

N-1

圧粉体の可視光波長変換に及ぼす炭酸カルシウムの影響

Effect of calcium carbonate on visible light wavelength conversion of pellets

○川島さゆり¹, 向後光亨², 梅垣哲士², 小嶋芳行²*Sayuri Kawashima¹, Mitsuaki Kogo², Tetsuo Umegaki², Yoshiyuki Kojima²

Abstract: Calcium carbonate is abundant in nature. Shells and pearls show structural color due to stacking of plate-like calcium carbonate. There optical properties are exhibited by controlling the shape and particle size of calcium carbonate. In order to expand the use of this spherical vaterite as a building material, pellets of vaterite were prepared by uniaxial pressing. When these pellets were irradiated with light, it was confirmed that the color of the transmitted light changed. Therefore, In this study, we investigated the particle size, shape, packing ratio, and refractive index of vaterite with the aim of clarifying the wavelength cut of visible light in pellets composed of vaterite.

1. 緒言

炭酸カルシウムは紙やプラスチックなど幅広い分野で活用されている。炭酸カルシウムにはカルサイト、アラゴナイトおよびバテライトの3つの結晶形態が存在し、異なる粒子形態を有している。中でもバテライトは球状および板状の結晶を有しており、光沢性や平滑性、反応性に優れている。しかし、1 μm 以下の微細なバテライト単一相の合成例は少ない。自然界で構造色を示すものには真珠や貝があり、これらの主成分は炭酸カルシウムである。しかし、合成したバテライトが構造色を示した例は報告されていない。演者らは、モノエタノールアミン(MEA)水溶液に二酸化炭素を吸収させた後に、水酸化カルシウムを反応させることによりバテライト単一相が得られることを明らかにした。また、合成時の温度やMEA溶液濃度を变化させることによりバテライトの粒径制御を行い、さらにこれをディップコートすることにより構造色発現させることができた。しかしながら、粒径や形状の違いによる構造色の違いはまだわかっていなかったことから、バテライトの粒径や厚さ、粒子の並び方および距離で構造色の色が異なることを明らかにした。さらに、バテライトを建材に利用するなどの用途拡大のため、一軸加圧をすることによりバテライトの圧粉体を作製した。この圧粉体に透過光を当て色が変化した例は報告されていない。そこで、本研究では、バテライト圧粉体の透光性の解明を目的とし、バテライトの粒径や形状、圧粉体の厚さおよび光源の光の種類と透光性の関係について検討した。

2. 実験方法

5~8 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ に調製したMEA水溶液 100 cm³に対して水酸化カルシウムを3.8~6.0 g 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。これに100%CO₂ガスを吹き込み、反応温度16~25°C、かくはん速度300~400 rpmで攪拌し、合成を行った。反応終了後、10000 rpmで5 min遠心分離を行い、その後ろ過、乾燥をすることにより微細バテライトを得た。この試料および、炭酸イオンや酸化マグネシウムをそれぞれ0.5 gはかり取り、10~30 MPaで圧縮成形し、圧粉体を作製した。作製した圧粉体に赤、緑、青および白色のLEDを照射し、透過光を観察した。得られた試料のキャラクタリゼーションは、走査型電子顕微鏡(SEM)、レーザー回折式粒度分布測定、輝度計、分光蛍光光度計を用いて行った。

3. 結果と考察

SrCO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃, MgCO₃などの炭酸塩により圧粉体を作製し、白色LEDの光を透過させた。その結果、透過光に変化はみられなかった。しかし、炭酸カルシウムにより作製した圧粉体では、青色と白色のLEDを透過させた際透過光が変化した。ここで、異なる条件で合成した粒径が異なるバテライトをFig. 1のSEM写真に示す。SEM写真より、結晶の形状はすべてくぼみのある楕円状であった。また、平均粒径0.6 μm のバテライト粒子の厚さは他のものと比較し少し薄かった。上記試料をそれぞれ0.5 gはかり取り、10 MPaで1分間圧縮成形し、圧粉体を作製した。これらの圧粉体に異なる色のLEDライトを透過したときの圧粉体の透過光の写真をFig. 2に示す。まず、赤色LEDでは、すべての圧粉体において赤色を示した。緑色LEDでは、バテライトの平均粒径0.8 μm の圧粉体で橙色を示し、1.0 μm

1 : 日大理工・院(前)・応化 2 : 日大理工・教員・応化

では色を示さなかった。青色 LED のとき、バテライトの平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の圧粉体では黄色を示し、バテライトの平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の圧粉体では橙色、 $1.0\mu\text{m}$ の圧粉体では色を示さなかった。白色 LED では、バテライトの平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の圧粉体では橙色を示し、バテライトの平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の圧粉体では赤色、 $1.0\mu\text{m}$ の圧粉体では薄く赤色を示した。また、バテライトの平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ ではすべての LED において光変換は起きなかった。つづいて、これらの粒径 $0.6\sim 1.0\mu\text{m}$ の圧粉体に白色 LED ライトを透過したときの透過光を分光蛍光光度計により測定を行った。その結果、すべての圧粉体において、白色 LED ライトの 450nm 強度は観察されなかった。また、すべての圧粉体において 550nm 以下の波長では光を透過していなかった。したがって、黄色橙色や赤色などの長波長へ光変換が起きたと考えられる。白色の LED ライトを光源とした際に透過光の色が白色ではなかった理由としては、青色の光を吸収し、残った光の赤色を示したからである。また、バテライトの粒径の増大に伴い、光変換が起きなかった。これは、粒径が微細であると光の散乱が起きやすくなるため、透過光の色変換が起きるが、粒径が大きいと光の散乱が起きにくいため光変換が起きなかったと考えられる。したがって、バテライトの粒径が可視光領域波長範囲内であることが重要である。

つぎに、圧縮時の圧力を $10\sim 30\text{MPa}$ と変化させ、圧粉体の厚みを変化させたときの圧粉体の透過光の写真と輝度測定結果を Fig. 3 に示す。図より、赤色と緑色の LED ライトを光源としたとき、すべての圧粉体において光変換が起きず、光源の色を透過した。青色の LED ライトでは、 10MPa で作製した圧粉体では橙色、 $20, 30\text{MPa}$ で作製した圧粉体で黄色を示し、白色の LED ライトでは 10MPa で作製した圧粉体では赤色、 $20, 30\text{MPa}$ で作製した圧粉体で橙色を示した。また、青色 LED ライトを透過したときの透過光を分光蛍光光度計により測定を行った。青色 LED ライトの 460nm , 521nm の強度は観察されず、 600nm 付近より強度が上昇した。したがって、黄色以上の波長の光へ光変換が起きた。よって、圧粉体の厚みの増加に伴い、長波長の光へ光変換が起きた。また、赤色 LED で光変換が起きなかった理由は、長波長の光は、光の散乱を受けにくく、直進方向に残る光の成分が多いため、光変換が起きなかったと考えられる。

4. 参考文献

[1] Y.Kojima, Y.Kawamoto, R.Koshikawa, T.Umegaki: 「水酸化カルシウム-二酸化炭素-モノエタノールアミン-水系反応による微細球状バテライトの合成」 J.Soc.Inorg.Mater., Japan, Vol,22, pp206-212 2015.
 [2] R.Natsume, T.Umegaki, Y.Kojiima: 「微細楕円球状バテライトの粒径制御およびその構造色発現」 J.Soc.Inorg.Mater., Japan, vol27, pp163-168 2020.

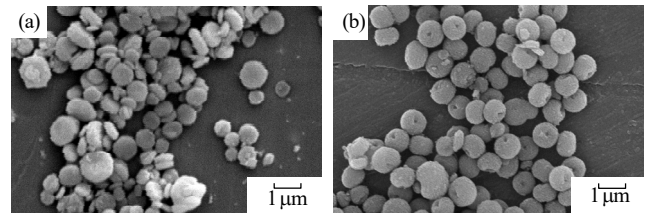


Fig.1 SEM photos of vaterite with different grain size. Grain size/ μm , (a) : 0.6 , (b) : 0.8

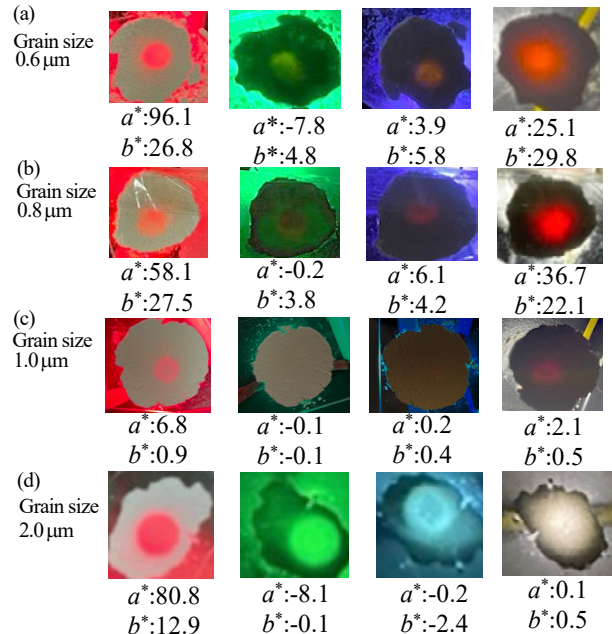


Fig. 2 Color of transmitted light depending on vaterite grain size.

Pressure : 10MPa , Time : 1 min,
 Vaterite loadings : 0.5g

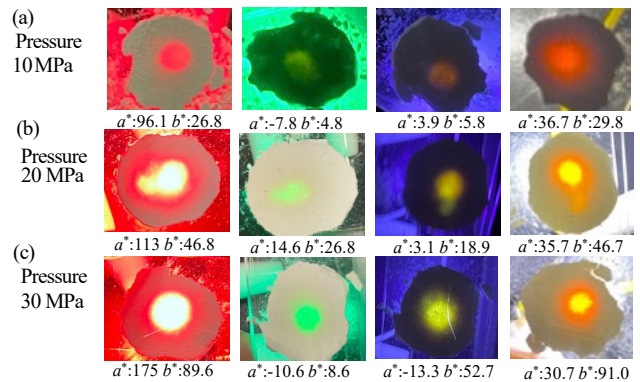


Fig. 3 Transmitted light of pellet at each pressure.

Grain size : $0.6\mu\text{m}$, Time : 1 min,
 Vaterite loadings : 0.5g