

アルコール添加系における非晶質炭酸カルシウムの合成

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 FSM-16, MCM-41, SBA-15 などのメソ多孔質シリカはテンプレート分子の規則配列を反映した 2~50 nm のメソ細孔を有し, 約 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の高い比表面積や分子ふるい等の特徴をもつ. また少量の貴金属触媒をシリカ骨格中に高分散させることで, 容易に機能の付与が可能なことからテーラーメイド可能な材料として注目されている. 近年では, テーラーメイド可能な多孔質材料の応用をさらに推し進めるため, シリカ以外の金属酸化物や無機化学種を骨格材料に用いる多孔質材料の合成が試みられている. メソ多孔質材料の無機質壁材を炭酸カルシウムとした場合, 炭酸カルシウムの固体塩基特性を利用した酸性ガスの高吸着剤, 香料や油脂の保持に優れた化粧品添加剤, 薬剤分子を担持した医薬品への応用が期待できる.

Zhao らは poly (ethylene glycol) と酸化カルシウムの複合体を加熱することで比表面積が $130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 程度のカルサイト型の多孔質炭酸カルシウム (Porous Calcium Carbonate ; 以下, PCC と記す) を得た¹⁾. しかし, 得られた PCC の細孔形状や細孔配列は不均一であり, 自己組織化したテンプレート分子の周期配列を均一な状態にできれば, さらに高比表面積な PCC の合成が可能となる. このような観点から, 高比表面積を有する PCC を代表的なメソ多孔質シリカ MCM-41 の構造や合成手法を参考に, PCC 合成のための材料設計を試みた. 本研究では, $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上の高い比表面積を有する MCM-41 多孔質シリカの合成に用いられる CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) をテンプレート分子に用いた PCC の合成を最終目的とする. MCM-41 の細孔間のシリカ壁の厚みは数 nm 程度 (非晶質状態) であるため, PCC が合成された場合の細孔間の壁を

構成する炭酸カルシウムは非晶質状態であることが望ましい. また, 室温で自己組織化する際にあらわれる CTAB の高規則性ヘキサゴナル配列をテンプレートとすることが, PCC の合成に必要である. 以上の内容を総合すると, PCC の合成は 3 つの段階から構成される. すなわち, 1) 非晶質炭酸カルシウム (Amorphous Calcium Carbonate ; 以下, ACC と記す) の合成条件の検討, 2) 高規則配列のテンプレート分子と ACC 複合体の合成条件の検討, 3) 複合体のテンプレート分子の除去条件の検討である.

ACC は過飽和水溶液から生成した直後のコロイド状炭酸カルシウム粒子を水と迅速に分離することで得られており²⁾, 母水溶液中に炭酸カルシウムが存在することで起こる炭酸カルシウムの結晶化の抑制条件を知ることが不可欠である. 本報告では PCC の合成に先立ち, アルコール添加系における非晶質炭酸カルシウムの合成を試みた.

【実験方法】

0.1M 塩化カルシウム水溶液と 0.1M 炭酸ナトリウム水溶液をアルコール溶媒中でカクハンしながら混合した直後の懸濁液をすばやく吸引ろ過し, 洗浄操作なしに固相生成物を得た. この際, アルコールの配合量は混合後の溶液中の水に対してアルコール濃度が 2~55 mol% となるように設定した. 使用した試薬特級アルコールはメタノール, エタノール, 1-プロパノールである.

得られた固相生成物は減圧したシリカゲル入りのデシケータ内で一昼夜乾燥した後, 粉末 X 線回折法 (XRD) および赤外吸収スペクトル法 (IR) による結晶相の同定, XRD 回折線の半価幅や強度から生成物の結晶化度の評価を行った. また, 比表面積測定ならびに熱重量-示差熱分析, 走査型電子顕微鏡による評価も行った.

Synthesis of Amorphous Calcium Carbonate in Alcohol Additional System

Hiroshi FUJII, Satoshi TANAKA and Osamu MACHINAGA

【結果および考察】

エタノールの濃度を変化して得られた生成物のXRDパターンをFig. 1に示す。Fig. 1中、a) からc) の条件で得られた生成物はカルサイトとバテライトの混合物であった。また、d), e) の条件で得られた生成物の回折線は非晶質に特有なハローパターンであり、エタノール濃度の増加に伴い、生成物は結晶質から非晶質へと変化した。また、エタノール濃度 30 mol% で得られた非晶質物質のDTAの結果、ACCの結晶化に起因する310℃付近の発熱ピークが確認された。この結果は小嶋らが合成したACCのDTAの結果²⁾と良好に一致したことから、生成物はACCであることが確認された。

エタノール濃度に対する生成物中のカルサイトの(104)面とバテライトの(110)面の回折線強度（以下、強度と記す）ならびに回折線半価幅（以下、半価幅と記す）の変化をFig. 2に示す。Fig. 2中、エタノール濃度の増加に伴い、生成物の強度はともに減少するものの、20 mol%までの減少の傾向はそれぞれ異なっている。一方、カルサイトとバテライトの半価幅は20 mol%付近までほぼ一定であるが、それ以上の濃度において、急激に減少する傾向をともに示した。以上の結果より、エタノールを使用した系において、エタノール濃度20 mol%までの条件における強度変化の原因は、生成物の核発生数の違いに起因することが考えられ、それ以上の濃度でカルサイト、バテライトともに強度と半価幅が減少したことから、結晶の生成が抑制されたことが考えられる。この傾向は、メタノール系、1-プロパノール系においても同様に確認された。

アルコール添加系における非晶質炭酸カルシウムの合成を試みた結果、以下のことが明らかとなった。メタノール、エタノール、1-プロパノールを添加した系の短い反応時間において、アルコール濃度が炭酸カルシウムの結晶化度（核生成数や結晶子サイズ）に影響を及ぼすことがわかった。また、エタノール添加系において、エタノール濃度 30 mol% 以上の条件で ACC の合成が可能であることが明らかとなった。

【参考文献】

- 1) Z. Zhao *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 138 (2011) p. 191-199.
- 2) Y. Kojima *et al.*, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 101 (1993) p. 1145-1152.

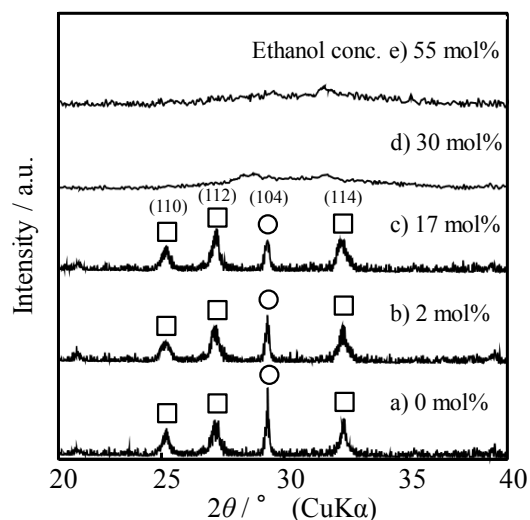


Fig. 1 XRD patterns of products obtained at various ethanol concentrations.

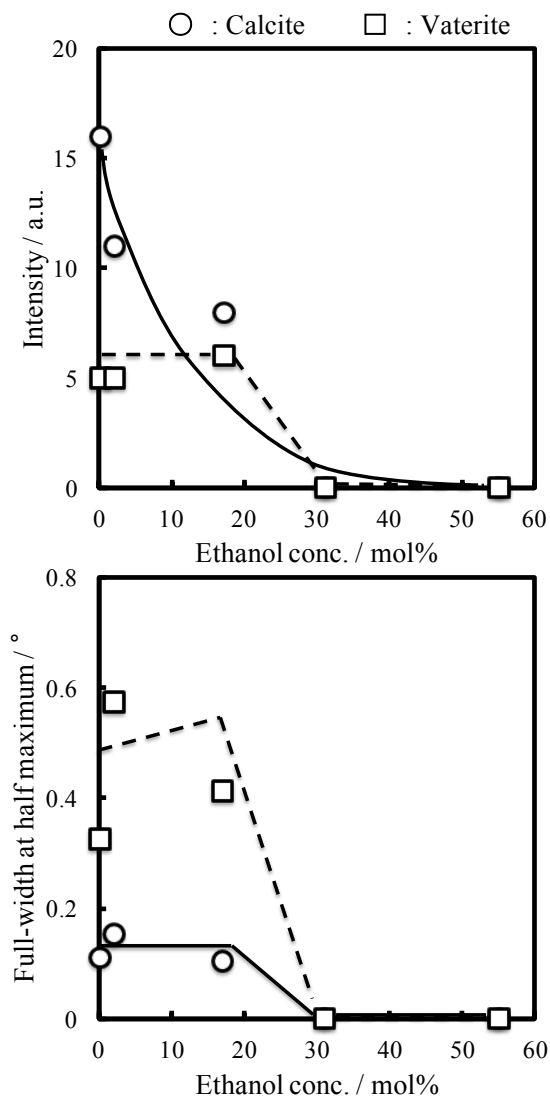


Fig. 2 Change in intensity and full-width at half maximum of the diffraction line for calcium carbonate at various ethanol concentrations.

○ : Calcite □ : Vaterite