

構造色を示す微細楕円球状バテライトの合成

Synthesis of spindle spherical vaterite showing structural color

○夏目莉紗子¹, 梅垣哲士², 小嶋芳行²*Risako Natsume¹, Tetsuo Umegaki², Yoshiyuki Kojima²

Abstract: Calcium carbonate is the main component of shellfish and pearls that naturally show structural color. However, there is no example of synthetic calcium carbonate showing structural color. Therefore, in this study, the nanonization of vaterite, which is a polymorph of calcium carbonate, and the expression of structural color. By changing the reaction temperature and solvent concentration, we synthesized a spindle spherical vaterite with an average particle size of 0.66 μm , which is close to the wavelength of visible red light, and found that transmitted light in developed.

1. 緒言

構造色とは、光の波長あるいはそれ以下の微細な構造をもつことにより、発色する現象である。構造色は光エネルギーを失わない、かつ重金属を用いないという特徴を有している。このため、環境に負荷を与えない発色法として着目されている。自然界で構造色を示すものに真珠や貝があり、これらの主成分は炭酸カルシウムである。貝殻や真珠では500nm程度の板状炭酸カルシウムが層状に配列しており、表面の多層膜による反射で様々な色合いが観察される。この層状構造の厚さが不均一あるいは400~800nmの範囲を大きく外れると構造色はみられなくなる^[1]。また、炭酸カルシウム以外で構造色を示す無機材料としては二酸化ケイ素の球状ナノ粒子が知られている。

炭酸カルシウムは、医薬品やプラスチックおよびゴムの充填剤などの分野で広く利用されており、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトの3つの多形が存在する。これら3つの多形は、それぞれ異なる粒子形状をもち、カルサイトは紡錘状や菱面体、アラゴナイトは柱状、バテライトは球状および板状となる。演者らは、バテライトの粒径および形状制御に関する一連の研究を行っており、すでにモノエタノールアミン (MEA) を用いることで、粒径1 μm の微細球状バテライト単一相の合成について報告している^{[2],[3]}。さらに、炭酸水素カルシウム水溶液を加熱することにより六角板状バテライトが生成することを報告している^[4]。しかし、合成されたバテライトが構造色を示した例はない。これはバテライトの溶解量が大きく、平均粒径が1 μm 以下にならないためである。そこで、本研究では、可視光領域波長0.4~0.7 μm の粒径に制御した球状バテライトの合成、粒径と構造色の発色方法および構造色の関係を明らかにすることを目的とし、球状バテライトの合成条件さらには球状バテライトの構造色発現について検討を行った。

2. 実験方法

1~9 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ に調製したMEA水溶液100 cm^3 に対して水酸化カルシウムを0.05 mol添加し、0.5 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ 水酸化カルシウム懸濁液を調製した。その後、この懸濁液の温度を25~70 $^{\circ}\text{C}$ に設定して、300 rpmで攪拌しながら、ガラスボールフィルターを用いてCO₂ガスを500 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ で10~60分間、吹き込むことで炭酸カルシウムを合成した。得られた懸濁液を10000 rpmで遠心分離を2分間、2回行い、沈殿物をろ過、洗浄することにより炭酸カルシウムを得た。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)、レーザ回折式粒度分布測定および輝度計を用いて行った。

3. 結果と考察

X線回折の結果、MEA水溶液濃度2 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下でカルサイトおよびバテライトの混合相、3~8 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ でバテライト単一相が生成した。MEA水溶液濃度9 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上では、主生成物はバテライトであった、わずかにカルサイトが生成した。また、粒度分布測定結果より、MEA水溶液濃度を上昇させると粒径が均一になり、平均粒径が減少した。MEA水溶液濃度8 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ で平均粒径0.88 μm を示した。また、粒度分布測定結果より、MEA水溶液濃度を上昇させると粒径が均一になり、平均粒径が減少した。MEA水溶液濃度3 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ で平均粒径1.17 μm を、8 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ で平均粒径0.88 μm

1: 日大理工・院 (前)・応化, 2: 日大理工・教員・応化

を示した。そこで、MEA水溶液濃度は $8\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ とし、さらに粒径を減少させるため反応温度を変化させて合成を行った。

Fig.1に各反応温度で合成した球状バテライトの粒度分布測定結果を示す。反応温度の上昇に伴い粒度分布は狭くなり、平均粒径が減少した。反応温度 55°C で合成した球状バテライトが最も微細で $0.66\mu\text{m}$ であった。 55°C からさらに温度を上昇させると粒径が増大した。

つぎに、各反応温度で合成された球状バテライトのSEM写真をFig.2に示す。反応温度 25°C では粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の結晶が生成していた。また、得られた試料は完全な球状ではなく、中央にくぼみが生成しており、楕円状となった(a)。反応温度 55°C で合成した球状バテライトは粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な球状バテライトが多く生成していることが観察できた。また、形状は楕円状であった(b)。反応温度 $65, 70^\circ\text{C}$ で合成したバテライトは形状が真球状になり、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の球状バテライトが多く生成していたが、 $1\mu\text{m}$ 以上の球状バテライトも生成しており粒径がやや不均一であった((c), (d))。

これらの合成した、平均粒径 $0.66\sim 1.89\mu\text{m}$ の試料を用いて構造色の確認を行った。試料にアセトンを追加し、超音波照射を5分間行った後、スライドガラスを用いてディップコート法にて確認を行った。撮影した構造色の写真をFig.3に示す。カルサイト単一相である試薬炭酸カルシウムは平均粒径は $2.5\mu\text{m}$ であり、構造色が発現しなかった。主生成物はバテライトだがカルサイトも生成していた平均粒径 $1.89\mu\text{m}$ の試料も構造色は発現しなかった。バテライトの平均粒径 $0.80, 1.17\mu\text{m}$ では、赤、黄色の構造色が確認でき、とくに赤がよく観察できた。平均粒径 $0.66\mu\text{m}$ の試料の構造色は緑、青が良く観察でき、薄い赤、黄色も観察できた。

可視光の波長よりも粒径が大きい試料でも構造色を発色した理由として、バテライトの結晶が楕円球状をしており、短径の長さは長径の約 0.7 倍であることがあげられる。スライドガラス上のバテライトが様々な方向を向いて並ぶことで、その試料の粒径 ~ 0.7 倍の粒径に準ずる波長の色が発現すると考えられる。たとえば、平均粒径 $0.80\mu\text{m}$ の楕円球状バテライトの場合、平均粒径は赤外だが 0.7 倍すると $0.56\mu\text{m}$ でこれは黄緑色に準ずる粒径となる。そのため赤、黄色、黄緑が観察できる。

4. 参考文献

- [1] K.Wada: 「Colour and Fine Structure of Pearls.」 *J.Mineralogical Soc.Japan*, **Vol,15**,pp143-150(1981).
- [2] Y.Kojima,Y.Kawamoto,R.Koshikawa,T.Umegaki: 「Synthesis of Fine Spherical Vaterite Particles by Calcium Hydroxide-Monoethanolamine-Carbon Dioxide-Water System Reaction」 *J.Soc.Inorg.Mater.,Japan*, **Vol,22**,pp206-212(2015).
- [3] A.Finnemore,P.Cunha,T.Shean,S.Vignolini,S.Guldin,M.Oyen,U.Steiner: 「Biomimetic layer-by-layer assembly of artificial nacre」 *Nature com.* **Vol,10**,pp1-7(2012).
- [4] Y.Kojima,A.Sadotomo, 「Control of Crystal Shape and Modification of Calcium Carbonate Prepared by Precipitation from Calcium Hydrogencarbonate Solution」 *J.Ceram, Soc, Japan*, **Vol,100**,pp1145-1153(1992).

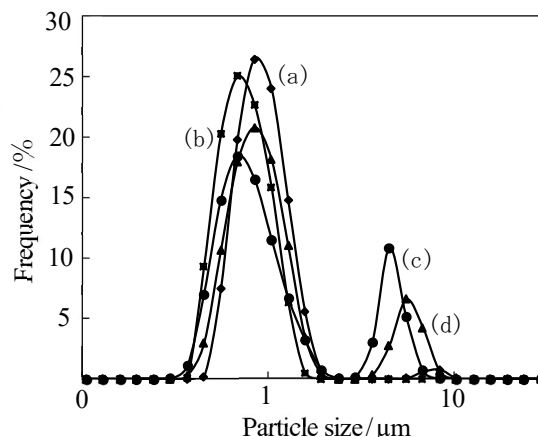


Fig.1 Particle size distribution of samples synthesized by changing reaction temperature.
Reaction temperature / $^\circ\text{C}$, (a):25, (b):55, (c):65, (d):70

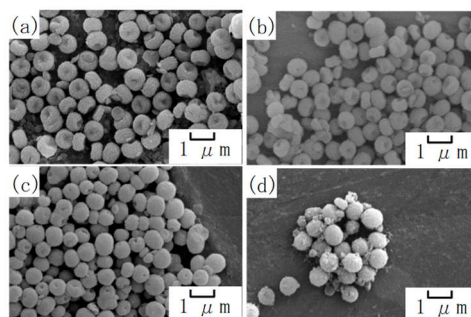


Fig.2 SEM photographs of samples synthesized by changing reaction temperature.
Reaction temperature / $^\circ\text{C}$, (a):25, (b):55, (c):65, (d):70

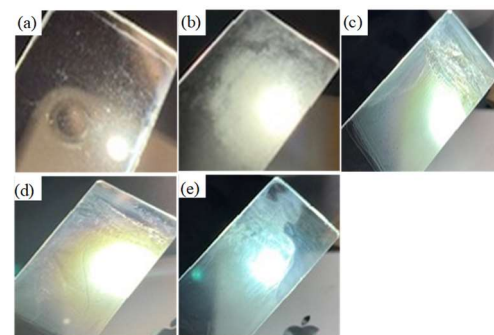


Fig.3 Photographs of structural color developed at each particle size.
Average particle size / μm , (a):Reagent calcium carbonate($2.5\mu\text{m}$), (b):1.89, (c):1.17, (d):0.80, (e):0.66