

CO₂ ファインバブルと非溶媒の併用による 球状 CaCO₃ ナノ粒子の製造

日大生産工(院) ○伊藤 将吾, 神奈川工大 和田 善成
塩事業セ・海水総研 正岡 功士, 日大生産工 亀井 真之介, 岡田 昌樹, 松本 真和

1. 緒言

CaCO₃には、安定型のカルサイト、準安定型のアラゴナイト、および不安定型のバテライトの3つの多形が存在し、溶解度や密度などの物理化学的性質は多形に依存するため、晶析プロセスにおいて多形制御が望まれている。また、CaCO₃のナノ粒子化によって比表面積を増大すれば、溶解性や吸着性を向上でき、さらなる高機能化が図れる。一般に、反応晶析における微粒子化では結晶核化の促進および結晶成長の抑制を達成できる高いイオン濃度積が必要不可欠となる。本研究では、非溶媒を含むCa(OH)₂懸濁液にCO₂ファインバブルを導入することで、均一多形を有するCaCO₃ナノ粒子の製造を行った。気泡の微細化は、気-液界面積および気泡滞留時間の増大によるCO₂物質移動の促進、および負の気泡表面電位に起因する界面近傍での局所的なCa²⁺と非溶媒の濃縮を引き起こすため、微細な気-液界面近傍では局所的な高過飽和場が創成される。本稿では、CO₂気泡の平均径およびCa(OH)₂懸濁液中に混合する非溶媒の重量割合がCaCO₃の反応晶析に及ぼす影響について報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 非溶媒を含むCa(OH)₂懸濁液の調製

CaCO₃の良溶媒としてイオン交換水、非溶媒としてエタノール (EtOH; 和光純薬製, 純度99.5%) を用いた¹⁾。溶液温度が278 Kにおいて、EtOHの重量割合 (W_{EtOH}) が0 - 70 wt%のH₂O/EtOH混合溶媒500 gに25.0 gのCa(OH)₂ (和光純薬製, 純度96.0%) を懸濁させ、pHおよび電気伝導度が一定になるまで攪拌した。

2.2 非溶媒を含むCa(OH)₂懸濁液へのCO₂ファインバブル導入によるCaCO₃の反応晶析

Fig. 1に半回分式反応晶析装置²⁾の概要を示す。非溶媒を含むCa(OH)₂懸濁液に平均気泡径

(d_{bbi}) が40 μmのCO₂ファインバブルを連続供給し、CaCO₃を反応晶析させた。反応時間 (t_r) は0-30 minとした。CO₂ファインバブルは、攪拌 (1500 min⁻¹) で生じる負圧とインペラーの剪断力を利用した自吸式発生器^{3,4)}を用いて発生させた。CO₂モル供給速度は26.8 mmol/(L・min)である。所定時間経過ごとに結晶懸濁液をサンプリングし、CaCO₃の粒子径分布をレーザー式粒子径分布測定装置 (SALD-2300, 島津製作所製) を用いて測定した。CaCO₃の多形はXRD (Miniflex-2, リガク製) により同定し、粒子形状をSEM (JCM-5000, 日本電子製) により観察した。

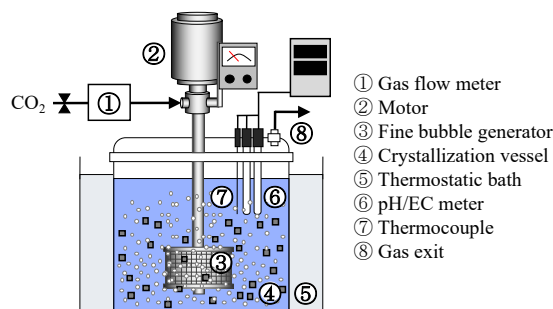


Fig.1 Experimental apparatus

3. 実験結果および考察

3.1 気泡の微細化がCaCO₃の反応晶析に及ぼす影響 ($W_{\text{EtOH}}: 0 \text{ wt}\%$)

非溶媒を含まないCa(OH)₂懸濁液に d_{bbi} が40 または2000 μmのCO₂気泡を連続供給した場合における生成物収量 (W_i , $i = \text{calcite, aragonite, vaterite, Ca(OH)}_2$) の時間変化をFig. 2に示す。 d_{bbi} が2000 μmでは、 t_r の増加にともない $W_{\text{Ca(OH)}_2}$ が減少し、 W_{calcite} が増大した。 d_{bbi} を40 μmに減少させると、 $W_{\text{Ca(OH)}_2}$ の減少および W_{calcite} の増加が顕著となり、 t_r が20 min以降でカルサイトが主生成物となることがわかる。また、いずれの d_{bbi} においてもアラゴナイトおよびバテライト

Production of Spherical CaCO₃ Nanoparticles by CO₂ Fine Bubble Injection Combined with Antisolvent Addition

Shogo ITO, Yoshinari WADA, Koji MASAOKA, Shinnosuke KAMEI,
Masaki OKADA and Masakazu MATSUMOTO

の生成は確認されなかった。Fig. 3に d_{bbi} が40または2000 μm における粒子径分布の時間変化を示す。いずれの t_r においても、 d_{bbi} が40 μm での粒子径分布は、2000 μm に比べ低粒径側に移行し、 d_{bbi} が40 μm 、 t_r が30 minにおける平均粒径は1.2 μm であった。上述の結果は、気泡の微細化にともなう CO_2 物質移動の促進および気-液界面近傍での局所的な Ca^{2+} の濃縮による局所過飽和の増大によって CaCO_3 の核発生が促進されたことに起因すると推察される。

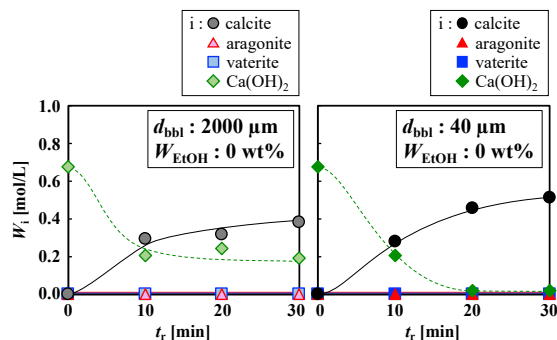


Fig.2 Time changes in W_i ($i = \text{calcite, aragonite, vaterite, Ca(OH)}_2$) at d_{bbi} of 40 or 2000 μm

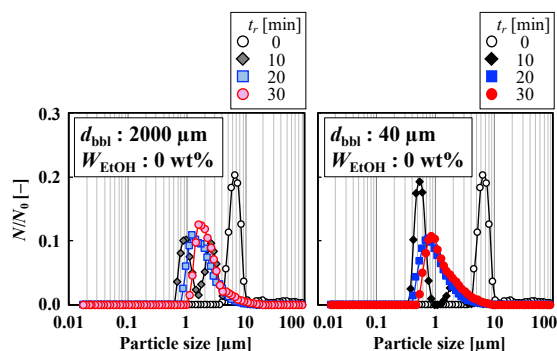


Fig.3 Time changes in particle size distribution at d_{bbi} of 40 or 2000 μm

3.2 非溶媒の重量割合が CaCO_3 の反応晶析に及ぼす影響 ($d_{\text{bbi}} = 40 \mu\text{m}$)

非溶媒を含む Ca(OH)_2 懸濁液に d_{bbi} が40 μm の CO_2 ファインバブルを連続供給した結果、 W_{EtOH} によらず、 t_r が20 min以内に Ca(OH)_2 が CaCO_3 に100%転換することを確認した。Fig. 4に t_r が30 minでの W_{EtOH} と W_i ($i = \text{calcite, aragonite, vaterite, Ca(OH)}_2$) の関係を示す。いずれの W_{EtOH} においてもアラゴナイトおよびバテライトの生成は確認されず、 W_{calcite} は W_{EtOH} の増加にともない増大した。 t_r が30 min、 W_{EtOH} が30, 50, および70 wt%で得られた CaCO_3 のSEM画像の比較をFig. 5に示す。 W_{EtOH} が50 wt%以下では立方体状粒子の生成が確認され、 W_{EtOH} が70 wt%では球状粒子のみが得られた。

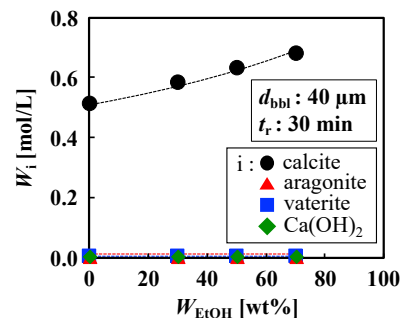


Fig.4 Effects of W_{EtOH} on W_i ($i = \text{calcite, aragonite, vaterite, Ca(OH)}_2$) at d_{bbi} of 40 μm

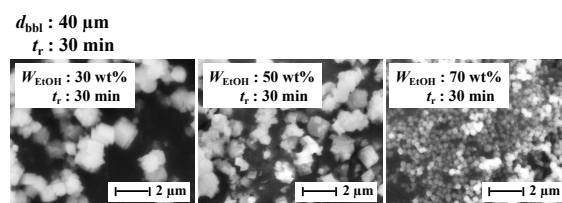


Fig.5 Effects of W_{EtOH} on morphology of CaCO_3 particles at d_{bbi} of 40 μm

t_r が30 minにおいて、 W_{EtOH} を0 – 70 wt%で変化させた場合に得られた CaCO_3 の粒子径分布の比較をFig. 6に示す。 CaCO_3 の粒子径分布は W_{EtOH} の増加に応じて低粒径側に移行し、 W_{EtOH} が70 wt%での CaCO_3 の平均粒径は48 nmに達した。 W_{EtOH} の増加にともなうナノ粒子の生成は、 CO_2 ファインバブルの気-液界面近傍での局所的なEtOH濃度の増加による局所過飽和のさらなる増大に起因すると考えられる。

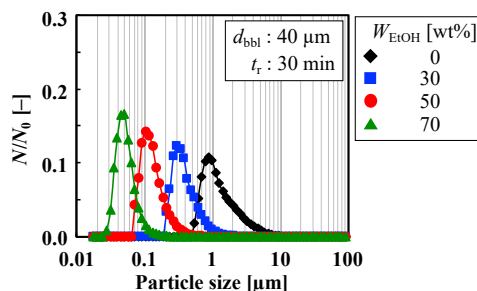


Fig.6 Effects of W_{EtOH} on particle size distribution of CaCO_3 at d_{bbi} of 40 μm

参考文献

- 1) S. Yamanaka *et al.*, *J. Nanopart. Res.*, **16**, 2266 (2014)
- 2) M. Matsumoto *et al.*, *Adv. powder Technol.*, **30**, 707-713 (2019)
- 3) M. Matsumoto *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **469**, 91-96 (2017)
- 4) M. Matsumoto *et al.*, *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, 1624-1630 (2010)