルシウムウィスカーの合成法について検討を行った。

2. 方法

実験は、炭酸カルシウム懸濁液に二酸化炭素を $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で 1 時間吹き込み、溶解させ、ろ過を行うことで炭酸水素カルシウム水溶液を調製した。さらに、界面活性剤にはオレイン酸ナトリウム ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$) を用い、添加後の濃度が $0.1 \sim 3.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となるように添加した。なお、オレイン酸ナトリウムのクラフト点は 13.4°C 、臨界ミセル濃度は $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。この混合溶液を $8.5 \sim 40^\circ\text{C}$ で 1~24 時間熟成させ、反応終了後、アセトンで洗浄を行い、乾燥、ろ過させることで最終生成物である炭酸カルシウムウィスカーを得た。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、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により行った。また、反応溶液の反応過程を調べるために電気伝導度測定を行った。

3. 結果

炭酸水素カルシウム水溶液に臨界ミセル濃度の 1.5 倍の濃度のオレイン酸ナトリウムを添加すると、混合溶液が白濁

1 : 日大理工・院・応化, 2 : 日大理工・教員・応化, 3 : 東北大・院

した。そこで、この混合溶液の熟成中の電気伝導度の変化を図 1 に示す。反応初期の電気伝導度は変化せず一定であったが、約 7 時間経過したところで電気伝導度の穏やかな低下が認められた。この低下は溶液からの粒子の析出によるものと考えられる。そこで、各熟成時間における生成物の X 線回折図形を図 2 に示す。反応初期の生成物はオレイン酸ナトリウムのみであったが、電気伝導度が低下し始める 6

～9 時間後から炭酸カルシウムの生成がみられるようになり、時間の経過に伴いオレイン酸ナトリウムのピークは減少し、炭酸カルシウムの結晶性が增大した。つぎに、各熟成時間における生成物の SEM 写真を図 3 に示す。熟成開始から 3 時間までは 100 nm 程度の球状粒子が観察されたが、12 時間経過後には球状粒子や菱面体状結晶のほか、長径 150 nm 以上、短径 10 nm 程度の微細な針状粒子がみられ、時間の経過に伴いウイスキーへと結晶成長していくことが確認できた。つぎに、オレイン酸ナトリウム濃度の影響について検討を行った。SEM 観察より、オレイン酸ナトリウム濃度 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ではウイスキーの生成は確認されなかったが、それ以上の濃度でウイスキーの生成が認められた。ただし、いずれの濃度においてもウイスキーの形状、粒径に変化はみられなかった。一方、X 線回折からはオレイン酸ナトリウム濃度の増大に伴いバテライト相の生成が顕著となり、濃度 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ではバテライト単一相となったことから、生成した炭酸カルシウムウイスキーはバテライト相であると考えられる。つぎに、温度の影響について検討を行ったところ、X 線回折より、クラフト点以下の 8.5°C および 14°C では炭酸カルシウムのピークは確認されなかったが、室温および 40°C では炭酸カルシウムの生成がみられ、 40°C ではバテライトの単一相となった。一方、SEM 観察よりクラフト点以下ではウイスキーは観察されず球状粒子のみであったが、クラフト点以上ではウイスキーが観察された。また、オレイン酸ナトリウム濃度 $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で得られた生成物について TEM 観察を行ったところ、ウイスキーは 4.5 nm 程度の微細な球状粒子から構成されているのが観察された。

4. まとめ

炭酸水素カルシウム水溶液にオレイン酸ナトリウムを添加すると、長径 100 nm 以上、短径 10 nm 程度のバテライト型炭酸カルシウムウイスキーが生成した。これは TEM 観察より、棒状ミセル表面にきわめて微細な炭酸カルシウムナノ粒子が析出することで生成していた。このようなウイスキーはアクリル板などに添加する透光性フィラーとしての利用が期待できる。

5. 参考文献

- [1] 近沢正敏, 藤 正督: 「石灰に見るナノの世界」, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan (Inorganic Materials)*, **8**, 507–514 (2001).
 [2] 橋本 悟: 「両親媒性物質の自己組織化とその応用」, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **85**[9], 378–383 (2012).

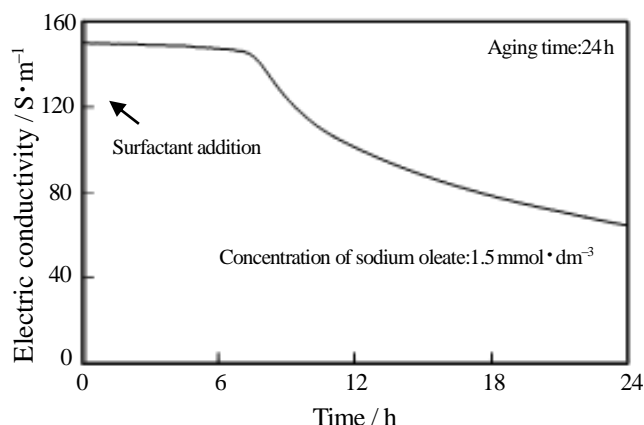


Figure 1 Electric conductivity change in the suspension adding sodium oleate.

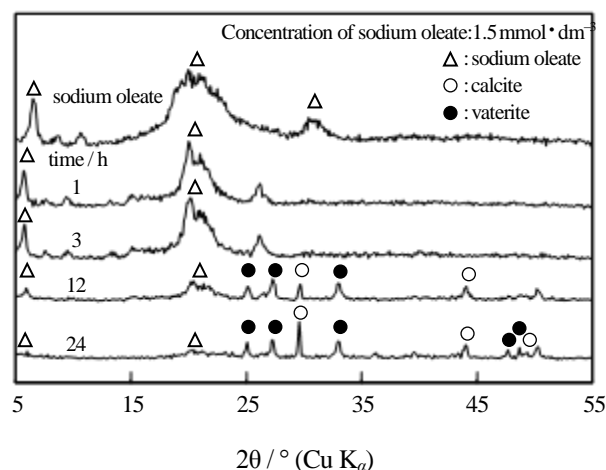
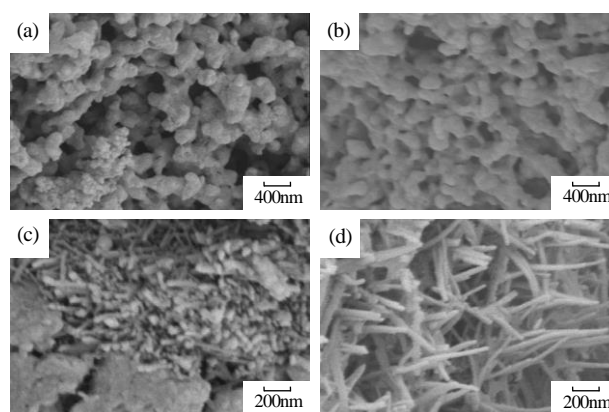


Figure 2 X-ray diffraction patterns of products obtained by various aging time.



Aging time/h, (a): 1, (b): 3, (c): 12, (d): 24

Figure 3 Scanning electron micrograph images of products obtained by various aging time.