

平成 30 年 6 月 17 日現在

機関番号：10103

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13634

研究課題名(和文)多形制御可能なメソポーラス炭酸カルシウムの合成アルゴリズム

研究課題名(英文)Polymorph control of meso-porous calcium carbonate

研究代表者

山中 真也(Yamanaka, Shinya)

室蘭工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30596854

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、炭酸カルシウムコロイドを前駆体として、200m²/g程度の大きな比表面積を有するメソポーラス炭酸カルシウムを合成した。加えて、メソポーラス炭酸カルシウムの全結晶多形(カルサイト、バテライト、アラゴナイト)の作り分けを実現した。また、ホルムアルデヒド蒸気の吸着量を評価したところ、バテライト型の方がカルサイト型よりも単位面積あたりで2倍程度多いことが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this research, we synthesize a mesoporous calcium carbonate, which undergoes self-assembled nanostructure formation through an aggregation of the colloids. All polymorphs; calcite, aragonite, and vaterite of meso-porous calcium carbonate are individually prepared. We then applied the mesoporous calcium carbonate powder to formaldehyde vapor adsorbent. We measured the adsorbed amount of gaseous formaldehyde and find that the vaterite phase powder has ca. 2 times larger adsorption per unit area than the calcite phase one.

研究分野：粉体工学

キーワード：コロイド カルサイト アラゴナイト バテライト ホルムアルデヒド吸着

1. 研究開始当初の背景

炭酸カルシウムは、その高い生体親和性・白色度等の特徴を利用して医薬化粧品、充填剤など幅広い分野で使われている。結晶学の観点から見ると、カルサイト、アラゴナイト、バテライトの3つの結晶多形が知られ、それぞれ粒子形態や溶解性、光学特性などの物理的・化学的特性が異なるため、古くから多形制御の研究は精力的に進められている。

吸着剤、固体触媒など表面を利用する分野への応用を考えると、多形の他に、比表面積や細孔構造が重要な粒子特性となる。ポーラスな炭酸カルシウムは、エマルジョン[1]や、ポリマー[2]をテンプレートとして、その表面に炭酸カルシウムを析出させた後に、テンプレートを除去することで得られるが、これらは、結晶多形の制御を主眼にはおいていない。もし、“多形”と“細孔”の両者を同時に制御可能な合成アルゴリズムを構築できれば、応用は確実に広がる。

我々は最近、シングルナノサイズ(~ 10 nm)のアモルファス炭酸カルシウムが高濃度(~ 5 mass%)に分散した透明液体を前駆体として、テンプレートフリーで比表面積値 150 m²/g を超えるメソポーラス炭酸カルシウムの合成に成功している[3, 4]。本研究では、この成果を基盤として、“結晶多形3種の制御”と“細孔構造の制御”を同時に実現するメソポーラス炭酸カルシウムの合成アルゴリズムを構築する。加えて、吸着剤への応用を視野に入れて、ホルムアルデヒド捕捉剤としての機能を探索する(図1参照)。

2. 研究の目的

アモルファス炭酸カルシウムコロイドの相転移と自己組織化に関する基礎研究から、メソポーラス炭酸カルシウムを吸着剤として利用する応用研究へ展開するために、(1)結晶多形の制御因子を抽出して、カルサイト、バテライト、およびアラゴナイト型メソポーラス炭酸カルシウムを合成するとともに、本法を炭酸カルシウム以外の2族炭酸塩に適用して、メソポーラス粒子を得る汎用的なコロイドプロセスを確立する。また、メソポーラス炭酸カルシウムを用いて、結晶多形がホルムアルデヒド蒸気の吸着量に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1)メソポーラス炭酸カルシウムの多形制御と汎用的メソポーラス粒子合成法の確立

エタノールとエチレングリコールの混合溶媒(エタノール:エチレングリコール=7:3(重量比))に水酸化カルシウムを投入して、温度を 20°C に調節した。この懸濁液に、窒素を用いて 30 vol% に希釈した二酸化炭素を 1 L/min の流量で吹き込み、炭酸化反応を開始した。反応完了後、懸濁液を遠心分離することで固液分離した。得られた透明の上澄み液(図1(:コロイド溶液参照))を所定の

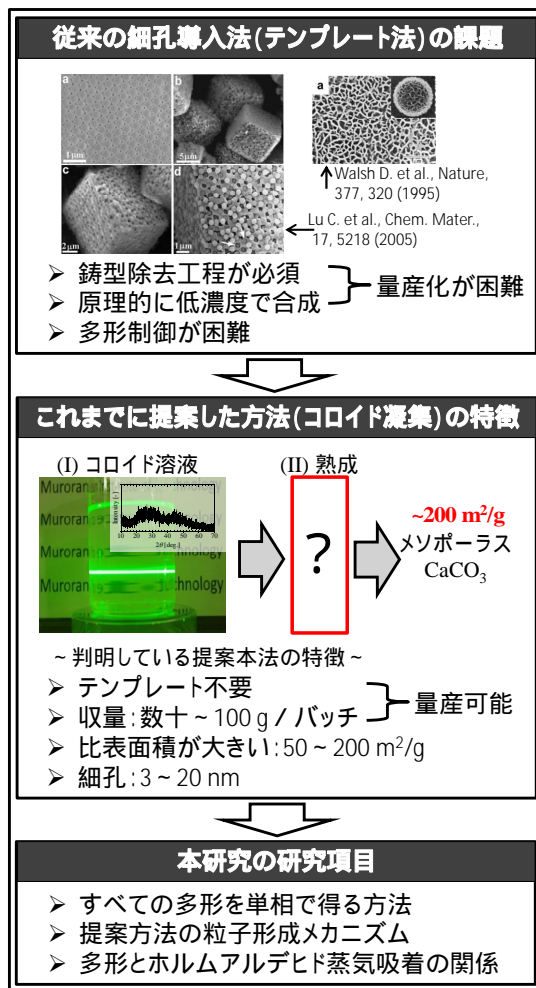


図1 従来法に対する提案方法の特徴と本研究の概要

方法で熟成し、コロイドを凝集させた。遠心分離により得られた沈殿物をエタノールで洗浄して24時間真空乾燥した。本研究では、透明なコロイド溶液から白濁したゾルが得られるまでの期間のことを熟成と称する。

得られた粒子のキャラクタリゼーションは次の方法で行った。形状、および粒子径はSEM画像から解析した。結晶構造はXRDを用いて行い、多形の割合は主要な結晶面のピーク強度比により算出した。比表面積はBET多点法により、細孔分布はBJH法によりそれぞれ評価した。

上述の手法をベースに、炭酸カルシウム以外の2族炭酸塩の合成を試みた。

(2)メソポーラス炭酸カルシウムの吸着能
揮発性有機化合物として、ホルムアルデヒドを用いて、そのメソポーラス炭酸カルシウムへの蒸気吸着量を測定した。粉体試料をステンレス製容器に入れ、一晚真空乾燥した。ホルムアルデヒド蒸気を真空ライン内に導入し、試料に吸着させた。試料へのホルムアルデヒド吸着量は、吸着前後の圧力差から理想気体の状態方程式に補正係数を加えて計算した[5]。

4. 研究成果

(1) メソポーラス炭酸カルシウムの多形制御と汎用的メソポーラス粒子合成法の確立

固液分離により得られたコロイド溶液を以下の2つの方法で熟成した。

A: 飽和脂肪酸の添加熟成

使用した脂肪酸は、ブタン酸 (C₄H₈O₂)、オクタン酸 (C₈H₁₆O₂)、デカン酸 (C₁₀H₂₀O₂) で、それぞれ粒子に対して 1、2、5、10、15、20 wt% となるように添加して熟成した。

B: 粒子濃度の調整

コロイド溶液を混合溶媒で希釈することで、粒子濃度を 1~12 wt% に調節して熟成した。

A: 飽和脂肪酸の添加熟成

ブタン酸を添加して得られたメソポーラス炭酸カルシウムの代表的な SEM 画像を図 2 に示す。なお図には示さないが、他の脂肪酸でも同様の傾向が得られた。

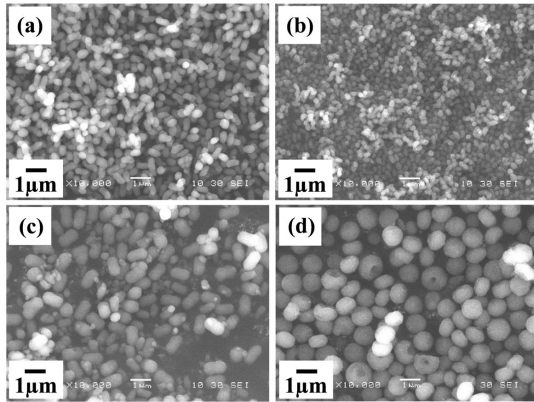


図2 生成粒子のSEM画像; (a)0 wt%、(b)2 wt%、(c)5 wt%、(d)15 wt%

添加剤を加えずに 20 で熟成した粒子は、粒径がおよそ 500 nm のタマゴ型のカルサイト粒子が得られた (図 2(a))。添加量が 2 wt% と少ない場合は、添加剤を加えない時と同様の粒子が得られた (図 2(b))。添加量が 5 wt% になると、粒径がおよそ 1 μm の球状の粒子が得られた (図 2(c))。さらに、添加量が 15 wt% を超えると、中央にくぼみができるドーナツ状の粒子となった (図 2(d))。各添加量での粒子の結晶構造を解析した結果、いずれの脂肪酸においても添加量 1 wt% 以下ではカルサイトのピークのみ検出された。2 から 5 wt% で急激にバテライトの割合が増加し、15 wt% でバテライト単相となった。このような結晶多形の移り変わりは、上述の形状変化と概ね一致している。

各粒子の比表面積は 140~200 m²/g、細孔径は 5~16 nm、細孔容積は 0.2~0.5 cm³/g と大きな差異は見られなかった。水溶液中での炭酸カルシウムの多形変化の過程には、2つのステージが存在する。ステージ1では非晶質炭酸カルシウムの急速な脱水により、不安定相であるバテライトを形成する。続いて

ステージ2では、バテライトの溶解・再結晶を経てカルサイトへの相転移が起こる。したがって、本系において脂肪酸の添加はカルサイトへの相転移 (バテライトの溶解・再結晶) を阻害する効果があると考えられる。

溶解・再結晶がポイントになるのであれば、系内の水分量でカルサイトとバテライトの割合が異なると考えられる。そこで異なる開口面積を有する容器を用いて合成した炭酸カルシウムの結晶構造について調べた。図 3 に水分推定量と結晶構造の関係を示す。水分含有量が少ないと思われる系においてはバテライトが得られた。水分含有量が増加するとその割合は減少し、カルサイトが主な結晶相となった。図には示さないが水分量 8.0 wt% を超えると、SEM 画像において結晶性カルサイトと考えられる菱面体状の結晶が観察された。

同様の結果が、密閉系の容器を用いて水を追加添加した実験で得られた。すなわち、水の添加量が少なき時はバテライトが得られ、水の添加量が多くなるにつれカルサイトの割合が増加した (図 4)。以上のことから、水分量の増加とともにバテライトの水への溶解・再結晶により生じるカルサイトへの相転移が促進されたと考えられる。

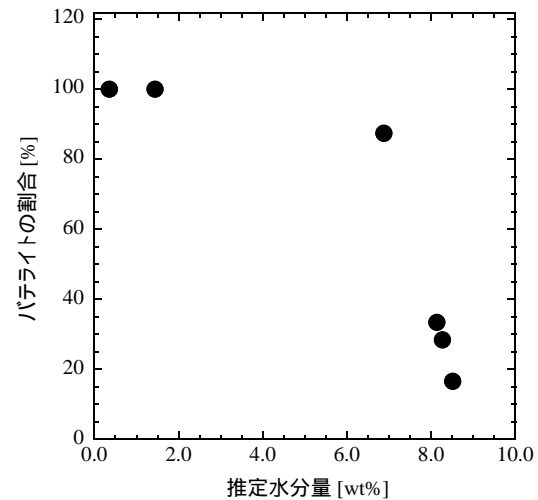


図3 推定水分量と結晶多形 (開放系)

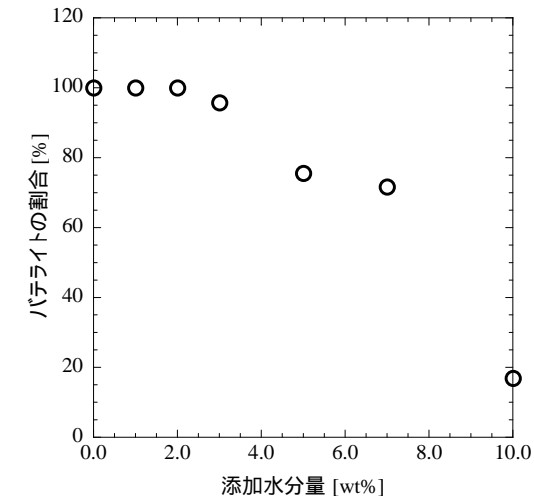


図4 水の添加量と結晶多形 (密閉系)

詳細は省略するが、熟成条件を種々検討した結果、アラゴナイトを単相で得られる条件も判明し、炭酸カルシウムのすべての多形制御を実現した。以上のとおり、多形制御可能なメソポーラス炭酸カルシウムの合成に成功した。

B: 粒子濃度の調整

コロイドの粒子濃度と二次粒子径の関係を表1に示す。低濃度では、粒径がおよそ300 nmの球状粒子が得られ、濃度が高くなるにつれて粒径が大きくなった。不可逆凝集を仮定するとコロイドの凝集速度は粒子濃度の二乗に比例して大きくなることが関係しているものと推察される。

続いて、本法をベースに炭酸カルシウム以外の2族炭酸塩のメソポーラス粒子の合成を試みた。その結果、一部の物質で炭酸カルシウムと同様にメソポーラス粒子が得られることが分かった。

表1 コロイド粒子の濃度と得られた粒子の二次粒子径の関係

粒子濃度 [wt%]	二次粒子径 [nm]
1.2	310 ± 30
3.6	470 ± 50
6.0	500 ± 50
8.4	560 ± 100
12.0	530 ± 100

(2) メソポーラス炭酸カルシウムの吸着能

研究開始前に、比較的比表面積の大きな50 m²/g程度までの炭酸カルシウムを用いて、ホルムアルデヒド吸着量を測定したところ、比表面積の大きな粒子ほど、ホルムアルデヒド吸着量は多かった(1.5m²/gの粒子で0.2 mg/g、45 m²/gの粒子で1.1 mg/g程度)。対して、本系で得られた200 m²/gのメソポーラス炭酸カルシウムの吸着量は8.5 mg/gであり、およそ8倍の吸着能を有することが分かった。

また、主要結晶相がバテライト型の炭酸カルシウムの方が、カルサイト構造を主体とする粒子よりもホルムアルデヒドの単位面積当たりの吸着量が多くなった(図5参照)。

合板やパーティクルボードを製造する際に使用する木質材料用接着剤には、ホルムアルデヒド系接着剤に分類されるユリア樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂などが多用されている。これらの樹脂は硬化の過程で、シックハウス症候群などの原因物質となるホルムアルデヒドを放散するため、樹脂を使用した合板等を内装材として使用する際には、建築基準法等で使用可能面積が厳しく制限されている。一般に、尿素に代表されるキャッチャー剤の添加や樹脂の配合を調整することで低ホルムアルデヒド化が達成される。しかし放散量は、硬化速度や接着性とトレードオフの関係になる。そのため、低ホルムアルデヒド放散の接着剤は合板等の製

造条件の幅が狭くなり、結果として製造コストの増加につながる。比表面積の極めて大きなメソポーラス炭酸カルシウムを充填剤として使用することは、製造ラインをほとんど変更することなく低ホルムアルデヒド化を達成できる新しいタイプの接着剤を開発できる可能性を有する。

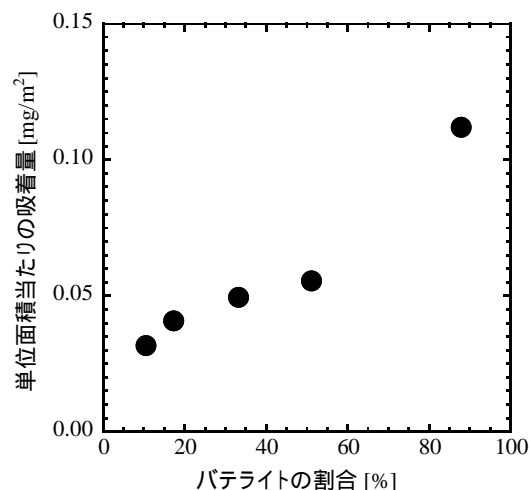


図5 結晶多形とホルムアルデヒドの関係

<引用文献>

- [1] D. Walsh, S. Mann, Nature, 377, 320 (1995)
- [2] F.-W. Yan, C.-Y. Guo, X.-H. Zhangab, G.-Q. Yuan, CrystEngComm, 14, 1554 (2012)
- [3] S. Yamanaka, T. Oiso, Y. Kurahashi, H. Abe, K. Hara, T. Fujimoto, Y. Kuga, J. Nanoparticle Res., 16, 2266 (2014)
- [4] S. Yamanaka, Y. Sugawara, T. Oiso, T. Fujimoto, Y. Ohira, Y. Kuga, CrystEngComm, 17, 1773 (2015)
- [5] S. Yamanaka, A. Suzuma, T. Fujimoto, Y. Kuga, J. Nanoparticle Res., 15, 1573 (2013)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

- T. Oiso, S. Yamanaka, "Template-free synthesis and particle size control of mesoporous calcium carbonate", Adv. Powder Technol., Vol.29, No.3, 606-610 (2018), DOI: 10.1016/j.appt.2017.12.001, 査読有
- S. Yamanaka, K. Magara, Y. Hirabayashi, T. Fujimoto, Y. Kuga, "Reduction of formaldehyde emission from plywood using composite resin composed of resorcinol-formaldehyde and urea-modified scallop shell nanoparticles", Wood Sci. Technol., Vol.51, No.2, 297-308 (2017), DOI:

10.1007/s00226-016-0868-3, 査読有

〔学会発表〕(計 11 件)

永石 新太郎, 大磯 孝弘, 堤 弘之, 山中 真也, 炭酸カルシウム合成の新しいパラダイム, 第 27 回化学工学・粉体工学研究発表会, 2018 年 1 月 27 日, 北大水産(北海道・函館市)

山中 真也, 多形制御可能なメソポーラス炭酸カルシウムの合成, 第 2 回粉体グリーンプロセス研究会, 2017 年 12 月 25 日, 豊岡市民プラザ(兵庫県・富岡市)

山中 真也, 大磯 孝弘, 堤 弘之, エチレングリコールを溶媒に用いたメソポーラス炭酸カルシウムの合成と多形制御, 第 55 回粉体に関する討論会, 2017 年 11 月 13 日, ホテルグランドパレス塩釜(宮城県・塩釜市)

山中 真也, メソポーラス炭酸カルシウムの多形制御と機能探索, 日本セラミックス協会東北北海道支部 第 25 回北海道地区セミナー2017, 2017 年 11 月 22 日, 北大(北海道・札幌市)

永石 新太郎, 大磯 孝弘, 堤 弘之, 山中 真也, メソポーラス炭酸カルシウムの多形制御と吸着特性の評価, 第 4 回海水・生活・化学連携シンポジウム, 2017 年 10 月 27 日, 宮古市民文化会館(岩手県・宮古市)

大磯 孝弘, 堤 弘之, 山中 真也, 凝集速度に着目したメソポーラス炭酸カルシウムの粒径制御, 第 4 回海水・生活・化学連携シンポジウム, 2017 年 10 月 27 日, 宮古市民文化会館(岩手県・宮古市)

大磯 孝弘, 堤 弘之, 山中 真也, コロイドの凝集を利用したメソポーラス炭酸カルシウムの合成, 日本海水学会若手会第 7 回学生研究発表会, 2017 年 3 月 2 日, 海峡メッセ(山口県・下関市)

大磯 孝弘, 堤 弘之, 山中 真也, 凝集速度に着目したメソポーラス炭酸カルシウムの粒子特性制御, 第 26 回化学工学・粉体工学研究発表会, 2016 年 1 月 28 日, 北大(北海道・札幌市)

山中 真也, 大磯 孝弘, 堤 弘之, "炭酸ガス化合法によるメソポーラス炭酸カルシウムの合成", 粉体工学会秋期研究発表会, 2016 年 11 月 30 日, 東京ビッグサイト(東京都・江東区)

山中 真也, 大磯 孝弘, 堤 弘之, "炭酸ガス化合法によるメソポーラス炭酸カルシウムの多形制御", 第 54 回粉体に関する討論会, 2016 年 9 月 12 日, 登別グランドホテル(北海道・登別市)

山中 真也, 菅原 雄斗, 大磯 孝弘, 堤 弘之, "メソポーラス炭酸カルシウムの多形制御", 日本化学会北海道支部 2016 年夏季研究発表会, 2016 年 7 月 23 日, 室蘭工大(北海道・室蘭市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

室蘭工業大学研究者データベース
http://rdsoran.muroran-it.ac.jp/html/10000163_ja.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山中 真也(YAMANAKA SHINYA)
室蘭工業大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 30596854