

非晶質炭酸カルシウムの生成に及ぼす母液中の過飽和度の影響

日大生産工(院) ○藤井 洋志
日大生産工 田中 智, 町長 治

【緒言】

1990年代に分子テンプレート法により人工的に合成されたMCM-41, FSM-16のメソ多孔質シリカはメソスケール(2~50nm)の細孔が規則的に配列したハニカム類似構造をもち、約1000m²/gの高い比表面積・細孔容積、分子ふるい等の特徴をもつ。これらの特徴から、PtやPdなどの貴金属触媒の少量をメソ多孔質シリカ中に高分散できるため、省資源で反応効率の高い触媒反応、分子ふるいによる選択的反応が実現可能な機能性無機材料として期待されている。

メソ多孔質シリカは自己組織化した界面活性剤を鋳型とした分子テンプレート法を用いて合成され、メソオーダーに配列した細孔間のシリカ質壁材の厚さは数ナノメートル程度である。このため、無機質壁を構成する化学種の配列は不規則な非晶質状態となる。このことから、メソ多孔質シリカのシリカ骨格中にシリカ以外の触媒能を有する金属イオンを導入¹⁾したり、選択的吸着能を有する有機分子²⁾や化学種の化学修飾することが可能となる。さらに、非晶質壁材料をシリカ以外の材料に変更することで、応用範囲はさらに拡大することが予想される。具体的には高度に構造制御、表面改質された多孔質化合物は、細孔内部の微小空間を利用した反応場をはじめ、物質の担持性を利用したドラッグデリバリーシステム(DDS)、固体触媒、地球温暖化係数の高い温室効果ガスのCO₂や大気汚染ガスのSO_x等各種ガスの吸着剤など、多岐の用途への応用が期待できる。

メソ多孔質化合物の無機質壁材を炭酸カルシウムとした場合、炭酸カルシウムが有する固体塩基性の特徴から、火力発電所やゴミ焼却場から発生する有害な酸性ガスの吸着剤としての応用が可能である。大気汚染防止法による厳しい環境基準値を遵守するための高い

酸性ガス吸着能を有するメソ多孔質炭酸カルシウムは酸性ガス吸着後の廃棄物量の削減にも寄与できる。

本研究では、界面活性剤/ポリマー複合体を鋳型として高比表面積を有するメソ多孔質炭酸カルシウムの合成を目的とする。すなわち、非晶質炭酸カルシウム析出時に棒状ミセルに自己組織化した界面活性剤と水溶性ポリマー複合体を共存させておくこと(分子テンプレート法)で界面活性剤/ポリマー/炭酸カルシウム複合体を合成する。その後に鋳型である界面活性剤とポリマーを加熱除去することで多孔質炭酸カルシウムの合成を試みる。多孔質炭酸カルシウムの合成に先立ち、非晶質炭酸カルシウムの合成条件について検討した。

小嶋らは、Na₂CO₃溶液中に同濃度、同体積のCaCl₂溶液を急速に投入した直後、すばやく固液分離することで非晶質炭酸カルシウムが得られることを報告している。反応温度20℃で、非晶質炭酸カルシウムが得られる反応溶液の初期濃度は0.1~0.5Mであった。

一般に、物質の溶解度を超える溶液濃度の大きな過飽和溶液から生成した沈殿は、非晶質体や微細な粒子が時間の経過に伴い生成しやすい。しかし、反応直後に生成する沈殿生成物の結晶状態の生成機構については不明な点が多い。メソ多孔質炭酸カルシウムを合成するに当たり、非晶質炭酸カルシウムの生成機構を理解することは必須である。

本報告では、多孔質炭酸カルシウムの合成に先立ち、小嶋らの報告³⁾に基づき、非晶質炭酸カルシウムの生成と母液中の過飽和度の関係について検討するため、過飽和度の異なる母液から析出した炭酸カルシウムの結晶状態について検討した。

Influence of Supersaturation Degree in Mother Solution on Formation of Amorphous Calcium Carbonate

Hiroshi FUJII, Satoshi TANAKA and Osamu MACHINAGA

【実験方法】

本実験は小嶋らの実験³⁾を参考に行った。0.05～0.30MのCaCl₂溶液を同濃度のNa₂CO₃溶液中に同体積加えた直後に吸引ろ過し、アセトンを用いて洗浄して固相生成物を得た。得られた生成物をシリカゲルが入ったデシケータ内で、アスピレータを用いて減圧し一昼夜乾燥した後、粉末X線回折法(XRD)で結晶相の同定を行った。なお、母液中の過飽和度は反応溶液の濃度を調整することで変化させた。ここで、過飽和度(以下、SDと略称する)は溶液中の化学種の濃度の積ならびに炭酸カルシウムの溶解度積 K_{sp} で表される1)式により計算した。

$$SD = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}} \quad 1)式$$

【結果および考察】

反応温度、溶液濃度を固定し、反応母液(以下、母液と記す)の総体積を変化して得た生成物のXRDパターンを図1に示す。母液の総体積の増加に伴い、固相生成物と溶媒である水の分離に要する時間は13～118秒に増加した。図1中、母液体積の増加に伴い生成した生成物は非晶質炭酸カルシウムから結晶性の低いカルサイト型(以下、カルサイトと記す)とバテライト型炭酸カルシウム(以下、バテライトと記す)の混合物へと変化した。また、母液体積(固液分離時間)の増加に伴い、低結晶性の炭酸カルシウムの回折線強度は増加したことから、母液と固体生成物の接触時間の増加に伴い、カルサイトやバテライトの結晶が成長することが考えられる。この結果は、生成したコロイド状粒子が母液中に長く存在すると炭酸カルシウムの結晶化が促進し、経時的にカルサイトの回折線強度が増加するという小嶋らの結果³⁾と同様の結果であった。実験を行った条件において、非晶質物質の生成が確認された条件(母液の総体積が50cm³)を以後の実験で用いることにした。

原料溶液濃度を变化することで、母液中の過飽和度を変化して得た生成物のXRDパターンを図2に示す。図2中、原料溶液濃度が0.05～0.20Mの条件で得られた生成物は非晶質体であり、小嶋らの報告³⁾と概ね一致した。原料溶液濃度が0.3Mの条件で得られた生成物は低結晶性のバテライトとカルサイトの混合物であった。以上の結果から、非晶質炭酸カルシウムが生成するための条件として、母液の過飽和度条件だけでは決まらず、その値にはある範囲が存在することが分かった。これは、母液の過飽和度が増加した場

合、多核錯体のクラスター化によって生成した核同士の接触頻度が増加し、一次粒子の凝集、結晶化の過程を経ずに結晶性炭酸カルシウムの生成が起こったことが考えられる。

以上の結果から、非晶質炭酸カルシウムの生成には、炭酸カルシウムの結晶化を促進しない程度の適切な過飽和度条件を設定する必要があることが明らかとなった。

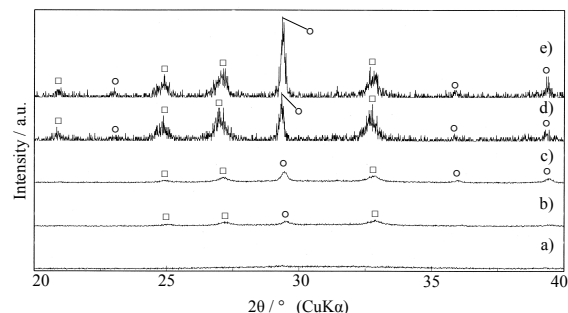


図1 母液の総体積を変化して得た生成物のXRDパターン

反応温度 : 25℃
CaCl₂溶液とNa₂CO₃溶液濃度(M) : 0.1
母液体積(cm³) : a) 50, b) 100, c) 120, d) 150, e) 200
固液分離時間(sec) : a) 13, b) 25, c) 44, d) 90, e) 118
○ : Calcite □ : Vaterite

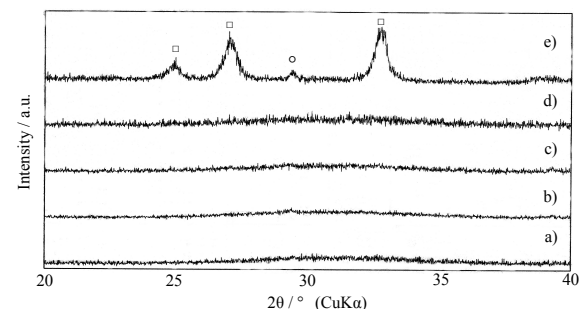


図2 原料溶液濃度を変化して得た生成物のXRDパターン

反応温度 : 25℃
熟成時間(min) : 0 (溶液混合直後)
CaCl₂溶液とNa₂CO₃溶液濃度(M) : a) 0.05, b) 0.10, c) 0.15, d) 0.20, e) 0.3
母液の過飽和度(SD×10⁵) : a) 5.55, b) 22.2, c) 50.0, d) 88.8, e) 200
○ : Calcite □ : Vaterite

【参考文献】

- 1) C. Cai, H. Wang, J. Han, *Appl. Surf. Sci.*, **257** (2011) p. 9802-9808.
- 2) A. Doyle, B. K. Hodnett, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58** (2003) p. 255-261.
- 3) Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue, Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101** (1993) p. 1145-1152.