

博士論文

カルサイトナノ粒子の形状制御および
形成メカニズムに関する研究

毛塚 雄己

カルサイトナノ粒子の形状制御および
形成メカニズムに関する研究

毛塚 雄己

令和4年 博士論文



東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO

目次

第 1 章: 序論

1.1. 緒言.....	1
1.2. ナノ粒子.....	2
1.2.1. ナノ粒子の定義	
1.2.2. ナノ粒子の特徴	
1.2.3. ナノ粒子の用途	
1.2.4. ナノ粒子形状制御の意義	
1.3. 炭酸カルシウム.....	6
1.3.1. 概要	
1.3.2. 炭酸カルシウムの用途	
1.3.3. 炭酸カルシウムの結晶構造	
1.3.3.1. カルサイト	
1.3.3.2. アラゴナイト	
1.3.3.3. ヴァテライト	
1.3.4. バイオミネラルとしての炭酸カルシウム	
1.4. 液相プロセスによるカルサイトナノ粒子の形成.....	21
1.4.1. 合成炭酸カルシウムの製法	
1.4.1.1. 炭酸ガス化合法	
1.4.1.2. 溶液法	
1.4.2. 古典的・非古典的結晶形成	
1.4.2.1. 古典的結晶形成	
1.4.2.2. 非古典的結晶形成	
1.4.3. カルサイトナノ粒子形成過程の粒子形態変化	
1.5. 電子顕微鏡法による微細構造観察.....	37
1.6. 本論文の目的と構成.....	40
1.7. 参考文献.....	42

第 2 章: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加による連鎖状ナノ粒子の合成と高脱水性発現

2.1. 緒言.....	51
2.2. 実験方法.....	52
2.2.1. 出発材料	
2.2.2. カルサイトスラリーの調整	
2.2.3. 一次粒子構造、凝集状態解析	
2.2.4. スラリー脱水性、ろ過ケーキ特性評価	
2.3. 結果と考察.....	57
2.3.1. 出発材料	
2.3.2. 合成	
2.3.3. 一次粒子構造	
2.3.4. 合成過程の粒子形状変化	
2.3.4.1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加なし	
2.3.4.2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加あり	
2.3.5. 凝集状態評価	
2.3.5.1. 凝集体の形状評価	
2.3.5.2. 凝集体の圧壊強度測定	
2.3.6. スラリーの脱水性	
2.3.7. ろ過ケーキ品質	
2.4. 結論.....	78
2.5. 参考文献.....	79

第3章: Mg(OH)₂ 添加による連鎖状ナノ粒子の合成とアスペクト比制御

3.1. 緒言.....	81
3.2. 実験方法.....	82
3.2.1. カルサイトスラリーの調整	
3.2.2. 構造解析	
3.3. 結果と考察.....	86
3.3.1. 合成と不純物濃度測定	
3.3.2. 構造解析	
3.3.3. Mg(OH) ₂ 添加による連鎖状粒子形成機構とアスペクト比制御	
3.3.4. 凝集状態評価	
3.3.5. フィラー性能の向上	
3.4. 結論.....	105
3.5. 参考文献.....	106

第4章: 結晶成長過程におけるリング状ナノ粒子形成

4.1. 緒言.....	111
4.2. 実験方法.....	112
4.2.1. カルサイトの結晶成長試験	
4.2.2. 構造解析	
4.3. 結果と考察.....	114
4.3.1. スラリー昇温によるナノ粒子の結晶成長	
4.3.2. 結晶成長過程の粒子形状変化	
4.3.3. リング状粒子の形成機構検討	
4.4. 結論.....	123
4.5. 参考文献.....	125

第 5 章: Mg²⁺添加連鎖状ナノ粒子の形状安定性改善

5.1. 緒言.....	129
5.2. 実験方法.....	131
5.2.1. カルサイトスラリーの調整	
5.2.2. スラリー状態での昇温・保温	
5.2.3. 粉体状態での熱処理	
5.2.4. 構造解析	
5.3. 結果と考察.....	133
5.3.1. 合成後の粒子	
5.3.2. スラリー状態で昇温・保温した粒子	
5.3.3. 粉体状態で熱処理を施した粒子	
5.3.4. Mg ²⁺ 添加効果	
5.3.5. 形状安定性の発現機構	
5.4. 結論.....	144
5.5. 参考文献.....	145

第 6 章: SiO₂ 共存によるナノ粒子サイズ制御

6.1. 緒言.....	147
6.2. 実験方法.....	149
6.2.1. カルサイトスラリーの調整	
6.2.2. カルサイトの結晶成長試験	
6.2.3. 構造解析	
6.3. 結果と考察.....	152
6.3.1. カルサイトナノ粒子の形状変化	
6.3.2. Si 不純物の構造変化	
6.3.3. SiO ₂ 共存による結晶成長抑制機構	
6.4. 結論.....	164
6.5. 参考文献.....	165

第7章: アラゴナイト-カルサイト相転移によるロッド状ナノ粒子の作製

7.1. 緒言.....	169
7.2. 実験方法.....	170
7.2.1. 出発材料	
7.2.2. 合成と熱処理	
7.2.3. 構造解析	
7.3. 結果と考察.....	172
7.3.1. 炭酸化反応	
7.3.2. 熱分析結果の検証	
7.3.3. 熱処理前後の構造変化解析	
7.4. 結論.....	179
7.5. 参考文献.....	180

第8章: 総括

8.1. 液相合成による粒子形状制御.....	184
8.2. 結晶成長による粒子形状制御.....	185
8.3. 相転移による粒子形状制御.....	186
8.4. 材料としてのカルサイトナノ粒子の展望.....	187
8.5. 参考文献.....	188

Appendix A: ナノインデンテーション法によるナノ粒子凝集体の圧壊強度測定

A.1. 緒言.....	191
A.2. 実験方法.....	193
A.2.1. 材料	
A.2.2. 構造解析	
A.2.3. ナノインデンテーション	
A.3. 結果と考察.....	196
A.3.1. 一次粒子構造	
A.3.2. ナノ粒子の凝集状態	
A.3.3. 凝集体の圧壊強度	
A.4. 結論.....	202
A.5. 参考文献.....	202
研究業績.....	205
謝辞.....	215

第1章

序論

1.1. 緒言

ナノマテリアルは素材、環境・エネルギー、情報通信やライフサイエンスなど様々な産業で活用され、私達の生活を豊かにしている。具体的にはフィラーや触媒、電子材料、食品添加物、ヘルスケア用品、医薬品などとして実用に供され、その生産量は今日も伸び続けている[1]。

ゴムやプラスチックといった微粒子分散型複合材料にフィラーとして配合される場合、用いるナノ粒子の形状・サイズ、表面特性を制御し、配合量・分散状態を変化させることで、機械的特性、熱特性、寸法安定性など材料のマクロな物性を制御することができる[2-4]。ゆえに、ナノ粒子の形状・サイズを制御することは工業的に重要で、各種材料について盛んに研究が行われている[5-7]。

炭酸カルシウムは石灰岩や大理石として天然に豊富に存在する鉱物であり、また卵殻や貝殻など最も良く見られるバイオミネラルの1つでもある[8]。カルサイトは炭酸カルシウムの最安定相で、そのナノ粒子はフィラーとしてゴム、プラスチック、シーラント・接着剤、紙、インキ、塗料など、様々な複合材料に配合される重要な材料である[9]。工業的には炭酸ガス化合法による液相合成により製造される。炭酸ガス化合法は白石工業創業者である白石恒二が取得した特許を基にしており[10-13]、カルサイトナノ粒子は日本発祥のナノマテリアルと言える。

フィラーや食品添加物としての応用を主として、合成・結晶成長における経験的なナノ粒子制御技術が多くある。しかし、合成過程・結晶成長過程の粒子形態変化を詳細に調査した研究は少なく、粒子形成メカニズムについては未解明な点が多いのが現状である。また、これまでに合成されたナノ粒子はアスペクト比 ~ 1 の菱面体粒子がほとんどで、母材に付与で

きる機能も限定的であった。カルサイトナノ粒子の形状を多様に制御できれば、更なる用途拡充を図ることができる。

そこで本研究では、不純物添加、温度/pH 制御あるいは相転移によって、形状制御されたカルサイトナノ粒子を作製する新規プロセスを開拓すること、透過型電子顕微鏡法(TEM; transmission electron microscopy)を中心とした粒子キャラクタリゼーションを行うことで粒子形成機構を探索し、粒子設計指針の基礎を構築することを主たる目的としている。また、これらを通じて生産プロセスを改善、フィラー特性を向上させることで、素材産業におけるカルサイトナノ粒子の可能性をさらに拡大させることを目的としている。

1.2. ナノ粒子

1.2.1. ナノ粒子の定義

「ナノ」とは10億分の1を表す接頭辞で、1 nm は 10^{-9} m に相当する。ナノマテリアルとは1つ以上の外径が100 nm 以下の材料で、ナノ粒子、ナノロッド、ナノプレートなどがある(Fig. 1-1)。より詳細には、欧州委員会(EC)、及び国際標準化機構(ISO)により、『非結合状態あるいは強凝集体(aggregate)や弱凝集体(agglomerate)で、1つ以上の外径が1 nm から100 nm のサイズ範囲である粒子が、個数基準のサイズ分布で50%以上含まれる、自然の、または偶然にできた、あるいは製造された材料』と定義されている[14,15]。すなわち、ナノ粒子が互いに付着して形成した弱凝集体がミクロンオーダーでも、一次粒子(primary particle)が上述の条件に当てはまれば、ナノマテリアルに該当する。

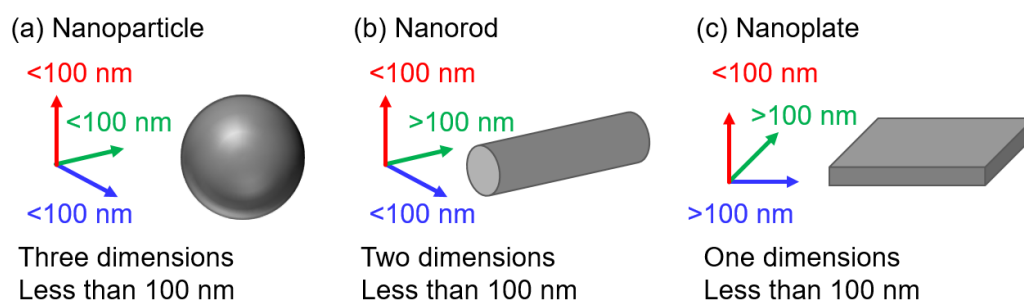


Fig. 1-1. ISO definition [15] of nanomaterials ((a) nanoparticle, (b) nanorod and (c) nanoplate).

1.2.2. ナノ粒子の特徴

ナノ粒子の作製方法には、トップダウン型とボトムアップ型の2つのアプローチがある[16]。前者は固体材料を粉砕・分級することで微粒子化するのに対して、後者では気相あるいは液相合成することで原子・イオンを集積させナノ粒子を構築する。

いずれにしてもナノ粒子の表面積は粒子サイズ低下に伴って大きくなり、表面特性が変化する。ゆえに、ナノ粒子はバルク固体とは異なる挙動を示す。具体的には、反応速度や溶解速度が大きくなるだけでなく、構造的、熱的、電磁氣的、光学的特性や触媒特性、焼結性が粒子サイズに応じて変化する。これをナノマテリアルの「サイズ効果」と呼ぶ[16]。

また、構造的な特性変化の例として、酸化物[17-20]、半導体[21]、金属[22]を含め種々のナノ材料について、粒子径に依存した格子定数変化が報告されている。チタン酸バリウム(BaTiO_3)及びアナターゼ型酸化チタン(TiO_2)ナノ粒子の粒子径と格子定数の関係を **Fig. 1-2** に示す。粒子サイズ(結晶子サイズ)低下に伴う、格子のひずみが確認できる。

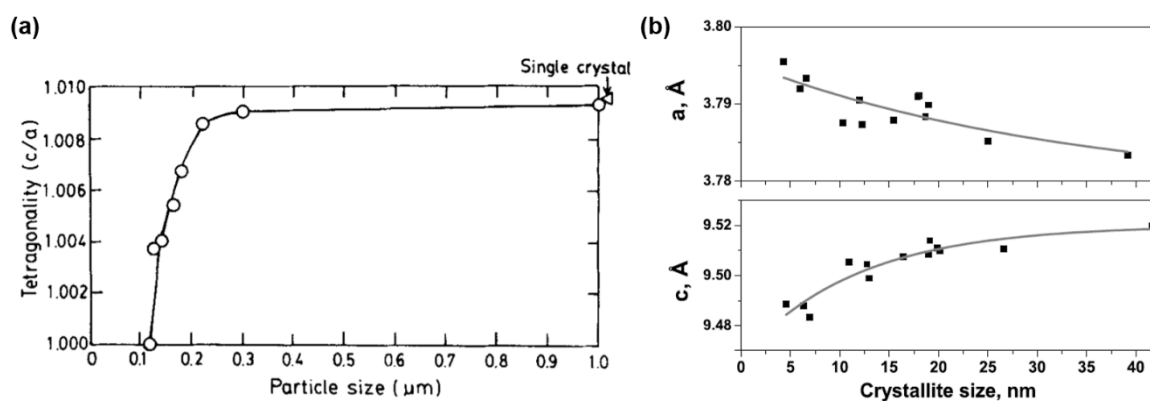


Fig. 1-2. Effects of particle sizes on (a) tetragonality (c/a) of BaTiO_3 nanoparticles and (b) lattice parameters a and c of anatase nanoparticles. Reprinted with permission from [17] (Copyright 2005 The John Wiley and Sons) and [20] (Copyright 2009 AIP Publishing), respectively.

また、ナノ粒子はその高い表面エネルギーを低下させるために、一次粒子が互いに付着して凝集体を形成する傾向がある[16]。ナノ粒子が凝集を起こすと、デザインされた本来の特性を発揮できないので、ナノ粒子から成る粉体を扱う上で凝集現象の理解は重要である。凝集を抑えるためには、合成(粒子サイズ・形状)、ろ過(固液分離)、乾燥、輸送、貯蔵など、ナノ粒子製造の各プロセスにて、粒子の凝集/分散状態をコントロールすることが必要である。

1.2.3. ナノ粒子の用途

ナノ粒子はフィラー、顔料、触媒、化粧品、食品添加物、医療など幅広い分野で使用されている[5]。現在、日本国内で多く生産されているナノ粒子の例として、カーボンブラック、炭酸カルシウム(CaCO_3)、シリカ(SiO_2)、酸化チタン(TiO_2)が挙げられる。

カーボンブラックは補強剤としてタイヤゴムに配合され、タイヤの強度・削れにくさ・ブレーキ性能・燃費向上に貢献している。他にも塗料、印刷インキ、墨汁用の顔料や化粧品(マスカラやアイライナー)の着色材として使用されている。シリカナノ粒子はゴムやプラスチック用フィラーや研磨用スラリーとして使用される。

酸化チタンナノ粒子にはアナターゼ型とルチル型がある。アナターゼ型には光触媒特性があり[23]、排煙の NO_x 処理(脱硝)触媒として利用されている[24]。ルチル型は紫外線反射材として化粧品(日焼け止め等)、建造物や自動車用の塗料に配合される他、白紙光沢や不透明度向上を目的として紙に配合される[25]。

炭酸カルシウムナノ粒子はゴム、プラスチック、接着剤・シーラント、紙、インキ、塗料、食品添加物など広範な用途に使用される[9]。詳しくは 1.3.2 項で説明する。

この他にもアルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、セリア(CeO_2)、シリコンカーバイド(SiC)、ダイヤモンド、金、銀など数多くのナノ粒子が、電子材料、電池材料、蛍光体、抗菌剤など幅広い領域で実用に供されており、ナノ粒子の用途は拡大を続け、その生産量は伸び続けている[5]。

1.2.4. ナノ粒子形状制御の意義

1.2.2 項でナノ粒子の特徴をまとめたように、ナノ粒子の多くの化学的・物理的性質は、粒子の形状・サイズに依存するため、一次粒子形状を制御する技術は重要である[5-7]。

また、ゴムやプラスチックなどの粒子分散型複合材料(ナノコンポジット)にフィラーとして配合される場合、粒子形状・サイズ(あるいは粒子表面処理や配合量、混練等)を変えることで、材料の機械的特性・熱特性・寸法安定性などマクロな特性を制御することができる[2-4]。これらの効果は非ナノマテリアル(*i.e.* ミクロンオーダーの粒子)では実現できないことから、フィラー・体質顔料業界において“ナノエフェクト”と呼ばれている。

また、異方性ナノ粒子は粒子分散型複合材料の特性をさらに向上させる場合がある。例えば、ロッド状あるいはファイバー状 1D 粒子の配合による樹脂材料の機械的強度改善[2,3]や、プレート状 2D 粒子の配合によるポリマーフィルム材料の気体/液体遮蔽性改善[26]が報告されている。

一方、近年では、ナノマテリアルが人体や環境に及ぼす潜在的リスクについても多くの研究がなされている[27]。フランスが工業ナノ材料の届出制度を 2012 年に公布、2013 年に施行[28]したのを皮切りに、ナノ材料規制に係る動きは欧州全体に広がっており[29]、今後も世界的に展開されるものと考えられる。この流れに対応し、ナノ粒子産業が持続的に発展するためには、ナノ粒子を再現性良く生産、適正管理することで安全性を担保することが欠かせない。この側面からも、ナノ粒子の形状を高精度に作り込む技術の開発は今後益々その重要性を高めると考えられる。

1.3. 炭酸カルシウム

1.3.1. 概要

炭酸カルシウムは自然界の至るところに存在する豊富な資源である[6,30]。例えば、石灰岩、大理石、白亜(チョーク)、方解石といった無機鉱物(**Fig. 1-3(a)**)として、地殻の約4%を構成し、大気中や海中の pH、カルシウム濃度、及び炭酸濃度の緩衝効果を担っている[8]。地殻中の元素存在度としてもカルシウムは、酸素、ケイ素、アルミニウム、鉄について5番目に豊富に存在する元素である[31]。産業的な原材料である石灰石は国内で100%自給できる唯一の鉱物資源である。採掘量は米国・中国に次いで世界3位、賦存量は需要の300年分と言われており、非常に恵まれた資源である[32,33]。

また、強度と柔軟性を両立する材料として、卵殻、貝殻、真珠、あるいはサンゴの骨格など軟体動物の硬組織として、最も良く見られるバイオミネラル(**Fig. 1-3(b)**)である。

結晶多形としてはカルサイト、アラゴナイト、ヴァテライトの3つがある[6,30]。この中で常温常圧における最安定相はカルサイトであり、天然でも最もよく見られる[34,35]。それぞれの結晶構造や特徴については1.3.3項でまとめる。



Fig. 1-3. Some examples of calcium carbonate in nature in the forms of (a) inorganic minerals and (b) biominerals.

石灰石の起源は、海底に堆積した貝殻や、サンゴや有孔虫の遺骸である[36]。原始地球の大気は現在の金星のように二酸化炭素(CO_2)を主成分としていたが、金星と違い、地球には多量の水、すなわち海が存在した。地球では、二酸化炭素は雨水に溶け込むことができ、酸性溶液となって地表のカルシウム分を溶かしながら海に流れた。そして、海中でサンゴや有孔虫が炭酸カルシウムとして二酸化炭素を固定して、その遺骸が海底に堆積して石灰岩となった。一方の金星は、大きさ・重さとも地球に似ていることから『地球の兄弟星』とも呼ばれるが、海がないため二酸化炭素を固定することができず、現在も二酸化炭素を主成分(95%以上)とする分厚い大気を持つ[37]。この温室効果によって、金星の平均気温は約 500°C と、金星より太陽に近い水星の最高到達気温($\sim 440^\circ\text{C}$)よりも高く、太陽系の惑星で最も高い[38]。このように、炭酸カルシウム(石灰岩)の形成は、地球や惑星の気象・大気現象とも密接な関わりがある重要な反応である。

近年、二酸化炭素を始めとする温室効果ガスが地球規模の気候変動に与える影響について、社会的な認識・関心が高まる中で、二酸化炭素を炭酸カルシウムとして固定化する技術が大きな注目を集めている[39,40]。

1.3.2. 炭酸カルシウムの用途

炭酸カルシウムの原料である石灰は、古くから建築材料、鉄鋼、ガラス、肥料として、広く使われてきた。石灰を用いた建築の代表例としては、世界遺産であるギザのピラミッドや白漆喰総塗籠の姫路城が挙げられる。製鉄用途としては、鉄鉱石・コークス由来の不純物除去を目的として、鉄に対して約2割の重さの石灰が高炉に投入される。また、現在最も一般的に使われるガラス材料であるソーダ石灰ガラスには、珪砂(SiO_2)に炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)と炭酸カルシウムが混合されている。珪砂にソーダを加えることでガラス融点を下げて加工が容易になるが、ケイ酸ナトリウムが生じて、水溶性になってしまう。これに石灰を混合することで、水に溶けないガラスが作られている。肥料としては、カルシウム強化や土壌改質(pH調整)を目的に使用される。

現在では他にもセメント、道路用骨材、コンクリート骨材、フィラー、食品添加物、家畜の飼料、歯磨き粉と、炭酸カルシウムの用途は拡大している。特に、無機フィラーとしてはゴム、プラスチック、接着剤・シーラント、紙、インキ、塗料など多くの微粒子分散型複合材料に配合される[9,41]。

炭酸カルシウムフィラーの工業的製法には大きく分けて2つある。一方は、粗晶質の石灰石を粉砕・分級してトップダウン型で製造する重質(天然)炭酸カルシウム(GCC; ground calcium carbonate) (粉砕法)。他方は、液相で析出させてボトムアップ型で製造する軽質(合成)炭酸カルシウム(PCC; precipitated calcium carbonate)である (炭酸ガス化合法) [9-13,42]。重質・軽質という呼称は粉体としてのかさ密度の大小に由来しており、真密度のことではない。すなわち、軽質炭酸カルシウムは比較的かさ高いと言える。

GCC と PCC の原料(粗晶質石灰石と緻密質石灰石)、粉体状態での見た目、及び走査型電子顕微鏡法(SEM; scanning electron microscopy)で観察した粒子形状を **Fig. 1-4** に示す。GCC は不定形であるのに対し、PCC は粒子形状・サイズ共に均質なことが確認できる。ゆえに、PCC をフィラーとして用いると、再現性良く母材に特性を付与できる。具体的には、紙の光沢や不透明度[43,44]、ゴムやプラスチックの機械的強度や寸法安定性[45]、また自動車や建築用シーラント・接着剤の粘度特性の改善を目的に使用される[9]。

炭酸カルシウムフィラーを配合したシーラント用可塑剤ゾル(DINP; フタル酸ジイソノール)の粘度、及びゴム(EPDM; エチレンプロピレンジエンゴム)の引張強度を **Fig. 1-5** に示す。母材に配合した炭酸カルシウムの平均粒子径を横軸にとっており、粒子径に応じて物性制御できていること、粒子径 100 nm 以下で急激な物性向上が見られることがわかる。このようなナノ粒子特有の配合効果(ナノエフェクト)は、比表面積(単位質量あたりの表面積)が大きいため起こる。複合材料のマクロな物性制御のためにも、ナノ粒子の形状・サイズ制御技術は産業上重要である。

以上のような物性付与の利点に加えて、炭酸カルシウムは安価な材料なので、より高価な母材に配合する場合には材料全体の価格を下げられるというコスト面での利点も大きい。近年では、炭酸カルシウムナノ粒子は最も広く実用に供される無機フィラーの一つとなっている。



Fig. 1-4. Pictures of raw stones for (a) ground calcium carbonate (GCC) and (b) precipitated calcium carbonate (PCC). Pictures of (c) GCC and (d) PCC in the forms of powders. SEM images of (e) GCC irregular-shaped particles (magnification: $\times 500$, scale bar: $10\ \mu\text{m}$) and (f) PCC rhombohedral nanoparticles (magnification: $\times 50,000$, scale bar: $100\ \text{nm}$).

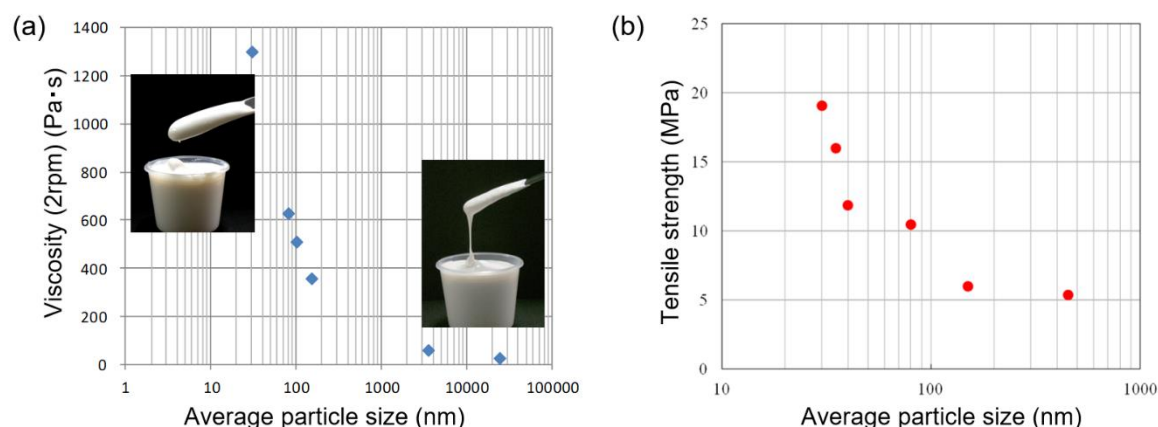


Fig. 1-5. Graphs of (a) viscosity of DINP (Diisononyl Phthalate) plasticizer sol for sealant application and (b) tensile strength of EPDM (ethylene propylene diene monomer) rubber as functions of average particle sizes of calcite powders that added in the matrices.

また、近年、炭酸カルシウムセラミックスに関する研究も行われ始めている[46,47]。炭酸カルシウムは約 600°C 以上の高温で脱炭酸を起こして、生石灰(CaO)と二酸化炭素に分解される[48]。これまでに、 1 GPa の高圧下[49]、アモルファス炭酸カルシウムのパルス直流ホットプレス[50]、水熱ホットプレス[51–53]、あるいは CO_2 高圧雰囲気下(0.2 MPa)[54,55]など特殊な環境下での緻密化は報告されていたが、大気圧下での焼成により緻密化させることは困難と考えられてきた。

一方で最近、粒子サイズの整ったカルサイト粒子を原料として適切な焼結助剤(KF-NaF-LiF 系)を用いること[46]、あるいは高純度($> 99.99\%$)のカルサイト粒子を原料として用いることで[47]、大気圧下かつ分解温度以下の低温におけるカルサイトセラミックス作製が報告されている。このような新規材料創成における原材料という観点からも、カルサイトナノ粒子のサイズ/形状を高度に制御する技術は益々重要性を増すと考えられる。

カルサイトセラミックスが実用化されることで、生体材料・構造材料を始め、炭酸カルシウムの用途が更に広がることが期待される。また、焼結多孔体の作製も報告されており[47]、骨補填材、触媒担体、上水用フィルター用途としての利用が期待されている。カルサイトセラミックスと焼結多孔体の外観を **Fig. 1-6** に示す。



Fig. 1-6. Picture of dense and porous calcite ceramics.

1.3.3. 炭酸カルシウムの結晶構造

無水炭酸カルシウムにはカルサイト、アラゴナイト、ヴァテライトの3つの結晶多形が存在する[34,35,56]。これらの代表的な性質を **Table 1-1** に示す。この他、非晶質相[57]や、水和物結晶としてイカアイト($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、モノヒドロカルサイト($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [58]の存在が知られている。温度、pH、圧力、不純物共存など周辺環境の違いにより、いずれかの相が形成され、それぞれ固有の形状・性質を有する。

それぞれの結晶相を有するミクロンサイズの粒子を溶液法により合成し、SEM 観察、XRD (X-ray diffraction)測定した例を **Fig. 1-7** に示す[59]。カルサイトは単結晶性の菱面体、アラゴナイトは単結晶性の針状、ヴァテライトは多結晶性の球状形状を呈することが多い。

Table 1-1. Crystal structures and physical properties of calcium carbonate polymorphs [56]

	calcite	aragonite	vaterite
crystal structure	trigonal (rhombohedral)	orthorhombic	hexagonal
space group	$R\bar{3}c$	$Pmcn$	$P6_3/mmc$
lattice parameters (Å)	$a = 4.989$ $c = 17.062$	$a = 4.961$ $b = 7.967$ $c = 5.740$	$a = 4.13$ $c = 8.49$
density (g/mm^3)	2.71	2.94	2.54
solubility ($\text{mg}/100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$)	1.4	1.5	2.4
solubility products $\log K_{sp}$ (25°C)	-8.42	-8.22	-7.60
transition temperature to calcite (°C)	—	450	400

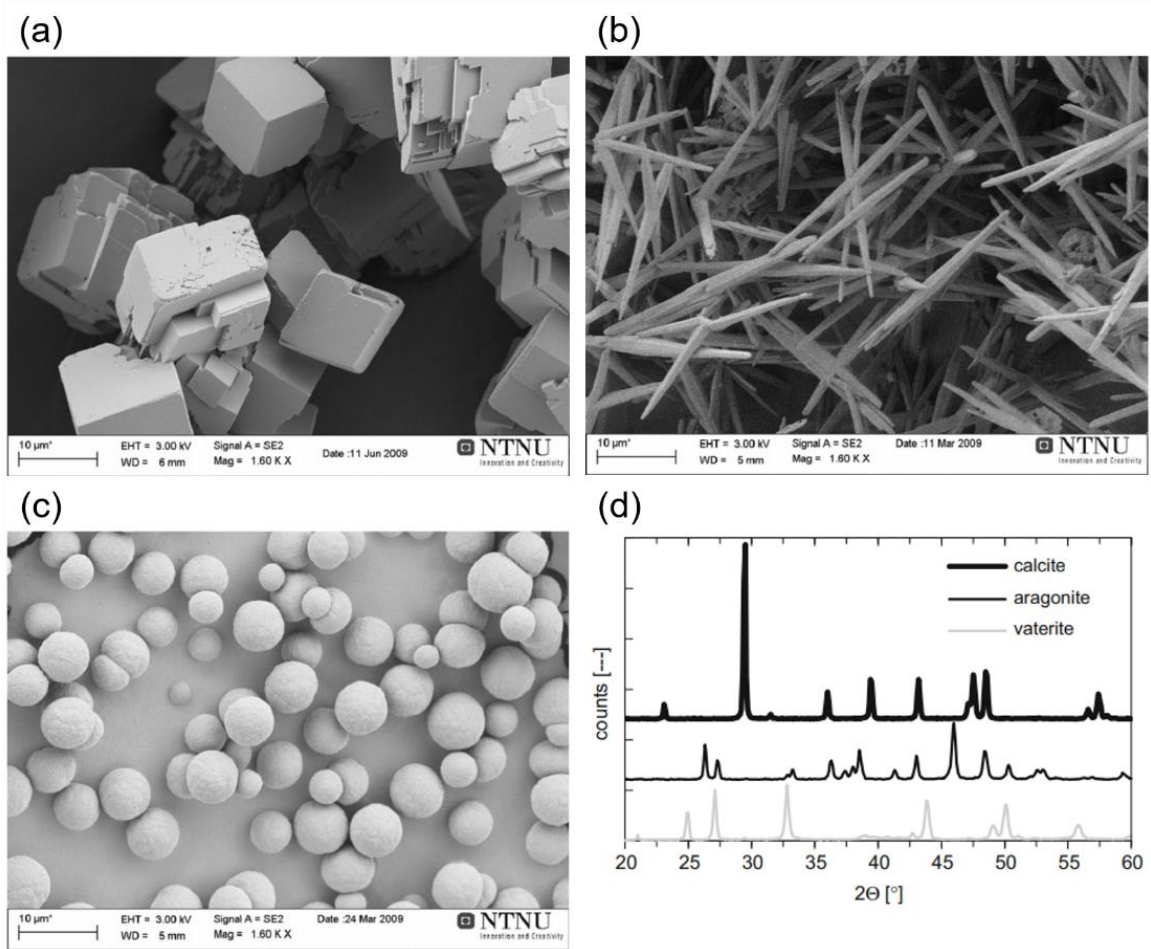


Fig. 1-7. SEM images of (a) calcite single-crystalline rhombohedral particles, (b) aragonite single-crystalline needle-like particles, and (c) vaterite poly-crystalline spherical particles. Scale bars are 10 μm. (d) Typical XRD patterns for the polymorphs. Reprinted with permission from [59]. Copyright 2010 Elsevier.

1.3.3.1. カルサイト

カルサイトは炭酸カルシウムの標準状態における熱力学的最安定相であり、天然で最も多く見られる炭酸カルシウムの多形である[35]。具体的には、石灰岩・大理石・チョーク・方解石といった鉱物や卵殻・貝殻・有孔虫といったバイオミネラルとして見られる。産業的な主たる用途としてはセメント、製鉄、ガラス、農業、化学工業(フィラー)、食品添加物がある。

結晶構造描画ソフト(VESTA) [64]を用いて、模式的に描画した結晶構造(カルサイト構造)を **Fig. 1-9** に示す。カルサイト構造は空間群 $R\bar{3}c$ 、結晶系は菱面体晶系に属し、六方状に配列したカチオン(Ca^{2+})層とアニオン(CO_3^{2-})層が c 軸方向に交互に積層した構造を有する。ゆえに、(0001)面(c 面、basal 面、基底面)は電氣的極性を持ち、代表的な低指数面の中で最も不安定である[65]。一方、面内で Ca^{2+} と CO_3^{2-} が同数配列して電氣的に中性な $\{10\bar{1}4\}$ 面(r 面、rhombohedral 面)はカルサイトの最安定面であり[65]、カルサイトは r 面で囲まれた菱面体を形成することが一般的である(**Fig. 1-7(a)**) [59,66]。なお、カルサイトの劈開面は r 面に一致する。

Table 1-1 に示したように、カルサイトの格子定数は $c/a = 3.42$ と異方性が大きい。ゆえに、単結晶である方解石(無色透明結晶)は肉眼で複屈折を確認できる代表的な材料であり(**Fig. 1-8(a)**)、偏向プリズム等の光学素子として最も多く用いられる結晶の一つである[60-62]。

また、3 方向に極めて完全な劈開性を示すことから[63]、カルサイト単結晶は方解石と呼ばれる。方解石をハンマー等で叩き割ると、**Fig. 1-8(b)**に示すように菱面体(平行六面体)状に割れる。

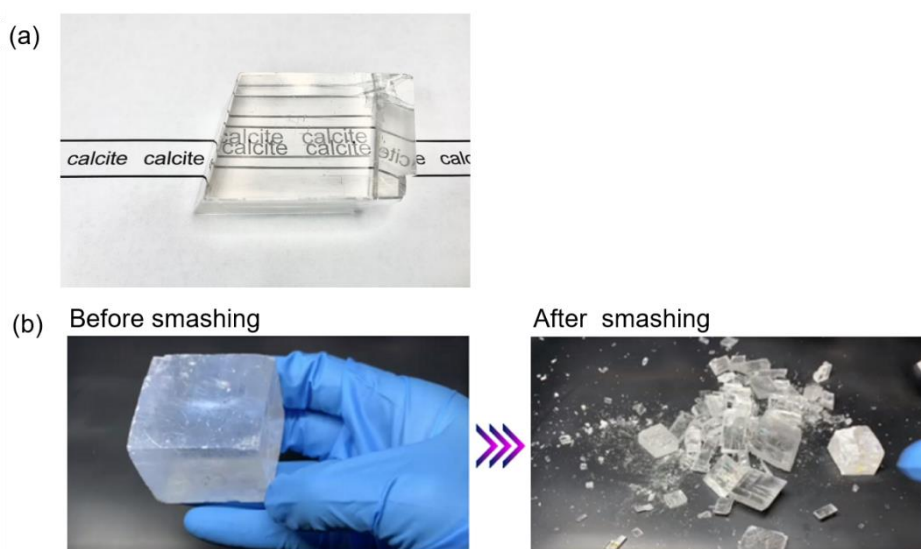


Fig. 1-8. (a) Birefringence in calcite crystals. Light splitting into two rays (double refraction) can be confirmed. (b) Cleavage in calcite crystals. Crystals before and after smashing with a hammer. All of the smashed pieces, large and small, have rhombohedral shapes.

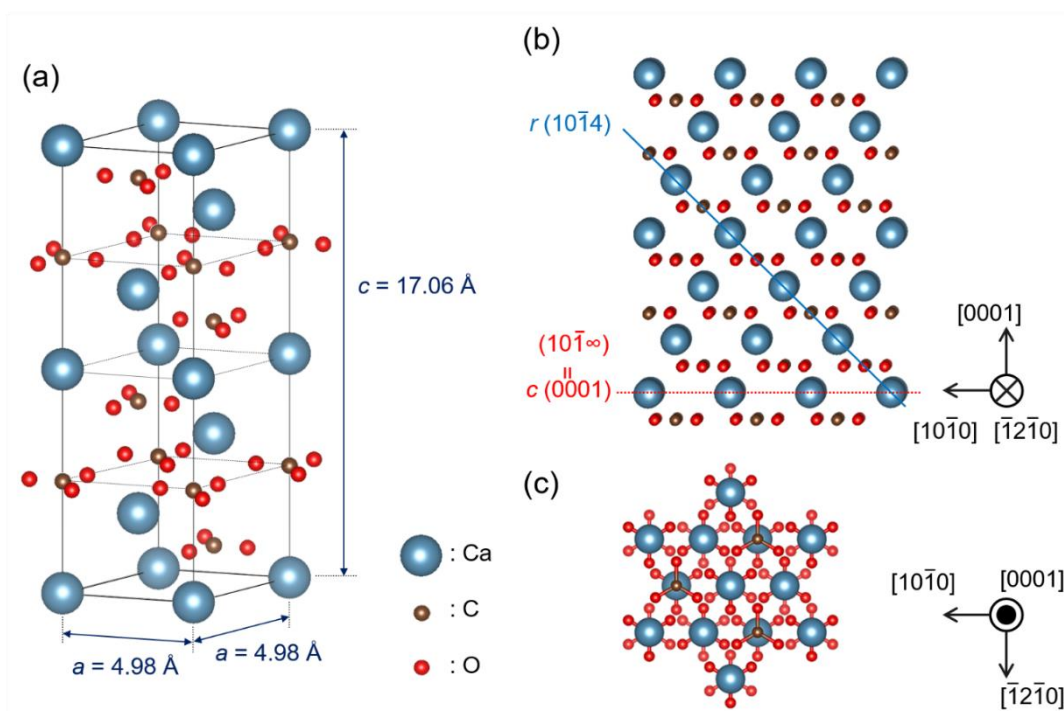


Fig. 1-9. (a) Crystallographic structure of calcite. Projection views of the calcite structure along (a) a -axis and (b) c -axis. Alternate stacking of cationic layers and anionic layers along the c -axis can be confirmed.

1.3.3.2. アラゴナイト

アラゴナイトは天然にはアラレ石(鉱物)や貝殻・真珠・サンゴとして見られる。密度が 2.94 g/mm^3 とカルサイトの 2.71 g/mm^3 より大きく、標準状態における準安定相であり、高圧下における安定相である[34,35]。大気中・常圧下におけるカルサイト相への転移温度は約 450°C である[56,67,68]。

模式的に描画したアラゴナイトの結晶構造を **Fig. 1-10** に示す。空間群 $Pmcn$ に属する直方晶(旧称: 斜方晶)である。液中合成においては、 Mg^{2+} [69–71]や SO_4^{2-} [72]等の不純物イオン存在下や温水環境下[73]で形成され易く、 c 軸方向に伸長した針状の粒子形状を有することが多い(**Fig. 1-7(b)**) [59]。この高アスペクト比の 1D 形状を活かして、樹脂材料に対する補強用フィラーとして配合されることがあるものの[73]、合成に薬品添加や高温が必要でコストがかかることから、産業的応用例はカルサイトに比べて少ない。

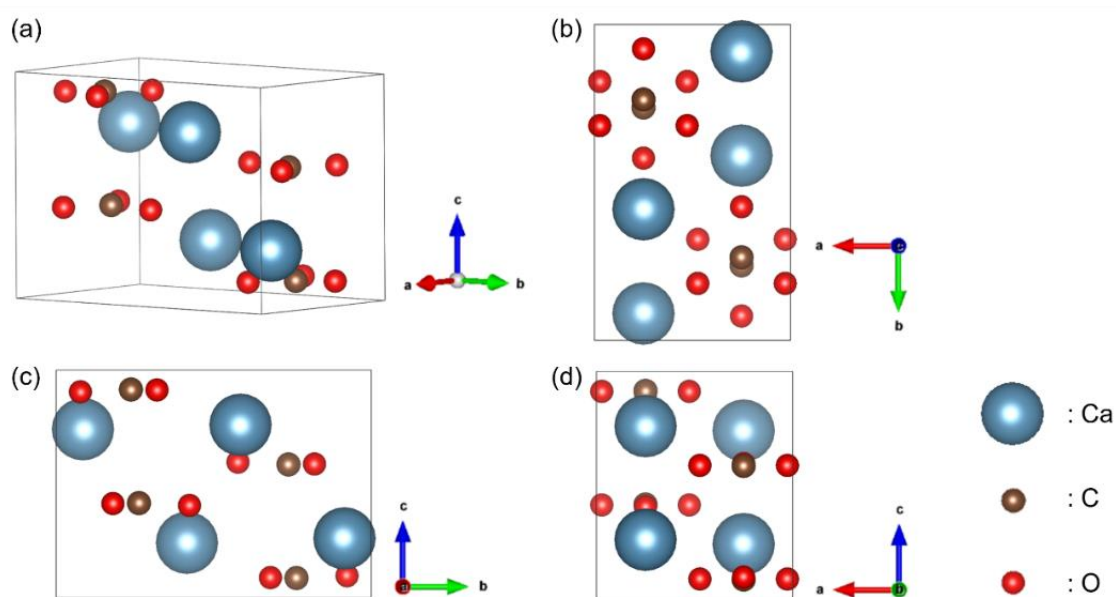


Fig. 1-10. (a) Crystallographic structure of aragonite. Projection views of the aragonite structure along (b) c -axis, (c) a -axis and (d) b -axis.

1.3.3.3. ヴァテライト

無水炭酸カルシウムの3つの結晶多形の内、常温常圧で最も不安定な結晶相がヴァテライトであり、自然界での産出は知られていない。六方晶で、空間群は $P6_3/mmc$ に属する。 CO_3^{2-} イオンの各原子位置は占有率 1/3 で乱れがある(Fig. 1-11) [74,75]。

Table 1-1 に示したように、カルサイトやアラゴナイトに比べて水への溶解度が高い。高過飽和状態で人工的に合成されても、容易にカルサイトへと相転移する[76]。

これまでに、球状粒子(Fig. 1-7(c)) [59,77]や板状粒子[78,79]の液相合成が報告されている。これらの粒子はいずれも単結晶ではなく、ヴァテライト構造を有するナノ粒子が結晶方位を揃えて集積・配列した、ミクロンオーダーの強凝集体である。ナノ粒子から構成されている点で多結晶のようで、結晶方位を揃えている点で単結晶のような無機階層構造を有する。このような自己組織化集合体はメソクリスタルと呼ばれる[80]。

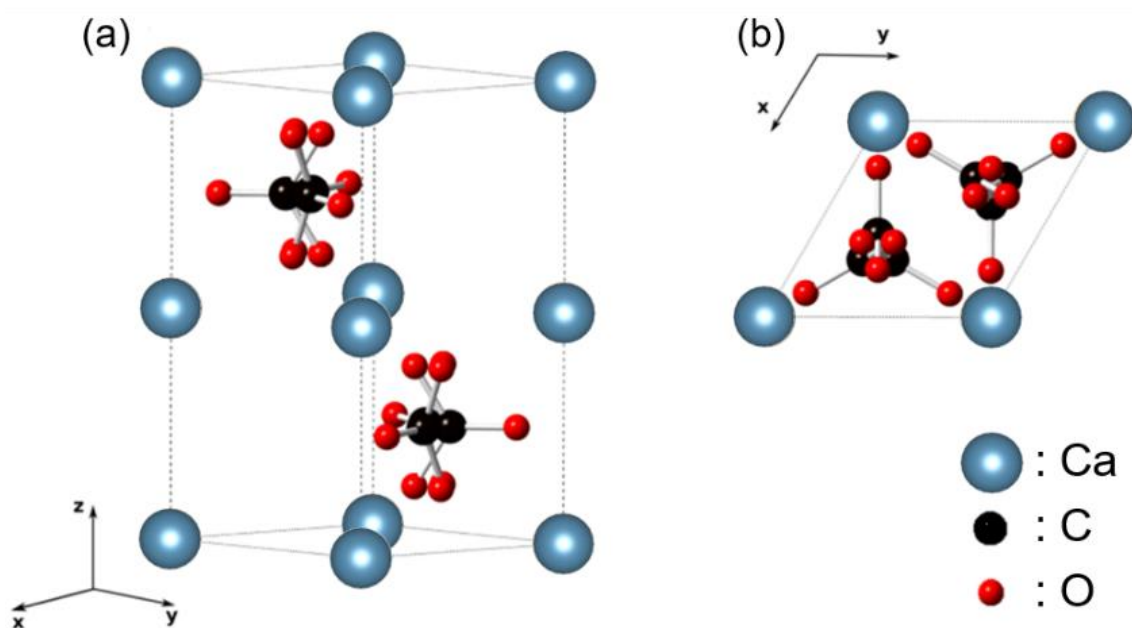


Fig. 1-11. Crystallographic structure of vaterite; (a) perspective view and (b) projection view along the c -axis [75].

1.3.4. バイオミネラルとしての炭酸カルシウム

歯や骨など生物が作る鉱物をバイオミネラルと呼び、生物が鉱物を作り出すプロセスをバイオミネラリゼーションと呼ぶ[81]。炭酸カルシウムは卵殻、貝殻、真珠、及びサンゴの骨格など軟体動物の硬組織などとして、最も良く見られるバイオミネラルである(**Fig. 1-3(b)**)。カルシウム及びマグネシウム炭酸塩のバイオミネラルの分類を **Table 1-2** に示す。脊椎動物のみならず、軟体動物や甲殻類が身を守るため、捕食するため、あるいは平衡感覚を維持するため(耳石)、炭酸カルシウムを採用していることがわかる。

Table 1-2. Classification of carbonate biominerals [82]

mineral	organism	position	function
CaCO ₃	mollusk	shell	exoskeleton
	crustacean	cuticle	hardness
	vertebrate	otolith	gravity-sensing
	gastropod	love dart	gastropod
(Mg,Ca)CO ₃	coral	spiculum	strength
	echinoderm	spine	strength

真珠、サンゴの骨格、ウニの棘、タイヨウの砂、卵殻を粉碎して電子顕微鏡で観察した結果を **Fig. 1-12** に示すように、これらのバイオミネラルはいずれも 10-40 nm のナノ結晶から構成されていることがわかっている[83,84]。これらのバイオミネラルは無機ナノ結晶が生体高分子を接着材として配列した複合材料であり、ゆえに高い機械的強度と柔軟性を両立し、また集合体として複雑形状の構築が実現されている。

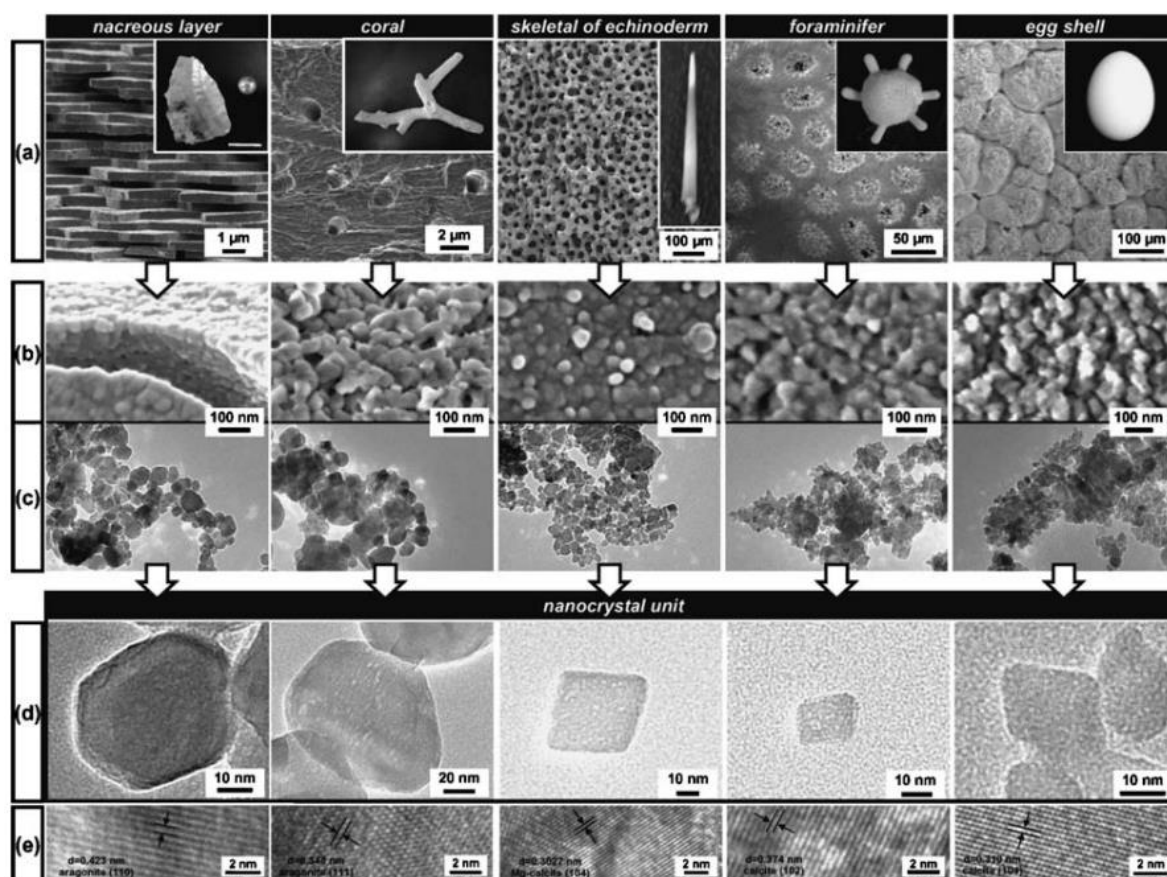


Fig. 1-12. Macroscopic appearance and magnified electron microscopic images of several calcium carbonate biominerals (nacreous layer, coral, skeletal of echinoderm, foraminifer, and egg shell). Reprinted with permission from [83]. Copyright 2006 John Wiley and Sons.

このように、ナノ結晶が結晶方位を揃えて配列した自己組織構造はメソクリスタルと呼ばれる[80]。メソクリスタルは単結晶ナノ粒子から構成されているが、ランダムな凝集体あるいは多結晶体と異なり、電子回折やX線回折では単結晶のパターンを呈する。

バイオミネラルの生成プロセス・構造・機能に着目して、人工的に模倣する技術をバイオミミック(生体模倣)という。バイオミミックにより、高強度のセラミック材料を水溶液中で合成するエコプロセスについては多くの研究がなされている。

例えば最近では、カルサイトロッド状ナノ粒子のスラリーについて、強磁場(12 T)印加下で分散媒を蒸発させることで、ロッド状粒子の長軸(c 軸)・短軸(a 軸)両方を揃えたメソクリスタル膜を基板上に作製する技術が報告されている。このとき、磁場印加方向に対して粒子

の a 軸方向を平行にするように配列することがわかっている。また、この技術を応用して、基板を 90° ずつ回転させて、磁場印加方向を変化させて膜を積層させていくことで、貝殻などのバイオミネラルに見られる交差板類似構造を有する、ミリメートルスケールのボトムアップ材料作製が報告されている(**Fig. 1-13**) [85]。

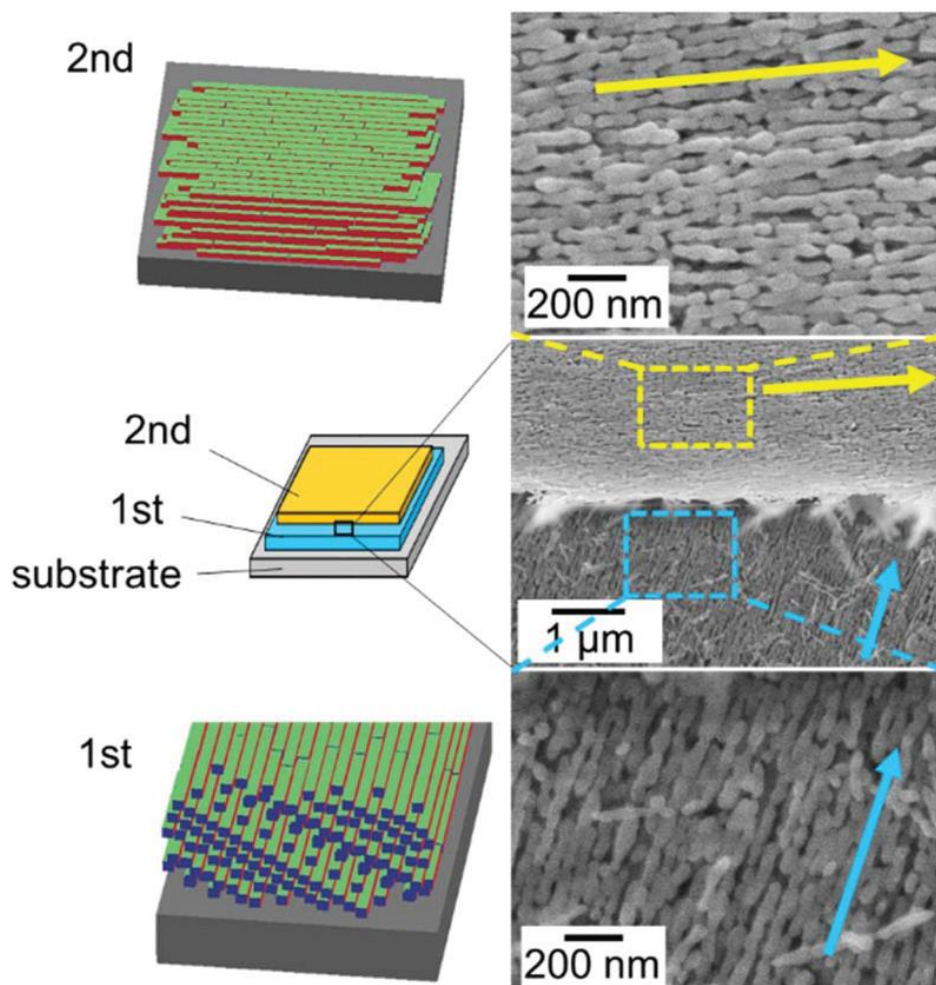


Fig. 1-13. SEM images of a cross-lamellar structure consisting of calcite rodlike nanoblocks on a silicon substrate formed by stepwise evaporation-driven self-assembly in a 12 T magnetic force with 90° rotation of the substrate. Reprinted with permission from [85]. Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry.

1.4. 液相プロセスによるカルサイトナノ粒子の形成

1.4.1. 合成炭酸カルシウムの製法

各種カルシウム塩と比べて、炭酸カルシウムの水への溶解度は極めて小さい。ゆえに、Ca²⁺イオンを含有する水溶液に、CO₂ガスを導入あるいはCO₃²⁻イオンを含有する水溶液を加えれば、炭酸カルシウムを液相合成することができる。CO₂をガスで導入する方法は『炭酸ガス化合法』、水溶液で導入する方法は『溶液法』と呼ばれている。代表的なカルシウム化合物の水への溶解度を **Table 1-3** に示す。

Table 1-3. Solubility of various calcium compounds in 100 g of water [86]

substance	formula	solubility (g)
calcium carbonate	CaCO ₃	0.0015
calcium hydroxide	Ca(OH) ₂	0.173
calcium bicarbonate	Ca(HCO ₃) ₂	16.6
calcium chloride	CaCl ₂	74.5
calcium nitrate	Ca(NO ₃) ₂	121.2

1.4.1.1. 炭酸ガス化合法

水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)の水溶液(石灰水; lime water)あるいは水スラリー(石灰乳; lime milk)に CO₂ガスをバブリングさせることで、液中で炭酸カルシウムを析出させる方法である。Ca(OH)₂ (s)-CO₂ (g)-H₂O (l)系の多相反応と言える。最も良く使われる工業的製法であり、粒子径 30–40 nm の均質なカルサイトナノ粒子を合成することができる。具体的には、

① 焼成

緻密質の石灰石(**Fig. 1-14(a)**)を高温(900°C 以上)で焼いて、脱炭酸により酸化カルシウム(生石灰; CaO)を得る

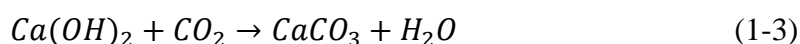


② 水化

生石灰を十分量の水と反応させることで、石灰乳を得る

③ 化合(合成)

反応①で発生した CO_2 ガスを、石灰乳にバブリングさせることで、炭酸カルシウムを析出させて、炭酸カルシウムスラリーを得る(**Fig. 1-14(b)**)

④ 熟成(結晶成長)

炭酸カルシウムスラリーを昇温・pH 調整することで、粒子形状を整える

⑤ 表面処理

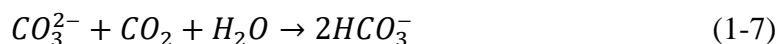
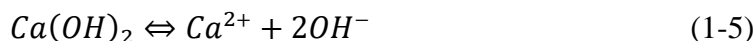
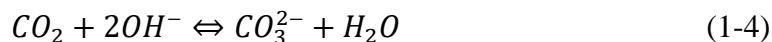
フィルターとして使用する際に母材との親和性を向上させるため、粒子表面を脂肪酸や樹脂酸でコーティングする

⑥ 粉体化

脱水(ろ過)・乾燥することで、炭酸カルシウム粉体を得る(**Fig. 1-14(c)**)

以上の工程を経て、製造する。一連の製法は白石工業創業者・白石恒二が開発した方法を基にしており[10–13]、カルサイトナノ粒子は日本発祥のナノ材料と言える(**Fig. 1-14(d)**)。ナノ粒子合成過程の粒子形態変化を詳細に探索した先行研究については、1.4.3 項でまとめる。

炭酸ガス化合反応は中和反応であり、反応終点の検出にはスラリーの電気伝導度や pH をモニタリングすることが一般的である[87]。各 pH における炭酸種の状態割合を平行定数と酸塩基定数から計算したものを、**Fig. 1-15** に示す[88]。



- pH > 9 において、式(1-4)–(1-6)が支配的であり、pH = 12.6 にて $[\text{CO}_3^{2-}] \doteq 99\%$ 、pH = 10.3 にて $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] = 50\%$ と、 CO_2 変換効率が低い
- $7.5 < \text{pH} < 8.5$ において、 $[\text{HCO}_3^-]$ が最大に達する。pH = 8.4 にて $[\text{HCO}_3^-] \doteq 98\%$ であり、 CO_2 は式(1-4)–(1-6)と式(1-7)の両方で競合的に消費されるため、この pH 範囲で CO_2 変換効率は低下する
- $7 < \text{pH} < 7.5$ では、 CO_2 はほとんど式(1-7)に消費されるため、 CO_2 変換効率は低く、炭酸化プロセスはほぼ停止する

小中学校の理科で習う二酸化炭素の検出方法「石灰水の白濁」は炭酸ガス化合法と同じ現象である。石灰水に二酸化炭素を吹き込むと不溶性の炭酸カルシウムが析出し白濁するが、さらに吹き込むと重炭酸カルシウム(炭酸水素カルシウム)として溶解して再度透明になる。但し、石灰水は無色水溶液なのに対して、石灰乳は白色懸濁液である。

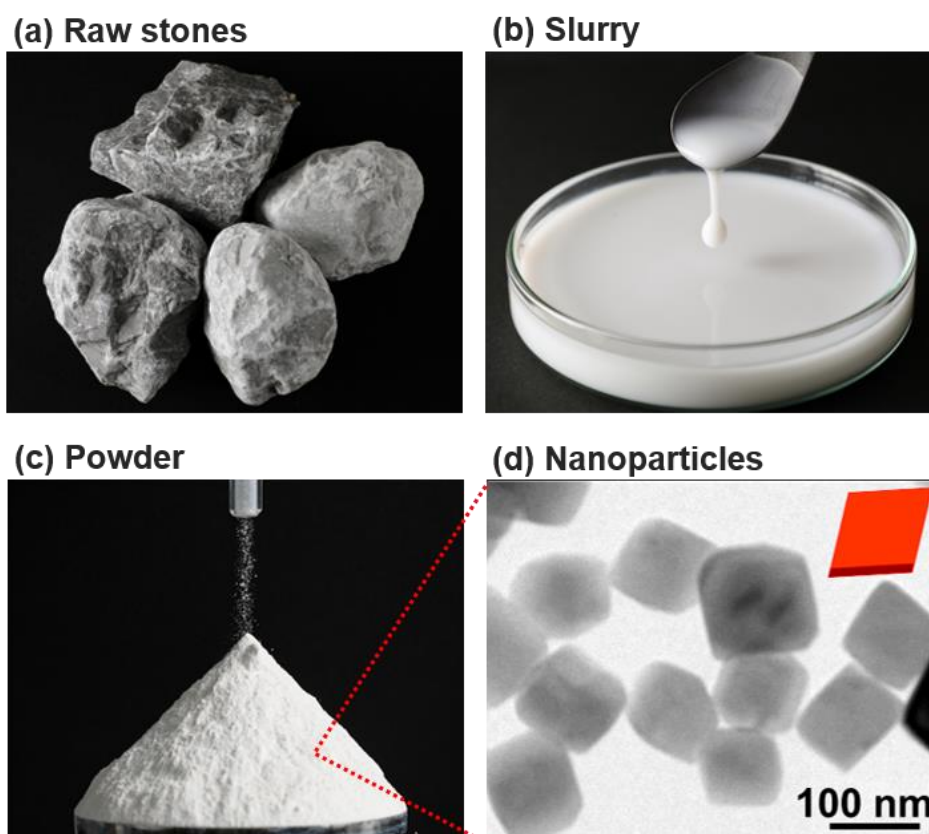


Fig. 1-14. Appearance of (a) raw material limestone, (b) intermediate product slurry, (c) product powder. (d) TEM (transmission electron microscopy) image of calcite rhombohedral nanoparticles.

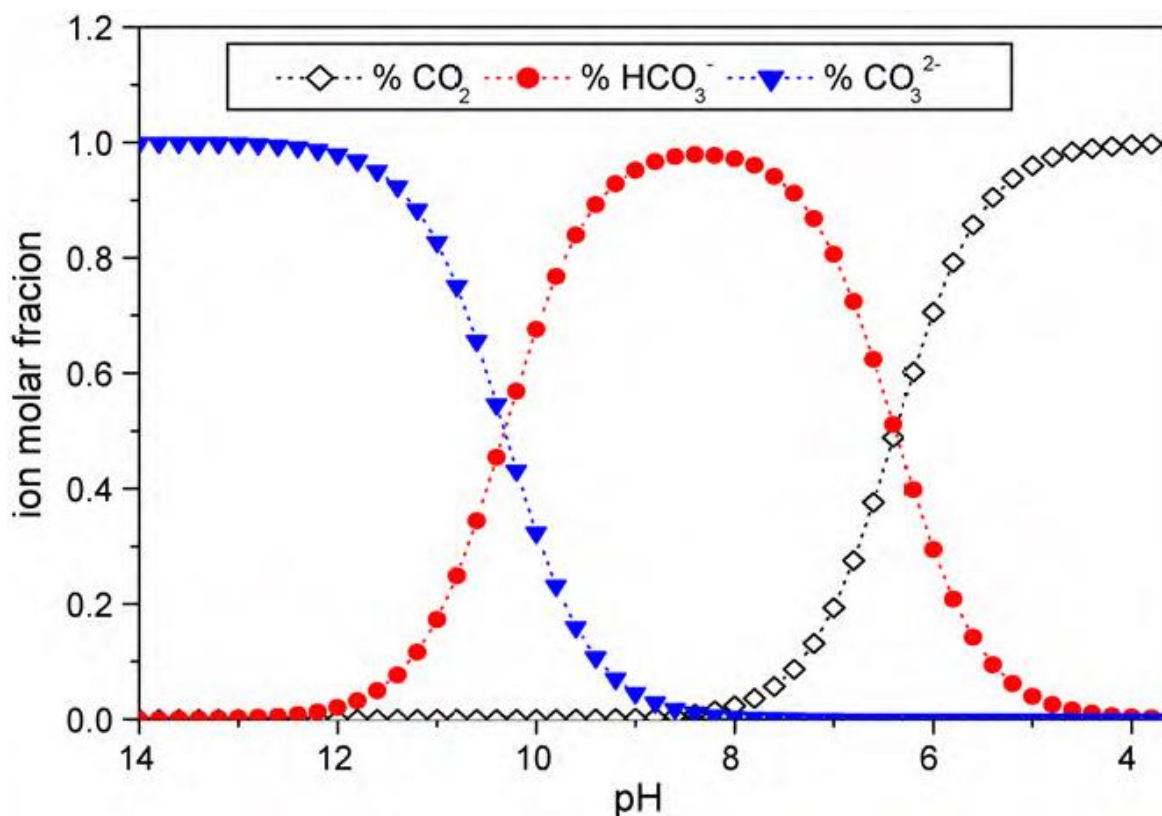
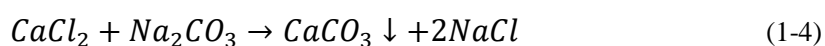


Fig. 1-15. Different CO₂-species concentrations in solution *versus* pH. Reprinted with permission from [88]. Copyright 2010 Elsevier.

1.4.1.2. 溶液法

可溶性カルシウム化合物(CaCl₂やCa(NO₃)₂)の水溶液と、可溶性炭酸化物(Na₂CO₃、K₂CO₃やNaHCO₃)の水溶液を、モル比1対1で混合する方法である[89]。次式に示すように溶液中で炭酸カルシウムが沈殿が沈殿し、固液分離することで炭酸カルシウムを得ることができる。



炭酸ガス化合法と異なり、混合時点で原料CO₃²⁻イオン全量の水溶液中に存在するため、極短期間に反応が終了する。標準状態ではカルサイトが生成することが多いが、低温下(~5°C)

でのアモルファス炭酸カルシウムの生成[57,90]、温水中(30~40°C)や不純物共存下でのヴァテライトの生成[91,92]、熱水中(~70°C)でのアラゴナイトの生成[93]が報告されている。

1.4.2. 古典的・非古典的結晶形成

1.4.2.1. 古典的結晶形成

高過飽和状態下で、モノマー(原子・イオン・分子など)が集積して核生成が起こり、さらに集積して結晶成長が進行する。このような単純なモデルを古典的結晶形成と呼ぶ(**Fig. 1-16**) [94]。溶液中でイオン同士が衝突・吸着して核が形成・拡大する現象(析出)と、イオンが脱離して核が縮小する現象(溶解)が同時に起きている。このとき、バルクのギブスエネルギーの減少(粒子半径の 3 乗に比例)と表面エネルギーの増加(粒子半径の 2 乗に比例)の和として、**Fig. 1-17** に示すエネルギー障壁がある。臨界半径より大きい核はこの障壁を超えて成長し、小さい核は再び溶解して溶液にイオンを供給することになる。

また、溶液中に微結晶が分散している系において、小粒子が溶解することで溶液中にモノマーを供給して、大粒子がそのモノマーを表面に吸着することでさらに結晶成長するプロセスをオストワルド熟成[95]と呼ぶ。これは古典的結晶形成に該当する。オストワルド熟成は、結晶成長の進行に伴って系の過飽和度が低下する際に、より表面エネルギーの大きい小粒子が優先的に溶解することにより生じる。

液中観察試料ホルダー[96]を用いて、TEM 観察中に CaCl_2 水溶液と NaHCO_3 水溶液を混合して、カルサイトナノ粒子が形成する過程をその場観察した研究が報告されている[97]。**Fig. 1-18** にその動画キャプチャを示すように、核生成の段階から菱面体形状を保ちながら、等方的に結晶成長していく様子が明瞭に観察されている。

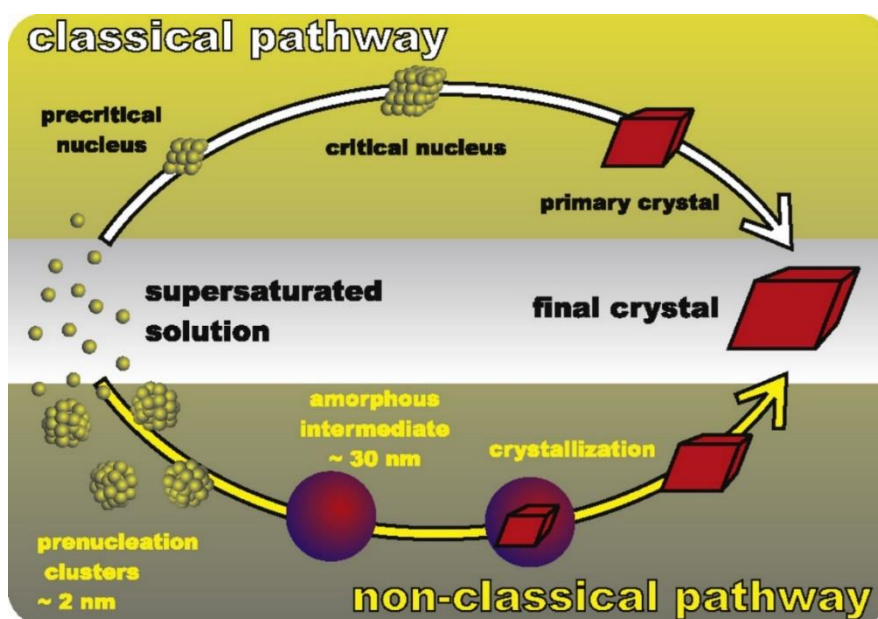


Fig. 1-16. Schematic illustrations of calcite growth *via* (top) classical and (bottom) non-classical nucleation theories. Reprinted with permission from [94]. Copyright 2011 Elsevier.

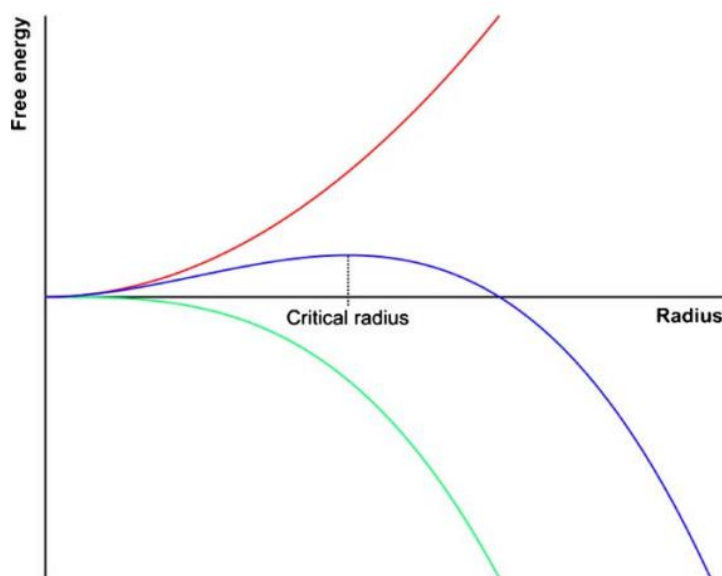


Fig. 1-17. Free energy *versus* radius of nuclei in classical nucleation theory. The bulk energy (green trace) and the surface energy (red trace) scale with the cube and the square of the radius, respectively. Hence, summing up (blue trace), the energetically unfavourable surface generation has started to get balanced by the bulk energy at the critical size. Nuclei that are bigger than the critical size grow without limit, smaller ones dissolve again. Reprinted with permission from [94]. Copyright 2011 Elsevier.

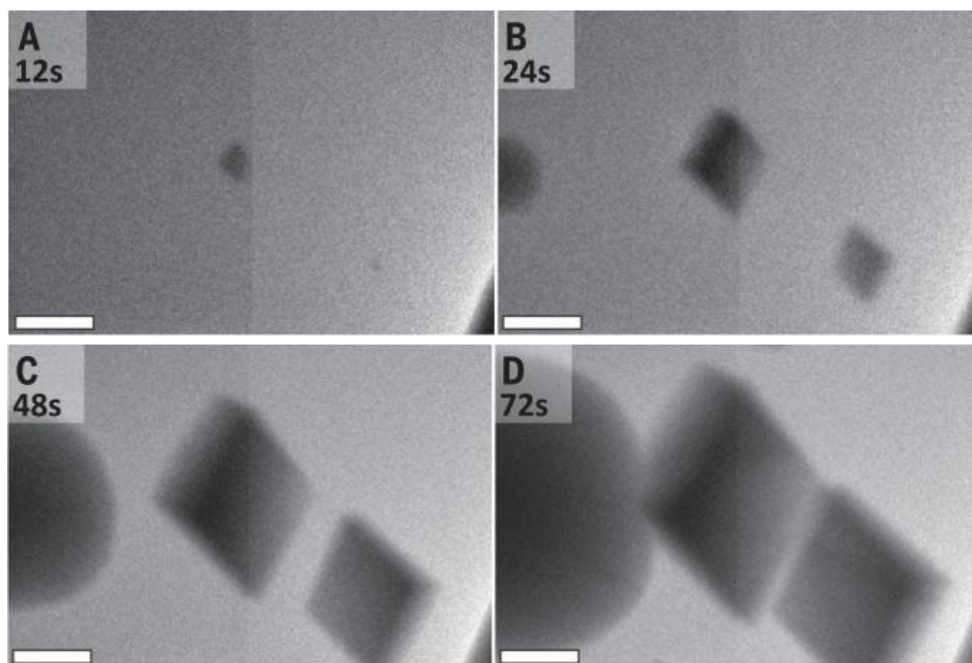


Fig. 1-18. Captured photos of a movie showing in situ liquid cell TEM observation of nucleation and growth of calcite crystals. Scale bars are 500 nm. Reprinted with permission from [97]. Copyright 2014 American Association for the Advancement of Science.

1.4.2.2. 非古典的結晶形成

近年では、核生成・結晶成長という単純な古典的結晶形成ではなく、より複雑なルートを取る結晶形成が多く報告されている。このようなプロセスは非古典的結晶形成と呼ばれ、例としてアモルファス(非晶質)相の経由がある(**Fig. 1-16**) [94]。炭酸カルシウムにおいても、高過飽和溶液において析出速度が大きく、反応初期に結晶化せずアモルファス炭酸カルシウム(ACC; amorphous calcium carbonate)球状粒子が準安定的に形成される現象は良く知られている[57,90,91,94,97,98]。また、ACC が溶解して、結晶相として再析出する現象も報告されている[90,97,98]。古典的な結晶形成では核生成に大きなエネルギー障壁があるのに対して(**Fig. 1-17**)、このモデルでは、イオンクラスターの集積、アモルファス相として粒子径増大、次いで結晶相に転移、といくつか分割された小さなエネルギー障壁を超えて結晶形成が進行する(**Fig. 1-19**) [98]。

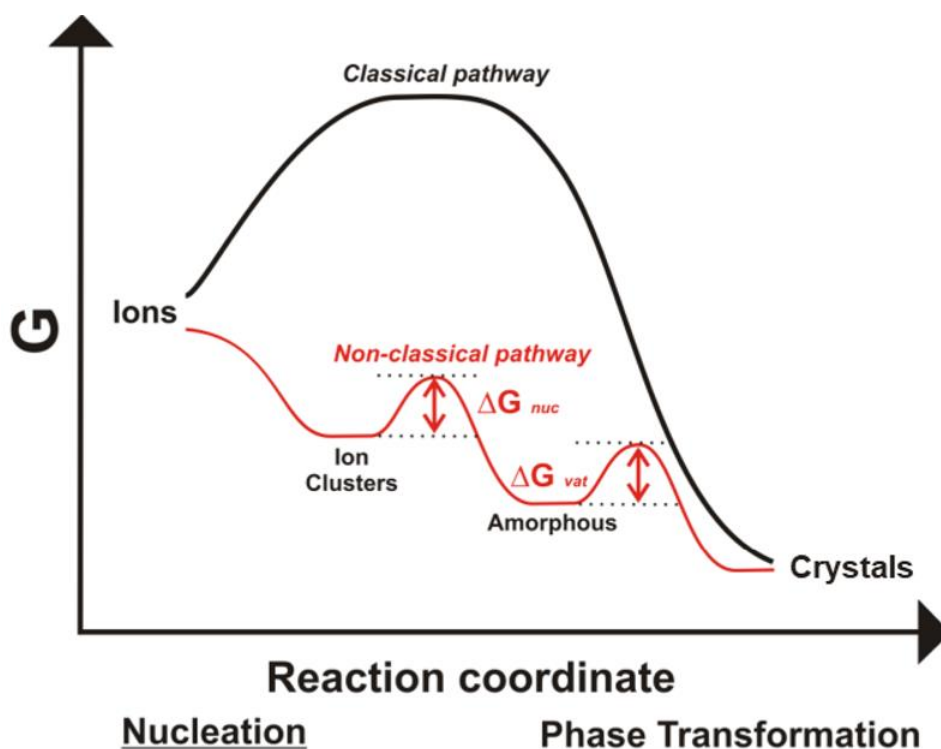


Fig. 1-19. Schematics depicting the free energy variation for nucleation and crystallization according to the non-classical pathway (red) and direct crystallization according to the classical passway (black). Reprinted with permission from [98]. Copyright 2016 American Chemical Society.

非古典的結晶形成の例として他に、オリエンティッドアタッチメント(OA; oriented attachment)がある[99]。バイオミネラルにおいて見られるメソクリスタルのように[80]、単結晶ナノ粒子を単位として、これが結晶方位を揃えて集積することで、より大きな結晶を形成するモデルである。このとき、三次元的に集積する場合もあれば、二次元方向にシート状に集積[100]、一次元方向にロッド状に集積[101,102]する報告もある。

カルサイトが OA により成長する例としては、炭酸ガス化合物により合成した菱面体ナノ粒子を(Fig. 1-20(a))、25°C・pH 12 の塩基性スラリー状態で保持すると、経時により *c* 軸方向に伸長したロッド状粒子が形成されることが報告されている(Fig. 1-20(b)) [101]。このとき、ロッド幅は変わらずに長さが増大する。ロッド状粒子の形成は、菱面体粒子をブロックとした OA による成長であると考えられており、スラリーを強攪拌した場合には粒子の

衝突頻度が大きくなるため、攪拌せずに静置した場合と比べて、ロッドの伸長速度が大きくなる。

ロッド状粒子形成が OA により進行する直接的証拠として、液中観察試料ホルダーを用いた TEM その場観察結果を **Fig. 1-20(c-e)** に示す。互いに接触した結晶子間の隙間が経時で消失して、1つのロッド状粒子として合一していく様子が観察されている。炭酸ガス化合物で合成された直後の粒子は r 面のファセット形成が完全ではなく、丸みを帯びた菱面体形状を呈する(**Fig. 1-20(a)**)。一方で、**Fig. 1-9** に結晶構造を示したように、カルサイトは Ca^{2+} 層と CO_3^{2-} 層が c 軸方向に交互に積層した構造を有する。ゆえに、 c 面は強い電氣的極性を持ち、代表的な低指数面の中でも不安定なことが知られている[65]。このことから、この研究において、スラリーを攪拌して、不安定な c 面同士が衝突したときのみ粒子同士の吸着・接合が起こり、 c 軸方向に伸長したロッド状粒子が形成されると考えられている。一方で、スラリー pH 12 はカルサイトの等電点(pH 11.5)付近であり、粒子全体としての表面電荷はほぼニュートラルであると見なせる。ゆえに、安定な r 面同士が衝突したときには粒子の吸着は起こらない。

次に、中性条件における r 面を揃えた OA についてまとめる[102]。炭酸ガス化合物により合成したカルサイトナノ粒子を、 $4^\circ\text{C} \cdot \text{pH } 7$ の中性スラリー状態で 120 時間保持すると、粒子は r 面のみを広く露出した菱面体形状を有する。カルサイトの等電点(pH 11.5)から離れた中性条件では、粒子が正の表面電荷を持つために、それぞれランダムな方向を向けて分散している(**Fig. 1-21(b)**)。次いで、このスラリーに石灰水を加えて pH 12 と、等電点付近まで上げて 120 時間保持した後は、粒子同士が r 面を揃えて 1 次元状に OA した(**Fig. 1-21(c)**)。 r 面は中性面であり、この OA はクーロン力による集積ではなく、ナノ粒子の表面エネルギーを低下させることが駆動力であると考えられている。さらに、このスラリーに再度 CO_2 ガスを導入してスラリー pH を 7 まで下げて 24 時間保持すると粒子が再分散し(**Fig. 1-21(d)**)、その後石灰水を加えて pH 12 に上げて 24 時間保持すると再度 1 次元状に OA する(**Fig. 1-21(e)**)。以上のような、pH スウィングによる粒子の集積-開裂スイッチング現象(**Fig. 1-21(a)**) が報告されている。

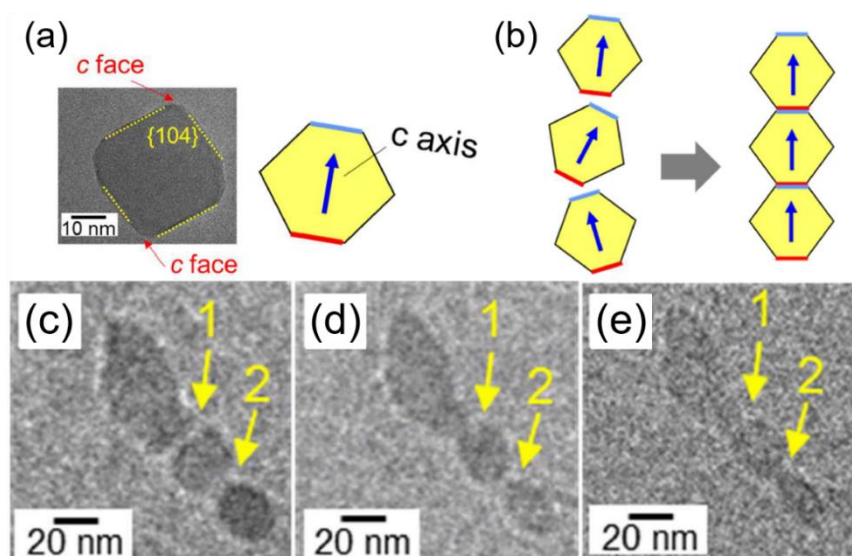


Fig. 1-20. (a) TEM image and schematic illustration of an as-synthesized calcite crystallite. (b) Schematic illustration of 1D oriented attachment of calcite crystallites along the c -axis. (c–e) In situ liquid cell TEM images of the oriented attachment of calcite nanocrystals along the c -axis. The small spaces between crystallites observed in (c) disappeared after (d) 15 min and (e) 35 min [101].

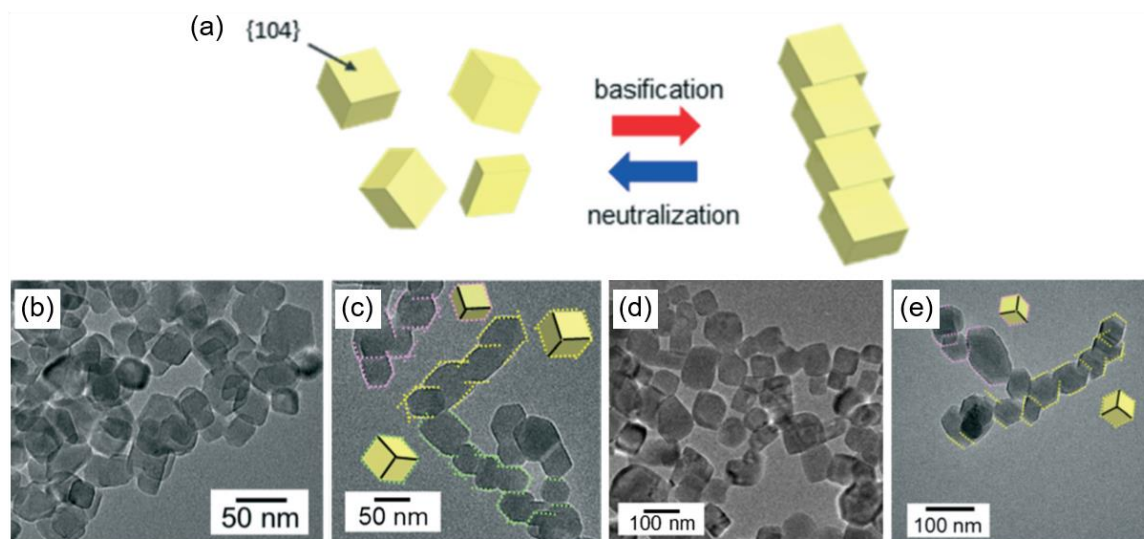


Fig. 1-21. (a) Schematic illustration of switchable oriented attachment and detachment through the r -planes of calcite nanocrystals. TEM images of calcite nanocrystals dispersed under (b) a neutral condition (pH 7) for more than 120 h after carbonation, (c) a basic condition (pH 12) for 120 h, (d) adjusted again to a neutralized condition (pH 7) for 24 h, and (e) adjusted again to a basic condition (pH 12) for 24 h [102].

1.4.3. カルサイトナノ粒子形成過程の粒子形態変化

炭酸ガス化合法によるカルサイトナノ粒子の工業的製法の確立[11]からおよそ1世紀が経ち、粒子形成過程の形態変化について、これまでに幾つかの報告がなされてきた。これらの中には合成過程において、アモルファス炭酸カルシウムの形成[103]やカルサイト連鎖状粒子の形成[104-106]を明らかにした報告が存在するものの、ナノスケールでの粒子形成機構がTEMで詳細に解明されたのは最近である[107]。

この研究では、氷冷下で水酸化カルシウムスラリー(初期濃度: 4.2 wt%)に炭酸ガスを吹き込み、その反応過程で詳細なサンプリングを行った。水酸化カルシウムの水への溶解度は水100 gに対して0.17 gであり、本実験において水酸化カルシウムはほとんど固体粒子として存在している。ゆえに、炭酸化反応が進み溶液中の水酸化カルシウムが消費されると、同時に水酸化カルシウム粒子が溶解して、濃度が保たれる。

反応過程におけるスラリーpH変化をFig. 1-22に示すように、反応開始後15分間はスラリーpHがほぼ一定に保たれている。その後、反応開始15-20分後の間に、スラリー中の水酸化カルシウム粒子が消失することで、急激にpHが低下し、中和反応が完了している。合成過程で適宜サンプリングして、粒子形態変化をTEM観察した。その結果、反応を5つのステップに分けて考えることができた。

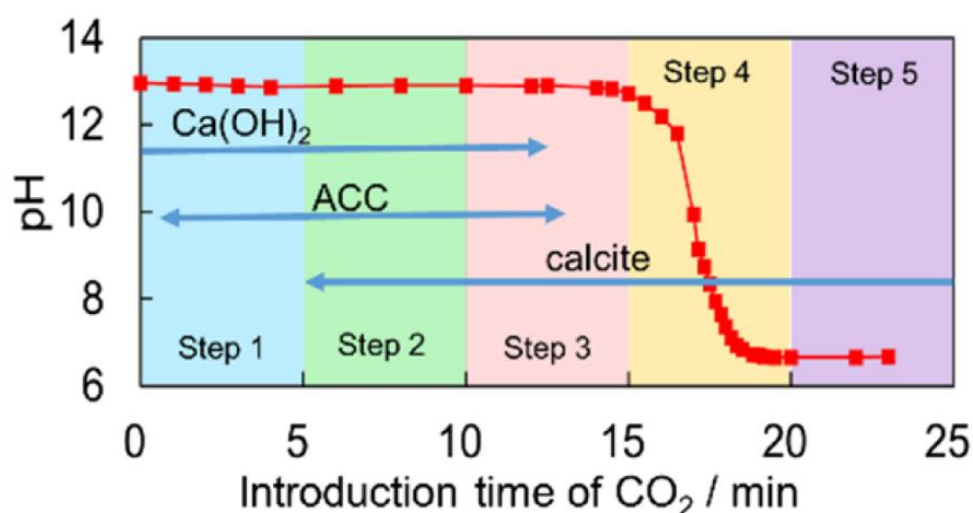


Fig. 1-22. Changes in the slurry pH during carbonation reaction to prepare calcite nanoparticles [107].

【ステップ 1】

炭酸ガス導入開始直前、原材料である水酸化カルシウムは粒子径およそ 500 nm の結晶として存在していた(**Fig. 1-23 (a)**)。

炭酸ガス導入開始 4 分後、粒子径およそ 50 nm の球状粒子の形成が確認された(**Fig. 1-23(b)**)。制限視野電子線回折(SAED; selected area electron diffraction)及びラマン分光による分析の結果、球状粒子はアモルファス炭酸カルシウム(ACC; amorphous calcium carbonate)であることがわかった。

高過飽和溶液において析出速度が大きく、結晶化せず ACC 球状粒子が準安定的に形成される現象は、炭酸ガス化合法だけでなく溶液法でも報告されている[57]。これは、**Fig. 1-24** に自由エネルギーと粒子半径の関係を模式的に示すように、ある一定の粒子サイズになるまでは、カルサイトクラスターより ACC クラスターを核形成する方が、活性化エネルギーが小さいことを意味する[108]。

【ステップ 2】

炭酸ガス導入開始 8 分後、幅およそ 10 nm のカルサイト繊維状粒子が ACC 粒子表面から生成、外部に向かって伸長し、ACC が消失していく様子が観察された(**Fig. 1-23(c)**)。繊維状粒子がカルサイト相であることはラマン分光により確かめられている。これは、**Fig. 1-24** に自由エネルギーと粒子半径の関係を模式的に示すように、ある一定の粒子サイズを超えると、ACC 粒子よりも安定相であるカルサイト粒子を形成する方が、ギブスエネルギーが小さくなることを意味する[108]。

カルサイト繊維状粒子の伸長に伴って、ACC 球状粒子がひしゃげて消失する様子が観察されており、繊維状粒子形成のイオン供給源は溶液からではなく、ACC からであると考えられる。また、本実験は濃厚な水酸化カルシウムスラリー中での反応であり、かつ繊維状粒子の形成は pH 13 弱の高アルカリ環境で起こっている。これは ACC、カルサイト両者とも生成される環境である。ゆえに、ACC 表面におけるカルサイト繊維状粒子の形成現象は、溶解-再析出ではなく、固相-固相間相転移による結晶形成であると考えられる。

次のステップでの解析において、繊維状粒子の長軸方向はカルサイト c 軸方向に相当することがわかっており、カルサイト構造の最不安定面である c 面を最小化するように繊維状に粒子形成したと考えられる。

【ステップ3】

炭酸ガス導入開始 12 分後には、繊維状粒子が長軸方向を揃えて束化し、ロッド状粒子を形成していく様子が観察された(**Fig. 1-23(d)**)。電子回折の結果、これらのロッド状粒子の長軸方向はカルサイト構造の c 軸方向に相当すること、また繊維状粒子は c 軸方向だけでなく a 軸方向も合わせてオリエンティッドアタッチメント(OA)していくことで、単結晶性のロッド状粒子を形成することが SAED により明らかになった。

繊維状ナノ粒子はその大きな比表面積ゆえ、大きな表面エネルギーを有する。そのため、大きく露出した粒子側面を揃えてサイドバイサイドで接合・合一することで、表面積を下げた安定化したと考えられる。一方で、カルサイトの等電点は pH 11.5 であり、pH 13 弱のアルカリスラリー中において、繊維状粒子は負の表面電荷を有していると考えられる。帯電による粒子同士の反発もあるが、反発と集積がバランスした結果、 c 軸だけでなく a 軸も揃えた OA のみが起こり、ロッド状粒子が形成される。

【ステップ4】

さらに、炭酸ガス導入開始 15 分後、pH が降下を開始する直前にはロッド状粒子の側面にくびれが形成され、連鎖状粒子が観察された(**Fig. 1-23(e)**)。

これは pH 降下に伴うカルサイト溶解度の上昇に伴い、カルサイトの最安定面である r 面を露出するように、局所的な溶解-再析出、粒子内でのイオン拡散が生じるためであると考えられる。なお、pH 12 から pH 7 に至るまでにカルサイトの溶解度は $\sim 10^{-4}$ g/L から $\sim 10^{-1}$ g/L まで、約 1000 倍大きくなる。

【ステップ5】

炭酸ガス導入開始 18 分後(**Fig. 1-23(f)**)、pH が中性を示す時には、連鎖状粒子はくびれから開裂し、粒子径およそ 50 nm で、丸みを帯びた菱面体粒子の形成が確認された。連鎖状粒子表面の凹部は曲率半径が小さく比表面積が大きいため、溶解度が高くなる。逆に、凸部は曲率半径が大きく比表面積が大きくなるため、相対的に溶解度が低くなる。このことから、

pH 降下に伴って、局所的な溶解-再析出がさらに進行し、カルサイトの最安定面である r 面を大きく露出するように連鎖状粒子が凹部から開裂して、丸みを帯びた菱面体粒子が形成した。

以上のように、炭酸ガス化合法によるカルサイトナノ粒子の形成は、『ACC 球状粒子の生成』『ACC からカルサイト繊維状粒子の析出』『繊維状粒子がサイドバイサイドで OA することによるロッド状粒子の形成』という複数のボトムアッププロセスと、『ロッド状粒子表面におけるくびれ形成による連鎖状粒子の生成』『連鎖状粒子が凹部から開裂することによる菱面体粒子形成』というブレイクダウンプロセスの両方を經由することがわかった。すなわち、イオンの集積による核生成、結晶成長という単純な古典的結晶形成ではなく、非常に複雑な非古典的結晶形成ルートを辿ることが明らかになっている。

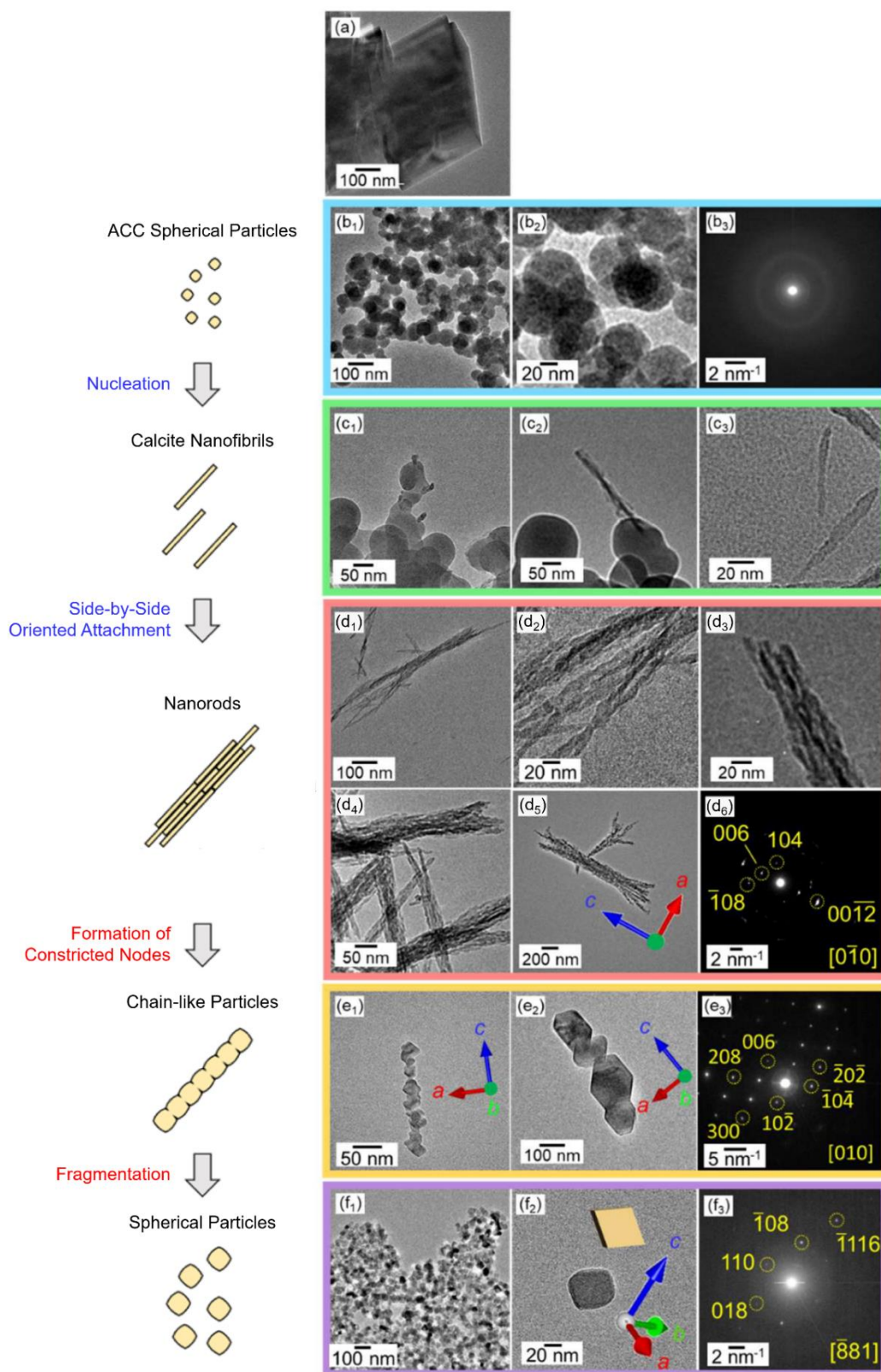


Fig. 1-23. TEM images and SAED patterns of the particles during the carbonation reaction: (a) 0 min, (b) 4 min, (c) 8 min, (d) 12 min, (e) 15 min, and (f) 18 min after starting CO₂ gas bubbling [107].

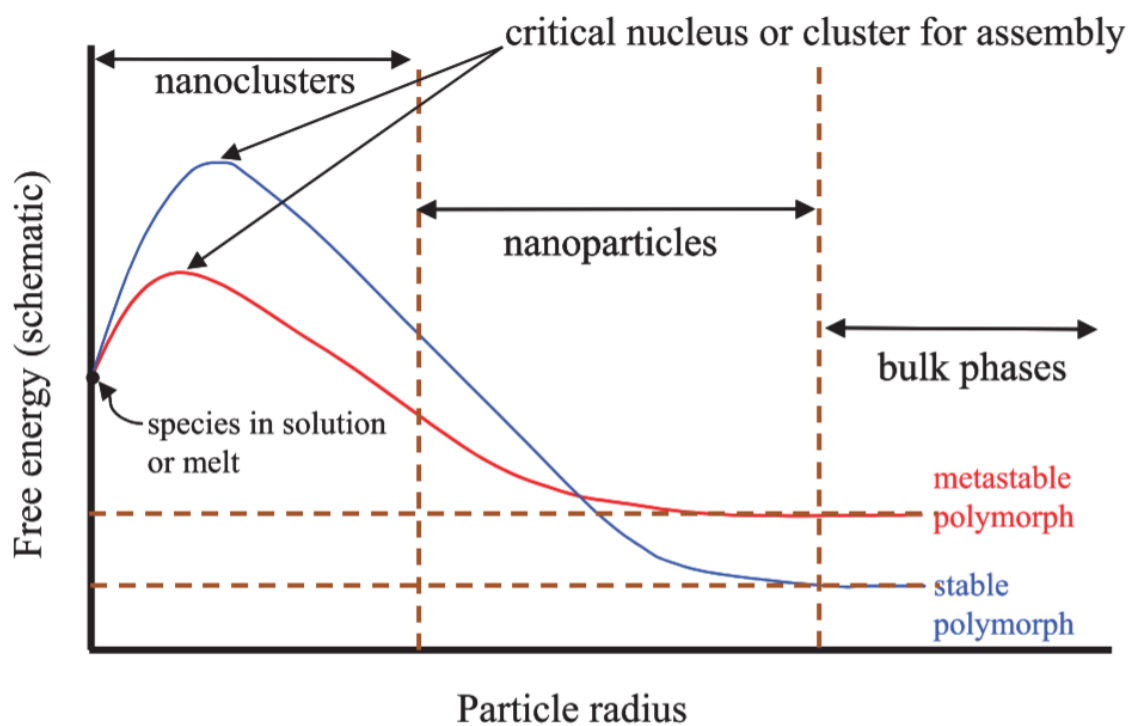


Fig. 1-24. Schematic representation of energetics of two different polymorphs as functions of particle radii. Differences in critical nucleus size, activation energy and crossover in phase stability of nanoparticles are depicted. Reprinted with permission from [108]. Copyright 2004 National Academy of Science, U.S.A.

1.5. 電子顕微鏡法による微細構造観察

肉眼や光学顕微鏡で観察できない微細構造を、拡大して観察する方法として電子顕微鏡法がある。本研究においても、電子顕微鏡法を駆使してカルサイトナノ粒子の観察・分析を行った。

電子顕微鏡で光源として用いる電子線の波長(加速電圧 200 kV で ~ 0.0025 nm)は可視光の波長(380–780 nm)よりはるかに短いため、光学顕微鏡よりも高い空間分解能を得ることができる。光学顕微鏡から電子顕微鏡に渡る分解能の発展史を **Fig. 1-25** にまとめる[109]。

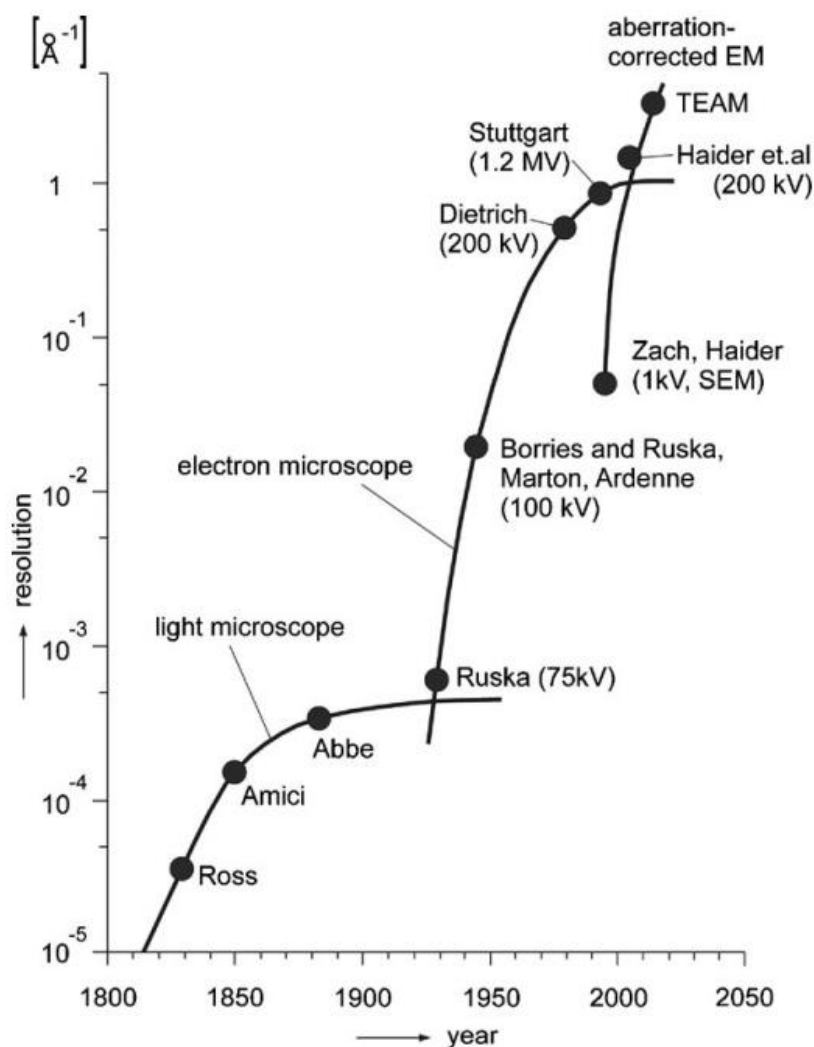


Fig. 1-25. Hardware advances in imaging microscopies. Reprinted with permission from [109].

Copyright 2009 Oxford University Press.

電子顕微鏡の歴史は1931年にドイツの物理学者エルンスト・ルスカが透過型電子顕微鏡(TEM; transmission electron microscope)を開発したことに端を発する[110]。ルスカはこの功績により、1986年にノーベル物理学賞を受賞している。その後、1938年には独シーメンス社が世界で初めてTEMを商品化した。

そして、加速電圧の向上、電界放射型電子銃(FEG; field emission gun)の開発、走査透過型電子顕微鏡(STEM; scanning TEM)の開発、収差補正機の開発など種々のブレイクスルーを経て[111]、2017年12月時点での最高分解能は40.5 pmに達している[112]。2017年のノーベル化学賞が『クライオ電子顕微鏡の開発』に与えられたことにも代表されるように、電子顕微鏡法は現代科学における最も強力な微細構造解析ツールであり、材料科学、ナノテクノロジー、医学・生物学など様々な分野で最先端の研究開発に活用されている。

高速の電子線が薄膜試料に入射すると種々の相互作用が生じ、各種信号(シグナル)が発生する(Fig. 1-26) [113,114]。TEMでは通常、透過電子と弾性散乱電子を用いて像観察を行う。透過波のみで結像したものを明視野(BF; bright field)像、回折波のみで結像したものを暗視野(DF; dark field)像と呼び、絞りで波を選択することで、像コントラストを変化させることができる。また、透過波といくつかの回折波を同時に取り入れて結像することで、多数の電子波を干渉させ、高分解能TEM(HRTEM; high resolution TEM)像を取得できる。

この他、特性X線を検出するエネルギー分散型X線分光法(EDS; energy dispersive X-ray spectroscopy)、非弾性散乱電子を検出する電子線エネルギー損失分光法(EELS; electron energy loss spectroscopy)により、局所領域における組成・電子状態についての情報を得ることができる。

また、走査型電子顕微鏡法(SEM; scanning electron microscopy)では、試料表面を電子線で走査し、励起され放出される二次電子を検出して試料表面の凹凸形状を観察する。あるいは、放出される反射電子の量には原子番号依存性があるため、これを検出して元素組成差をコントラストとして観察できる。

本研究ではカルサイトナノ粒子の形状観察やサイズ測定を、汎用TEM(c-TEM; conventional-TEM)でBF像を取得することで行った。また、異方性粒子の結晶方位や隣り合う結晶子間の方位関係の解析には、HRTEMと制限視野電子回折(SAED; selected area electron

diffraction)を用いた。ナノ粒子や不純物相の組成分析は TEM-EDS 点分析と、STEM-EDS 面分析で行った。ナノ粒子の表面凹凸形状や凝集状態の観察には、FE-SEM を用いた。

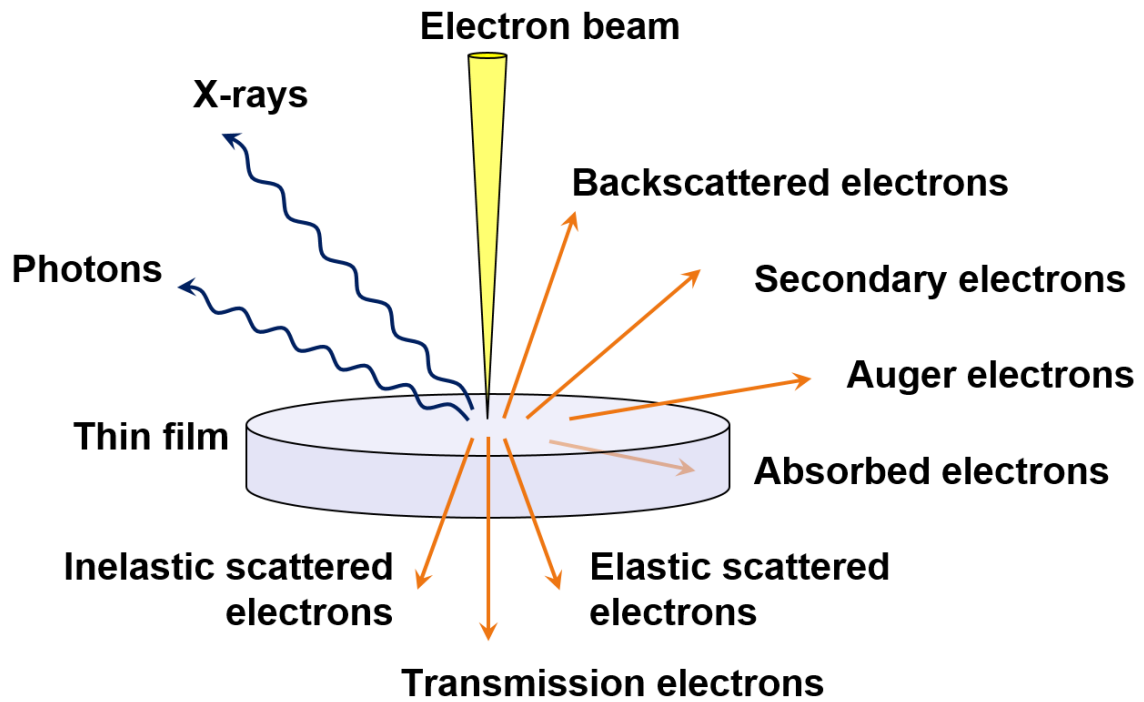


Fig. 1-26. Schematic illustrations of electron interaction with a thin film material.

1.6. 本論文の目的と構成

本章でまとめたように、カルサイトナノ粒子の形状を多彩に制御することで、カルサイトの用途を更に拡大させることができる。そこで本研究では、

- 温度/pH 制御、不純物添加あるいは相転移により、新しい粒子作製プロセスを開拓すること
- TEM を中心とした粒子キャラクタリゼーションにより粒子形成機構を探索し、粒子設計指針の基礎を構築すること
- これらを通じて生産プロセスを改善、フィラー特性を向上させることで、カルサイトナノ粒子の可能性をさらに拡大すること

を主たる目的としている。具体的には、カルサイトナノ粒子の形状を制御するために、液相合成(第2章、第3章)、結晶成長(第4章、第5章、第6章)、相転移(第7章)という3つのアプローチをとった。各章の概要を以下に記す。

本章では本研究全体の背景をまとめた。特に1.4.3項では、炭酸ガス化合法でカルサイト菱面体ナノ粒子が形成される過程における、粒子形態変化を調査した先行研究について詳細にまとめた。

第2章では、カルサイトナノ粒子の合成過程で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加を行うことで、連鎖状粒子を作製する方法、及びその形成メカニズムについて述べる。また、粒子形状が変わることで、ナノ粒子凝集状態が変わり、スラリーの脱水性(固液分離性)が格段に向上することが明らかになった。このメカニズムについても議論する。

第3章では、さらに簡便に連鎖状粒子を作製する方法として、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を添加して合成する方法を提案する。 Mg^{2+} 添加量を変えることで連鎖状粒子のアスペクト比を制御できることを明らかにし、そのメカニズムを議論する。

第4章では、カルサイトナノ粒子スラリーを昇温し、結晶成長させる過程での形状変化を詳細に探索した結果を述べる。また、粒子が溶解-再析出により成長する過程で、リング状ナノ粒子が形成されることを明らかにした。

第 5 章では、第 3 章で作製した Mg^{2+} 添加連鎖状粒子の形状安定性の調査結果を述べる。スラリー状態での昇温・保温、及び粉体状態での熱処理を施し、 Mg^{2+} 高濃度添加品については結晶成長が起こらず、連鎖形状が非常に安定であることがわかった。

第 6 章では、カルサイトナノ粒子が水中で結晶成長する際の SiO_2 共存効果を調査した結果を述べる。 SiO_2 不純物の共存量に応じて結晶成長が抑制されることを明らかにし、そのメカニズムを議論する。また、これを利用して粒子サイズを制御できることがわかった。

第 7 章では、アラゴナイト相を有するロッド状粒子に大気中で熱処理を加えることで、ロッド形状を保ちながらカルサイトへと相転移させる方法を提案する。

第 8 章では、本研究を総括するとともに、材料としてのカルサイトナノ粒子の展望を述べる。また、市販のナノインデンテーション装置を用いて、ナノ粒子凝集体の圧壊強度を簡便に測定する汎用試験方法を開発したので、Appendix A にまとめる。

1.7. 参考文献

1. M. E. Vance, T. Kuiken, E. P. Vejerano, S. P. McGinnis, M. F. Hochella Jr., D. Rejeski, M. S. Hull, Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015, **6**, 1769–780.
2. M. Avella, S. Cosco, M. L. Di Lorenzo, E. Di Pace and M. E. Errico, Influence of CaCO₃ nanoparticles shape on thermal and crystallization behavior of isotactic polypropylene based nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2005, **80**, 131–136.
3. M. Avella, S. Cosco, M. L. Di Lorenzo, E. Di Pace, M. E. Errico and G. Gentile, Nucleation activity of nanosized CaCO₃ on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape, and coating, *Eur. Polym. J.*, 2006, **42**, 1548–1557.
4. E. L. Cussler, S. E. Hughes, W. J. Ward and R. Aris, Barrier membranes, *J. Membr. Sci.*, 1988, **38**, 161–174.
5. W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben and A. Hafner, Industrial applications of nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 5793–5805.
6. S. Mann and G. A. Ozin, Synthesis of inorganic materials with complex form, *Nature*, 1996, **382**, 313–318.
7. F. C. Meldrum and H. Cölfen, Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 4332–4432.
8. J. W. Morse and F. T. Mackenzie, *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1990.
9. Roskill Information Services Ltd, *Ground and Precipitated Calcium Carbonate: Global Industry Markets and Outlook*, 1st ed., Roskill Information Services Ltd.: London, UK, 2012.
10. 白石恒二, 白石式輕微性炭酸「カルシウム」製造方法, 特許第 26117 号, 1911 年 7 月 8 日出願, 1914 年 6 月 16 日登録.
11. 白石恒二, 膠質分を多量に含有する炭酸「カルシウム」製造方法, 特許第 74749 号, 1926 年 3 月 12 日出願, 1927 年 12 月 12 日登録.
12. T. Shiraiishi, Monodispersed Calcium Carbonate and Method of Producing the Same, U.S. Pat., 1654099, 1927.

13. T. Shiraishi, Method of manufacturing monodispersed carbonate of alkali earths. U.S. Pat., 1863945, 1932.
14. European Commission (2011). “COMMISSION RECOMMENDATION of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial”. Official Journal of the European Union L275: 38–40.
15. ISO/TS 80004-2:2015(en), Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects.
16. M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito and T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, 1st ed., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2007.
17. K. Uchino, E. Sadanaga and T. Hirose, Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**, 1555–1558.
18. S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe and A. Kasuya, Origin of Anomalous Lattice Expansion in Oxide Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 3440–3443.
19. G. Li, J. Boerio-Goates and B. F. Woodfield, Evidence of linear lattice expansion and covalency enhancement in rutile TiO₂ nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 2059–2061.
20. M. I. Ahmad and S. S. Bhattacharya, Size effect on the lattice parameters of nanocrystalline anatase, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 191906.
21. J.-Y. Zhang, X.-Y. Wang, M. Xiao, L. Qu and X. Peng, Lattice contraction in free-standing CdSe nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 2076–2078.
22. J. S. Vermaak and D. Kuhlmann-Wilsdorf, Measurement of the average surface stress of gold as a function of temperature in the temperature range 50–985.deg., *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 4150–4154.
23. A. Fujishima and K Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 1972, **238**, 37–38.
24. F. L. Toma, G. Bertrand, D. Klein and C. Coddet, Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide, *Environ. Chem. Lett.*, 2004, **2**, 117–121.
25. J. C. Roberts, *Paper Chemistry*, 2nd ed., Springer: Heidelberg, Germany, 1996.
26. T. Ebina and F. Mizukami, Flexible transparent clay films with heat-resistant and high gas-barrier properties, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2450–2453.
27. G. Oberdörster, E. Oberdörster and J. Oberdörster, Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles, *Environ. Health Perspect.*, 2005, **113**, 823–839.

-
28. French Government, Décret n° 2012-232 du 17 février 2012 relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire pris en application de l'article L. 523-4 du code de l'environnement (in French).
 29. JRC Reference report, Requirements on measurements for the implementation of the European Commission definition of the term 'nanomaterial', 2012.
 30. L. Addadi, S. Raz and S. Weiner, Taking Advantage of Disorder: Amorphous Calcium Carbonate and Its Roles in Biomineralization, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 959–970.
 31. J. Emsley, *The Elements*, 3th ed., Oxford University Press: Oxford, UK, 1999.
 32. 石灰石鉱業協会, 石灰石, 2006, **341**, 40–44.
 33. 石灰石の話, 石灰石鉱業協会, 1997.
 34. J. C. Jamieson, Phase Equilibrium in the System Calcite-Aragonite, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1385–1390.
 35. L. N. Plummer and E. Busenberg, The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, **46**, 1011–1040.
 36. 大嶋和雄, 二酸化炭素濃度と気候変動史, 石油技術協会誌, 1991, **56**, 300–309.
 37. 高木征弘, 高谷康太郎, 佐川英夫, 安藤紘基, 鈴木 杏那, 惑星気象研究センター活動報告, 京都産業大学総合学術研究所所報, 2020, **15**, 233–246.
 38. 北野康, 水と地球の歴史, 地学雑誌, 1983, **92**, 366–367.
 39. W. M. Mayes, A. L. Riley, H. I. Gomes, P. Brabham, J. Hamlyn, H. Pullin and P. Renforth, Atmospheric CO₂ sequestration in iron and steel slag: Consett, County Durham, United Kingdom, *Environ. Sci. Technol.*, 2018, **52**, 7892–7900.
 40. 兵頭彦次, 星野清一, 平尾宙, 野村幸治, 炭酸化によるセメント系材料の CO₂ 吸収固定, 太平洋セメント研究報告, 2020, **179**, 15–30.
 41. T.C. Patton, *Pigment Handbook (Volume I): Properties and Economics*, John Wiley & Sons: New York, USA, 1973.
 42. T. Nukui, Development of Calcium Carbonate Fillers, *Gypsum & Lime*, 1990, **228**, 303–309.
 43. H. Tanaka, Application of Carbonate as a Pigment for Coated Paper, *Gypsum & Lime*, 1990, **227**, 229–236.

44. A. Barhoum, H. Rahier, R. E. Abou-Zaied, M. Rehan, T. Dufour, G. Hill and A. Dufresne, “Effect of Cationic and Anionic Surfactants on the Application of Calcium Carbonate Nanoparticles in Paper Coating”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 2734–2744.
45. Y. Lin, H. Chen, C. Chan and J. Wu, “The toughening mechanism of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites”, *Polymer*, 2010, **51**, 3277–3284.
46. J. Ito, Y. Matsushima, H. Unuma, N. Horiuchi, K. Yamashita and M. Tajika, Preparation and properties of pressureless-sintered dense calcite ceramics, *Mater. Chem. Phys.*, 2017, **192**, 304–310.
47. S. Umemoto, T. Furusawa, H. Unuma, M. Tajika and T. Sekino, *In vivo* bioresorbability and bone formation ability of sintered highly pure calcium carbonate granules, *Dent. Mater. J.*, 2021, **40**, 1202–1207.
48. I. Halikia, L. Zoumpoulakis, E. Christodoulou and D. Prattis, Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis, *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.*, 2001, **1**, 89–102.
49. Y. Lin, L. Feng, J. Hao, Y. Liu, S. Hu, J. Zhang and W. Yang, Sintering nano-crystalline calcite: a new method of synthesizing homogeneous reference materials for SIMS analysis, *J. Anal. At. Spectro.*, 2014, **29**, 1686–1691.
50. D. Gebauer, X. Liu, B. Aziz, N. Hedin and Z. Zhao, Porous tablets of crystalline calcium carbonate via sintering of amorphous nanoparticles, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 1257–1263.
51. N. Yamasaki, T. Weiping and K.J. Jun, Low-temperature sintering of calcium carbonate by a hydrothermal hot-pressing, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1992, **11**, 934–936.
52. K. Hosoi, T. Harada, H. Takahashi, N. Yamasaki and T. Korenaga, Solidification behavior of calcium carbonate via aragonite-calcite wet transformation with hydrothermal hot pressing, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, **16**, 382–385.
53. N. Yamasaki, L. Fei, S. Shimomoto and Q. Chen, Fabrication of colored CaCO₃ compacts by hydrothermal hot-pressing method, *Mater. Res. Innov.*, 1998, **2**, 45–48.
54. P. De Silva, L. Bucea, V. Sirivivatnanon and D. R. Moorehead, Carbonate binders by “cold sintering” of calcium carbonate, *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 6792–6797.

-
55. F. Monchau, Ph Hivart, B. Genestie, F. Chai, M. Descamps and H. F. Hildebrand, Calcite as a bone substitute. Comparison with hydroxyapatite and tricalcium phosphate with regard to the osteoblastic activity, *Mater. Sci. Eng. C*, 2013, **33**, 490–498.
 56. 無機マテリアル学会, セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 1995.
 57. D. Gebauer, A. Völkel and H. Cölfen, Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters, *Science*, 2008, **322**, 1819–1822.
 58. E. E. Coleyshaw, G. Crump and W. P. Griffith, Vibrational spectra of the hydrated carbonate minerals ikaite, monohydrocalcite, lansfordite and nesquehonite, *Spectrochim Acta A*, 2003, **59**, 2231–2239.
 59. R. Beck, J.-P. Andreassen, The onset of spherulitic growth in crystallization of calcium carbonate, *J. Cryst. Growth*, 2010, **312**, 2226–2238.
 60. R. W. Terhune, P. D. Maker and C. M. Savage, Optical Harmonic Generation in Calcite, *Phys. Rev. Lett.*, 1962, **8**, 404–406.
 61. G. Ghosh, Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals, *Opt. Commun.*, 1999, **163**, 95–102.
 62. 森北出版, 化学辞典 (第 2 版), 2009.
 63. S. Tolansky and A. Khamsavi, Cleavage of Calcite, *Nature*, 1946, **157**, 661–662.
 64. K. Momma and F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, **41**, 653–658.
 65. S. C. Parker, P. S. Baram, J. O. Titiloye and G. W. Watson, “Atomistic simulation studies of mineral surfaces and the role of impurities on their structure and stability”, *Mineral. Mag.*, 1994, **58A**, 688–689.
 66. M. Takasaki, Y. Kezuka, M. Tajika, Y. Oaki and H. Imai, “Evolution of Calcite Nanocrystals through Oriented Attachment and Fragmentation: Multistep Pathway Involving Bottom-Up and Break-Down Stages”, *ACS Omega*, 2017, **2**, 8997–9001.
 67. G.T. Faust, “Differentiation of Aragonite from Calcite by Differential Thermal Analysis”, *Science*, 1949, **110**, 402–403.
 68. H. Omari, “Thermal stability of calcium carbonate gallstone crystal”, *J. Jpn. Biliary Assoc.*, 1989, **3**, 109–117.

69. Z. Hu and Y. Deng, Synthesis of needle-like aragonite from calcium chloride and sparingly soluble magnesium carbonate, *Powder Technol.*, 2004, **140**, 10–16.
70. W. K. Park, S. J. Ko, S. W. Lee, K. H. Cho, J. W. Ahn and C. Han, “Effects of magnesium chloride and organic additives on the synthesis of aragonite precipitated calcium carbonate”, *J. Cryst. Growth*, 2008, **310**, 2593–2601.
71. Z. Hu, M. Shao, Q. Cai, S. Ding, C. Zhong, X. Wei and Y. Deng, “Synthesis of needle-like aragonite from limestone in the presence of magnesium chloride”, *J. Mater. Processing Technol.*, 2009, **209**, 1607–1611.
72. Z. Hu and Y. Deng, Supersaturation control in aragonite synthesis using sparingly soluble calcium sulfate as reactants, *J. Coll. Int. Sci.*, 2003, **266**, 359–365.
73. Y. Ota, S. Inui, T. Iwashita, T. Kasuga and Y. Abe, “Preparation of Aragonite whiskers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**, 1983–1984.
74. S. Kamhi, On the structure of vaterite CaCO_3 , *Acta Crystallogr.*, 1963, **16**, 770–772.
75. A. G. Christy, A Review of the Structures of Vaterite: The Impossible, the Possible, and the Likely, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 3567–3578.
76. N. Spanos and P. G. Koutsoukos, The transformation of vaterite to calcite: effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase, *J. Cryst. Growth*, 1998, **191**, 783–790.
77. A. W. Xu, M. Antonietti, H. Colfen and Y. P. Fang, Uniform Hexagonal Plates of Vaterite CaCO_3 Mesocrystals Formed by Biomimetic Mineralization, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 903–908.
78. A. Cai, X. Xu, H. Pan, J. Tao, R. Liu, R. Tang and K. Cho, Direct synthesis of hollow vaterite nanospheres from amorphous calcium carbonate nanoparticles via phase transformation, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 11324–11330.
79. L. Liu, X. Zhang, X. Liu, J. Liu, G. Lu, D. L. Kaplan, H. Zhu and Q. Lu, Biom mineralization of Stable and Monodisperse Vaterite Microspheres Using Silk Nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 1735–1745.
80. H. Cölfen and M. Antonietti, Mesocrystals: Inorganic Superstructures Made by Highly Parallel Crystallization and Controlled Alignment, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 5576–5591.
81. S. Weiner and P. M. Dove, An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect, *Rev. Mineral. Geochem.*, 2003, **54**, 1–29.

-
82. H. A. Lowenstam and S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press: Oxford, UK, 1989.
 83. Y. Oaki, A. Kotachi, T. Miura and H. Imai, Bridged nanocrystals in biominerals and their biomimetics: Classical yet modern crystal growth on the nanoscale, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 1633–1639.
 84. 緒明佑哉, 今井宏明, バイオミネラルにまなぶ材料化学, 農業機械学会誌, 2013, 75, 4–10.
 85. M. Takasaki, T. S. Suzuki, Y. Oaki and H. Imai, Biomimetic macroscopic mesocrystalline films produced by oriented assembly of nanorods under magnetic field, *Nanoscale*, 2018, **10**, 22161–22165.
 86. 丸善出版, 化学便覧 基礎編II, 2004.
 87. J. G. Carmona, J. G. Morales and R. R. Clemente, Morphological control of precipitated calcite obtained by adjusting the electrical conductivity in the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ system, *J. Cryst. Growth*, 2003, **249**, 561–571.
 88. H. V. Tran, L. D. Tran, H. D. Vu and H. Thai, Facile surface modification of nanoprecipitated calcium carbonate by adsorption of sodium stearate in aqueous solution, *Coll. Surf. A*, 2010, **366**, 95–103.
 89. J. L. Wray and F. Daniels, Precipitation of Calcite and Aragonite, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 2031–2034.
 90. 小嶋芳行, 川野辺晃生, 安江任, 荒井康夫, 非晶質炭酸カルシウムの合成と結晶化, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1993, **101**, 1145–1152.
 91. T. Ogino, T. Suzuki and K. Sawada, The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, **51**, 2757–2767.
 92. Y. Kitano, The behavior of various inorganic ions in the separation of calcium carbonate from a bicarbonate solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1962, **35**, 1973–1980.
 93. G. H. Nancollas and K. Sawada, Formation of Scales of Calcium Carbonate Polymorphs: The Influence of Magnesium Ion and Inhibitors, *J. Pet. Technol.*, 1982, **34**, 645–652.
 94. D. Gebauer and H. Cölfen, Prenucleation clusters and non-classical nucleation, *Nano Today*, 2011, **6**, 564–584.

95. W. Ostwald, On the assumed isomerism of red and yellow mercury oxide and the surface-tension of solid bodies, *Z. Phys. Chem.*, 1900, **34**, 495–503.
96. M. J. Williamson, R. M. Tromp, P. M. Vereecken, R. Hull and F. M. Ross, Dynamic microscopy of nanoscale cluster growth at the solid–liquid interface, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 532–536.
97. M. H. Nielsen, S. Aloni and J. J. De Yoreo, In situ TEM imaging of CaCO₃ nucleation reveals coexistence of direct and indirect pathways, *Science*, **345**, 1158–1162.
98. A. Rao, P. Vázquez-Quitral, M. S. Fernández, J. K. Berg, M. Sánchez, M. Drechsler, A. Neira-Carrillo, J. L. Arias, D. Gebauer and H. Cölfen, pH-Dependent Schemes of Calcium Carbonate Formation in the Presence of Alginates, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 1349–1359.
99. R. L. Penn and J. F. Banfield, Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, **63**, 1549–1557.
100. N. Gehrke, H. Cölfen, N. Pinna, M. Antonietti and N. Nassif, Superstructures of calcium carbonate crystals by oriented attachment, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 1317–1319.
101. M. Takasaki, Y. Kimura, T. Yamazaki, Y. Oaki and H. Imai, 1D oriented attachment of calcite nanocrystals: formation of single-crystalline rods through collision, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 61346–61350.
102. M. Takasaki, Y. Oaki and H. Imai, Switchable oriented attachment and detachment of calcite nanocrystals, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 8999–9002.
103. 山田英夫, 原尚道, Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ 系反応によるコロイド状炭酸カルシウムの生成過程, 石膏と石灰, 1985, **194**, 3–12.
104. 三木宏, 石灰乳と炭酸ガスの初期反応が炭カル結晶におよぼす影響, 石膏と石灰, 1967, **91**, 18–26.
105. J. G. Carmona, J. G. Morales, J. F. Sáinz, E. Loste and R. R. Clemente, The mechanism of precipitation of chain-like calcite, *J. Cryst. Growth*, 2004, **262**, 479–489.
106. K. Eguchi, T. Satake, M. Tajika, S. Kuwamoto, K. Yokoyama, J. Matsui, T. Issiki and N. Umesaki, Formation and Growth Mechanism of Calcium Carbonate Nanoparticles via a Bubbling Method, *IPO Cont. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2011, **18**, 062001.

-
107. M. Takasaki, Y. Kezuka, M. Tajika, Y. Oaki and H. Imai, Evolution of Calcite Nanocrystals through Oriented Attachment and Fragmentation: Multistep Pathway Involving Bottom-Up and Break-Down Stages, *ACS Omega*, 2017, **2**, 8997–9001.
 108. A. Navrotsky, Energetic clues to pathways to biomineralization: Precursors, clusters, and nanoparticles, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 2004, **101**, 12096–12101.
 109. H. H. Rose, Historical aspects of aberration correction, *J. Electron Microsc.*, 2009, **53**, 77–85.
 110. E. Ruska and M. Knoll, Die magnetische Sammelspule für schnelle Elektronenstrahlen, *Z. techn. Physik*, 1931, **12**, 389–399.
 111. 幾原雄一, 透過電子顕微鏡法の最新技術動向と将来展望 (超高分解能イメージング), *まてりあ*, 2017, **56**, 254–259.
 112. S. Morishita, R. Ishikawa, Y. Kohno, H. Sawada, N. Shibata and Y. Ikuhara, Attainment of 40.5 pm spatial resolution using 300 kV scanning transmission electron microscope equipped with fifth-order aberration corrector, *Microscopy*, 2018, **67**, 46–50.
 113. 日本表面科学会, 透過型電子顕微鏡, 丸善出版, 1999.
 114. 河本邦仁, 無機機能材料, 東京化学同人, 2009.

第 2 章

Ca(OH)₂ 添加による連鎖状ナノ粒子の合成と高脱水性発現

2.1. 緒言

フィラーとして使用するナノ粒子の形状・サイズを変化させることで、複合材料の種々の特性を制御できる。例えば、ナノロッド(1D 棒状粒子)の配合によるプラスチック材料の力学強度[1,2]やナノプレート(2D 板状粒子)の配合によるポリマーフィルムの気体/液体遮蔽性[3]の改善がこれに当たる。このように、異方性を持つフィラーには大きな需要がある。

カルサイトについても、1D ナノ粒子を報告する先行研究はいくつか存在する。炭酸ガス化合物(水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)スラリーへの炭酸ガス導入)の反応過程、アルカリ環境において連鎖状粒子の準安定的に形成することを報告するものがいくつかあるが[4-8]、反応完了後の中性溶液において連鎖状粒子を安定的に作製したものはない。また、この他にも、カルサイトナノブロック(~50 nm)の 1D オリエンテッドアタッチメントにより形成されるロッド状粒子 (Fig. 1-20,21) [9,10]、バイオミネラリゼーションにより形成されたナノバクテリア状粒子[11]が報告されている。しかし、これまでの研究はいずれも高アスペクト比の一次粒子構造にのみ着目しており、その凝集状態やそれに起因する物性について系統的な調査がなされたことはない。

一方、ナノ粒子は産業的には液相で合成され粉体で供給されることが多いため、ナノ粒子製造において脱水工程は重要である[12]。効率的な固液分離ができれば、それに続く熱乾燥コストを削減できるだけでなく、凝集の少ない粉体製造に繋がる可能性がある。高脱水性を発現させる方法の 1 つに、ナノ粒子の表面を脂肪酸等の界面活性剤で修飾して疎水性を高めるものがある[13]。しかし、このような表面処理を施した粒子は、人体への健康リスクの観点から食品、化粧品、医薬品等への応用は難しい。

本研究では炭酸ガス化合法による合成過程で、原料である Ca(OH)₂ スラリーを繰り返し少量添加するシンプルな方法で、高アスペクト比を有するカルサイト連鎖状ナノ粒子を最終生成物として安定的に作製することに成功した。はじめに、同一出発材料から Ca(OH)₂ スラリー添加あり/なしで合成を行うことで、「連鎖状粒子」と通常の「丸みを帯びた菱面体粒子」とを作り分けた。次に、連鎖状粒子の形成機構に迫るために、合成過程の一次粒子形状変化を詳細に TEM 観察した。

また、作製した連鎖状粒子のスラリーは界面活性剤による表面処理を施さずとも、高脱水性を有することがわかった。この高脱水性の発現機構に迫るため、連鎖状粒子の凝集状態、ろ過ケーキの品質を、菱面体粒子と比較しながら解析した。

2.2. 実験方法

2.2.1. 出発材料

白石工業製の水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)スラリー(石灰乳; lime milk) (純度 >99.8%)を用いて、2種類の炭酸カルシウムスラリーを作り分けた。出発材料の不純物含有量は iCE 3300-Uni (Thermo Fisher Scientific 製)を用いて、ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy; 誘電結合プラズマ発光分光法)により測定した。測定用試料は粉体試料 0.5 g を硝酸 2 mL と蒸留水 5 mL に溶き、180°C で 1 時間熱処理した後、蒸留水で 100 mL までメスアップすることで調整した。

2.2.2. カルサイトスラリーの調整

石灰乳を 7.5 wt% に濃調し、18°C に保持した。反応容器下部から石灰乳に CO₂ (30 vol%)-エア(70 vol%)混合ガスを導入することで、炭酸カルシウムナノ粒子を合成した。反応槽の模式図を Fig. 2-1 に示す。

通常の菱面体ナノ粒子を合成するためには、炭酸化反応過程での石灰乳の添加を行わなかった。一方で、連鎖状ナノ粒子の合成は、炭酸化反応過程で pH が 11.0 に到達する度に、石灰乳を少量(反応開始時の石灰乳量 $\times 10$ wt%)添加して合成した。石灰乳の添加は合計 3 回行った。

反応の進行状況はポータブル pH メーター(WM-32EP、東亜ディーディーケー製)を用いて、pH 変化を測定することでモニターした。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加あり/なし、いずれの反応についても、pH が 6.8 に到達するまで炭酸ガスの導入を続けた。また、反応過程での粒子形状変化の探索を目的として、反応中に逐次スラリーをサンプリングした。採取したスラリーを液体窒素に浸漬して、凍結乾燥により粉体化をした。

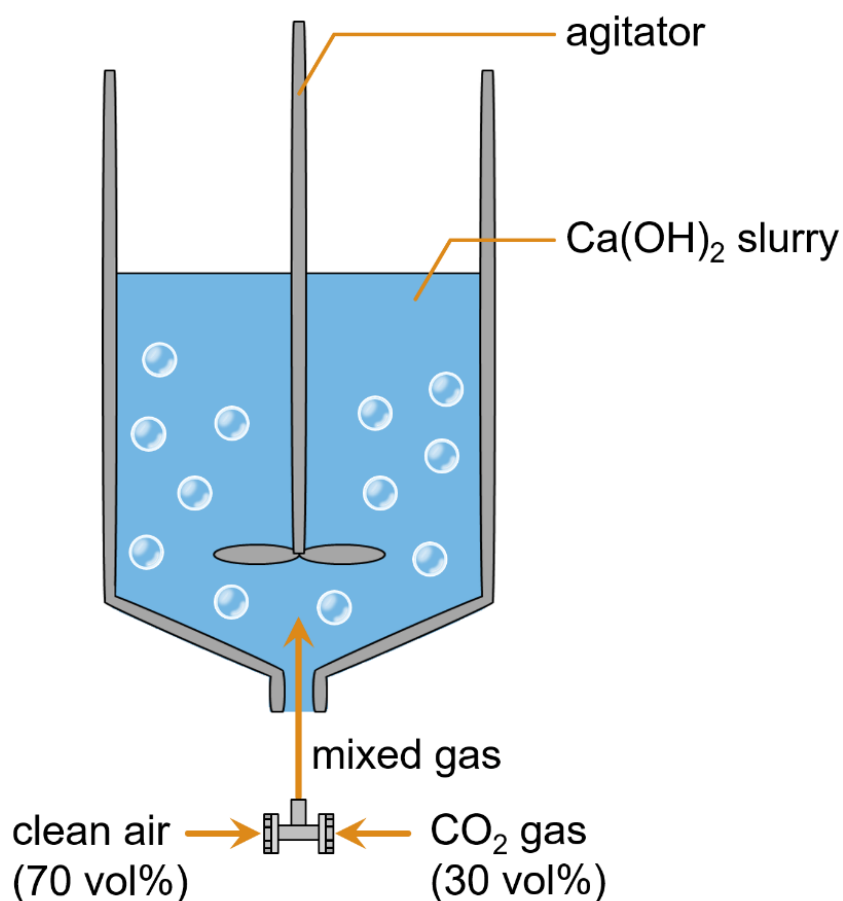


Fig. 2-1. Schematic illustration of the apparatus for carbonation reactions.

2.2.3. 一次粒子構造、凝集状態解析

BET 比表面積(Brunauer-Emmett-Teller specific surface areas; BET-SSA)測定は Macsorb HM Model-1208(マウンテック製)を用いて、窒素ガス吸着・1点法により行った[14,15]。粉体試料は測定前に真空下で 105°C・1 時間乾燥した。

結晶相の同定及び平均結晶子サイズの測定には、粉末 XRD (X-ray diffractometry; X 線回折法)による分析を行った。装置には Multi Flex (リガク製)を用いて、Cu-K_α線(波長 $\lambda = 0.15406$ nm)、電圧 40 kV、電流 40 mA を選択した。平均結晶子サイズはカルサイト{1014}反射ピーク($2\theta = 29.5^\circ$)の半値幅から、シェラーの式[16]:

$$D = \frac{k\lambda}{b \cos \theta} \quad (2-1)$$

を用いて算出した(D : 結晶子サイズ、 k : シェラー定数(0.94)、 b : 角度 θ におけるピーク半値幅)。データ解析には PDXL ソフトウェア(リガク製)を用いた。

一次粒子構造の観察・解析は、JEM-2100HR (日本電子製、LaB₆熱電子銃搭載、加速電圧 200 kV)を用いて、TEM (transmission electron microscopy; 透過型電子顕微鏡法)により行った。また、SAED (selected area electron diffraction; 制限視野電子回折)図形を取得し、一次粒子の構造を解析した。TEM 観察用の試料作製は、逐次採取したスラリー試料をエタノールで 0.1 wt% に希釈し、カーボン/コロジオンコートされた銅製メッシュの上に滴下し、余分な水分を除去し、真空乾燥することにより作製した。粒子のアスペクト比は画像解析ソフト WinROOF (三谷商事製)を用いて、TEM 像から統計的に長さ と 幅 を 個数基準で測定することで求めた。

また、JSM-6330F (日本電子製、加速電圧 3.0 kV)を用いた FE-SEM (field emission-scanning electron microscopy; 電界放射型走査電子顕微鏡)により、粒子の凝集状態観察を行った。SEM 観察用の試料作製はカーボンテープ上に粉体試料を乗せ、導電性付与のため FINE COATER JFC-1200 (日本電子製)で白金をスパッタコートすることで作製した。取得した FE-SEM 像について、WinROOF (三谷商事製)を用いた画像解析により、個数基準で凝集体サイズ分布を測定した。

また、スラリー中における凝集状態、特に凝集体のサイズを可視化するために、cryo-SEM 観察を行った。観察には電界放射型電子銃を搭載した SU6600 (日立ハイテクノロジーズ製、加速電圧 2.0 kV) を用いた。試料作製に際して、水の結晶化による微細構造の破壊を防ぐために、液体窒素で冷却した銅板に接触させることで、スラリー試料を急速に凍結させた(Fig. 2-2)。最表面の水分(アモルファスの氷)を装置内で昇華させ、スラリー内部を観察した(Fig. 2-3、観察時の電子線照射方向は紙面上方から下方)。

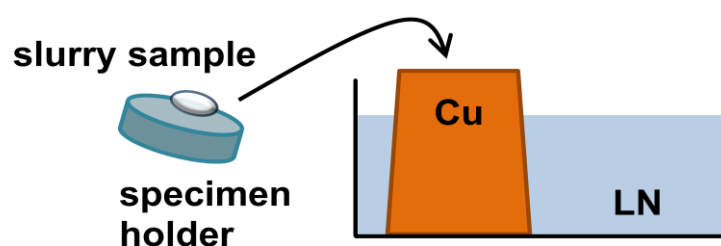


Fig. 2-2. A schematic illustration of sample preparation for cryo-SEM observations.

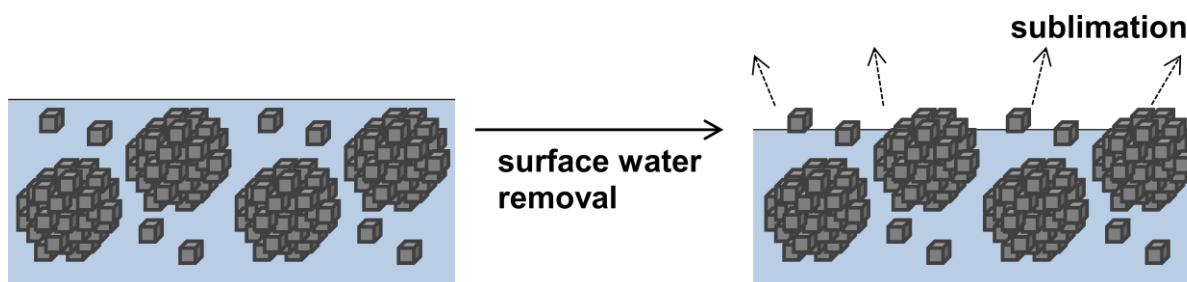


Fig. 2-3. Schematic illustrations of surface water removal in cryo-SEM, just before observations.

凝集体内の細孔径分布、及び細孔体積を、水銀圧入法によるポロシメトリーで測定した。測定には Pascal 140/240 (Thermo Finnigan 製) を用い、10–1000 nm のレンジで測定を行った。

また、ナノ粒子凝集体の再分散し易さの指標として、市販の微小押し込み硬さ試験機 (ENT-2100、株式会社エリオニクス製) を用いたナノインデンテーション法により、凝集体の圧壊強度を測定した。粉体試料を Si 基板 (~15 mm×15 mm) 上に乾式散布し、市販の瞬間接着剤を用いて基板を試料ホルダに固定した。インデンテーションの圧子チップには直径 20 μm の多結晶ダイヤモンド製フラットチップを用いた。測定対象の凝集体サイズは直径 ~10 μm

のものに限定した。その他、開発した圧壊強度測定方法の詳細は、本論文の Appendix A に記す。

2.2.4. スラリー脱水性、ろ過ケーキ特性評価

合成後のスラリーを 10.0 wt% に希釈して、脱水性評価のためのろ過試験用試料とした。ブフナー漏斗、直径 110 mm のろ紙(アドバンテック東洋製、No. 2)、及び電動アスピレーター(Air Liquide Medical Systems 製、SP30)を用いて、-70 kPa の定圧で吸引ろ過試験を行った。400 mL のスラリーをブフナー漏斗に注ぎ、吸引ろ過を開始して、ろ液が 25 mL 溜まる毎の時間を計測した。

取得したろ過ケーキを大気中 110°C で十分に乾燥し、乾燥前後のケーキ質量変化から、ケーキの水分含有率を計算した。

乾燥ケーキのかさ密度を、かさ密度測定装置 Geopyc 1360 (Micromeritics 製)で測定した。この装置では質量既知の乾燥ケーキまわりに直径 140 μm のシリカビーズを押圧 28 N で充填し、体積を測定することによりかさ密度を算出する。

また、乾燥ケーキの表面粗さを共焦点走査型レーザー顕微鏡 VK-X250 (キーエンス製)で観察した。この装置は発光波長 408 nm の半導体レーザーをプローブとして採用しており、3次元の表面形状を高い分解能で観察することができる。レーザー顕微鏡像の高さ情報から、ISO 規格[17]に基づいて、乾燥ケーキの算術平均表面粗さ(S_a)を算出した。算術平均表面粗さは表面粗さを定量化する際に最も広く用いられるパラメータで、次式に基づいて算出される。

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x, y)| dx dy \quad (2-2)$$

ここで、 A は観察視野面積、 Z は各ピクセルでの高さを表す。

2.3. 結果と考察

2.3.1. 出発材料

ICP-AES で測定した出発材料(Ca(OH)₂)の不純物含有量を **Table 2-1** に示す。純度は 99.8% 以上だった。**Fig. 2-4(a)**は凍結乾燥した石灰乳について取得した粉末 XRD パターンである。水酸化カルシウムの存在に起因するピークの外に、カルサイトの存在に起因する微弱なピークが検出された(*e.g.* 29.5°)。RIR (reference intensity ratio; 参照強度比)法[18]により半定量的に算出したカルサイト含有量は 3 %以下であった。このカルサイト相は、スラリー中の Ca(OH)₂ と大気中から液中に溶解した炭酸との反応により生成したと考えられる。BET 比表面積は 8.6 m²/g、及び平均結晶子サイズ(水酸化カルシウム 011 反射ピークを用いて算出)は 97 nm であった。

Table 2-1. Impurity concentrations, in µg/g (ppm), in the lime milk determined by ICP-AES

Mg	Sr	Si	P	Fe	Na	Al	Mn	Zn	Li	Cr
1200	77	70	66	55	26	15	11	7	6	4

2.3.2. 合成

合成過程の pH 時間変化をプロットしたグラフを **Fig. 2-5** に示す。連鎖状粒子を合成するための Ca(OH)₂ 添加あり(青線)、及び通常の丸みを帯びた菱面体粒子を合成するための Ca(OH)₂ 添加無し(ピンク線)を重ねて描いている。

およそ 0-5 分の間に、pH が小さく落ち込むことが確認できる。これは、水酸化カルシウム表面で球状 ACC (amorphous calcium carbonate; アモルファス炭酸カルシウム)が生成することに伴い、水酸化カルシウム粒子の溶解速度が低下することに起因する[4,5]。その他、反応過程の粒子形態変化については、2.3.4.項で詳細にまとめる。

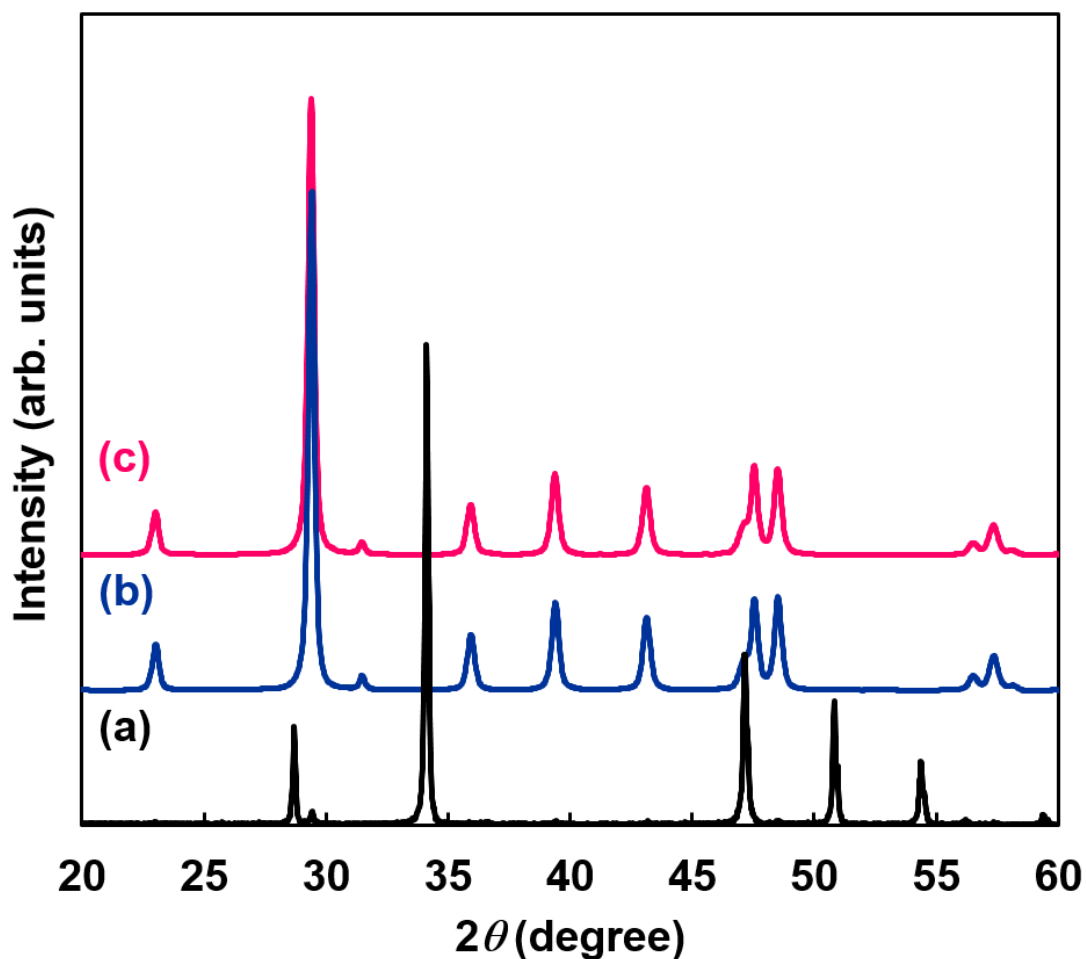


Fig. 2-4. Powder XRD patterns of the freeze-dried (a) lime milk, (b) chain-like particles and (c) spheroidal particles. Minor peaks due to the presence of small amount of calcite can be seen in (a), while all the peaks are indexed as calcite structure in (b) and (c).

その後、pH 11 に低下するまでに要した時間は両者において同等であった。連鎖状粒子の合成において pH 11 に到達し、少量の石灰乳を反応槽に添加すると、即座に pH ~12.6 まで回復した。石灰乳の添加操作は pH 11 に至る度に合計 3 回繰り返した。今回の実験条件では最終的に、菱面体粒子の合成に約 60 分間、連鎖状粒子の合成には約 150 分間かかった。

2.3.3. 一次粒子構造

Fig. 2-4(b,c)に凍結乾燥した粉体について取得した、連鎖状粒子、菱面体粒子の粉末 XRD パターンを示す。すべての回折ピークはカルサイト相に指数付けされ、残存 Ca(OH)₂、他の結晶多形を含め、不純物相の存在は検出限界以下であった。連鎖状粒子、菱面体粒子の BET 比表面積、及び平均結晶子サイズを Table 2-2 に示す。両者は同等の一次粒子径を有していることがわかった。

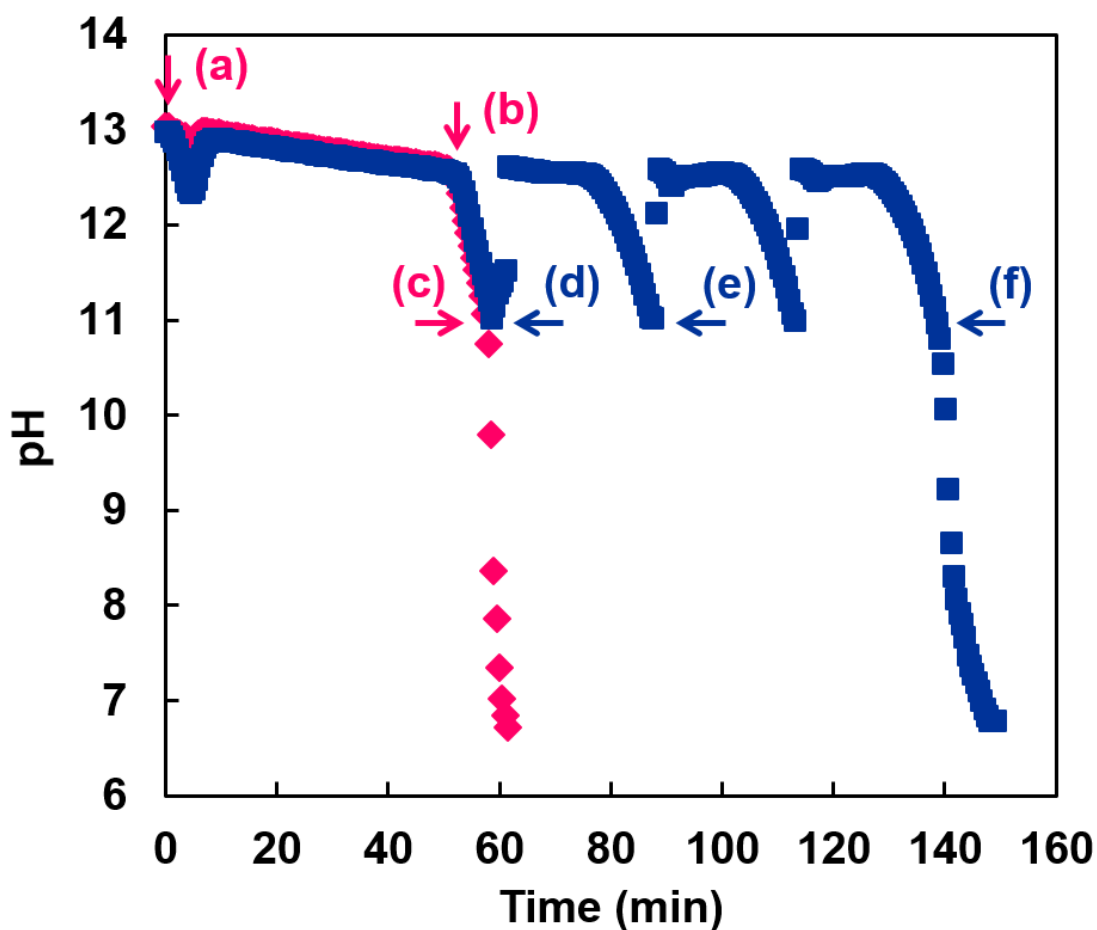


Fig. 2-5. pH changes during the carbonation reactions to prepare (pink) spheroidal particles without lime milk addition and (blue) chain-like particles with lime milk addition. All the alphabets correspond to the suffix alphabets in Fig. 2-7.

Table 2-2. BET-SSA and crystallite sizes of chain-like and spheroidal particles

	chain-like particles	spheroidal particles
BET-SSA	53.9 m ² /g	54.6 m ² /g
Crystallite size	33 nm	32 nm

カルサイト連鎖状粒子、菱面体粒子の一次粒子形状を観察した低倍の TEM 明視野 (bright-field; BF)像を **Fig. 2-6(a,b)**に示す。合成過程での Ca(OH)₂添加あり/なしにより、両者の作り分けに成功したことが確認できる。合成直後、菱面体粒子の表面形状は整っておらず、粒子は丸みを帯びている。

Fig. 2-6(a)の挿入図は、点線で丸く示した領域に制限視野絞りを挿入し、 $[1\bar{1}00]$ 晶帯軸入射で取得した SAED パターンである。回折スポットの分裂は確認されず、連鎖状粒子は1つの単結晶と見なせるほど、隣接する結晶子同士の結晶方位は良く揃っていることがわかる。また、連鎖状粒子の長軸方向はカルサイト *c* 軸方向に相当することがわかった。この連鎖方位は、炭酸ガス化合法による合成過程で準安定的に形成される連鎖状粒子[8]、あるいはアルカリ環境下で 1D オリエンテッドアタッチメントにより形成されるナノロッド[9]の長軸方向と一致する。

Fig. 2-6(c)で見られる連鎖状粒子について、点線で四角く示した領域を拡大して撮影した高分解能(high resolution; HR) TEM 像を **Fig. 2-6(d)**に示す。水平方向の格子はカルサイト (0001)面に相当し、隣り合う結晶子同士は原子レベルで接合していることが確認できる。一方で、結晶子間にはくびれた節の存在が確認できる。節に沿った像コントラストの変化は表面ステップに起因するものであると考えられ、今回の観察から粒界や転位等の格子欠陥の存在は確認されなかった。

今回作製した連鎖状粒子について、TEM 像から測定した平均幅、平均長さ、及びアスペクト比を **Table 2-3** に示す。また、個数分布でアスペクト比の頻度と累積頻度をまとめたグラフを **Fig. 2-7** に示す。2.3.4 項で合成過程の粒子形状変化をまとめるが、pH > 11.0 において連鎖状粒子のアスペクト比は大きい、合成過程で Ca(OH)₂添加を繰り返し添加した場合

でも反応終点(pH 6.8)においては一部の連鎖状粒子が節から開裂する。結果、全体として平均アスペクト比は 4.3 と算出され、アスペクト比 ~ 1 の粒子も個数基準で $\sim 10\%$ 存在することがわかった。アスペクト比分布がブロードなピーク形状を呈することは、連鎖状粒子が開裂する節が粒子先端近傍に偏っておらず、開裂する節の位置がランダムであることを示唆している。

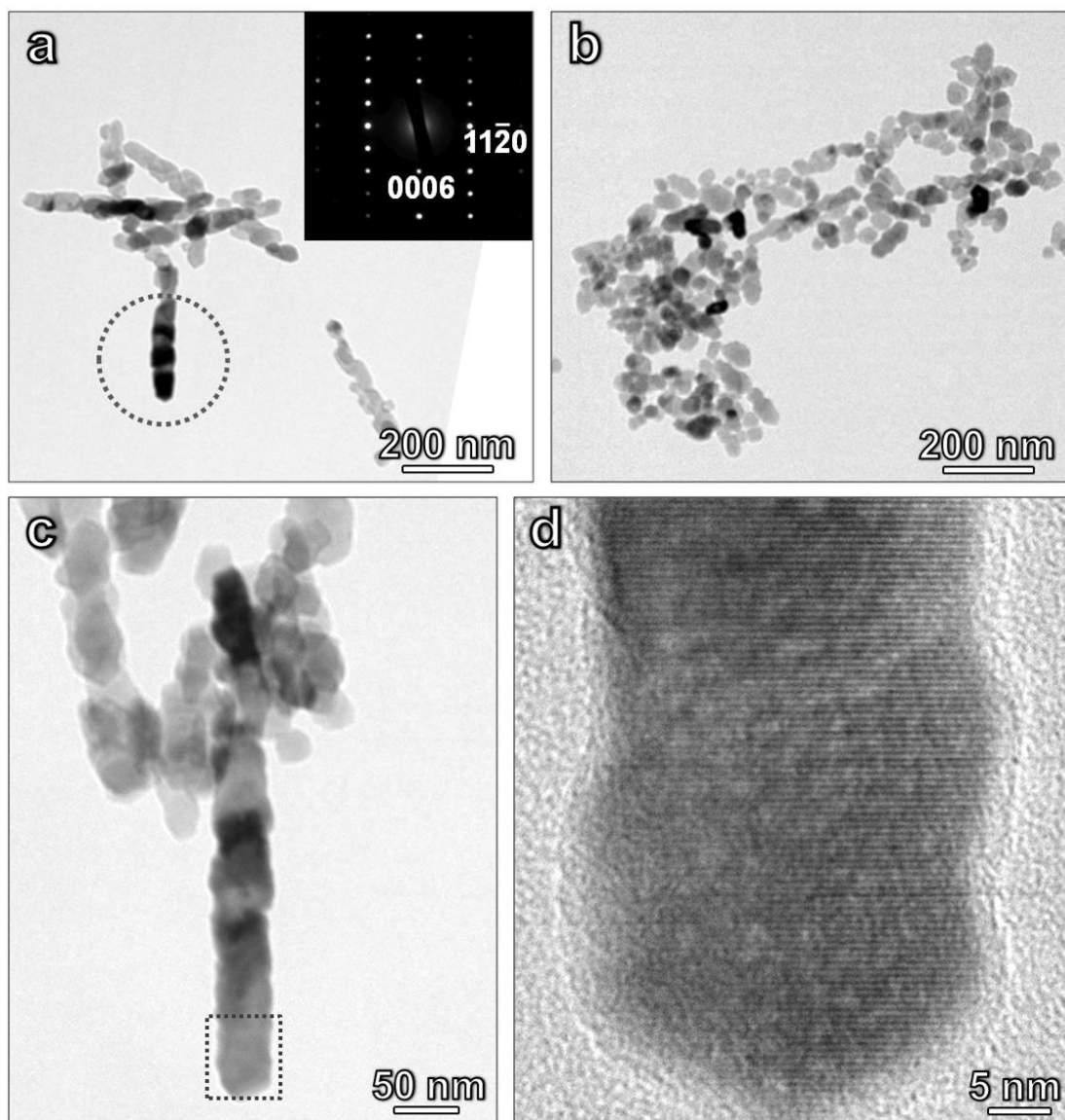


Fig. 2-6. Low-magnified BF-TEM images of (a) chain-like and (b) monodispersed primary particles. The inset in (a) is a SAED pattern taken along the $[1100]$ zone axis from the region marked by the dotted circle. (d) HRTEM image of a chain-like particle taken from the dotted square area in (c) the BF-TEM image.

Table 2-3. Average breadth, length, aspect ratio and median aspect ratio of chain-like particles

Number of particles	650
Average aspect ratio	4.3
Median aspect ratio	4.0
Average breadth	35 nm
Average length	152 nm

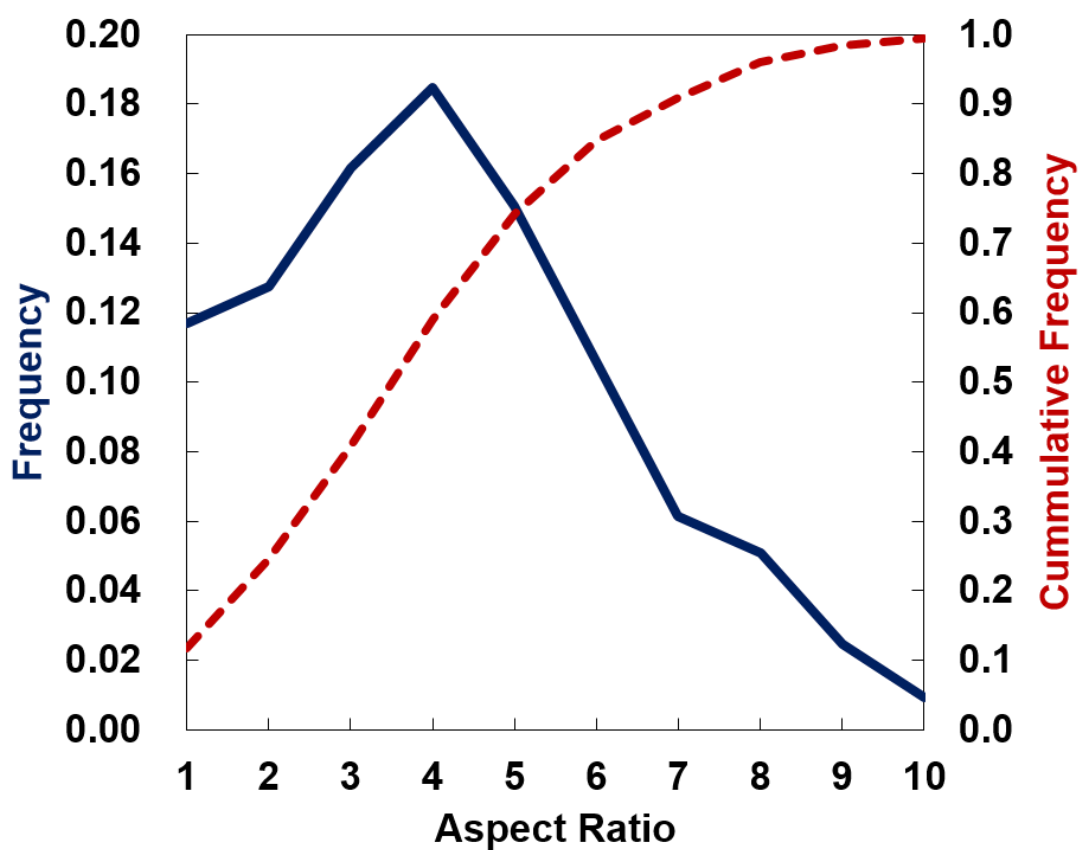


Fig. 2-7. Number-based frequency and cumulative frequency of aspect ratio of chain-like particles.

2.3.4. 合成過程の粒子形状変化

2.3.4.1. Ca(OH)₂添加なし

先行研究[8]と重複する内容を含むが、本実験条件において、Ca(OH)₂添加なしで通常の炭酸ガス化合法により、丸みを帯びた菱面体粒子を合成する過程の粒子形状変化を観察した BF-TEM 像を **Fig. 2-8(a-j)**に示す。添え字のアルファベットは、反応過程の pH 曲線(**Fig. 2-5**)に記したアルファベットに対応している。

CO₂ ガスの導入を開始する直前に採取した Ca(OH)₂ 粒子を観察した像が **Fig. 2-8(a)**である。一次粒子径分布は比較的ブロード(100–500 nm)であることがわかった。

合成開始 1,2 分後(**Fig. 2-8(b,c)**)、ACC 球状粒子(直径: ~50 nm)の生成、及び球状粒子表面からの繊維状粒子(幅: ~10 nm)の生成が確認できる。この段階では、繊維状粒子は球状粒子まわりにのみ存在している。2.3.2 項で述べた通り、Ca(OH)₂ 粒子表面から ACC 球状粒子が生成して、Ca(OH)₂ の液中への溶解を阻害される。これにより、溶液へのアルカリ供給速度が遅くなるが、CO₂ ガス導入に伴う酸供給速度は変わらないので、合成開始直後に pH が一時的に降下する(一次降下)。先行研究[8]で一次降下が確認されていないように(**Fig. 1-22**)、系の Ca(OH)₂ 濃度が濃かったり、CO₂ ガス導入速度が遅かったりすると、この一次降下は計測されない。

合成開始 3–5 分後(**Fig. 2-8(d-f)**)、繊維状粒子の数が増え、また繊維状粒子が長くなっている。合成開始 3 分以降では繊維状粒子は ACC のまわりだけでなく、観察視野全体に渡って広く存在した。カルサイトの等電点は pH 11.5 であり、pH 13 弱のアルカリスラリー中において、繊維状粒子は負の表面電荷を有していると考えられる。ゆえに、帯電による粒子同士の間斥力により、繊維状粒子は広く分散していると考えられる。この、液中で繊維状粒子同士が絡み合うことで、合成序盤にスラリー粘度が上昇するという報告もある[4]。生成直後の繊維状粒子は結晶性が低く、繊維状粒子を複数含む領域において SAED を行っても、回折スポットは見られなかった。

一方で、合成開始 5 分後、繊維状粒子を複数含む領域において SAED を行ったところ、**Fig. 2-8(f)**挿入図に示すように微かなリングパターンを見ることができ、繊維状粒子はカル

サイト構造を有することがわかった。先行研究ではラマン分光により、繊維状粒子がカルサイト構造を有することが示されている[8]。

炭酸化反応がおおよそ 50% 進行した時点、合成開始 30 分後には、ロッド状粒子(幅~30 nm)の形成が確認された(**Fig. 2-8(g)**)。これらロッド状粒子は、繊維状粒子が c 軸方向だけでなく a 軸方向も合わせてオリエンティッドアタッチメントを起こすことで形成される[8]。繊維状粒子は負の表面電荷を有していることから粒子同士の反発もあるが、同時に、繊維状ナノ粒子はその大きな表面エネルギーを有するため、大きく露出した粒子側面を揃えてサイドバイサイドで接合・合一することで、表面積を下げて安定化したと考えられる。反発と集積がバランスした結果、 c 軸だけでなく a 軸も揃えた OA のみが起こり、単結晶性のロッド状粒子が形成される[8]。

pH が急降下(二次降下)を始める直前、ほぼすべての粒子はロッド形状を有していた(**Fig. 2-8(h)**)。pH 11.0 に到達すると、ロッド状粒子側面にくびれた節が形成され、連鎖状粒子が形成された(**Fig. 2-8(i)**)。結晶子間にくびれた節が形成されるのは pH 低下に伴い、局所的な溶解-再析出、イオン拡散が生じるためであると考えられる[8]。

そして、pH 7.0 の中性状態に達すると、丸みを帯びた菱面体粒子の形成が観察された(**Fig. 2-8(j)**)。pH 降下に伴って、局所的な溶解-再析出がさらに進行し、カルサイトの最安定面である r 面を大きく露出するように連鎖状粒子が凹部から開裂して、丸みを帯びた菱面体粒子が形成したと考えられる。ほぼすべての連鎖状粒子が開裂していたが、一部少量の連鎖状粒子は残存していた。

2.3.4.2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加あり

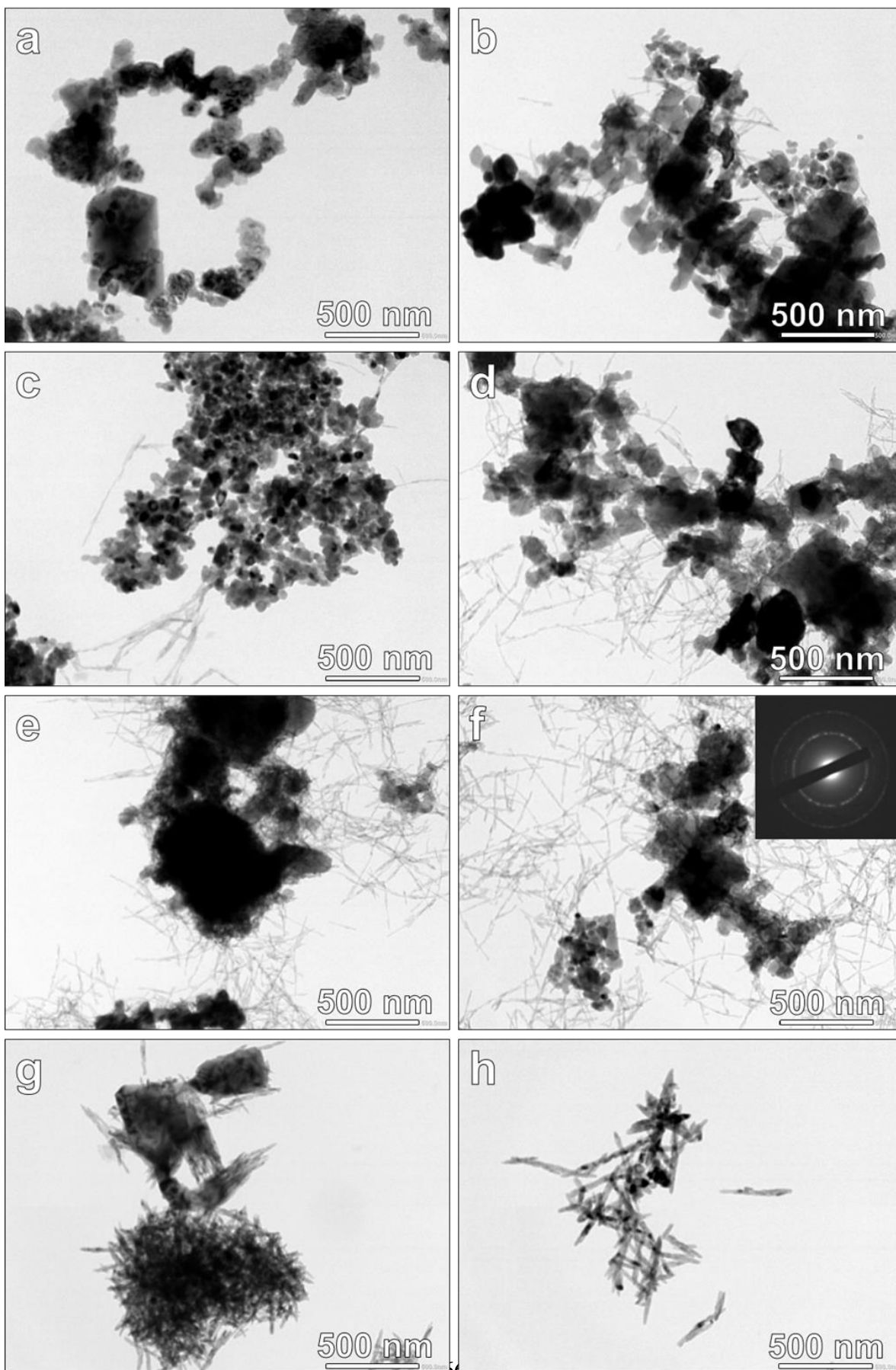
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加ありの炭酸ガス化合法により、カルサイト連鎖状ナノ粒子を合成する過程の粒子形状変化を観察した BF-TEM 像を **Fig. 2-8(k-n)** に示す。

1 回目の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加ポイント、すなわち初めて pH 11.0 に到達した時点の粒子を観察したのが **Fig. 2-8(k)** である。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加なしの通常合成過程における、同時点(pH 11.0)と同じく(**Fig. 2-8(i)**)、連鎖状粒子が主体で、少量の菱面体粒子が混在していた。

3回目の Ca(OH)₂ 添加ポイント(pH 11.0)、及び最後に pH 11.0 に到達した時点での粒子を観察した BF-TEM 像を Fig. 2-8(l,m) 示す。1回目の Ca(OH)₂ 添加ポイント(Fig. 2-8(k))と比較して、粒子幅が徐々に大きくなっていることがわかる。結晶子間の節が太くなることによって、菱面体粒子への開裂現象が起こりにくくなり、pH 7.0 に到達した後にも連鎖状の粒子形状が保存された。これが連鎖状粒子の安定化機構であると考えられる。

Ca(OH)₂ 添加合成により粒子幅を太らせたとしても、カルサイトの溶解度が大きい pH 7 の中性状態で保持し続けられれば、連鎖状粒子の開裂現象は経時で進行すると考えられるが、続く脱水工程に進む数時間程度のスパンでは連鎖形状が保持され、高い脱水性が保たれる。脱水性については、2.3.6 項でまとめる。

本研究における、Ca(OH)₂ 添加あり/なしの炭酸ガス化合法での粒子形状変化の概要を、Scheme 2-1 にまとめる。



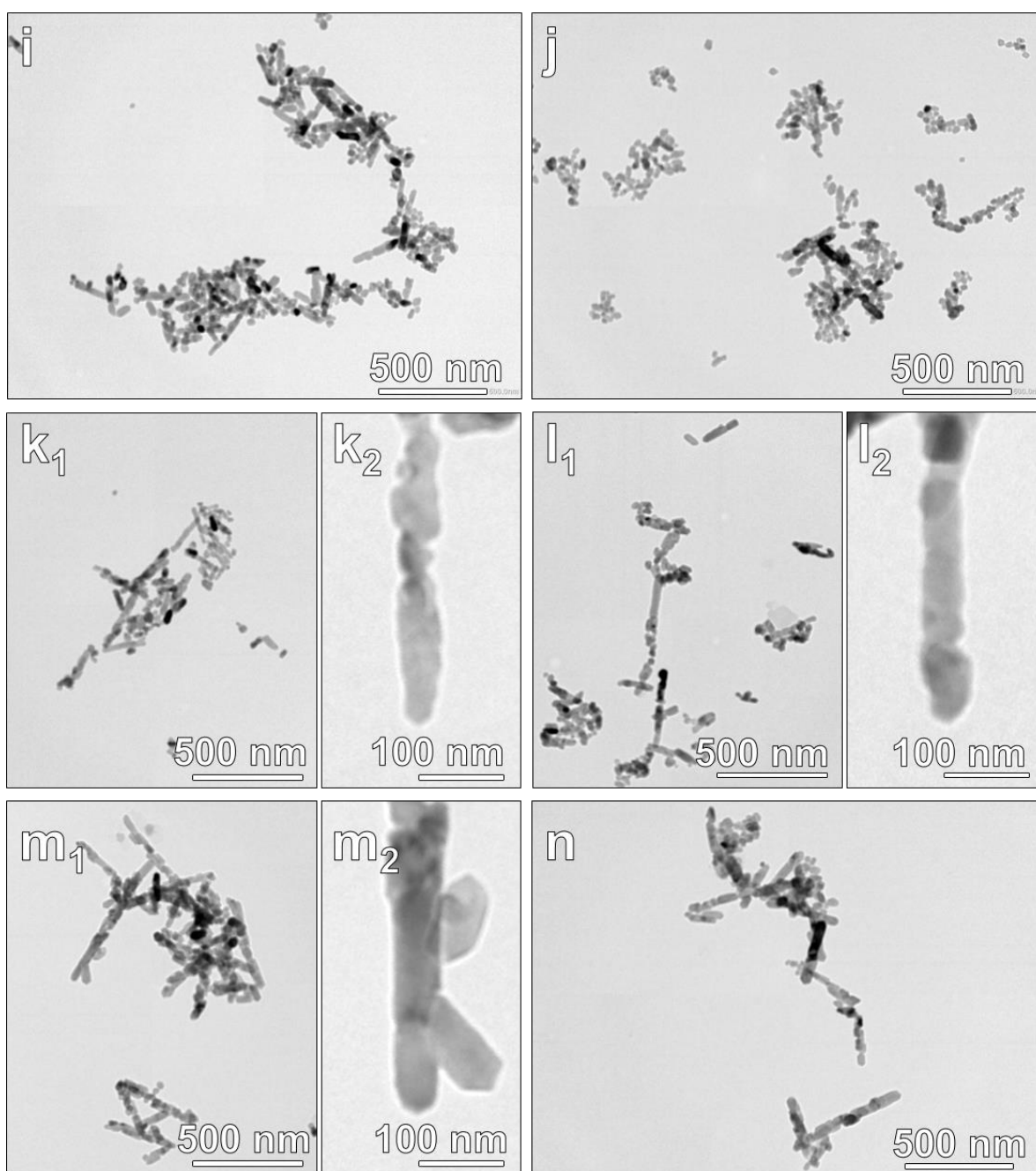
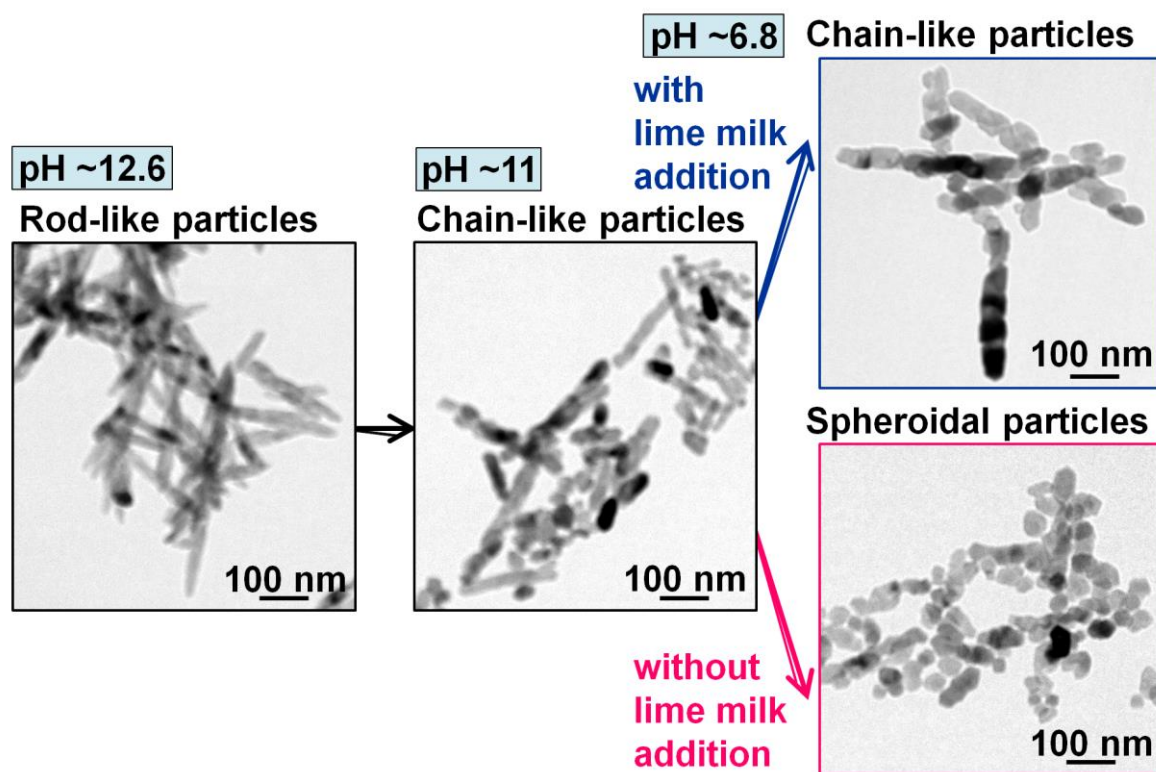


Fig. 2-8. BF-TEM images of particles (a) just before starting CO_2 gas bubbling, (b) 1 min, (c) 2 min, (d) 3 min, (e) 4 min, (f) 5 min, and (g) 30 min after starting CO_2 gas bubbling, (h) just before the pH starts to decrease, (i) at pH 11.0, and (j) at pH 7.0 during spheroidal particles preparation. And, BF-TEM images of particles (k) at the first, and (l) at the third lime milk adding point at pH 11.0, (m) at the last point where pH reaches 11.0, and (n) at pH 7.0 during chain-like particles preparation. All the alphabets correspond to the alphabets depicted in Fig. 2-5.



Scheme 2-1. Morphological transformations of the particles during the carbonation reaction with and without lime milk addition.

2.3.5. 凝集状態評価

2.3.5.1. 凝集体の形状評価

連鎖状粒子、菱面体粒子それぞれの凝集体を観察した FE-SEM 像を **Fig. 2-9(a,b)** に示す。菱面体粒子は空隙を伴わずに密な凝集体を形成しているのに対して、連鎖状粒子は互いに絡み合うように空隙を伴って空間的に疎な凝集体を形成していた。

水銀圧入法により測定した 10–1000 nm の範囲での細孔径分布を **Fig. 2-10** に示す。測定範囲内での最多確率空隙径は連鎖状粒子でおよそ 550 nm、菱面体粒子で 540 nm と測定され、大きな差は見受けられない。**Fig. 2-9(a,b)** に示した FE-SEM 観察結果と照らし合わせると、これらのピークは凝集体間の空隙に起因しているものと推定される。

一方で、低細孔径側のピークに着目すると、最多確率空隙径は連鎖状粒子で 74 nm、菱面体粒子で 35 nm と測定され、顕著な差が見られた。こちらについても FE-SEM 像と照らし合わせると、これは凝集体内の細孔に起因するピークであると考えられ、連鎖状粒子の空隙を伴った凝集構造がマクロな視点からも確かめられた。

ここで、大細孔径側のピークと小細孔径側のピークの範囲内で $dV/d\log(\text{Diameter})$ が極小になる点(連鎖状粒子: 176 nm、菱面体粒子: 157 nm)から細孔径 10 nm に至るまでに、水銀が圧入された体積を『凝集体内の細孔容積』と近似すると、細孔容積は連鎖状粒子で 0.81 mm³/g、菱面体粒子で 0.57 mm³/g と算出される。菱面体粒子と比較して、連鎖状粒子は凝集体内の細孔容積が約 40% 大きい凝集体を形成することがわかった。このような凝集体内の細孔容積の大きさが、2.3.7 項で言及するろ過ケーキの保水率の高さに寄与していると考えられる。**Table 2-4** に連鎖状粒子、菱面体粒子双方の凝集体内の最多確率空隙径と細孔容積をまとめる。

連鎖状粒子と菱面体粒子それぞれのスラリーを観察した cryo-SEM 像を **Fig. 2-9(c,d)** に示す。**Fig. 2-3** に試料模式図を示したように、バックグラウンドの暗いコントラストはアモルファスの氷に対応する。スラリー中で単分散している粒子も確認されるが、ほとんどの粒子は不定形の凝集体を形成していることがわかった。また、連鎖状粒子は菱面体粒子と比較して大きな凝集体を形成することが定性的に確認された。

FE-SEM 像から画像解析により求めた、個数基準の凝集体サイズ分布を **Fig. 2-11** に示す。また、平均凝集体サイズ、及び累積分布の 10%、50%、90% における凝集体サイズ(D₁₀、D₅₀、D₉₀)を **Table 2-4** に示す。連鎖状粒子は菱面体粒子に比べて、大きな凝集体を形成することが定量的に示された。すなわち、同じスラリー濃度であれば、液中に存在する連鎖状粒子の凝集体数は少なくなる。大きな凝集体の形成は空隙の大きいろ過ケーキの形成につながり、これが連鎖状粒子スラリーの高い脱水性発現の主因となっていると考えられる。

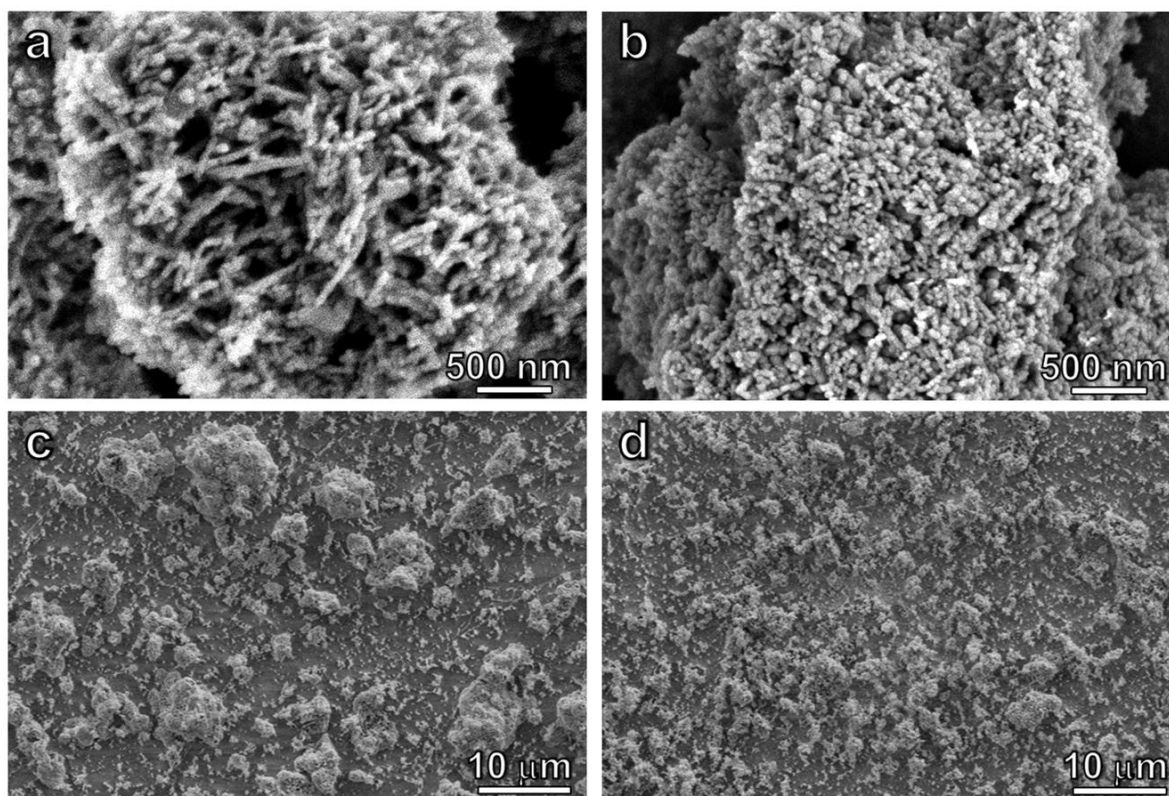


Fig. 2-9. FE-SEM images of agglomerates of (a) chain-like and (b) spheroidal particles in the forms of powder and cryo-SEM images of (c) chain-like and (b) spheroidal particles slurries.

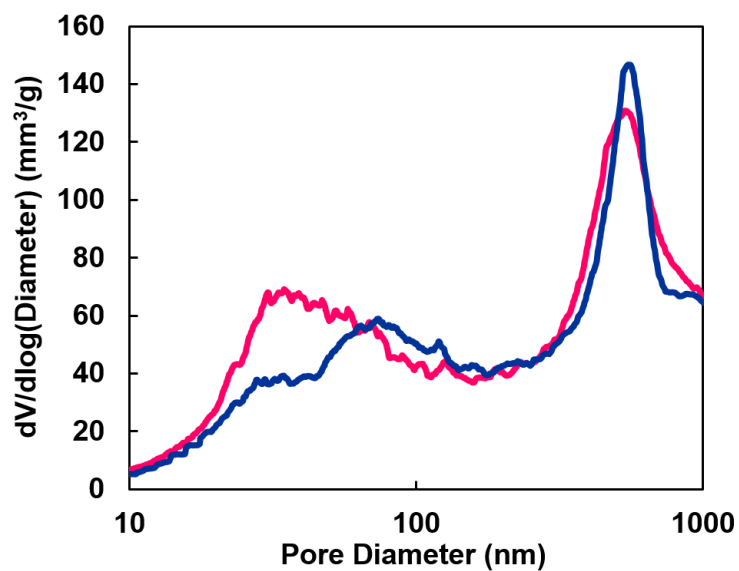


Fig. 2-10. Pore size distributions, for (blue) chain-like and (pink) monodispersed particles, in the range of 10–1000 nm measured by mercury intrusion porosimetry.

Table 2-4. Most frequent pore diameters and pore volume within agglomerates of chain-like and spheroidal particles. Agglomerate sizes of chain-like and spheroidal particles

		Chain-like particles	Spheroidal particles
Most frequent pore diameter	nm	74	35
Pore volume within agglomerate	mm ³ /g	0.81	0.57
Agglomerate size			
D ₁₀	μm	2.3	1.9
D ₅₀	μm	4.3	3.5
Average	μm	5.0	4.1
D ₉₀	μm	9.8	7.1

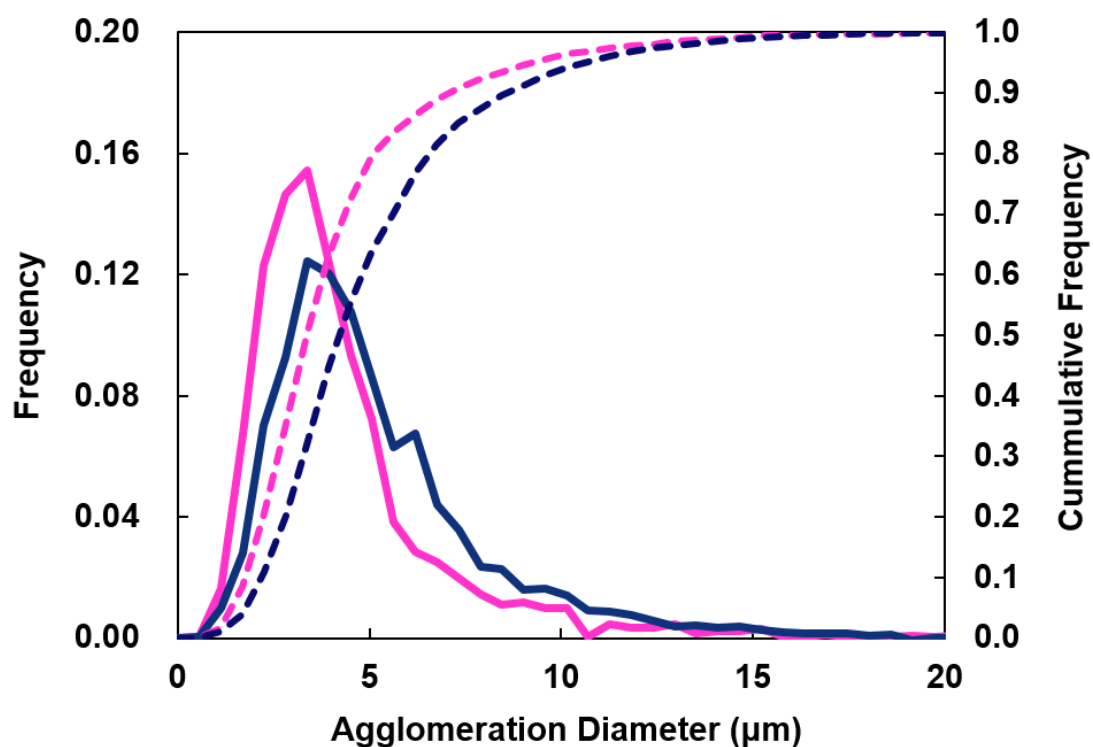


Fig. 2-11. Histograms of agglomerate size distributions for chain-like particles (blue solid line), for spheroidal particles (pink solid line), cumulative agglomerate size distributions for chain-like particles (blue dotted line), and for spheroidal particles (pink dotted line).

2.3.5.2. 凝集体の圧壊強度測定

ナノ粒子凝集体の再分散し易さの指標として、ナノインデンテーション法により凝集体の圧壊強度を測定した。直径 20 μm のフラットチップを用いて、直径 \sim 10 μm の凝集体を圧壊した。

連鎖状粒子、菱面体粒子それぞれの凝集体について、取得した荷重-変位曲線を **Fig. 2-12(a,b)**に示す。また、変位 500 nm 時の平均荷重を **Fig. 2-12(c)**に示す。エラーバーは標準偏差を表す。連鎖状粒子の凝集体は、菱面体粒子の凝集体と比較して、変形に要する荷重が小さく、またバラツキが大きいことがわかった。これは、**Fig. 2-9(a,b)**に FE-SEM 像を、**Fig. 2-10** に細孔径分布を示すように、菱面体粒子が互いに詰まった密な凝集体を形成するのに対して、連鎖状粒子は凝集体内に空隙を伴ったポーラスな凝集体を形成するためであると考えられる。連鎖状粒子の凝集体がより小さい荷重で変形するという事は、フィラーとして母材に混練したとき、材料中での分散性が高くなり、より均質で高い応用物性を発現することが期待される。

2.3.6. スラリーの脱水性

連鎖状粒子、及び菱面体粒子のスラリーについて、定圧吸引ろ過試験を行った結果を **Fig. 2-13** に示す。このグラフではろ過時間を横軸に、ろ液体積を縦軸にとり、ろ液が 25 mL 溜まる毎の時間をプロットしている。400 mL のスラリーから 150 mL のろ液を分離するのに必要な時間は、菱面体粒子でおよそ 360 秒に対して、連鎖状粒子ではおよそ 60 秒であり、連鎖状粒子のスラリーは劇的に高い脱水性を示すことが明らかになった。この脱水性の高さは、FE-SEM、cryo-SEM 観察で明らかにしたように、連鎖状粒子が大きな凝集体を形成することで、空隙の大きいろ過ケーキが形成されることに起因すると考えられる。

一方で、 -70 kPa の定圧吸引ろ過において、連鎖状粒子のスラリーから最終的に分離されたろ液量は、菱面体粒子に比べて少なかった。すなわち、連鎖状粒子のろ過ケーキは含水率が高い。これは、FE-SEM 観察、及び水銀圧入法による細孔径分布測定で明らかにした

ように、連鎖状粒子が形成するポーラスな凝集形状に起因して、凝集体内に水分をトラップするためであると考えられる。

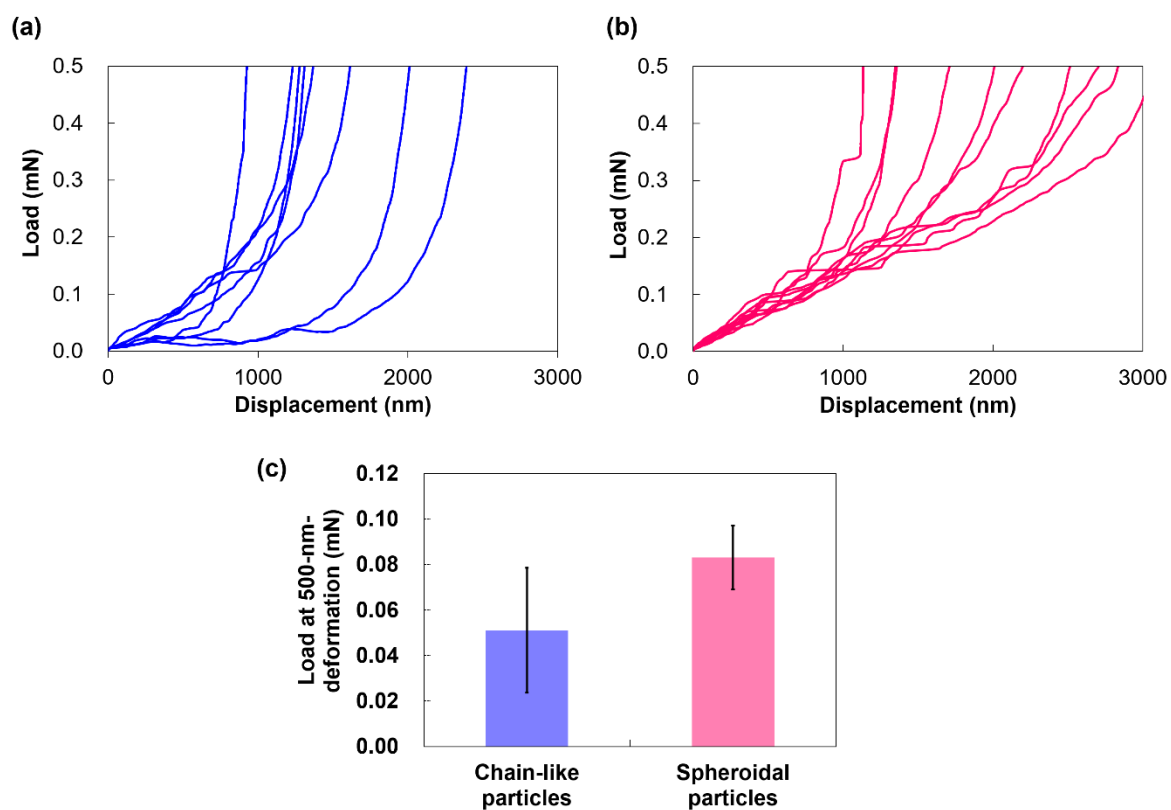


Fig. 2-12. Load-displacement curves for agglomerates of calcite (a) chain-like and (b) spheroidal nanoparticles. (c) Average compressive loads at 500 nm-deformation for chain-like and spheroidal particles. Error bars are standard deviations

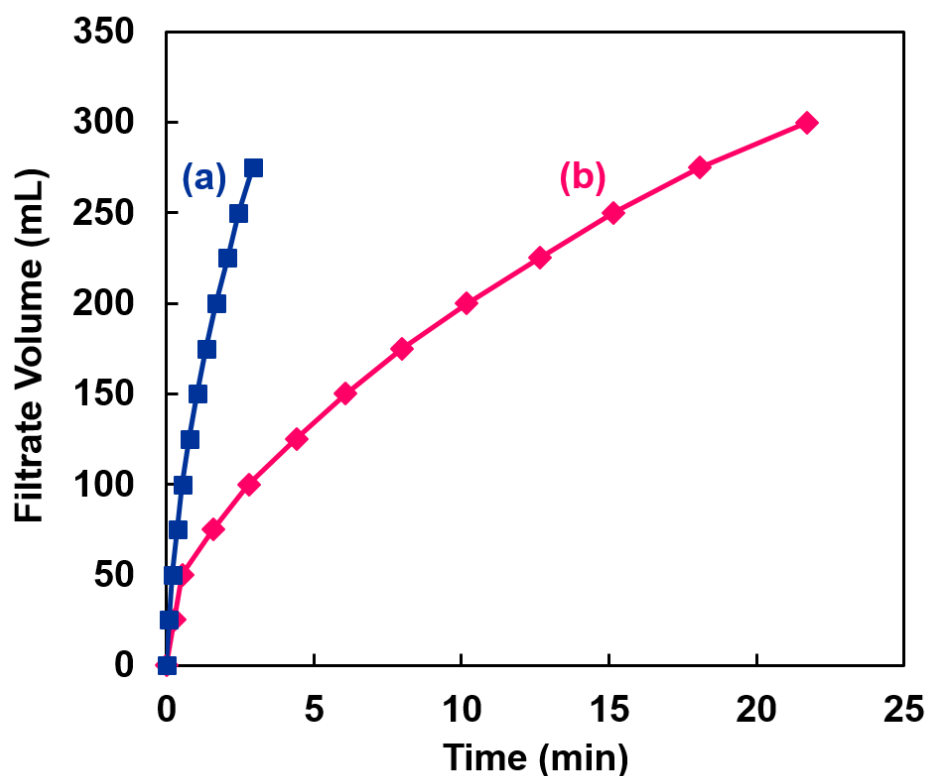


Fig. 2-13. Filtrate volume changes during the suction vacuum filterability tests as a function of time for (a) chain-like particles slurry and (b) monodispersed particles slurry.

本研究では連鎖状粒子の合成に際して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加回数は 3 回に設定した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加回数が増えるほど、スラリーの脱水性に与える影響を評価した結果を **Fig. 2-14** に示す。横軸に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加回数、縦軸に 400 mL のスラリーから 150 mL のろ液を分離するのにかけた時間をプロットしている。スラリーの脱水特性は石灰乳の添加回数に応じて高くなり、およそ 3 回で最大に達することがわかった。

Fig. 2-8(k-m) に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加回数毎の連鎖状粒子を観察した TEM 像を示したように、添加回数が増えるほど、連鎖状粒子の幅が大きく、くびれた節が強固になり、結果として連鎖状粒子の存在割合、アスペクト比が共に大きくなることがわかっている。これにより、添加回数に応じて、より大きい凝集体を形成して、空隙の大きいろ過ケーキを形成することが、脱水性が高まる機構であると考えられる。

カルサイトナノ粒子は液相合成され粉体状態で使用されることが多いため、その製造において脱水工程は重要である。これまでも、表面無処理のマイクロオーダーのカルサイト粒子を固液分離、粉体化することは可能であった。しかし、無処理のナノ粒子を工業スケールで粉体化することはできず、ナノ粒子粉体化に際しては粒子表面を脂肪酸や樹脂酸等の界面活性剤で修飾して疎水性を高める必要があった[13]。

一方、本研究で作製した連鎖状ナノ粒子のスラリーは、通常の菱面体粒子と比べて格段に高い脱水性を有し、表面無処理で粉体化できる。このような純粋粉体の作製は、食品、化粧品、医薬品など高い安全性が求められる分野へのカルサイトナノ粒子の応用をさらに広げる可能性がある。また、固液分離性の向上は、凝集の少ない粉体製造に繋がる可能性がある。

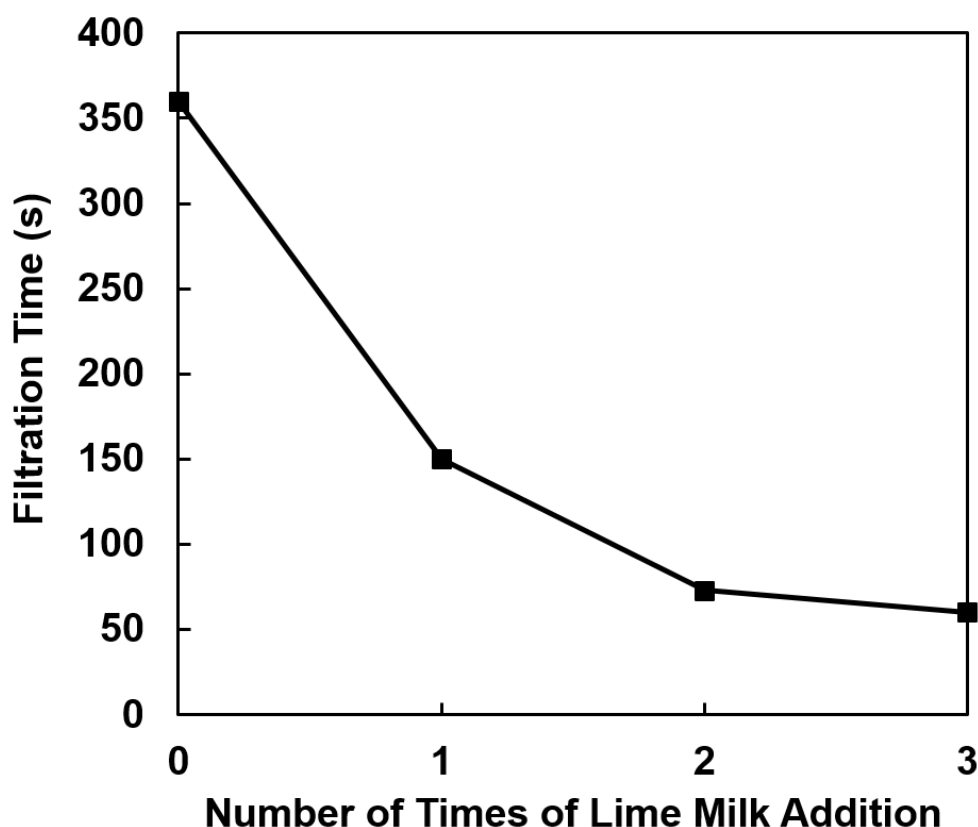


Fig. 2-14. The dependence of the number of lime milk addition during the carbonation reaction on the dewaterability of calcite slurries. Here, the filtrate time in the graph is defined as the time until the filtrate volume reaches 150 mL from 400 mL of slurries.

2.3.7. ろ過ケーキ品質

ろ過ケーキ乾燥前後の質量変化から算出した水分含有量、ビーズ容積置換法により測定した乾燥ケーキのかさ密度、レーザー顕微鏡で測定した高さ情報から算出した乾燥ケーキの算術平均表面高さ(S_a)を **Table 2-5** にまとめる。

連鎖状粒子のケーキ水分含有量は菱面体粒子よりも 10%程度大きかった。この保水性の高さは先述の通り、連鎖状粒子は空隙を伴う凝集構造をとるため、この空間にトラップされた水分を吸引ろ過では除去できないことが理由であると考えられる。

また、連鎖状粒子のケーキかさ密度は菱面体粒子と比較して、5%程度低かった。すなわち、連鎖状粒子はかさ高い、体積の大きいろ過ケーキを形成することが示された。これは、FE-SEM、cryo-SEM 観察で明らかにしたように、連鎖状粒子が大きな凝集体を形成することで、ケーキ中における粒子充填率が低くなるためであると考えられる。このケーキかさ密度の低さはろ過抵抗の低さに繋がるため、脱水性向上に直接的に効いていると考えられる。

連鎖状粒子、菱面体粒子それぞれの乾燥ケーキ表面を観察した共焦点走査レーザー顕微鏡像を **Fig. 2-15** に示す。表面粗さに顕著な差があることがわかる。両者の S_a を比較すると、連鎖状粒子のケーキ表面は菱面体粒子のケーキ表面と比較して 60%以上粗いことがわかった。この表面粗さも連鎖状粒子スラリーの高脱水性発現の一因となっていると考えられる。ただし、菱面体粒子スラリーの方が、回収されろ液量が若干多いこと、及び固液分離に要した時間がかかり長いこと(**Fig. 2-13**)を考慮する必要がある。

Table 2-5. Moisture contents of filtered cakes, bulk densities of the dried cakes and arithmetic average surface roughness of the dried cake surfaces

	Chain-like particles	Spheroidal particles
Moisture content	66 %	60 %
Bulk density	1.05 g/cm ³	1.11 g/cm ³
Surface roughness (S_a)	2.08 μ m	1.28 μ m

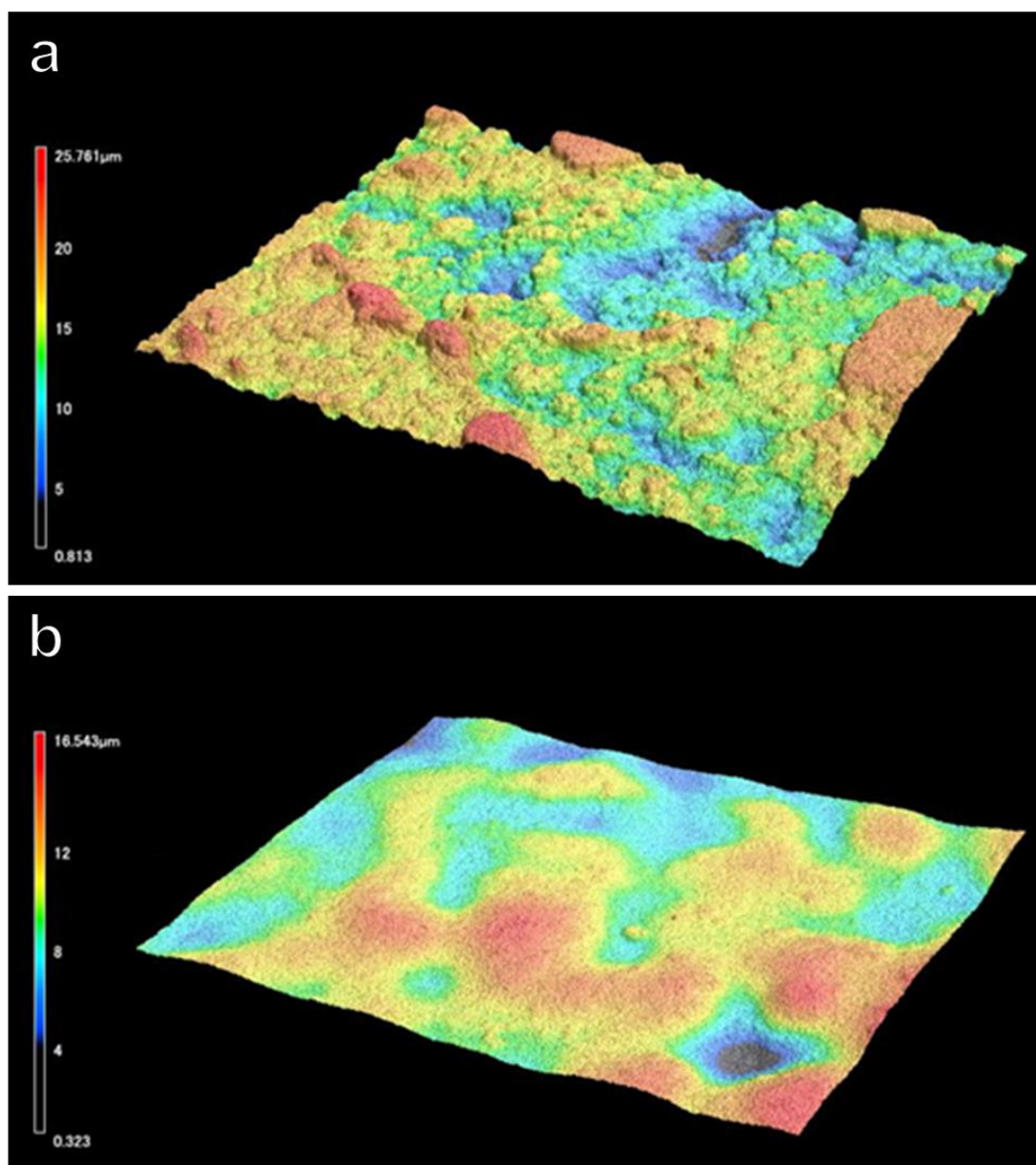


Fig. 2-15. Confocal scanning laser micrographs of the dried filtrate cake surfaces of (a) chain-like and (b) spheroidal particles (observation area: $240\ \mu\text{m} \times 210\ \mu\text{m}$).

2.4. 結論

これまで、炭酸ガス化合法によるカルサイト菱面体ナノ粒子形成過程において、アルカリ環境下で準安定的に連鎖状粒子が形成されることが報告されていた。本研究では、反応終了後の中性溶液下においても、カルサイト連鎖状ナノ粒子を安定的に作製する新規合成方法を提案した。合成中に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水スラリー(石灰乳)を添加するか否かという1つの合成条件を変えるだけで、同一出発材料から同等の結晶子サイズを有する連鎖状粒子と菱面体粒子を作り分けることに成功した。取得した連鎖状粒子と菱面体粒子の一次粒子構造、凝集状態、スラリー脱水性、ろ過ケーキ品質を比較しながら多角的に調査した。

TEM 観察の結果、連鎖状粒子の長軸方向はカルサイト構造の c 軸方向に相当し、隣り合う結晶子同士は原子レベルで接合していることがわかった。また、粒子形成の素過程を TEM 観察し、連鎖状粒子形成のメカニズムを提示した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加回数が多くなるほど、連鎖状粒子の幅が大きく、くびれた節が強固になり、結果として連鎖状粒子が安定化することがわかった。高アスペクト比を有するナノ粒子の作製は、カルサイトのフィラーとしての用途を拡張する物であると考えられる。

SEM 観察の結果、連鎖状粒子は空隙を伴った大きい凝集体を形成することが明らかになった。その結果、ろ過ケーキの密度が低くなり、ろ過抵抗が低下、ケーキ保水率の上昇することがわかった。このように、界面活性剤のような添加剤を用いずに脱水性を向上させる技術は、ナノ粒子の製造工程をデザインする上で、自由度を高めることに繋がると考えられる。

2.5. 参考文献

1. M. Avella, S. Cosco, M. L. Di Lorenzo, E. Di Pace and M. E. Errico, Influence of CaCO₃ nanoparticles shape on thermal and crystallization behavior of isotactic polypropylene based nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2005, **80**, 131–136.
2. M. Avella, S. Cosco, M. L. Di Lorenzo, E. Di Pace, M. E. Errico and G. Gentile, Nucleation activity of nanosized CaCO₃ on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape, and coating, *Eur. Polym. J.*, 2006, **42**, 1548–1557.
3. T. Ebina and F. Mizukami, Flexible transparent clay films with heat-resistant and high gas-barrier properties, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2450–2453.
4. 山田英夫, 原尚道, Ca(OH)₂-H₂O-CO₂系反応によるコロイド状炭酸カルシウムの生成過程, 石膏と石灰, 1985, **194**, 3–12.
5. 三木宏, 石灰乳と炭酸ガスの初期反応が炭カル結晶におよぼす影響, 石膏と石灰, 1967, **91**, 18–26.
6. J. G. Carmona, J. G. Morales, J. F. Sáinz, E. Loste and R. R. Clemente, The mechanism of precipitation of chain-like calcite, *J. Cryst. Growth*, 2004, **262**, 479–489.
7. K. Eguchi, T. Satake, M. Tajika, S. Kuwamoto, K. Yokoyama, J. Matsui, T. Issiki and N. Umesaki, Formation and Growth Mechanism of Calcium Carbonate Nanoparticles via a Bubbling Method, *IPO Cont. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2011, **18**, 062001.
8. M. Takasaki, Y. Kezuka, M. Tajika, Y. Oaki and H. Imai, Evolution of Calcite Nanocrystals through Oriented Attachment and Fragmentation: Multistep Pathway Involving Bottom-Up and Break-Down Stages, *ACS Omega*, 2017, **2**, 8997–9001.
9. M. Takasaki, Y. Kimura, T. Yamazaki, Y. Oaki and H. Imai, 1D oriented attachment of calcite nanocrystals: formation of single-crystalline rods through collision, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 61346–61350.
10. M. Takasaki, Y. Oaki and H. Imai, Switchable oriented attachment and detachment of calcite nanocrystals, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 8999–9002.
11. K. Benzerara, M. Nicolas, F. Guyot, C. Dominci and P. Gillet, Nanobacteria-like calcite single crystals at the surface of the Tataouine meteorite, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2003, **100**, 7438–7442.
12. 入谷英司, コロイドの固液分離操作の新展開, 粉碎, 2017, **61**, 14–20.

13. C. Han, Y. Hu, K. Wang and G. Luo, Preparation and in-situ surface modification of CaCO₃ nanoparticles with calcium stearate in a microreaction system, *Powder Technol.*, 2019, **356**, 414–422.
14. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
15. R. S. Mikhail and S. Brunauer, Surface Area Measurements by Nitrogen and Argon Adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, **52**, 572–577.
16. P. Scherrer, Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1918, **2**, 96–100.
17. ISO 25178-2:2012, Geometrical product specifications (GPS) – Surface texture: Areal – Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters.
18. C. R. Hubbard and E. H. Evans, The Reference Intensity Ratio, *I/I_c*, for Computer Simulated Powder Patterns, *J. Appl. Cryst.*, 1976, **9**, 169–174.

Acknowledgement

Parts of this chapter are reproduced with permission from: Yuki Kezuka, Yoshiki Kuma, Shinsuke Nakai, Kei Matsubara and Masahiko Tajika, “Calcium carbonate chain-like nanoparticles: Synthesis, structural characterization, and dewaterability”, *Powder Technol.*, **335**, 195–203 (2018). Copyright 2018 Elsevier.

第3章

Mg(OH)₂ 添加による連鎖状ナノ粒子の合成とアスペクト比制御

3.1. 緒言

炭酸ガス化合法(水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)スラリーへの炭酸ガス導入)によりカルサイト菱面体ナノ粒子を合成する過程、アルカリ環境において連鎖状ナノ粒子が準安定的に形成される[1-5]。これを最終生成物として中性溶液中で安定化させる方法として、合成過程で Ca(OH)₂ スラリーを少量添加する方法を第2章で確立した。この Ca(OH)₂ 添加法のメリットとして、高純度のカルサイトナノ粒子の粉体を作製できることから、食品、化粧品、医薬品などヘルスケアの観点から純度が求められる分野への応用が期待できることが挙げられる。一方で、通常の合成に比べると、操作が多少複雑、合成時間が長い、連鎖状粒子のアスペクト比制御が容易ではない、というデメリットがある。

そこで本研究では、ゴムやプラスチックなど、高純度が求められない用途への応用を見据えて、より簡便に連鎖状粒子を合成する方法として不純物添加のアプローチを考えた。ペプチド[6]やタンパク質[7]など、一部の有機化合物の添加が、カルサイトの成長を促進することが報告されているが、ほとんどの添加剤や元素不純物は阻害作用を示す。例えば、Mg²⁺ [8-11]、Sr²⁺ [12-14]、Ba²⁺ [12]などの陽イオンや、SO₄²⁻ [15,16]、PO₄³⁻ [17]などの陰イオンは、カルサイト結晶に取り込まれることで成長速度を低下させることが示されている。成長阻害のメカニズムは、キंकブロッキングモデル[14]、結晶溶解度モデルの増加[10]と減少[11]で説明される。Mg²⁺は、CO₂リッチな溶液ではカルサイトの溶解を阻害、CO₂フリーな溶液では溶解を促進する作用があることが報告されている[10,11]。

本研究では高アスペクト比を有するカルサイト連鎖状ナノ粒子を作製するために、種々の水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂)添加量で、炭酸ガス化合法によりカルサイトを合成した。

カルサイト中で最もコモンな不純物元素の1つで、カルサイトの成長を阻害することが多く報告されているマグネシウムイオン(Mg²⁺)をドーパントとして選択した。これにより、合成過程で準安定的に形成される連鎖状粒子から最終的に形成される菱面体粒子への形状変化を阻害し、最終生成物として連鎖状粒子を取得できると考えた。結果として、合成開始前に Mg(OH)₂ 粒子を添加するだけで、無添加で通常の丸みを帯びた菱面体粒子を合成する場合と同等の反応時間で、カルサイト連鎖状ナノ粒子を作製できることがわかった。

また、添加量を変化させることで、粒子のアスペクト比を制御できることがわかった。作製したナノ粒子について詳細な構造解析を行い、連鎖状粒子の形成機構、アスペクト比の制御機構を議論した。また、作製した Mg²⁺添加連鎖状粒子をフィラーとしてゴムに配合すると、通常の菱面体粒子を配合した場合と比較して、ゴムの力学強度が格段に向上することがわかった。

3.2. 実験方法

3.2.1. カルサイトスラリーの調整

出発材料には、高純度 Ca(OH)₂ (純度~99.99%、白石工業製、ピュアカル®-H)、Mg(OH)₂ (純度>99.9%、富士フイルム和光純薬製)及び CO₂ ガス(純度>99.5%、昭和電工ガスプロダクツ)を出発材料として用いた。無添加、及び Mg²⁺ 2000 ppm、5000 ppm、10000 ppm 添加の Ca(OH)₂ 水スラリーを固形分濃度 5.0 wt% になるよう希釈、攪拌し調整した。本研究では Mg²⁺濃度を Ca(OH)₂ 単位質量あたりの Mg 質量として、ppm 単位で表記する。

それぞれのスラリーをステンレス製の反応槽(Fig. 2-1)にて 15°C に温調し、CO₂ (30 vol%)・エア(70 vol%)の混合ガスを反応槽下部より初期固形分 100 g あたりおよそ 8.0 L/min の速度で、pH が 6.8 に至るまで導入した。炭酸化反応中、懸濁液は常に機械的に攪拌し、ポータブル pH 計(WM-32EP、東亜ディーディーケー製)を用いて pH を連続的に計測した。反応終

了後、懸濁液を十分量のエタノールで洗浄し、吸引ろ過した後、真空乾燥することで粉体化した。

3.2.2. 構造解析

出発材料(Ca(OH)₂)、及び合成した 4 試料の不純物濃度を iCE 3300-Uni system (Thermo Fisher Scientific Inc. 製) を用いた ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy; 誘電結合プラズマ発光分光法) により測定した。測定用試料は粉体試料 0.5 g を硝酸 2 mL と蒸留水 5 mL に溶き、180°C で 1 時間熱処理した後、蒸留水で 100 mL までメスアップすることで調整した。

BET 比表面積(Brunauer-Emmett-Teller specific surface areas; BET-SSA)測定は Macsorb HM Model-1208 (マウンテック製) を用いて、窒素ガス吸着・1 点法により行った[18,19]。測定前に粉体試料を真空下で 105°C・1 時間乾燥した。

結晶相の同定、平均結晶子サイズ測定及び格子定数測定を目的として、粉末 XRD (X-ray diffractometry; X 線回折法) による分析を行った。装置は高分解能・高速 1 次元 X 線検出器 D/teX Ultra 250 を搭載した SmartLab (リガク製) を電圧 45 kV、電流 200 mA で使用し、Ni 薄膜フィルターで K_{β} 線を除去した Cu- K_{α} 線(波長 $\lambda = 0.15406$ nm) を 0.5° の発散スリットで平行化した。XRD パターンは $2\theta = 10\text{--}90^{\circ}$ の範囲で、走査速度 10.0°/min、ステップサイズ $2\theta = 0.01^{\circ}$ で取得した。データ解析にはリガク製のソフトウェア PDXL を用いた。平均結晶子サイズはカルサイト 104 反射ピーク ($2\theta = 29.5^{\circ}$) の半値幅から、シェラーの式[20] を用いて算出した(シェラー定数: 0.94)。格子定数の決定は解析ソフトウェア RIETAN-FP[21] を用いて、Le Bail 法[22] により行った。

一次粒子形状を探索するための TEM (transmission electron microscopy; 透過型電子顕微鏡) 観察には、LaB₆ 熱電子銃を搭載した JEM-2100HR (日本電子製、加速電圧 200 kV) を用いた。TEM 観察用の試料作製は、粉体試料を 0.2 wt% になるようエタノールに懸濁させ、カーボン/コロジオンコートされた銅製メッシュの上に滴下し、余分な水分を除去し、真空乾燥する

ことにより作製した。粒子の個数基準のアスペクト比は画像解析ソフト WinROOF (三谷商事製)を用いて、TEM 像から統計的に長さと同幅を測定することで求めた。制限視野電子回折 (selected area electron diffraction; SAED) 図形を取得し、一次粒子の構造を解析した。

Mg²⁺ 10000 ppm 添加試料について、STEM (Scanning TEM; 走査透過型電子顕微鏡) 観察及び STEM-EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy; エネルギー分散型 X 線分光法) によるマッピング分析を行った。観察にはフィールドエミッション (field emission; FE) 型電子銃及び SDD (silicon drift detector; シリコンドリフト検出器) を搭載した ARM-200F (日本電子製、加速電圧 200 kV) を用いた。

また、無添加及び Mg²⁺ 10000 ppm 添加試料における粒子の凝集状態を JSM-6330F (日本電子製、加速電圧 3.0 kV) を用いて FE-SEM (scanning electron microscopy; 走査型電子顕微鏡法) 観察した。SEM 観察用の試料作製は Si 基板上に粉体試料を散布した後、導電性付与のため Neoc-Pro (メイワフォーシス製) でオスミウム蒸着を施すことで作製した。

Mg-K XANES (X-ray adsorption near-edge structure; X 線吸収端近傍構造) スペクトルは分子科学研究所の極紫外光実験施設 UVSOR の軟 X 線ビームライン BL2A を使用して、部分蛍光収量法により取得した[23]。軟 X 線の単色化には beryl-(1010) 二結晶分光器を用いた。測定用の粉体試料は金属板上にカーボンテープで担持した。

参照試料には Mg-カルサイト (Mg_xCa_{1-x}CO₃)、ドロマイト (CaMg(CO₃)₂) (白雲石工業製)、塩基性炭酸マグネシウム (MgCO₃ · xH₂O) (富士フィルム和光純薬製)、及び Mg(OH)₂ (富士フィルム和光純薬製) を用いた。Mg-カルサイトは塩化カルシウム (CaCl₂)、塩化マグネシウム (MgCl₂)、及び炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) (いずれも富士フィルム和光純薬製) を用いて、Mg 濃度が 25000 ppm になるよう、Kojima らの方法[24]で合成した。

取得した Mg-K XANES スペクトルの詳細を探索するため、Mg-カルサイトの Mg-K XANES スペクトルを第一原理で計算した[25]。計算には 80 原子からなる 2 × 2 × 2 菱面体スーパーセルにおいて、1つの Ca サイトを Mg で置換したモデルを使用した。VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) コード[26–28]を用いて、密度汎関数理論に基づく平面波基底 (projector augmented wave; PAW) 法[29]を用いてモデルを最適化した。平面波カットオフエネルギーは 600 eV に設定し、逆格子空間における k 点サンプリングは Γ 点を中心とした 2 × 2 × 2

Monkhorst-Pack メッシュ[30]を使用した。交換相互作用(E_{xc})には一般化勾配近似 GGA-PBE (generalized gradient approximation proposed by Perdew, Burke, and Ernzerhof) を適用した[31]。Mg、Ca、C、O の初期電子配置はそれぞれ $2s^22p^63s^2$ 、 $3s^23p^64s^2$ 、 $2s^22p^2$ 、 $2s^22p^4$ とした。格子定数と内部原子座標については、原子に働く応力が 0.03 GPa 以下かつ力が 0.01 eV/atom 以下になるまで最適化を行った。続いて、より厳しい条件(カットオフエネルギー: 800 eV、 $4 \times 4 \times 4$ Monkhorst-Pack メッシュ)で収束判定試験を行い、トータルエネルギーが 6 meV/atom 以下に収束することを確認した。

XANES スペクトルは WIEN2k コード[32]の補強平面波+局在軌道(augmented plane wave + local orbital (APW + lo))により取得した。平面波のカットオフパラメータ $R_{MT}K_{MAX} = 6.0 \text{ bohr Ry}^{1/2}$ とした。Mg、Ca、C、O の MT 半径(R_{MT})はそれぞれ 1.50、1.50、1.15、1.20 bohr に設定した。XANES の計算にも E_{xc} には GGA-PBE を用いた。k 点サンプリングは構造最適化と同条件とした。電子が励起した際に生じる内殻軌道のホール効果を計算に加味した。 $R_{MT}K_{MAX} = 7.0 \text{ bohr Ry}^{1/2}$ 、k 点サンプリングは Γ 点を中心とした $4 \times 4 \times 4$ Monkhorst-Pack メッシュとして、それぞれ収束判定試験を行い、Mg-K XANES の遷移エネルギーが 0.01 eV 以内に収束することを確認した。実験と計算でそれぞれ求めた Mg-K XANES のエネルギーシフトを参照物質のホワイトラインで評価し、計算スペクトルを -15.0 eV シフトさせた。

ドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)について、同様に Mg-K XANES を計算した。ブルサイト($\text{Mg}(\text{OH})_2$)については O-H 結合距離が短いため、 $R_{MT}K_{MAX} = 4.0 \text{ bohr Ry}^{1/2}$ として Mg-K XANES を計算し、結果として H の R_{MT} は 0.63 bohr と小さい値を取った。計算モデルと k 点サンプリングを Table 3-1 にまとめる。

Table 3-1. Calculated models and k -meshes for reference materials

Compound	Supercell	k -mesh
Mg-calcite, $\text{Ca}_{0.9375}\text{Mg}_{0.0625}\text{CO}_3$	rhombohedral $2 \times 2 \times 2$ (80 atoms)	Γ -shifted $2 \times 2 \times 2$
Dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	rhombohedral $2 \times 2 \times 2$ (80 atoms)	Γ -shifted $2 \times 2 \times 2$
Brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$	hexagonal $3 \times 3 \times 2$ (80 atoms)	Γ -shifted $2 \times 2 \times 2$

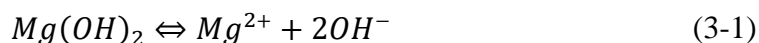
3.3. 結果と考察

3.3.1. 合成と不純物濃度測定

出発材料として用いた高純度 Ca(OH)₂ 及び Mg(OH)₂ の粒子形状を観察した TEM 明視野 (bright-field (BF)-TEM) 像を Fig. 3-1 に示す。前者はおよそ 500 nm、後者はおよそ 70 nm の平均粒子径であった。アルカリ環境下において、両方の試薬は飽和水溶液中にコロイド粒子として懸濁している状態にある。

無添加及び Mg²⁺ 2000 ppm、5000 ppm、10000 ppm 添加の系における、合成過程のスラリー pH 変化を Fig. 3-2 に示す。炭酸化反応の開始直後(0–10 min)、すべての反応系において pH が一時的に降下し、すぐに回復している。第2章でも述べたように(Fig. 2-5)、この pH 一次降下は、Ca(OH)₂ 粒子表面で ACC 球状粒子が生成することで、Ca(OH)₂ 粒子の溶解速度が低下し、液中の OH⁻ 濃度が低下することが原因である。その後、pH が回復するのは Ca(OH)₂ 粒子表面から球状 ACC が消失するためである。炭酸化反応を開始して約 50 分後、pH ~12.6 に到達した後、急激な pH 降下が見られた。これは、スラリー中の Ca(OH)₂ が消失し、液中への OH⁻ の供給が停止するためである。すなわち、この時点以降の炭酸化反応は炭酸カルシウムの種結晶を有する Ca(OH)₂ 飽和水溶液の炭酸化過程と言える。

次いで、Mg²⁺ 添加系において、pH が 8.5–9.5 に到達する際に pH 降下の停滞が見られた。この停滞ピークは Mg²⁺ の添加量が多いほど大きかった。この pH の停滞は式(3-1)に示す Mg(OH)₂ 粒子の溶解に伴って液中に OH⁻ が放出されることに伴う pH 緩衝作用で説明できる。



25°C におけるバルク Mg(OH)₂ の溶解度積(5.61 × 10⁻¹²) [33]を用いると、Mg(OH)₂ が純水への溶解を開始する pH は 10.0 と計算される。これは、今回 Mg²⁺ 添加系において pH 降下の停滞が生じた pH と概ね一致する。その後、最終的には無添加の系、Mg²⁺ 添加の系すべてにおいて、pH は中性の値まで降下した。反応終点をスラリー pH が 6.8 に到達した時点とすると、反応に要した時間は無添加、及び Mg²⁺ 2000 ppm、5000 ppm、10000 ppm 添加の系でそ

れぞれ 60 分、61 分、64 分、66 分と、 Mg^{2+} 添加量が増すにつれわずかに増加した。これは、導入した CO_2 ガスが中和反応の他に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解にも消費されたためである。

炭酸化反応終了後、スラリーを粉体化し、ICP-AES を用いて不純物濃度を測定した。原料 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び合成した 4 試料における Mg 及びその他の不純物元素濃度を **Table 3-2** にまとめる。原料及び無添加品の純度は約 99.99% であった。 Mg^{2+} 添加系において、 Mg^{2+} 以外の不純物元素の総量は 0.01% 以下であり、 Mg^{2+} 以外の不純物元素の影響は無視できると考えられる。 Mg^{2+} 添加系において、添加量のおよそ 60% が粉体に存在していることがわかり、残りはおろ過工程においてろ液として流れたと考えられる。量的な議論を容易にするために、 Mg^{2+} 濃度をカチオン比に換算した表を **Table 3-3** に示す。なお、本研究では純度 4N の高純度品を原料として用いたが、通常の国産石灰石を原料として用いると、Mg 濃度は 1000 ppm 程度である (*i.e.*, 第 2 章、**Table 2-1**)。

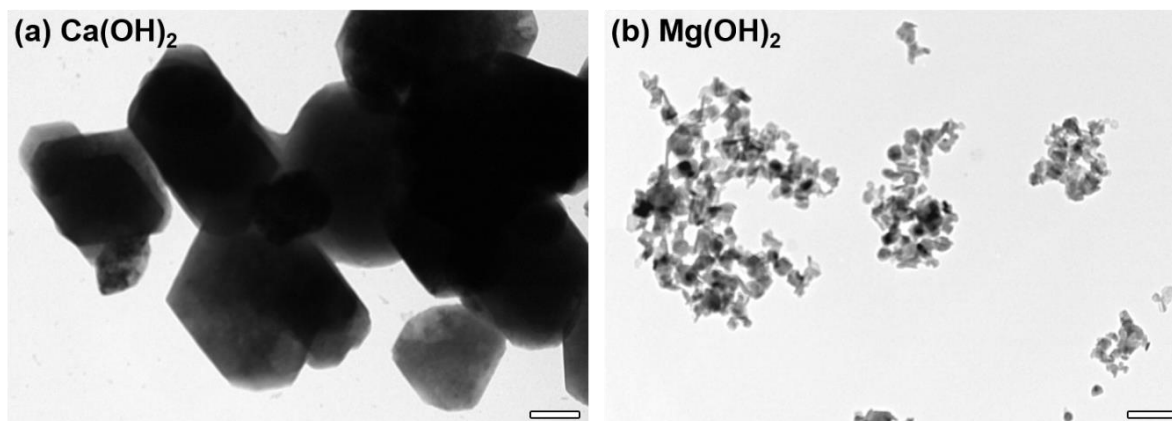


Fig. 3-1. BF-TEM images of (a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles and (b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles, used as starting materials. The scale bars are 200 nm.

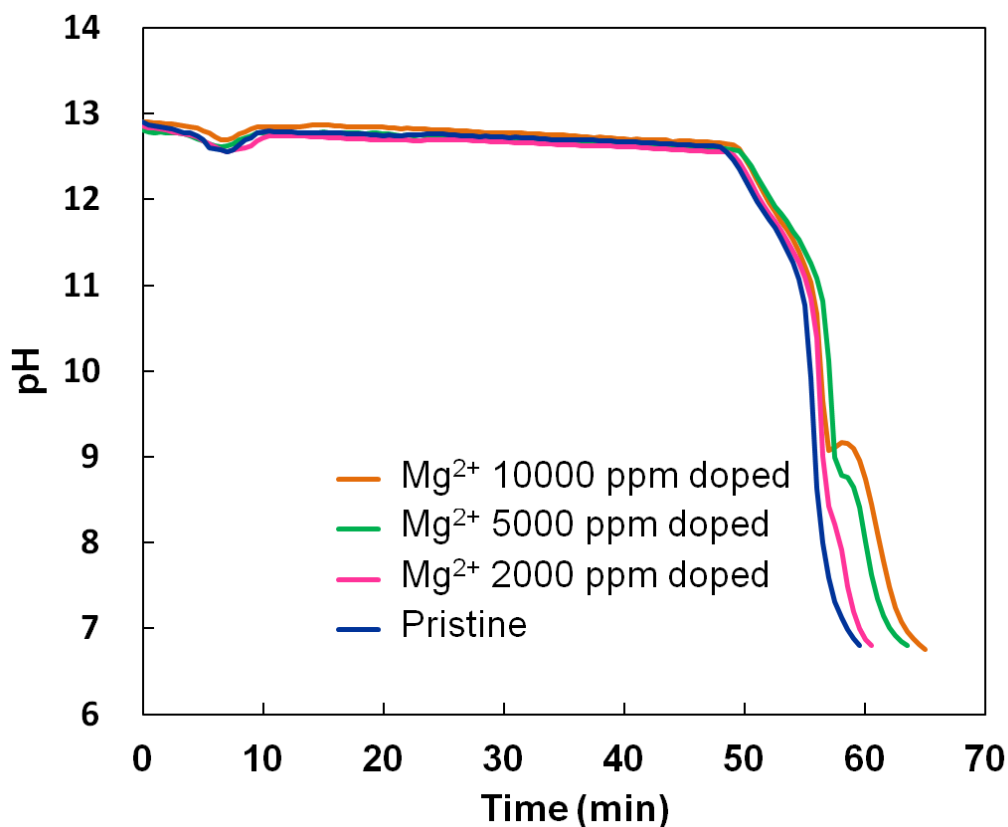


Fig. 3-2. Changes in the slurry pH during carbonation reactions for the synthesis of pristine and Mg²⁺-doped (with different doping amounts) calcium carbonate nanoparticles.

Table 3-2. Concentrations (in ppm) of various impurities in Ca(OH)₂ and the four types of carbonates synthesized, determined by ICP-AES. Other impurity elements not listed here were under the detection limits

	Mg	Na	Si	Fe	Al	Zn	Pb	Sr	Cr
Ca(OH) ₂	9.5	36	40	7.9	1.2	1.9	2.3	1.8	1.6
Pristine CaCO ₃	7.6	28	26	5.4	1.8	1.5	1.4	1.3	1.0
Mg ²⁺ 2000 ppm doped CaCO ₃	1300	20	11	9.6	1.3	0.68	2.7	1.5	1.1
Mg ²⁺ 5000 ppm doped CaCO ₃	3100	20	11	7.7	2.2	0.74	2.7	1.7	1.1
Mg ²⁺ 10000 ppm doped CaCO ₃	6100	21	13	6.9	2.7	1.2	3.5	1.4	1.0

Table 3-3. Mg concentration conversion table

	Mg concentrations (ppm)	Mg/(Mg+Ca) atomic ratio (%)
Mg ²⁺ 2000 ppm doped CaCO ₃	1300	0.4
Mg ²⁺ 5000 ppm doped CaCO ₃	3100	0.9
Mg ²⁺ 10000 ppm doped CaCO ₃	6100	1.8

3.3.2. 構造解析

合成した4種類の試料について取得した粉末 XRD パターンを Fig. 3-3 に示す。いずれの試料についても、すべてのピークはカルサイト構造(ICDD Card No. 00-066-0867)に指数付けされ、原材料である Ca(OH)₂ や Mg(OH)₂ の残存あるいはカルサイト以外の多形や不純物相の存在は検出されなかった。

次に、XRD 測定結果について Le Bail 法[22]で解析を行い、格子定数の精密化を行った。この結果を Table 3-4 に載せる。この解析において、信頼性因子 R_{wp} 、 R_e 、及び適合度(goodness-of-fit) S はいずれの試料についても $R_{wp} < 2.6\%$ 、 $R_e < 1.7\%$ 、 $S < 1.6$ で、プロファイルフィッティングは統計的に良好であると判断できる。Mg²⁺添加量が増えると、格子定数 a 、 c いずれもわずかに単調減少することがわかった。カルサイトとマグネサイト(MgCO₃)の結晶構造はいずれもカルサイト構造(空間群: $R\bar{3}c$)に属するが、Mg²⁺は Ca²⁺よりイオン半径が小さいので[34]、カルサイトの a 、 c は 4.988、17.061 Å、マグネサイトは 4.635、15.019 Å (それぞれカルサイトより~7.1%、~12.0%小さい)である[35]。このことから考えても、今回の実験結果において Mg²⁺はカルサイト構造の Ca²⁺サイトに置換して存在する可能性が示唆された。本件は後に詳細に確かめる。先行研究によると、反応条件によってはカルサイトの Ca²⁺サイトの 47%が Mg²⁺で置換されている例もあり[36]、本実験の添加量で Mg²⁺が Ca²⁺サイトを置換している可能性は十分にある。

一方で、Mg²⁺添加量が多くなるほど、XRD パターンのピーク幅が広がっていることが確認できる(**Fig. 3-3**)。カルサイト構造の最強ピークである 10 $\bar{1}$ 4 反射(~29.5°)において測定した結晶子サイズを、BET 比表面積とともに **Table 3-4** にまとめる。Mg²⁺添加量が多くなるほど結晶子サイズは小さく BET 比表面積は大きくなることがわかり、Mg²⁺による結晶成長阻害が示唆された。

合成したナノ粒子を観察した BF-TEM 像を **Fig. 3-4** に示す。無添加の系では丸みを帯びた不完全な菱面体ナノ粒子(アスペクト比: ~1)が、Mg²⁺添加の系ではいずれについても高アスペクト比の連鎖状ナノ粒子が観察された。炭酸ガス化合法の過程で Ca(OH)₂ を繰り返し添加するような煩雑な操作(Ca(OH)₂ 添加法) (第2章)を採らずとも、Mg(OH)₂ をあらかじめ原材料に添加しておくだけで、異方性 1D ナノ粒子を作製することに成功した。

TEM 画像解析により測定した平均粒子幅、長さ及びアスペクト比を **Table 3-4** にまとめる。Mg²⁺添加量が多くなるにつれ、粒子幅は小さく、粒子長さは大きくなり、結果アスペクト比が増大することがわかった。Mg²⁺添加連鎖状粒子の個数基準でのアスペクト比分布を **Fig. 3-5** に示す。Mg²⁺添加量が多くなるにつれ、ピークはブロードになるが、低アスペクト比粒子の存在割合が減り、高アスペクト比の割合が増えることがわかった。Mg²⁺ 5000、及び 10000 ppm 添加の系(平均アスペクト比 4.9、及び 6.1)では石灰乳添加法で合成された連鎖状粒子(平均アスペクト比 4.3)よりもアスペクト比の大きい連鎖状粒子を作製できた。

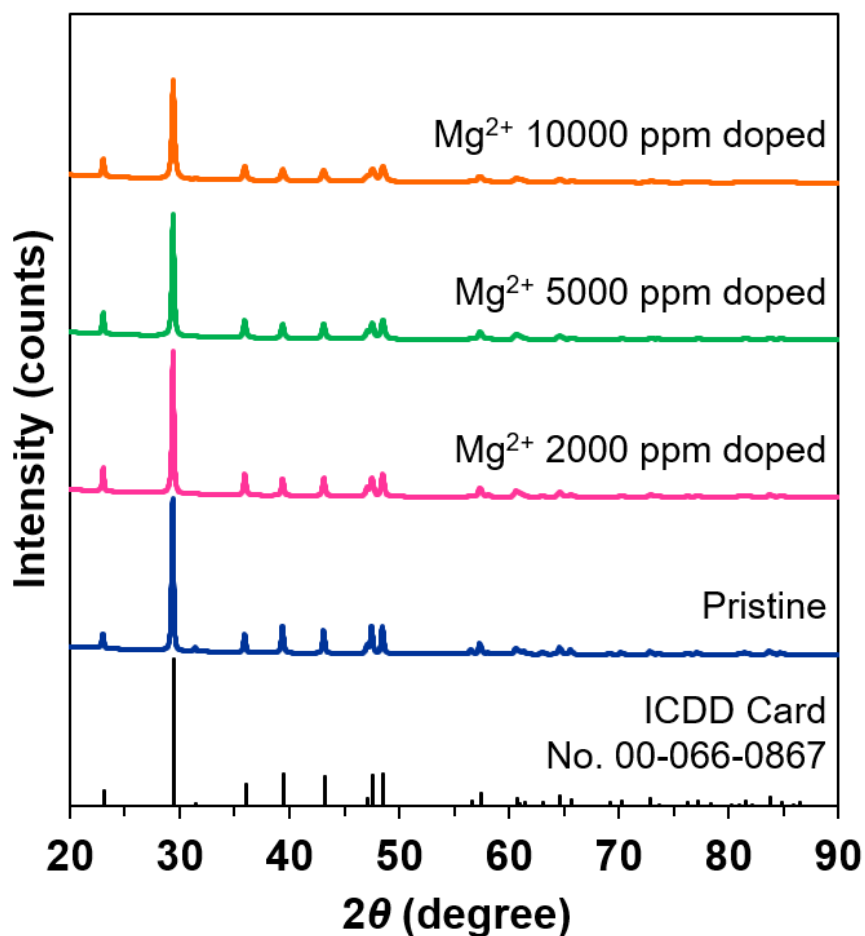


Fig. 3-3. Powder XRD patterns of pristine and Mg²⁺-doped (with different doping amounts) calcium carbonate samples. The reflections of calcite are also depicted (ICDD Card No. 00-066-0867).

Table 3-4. Chemical and structural parameters of the four types of carbonate nanoparticles synthesized

	Mg ²⁺ Content (ppm)	Lattice Parameter		Crystallite Size (nm)	BET-SSA (m ² /g)	Aspect Ratio	Length (nm)	Breadth (nm)
		<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)					
Pristine	7.6	4.996	17.070	53	35.7			78.2
Mg ²⁺ 2000 ppm doped	1300	4.994	17.056	46	42.6	3.6	241	67.5
Mg ²⁺ 5000 ppm doped	3100	4.994	17.043	39	47.5	4.9	274	56.8
Mg ²⁺ 10000 ppm doped	6100	4.994	17.019	32	52.8	6.1	316	51.5

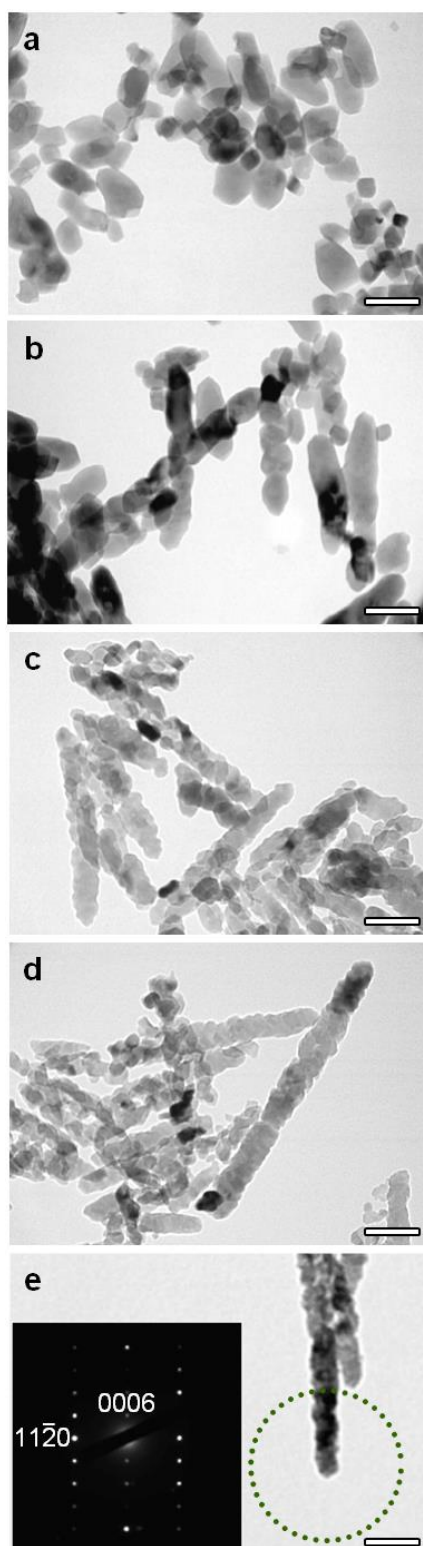


Fig. 3-4. BF-TEM images of (a) pristine and Mg^{2+} ((b) 2000, (c) 5000, and (d, e) 10000 ppm)-doped calcium carbonate nanoparticles. (e, inset) An SAED pattern taken along the $[1\bar{1}00]$ zone axis from the region marked by the dotted circle. The scale bars are 100 nm.

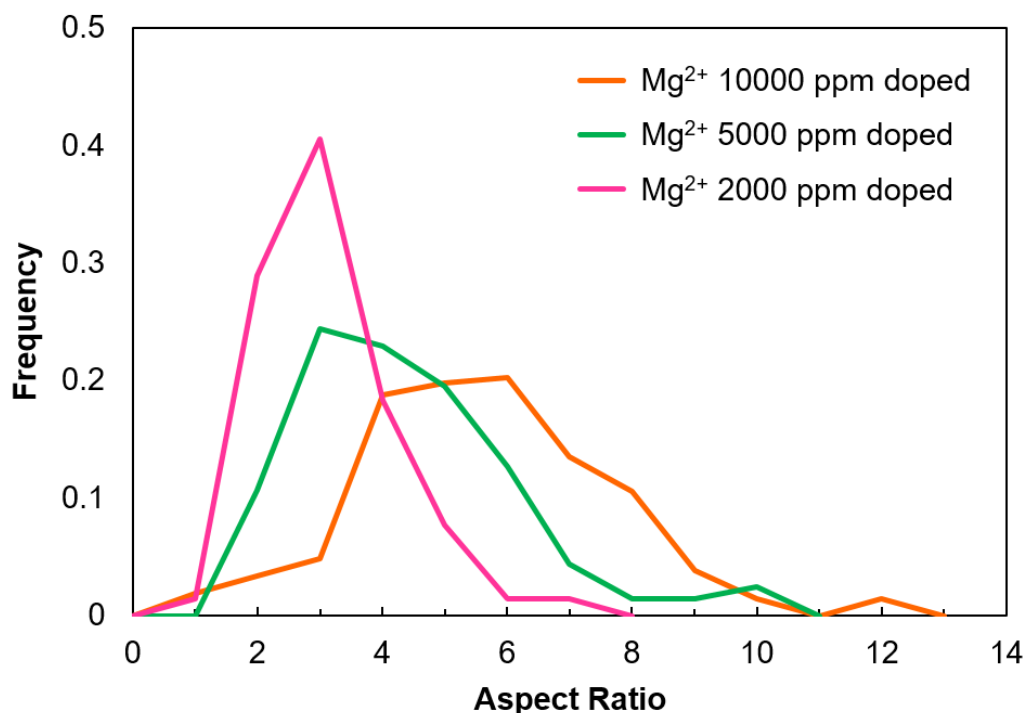


Fig. 3-5. The number-based aspect-ratio distributions of the Mg^{2+} (10000 ppm)-, (5000 ppm)-, and (2000 ppm)-doped calcite chain-like nanoparticles.

Fig. 3-4(e)は Mg^{2+} 10000 ppm 添加の連鎖状粒子を観察した BF-TEM 像、及び対応する領域から取得した SAED パターンである。SAED パターンにおいて、回折スポットのスプリットが見られないことから、連鎖状粒子の隣接する結晶子は結晶方位を互いに揃っており、連鎖状粒子は単結晶性であることがわかった。

また、SAED パターンから、連鎖状粒子の長軸方向はカルサイト構造の c 軸方向に相当することがわかった。この伸長方向は、炭酸ガス化合法によるカルサイトナノ粒子形成過程においてアルカリ環境下で準安定的に形成される連鎖状粒子[5]、及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加法により得られる連鎖状粒子(第2章)と同様である。

一方、 Mg^{2+} 添加量の多い粒子は表面のステップ密度が高くなっていることがわかる (Fig. 3-4)。Arvidson らは、カルサイト結晶中に Mg^{2+} が存在すると、結晶表面の粗さやステップ密度が高くなることを報告しており[11]、本研究でも同様の傾向が見られた。 Mg^{2+} 添加量の多

い試料ほど BET-SSA が大きくなったのは(**Table 3-3**)、結晶子サイズが小さくなること、アスペクト比が大きくなることだけではなく、この表面粗さも影響していると考えられる。

連鎖状粒子まわりの Mg²⁺ 存在分布を調査するため、STEM 観察を行った。Mg²⁺ 10000 ppm 添加の連鎖状粒子について、Ca と Mg の K 端を用いて多元素同時分析した STEM-EDS マッピング像、及び STEM-EDS マッピング分析後に取得した高角環状暗視野(high-angle annular dark field; HAADF)-STEM 像を **Fig. 3-6** に示す。マッピング分析後も連鎖状の粒子形状が保たれていることが HAADF-STEM 像からわかり、マッピング分析中の試料へのダメージは少ないと考えられる。STEM-EDS 分析により、Ca 元素は粒子全体に渡って均質に存在すること、一方 Mg 元素はナノクラスターを形成して、粒子表面に偏在していることがわかった。Mg-rich ナノクラスターのサイズはおよそ 5 nm であると測定された。連鎖状粒子表面における Mg²⁺ の存在状態に関する量的考察は 3.3.3 項で行う。

次に、Mg²⁺ 添加連鎖状粒子における Mg²⁺ の化学状態を探索するために、シンクロトロン XANES 測定を行った(**Fig. 3-7**)。また、データ解釈のために、Mg-カルサイトの Mg-K XANES スペクトルを、WIEN2k コード[32]を用いた理論計算で求めた。なお、実験と計算でそれぞれ求めた Mg-K XANES のエネルギーシフトを参照物質のホワイトラインで評価し(**Fig. 3-8**)、計算スペクトルを -15.0 eV シフトさせている。

合成した 3 種類の Mg²⁺ 添加試料、参照試料として 3 種類の Ca-Mg 系炭酸化物試料(*i.e.*, Mg²⁺ 25000 ppm 含有 Mg-カルサイト、ドロマイト(CaMg(CO₃)₂)、塩基性炭酸マグネシウム MgCO₃·xH₂O)、及び標準試料として Mg(OH)₂、以上 7 試料について実験的に取得した Mg-K XANES スペクトル、及び理論計算で求めた Mg-カルサイトの Mg-K XANES スペクトルを合わせて **Fig. 3-7** に示す。3 種類の Mg²⁺ 添加試料(Mg²⁺ 10000、5000、2000 ppm 添加)のスペクトルは互いに似たピーク形状を有し、実験、及び計算で求めた Mg-カルサイトの特徴と良い一致を示した。本結果、及び先に示した粉末 XRD 測定の結果を合わせて考えると、Mg²⁺ 添加試料における Mg²⁺ はカルサイトの Ca²⁺ サイトを置換して、Mg-カルサイトとして存在していると結論付けられる。

なお、ドロマイトはポストエッジ領域において Mg-カルサイトと似た位置(~1320 eV)にピークを呈するが、Mg-カルサイトとは異なり~1325 eV にもピークを有する。Mg-カルサイト

とドロマイトのホワイトラインは ~ 1311 eV に極めてシャープに現れたのに対して、塩基性炭酸マグネシウムのホワイトラインは比較的ブロードで、ピークトップの位置も低エネルギー側に現れた(~ 1310 eV)。

一方、理論計算の妥当性を評価するために、ドロマイト及び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ についても Mg-K XANES スペクトルを第一原理計算で求めた。この結果を Fig. 3-8 に示す。いずれの系においても実験により得たスペクトル形状を、理論計算により良く再現できていることが裏付けられた。

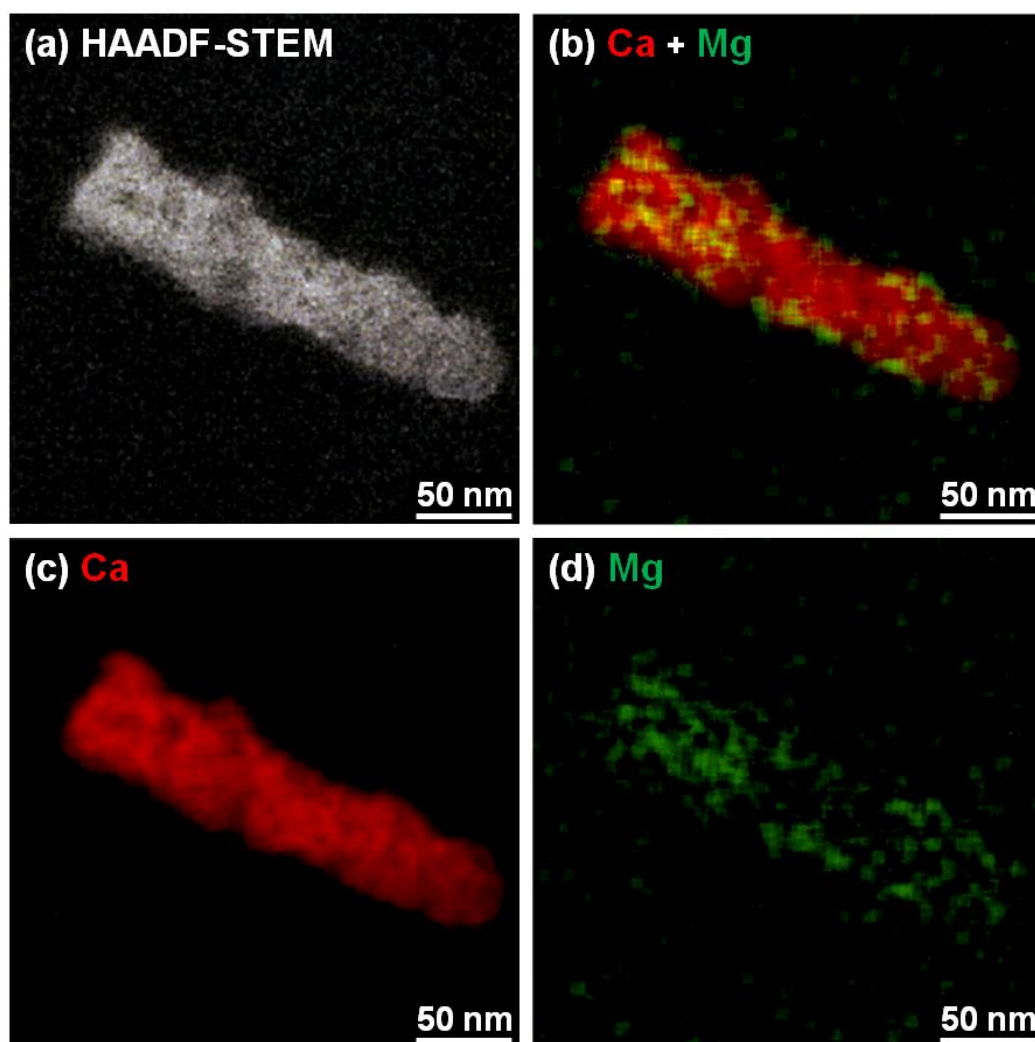


Fig. 3-6. (a) The HAADF-STEM image of a Mg^{2+} (10000 ppm)-doped chainlike nanoparticle obtained after the STEM-EDS mapping analysis, and the corresponding (b–d) STEM-EDS elemental mapping images.

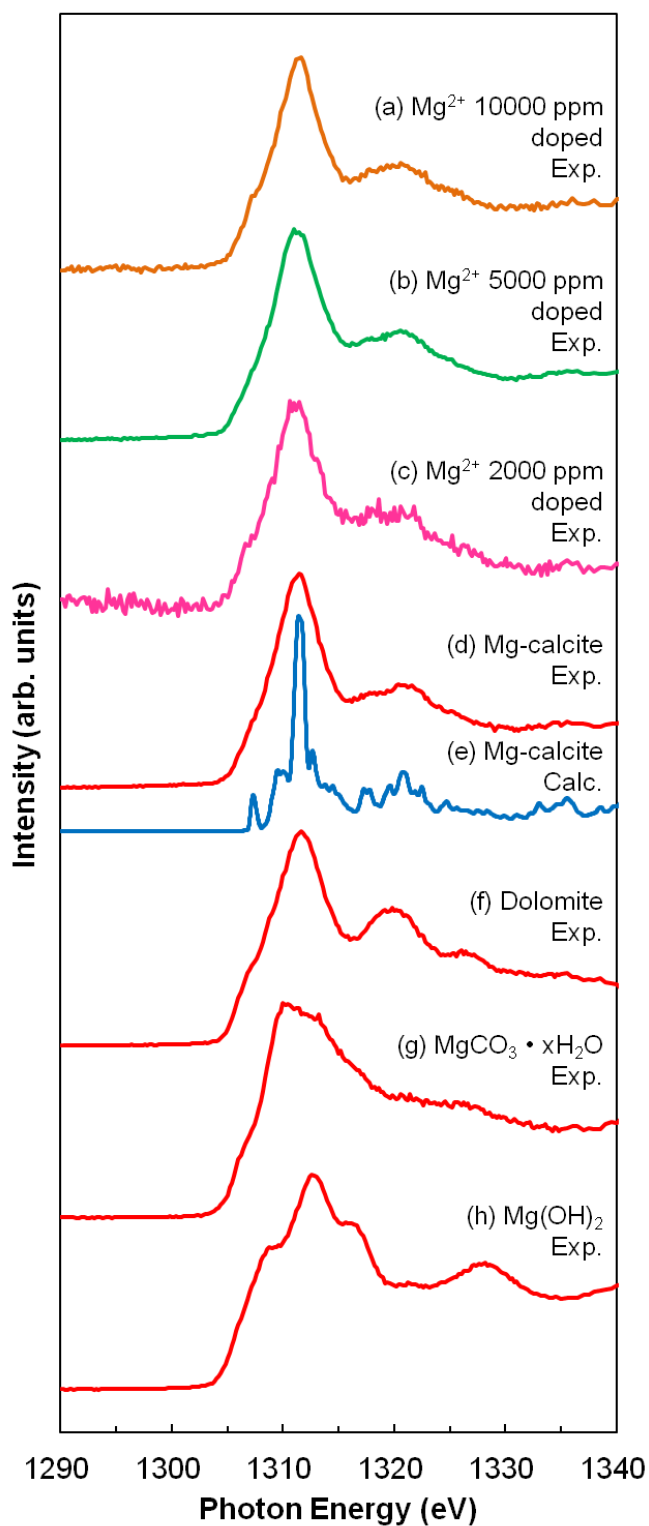


Fig. 3-7. Experimental Mg-K XANES spectra of (a) Mg^{2+} (10000 ppm)-, (b) (5000 ppm)-, and (c) (2000 ppm)-doped carbonate nanoparticles, (d) Mg-calcite, (f) dolomite, (g) $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, and (h) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as the standard along with the theoretically calculated spectrum for (e) Mg-calcite.

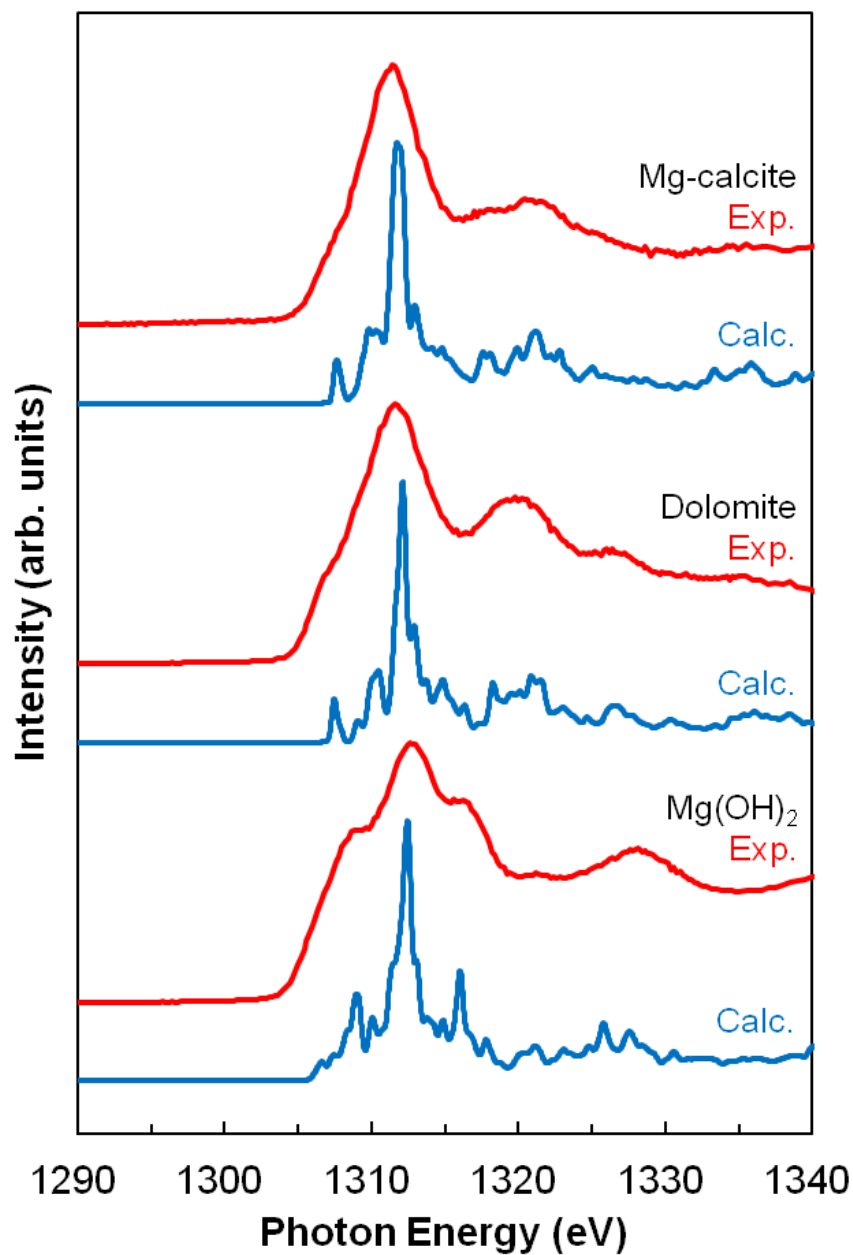


Fig. 3-8. The experimental and theoretically calculated Mg-*K* XANES spectra for reference materials (Mg-calcite, dolomite, and Mg(OH)₂). The first-principles calculations accurately reproduced the Mg-*K* XANES spectra of the Mg compounds.

3.3.3. Mg(OH)₂添加による連鎖状粒子形成機構とアスペクト比制御

1.4.3 項でまとめたように、炭酸ガス化合法によるカルサイトナノ粒子形成過程における粒子形態変化については詳細な探索がなされており、ボトムアップステージとブレイクダウンステージを含む複雑なプロセスを経て、丸みを帯びた菱面体粒子が形成されることが報告されている[5]。ボトムアップステージは、Ca(OH)₂ 粒子表面からの『ACC 球状粒子の生成』、ACC 表面からの『カルサイト繊維状粒子の生成』、及び繊維状粒子が側面を合わせてアタッチメントすることによる『ロッド状粒子の形成』の3つのステップからなる。ブレイクダウンステージは pH が降下を開始してからロッド状粒子側面へのくびれ形成に伴う『連鎖状粒子の形成』、及び pH ~7 で連鎖状粒子がくびれから開裂することによる『丸みを帯びた菱面体粒子の形成』の2つのステップからなる。

この連鎖状粒子の開裂は中性環境下においてカルサイトの溶解度が高まったことにより、局所的な溶解-再析出が起こり、カルサイト最安定面である{1014}面を増大することに起因する。本研究において、pH が~8.5-9.5 に到達し Mg(OH)₂ が溶解を開始するまでは Mg²⁺添加の影響はないはずであり、pH が~8.5-9.5 までは Mg 添加系での粒子形状変化は無添加の場合と同等であると考えられる。また、反応中の pH 変化、STEM-EDS 観察、XRD 測定、XANES 測定結果から総合的に考えると、Mg²⁺は連鎖状粒子内部には存在せず、Mg-カルサイトナノクラスターとして粒子表面にのみ分布していると結論付けられる。

ここで、Mg²⁺ 10000 ppm 添加の連鎖状粒子(ICP-AES で測定した Mg²⁺濃度: 6100 ppm)を例として、Mg²⁺の存在状態について量的な考察を行う。まず、以下の仮定を行う:

- 連鎖状粒子のコアを純粋カルサイト、長さ 300 nm ・ 幅 50 nm の円柱とする
- シェルとなる Mg²⁺-rich 層の Mg²⁺濃度を、先行研究[24]に習い 15000 ppm とする。

すると、体積比では純粋なコアが 97.5%、Mg²⁺-rich 層が 2.5%と計算される。

(ケース 1) Mg²⁺-rich 層が粒子表面全体に渡って均質な厚さで分布する場合 (Fig. 3-9(a₁))

Mg²⁺-rich 層の厚さは 0.3 nm と計算される。このとき、粒子中心からの距離を横軸に、電子線が通過する『Mg²⁺-rich 層の長さ』を縦軸に取ったグラフを Fig. 3-9(a₂)に示す。このように、連鎖状粒子の長さ方向両端に沿って電子線が通過する Mg²⁺-rich 層の距離は大きくなる。ゆえに、これを STEM-EDS で面分析すると、長軸方向に沿って両端に、2本の明るい線状

コントラストが観察されるはずであるが、実際に観察されたマッピング像のコントラストは大きく異なる(**Fig. 3-6**)。すなわち、 Mg^{2+} -rich 層は粒子表面全体に渡って均質に分布しているのではなく、偏在していると考えられる。

(ケース2) Mg^{2+} -rich 層が 5 nm の球状クラスターとして粒子表面に分布する場合 (**Fig. 3-9(b)**) この場合、長さ 300 nm ・幅 50 nm の連鎖状粒子 1 本は、直径 5 nm の球状クラスター約 30 個で覆われる計算になる。これは、取得した STEM-EDS マッピング像で観察された、 Mg -rich ナノクラスターの数と良く一致する(**Fig. 3-6**)。

以上から、量的な考察からも、STEM-EDS マッピング分析の像コントラストで観察された Mg^{2+} 存在分布は妥当であると考えることができる。

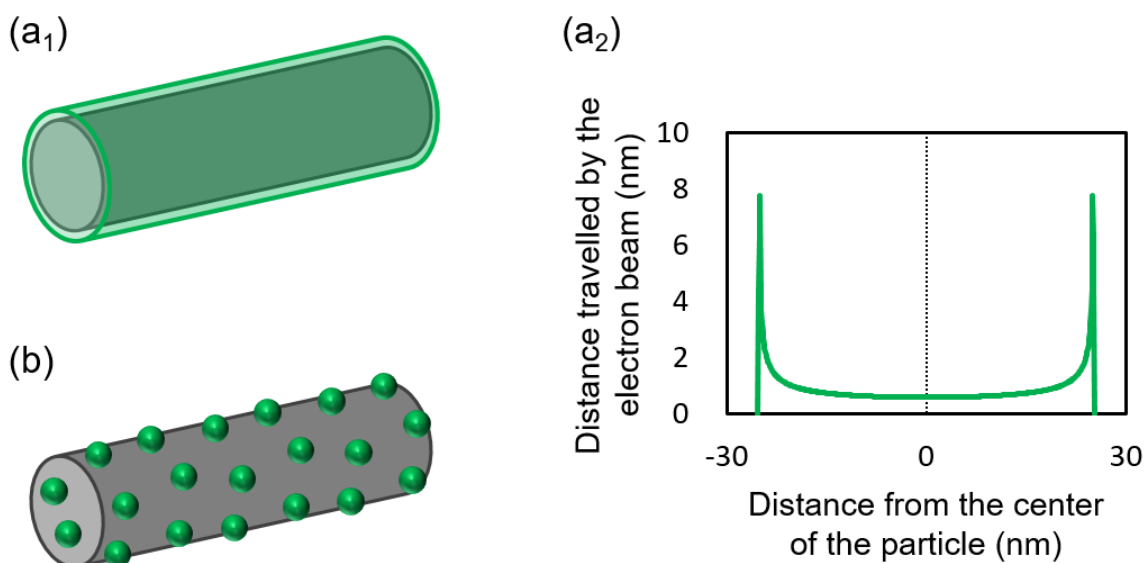


Fig. 3-9. Schematic illustrations of chain-like particles covered with (a₁) a homogenous thick Mg^{2+} -rich layer and (b) sporadically distributed Mg^{2+} -rich nanoclusters. (a₂) Distance travelled by the transmission electron beam *versus* distance from the center of the particle when an electron beam passes through a chain-like particle with a breadth of 50 nm covered with a homogenous Mg^{2+} -rich layer with a thickness of 0.3 nm.

Mg^{2+} 不純物の存在によるカルサイトの熱力学的安定性や結晶形状への影響については多くの先行研究がある[8–11]。Arvidson らは種々の Mg^{2+} 濃度におけるカルサイトの溶解現象を垂直走査型白色光干渉法及び原子間力顕微鏡を用いて探索し、結晶中に Mg^{2+} を取り込むことで溶解速度が低減されること、また十分量の Mg^{2+} が結晶中に存在すると結晶表面の粗さやステップ密度が高くなることを報告している[11]。彼らの観察結果は本研究結果とも良い一致を示している(Fig. 3-4)。

また、多くの先行研究において、 Mg^{2+} がカルサイトの結晶成長を大きく阻害することが明らかになっている[8–11]。 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} の6配位でのイオン半径はそれぞれ 1.00 \AA 及び 0.72 \AA (Ca^{2+} より~28%小さい)[34]であり、 Mg^{2+} は電荷密度が高い。そのため、水系において強固な水和殻を形成し、これがカルサイト成長面に吸着した場合、結晶成長を大きく阻害する。

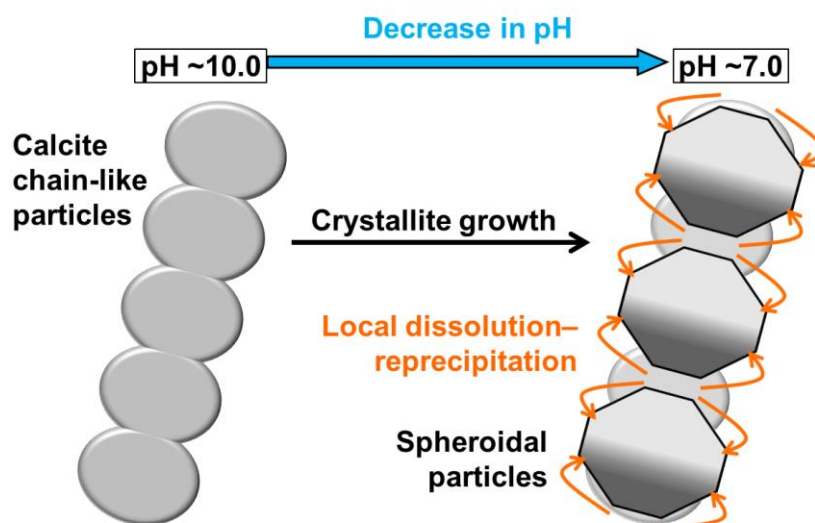
本研究において、Mg-カルサイトナノクラスターは連鎖状粒子における結晶子間の節に選択的に吸着していたわけではなく、連鎖状粒子全体に散在していた(Fig. 3-6)。 Mg^{2+} 10000 ppm 添加試料においても連鎖状粒子表面は Mg-カルサイトで完全に覆われているわけではないが、それでも上述した Mg^{2+} 添加効果により、中性環境下でもカルサイトの溶解と結晶成長が強く抑制されることがわかった。これが、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 添加による連鎖状粒子合成の機構である。また、このようにして、 Mg^{2+} 添加量に応じてカルサイトの溶解–再析出の度合いを連続的に制御できることがわかった。

反応中 pH 降下期間における無添加及び Mg^{2+} 添加系の粒子形態変化をそれぞれ Scheme 3-1 に示す。pH が~10.0 に到達し $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が溶解を開始するまでは、いずれの系においても CaCO_3 は結晶子間にくびれを持つ連鎖状粒子として存在している。無添加の系においては pH が降下するに従い、カルサイト最安定面である $\{10\bar{1}4\}$ 面を増大するように溶解–再析出が起こる。結果として、結晶子間にくびれが痩せ細り、対応するように結晶子が太る。pH が中性まで降下すると連鎖状粒子は開裂を起こし、最終的に丸みを帯びた菱面体粒子が形成される[5]。

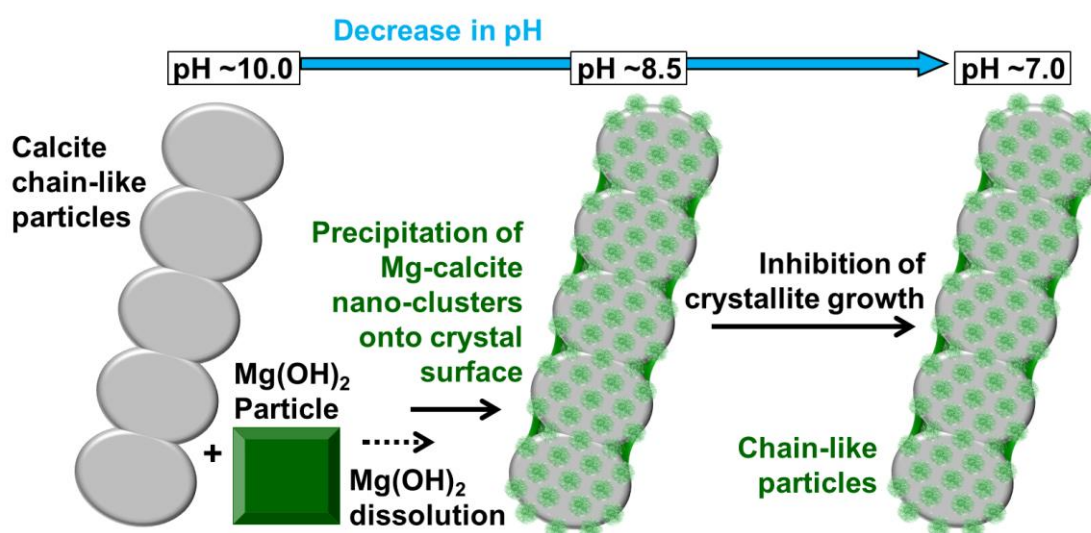
これに対し、 Mg^{2+} 添加系では pH が 8.5–9.5 に到達すると $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の溶解が起こり、連鎖状粒子表面に Mg-カルサイトナノクラスターとして析出する。この場合、 Mg^{2+} による溶解抑制効果により、pH が中性まで降下しても連鎖状粒子の開裂は低減される。 Mg^{2+} 添加量

が多いほど溶解-再析出が強く阻害されるので細く長い連鎖形状が保存され、添加量が少ないと抑制が不完全なため太く短い連鎖状粒子が得られる。以上が Mg^{2+} 添加量を変化させることで連鎖状粒子のアスペクト比を制御することができる機構である。

(a) Pristine System



(b) Mg^{2+} -doped System



Scheme 3-1. Evolution of the particle morphology during the pH decreasing period of carbonation reactions in (a) pristine and (b) Mg^{2+} -doped calcite nanoparticle systems.

3.3.4. 凝集状態評価

連鎖状粒子作製の利点の1つとして、スラリーの脱水性(固液分離性)が通常の菱面体粒子と比較して、各段に高いことが挙げられる。これは、第2章で論じたように、連鎖状粒子が互いに絡み合っ、空隙を伴った空間的に疎な凝集体を形成することで、かさ密度が低い(かさ高い)ろ過ケーキを形成し、ろ過抵抗が小さいためである。

本研究において、無添加の丸みを帯びた菱面体粒子、及び Mg²⁺ 10000 ppm 添加の連鎖状粒子の凝集体を観察した FE-SEM 像を **Fig. 3-10** に示す。菱面体粒子は空隙を伴わない密な凝集体を形成するのに対し、本研究で作製した Mg²⁺添加の連鎖状粒子も互いに絡み合っ、空間的に疎な凝集体を形成することがわかった。カルサイトナノ粒子は液相合成され、フィルターとして粉体状態で使用されることが多いので、粉体化工程(脱水・ろ過、及び続く熱乾燥)におけるコストを削減できることは、産業的利点大きい。

3.3.5. フィラー性能の向上

連鎖状粒子作製のもう1つの利点として、フィラー性能の向上が挙げられる。電線の被覆材やパッキンなどに使用される代表的なゴムである EPDM (エチレンプロピレンジエンゴム)を母材として選択して、Mg²⁺添加連鎖状粒子と無添加の菱面体粒子それぞれを配合した複合材料を作製した。**Fig. 3-11(a)**に参考写真を示すような試験片を作製して、JIS 規格[37]に従って引張試験を行った。

その結果、連鎖状粒子配合では菱面体粒子配合に比べて、300%モジュラス(300%伸び時点での引張応力)、及び引張強度(最大引張応力)がともに 25%ほど向上した(**Table 3-5**)。誤差範囲を標準偏差で示しているが、300%モジュラス、引張強度いずれも誤差範囲が被らないことがわかる。また、耐屈曲亀裂性(試験片を繰り返し折り曲げたとき、亀裂が入るまでの屈曲回数)については、50 倍以上と劇的に向上した(**Table 3-5**)。連鎖状粒子の配合は、ゴム材料の力学的強度改善に有効であることがわかった。

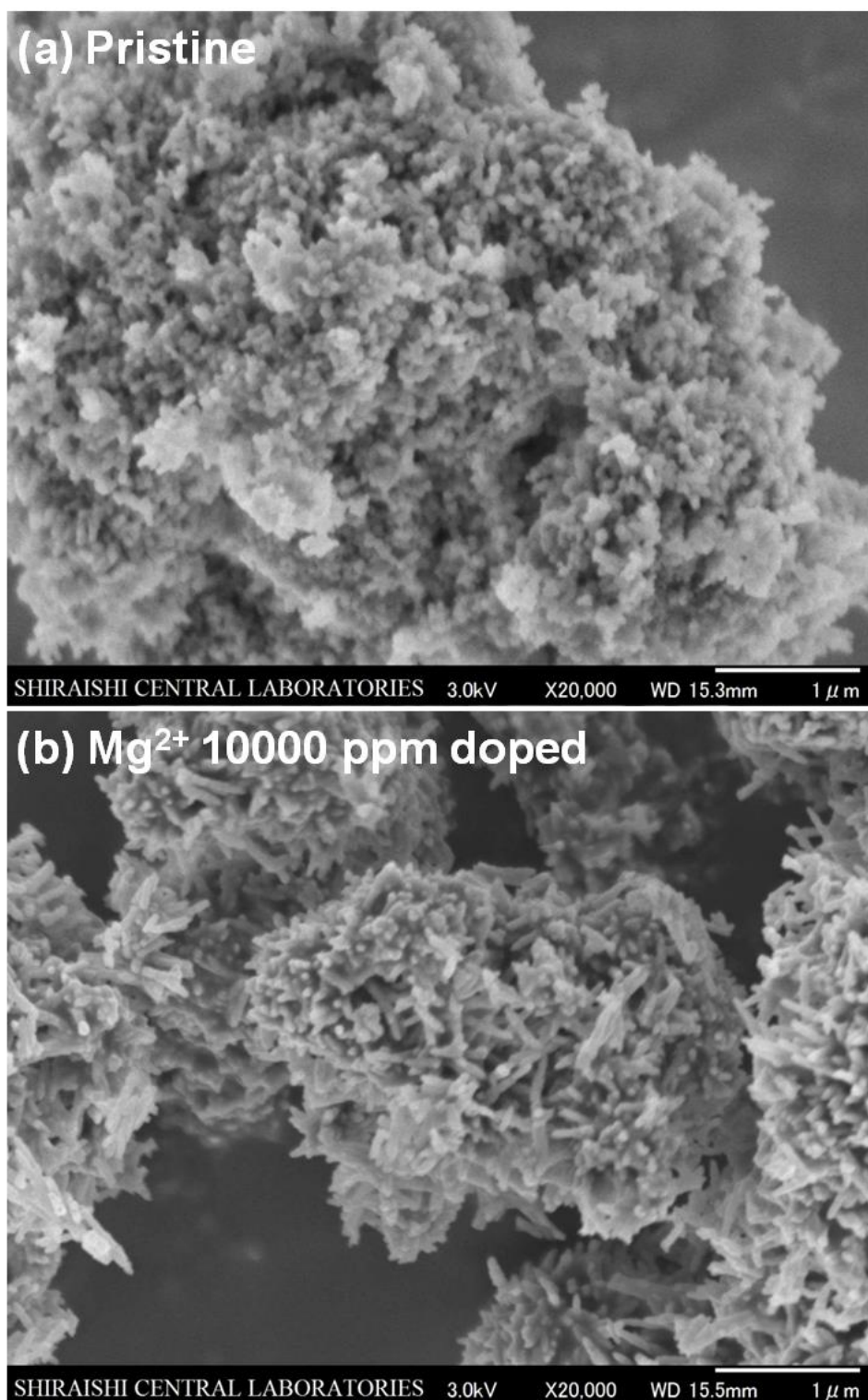


Fig. 3-10. FE-SEM images of the agglomerates of (a) pristine spheroidal and (b) Mg^{2+} (10000 ppm)-doped chain-like nanoparticles.

連鎖状粒子配合のEPDM試験片をクライオウルトラマイクロトーム(ライカマイクロシステムズ製 EM UC7/FC7)で超薄切片化して、観察したBF-TEM像を Fig. 3-11(b)に示す。超薄切片の厚さが~100 nm なので、切断されている粒子も存在しているが、EPDMに混練した後も連鎖形状を保っている粒子が多く観察された。

凝集体を観察したFE-SEM像を Fig. 3-10に示したように、菱面体粒子と比べて、凝集体内に空隙を伴って空間的に疎な凝集体を形成する連鎖状粒子は、母材中での粒子分散性が良くなることや、材料が変形したときに高アスペクト比の連鎖状粒子同士が母材中で絡まって抵抗となることが材料強化機構であると考えられる。このように、カルサイト連鎖状粒子の作製は、ナノコンポジットへの機能付与という観点からも重要である。

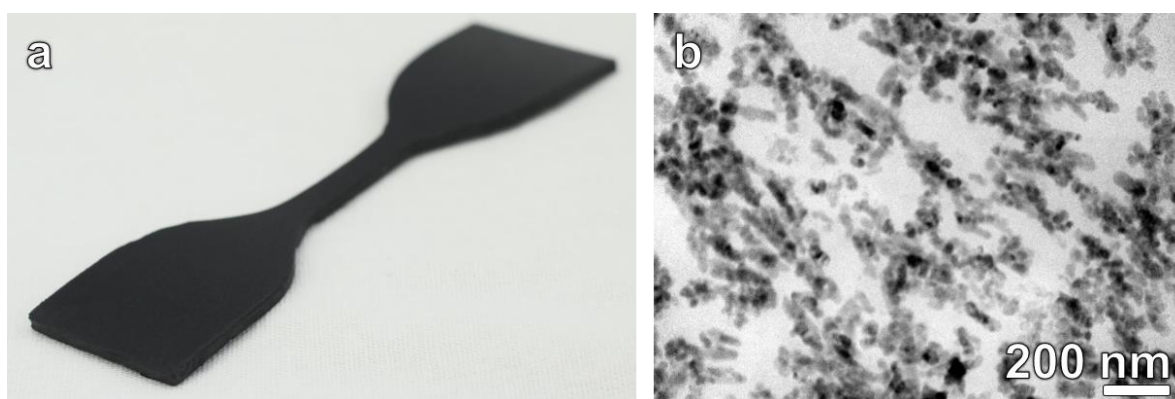


Fig. 3-11. (a) Appearance of a typical rubber specimen for tensile strength testing. (b) TEM image of EPDM blended with calcite chain-like nanoparticles cut into a thin film by cryo-ultramicrotome to observe the particle dispersibility.

Table 3-5. Tensile and flexural strength properties of EPDM blended with Mg²⁺-doped chain-like and pristine rhombohedral nanoparticles. Error bars show standard deviations.

	Mg ²⁺ -doped chain-like	Pristine rhombohedral
Stress at 300% elongation (MPa)	5.4 ± 0.1	4.3 ± 0.1
Tensile strength (MPa)	17.5 ± 1.3	14.7 ± 1.0
Flexural cracking strength (cycle)	> 500,000	10,000

3.4. 結論

本研究では、様々な Mg²⁺添加濃度で炭酸ガス化合法によりカルサイトナノ粒子を液相合成した。Mg²⁺を Mg(OH)₂として添加することで、第2章で紹介した石灰乳添加法のような複雑な操作を行わずとも、c軸方向に伸長したカルサイト連鎖状ナノ粒子を得られることがわかった。通常の丸みを帯びた菱面体粒子を合成するのと同等の反応時間で連鎖状粒子を合成することができることは、大規模なスケールで工業的に製造することを想定しても大きな利点がある。また、Mg²⁺添加量を変えることで、連鎖状粒子のアスペクト比を調整できることが明らかになった。これはナノコンポジットへの物性付与の観点からも重要な知見である。

TEM、STEM-EDS、XRD、シンクロトロン XANES 等で詳細に分析することで、Mg²⁺添加による連鎖状粒子形成機構を議論した。Mg²⁺は Mg-カルサイトナノクラスターとして、連鎖状粒子の表面に偏在し、合成過程で pH が低下した際の粒子形状変化(溶解、結晶成長)を阻害することがわかった。

また、ゴムに Mg²⁺添加連鎖状粒子を配合すると、力学的強度改善に有効であることがわかった。連鎖状粒子は、凝集体内に空隙を伴って空間的に疎な凝集体を形成するため、母材中での粒子分散性が良くなることや、材料変形時に連鎖状粒子同士が母材中で絡まって抵抗となることが材料強化機構であると考えられる。このように、カルサイトの粒子形状をナノスケールで制御することは、カルサイトナノ粒子の産業的用途をさらに拡張する可能性を秘める。

3.5. 参考文献

1. 山田英夫, 原尚道, Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ 系反応によるコロイド状炭酸カルシウムの生成過程, 石膏と石灰, 1985, **194**, 3–12.
2. 三木宏, 石灰乳と炭酸ガスの初期反応が炭カル結晶におよぼす影響, 石膏と石灰, 1967, **91**, 18–26.
3. J. G. Carmona, J. G. Morales, J. F. Sáinz, E. Loste and R. R. Clemente, The mechanism of precipitation of chain-like calcite, *J. Cryst. Growth*, 2004, **262**, 479–489.
4. K. Eguchi, T. Satake, M. Tajika, S. Kuwamoto, K. Yokoyama, J. Matsui, T. Issiki and N. Umesaki, Formation and Growth Mechanism of Calcium Carbonate Nanoparticles via a Bubbling Method, *IPO Cont, Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2011, **18**, 062001.
5. M. Takasaki, Y. Kezuka, M. Tajika, Y. Oaki and H. Imai, Evolution of Calcite Nanocrystals through Oriented Attachment and Fragmentation: Multistep Pathway Involving Bottom-Up and Break-Down Stages, *ACS Omega*, 2017, **2**, 8997–9001.
6. S. Elhadj, J. J. De Yoreo, J. R. Hoyer and P. M. Dove, Role of molecular charge and hydrophilicity in regulating the kinetics of crystal growth, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 19237–19242.
7. G. Fu, S. R. Qiu, C. A. Orme, D. E. Morse and J. J. De Yoreo, Acceleration of Calcite Kinetics by Abalone Nacre Proteins, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2678–2683.
8. K. De Groot and E. M. Duyvis, Crystal form of precipitated calcium carbonate as influenced by adsorbed magnesium ions, *Nature*, 1966, **212**, 183–184.
9. F. C. Meldrum and H. Colfen, Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 4332–4432.
10. K. J. Davis, P. M. Dove and J. J. De Yoreo, The role of Mg²⁺ as an impurity in calcite growth, *Science*, 2000, **290**, 1134–1137.
11. R. S. Arvidson, M. Collier, K. J. Davis, M. D. Vinson, J. E. Amonette and A. Luttge, Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, **70**, 583–594.
12. A. J. Tesoriero and J. F. Pankow, Solid solution partitioning of Sr²⁺, Ba²⁺, and Cd²⁺ to calcite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, **60**, 1053–1063.

13. R. I. Gabitov and E. B. Watson, Partitioning of strontium between calcite and fluid, *Geochem. Geophys. Geosys.*, 2006, **7**, 1–12.
14. L. E. Wasylenki, P. M. Dove, D. S. Wilson and J. J. De Yoreo, Nanoscale effects of strontium on calcite growth: an in situ AFM study in the absence of vital effects, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, **69**, 3017–3027.
15. T. K. Flaathen, E. H. Oelkers, S. R. Gislason and P. Aagaard, The effect of dissolved sulphate on calcite precipitation kinetics and consequences for subsurface CO₂ storage, *Energy Procedia*, 2011, **4**, 5037–5043.
16. J. Generosi, M. Ceccato, M. P. Andersson, T. Hassenkam, S. Dobberschütz, N. Bovet and S. L. S. Stipp, Calcite Wettability in the Presence of Dissolved Mg²⁺ and SO₄²⁻, *Energy Fuels*, 2017, **31**, 1005–1014.
17. W. A. House and L. Donaldson, Adsorption and coprecipitation of phosphate on calcite, *J. Colloid Interface Sci.*, 1986, **112**, 309–324.
18. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
19. R. S. Mikhail and S. Brunauer, Surface Area Measurements by Nitrogen and Argon Adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, **52**, 572–577.
20. P. Scherrer, Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1918, **2**, 96–100.
21. F. Izumi and K. Momma, Three-dimensional visualization in powder diffraction, *Solid State Phenom.*, 2007, **130**, 15–20.
22. A. Le Bail, H. Duroi and J. L. Fourquet, Ab-initio Structure Determination of LiSbWO₆ by X-ray Powder Diffraction, *Mater. Res. Bull.*, 1988, **23**, 447–452.
23. A. Hiraya, T. Horigome, N. Okada, N. Mizutani, K. Sakai, O. Matsudo, M. Hasumoto, K. Fukui and M. Watanabe, Construction of Focusing Soft X-ray Beamline BL1A at the UVSOR, *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, **63**, 1263–1268.
24. Y. Kojima, E. Hannuki, H. Itoh and N. Nishimiya, N. Synthesis and Properties of Magnesium-Incorporated Calcium Carbonate, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 2012, **19**, 3–8.
25. I. Tanaka, T. Mizoguchi and T. Yamamoto, XANES and ELNES in Ceramic Science, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**, 2013–2029.

26. G. Kresse and J. Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors using a Plane-Wave Basis Set, *Comput. Mat. Sci.*, 1996, **6**, 15–50.
27. G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations using a Plane-Wave Basis Set, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169–11186.
28. G. Kresse and J. Joubert, From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented Wave Method, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 1758–1775.
29. P. E. Blöchl, Projector Augmented-Wave Method, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 17953–17979.
30. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integrations, *Phys. Rev. B*, 1976, **13**, 5188–5192.
31. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
32. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology: Vienna, Austria, 2001.
33. J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed., McGraw-Hill: New York, USA, 1999.
34. R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A: Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, **32**, 751–767.
35. H. Effenberger, K. Mereiter and J. Zemann, Crystal Structure Refinements of Magnesite, Calcite, Rhodochrosite, Siderite, Smithonite, and Dolomite, with Discussion of Some Aspects of the Stereochemistry of Calcite Type Carbonates, *Z. Kristallogr.*, 1981, **156**, 233–243.
36. E. Loste, R. M. Wilson, R. Seshadri and F. C. Meldrum, The Role of Magnesium in Stabilising Amorphous Calcium Carbonate and Controlling Calcite Morphologies, *J. Cryst. Growth*, 2003, **254**, 206–218.
37. JIS K 6251:2017, 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-引張特性の求め方.

Acknowledgement

Parts of this chapter are reproduced with permission from: Yuki Kezuka, Eita Tochigi, Hidenobu Murata, Maya Yoshida, Kenichiro Eguchi, Atsushi Nakahira, Yuichi Ikuhara and Masahiko Tajika, “Synthesis of Tunable-Aspect-Ratio Calcite Nanoparticles via Mg²⁺ Doping”, *Cryst. Growth Des.*, **19**, 6784–6791 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.

第4章

結晶成長過程におけるリング状ナノ粒子形成

4.1. 緒言

ナノ粒子が中空形状を有するとき、電氣的[1]、磁氣的[2,3]、光学的[4,5]に特異な性質を持つケースが報告されており、中空ナノ粒子は軽量フィラーとしてのみならず、高効率触媒[5]、センサー[4]、エネルギー貯蔵[6]、バイオ医薬品[3]への応用可能性から注目を集めている。これまでに金属[7]、半導体[8-10]、酸化物[3,11,12]など種々の材料について、単結晶中空ナノ粒子の作製が報告されている。

多くの場合、中空粒子はテンプレート上に中空粒子を析出させた後に、テンプレートを除去することで作製される。テンプレートをを用いない方法としては、より小さいナノ粒子をオリエンテッドアタッチメント[13]させることで作製するもの[8,9]、ナノスケール Kirkendall 効果を利用するもの[14]が報告されている。しかしながら、いずれの手法によっても、炭酸化合物について単結晶中空ナノ粒子が作製された報告は無い。

一方、炭酸化合物についても、中空形状を有するミクロンオーダー粒子の形成については幾つかの先行研究がある。二重親水性のブロック共重合体をテンプレートとしてカルサイト中空粒子(~30 μm)を析出させたもの[15]、大気-水界面に形成させた両親媒性ポルフィリン単分子膜をテンプレートとしてカルサイト中空粒子(~30 μm)を析出させたもの[16]が報告されている。また、中空粒子ではないが、似た形状としてホッパー状粒子の形成についても幾つか報告がある。例えば、塩化カルシウムの水-アルコール水溶液に炭酸ガスを導入することで、カルサイトホッパー状粒子(5-30 μm) (カルサイト菱面体を構成する r 面($\{10\bar{1}4\}$ 面)にピット型の欠陥を有する粒子)を析出させたものがある[17,18]。このように、これまでに報告されている炭酸化合物の中空粒子はいずれもミクロンスケールである。単結晶性中空粒子

をナノスケールで作製することができれば、炭酸カルシウムの応用はさらに拡大すると考えられる。

本研究では、通常の炭酸ガス化合法で合成した、カルサイトナノ粒子(~30 nm)の水スラリーを室温から 95°C まで昇温し、6 時間保温した。その過程における粒子形状変化を詳細に解析した。合成直後には通常見られる丸みを帯びたカルサイト菱面体ナノ粒子が観察されたが、スラリーを 95°C に昇温した直後に単結晶性のリング状中空ナノ粒子(~60 nm)の形成が観察された。そして、6 時間の熱処理の後には、*r* 面を表面に出した菱面体粒子(~80 nm)が得られた。本研究はカルサイトの単結晶性リング状ナノ粒子の形成を確認した初めての研究である。

4.2. 実験方法

4.2.1. カルサイトの結晶成長試験

白石工業製の水酸化カルシウムスラリー(純度 >99.5%)を用いて、炭酸ガス化合法によりカルサイトナノ粒子を水中で合成した。炭酸ガス導入の終点はスラリーpH 6.8 とした。

得られたスラリーを攪拌しながら水で希釈し、固形分 10.0 wt%、25°C に調整した。その後、カルサイトナノ粒子に結晶成長を促すために、スラリーを機械的に攪拌しながら、スラリー温度が 95°C になるまで、昇温速度~12 °C/min で加熱した。その後も攪拌を続け、95°C で 6 時間保持した。昇温前、昇温中、及び 95°C 保持中に、逐次サンプリングした。採取したスラリーはすみやかに十分量のアセトンで洗浄することで粒子形状変化を止め、続いて吸引ろ過により固液分離し、乾燥させて粉体化した。

4.2.2. 構造解析

スラリー昇温/保温による、カルサイトの粒子形状変化を BET 比表面積(BET-SSA; Brunauer-Emmett-Teller-specific surface area)測定、粉末 XRD (X-ray diffraction; X 線回折)、透過型電子顕微鏡法(TEM; transmission electron microscopy)、走査型電子顕微鏡法(SEM; scanning electron microscopy)で解析した。

BET 比表面積測定は Macsorb HM Model-1208 (マウンテック製)を用いて窒素ガス吸着・1点法により行った[19,20]。粉体試料は測定前に真空下で 105°C・1 時間乾燥した。

結晶相の同定及び平均結晶子サイズの測定を目的に、粉末 XRD 解析を行った。装置は Multi Flex (リガク製)を用い、Cu-K α 線(波長 $\lambda=0.15406$ nm)、電圧 40 kV、電流 40 mA の条件を選択した。平均結晶子サイズはカルサイト 1014 反射ピーク($2\theta = 29.5^\circ$)の半値幅から、シェラーの式[21]を用いて算出した(シェラー定数: 0.94)。データ解析にはリガク製のソフトウェア PDXL を用いた。

一次粒子構造の観察・解析は、JEM-2100HR (日本電子製、LaB $_6$ 熱電子銃搭載、加速電圧 200 kV)を用いた TEM 観察、及び JSM-6330F (日本電子製、加速電圧 15.0 kV)を用いた FE-SEM (電界放射型 SEM; field emission-SEM)により行った。また、TEM を用いて制限視野電子回折(SAED; selected area electron diffraction)図形を取得し、一次粒子構造を解析した。TEM 観察用の試料作製は、粉末試料をイソプロピルアルコール(2-プロパノール)で希釈した後に、カーボン/コロジオンコートされた銅製メッシュの上に滴下し、余分な水分を除去、真空乾燥することで作製した。SEM 観察用の試料作製はカーボンテープ上に上記 TEM 試料を乗せ、導電性付与のため FINE COATER JFC-1200(日本電子製)で白金をスパッタコートすることで作製した。

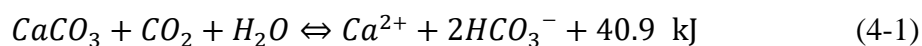
4.3. 結果と考察

4.3.1. スラリー昇温によるナノ粒子の結晶成長

スラリー昇温中、及び95°C保持中に逐次サンプリングした試料の BET 比表面積変化を **Fig. 4-1**、**Table 4-1** に示す。このグラフではスラリー温度が95°Cに昇温した時点を0分と定義している。BET 比表面積はスラリー温度が95°Cに昇温した後およそ10分間で急激な低下を見せ、その後は緩やかに低下し、6時間後におよそ16.4 m²/gで横ばいになった。この BET 比表面積の低下はスラリーの昇温により、カルサイトナノ粒子が結晶成長を起こしたことを示唆している。

サンプリングした試料について取得した粉末 XRD パターンを、カルサイト構造の標準反射(ICDD Card No. 00-066-0867)と共に **Fig. 4-2** に示す。いずれの XRD パターンにおいてもすべてのピークはカルサイト構造に指数付けされ、不純物相やカルサイト以外の炭酸カルシウムの結晶多形の存在は検出されなかった。一方、熱処理時間が長くなるにつれて、すべてのピークがよりシャープになっていることが確認できる。シェラーの式を用いて、カルサイトの最強ピーク(104 反射、 $2\theta=29.5^\circ$)について算出した平均結晶子サイズは熱処理前、95°C 昇温直後、10分後、20分後、360分後でそれぞれ31 nm、38 nm、63 nm、69 nm、81 nmであった(**Table 4-1**)。このことから、今回の熱処理条件でカルサイトナノ粒子が結晶成長していたことがわかり、**Fig. 4-1** に示した BET 比表面積の低下もこの平均結晶子サイズの増加が主因であると考えられる。

本研究において、炭酸ガス化合法による合成の終点は pH 6.8 とした。中性条件まで CO₂ ガスの導入を行うと、溶解平衡式(4-1)に従って、ナノ粒子表面の一部のカルサイトは溶解して、スラリー中のカルシウムイオン濃度が増加している。



次いで、スラリーを95°Cまで昇温すると、この式の平衡が左に移動する。そして、カルサイト、及びCO₂の水への溶解度は温度上昇と共に低下する[22,23]。溶けきれなくなったCO₂は大気へ放出される。平衡が左に移動してカルサイトが再析出するとき、新たなナノ粒子が

生成するのではなく、既に存在するナノ粒子が表面にイオン吸着することで、結晶成長が生じる。

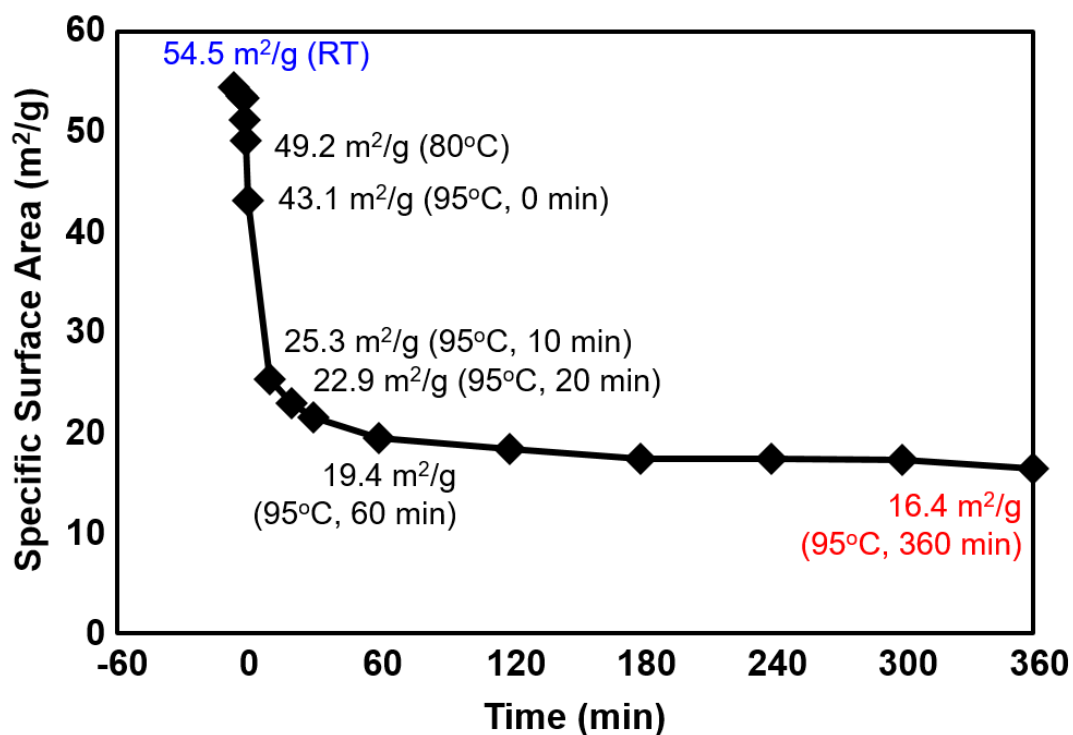


Fig. 4-1. Changes in the BET-SSA of the calcite nanoparticles sampled during the slurry incubation. The moment when the slurry temperature reached 95°C was defined as 0 min.

Table 4-1. Crystallite sizes and BET-SSA of the calcite crystals sampled before the slurry incubation and at 0, 10, 20, and 360 min after the slurry temperature reached 95°C

	Before slurry incubation	After slurry reached 95°C			
		0 min	10 min	20 min	60 min
Crystallite size (nm)	31	38	63	69	81
BET-SSA (m ² /g)	54.5	43.1	25.3	22.9	16.4

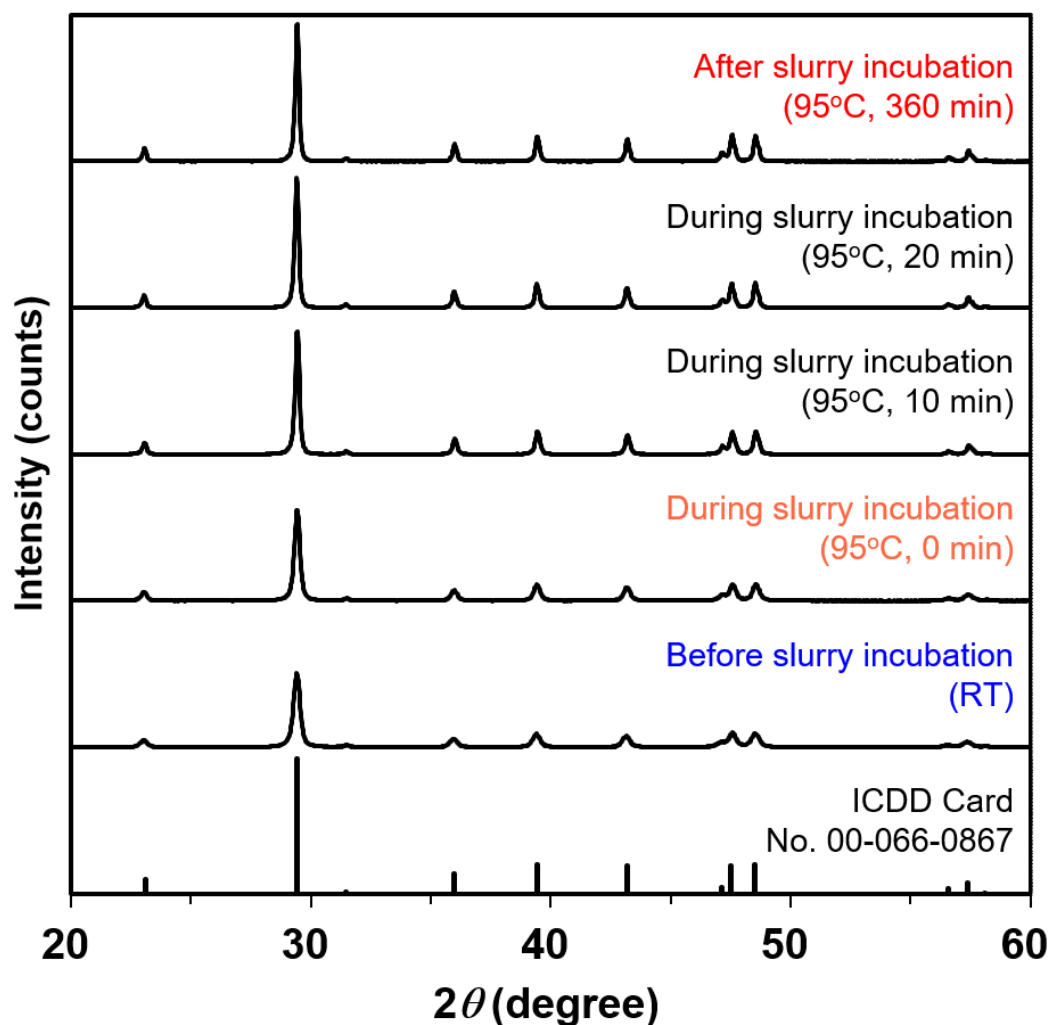


Fig. 4-2. Powder XRD patterns of the calcite crystals sampled before the slurry incubation and at 0, 10, 20, and 360 min after the slurry temperature reached 95°C. The standard reflections of calcite are also depicted (ICDD Card No. 00-066-0867).

4.3.2. 結晶成長過程の粒子形状変化

結晶成長過程の粒子形状変化を調査するために TEM 観察を行った(**Fig. 4-3**)。スラリーを昇温する前には主に『丸みを帯びた菱面体粒子』と、少量の『連鎖状粒子』の存在が観察された(**Fig. 4-3(a)**、第2章)。菱面体粒子の一次粒子径はおよそ 30 nm であり、XRD で測定さ

れた平均結晶子サイズと良く一致した。スラリー温度が 80°C まで昇温したとき、BET 比表面積には若干の減少(-5.8 m²/g)があるにも関わらず(Fig. 4-1)、粒子形状に大きな変化は見られなかった(Fig. 4-3(b))。

しかし、そのわずかおよそ 2 分後、スラリー温度が 95°C に到達したとき、リング状中空粒子の形成が確認された(Fig. 4-3(c))。リング状粒子の外径はおよそ 60 nm であった。この時には丸みを帯びた菱面体粒子、及び連鎖状粒子はもう見られなかった。連鎖状粒子の開裂や中空粒子の形成による比表面積の上昇と、結晶子成長に伴う比表面積の減少の和として、今回の実験条件においては、BET 比表面積は単調減少した(Fig. 4-1)。

今回の昇温条件では結晶成長速度が速く、80°C から 95°C にかけての粒子形状変化を探索することは叶わなかった。XRD パターン(Fig. 4-2)から算出した平均結晶子サイズ(~38 nm)は TEM で観察されたリング状粒子の外径(~60 nm)より小さい。これはリング状粒子の空洞の存在に起因していると考えられる。

次に、95°C 到達 10 分後、多くの粒子はリング形状を保っていたが、95°C 到達直後と比較して粒子の外形が整い、菱面体に近い形状を呈していた(Fig. 4-3(d))。95°C 到達 20 分後、一部矩形に欠けた粒子の存在は見られるものの、ほとんどの粒子は菱面体形状を有しており、リング状粒子の存在は観察されなくなった(Fig. 4-3(e))。この時点からの結晶成長は、より小さい粒子の溶解に伴い、より大きい粒子が成長するというオストワルド成長機構[24]にシンプルに従っていると考えられ、95°C 到達 360 分後には~80 nm まで成長した(Fig. 4-3(f))。粒子の溶解-再析出は平衡に至り、平滑な *r* 面に囲まれた菱面体形状を呈することがわかった。95°C 到達直後のリング状粒子を除いて、XRD パターンから算出した平均結晶子サイズは、TEM で観察された一次粒子径と良い一致を示した。

Fig. 4-4(a)は 95°C 到達直後に得られた中空リング状粒子を観察した FE-SEM 像である。TEM よりも表面形状に敏感な手法で観察することで、1 つの粒子につき 1 つの空洞を有するリング状粒子の形状をより明瞭に観察することができた。

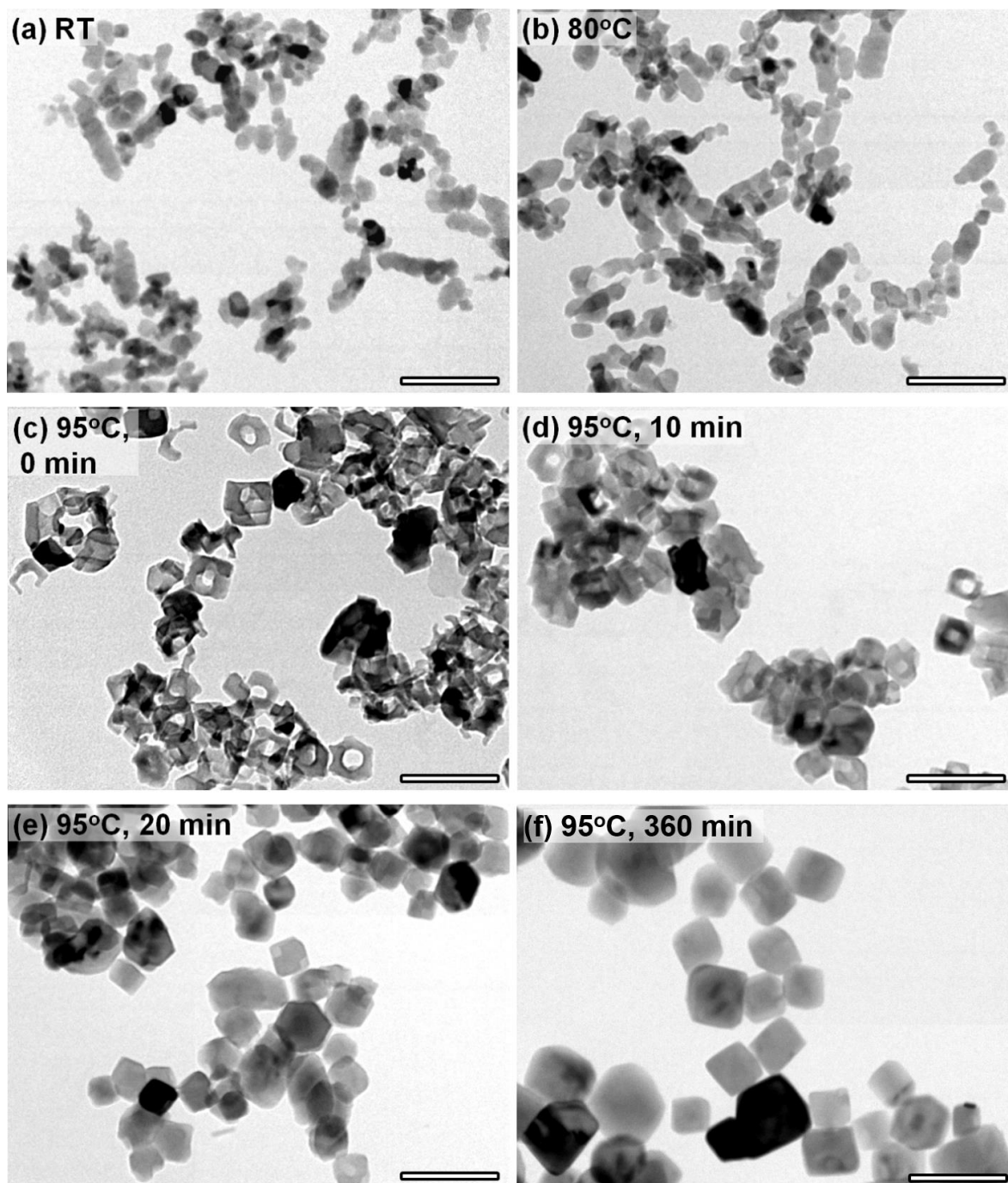


Fig. 4-3. BF-TEM images of the calcite nanoparticles during the slurry incubation; (a) at RT before starting heat treatment, (b) at 80°C, (c) at 95°C, (d) 10 min, (e) 20 min, and (h) 6 h after the slurry temperature reached 95°C. Scale bars are 200 nm.

Fig. 4-4(b)はリング状粒子を観察したBF-TEM像、及びこの粒子のみを含む領域において取得したSAEDパターンである。SAEDパターンにおいて、回折スポットのスプリットは見られず、単結晶性のパターンが見られた。以上の観察結果から、本研究で作製したリング状粒子は単結晶であることがわかった。

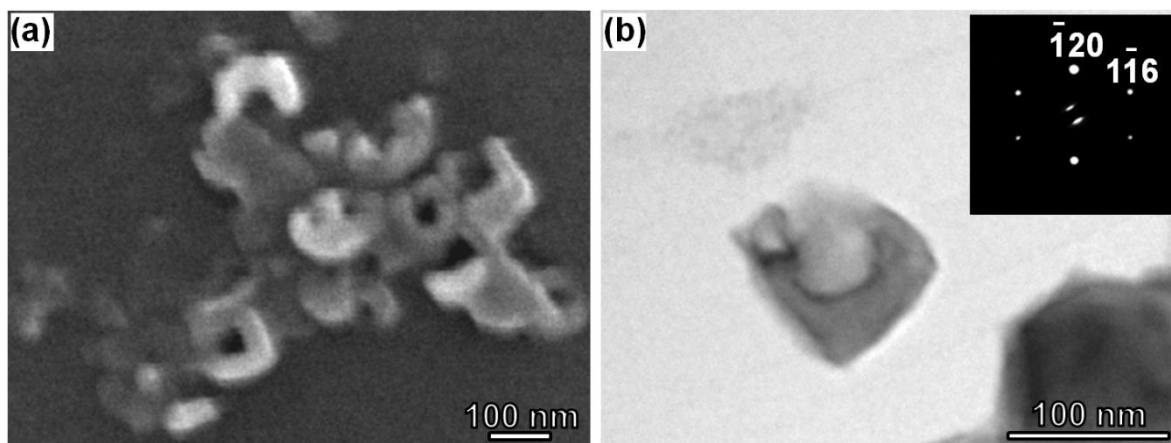


Fig. 4-4. (a) FE-SEM image of calcite nanorings. (b) BF-TEM image of a nanoring. The inset in (b) shows a SAED pattern taken from a region including the nanoring.

4.3.3. リング状粒子の形成機構検討

Sandらは水-アルコール混合液中でカルサイトホッパー状粒子($\sim 30 \mu\text{m}$)を作製した(**Fig. 4-5(a)**) [18]。彼らはSEM観察の結果から、合成過程でカルサイト菱面体の r 面面心位置に付着したアラゴナイト凝集体が、合成後に経時で溶解して、その名残として粒子表面に窪みが残存する、というホッパー状粒子の形成機構を明らかにした。この研究において合成1ヶ月後には、粒子サイズはミクロンオーダーであるものの、本研究で作製したリング状ナノ粒子と似た形状の形成が確認されている(**Fig. 4-5(b)**)。しかし、本研究においてアラゴナイトを含めた第二相の形成はXRDでもSEM/TEM観察でも確認されていない。すなわち、彼らが提唱した『粒子表面に存在した第二相が溶解した名残として粒子表面に窪みが残存する』と

いう粒子形成機構は、本研究で作製したリング状粒子形成には当てはまらないと考えられる。

Dickinson らは塩化カルシウム-アルコール水溶液に炭酸ガスをバブリングさせることで、カルサイトの結晶成長に及ぼすアルコール添加効果を調べた[17]。この中で、**Fig. 4-6** に示すカルサイトホッパー状粒子(~30 μm)の形成を報告している。

一般に、過飽和度(結晶化の駆動力)が小さい系における結晶成長は、らせん転位まわりの渦巻(スパイラル)成長による『ヒロック形成』により進行し、過飽和度が大きくなると一様成長様式による『フラット形成』や二次元核成長による『アイランド形成』により進行することが知られている[25,26]。また、さらに結晶化の駆動力が大きくなると、『多面体結晶(立方体、菱面体など)』から『ホッパー状粒子(骸晶)』、『樹脂状結晶(デンドライト)』へと形状変化することがわかっている[25,26]。

Dickinson らの研究では、アルコール中における高過飽和条件下での液相成長において、ベルグ効果(粒子の辺や角の成長速度が、面の成長速度に比べて速い)によって、ビスマス結晶で見られるようなホッパー状粒子(骸晶)としてカルサイト粒子が成長した。このようにカルサイト成長過程で形成される骸晶の場合には複数の面にピットが見られるはずだが、本研究で作製したリング状ナノ粒子は、粒子1つにつき1つの孔を持つ。このことから、本研究で作製したリング状粒子は粒子成長過程ではなく、溶解中に形成すると想定される。すなわち、合成初期において、相対的に高い過飽和条件で成長した粒子中心部は結晶性が低く、溶解しやすいという機構が考えられる。

一方で、バルク結晶[27]やミクロンサイズの結晶[28]の溶解過程において、結晶表面のらせん転位まわりにスパイラルテラス状エッチピットが形成される現象は良く知られている。Magnabosco らはこの機構で形成されたミクロンオーダーのカルサイトホッパー状粒子(~100 μm)を観察した(**Fig. 4-7(a,b)**) [29]。Frank 理論[30]によれば、これらの窪みは結晶が成長する過程では無く、液相で溶解する過程で形成されるものである。本研究で観察したリング状ナノ粒子は、Magnabosco らの観察例よりスケールが1000倍以上小さい。また、本研究で結晶中のらせん転位を TEM 観察できたわけではないが、この先行研究で提案されている機構は、本研究におけるリング状ナノ粒子形成機構の候補として挙げられる。

本研究で採用した昇温条件において、スラリー温度 80°C から 95°C の間の粒子形状変化は非常に速く、モニターすることはできていないが、95°C 到達直後に観察されたリング状粒子は平衡形ではなく、一旦~60 nm まで成長した粒子が溶解する過程で速度論的に形成されるものだと考えられる。また、“コの字形”に矩形に欠けた粒子が TEM (Fig. 4-3(c))や SEM (Fig. 4-4(a))で観察されたが、これはリング状(“ロの字形”)粒子がさらに溶解する過程で形成されたものであると考えられる。

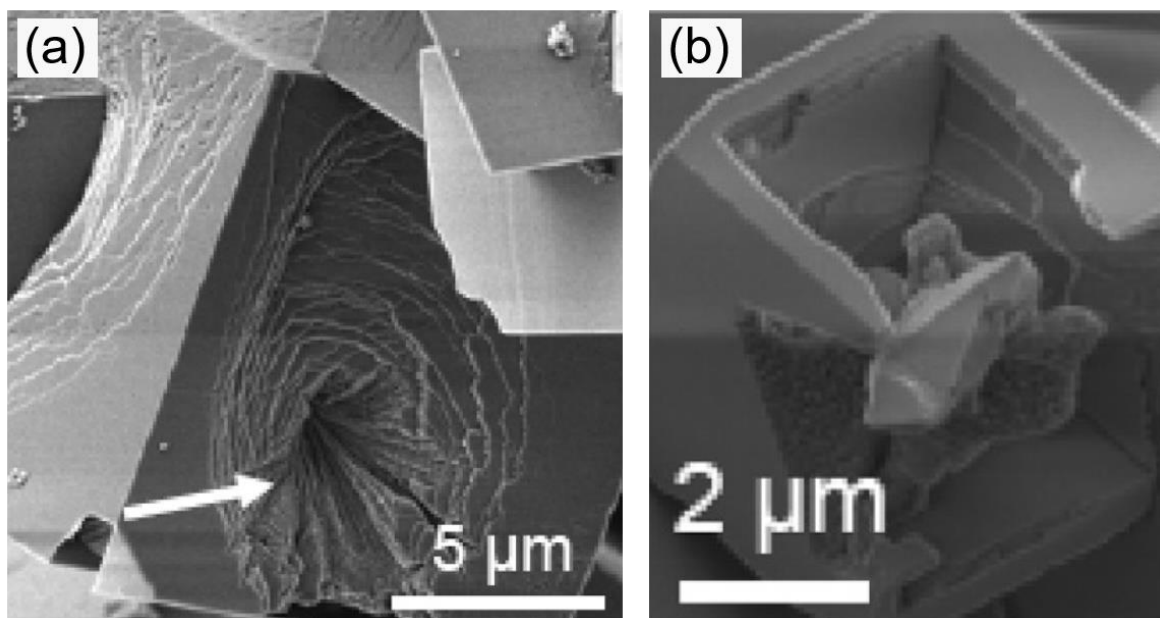


Fig. 4-5. (a,b) Calcite hopper-like crystals precipitated in 10% alcohol–water solution by Sand *et al.* (a) 5 h and (b) 1 month after preparation. The cavity indicated by an arrow in (b) is an imprint of dissolved aragonite particles. Reprinted with permission from [18]. Copyright 2012 American Chemical Society.

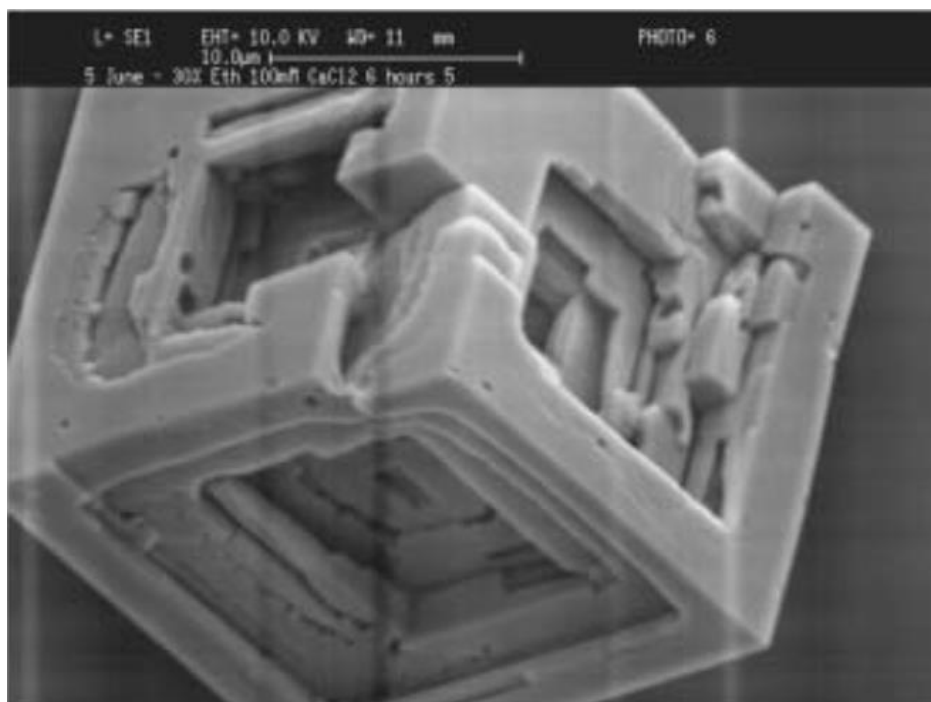


Fig. 4-6. Calcite hopper-like crystals precipitated and stabilized by the addition of alcohol to the growth solutions performed by Dickinson *et al.* Reprinted with permission from [17]. Copyright 2003 Royal Society of Chemistry.

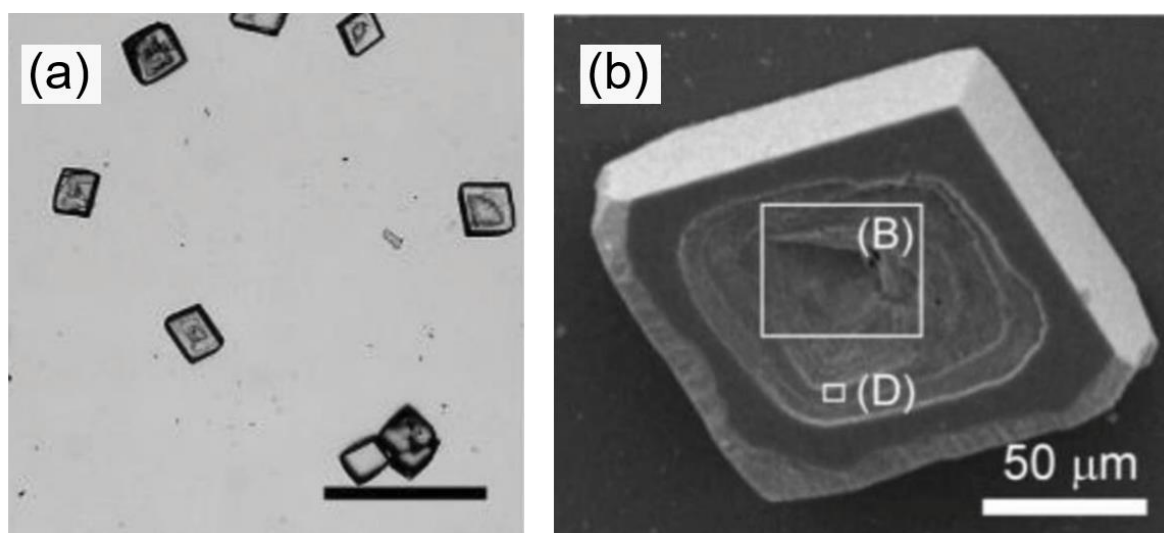


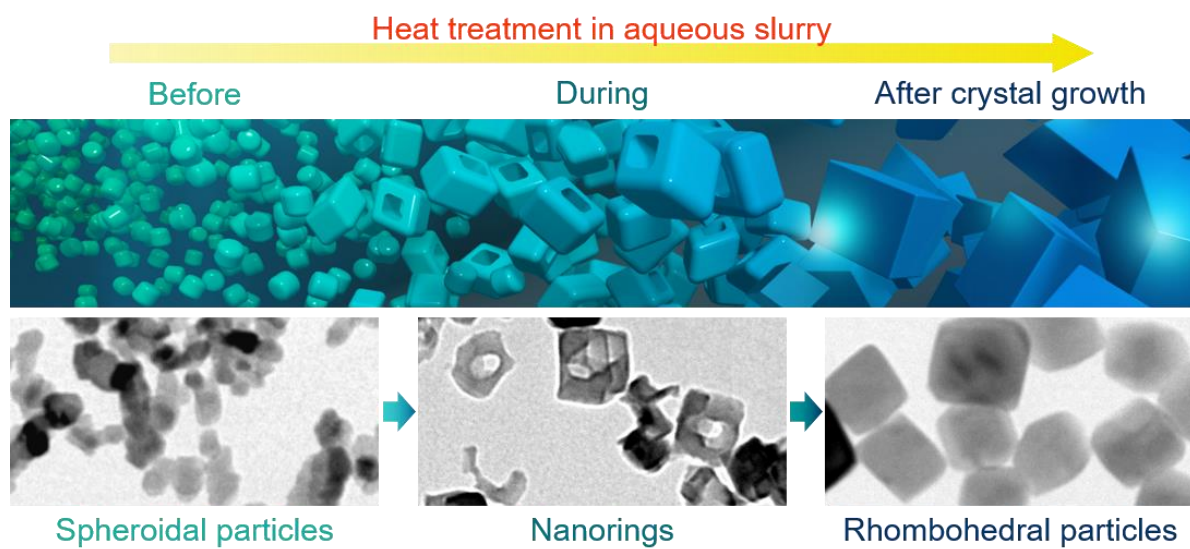
Fig. 4-7. (a) Optical micrograph and (b) SEM image of calcite hopper-like crystals prepared by Magnabosco *et al.* Reprinted with permission from [28]. Copyright 2015 John Wiley and Sons.

4.4. 結論

本研究では、炭酸ガス化合法により合成したカルサイトナノ粒子(~30 nm)を、スラリー状態で 95°C に昇温、6 時間保持することで結晶成長させ、その過程での粒子形状変化を詳細に探索した。その過程、95°C 昇温直後から 10 分後にかけて、リング状ナノ粒子(~60 nm)の形成を確認した。95°C 昇温 6 時間には、最終的に *r* 面で囲まれた菱面体粒子(~80 nm)に成長した。本研究で見られたスラリー昇温過程の粒子形状変化を描いた模式図を **Scheme 4-1** に示す。

これまでもテンプレートを利用してマイクロオーダーのカルサイト中空粒子を作製した研究はいくつかあるが、テンプレートを用いず、かつナノメートルオーダーの中空粒子の形成に成功したのは本研究が初めてである。

一方で、本研究で作製したリング状ナノ粒子は、急激なスラリー温度上昇に伴う速度論的溶解プロセスにおいて、準安定的に形成されたものと考えられる。ゆえに、数十分後には安定な菱面体粒子へと形状変化した。今後、リング形状をより長時間保持できるような温度処理条件や、例えば脂肪酸コーティングによる形状変化抑制技術を検討することで、リング状ナノ粒子を安定化させる方法の確立が求められる。カルサイトリング状ナノ粒子を安定化できれば、軽量フィラーのみならず、触媒担体や環境汚染物除去剤など、産業的に利用できる可能性も考えられる。



Scheme 4-1. Schematic illustration of the calcite nanoparticle morphology evolution during its crystal growth induced by containing its aqueous slurry at 95°C.

4.5. 参考文献

1. K. A. Matveev, A. I. Larkin and L. I. Glazman, Persistent Current in Superconducting Nanorings, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 096802.
2. J. Rothman, M. Kläui, L. Lopez-Diaz, C. A. F. Vaz, A. Bleloch, J. A. C. Bland, Z. Cui and R. Speaks, Observation of a Bi-Domain State and Nucleation Free Switching in Mesoscopic Ring Magnets, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 1098.
3. H.-M. Fan, J.-B. Yi, Y. Yang, K.-W. Kho, H.-R. Tan, Z.-X. Shen, J. Ding, X.-W. Sun, M. C. Olivo and Y.-P. Feng, Single-Crystalline MFe_2O_4 Nanotubes/Nanorings Synthesized by Thermal Transformation Process for Biological Applications, *ACS Nano*, 2009, **3**, 2798–2808.
4. J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant and F. J. G. de Abajo, Optical Properties of Gold Nanorings, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 057401.
5. P. Hu, S. S. Pramana, S. Cao, C. K. Ngaw, J. Lin, S. C. J. Loo and T. T. Y. Tan, Ion-Induced Synthesis of Uniform Single-Crystalline Sulphide-Based Quaternary-Alloy Hexagonal Nanorings for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 2567–2572.
6. X. W. Lou, Y. Wang, C. L. Yuan, J. Y. Lee and L. A. Archer, Template-Free Synthesis of SnO_2 Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2325–2329.
7. L. P. Jiang, S. Xu, X. M. Zhu, J. R. Zhang, J. J. Zhu and H. Y. Chen, Ultrasonic-Assisted Synthesis of Monodisperse Single-Crystalline Silver Nanoplates and Gold Nanorings, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5877–5883.
8. K. S. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler and C. B. Murray, Designing PbSe Nanowires and Nanorings through Oriented Attachment of Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7140–7147.
9. B. Liu and H. C. Zeng, Semiconductor Rings Fabricated by Self-Assembly of Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 18262–18268.
10. G.-Q. Xin, H.-P. Ding, Y.-G. Yang, S.-L. Shen, Z.-C. Xiong, X. Chen, J. Hao and H.-G. Liu, Triangular Single-Crystalline Nanorings of PbS Formed at the Air/Water Interface, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 2008–2012.

11. X. Hu, J. C. Yu, J. Gong, Q. Li and G. Li, α -Fe₂O₃ Nanorings Prepared by a Microwave-Assisted Hydrothermal Process and Their Sensing Properties, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2324–2329.
12. C. J. Jia, L. D. Sun, F. Luo, X. D. Han, L. J. Heyderman, Z. G. Yan, C. H. Yan, K. Zheng, Z. Zhang, M. Takano, N. Hayashi, M. Eltschka, M. Klau, U. Rudiger, T. Kasama, L. Cervera-Gontard, R. E. Dunin-Borkowski, G. Tzvetkov and J. Raabe, Large-Scale Synthesis of Single-Crystalline Iron Oxide Magnetic Nanorings, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16968–16977.
13. J. J. De Yoreo, P. U. P. A. Gilbert, N. A. J. M. Sommerdijk, R. L. Penn, S. Whitlam, D. Joester, H. Zhang, J. D. Rimer, A. Navrotsky, J. F. Banfield, A. F. Wallace, F. M. Michel, F. C. Meldrum, H. Colfen and P. M. Dove, Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments, *Science*, 2015, **349**, aaa6760.
14. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai and A. P. Alivisatos, Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect, *Science*, 2004, **304**, 711–714.
15. H. Cölfen and M. Antonietti, Crystal Design of Calcium Carbonate Microparticles Using Double-Hydrophilic Block Copolymers, *Langmuir*, 1998, **14**, 582–589.
16. J. Lahiri, G. Xu, D. M. Dabbs, N. Yao, I. A. Aksay and J. T. Groves, Porphyrin Amphiphiles as Templates for the Nucleation of Calcium Carbonate, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 5449–5450.
17. S. R. Dickinson and K. M. McGrath, Switching between kinetic and thermodynamic control: calcium carbonate growth in the presence of a simple alcohol, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 928–933.
18. K. K. Sand, J. D. Rodriguez-Blanco, E. Makovicky, L. G. Benning and S. L. S. Stipp, Crystallization of CaCO₃ in Water–Alcohol Mixtures: Spherulitic Growth, Polymorph Stabilization, and Morphology Change, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 842–853.
19. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
20. R. S. Mikhail and S. Brunauer, Surface Area Measurements by Nitrogen and Argon Adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, **52**, 572–577.
21. P. Scherrer, Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1918, **2**, 96–100.
22. P. K. Weyl, The change in solubility of calcium carbonate with temperature and carbon dioxide content, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, **17**, 214–225.

23. X. Wang, W. Conway, R. Burns, N. McCann and M. Maeder, Comprehensive Study of the Hydration and Dehydration Reactions of Carbon Dioxide in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 1734–1740.
24. W. Ostwald, On the assumed isomerism of red and yellow mercury oxide and the surface-tension of solid bodies, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 1900, **34**, 495–503.
25. Z. Yang, J. Zhang, L. Zhang, B. Fu, P. Tao, C. Song, W. Shang and T. Deng, Self-Assembly in Hopper-Shaped Crystals, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **30**, 1908108.
26. 佐藤清隆, 溶液からの結晶成長—構造と形のデザイン (シリーズ 結晶成長のダイナミクス 6), 共立出版, 2002.
27. S. Amelinckx, XXXVII. A dislocation mechanism for the growth of hopper crystal faces and the growth of salol crystals from solution and from the melt, *Philos. Mag.*, 1953, **44**, 337–339.
28. J. N. Clark, J. Ihli, A. S. Schenk, Y.-Y. Kim, A. N. Kulak, J. M. Campbell, G. Nisbet, F. C. Meldrum and I. K. Robinson, Three-dimensional imaging of dislocation propagation during crystal growth and dissolution, *Nat. Mater.*, 2015, **14**, 780–784.
29. G. Magnabosco, M. Di Giosia, I. Polishchuk, E. Weber, S. Fermani, A. Bottoni, F. Zerbetto, P. G. Pelicci, B. Pokroy, S. Rapino, G. Falini, and M. Calvaresi, Calcite Single Crystals as Hosts for Atomic-Scale Entrapment and Slow Release of Drugs, *Adv. Healthcare Mater.*, 2015, **4**, 1510–1516.
30. F. C. Frank, Capillary equilibria of dislocated crystals, *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 497–501.

Acknowledgement

Parts of this chapter are reproduced with permission from: Yuki Kezuka, Maya Yoshida and Masahiko Tajika, “Template-free fabrication of single-crystalline calcite nanorings during crystal growth in water”, *CrystEngComm*, **22**, 9–13 (2020). Copyright 2020 Royal Society of Chemistry.

第 5 章

Mg²⁺添加連鎖状ナノ粒子の形状安定性改善

5.1. 緒言

炭酸ガス化合法によるカルサイト菱面体ナノ粒子の合成過程における形態変化[1]について序論(1.4.3 項)でまとめ、合成終盤アルカリ環境下で『連鎖状ナノ粒子』が準安定的に形成されることを示した(Fig. 1-23)。合成終了後には、ほとんどの連鎖状粒子が開裂して『丸みを帯びた菱面体ナノ粒子』へと形状変化するが、一部の連鎖状粒子は残存する(Fig. 2-6(b)や Fig. 4-3(a))。しかし、合成終了後に一部残存する連鎖状粒子も、スラリー状態で昇温すると(~95°C)、結晶成長が起こり、菱面体粒子へと形状変化するのを第 4 章で示した(Fig. 4-3)。このように通常の連鎖状粒子はスラリー状態で形状不安定である。

一方、粉体状態での形状不安定性を報告した研究もある。Takasaki らは、1D オリエンテッドアタッチメントによりアルカリ環境下で作製した連鎖状粒子に、粉体状態で熱処理を施すことで、粒子形状が変化する現象を報告している[2]。Fig. 5-1 は連鎖状粒子に大気中 400°C で熱処理を施して、連鎖状粒子が開裂して菱面体粒子へと成長していく様子を観察した SEM 像である。この熱処理温度はカルサイトが脱炭酸する分解点(~550°C) [3,4]より十分低い。また、水蒸気雰囲気下では、より低い温度(60–100°C)でも同等の開裂現象を起こすことを報告している。

以上のように、カルサイト連鎖状粒子はスラリー状態、粉体状態いずれでも不安定で、昇温・経時により形状変化する事がわかっている。

本論文では、第 2 章にて合成過程で原料 Ca(OH)₂ スラリーを繰り返し少量添加(Fig. 2-6(a))、及び第 3 章にて合成開始前に Mg(OH)₂ 粒子を添加することで(Fig. 3-4)、連鎖状ナノ粒子を作製する方法を示し、これらの粒子は合成後の中性溶液中でも安定化していることがわかった。

一方で一般に、カルサイトフィラーはスラリー状態あるいは粉体状態で輸送・貯蔵され、また、ゴム、プラスチック、シーラントなどの複合材料に配合されて高温多湿・直射日光・降雨など過酷な環境下で長期間に渡り使用される。無機フィラーの熱安定性は複合材料全体のマクロな機械強度に影響を与えることが報告されており[5,6]、デザイン通りの特性を複合材料に再現性良く付与するため、また材料特性の経時変化を抑えるため、フィラー形状の経時安定性は重要である。

そこで本研究では、第 3 章で作製した Mg^{2+} 添加カルサイト連鎖状ナノ粒子について、フィラーとしての実用化を見据えて、 Mg^{2+} 添加量をさらに大きくした合成を行った。取得した粒子について、形状安定性の加速試験として、スラリー状態で $95^{\circ}C$ に昇温、また粉体状態で空气中 $400^{\circ}C$ で熱処理を行い、粒子形状変化を探索した。結果として、低 Mg^{2+} 濃度の連鎖状粒子は形状安定性が低く、スラリー状態、粉体状態いずれでも菱面体に成長したが、高 Mg^{2+} 濃度の連鎖状粒子は形状安定性が高く、スラリー状態、粉体状態いずれにおいても熱処理後も高アスペクト比の連鎖形状を保存した。 Mg^{2+} 添加量に応じた、連鎖形状安定性の改善機構について、主に TEM (transmission electron microscopy; 透過型電子顕微鏡)、STEM (scanning TEM; 走査透過型電子顕微鏡)を用いてアプローチした。

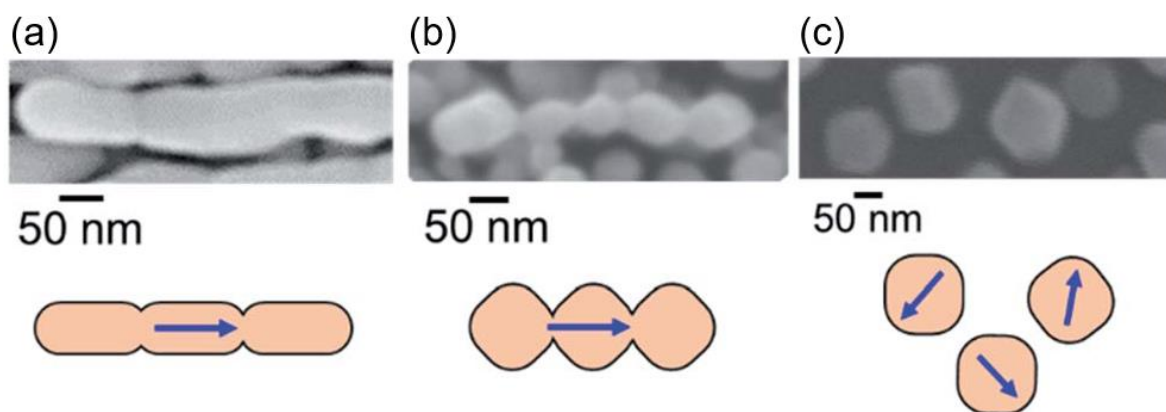


Fig. 5-1. SEM images and schematic illustrations of calcite nanorods dispersed on a silicon substrate (a) before and after heat treated at $400^{\circ}C$ for (b) 1 and (c) 2 h [2].

5.2. 実験方法

5.2.1. カルサイトスラリーの調整

出発材料には、高純度 Ca(OH)₂ (純度~99.99%、白石工業製、ピュアカル®-H)、Mg(OH)₂ (純度>99.9%、富士フイルム和光純薬製)、及び CO₂ ガス(純度>99.5%、昭和電工ガスプロダクツ)を出発材料として用いた。

無添加、及び Mg²⁺ 2000 ppm、5000 ppm、10000 ppm、37000 ppm、50000 ppm 添加、以上 6 系統の Ca(OH)₂ 水スラリーを固形分濃度 5.0 wt% になるよう希釈、攪拌し調整した。Mg²⁺ 濃度は Ca(OH)₂ 単位質量あたりの Mg 質量として、ppm 単位で表記している。

それぞれのスラリーをステンレス製の反応槽にて 15°C に温調し、CO₂ (30 vol%)・エア(70 vol%)混合ガスを反応槽下部より初期固形分 100 g あたり約 8.0 L/min の速度で導入し、炭酸化反応を行った。反応終了後、スラリーの一部を十分量のエタノールで洗浄し、吸引ろ過した後、室温で真空乾燥することで粉体化した。

5.2.2. スラリー状態での昇温・保温

炭酸化反応終了後、6 系統のスラリーをそれぞれ、室温から 95°C までおよそ 10 分間かけて昇温し、95°C で 6 時間保持した。次いで、スラリーを十分量のエタノールで洗浄し、吸引ろ過した後、室温で真空乾燥することで粉体化した。実験方法の詳細は第 4 章に記した通りである。

5.2.3. 粉体状態での熱処理

Mg²⁺ 2000 ppm 添加、10000 ppm 添加、37000 ppm 添加の粉体について、400°C・2 時間の条件で熱処理を施した。具体的には熱重量示唆熱分析装置(thermogravimetry-differential

thermal analysis; TG-DTA) Thermo plus EVO2 (リガク製)を用いた。白金セルを用いて、試料量は 20.0 mg、クリーンエア流量は 500 mL/min とし、昇温速度 20°C/min で 400°C まで加熱した。熱処理後は室温まで炉冷した。

5.2.4. 構造解析

合成した 6 試料の不純物濃度を iCE 3300-Uni system (Thermo Fisher Scientific Inc.製)を用いた ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy; 誘電結合プラズマ発光分光法)により測定した。測定用試料は粉体試料 0.5 g を硝酸 2 mL と蒸留水 5 mL に溶き、180°C で 1 時間熱処理した後、蒸留水で 100 mL までメスアップすることで調整した。

結晶相の同定、平均結晶子サイズ測定及び格子定数測定を目的として、粉末 XRD (X-ray diffractometry; X 線回折法)による分析を行った。装置は高分解能・高速 1 次元 X 線検出器 D/teX Ultra 250 を搭載した SmartLab (リガク製)を電圧 45 kV、電流 200 mA で使用し、Ni 薄膜フィルターで K_{β} 線を除去した Cu- K_{α} 線(波長 $\lambda = 0.15406$ nm)を 0.5°の発散スリットで平行化した。XRD パターンは $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ の範囲で、走査速度 10.0°/min、ステップサイズ $2\theta = 0.01^\circ$ で取得した。データ解析にはリガク製のソフトウェア PDXL を用いた。平均結晶子サイズはカルサイト 104 反射ピーク($2\theta = 29.5^\circ$)の半値幅から、シェラーの式[7]を用いて算出した(シェラー定数: 0.94)。

一次粒子形状を探索するための TEM 観察には、LaB₆ 熱電子銃を搭載した JEM-2100HR (日本電子製、加速電圧 200 kV)を用いた。TEM 観察用の試料は、粉体試料をエタノールで 0.2 wt% に希釈し、カーボン/コロジオンコートされた銅製メッシュの上に滴下し、余分な水分を除去し、真空乾燥することにより作製した。粒子の個数基準のアスペクト比は画像解析ソフト WinROOF (三谷商事製)を用いて、TEM 像から統計的に長さ と 幅 を測定することで求めた。

Mg²⁺ 37000 ppm 添加試料について、STEM 観察及び STEM-EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy; エネルギー分散型 X 線分光法)によるマッピング分析を行った。観察にはフィ

ールドエミッション(field emission; FE)型電子銃及び SDD (silicon drift detector; シリコンドリフト検出器)を搭載した ARM-200F(日本電子製、加速電圧 200 kV)を用いた。

5.3. 結果と考察

5.3.1. 合成後の粒子

ICP-AES で測定した Mg²⁺濃度を **Table 5-1** に示す。原料及び無添加品の純度は~99.99%であり、本研究において Mg²⁺以外の不純物元素の影響は無視できると考えられる。Mg²⁺添加量が低い場合およそ 60%が粉体に存在しているが、添加量が大きくなるに従って添加効率が下がることがわかった。粉体中に残存しなかった Mg²⁺分は、ろ過操作の際にろ液側へ流れたと考えられる。

粉末 XRD パターンを **Fig. 5-2** に示す。検出されたすべてのピークはカルサイト構造 (ICDD PDF No. 00-066-0867)に指数付けされ、残存した出発材料 Ca(OH)₂ や Mg(OH)₂、炭酸カルシウムの他の結晶多形を含め、第二相は見られなかった。

Mg²⁺添加量が多くなるほど XRD パターンのピーク幅が広がっていることが確認でき、対応するように平均結晶子サイズに差が見られた。カルサイト構造の最強ピークである 104 反射(~29.5°)において測定した平均結晶子サイズを、**Fig. 5-3** 及び **Table 5-2** にまとめる。Mg²⁺添加量が大きくなるほど合成後粒子の結晶子サイズは小さくなり、Mg²⁺添加量~10000 ppm 以上ではほぼ一定になることがわかった。これは合成過程における結晶成長が Mg²⁺添加により抑制されたこと、及びその抑制効果には限界があることを示唆している。

合成後の粒子形状を観察した BF-TEM 像を **Fig. 5-4(a₁-f₁)**に示す。無添加品では丸みを帯びた菱面体粒子(粒子径: ~50 nm、アスペクト比: ~1)が観察された(**Fig. 5-4(a₁)**)。一方、すべての Mg²⁺添加品では高アスペクト比を有する連鎖状粒子が観察された(**Fig. 5-4(b₁-f₁)**)。第3章で示した通り、連鎖状粒子を構成する結晶子は互いに結晶方位を揃えており、連鎖状粒子

は単結晶性(メソクリスタル)であると言える。また、連鎖状粒子の長軸方向はカルサイト構造の c 軸方向に相当する。

Table 5-1. Mg^{2+} concentrations of the as-synthesized carbonate samples determined by ICP-AES

	Mg^{2+} concentration (ppm)
pristine	7.6
Mg^{2+} 2000 ppm doped	1300
Mg^{2+} 5000 ppm doped	3100
Mg^{2+} 10000 ppm doped	6100
Mg^{2+} 37000 ppm doped	13000
Mg^{2+} 50000 ppm doped	22000

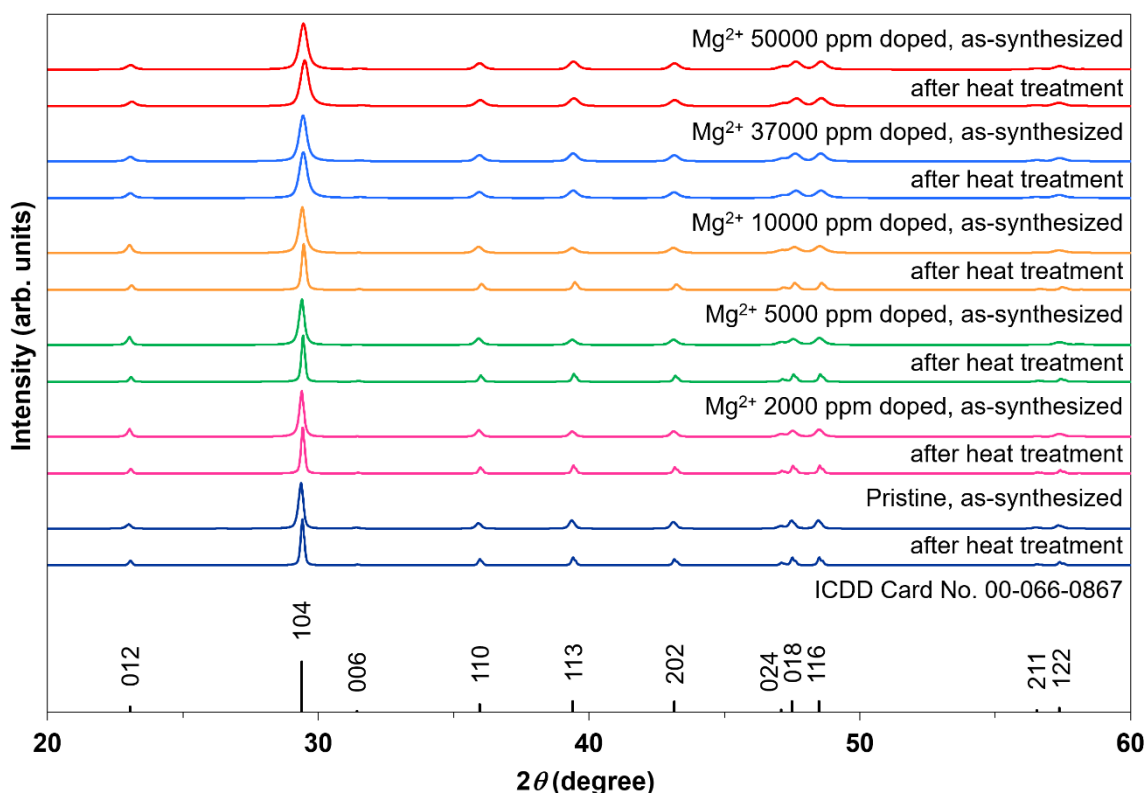


Fig. 5-2. Powder XRD patterns of pristine and Mg^{2+} -doped (with different doping amounts) samples as-synthesized and after slurry incubation. The reflections of calcite are also depicted (ICDD PDF No. 00-066-0867).

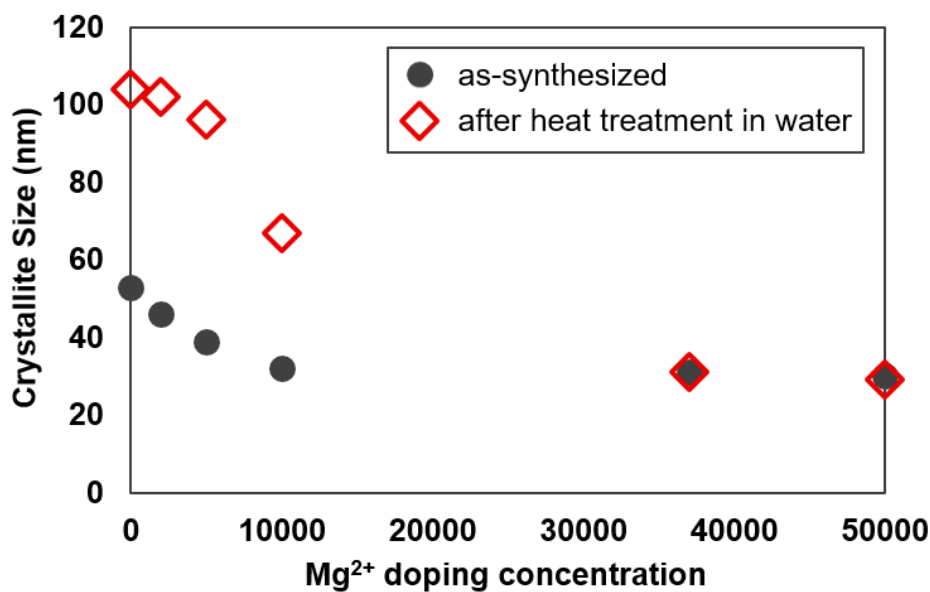


Fig. 5-3. Average crystallite sizes of the nanoparticles (black) as-synthesized and (red) after slurry incubation.

Table 5-2. Primary particle morphology and average crystallite size of the nanoparticles as-synthesized and after slurry incubation

		morphology	crystallite size (nm)
pristine	as-synthesized	spheroidal	53
	after slurry incubation	rhombohedral	104
Mg ²⁺ 2000 ppm doped	as-synthesized	rodlike	46
	after slurry incubation	rhombohedral	102
Mg ²⁺ 5000 ppm doped	as-synthesized	rodlike	39
	after slurry incubation	rhombohedral	96
Mg ²⁺ 10000 ppm doped	as-synthesized	rodlike	32
	after slurry incubation	rhombohedral	67
Mg ²⁺ 37000 ppm doped	as-synthesized	rodlike	31
	after slurry incubation	rodlike	31
Mg ²⁺ 50000 ppm doped	as-synthesized	rodlike	30
	after slurry incubation	rodlike	29

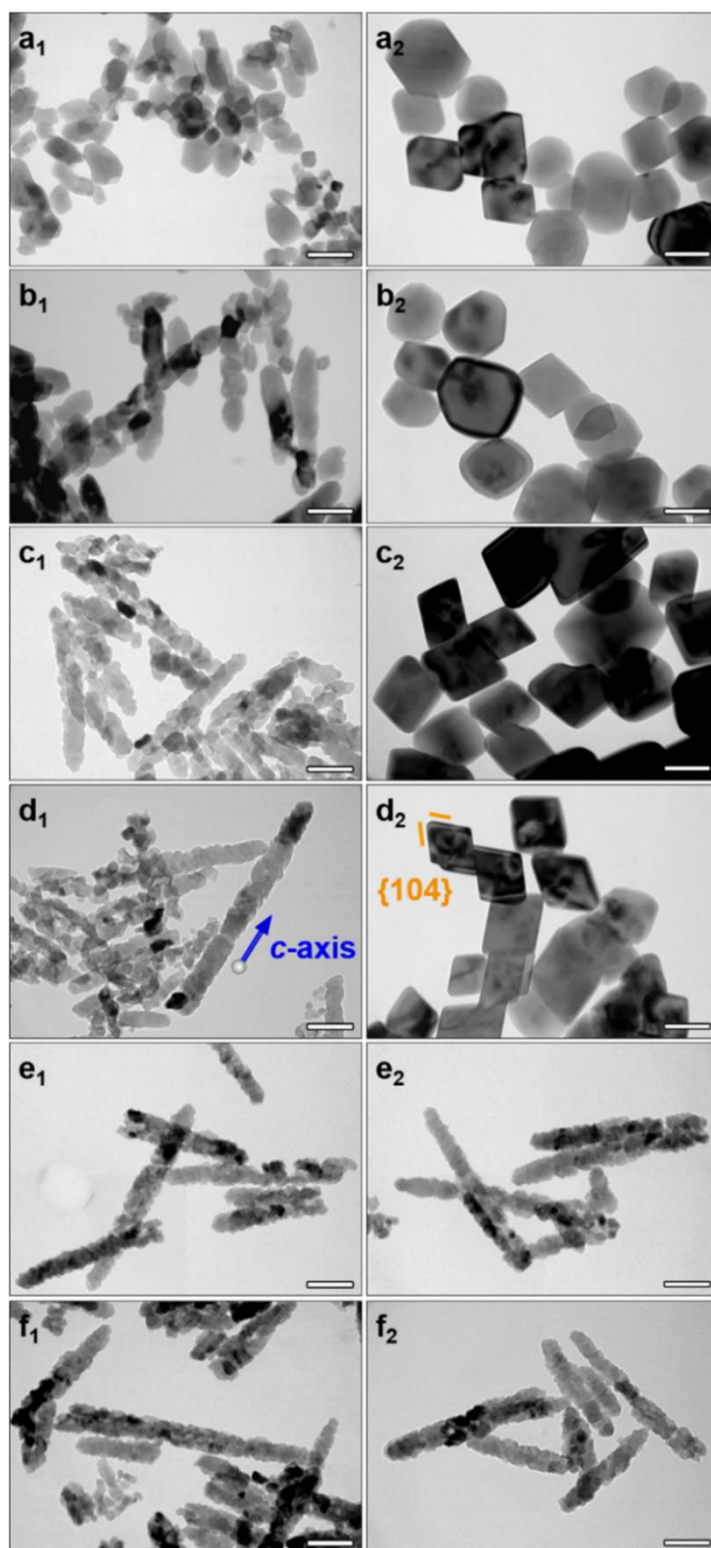


Fig. 5-4. BF-TEM images of (a) pristine and Mg^{2+} -doped (with (b) 2,000, (c) 5,000, (d) 10,000, (e) 37,000, and (f) 50,000 ppm) nanoparticles (a_1 – f_1) as-synthesized and (a_2 – f_2) after slurry incubation. The scale bars are 100 nm.

TEM 画像解析により測定した連鎖状粒子の平均粒子幅、長さ及びアスペクト比を **Table 5-3** にまとめる。Mg²⁺添加量が多くなるにつれ、粒子幅は小さく粒子長さは大きくなり、結果アスペクト比が増大することがわかったが、この傾向は Mg²⁺添加量~37000 ppm で頭打ちし、Mg²⁺ 37000 ppm 添加と 50000 ppm 添加については同等の幅、長さ、アスペクト比が計測された。すなわち、結晶子サイズの抑制に限界があったことに加え、Mg²⁺添加量を大きくしても粒子のアスペクト比の増加には限界があることがわかった。Mg²⁺添加連鎖状粒子の個数基準でのアスペクト比分布を **Fig. 5-5** に示す。Mg²⁺添加量が多くなるにつれ、ピークはブロードになるが、低アスペクト比粒子の存在割合が減り、高アスペクト比の割合が増えることがわかった。

連鎖状粒子まわりの Mg²⁺存在分布を調査するために、STEM 観察を行った。Mg²⁺ 37000 ppm 添加の連鎖状粒子について、Ca と Mg の K 端を用いて多元素同時分析した STEM-EDS マッピング像、及び STEM-EDS マッピング分析後に取得した高角環状暗視野(high-angle annular dark field; HAADF)-STEM 像を **Fig. 5-6** に示す。STEM-EDS 分析により、Ca 元素は粒子全体に渡って均質に存在すること、一方で Mg 元素は粒子表面に偏在し、ナノクラスターを形成していることがわかった。Mg-rich ナノクラスターのサイズはおよそ 5 nm であると測定された。**Fig. 3-6** に示した Mg²⁺ 10000 ppm 添加の連鎖状粒子と比較すると、Mg-rich ナノクラスターによる表面被覆率が大きく、粒子ほぼ全面が被覆されていることが確認できる。

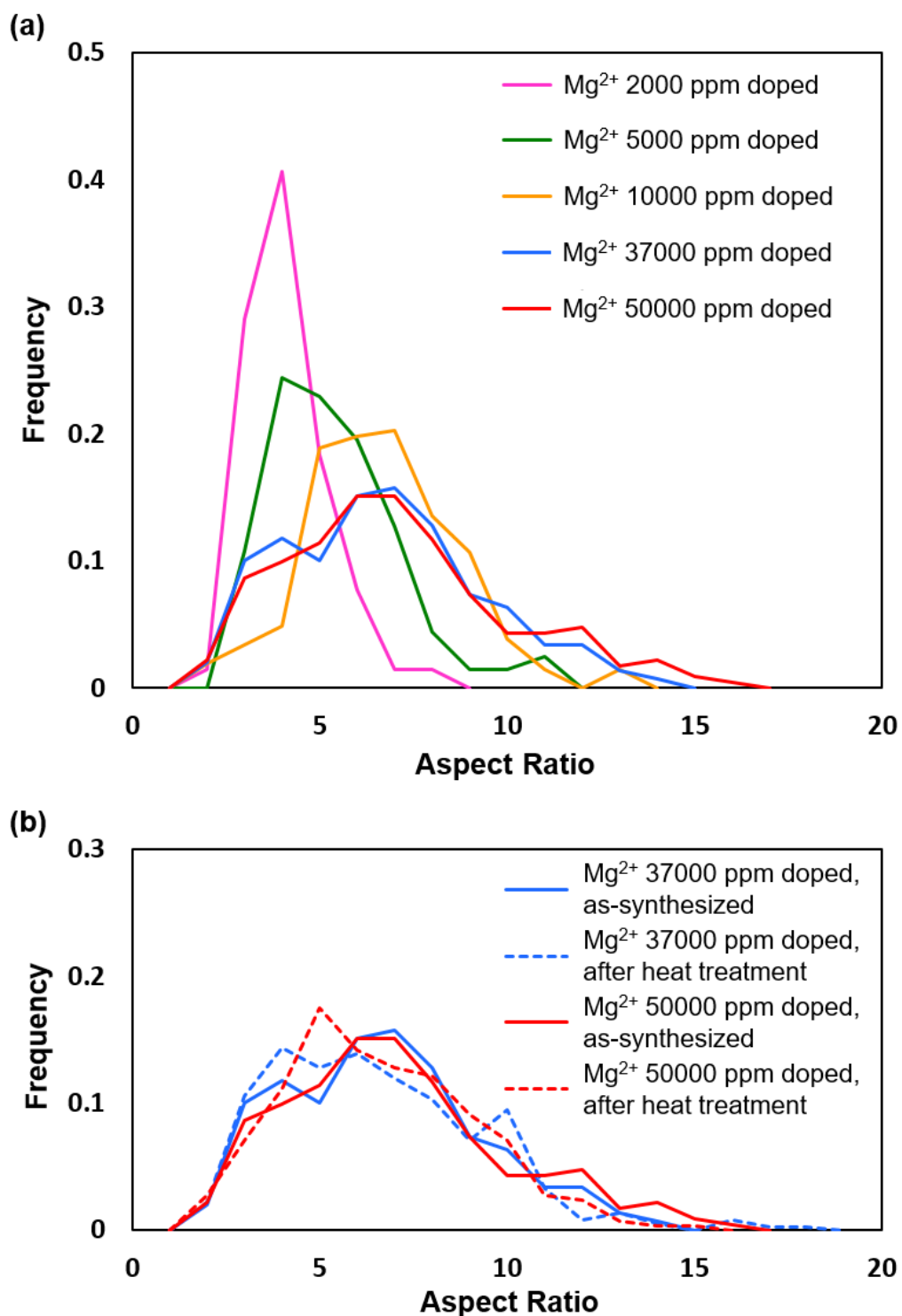


Fig. 5-5. The number-based aspect-ratio distributions of (a) the Mg^{2+} (2000 ppm)-, (5000 ppm)-, (10000 ppm)-, (37000 ppm)-, and (50000 ppm)-doped as-synthesized nanorods and (b) the Mg^{2+} (37000 ppm)- and (50000 ppm)-doped nanorods as-synthesized (solid line) and after slurry incubation (dashed line).

Table 5-3. Average aspect ratio, length, and breadth of nanorods as-synthesized and after slurry incubation

		aspect ratio	length (nm)	breadth (nm)
Mg ²⁺ 2000 ppm doped	as-synthesized	3.6	240	68
Mg ²⁺ 5000 ppm doped	as-synthesized	4.9	270	57
Mg ²⁺ 10000 ppm doped	as-synthesized	6.1	320	52
Mg ²⁺ 37000 ppm doped	as-synthesized	7.2	340	48
	after slurry incubation	7.1	340	48
Mg ²⁺ 50000 ppm doped	as-synthesized	7.4	350	47
	after slurry incubation	7.1	330	47

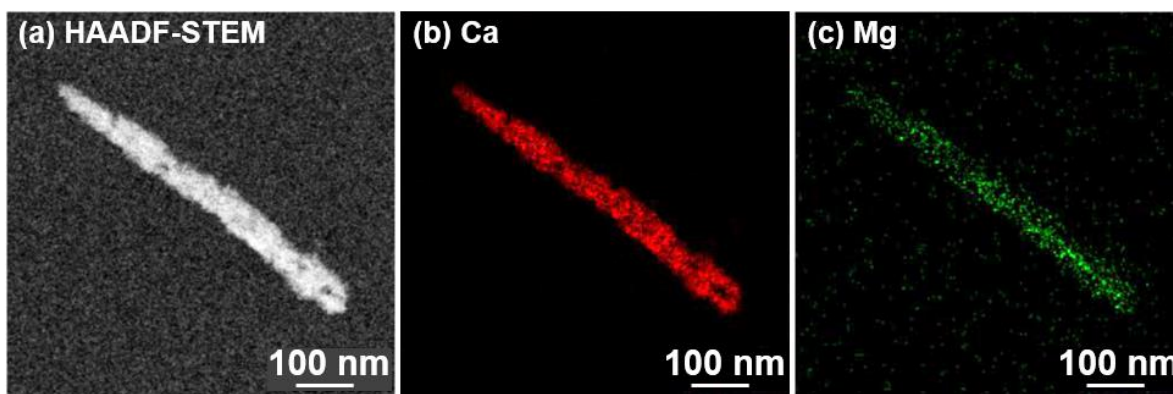


Fig. 5-6. (a) HAADF-STEM image of a Mg²⁺ (37,000 ppm)-doped nanorod and the (b,c) simultaneously obtained corresponding STEM-EDS mapping images with *K* lines of Ca and Mg, respectively.

5.3.2. スラリー状態で昇温・保温した粒子

スラリー状態で 95°C にて 6 時間保温した後の粉末 XRD パターンを、合成後の結果を重ねて Fig. 5-2 に示す。Mg²⁺添加量が 10000 ppm 以下の場合、スラリー保温後では保温前と比較して、いずれの回折ピークについてもピーク幅が狭く、よりシャープになっていることが確認できる。一方で、Mg²⁺添加量が 37000 ppm 以上の場合、スラリー保温前後で回折ピークに形状変化は見られなかった。

これに対応するように、Mg²⁺添加量が 10000 ppm 以下の場合、スラリー保温後の平均結晶子サイズは保温前と比較して大きくなっており、保温中に結晶成長が生じたことが示唆された(Fig. 5-3 及び Table 5-3)。また、Mg²⁺添加量が大きくなるほど結晶サイズの増加量は小さくなっており、Mg²⁺添加量に応じて結晶成長の度合いが小さくなることがわかった。一方で、Mg²⁺添加量が 37000 ppm 以上の場合、スラリー保温前後で結晶性サイズの増加は見られなかった。高い Mg²⁺添加濃度により、保温中の結晶成長が強く阻害されることがわかった。

スラリー保温後の粒子を観察した BF-TEM 像を Fig. 5-4(a₂-f₂)に示す。無添加及び Mg²⁺添加量が 10000 ppm 以下の場合、*r* 面が整った菱面体粒子が観察された(Fig. 5-4(a₂-d₂))。この粒子形状変化は粉末 XRD より求めた結晶子サイズの増加と一致しており、オストワルド熟成[8]に従って、小粒子が収縮・消滅し、大粒子の結晶成長が進行したと考えられる。無添加品の結晶成長についての詳細は第 2 章に記した通りである。

一方、37000 ppm 及び 50000 ppm 添加品においては、スラリー保温後にも連鎖状の粒子形状が保たれていた(Fig. 5-4(e₂, f₂))。粉末 XRD 及び TEM 画像解析の結果、平均結晶子サイズ、粒子幅、長さ及びアスペクト比分布について、スラリー保温前後で大きな変化は見られないことがわかった(Fig. 5-3、Fig. 5-5(b)及び Table 5-2)。Mg²⁺添加量が 37000 ppm 以上の場合には少なくとも水中で 95°C・6h までの条件では、粒子形状が安定であることがわかった。粒子表面に偏在する Mg²⁺-rich ナノクラスターがスラリー保温中の粒子形状変化を阻害すると考えられる。

5.3.3. 粉体状態で熱処理を施した粒子

空气中で粉体状態で熱処理を施した後の粒子を観察した BF-TEM 像を Fig. 5-7 に示す。熱処理温度 400°C はカルサイトが脱炭酸を起こす~550°C [3,4]よりも十分に低く、熱分解は生じていないと考えられる。Mg²⁺ 2000 ppm 添加品では連鎖状粒子が開裂し、アスペクト比~1の粒子が形成される様子が観察された(Fig. 5-7(a))。Takasaki らは同じ条件で熱処理を加えることで、無添加の粒子が同様に開裂することを報告している[2]。準安定的な結晶面で覆われている連鎖状粒子が最安定の *r* 面で覆われた菱面体粒子に開裂する現象を Rayleigh 不安定性[9,10]及び表面イオン拡散による表面エネルギーの低下により説明している。一方で、Mg²⁺ 10000 ppm、37000 ppm 添加品では熱処理後においても連鎖状粒子が観察された(Fig. 5-7(b,c))。粒子表面に偏在する Mg²⁺-rich ナノクラスターが表面イオン拡散による形状変化を阻害したと考えられる。

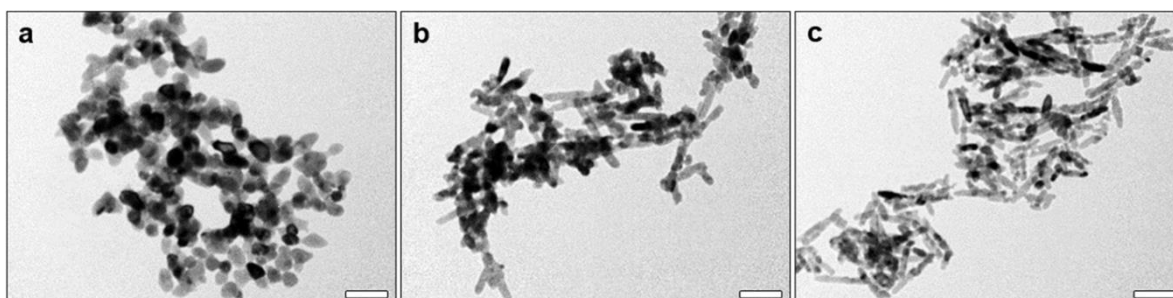


Fig. 5-7. BF-TEM images of Mg²⁺-doped (with (a) 2000, (b) 10000, and (c) 37000 ppm) nanoparticles after heat treatment in air. The scale bars are 200 nm.

5.3.4. Mg^{2+} 添加効果

カルサイト鉱物やバイオミネラル中で良く見られる不純物である Mg^{2+} はカルサイト結晶の熱力学的安定性に影響することが知られている。Arvidson らは異なる Mg^{2+} 濃度におけるカルサイトの溶解について調査し、 Mg^{2+} の固溶は溶解速度を遅くすることを示した[11]。この他にも Mg^{2+} によるカルサイトの結晶成長阻害については多くの研究で明らかにされている[12–14]。これは、 Mg^{2+} の電荷密度が Ca^{2+} に比べて~2.7 倍大きく(6 配位における Mg^{2+} の有効イオン半径は Ca^{2+} に比べて~28% 小さい[15])、水系において結晶表面に強固な水和殻を形成するためであると考えられている。対応するように、Araki らは 周波数変調方式原子間力顕微鏡(Frequency Modulation Atomic Force Microscopy; FM-AFM)を用いた原子スケール *in-situ* 観察により、カルサイト表面に Mg^{2+} が存在すると水和層の数が 2 層から 4 層に増えることを明らかにしており、その結果として、カルサイト表面における Mg^{2+} の存在は溶解–再析出や表面イオン拡散による粒子形状変化を抑制すると論じている[16]。

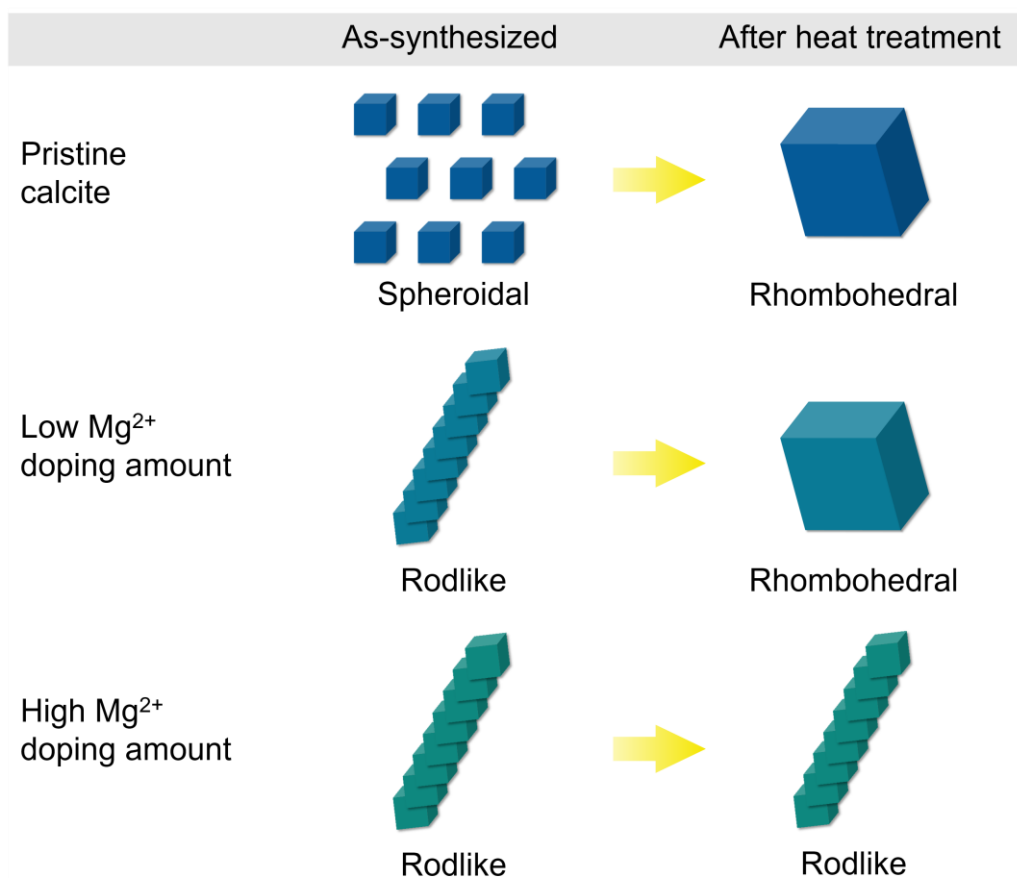
無添加の系において石灰乳に CO_2 ガスをバブリングすると最終的に丸みを帯びたカルサイト菱面体粒子が形成されるが、その過程でアルカリ領域(pH~11)において準安定的に連鎖状粒子が存在することがわかっている[1]。連鎖状粒子は pH~7 に至るに従い開裂を起し、丸みを帯びた菱面体粒子へと結晶成長する。一方、第 3 章で記述した通り、反応開始前に石灰乳に $Mg(OH)_2$ コロイド粒子を添加することで、pH 低下時における連鎖状粒子の開裂を抑制し、中性領域で安定的に連鎖状粒子を取得することができる。これは pH が~9.5 に至り $Mg(OH)_2$ 粒子が溶解し、連鎖状粒子表面に析出した Mg-カルサイトが、前述した Mg^{2+} 添加効果により粒子の開裂を阻害するためである。また、 Mg^{2+} 添加量により溶解–再析出の度合いを変えられるので、連鎖状粒子のアスペクト比を制御することができる。本研究では Mg^{2+} 添加量をさらに大きくすることで、37000 ppm 添加と 50000 ppm 添加では得られる連鎖状粒子の平均幅、長さが同等になることを明らかにした。すなわち、 $Mg(OH)_2$ 添加法による連鎖状粒子のアスペクト比増加には限界があることがわかった。

5.3.5. 形状安定性の発現機構

スラリー状態で昇温・保温($95^{\circ}C \cdot 6 h$)した場合、 Mg^{2+} 添加量 10000 ppm 以下の連鎖状粒子は菱面体へと形状変化するのに対し、37000 ppm 以上の場合には連鎖形状が保存された。 Mg^{2+} 10000 ppm 添加品では連鎖状粒子表面に Mg-カルサイトナノクラスターが点在しており、表面全体は覆われていない(Fig. 3-6)。この被覆率は合成過程 pH 降下期間における粒子形状変化(連鎖状粒子の開裂)を抑制するには十分であるが、熱処理過程の粒子形状変化を阻害するには不十分であり、熱処理により溶解-再析出により菱面体が形成された。一方、 Mg^{2+} 37000 ppm 添加品の表面はほぼ全面が Mg-calcite ナノクラスターで覆われている(Fig. 5-6)。これにより、スラリー昇温・保温過程における、溶解-再析出による粒子形状変化が強く阻害されたと考えられる。

粉体状態で空気中において熱処理($400^{\circ}C \cdot 2 h$)を施した場合、 Mg^{2+} 添加量 2000 ppm の連鎖状粒子は菱面体へと形状変化するのに対し、10000 ppm 以上の場合には連鎖形状が保存された。無添加の連鎖状粒子において報告されている表面イオン拡散による形状変化[2]が、高 Mg^{2+} 添加の系では粒子表面における Mg^{2+} 添加効果により阻害されたと考えられる。 Mg^{2+} 10000 ppm 及び 37000 ppm 添加品における粒子表面の Mg-カルサイトナノクラスター被覆率はいずれも空気中での熱処理による粒子形状変化を阻害するには十分であることがわかった。

Mg^{2+} 添加量の違いによる熱処理前後の粒子形状変化を Scheme 5-1 にまとめる。合成直後、無添加では丸みを帯びた菱面体粒子が、 Mg^{2+} 添加系では添加量に依らず連鎖状粒子が得られる。無添加、及び低 Mg^{2+} 添加量の系では水中、空気中いずれで熱処理を施しても溶解-再析出あるいは表面イオン拡散により菱面体へと結晶成長する。一方で、高 Mg^{2+} 添加量の系において、連鎖状粒子は粒子表面が Mg^{2+} -rich ナノクラスターで被覆されていることで形状安定性が高くなり、水中、空気中いずれで熱処理を施しても結晶成長が強く阻害され、連鎖形状が保存される。熱的に安定な 1D 異方性ナノ粒子の作製は、過酷な環境で長く使われる複合材料の機械特性や対候性の改善に効果的であると考えられる。



Scheme 5-1. Illustration of the calcite nanoparticle morphology evolution before/after heat treatment with different Mg^{2+} -doping amounts.

5.4. 結論

種々の Mg^{2+} 添加量(0–50000 ppm)で、 $Ca(OH)_2-H_2O-CO_2$ 系反応によりカルサイトナノ粒子を合成した。 Mg^{2+} 添加量が 2000 ppm 以上の系すべてにおいて、高アスペクト比を有する連鎖状粒子の形成が確認された。取得した粒子のスラリー状態及び乾燥粉体状態における熱安定性を試験した。高 Mg^{2+} 添加量の系において、連鎖状粒子表面は Mg^{2+} -rich ナノクラスターによりほぼ全面被覆されており、水中、空気中いずれで熱処理を施しても連鎖形状が変わらないことがわかった。一方で、低 Mg^{2+} 添加量の系では連鎖状粒子の熱安定性は低く、熱処理により菱面体へと結晶成長した。本研究で導入した Mg^{2+} 添加法に依れば、熱的に安定

な 1D 異方性ナノ粒子を容易に作製することができ、カルサイトナノ粒子の産業的利用を更に拡充する可能性を秘めている。

5.5. 参考文献

1. M. Takasaki, Y. Kezuka, M. Tajika, Y. Oaki and H. Imai, Evolution of Calcite Nanocrystals through Oriented Attachment and Fragmentation: Multistep Pathway Involving Bottom-Up and Break-Down Stages, *ACS Omega*, 2017, **2**, 8997–9001.
2. M. Takasaki, Y. Oaki and H. Imai, Thermally induced fragmentation of nanoscale calcite, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 6088–6091.
3. F. Tetard, D. Bernache-Assollant and E. Champion, Pre-eutectic densification of calcium carbonate doped with lithium carbonate, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1999, **56**, 1461–1473.
4. J. Ito, Y. Matsushima, H. Unuma, N. Horiuchi, K. Yamashita and M. Tajika, Preparation and properties of pressureless-sintered dense calcite ceramics, *Mater. Chem. Phys.*, 2017, **192**, 304–310.
5. M. M. Khotbehsara, A. Manalo, T. Aravinthan, K. R. Reddy, W. Ferdous, H. Wong and A. Nazari, Effect of elevated in-service temperature on the mechanical properties and microstructure of particulate-filled epoxy polymers, *Polym. Degrad. Stab.*, 2019, **170**, 108994.
6. S. Chakraborty, M. Barbezat, E. C. Reyes, A. K. Chakraborty and G. P. Terrasi, Investigation of the interfacial interactions in epoxy nano-composites filled with functionalized graphene based fillers, *Compos. Interfaces*, 2019, **26**, 157–182.
7. P. Scherrer, Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1918, **2**, 96–100.
8. W. Ostwald, On the assumed isomerism of red and yellow mercury oxide and the surface-tension of solid bodies, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 1900, **34**, 495–503.
9. R. Mead-Hunter, A. J. C. King and B. J. Mullins, Plateau Rayleigh instability simulation, *Langmuir*, 2012, **28**, 6731–6735.

10. S. Karim, M. E. Toimil-Molares, W. Ensinger, A. G. Balogh, T. W. Cornelius, E. U. Khan and R. Neumann, Influence of crystallinity on the Rayleigh instability of gold nanowires, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**, 3767–3770.
11. R. S. Arvidson, M. Collier, K. J. Davis, M. D. Vinson, J. E. Amonette and A. Luttge, Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, **70**, 583–594.
12. K. De Groot and E. M. Duyvis, Crystal form of precipitated calcium carbonate as influenced by adsorbed magnesium ions, *Nature*, 1966, **212**, 183–184.
13. F. C. Meldrum and H. Colfen, Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 4332–4432.
14. K. J. Davis, P. M. Dove and J. J. De Yoreo, The role of Mg²⁺ as an impurity in calcite growth, *Science*, 2000, **290**, 1134–1137.
15. R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A: Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, **32**, 751–767.
16. Y. Araki, K. Tsukamoto, R. Takagi, T. Miyashita, N. Oyabu, K. Kobayashi and H. Yamada, Direct observation of the influence of additives on calcite hydration by frequency modulation atomic force microscopy, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 6254–6260.

Acknowledgement

Parts of this chapter are reproduced with permission from: Yuki Kezuka, Eita Tochigi, Hidenobu Murata, Maya Yoshida, Atsushi Nakahira, Yuichi Ikuhara and Masahiko Tajika, “Fabrication of calcite-core/Mg-calcite-shell nanorods for better thermal stability”, *Adv. Powder Technol.*, **32**, 2577–2584 (2021). Copyright 2021 Elsevier.

第6章

SiO₂共存によるナノ粒子サイズ制御

6.1. 緒言

母材に配合するカルサイトフィラーの粒子径に応じて、各種複合材料のマクロな物性を制御できる(1.3.2項、**Fig. 1-5**)。特に、粒子径 100 nm 以下のナノ粒子は各種物性改善に有効なので、ナノ粒子の結晶成長、及びサイズ制御技術について知見を得ることは重要である。第4章では、炭酸ガス化合法で合成した~30 nm のカルサイトナノ粒子水スラリーを 95°C で保持することで、~80 nm まで結晶成長させることができた。しかし、この方法では結晶成長が急激に進行し、粒子径制御を行うことは容易ではない。

一方で、シリカ(SiO₂)は、自然界で最も多く存在する鉱物であり[1]、カルサイト鉱物やバイオミネラルが成長する環境に共存する不純物として一般的である[2,3]。シリカがカルサイトの結晶化現象に及ぼす影響を調査した研究はいくつかある[4-6]。

Kellermeier らは、無機シリカを含む溶液におけるカルサイトの析出現象を調査した[4]。析出初期に準安定的に形成される非晶質炭酸カルシウム(ACC)球状粒子は、高シリカ濃度(対水で 1000 ppm)にて安定化すること、低シリカ濃度では球状粒子が溶解-再析出することでミクロンオーダーのカルサイト菱面体粒子に成長することを報告している。

Pina らは、水中で成長するカルサイト鉱物劈開面におけるケイ酸吸着の影響を、原子間力顕微鏡を用いて系統的に調査した[5]。通常、水中ではカルサイト表面に水和層が形成され、その脱離が劈開面の成長速度を律することが多いが、低 Si 濃度(対水で 10 ppm)下では、カルサイト表面にオルソケイ酸アニオン(SiO(OH)₃⁻)として存在するケイ酸が溶液中の Ca²⁺を引き付ける。これにより局所的な脱溶媒が促進され、劈開面のステップ形成速度が速くなる。一方で、Si 濃度が増加すると、ケイ酸がステップエッジサイトをブロックすることで、逆に

劈開面のステップ形成速度が遅くなる。このような Si 濃度に応じた結晶成長促進/抑制効果を報告している。

Imai らは、pH 10.5 のシリカゲル中(SiO(OH)₃⁻濃度が極めて高い条件に相当)で、Ca²⁺と CO₃²⁻を混合することにより、三方星型の階層的フラクタル構造を持つミクロンサイズのカルサイト結晶を合成した[6]。このようなユニークな形態が形成されたのは、{11 $\bar{2}$ 0}面(*c* 軸に平行)が SiO(OH)₃⁻を吸着することで、*c* 軸に沿った結晶伸長や微細な成長分岐が起こり、3 回回転対称性を持つ自己相似的構造が形成されるためであると考察されている。

このように、水中に溶存するシリカ不純物の共存が、カルサイト劈開面[5]やミクロン粒子[4,6]の析出・成長に及ぼす影響については、いくつかの研究がなされている。しかし、カルサイトナノ粒子の成長についてシリカ共存の効果を報告した研究はない。さらに、先行文献では劈開面やミクロン粒子を対象としているため、表面 Ca²⁺イオンあたりの Si 濃度は、比較的高い[4,5]か、極めて高い[6]。

そこで本研究では、水中に共存する微量の無機 Si 種がカルサイトナノ粒子の結晶成長に及ぼす影響を評価するため、種々の SiO₂ 共存濃度のカルサイトナノ粒子スラリーを調製し、95°C に昇温・保持することでカルサイトの結晶成長を促した。スラリー昇温プロセスの前後でサンプリングした粒子を詳細に解析することで、Si 濃度の増加に伴うカルサイトナノ粒子の成長抑制を明らかにし、そのメカニズムについて考察した。

6.2. 実験方法

6.2.1. カルサイトスラリーの調整

出発材料には、高純度 Ca(OH)₂ (純度~99.99%、白石工業製、ピュアカル®-H)、アモルファス SiO₂ (純度>99.9%、高純度化学研究所製)及び CO₂ ガス(純度>99.5%、大陽日酸ガス&ウェルディング製)を用いた。

無添加の Ca(OH)₂ 水系懸濁液を固形分濃度 5.0 wt% になるよう希釈、攪拌し調整した。それぞれの懸濁液をステンレス製の反応槽にて 15°C に温調し、CO₂ (30 vol%)・エア(70 vol%) 混合ガスを反応槽下部より初期固形分 100 g あたりおよそ 8.0 L/min の速度で導入し、炭酸化反応を行った。反応終了後、一部の懸濁液を十分量のエタノールで洗浄し、吸引ろ過した後、室温で真空乾燥することで粉体化した。

6.2.2. カルサイトの結晶成長試験

炭酸化反応終了後のスラリーに SiO₂ 試薬添加、希釈、攪拌することで、無添加、Si 460、1900、7800、及び 31000 ppm 添加のスラリー(固形分 6.3 wt%)を調整した。本研究において、Si 濃度を単位 CaCO₃ 質量あたりの Si 質量として ppm 単位で表記する。比較として、これらの濃度を、対水 Si 濃度で表記すると 68、270、1100、及び 4500 ppm、対水 SiO₂ 濃度で表記すると 150、580、2400、及び 9600 ppm、原子比率 Si/(Si+Ca)で表記すると 0.0017、0.0066、0.027、及び 0.099 と換算できる。この換算表を **Table 6-1** に示す。

以上 5 系統のスラリーをそれぞれテフロンビーカーに注ぎ、室温から 95°C までおよそ 10 分間かけて昇温し、95°C で 6 時間保持した。一定時間毎のスラリー pH 変化を、ポータブル pH メーター(WM-32EP、東亜ディーディーケー製)で測定した。6 時間後、スラリーを十分量のエタノールで洗浄し、吸引ろ過した後、室温で真空乾燥することで粉体化した。

Table 6-1. Si concentration conversion table

Si concentrations <i>versus</i> CaCO ₃	Si concentrations <i>versus</i> water	SiO ₂ concentrations <i>versus</i> water	Si/(Si+Ca) atomic ratio
(ppm)	(ppm)	(ppm)	(-)
460	68	150	0.0017
1900	270	580	0.0066
7800	1100	2400	0.027
31000	4500	9600	0.099

6.2.3. 構造解析

不純物濃度には ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy; 誘電結合プラズマ発光分光法)を用いた。測定用試料は酸分解法、及びアルカリ溶融-酸分解法の 2 つで用意した。SiO₂ を含まない粉体試料については、酸分解法で試料溶液を調製した。粉体試料 0.5 g を硝酸 2 mL と蒸留水 5 mL に溶き、180°C で 1 時間熱処理した後、蒸留水で 100 mL までメスアップすることで調整した。測定には iCE 3300-Uni system (Thermo Fisher Scientific Inc. 製)を用いた。一方、SiO₂ を含む粉体試料については、アルカリ溶融-酸分解法で試料溶液を調製した。試料粉末(0.2 g)と融剤 Li₂B₄O₇ (2 g)をオープン Pt パンに入れ、ガスバーナーを用いて空気中で 1 時間加熱して融解させた。得られた融液を冷却し、塩酸(~35%、10 mL) および熱水で溶解し、攪拌した。この溶液をメスフラスコに注ぎ、イットリウム溶液 (100 µg/mL) 20mL を加え、蒸留水で 200 mL まで希釈した。未溶解の残渣は観察されなかった。iCAP-6300 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) を用いた ICP-AES により、Si 濃度を測定した。検量線はシリコン標準溶液(SPEX CertiPrep Inc, USA)を用いて作成した。

BET 比表面積(Brunauer-Emmett-Teller specific surface areas; BET-SSA)測定は Macsorb HM Model-1208 (マウンテック製)を用いて、窒素ガス吸着・1 点法により行った[7,8]。測定前に粉体試料を真空下で 105°C ・ 1 時間乾燥した。

結晶相の同定、平均結晶子サイズ測定を目的として、粉末 XRD (X-ray diffractometry; X 線回折法)による分析を行った。装置は高分解能・高速 1 次元 X 線検出器 D/teX Ultra 250 を搭

載した SmartLab (リガク製)を電圧 45 kV、電流 200 mA で使用し、Ni 薄膜フィルターで K_{β} 線を除去した Cu- K_{α} 線(波長 $\lambda = 0.15406$ nm)を 0.5° の発散スリットで平行化した。XRD パターンは $2\theta = 10\text{--}90^{\circ}$ の範囲で、走査速度 $10.0^{\circ}/\text{min}$ 、ステップサイズ $2\theta = 0.01^{\circ}$ で取得した。データ解析はリガク製のソフトウェア PDXL を用いて行った。平均結晶子サイズはカルサイト 104 反射ピーク($2\theta = 29.5^{\circ}$)の半値幅から、シェラーの式[9]を用いて算出した(シェラー定数: 0.94)。また、最小二乗法により格子定数を求めた。

一次粒子形状を探索するための TEM (transmission electron microscopy; 透過型電子顕微鏡) 観察には、JEM-2100HR (日本電子製、LaB₆ 熱電子銃搭載、加速電圧 200 kV)を用いた。TEM 観察用の試料は、粉体試料をエタノールで 0.2 wt%に希釈し、カーボン/コロジオンコートされた銅製メッシュの上に滴下し、余分な水分を除去し、真空乾燥することにより作製した。個数基準の粒子径分布は画像解析ソフト ImageJ [10]を用いて、TEM 像から統計的に求めた。

Si-K XANES (X-ray adsorption near-edge structure; X 線吸収端近傍構造)スペクトルは分子科学研究所の極紫外光実験施設 UVSOR にて、軟 X 線ビームライン BL2A 及び SDD を使用して、部分蛍光収量法により取得した[11]。軟 X 線の単色化には beryl-(1010)二結晶分光器を用いた。測定用の粉体試料は金属板上にカーボンテープで担持した。

6.3. 結果と考察

6.3.1. カルサイトナノ粒子の形状変化

合成後、及びスラリー保温後の各種試料の BET 比表面積を **Table 6-2** に記す。スラリー保温後試料の BET 比表面積はいずれも合成後より小さく、これはスラリー昇温・保温過程で結晶成長が起きたことを示唆している。また、Si 共存濃度が大きくなるにつれて、BET 比表面積の減少幅が小さくなっている。これは Si 不純物が共存することで結晶成長が抑制されたことが主因であると考えられるが、粉体中に残存する Si 不純物種の量も BET 比表面積変化に影響している。

Fig. 6-1(a)に粉末 XRD パターンを示す。SiO₂ 試薬がアモルファスであることを確認した。合成後及びスラリー保温後いずれの試料についても、検出されたすべてのピークはカルサイト構造(ICDD Card No. 00-066-0867)に指数付けされ、残存した Ca(OH)₂、炭酸カルシウムの他の結晶多形、その他の結晶性不純物相は見られなかった。

一方、スラリー保温後試料について、合成後と比較して回折ピークがシャープになっていることが確認できる。カルサイト構造の最強ピークである 104 反射(~29.5°)の半値幅から計算した平均結晶子サイズを **Table 6-2** に示す。スラリー保温後の結晶子サイズはいずれも合成後より大きかったが、Si 濃度が大きくなるほど結晶子サイズの増加幅が減少した。この傾向は BET 比表面積の測定結果と同様であり、カルサイト粒子が結晶成長していたことがわかった。

最小二乗法で求めた格子定数 a 、 c を **Table 6-2** に、また結晶子サイズを横軸にとって描画したグラフをそれぞれ **Fig. 6-1(b,c)**に示す。結晶子サイズの減少に伴い、 a の単調増加、 c の単調減少が見られた。格子定数が結晶子サイズに依存することは酸化物[12–14]、半導体[15]、金属[16]を含め、各種ナノ材料について報告されている現象である(1.2.2 項、**Fig. 1-2**)。本研究においても格子定数変化は結晶子サイズに依存していると考えられ、XRD 測定においてカルサイト結晶への Si 固溶の明確な証拠は得られなかった。

Fig. 6-2(a-f)は合成後及びスラリー保温後の試料を観察した TEM 明視野(bright-field (BF)-TEM)像である。合成後には通常の、丸みを帯びた微細な菱面体粒子が観察された(一次粒子

径: ~40 nm)。一方、スラリー保温後にはいずれも{104}面で囲まれた、より大きな菱面体粒子が観察された。これは BET 比表面積の低下、結晶子サイズの増加と一致する(**Table 6-2**)。より小さい粒子の消失に伴いより大きい粒子が成長し、オストワルド熟成[17]により結晶が成長したと考えられる。いずれの Si 共存濃度においても、カルサイト粒子近傍において Si 種の存在に起因するコントラストは観察されなかった。

Pina らは、カルサイト表面にケイ酸イオン(SiO(OH)₃⁻)が吸着・ブロックされた場合、カルサイトステップ形成の速度が変化し、表面ステップのアイランド形状が菱形から楕円形へと丸みを帯びることを報告している[5]。しかし、今回の TEM 観察結果において、そのような形状変化は見られず、カルサイト結晶表面における Si 元素存在の間接的証拠は得られなかった。

TEM 画像解析により求めた個数基準での一次粒子径分布を **Fig. 6-2(g)**に示す。また、この解析より求めたミディアン径(d_{50})を **Table 6-2** に示す。スラリー保温後試料の粒子径分布はいずれも合成後試料より大きい側にシフトした。一方、スラリー保温後試料について、Si 共存濃度が大きくなるほど、粒子径分布全体が小さい側にシフトした。スラリー保温中における、Si 不純物の共存によるカルサイトの成長抑制は、特定の大粒子や小粒子についてのみ生じるのではなく、全体的に生じていることが示唆された。

Table 6-2. Structural parameters of the nanoparticles as-synthesized and after slurry incubation

	Si-coexisting	BET-	d_{50}	crystallite	lattice parameter	
	amount	SSA		size	a (Å)	c (Å)
	(ppm)	(m ² /g)	(nm)	(nm)		
after slurry incubation	pristine	12.4	105	118	4.991	17.062
	460	13.5	93	109	4.991	17.062
	1900	14.9	86	100	4.991	17.061
	7800	19.1	81	84	4.991	17.060
	31000	20.2	75	80	4.991	17.059
as-synthesized	pristine	35.6	44	53	4.992	17.056

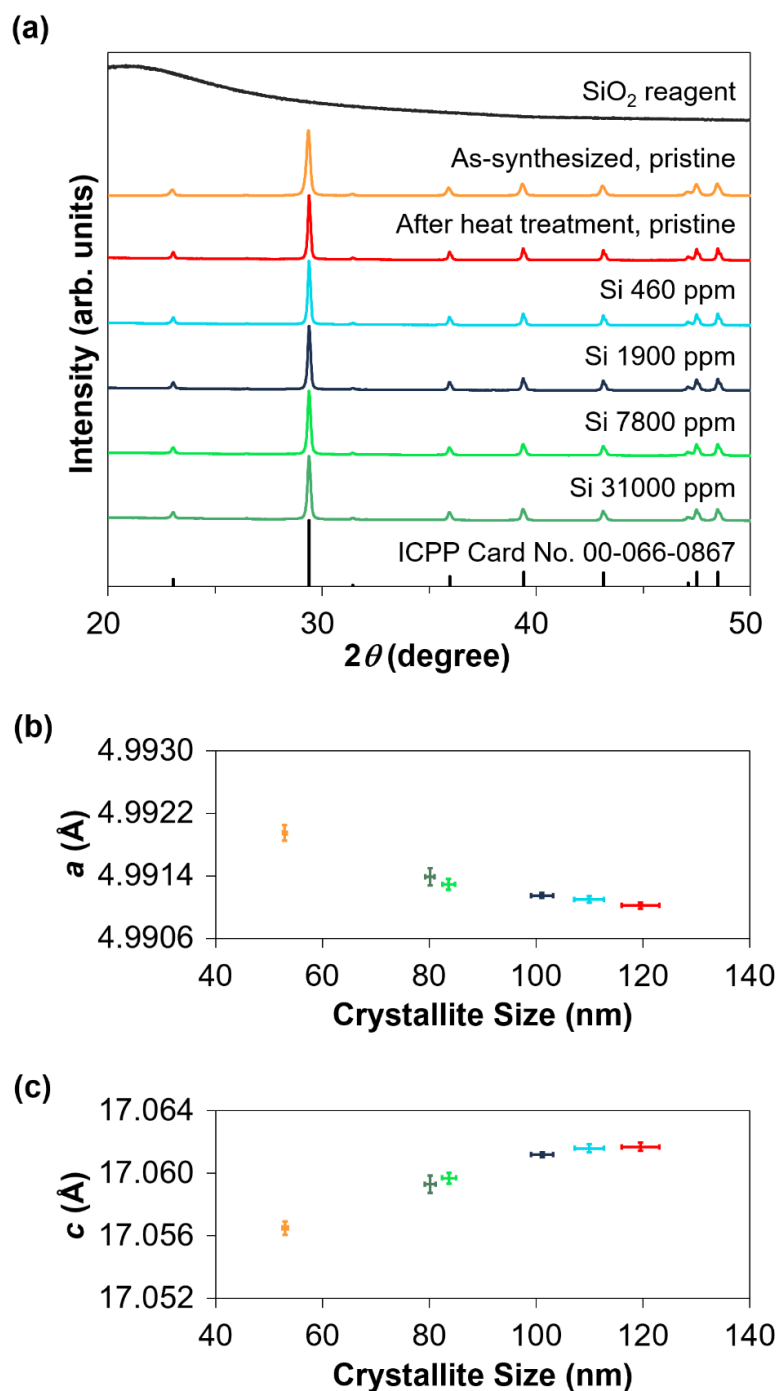


Fig. 6-1. (a) Powder XRD patterns of SiO₂ reagent, pristine as-synthesized, and five samples after slurry incubation (with different Si-coexisting concentrations). The reflections of calcite are also depicted (ICDD Card No. 00-066-0867). (b,c) Lattice parameters a and c of pristine as-synthesized and five samples after slurry incubation (with different Si-coexisting concentrations) as functions of crystallite sizes. Error bars are standard deviations for both crystallite sizes and lattice parameters.

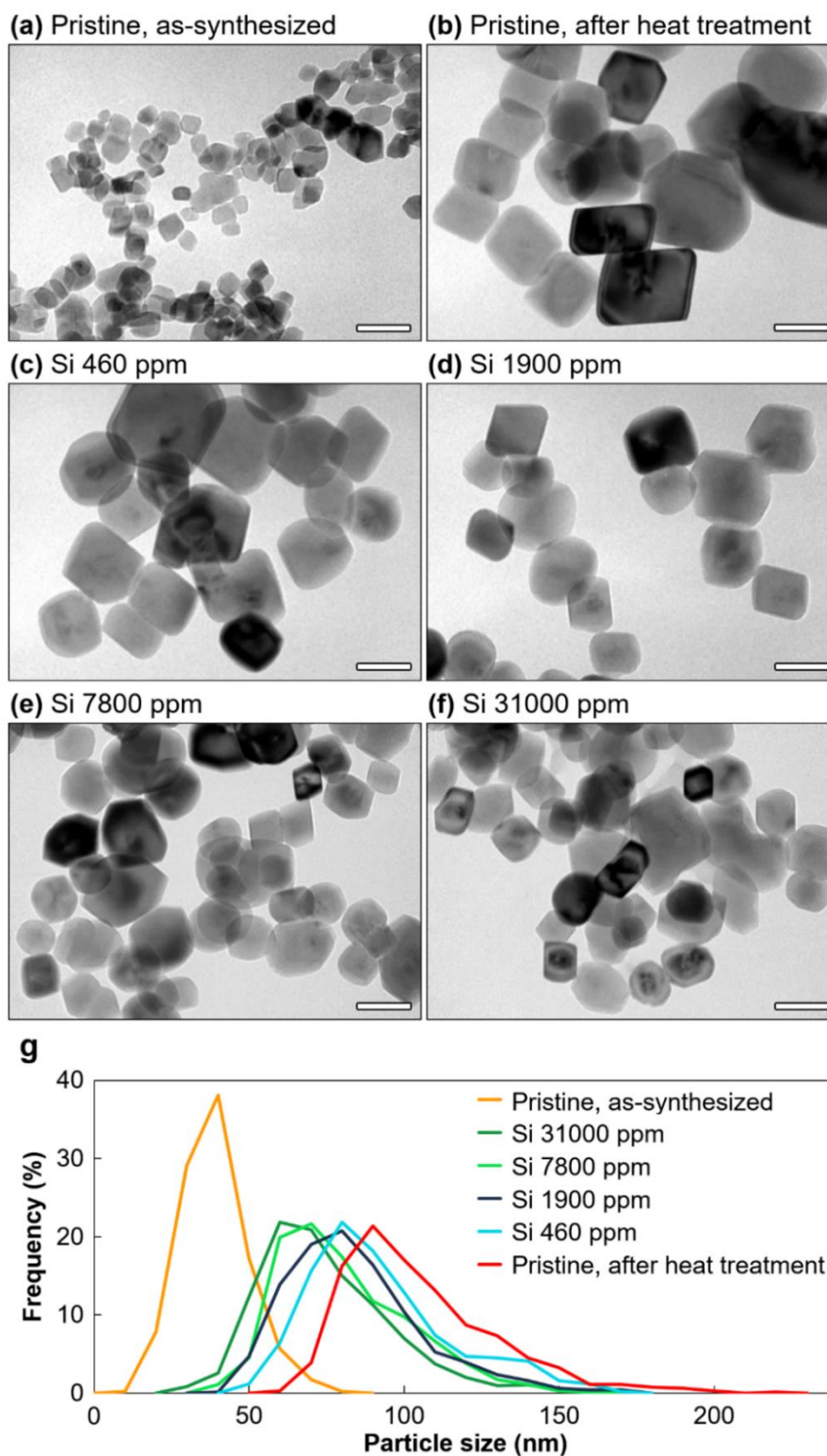


Fig. 6-2. BF-TEM images of calcite nanoparticles (a) as-synthesized and (b)–(f) after slurry incubation with different Si coexisting concentrations ((b) pristine and Si (c) 460, (d) 1900, (e) 7800, and (f) 31000 ppm-coexisted). Scale bars are 100 nm. (g) Number-based primary particle size distributions.

6.3.2. Si不純物の構造変化

SiO₂ 試薬を TEM 観察したところ、球状粒子が観察された(**Fig. 6-3(a)**)。これらはアモルファスであることを XRD で確かめている(**Fig. 6-1(a)**)。SiO₂ 試薬の BET 比表面積は 4.5 m²/g であった。これは球近似平均粒子径で 610 nm に相当する。

Fig. 6-3(b)に、Si 7800 ppm 共存試料を観察した BF-TEM 像を示す。Si 共存試料において、カルサイト菱面体ナノ粒子の他に、サイズ数百 nm の不定形粒子が散在する様子が観察された。この不定形粒子を含む領域において取得した制限視野電子回折(selected area electron diffraction; SAED)図形を **Fig. 6-3(b)**インセットに示す。電子線の回折スポットは見られず、不定形粒子はアモルファスであることがわかった。XRD 測定で不純物相が検出されなかったのは、Si 共存試料に散在する不定形粒子がアモルファス状態であったためである(**Fig. 6-1(a)**)。

次に、カルサイト菱面体粒子及びアモルファス不定形粒子において、TEM-EDS 点分析を行った(**Fig. 6-3(c)**)。カルサイトナノ粒子近傍における Si 存在量は TEM-EDS の検出限界以下であり、Si の存在に起因するピークは観察されなかった。すなわち、TEM-EDS の結果からもカルサイト結晶における Si 元素存在の証拠は得られなかった。一方で、不定形粒子の主たる構成元素は Si と O だった。

さらに、Si 共存試料における Si の化学状態を探索するため、シンクロトロン XANES スペクトルを取得した。**Fig. 6-3(d)**は Si 共存試料、及び参照物質としてアモルファスシリカ、 α -クオーツについて取得した Si-K XANES スペクトルである。Si 共存試料、及びアモルファスシリカ標準試料のピーク形状は互いに似通っていた。TEM 観察、TEM-EDS 分析の結果と合わせて考えると、この不純物相はアモルファスシリカの不定形粒子であると結論付けられる。すなわち、スラリーを昇温・保温する過程で、アモルファスシリカの形状が球状から不定形に変化したことがわかった。この形状変化は溶解-再析出に伴うものと推測できる。これについては 6.3.3 項で議論する。

粉体試料中における Si 濃度を ICP-AES により測定した(**Table 6-3**)。アルカリで溶解するシリカ分、及び酸で溶解する炭酸カルシウム分の双方を完全に溶解させるため、試料作製はアルカリ溶融-酸分解法により行った。スラリーのエタノール洗浄を含む今回の固液分離方

法において、Si 460 ppm 及び 1900 ppm 共存試料については、スラリーに添加した Si 分のほぼ 100%が粉体試料中に残存していた。一方で、Si 7800 ppm 及び 31000 ppm 共存試料については、添加した Si 分のおよそ 90%が粉体中に残存していた。残りの Si 分はろ過・洗浄工程で、ろ液側に流れたと考えられる。

Table 6-3. Si concentrations, determined by ICP-AES, of the resulted powder samples after slurry incubation with several different Si-coexisting amounts. The sample solutions were prepared by alkaline–acid digestion.

Si-coexisting amount (ppm)	pristine	460	1900	7800	31000
detected Si content (ppm)	10	450	1900	6700	28000

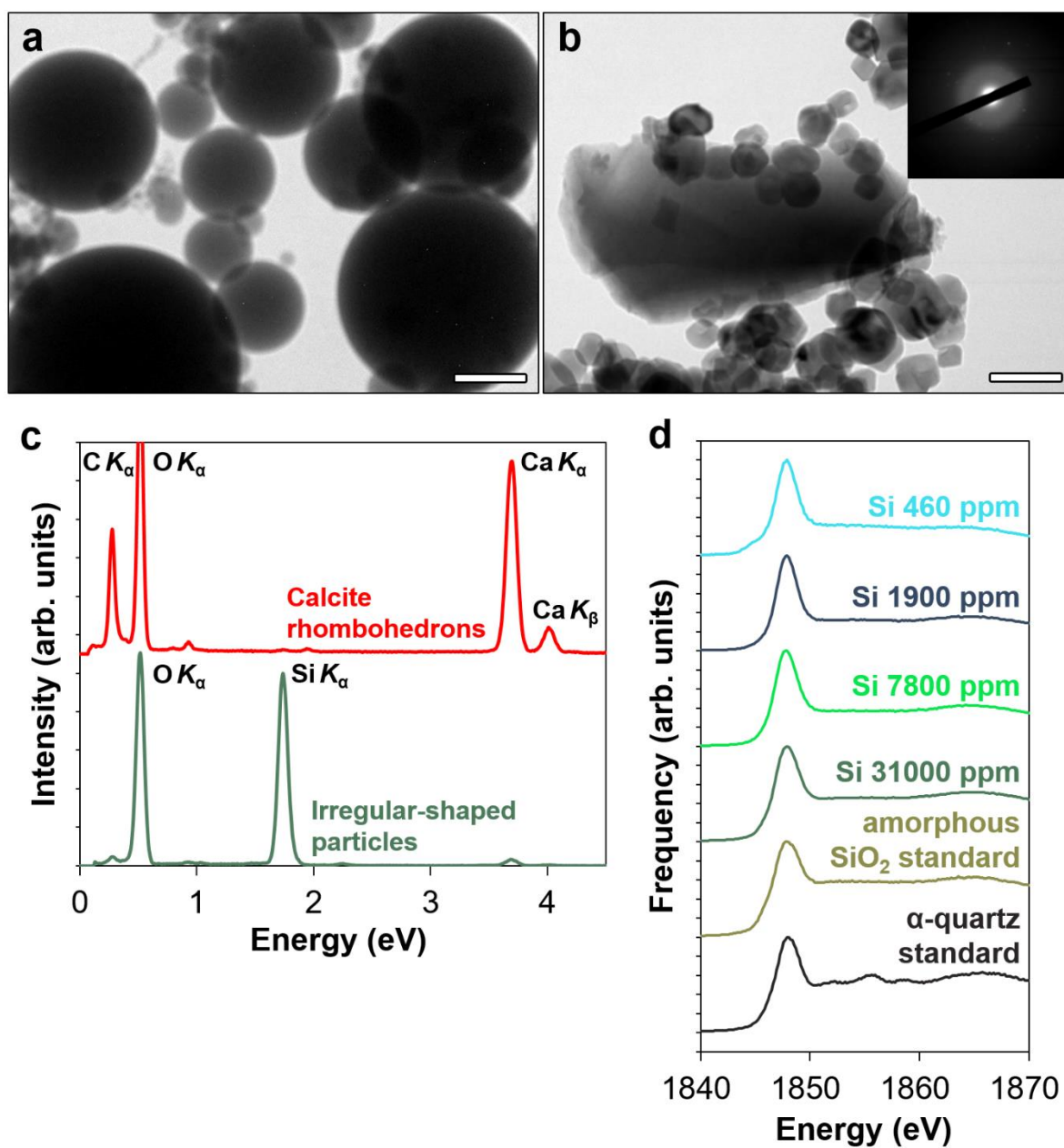
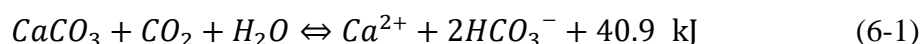


Fig. 6-3. BF-TEM images of (a) reagent amorphous silica and (b) Si 7800 ppm-doped sample. Scale bars are 200 nm. (b, inset) An SAED pattern taken from the region including the irregular-shaped particle. (c) TEM-EDS profiles for calcite rhombohedrons and irregular-shaped amorphous particles. (d) Si-K XANES spectra of SiO₂-coexisted samples, amorphous silica and α-quartz standards.

6.3.3. SiO₂ 共存による結晶成長抑制機構

カルサイト結晶成長過程に起きた反応を調査するために、それぞれの SiO₂ 共存量における、スラリー保温中の pH 変化をモニターした(Fig. 6-4)。

無添加系において、95°C 昇温直後における急激な pH 上昇と保温中における緩やかな pH 上昇が確認された。これらは次式に従って、高温下で CaCO₃ と CO₂ の溶解度が低下し、CO₂ が大気中に放出されることに起因すると考えられる[18,19]。

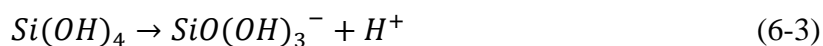


このとき、新たにナノ粒子が核生成するのではなく、CaCO₃ の再結晶により既に存在するカルサイト粒子が結晶成長することが、本論文第4章、及び本研究の BET-SSA、XRD 測定、TEM 観察(Table 6-2、Fig. 6-2)により確かめられている。アルカリ環境において CaCO₃ の溶解度はさらに低下し、再析出が生じるので、カルサイトの結晶成長はさらに促進されることになる。

一方で、Si 共存系においては、Si 濃度が大きいほど、スラリー保温中の pH 上昇が抑制されていることがわかる(Fig. 6-4)。アモルファス SiO₂ の水への溶解は次式で表される。すなわち、オルソケイ酸(Si(OH)₄あるいは H₄SiO₄)として加水分解する。



アモルファス SiO₂ の溶解度は高温になるほど高くなる[20]。Si(OH)₄ の溶解度は pH 8 以下では低く、ほぼ一定であるが、pH 8 を超えると溶解度が急激に上昇して、オルソケイ酸が次式に従ってイオン化する[20]。



Si 共存系で観察されるスラリー保温中における pH 上昇の抑制は、アルカリ環境下でこのようにオルソケイ酸が電離して、プロトンを放出するためであると考えられる。SiO₂ を多く添加した系(Si 31000 ppm 共存試料)においては、昇温開始後すぐに pH ~8.6 において平衡に至る挙動が見られた。

Si 不純物の共存によるカルサイト成長の抑制機構は、式(6-2)及び(6-3)による pH 緩衝作用によってスラリー pH の上昇が妨げられ、カルサイトの再析出が阻害されることであると考えられる。今回提唱した成長抑制機構とスラリー保温中の粒子サイズ変化を表す模式図を **Scheme 6-1** に示す。

なお、先行研究によると、95°C におけるアモルファス SiO₂ の水への溶解度は 400 ppm であり、また溶解度は pH 7 と比較して pH 10 でおよそ 5 倍、pH 11 でおよそ 50 倍になることが報告されている[20]。本研究における対水での SiO₂ 共存濃度(**Table 6-1**)、及びスラリー昇温中の pH 変化(**Fig. 6-4**)とを合わせると、以下のことが考えられる。微量添加の系、すなわち Si 460, 1900 ppm 共存試料(対水換算 SiO₂ 濃度: 150, 580 ppm)において、添加したアモルファス SiO₂ はスラリー昇温中・pH 上昇に伴って経時ですべて溶解し、平衡に至っている。一方で、多量添加の系、すなわち Si 7800, 31000 ppm 共存試料(対水換算 SiO₂ 濃度: 2400, 9600 ppm)において、スラリー pH 11 に至れば全量溶解できる添加量であるが、昇温過程でスラリー pH は 11 に至っておらず、全量溶解せずにより低い pH で平衡に至っていることが想定される。

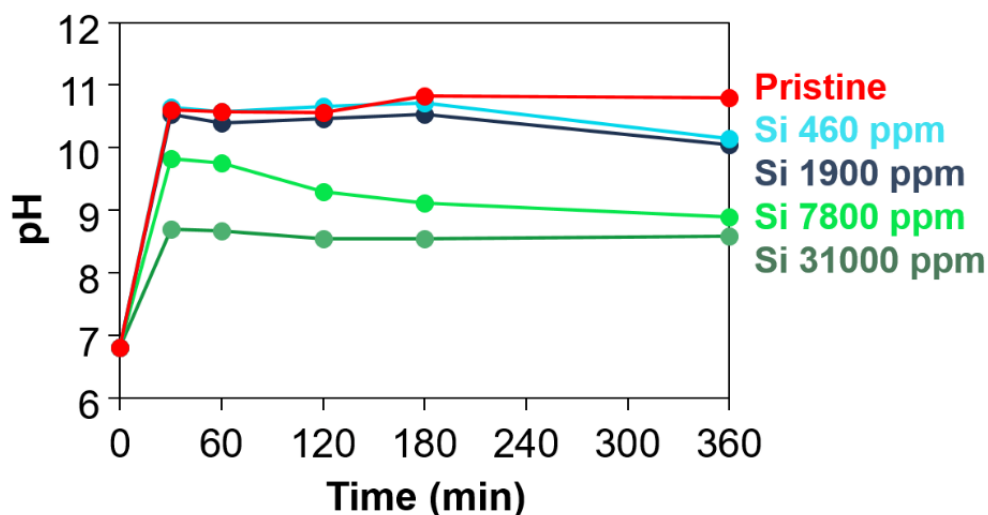
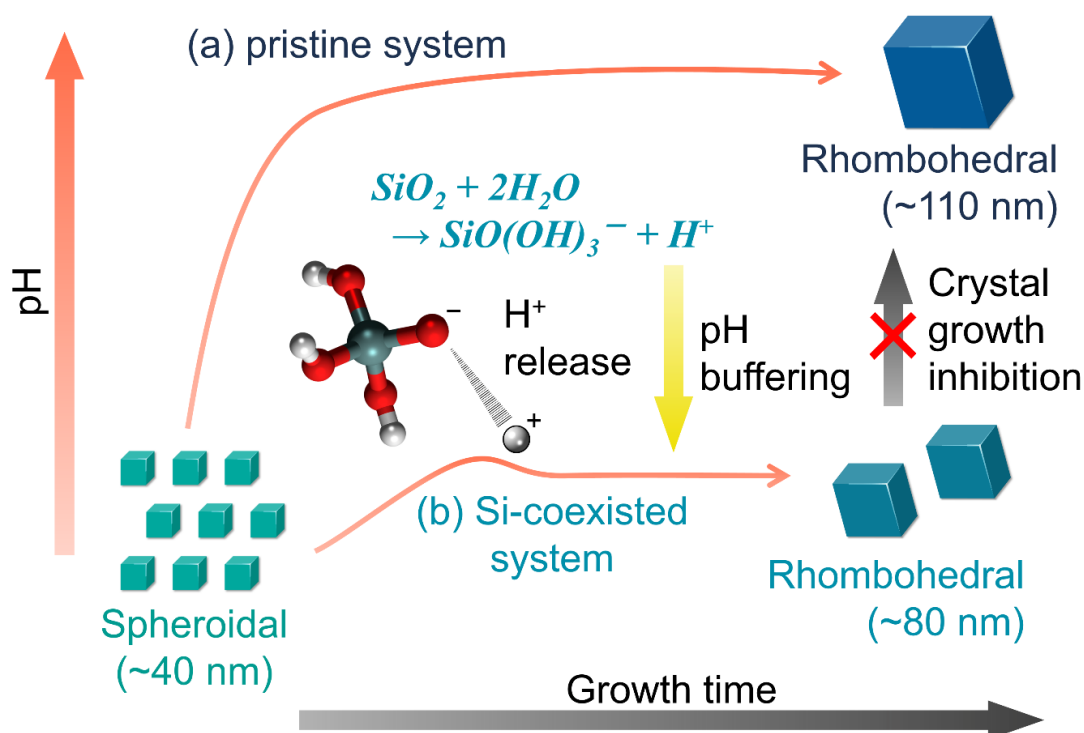


Fig. 6-4. Changes in the slurry pH during slurry incubation as a function of incubation time. Note that the pH of 0 min depicted in the graph is the value measured when the carbonation reaction was completed.

本研究において、添加したアモルファス SiO₂ 全量が溶解していないにもかかわらず、Si 7800、及び 31000 ppm 共存試料では最終的に到達するカルサイトナノ粒子のサイズに違いが見られた。すなわち、SiO₂ 粒子の共存濃度だけではなく、スラリー昇温初期における溶解速度が重要であることがわかる。この観点から、本研究では平均粒子径 610 nm のアモルファス SiO₂ 粒子をオルソケイ酸供給源として選択したが、アモルファス粒子のサイズが異なる場合、あるいはクォーツなど溶解度が異なる他のオルソケイ酸供給源を選択した場合には、カルサイトナノ粒子の成長抑制量が変化すると考えられる。

本研究において、スラリー昇温中、高温・高 pH 下における SiO₂ 溶解量を測定できていない。一方で、アルカリ溶融-酸分解法で溶液化して測定した粉体中 Si 濃度を **Table 6-3** に示した。これによると、今回の固液分離方法においてろ液側に流れた Si 量は極端に少ない。これは、高温・高 pH 下で溶解していた Si 種がスラリーのエタノール洗浄工程において、アモルファス SiO₂ 不定形粒子(**Fig. 6-3(b)**)として再析出したためであると考えられる。



Scheme 6-1. Illustrations of crystal growth of calcite nanoparticles in (a) pristine and (b) Si-coexisted systems.

カルサイト表面へのシリケートイオン吸着については多くの先行研究があるが[4-6,21,22]、本研究においては、カルサイトナノ粒子表面あるいは粒子中における Si 元素の存在は XRD 測定、TEM 観察、TEM-EDS 分析、及びシンクロトロン XANES いずれからも確認されなかった。ゆえに、本研究における結晶成長抑制は Si 不純物の表面吸着に伴うキンクブロッキング効果[23,24]では説明できない。本研究で提唱した結晶成長抑制機構は、結晶溶解度減少モデル[25]とも異なるが、カルサイトの再析出が阻害されるという点において結晶溶解度増加モデル[26]に似ている。

本研究において、高純度 Ca(OH)₂ (4N グレード)を出発材料として用いたため、微量不純物共存の影響を効果的に評価することができた。本研究の成果は、ラボ実験をデザインする上でも重要である。例えば、本研究ではテフロンビーカーを用いて実験を行ったが、代わりに耐熱ガラス(ホウケイ酸ガラス)製容器を用いると、異なる結果が得られる。ガラス器具は高温・高 pH 下で溶解するため、これにより生成したケイ酸がカルサイトの成長に影響することを明らかにした。

無添加の高純度カルサイトナノ粒子のスラリーを耐熱ガラス容器にて、同条件(95°C・6h)で昇温・保温した結果、得られた粉体中には Si 730 ppm が含まれることがわかった(**Table 6-4**)。ホウケイ酸ガラスを形成する他の構成元素(B, Na, Al)濃度も上昇しており、ガラス容器の溶解が確かめられた。スラリー保温後の試料を TEM 観察すると、この場合にも菱面体ナノ粒子を形成していることがわかった(**Fig. 6-5**)。一方で、BET-SSA 及びカルサイトの結晶子サイズは 14.4 m²/g および 99 nm と、本研究における無添加、及び Si 460 ppm 共存試料と比較しても(**Table 6-2**)、結晶成長が抑制されていることが確かめられた。高温・高 pH 下におけるガラス器具のわずかな溶解により、pH 緩衝作用が起こり、カルサイトナノ粒子の成長が抑制されることがわかった。

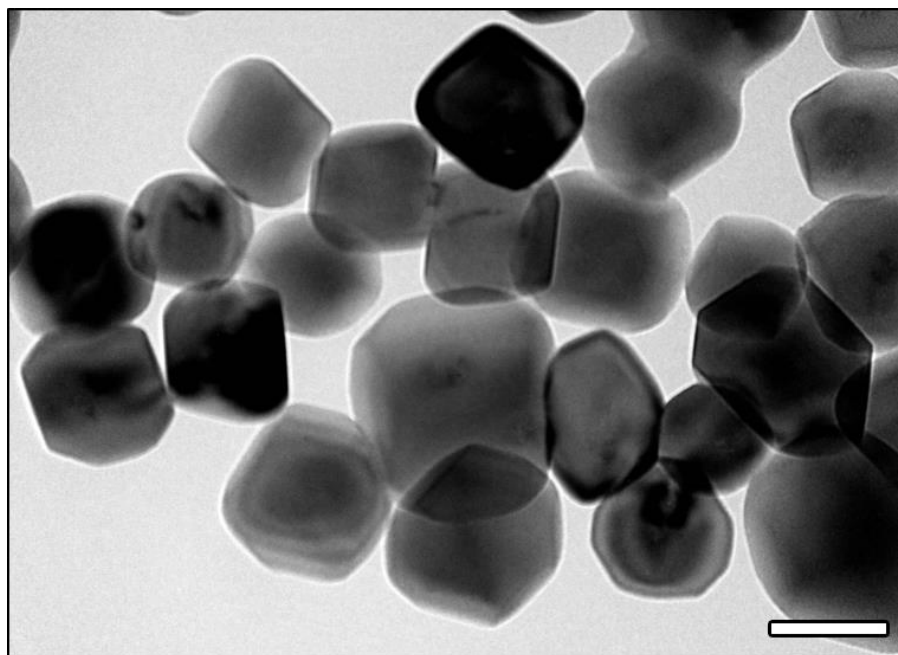


Fig. 6-5. The BF-TEM image of the pristine calcite nanoparticles after slurry incubation (95°C for 6 h) in a beaker made of heat-resistant glass (borosilicate glass) instead of in a Teflon one. The scale bar is 100 nm.

Table 6-4. Concentrations of impurity elements, determined by ICP-AES, in the pristine calcite particles before/after the slurry incubation at 95°C for 6 h in a beaker made of heat-resistant glass (borosilicate glass) instead of in a Teflon one. The sample solution was prepared by acid digestion.

	Si	B	Na	Al
before incubation (ppm)	33	0.6	45	3.4
after incubation (ppm)	730	49	94	24

6.4. 結論

無機アモルファス SiO₂ として微量 Si 不純物が系に共存することによる、カルサイト結晶成長への影響を調査した。しばしば、結晶成長の研究には純度が十分に高くない試薬(e.g. ~99.5%)が用いられることもあるが、本研究では高純度 Ca(OH)₂ (4N グレード)を出発材料として用いることで、微量不純物共存の影響を効果的に評価できた。

まず、高純度カルサイトの丸みを帯びた菱面体粒子(~40 nm)を炭酸ガス化合法により合成した。次いで、種々の Si 共存濃度(無添加、及び Si 460; 1900; 7800; 31000 ppm 共存)のカルサイトスラリーを用意し、95°C で保持することでカルサイトナノ粒子の成長を促した。スラリー保温前後の粒子サイズ変化を詳細に探索し、Si 濃度が大きくなるにつれてカルサイトの成長が抑制されることを明瞭に観察した。

スラリー保温前後において、アモルファス SiO₂ の粒子形状が球状から不定形に変化すること、及びカルサイト結晶中において Si 分が存在しないことを XRD、TEM、シンクロトロン XANES で確かめた。粒子表面に Si 分が吸着することでカルサイトの結晶成長を抑制するのではなく、高温・高 pH 下でアモルファス SiO₂ 粒子がオルソケイ酸へと加水分解され、pH 緩衝剤として振る舞い、カルサイトの成長に必要なアルカリ環境の形成を阻害することを明らかにした。

本研究で提唱した成長抑制機構はカルサイトだけではなく、アルカリ環境下で成長が促進される他の材料にも適用可能であると考えられる。また、SiO₂ 以外にもアルカリ環境下で酸として振る舞う物質は、カルサイトの成長を抑制する可能性が示唆された。

SiO₂ は地殻や海水中に多く含まれる鉱物である[27]。本研究で明らかにした結晶成長抑制効果は、カルサイト結晶が SiO₂ 存在下で成長する際に必ず起きると考えられる。すなわち、本研究の成果は、自然界におけるカルサイトのミネラルゼーション/バイオミネラルゼーションや、産業界におけるカルサイトナノ粒子のサイズ制御、またプロセス設計を行う上で重要な知見である。

6.5. 参考文献

1. R. K. Iler, *The Chemistry of silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, Wiley, 1979.
2. K. Koike and S. Matsuda, Characterizing Content Distributions of Impurities in a Limestone Mine Using a Feedforward Neural Network, *Nat. Resour. Res.*, 2003, **12**, 209–222.
3. H. Wang, S. Guo, D. Liu, Y. Guo, D. Gao and S. Sun, A Dynamic Study on the Impacts of Water Vapor and Impurities on Limestone Calcination and CaO Sulfurization Processes in a Microfluidized Bed Reactor Analyzer, *Energy Fuels*, 2016, **30**, 4625–4634.
4. M. Kellermeier, E. Melero-García, F. Glaab, R. Klein, M. Drechsler, R. Rachel, J. M. García-Ruiz and W. Kunz, Stabilization of Amorphous Calcium Carbonate in Inorganic Silica-Rich Environments, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 17859–17866.
5. C. M. Pina, C. Merkel and G. Jordan, On the Bimodal Effects of Silicic Acids on Calcite Growth, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 4084–4090.
6. H. Imai, T. Terada and S. Yamabi, Self-organized formation of a hierarchical self-similar structure with calcium carbonate, *Chem. Commun.*, 2003, 484–485.
7. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, The Use of Low Temperature Van der Waals Adsorption Isotherm in Determining Surface Area, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–317.
8. R. S. Mikhail and S. Brunauer, Surface Area Measurements by Nitrogen and Argon Adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, **52**, 572–577.
9. P. Scherrer, Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of Röntgen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1918, **2**, 96–100.
10. C. A. Schneider, W. S. Rasband and K. W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature methods*, 2012, **9**, 671–675.
11. A. Hiraya, T. Horigome, N. Okada, N. Mizutani, K. Sakai, O. Matsudo, M. Hasumoto, K. Fukui and M. Watanabe, Construction of Focusing Soft X-ray Beamline BL1A at the UVSOR, *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, **63**, 1263–1268.
12. S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe and A. Kasuya, Origin of Anomalous Lattice Expansion in Oxide Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 3440–3443.

13. G. Li, J. Boerio-Goates and B. F. Woodfield, Evidence of linear lattice expansion and covalency enhancement in rutile TiO₂ nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 2059–2061.
14. M. I. Ahmad and S. S. Bhattacharya, Size effect on the lattice parameters of nanocrystalline anatase, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 191906.
15. J.-Y. Zhang, X.-Y. Wang, M. Xiao, L. Qu and X. Peng, Lattice contraction in free-standing CdSe nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 2076–2078.
16. J. S. Vermaak and D. Kuhlmann-Wilsdorf, Measurement of the average surface stress of gold as a function of temperature in the temperature range 50-985.deg., *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 4150–4154.
17. W. Ostwald, On the assumed isomerism of red and yellow mercury oxide and the surface-tension of solid bodies, *Z. Phys. Chem.*, 1900, **34**, 495–503.
18. P. K. Weyl, The change in solubility of calcium carbonate with temperature and carbon dioxide content, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, **17**, 214–225.
19. X. Wang, W. Conway, R. Burns, N. McCann and M. Maeder, Comprehensive Study of the Hydration and Dehydration Reactions of Carbon Dioxide in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 1734–1740.
20. G. B. Alexander, W. M. Heston and R. K. Iler, The Solubility of Amorphous Silica in Water, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 6, 453–455.
21. M. Fuji, T. Shin, H. Watanabe and Takashi Takei, Shape-controlled hollow silica nanoparticles synthesized by an inorganic particle template method, *Adv. Powder Technol.*, 2012, **23**, 562–565.
22. C. Takai-Yamashita and M. Fuji, Hollow silica nanoparticles: A tiny pore with big dreams, *Adv. Powder Technol.*, 2020, **31**, 804–807.
23. L. E. Wasylenki, P. M. Dove, D. S. Wilson and J. J. De Yoreo, Nanoscale effects of strontium on calcite growth: an in situ AFM study in the absence of vital effects, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, **69**, 3017–3027.
24. R. I. Gabitov and E. B. Watson, Partitioning of strontium between calcite and fluid, *Geochem. Geophys. Geosys.*, 2006, **7**, 1–12.
25. R. S. Arvidson, M. Collier, K. J. Davis, M. D. Vinson, J. E. Amonette and A. Luttge, Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, **70**, 583–594.

26. K. J. Davis, P. M. Dove and J. J. De Yoreo, The role of Mg²⁺ as an impurity in calcite growth, *Science*, 2000, **290**, 1134–1137.
27. P. Tréguer, D. M. Nelson, A. J. Van Bennekom, D. J. DeMaster, A. Leynaert and B. Quéguiner, The silica balance in the world ocean: A reestimate, *Science*, 1995, **268**, 375–379.

Acknowledgement

Parts of this chapter are reproduced with permission from: Yuki Kezuka, Hidenobu Murata, Maya Yoshida, Kenichiro Eguchi, Atsushi Nakahira and Masahiko Tajika, “Effects of trace Si impurities in water on the growth of calcite nanoparticles”, *CrystEngComm*, **24**, 747–754 (2022). Copyright 2022 Royal Society of Chemistry.

第7章

アラゴナイト-カルサイト相転移によるロッド状ナノ粒子の作製

7.1. 緒言

所望の性質を有する複合材料をデザインするためには適切なフィラーを選択することが重要である。例えば、複合材料の機械的特性はフィラーの粒子形状やサイズに大きく依存する[1-5]。特に、ロッド状粒子や繊維状粒子のような 1D 異方性粒子は、母材中で粒子同士が絡み合うため、球状粒子よりもより効果的に複合材料の機械的特性を向上させることが知られている。

無水炭酸カルシウムにはカルサイト、アラゴナイト、ヴァテライトの 3 つの結晶多形が存在する。水中での析出に寄るとカルサイトは菱面体粒子を、アラゴナイトはロッド状粒子を、ヴァテライトは多結晶の球状粒子を形成しやすいことが報告されている(1.3.3 項、**Fig. 1-7**) [6-11]。3 種類の多形の中で、カルサイトが熱力学的に最安定相であり、アラゴナイトが準安定相、ヴァテライトが最も不安定な相である[8]。

鉱物由来のアラゴナイトは大気圧下では 400-450°C でカルサイトに相転移することが報告されている[12,13]。アラゴナイト-カルサイトの相転移温度は、アラゴナイトの結晶性、カルサイト相含有率、不純物含有量(*e.g.* Sr²⁺)や含有水分量に依存することが報告されており[13-16]、例えばバイオミネラル由来のアラゴナイト相は 350°C 以下でカルサイト相に転移するという報告もある[13]。一方で、アラゴナイト-カルサイト相転移前後の粒子形状変化を詳細に調査した例はほとんどない。アラゴナイトの粒子形状が、相転移後にも保存される可能性も考えられる。

アラゴナイトロッド状粒子(ウィスカー)の合成については多くの先行研究がある[9-11]。液相におけるアラゴナイト相の形成を促進する不純物として、Mg²⁺イオン知られている。

これは Mg^{2+} イオンの存在がカルサイトの生成・成長を阻害し[17]、またアラゴナイト相からカルサイト相への転移を抑制するからである[18]。Ota らは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子を懸濁させた MgCl_2 水溶液に炭酸ガスを吹き込むことで、アラゴナイトロッド状粒子が効率的に形成されることを報告している[9]。 Mg^{2+} イオンも Cl^- イオンもアラゴナイト粒子内には取り込まれないので、炭酸化反応を繰り返す場合には、 MgCl_2 水溶液は再利用可能であることにも彼らは言及している。

本研究では、炭酸ガス化合法によりアラゴナイトロッド状粒子を合成し、これに熱処理を施すことでカルサイトへの相転移を促した。熱処理前後の結晶相、粒子形状の変化を主に粉末 XRD (X-ray diffractometry; X 線回折法)、FE-SEM (field emission-scanning electron microscopy; 電界放射型走査電子顕微鏡)、TEM (transmission electron microscopy; 透過型電子顕微鏡法)、SAED (selected area electron diffraction; 制限視野電子回折)により調査した。

本研究の主たる目的は単結晶のカルサイトロッド状ナノ粒子を作製し、その構造を解析することである。熱力学的に最安定相であるカルサイトの 1D 異方性粒子の作製は、カルサイトのフィラーとしての可能性をさらに拡張するものであると考えられる。

7.2. 実験方法

7.2.1. 出発材料

アラゴナイトロッド状粒子合成の出発材料として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリー(太陽化学工業製; 純度~99.5%)および $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ウエハ(赤穂化成製; 純度~99.8%)を用いた。炭酸ガスは昭和電工ガスプロダクツ製のものを用いた。

合成に用いた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の不純物元素濃度は iCE 3300-Uni (Thermo Fisher Scientific 製)を用いて、ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy; 誘電結合プラズマ発光分光法)により測定した。により測定した。ICP-AES 測定用の試料は、粉体化した試料 0.5 g を硝酸 2 mL、蒸留水 5 mL に分散させ、 180°C ・1 時間の条件で溶解させた後、蒸留水で 100 mL に希釈することで作製した。

7.2.2. 合成と熱処理

合成条件は文献を参考にしながら、確立された方法に従った[9-11]。1.5 wt%の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を分散させた 4.3 wt%の MgCl_2 水溶液(モル比 $\text{Ca}/\text{Mg} = 1/2.3$)を攪拌しながら調整した。このスラリーをステンレス製の反応容器に注ぎ、合成開始温度が 70°C になるように調整した。 CO_2 (30%)-エア(70%)混合ガスを反応容器の下から導入することで合成を開始し、pH が 6.7 に至るまで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固形 100g あたり 900 mL/min の流量でガスを吹き続けた。反応中は 350 rpm の定速で機械的な攪拌を続けた。反応過程におけるスラリーの pH 変化を、ポータブル pH 計(WM-32EP, 東亜ディーケーケー)で計測した。反応終了後のスラリーについて、スッチェで吸引ろ過して脱水し、約 105°C で乾燥させ、粉体化を行った。

このようにして取得した粉体およそ 5 g をるつぼに入れ、大気中 $500^\circ\text{C} \cdot 1$ 時間(昇温速度: $5^\circ\text{C}/\text{min}$)の条件で電気炉にて熱処理を施すことで、アラゴナイト-カルサイトの相転移を促した。熱処理後は室温まで炉冷した。

7.2.3. 構造解析

取得した粉体について、Thermo plus EVO2 (リガク製)を用いて熱重量示差熱分析(thermogravimetry-differential thermal analysis; TG-DTA)を行った。白金セルを用いて、試料量は 20.0 mg とし、クリーンエアを 500 mL/min の流量で導入しながら、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 1000°C まで加熱した。

結晶相の同定は MultiFlex(リガク製)を用いた粉末 XRD により行った。 $\text{Cu-K}\alpha$ 線(波長 $\lambda = 0.154$ nm)を用い、40 kV、40 mA で測定を行った。XRD パターンは $2\theta = 20\text{--}50^\circ$ の範囲で、 $2\theta = 0.02^\circ/\text{sec}$ の速度で取得した。粉体試料中の多形の存在割合(アラゴナイト含有率)は、次式を用いてピーク強度比から算出した。

$$F_a = \frac{(I_{a111} + I_{a221})}{(I_{a111} + I_{a221} + 0.5 \times I_{c104})} \times 100, \quad (7-1)$$

ここにおいて、 F_a はアラゴナイト含有率(wt%)、 I_{a111} 、 I_{a221} 、 I_{c104} はアラゴナイト 111 反射(26.3°)、アラゴナイト 221 反射(45.9°)、及びカルサイト 104 反射(29.5°)のピーク強度にそれぞれ対応する[10,19]。この方法で算出したアラゴナイト含有率の誤差は、2%以内であると見積もられている[10]。

粒子形状観察は FE-SEM (日本電子製 JSM-6330F、加速電圧: 3.0 kV)及び TEM (日本電子製 JEM-2100HR、加速電圧: 200 kV)を用いて行った。SEM 観察用の試料は粉体試料を導電性カーボンテープ上にマウントし、FINE COATER (日本電子製 JFC-1200)で白金スパッタコートにより導電性付与することで作製した。TEM 観察用の試料は、0.8 wt%になるよう粉体試料をエタノールに懸濁させ、カーボン/コロジオンコートされた銅製メッシュの上に滴下し、余分な水分を除去し、真空乾燥することにより作製した。

BET (Brunauer-Emmett-Teller)比表面積は Macsorb HM Model-1208 (マウンテック製)を用いて、液体窒素温度における窒素吸着・1点法[20,21]により測定した。プレヒート条件は真空下 110°C・1 h、脱ガス条件は真空下 110°C・20 分とした。

7.3. 結果と考察

7.3.1. 炭酸化反応

ICP-AES で測定した出発材料 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の不純物元素濃度を **Table 7-1** に示す。出発材料の純度は 99.5 wt%以上であった。合成過程の pH 変化を **Fig. 7-1** に示す。今回の合成条件において、反応終点(pH 6.7)に至るまでに 350 分かかった。Ota らはスラリー pH を 9 以下に保つことが効率的なアラゴナイト形成に重要であると報告しており[9]、今回の合成は反応時間全体に渡ってその基準を満たしていることがわかった。なお、スラリーに導入した CO_2 量と生成した炭酸カルシウム量から、ガス効率は~32%と見積もられた。

Table 7-1. Impurity concentrations, in $\mu\text{g/g}$ (ppm), in the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ used in this study measured by ICP-AES

Mg	Sr	Si	P	Fe	Na	Al	Mn
2900	360	450	55	96	65	190	10

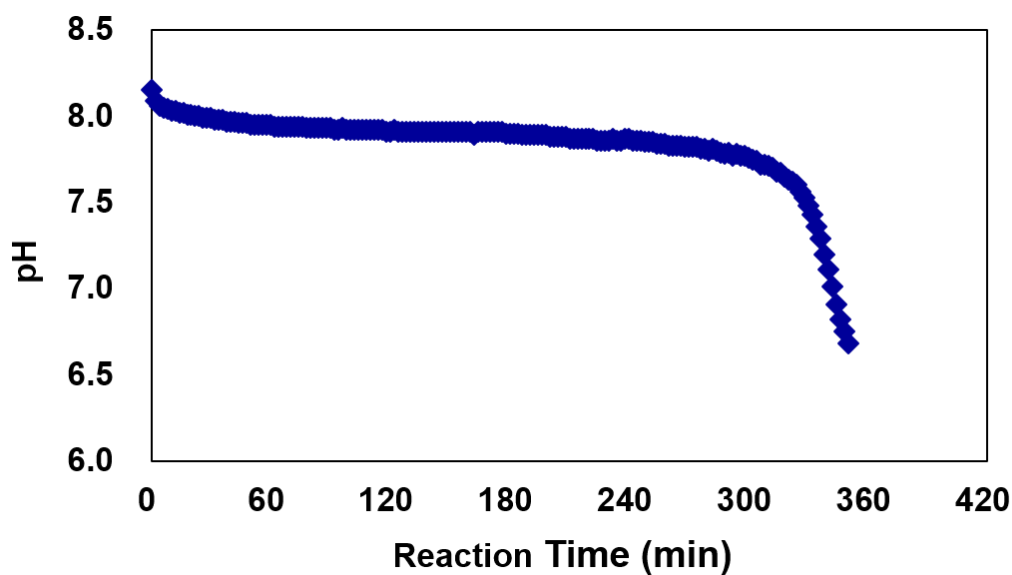


Fig. 7-1. The change in the slurry pH during the carbonation reaction as the function of reaction time.

7.3.2. 熱分析結果の検証

合成後の粉体について同時に取得した TG-DTA カーブを **Fig. 7-2** に示す。~370°C に至るまでの最初の減量~0.5 wt%は、粒子表面における水分の物理的脱着によるものだと考えられる。

次いで、370°C から 440°C にかけて、~0.8 wt%の減量を伴う吸熱ピークが見られた。この吸熱ピークは、アラゴナイト-カルサイト相転移に由来すると考えられる。アラゴナイトが

カルサイトに相転移する温度についてはバラツキがあり、鉱物由来のもの(<450°C)ではバイオミネラル(<350°C)と比較して高い傾向にある[13]。本研究における相転移温度は両者の間の値であったと考えられる。

そして、およそ 550°C から 810°C にかけて、~42.4 wt%の減量を伴う大きな吸熱ピークが見られた。これはアラゴナイトの脱炭酸反応:



によるものである。その後、1000°Cに至るまでの減量は小さく、無視できる。

本研究で採用した熱処理温度 500°C は、以上の分析で見られた 2 つの吸熱ピークの間である。すなわち、熱処理過程においてアラゴナイト-カルサイト相転移は生じたが、脱炭酸は生じていないと考えられる。

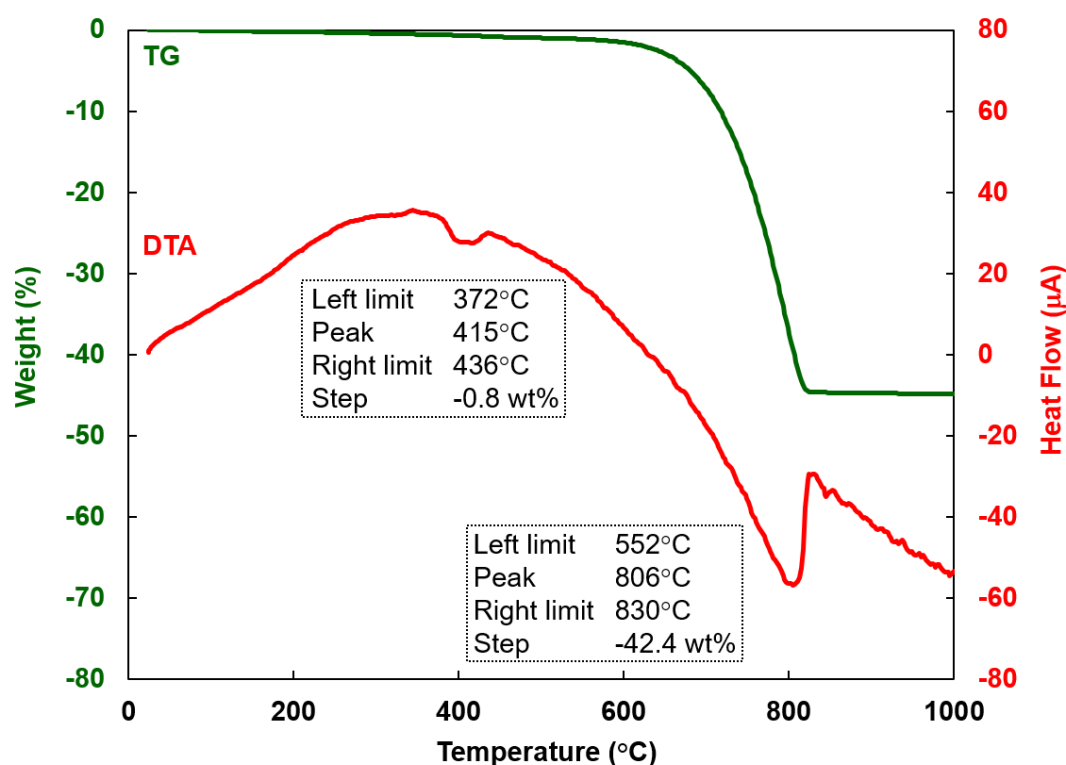


Fig. 7-2. Simultaneous TG (green)-DTA (red) curves of the as-prepared calcium carbonate powder.

7.3.3. 熱処理前後の構造変化解析

500°C・1時間の熱処理前後における粉末 XRD パターンを **Fig. 7-3** に示す。熱処理前の粉体について、検出されたピークはアラゴナイト相、カルサイト相いずれかに指数付けされた。未反応 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は XRD では検出されず、全量反応したと考えられる。式(7-1)を用いてピーク強度比から計算すると、アラゴナイト含有率は 96 wt% と算出された。

熱処理後の XRD パターンではアラゴナイト相は検出されず、カルサイト単相であった。すなわち、アラゴナイトが全量カルサイトに相転移したことがわかった。

なお、アラゴナイト相、カルサイト相いずれについてもピークは非常にシャープであり、XRD パターンの半値幅から、シェラー法[22]により結晶子サイズを求めることはできなかった。

合成後、及び熱処理後の粉体を観察した FE-SEM 像を **Fig. 7-4** に示す。合成後にはアラゴナイトロッド状粒子が観察された。粒子長さ 3–10 μm 、幅 130–280 nm で、アスペクト比は 10–30 であった(**Fig. 7-4(a,c)**)。

一方、熱処理後の粉体について、相転移後もロッド形状が保存されていることが観察された(**Fig. 7-4(b,d)**)。500°C・1時間の条件でアラゴナイトロッド状粒子に熱処理を施すことで、相転移によりカルサイトロッド状粒子を作製できることがわかった。

アラゴナイトロッド状粒子は表面ステップが無くスムーズな側面を呈するのに対して、カルサイトロッド状粒子の側面には表面ステップが有りラフな側面を呈することがわかった。また、カルサイトロッド状粒子の多くは直線状だが、一部の粒子はやや湾曲していることが確認できる(**Fig. 7-4(d)**)。これは、今回の熱処理条件においてアラゴナイト-カルサイト相転移は完了しているが、粒子形状変化は完了していないことを示唆していると考えられる。

アラゴナイトとカルサイトの密度はそれぞれ 2.93 g/mm^3 と 2.71 g/mm^3 である。ゆえに、相転移後には約 8%の体積膨張、つまり約 2%の長さや幅の膨張が起こることになる。アラゴナイト粉体、カルサイト粉体の BET-SSA はそれぞれ 6.6 m^2/g 、6.0 m^2/g と測定され、これは粒子体積の膨張に伴う、比表面積変化を捉えていると考えられる。一方で、今回の SEM

観察では、カーボンテープ上にマウントした粉体を直接観察しており、粒子が傾いているため、粒子サイズを個数基準で精確に測定することはできていない。

粒子の構造をより詳細に調査するため、TEM 観察を行った。**Fig. 7-5(a)**はアラゴナイト粒子を観察した TEM 明視野像である。挿入図はこの粒子を含む領域において、アラゴナイト構造 $[110]$ 晶帯軸入射で取得した制限視野電子回折(selected area electron diffraction; SAED)図形である。アラゴナイトは単結晶性のロッド状粒子であることがわかった。長軸方向は先行研究にある通り[9]、 c 軸方向に相当した。

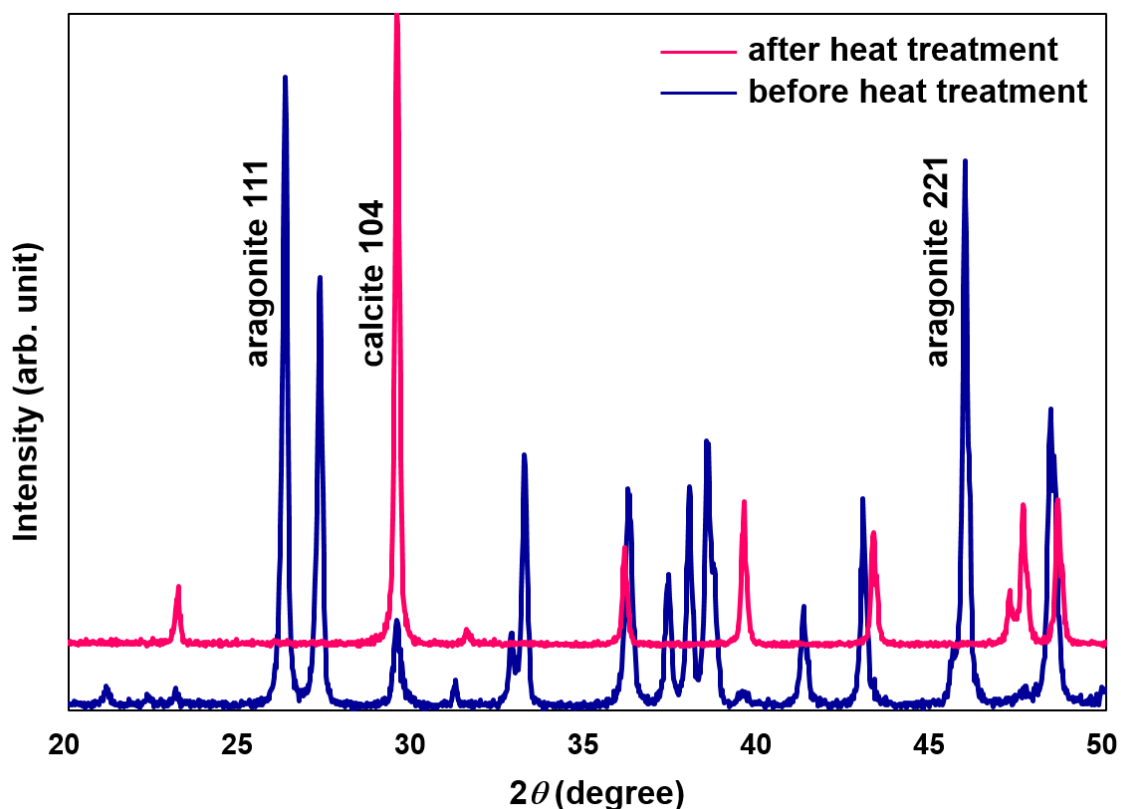


Fig. 7-3. Powder XRD patterns of the calcium carbonate particles before (blue) and after (pink) the heat treatment.

Fig. 7-5(b)は熱処理後のカルサイト粒子を観察した TEM 明視野像である。相転移後のカルサイトロッド状粒子は、ノコギリ状の表面ジグザグ構造を有することが確認された。TEM 像コントラストからはロッド状粒子は多結晶性であるように見える。表面ステップは互いに平行になっており、ステップ間の間隔は 10–40 nm であった。挿入図はこの粒子を含む領域において、カルサイト構造[241]晶帯軸入射で取得した SAED パターンである。回折スポットの分裂は見られず、隣り合うブロック間の結晶方位差は検出できないほど小さいことがわかった。すなわち、電子回折の精度範囲で、カルサイトロッド状粒子は単結晶性であることがわかった。ブロック間のやや暗いコントラストは、格子ひずみか表面ステップの存在に起因すると考えられる。

以上見てきたように、アラゴナイト-カルサイト相転移を用いることで、高アスペクト比の単結晶性カルサイトロッド状粒子を作製できることがわかった。表面にジグザグ構造を有するロッド状粒子は粒子長さあたりの母材との接触面積も大きくなるはずであり、微粒子分散型複合材料にフィラーとして用いたとき、強度改善に効果的である可能性が考えられる。

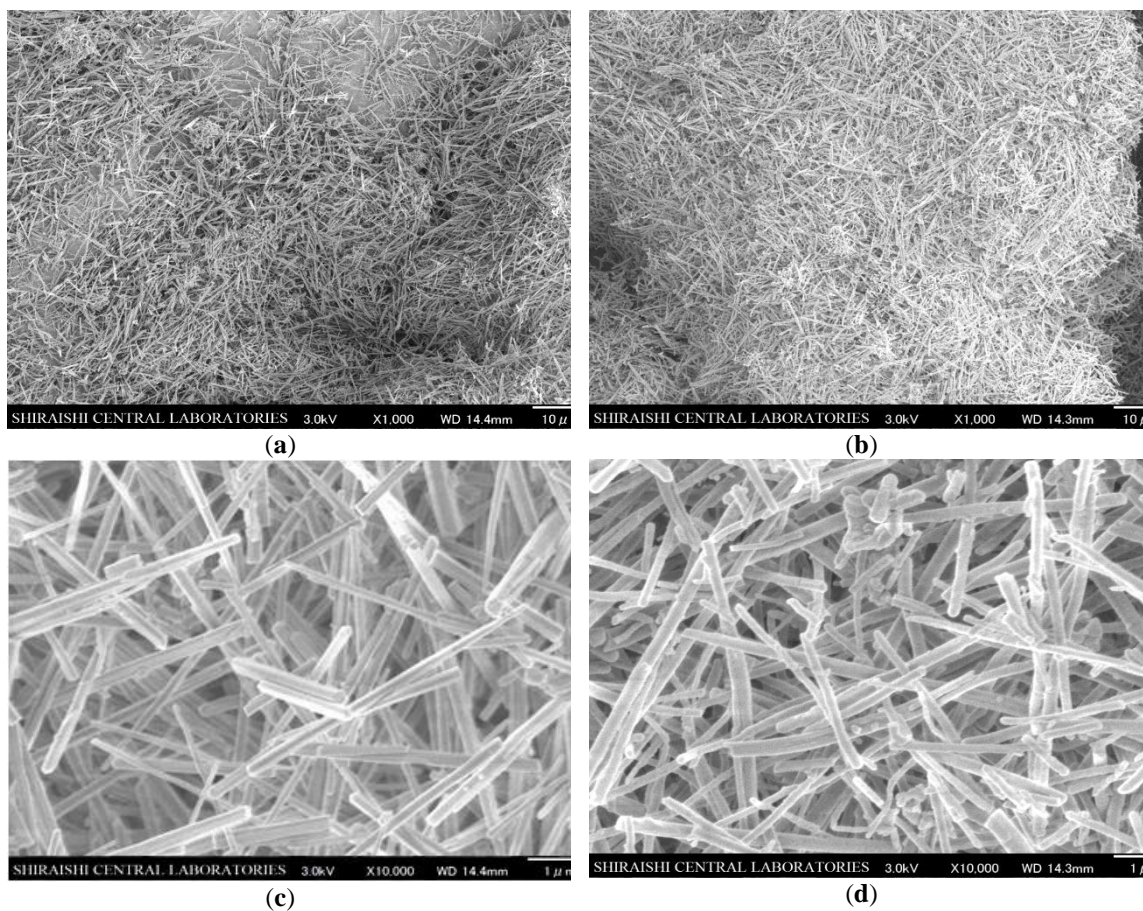


Fig. 7-4. Low- and high-magnification SEM images of (a,c) aragonite powder and (b,d) calcite powder. Scale-bars are 10 μm for low-magnification and 1 μm for high-magnification observations. The rodlike morphology of aragonite particles was maintained even after the phase transition during the heat treatment, to form calcite rodlike particles.

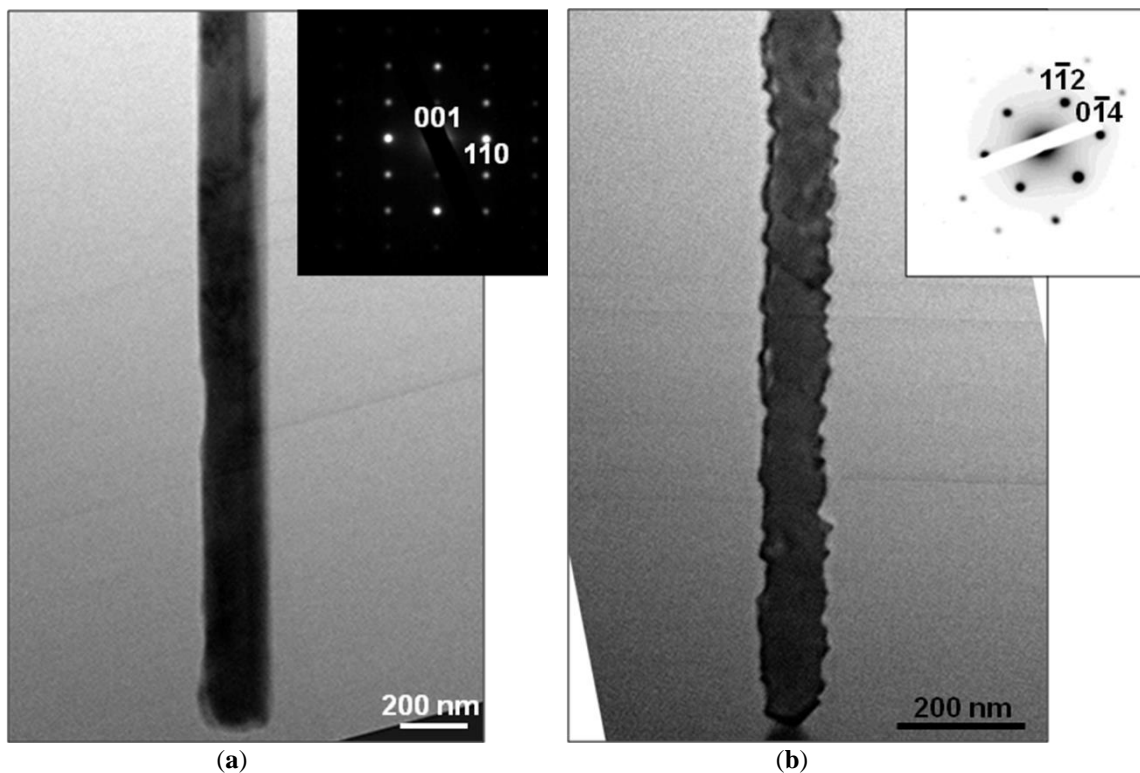


Fig. 7-5. Bright-field TEM images of (a) an aragonite rodlike particle and (b) a calcite rodlike particle with corresponding SAED patterns. SAED patterns indicate that both particles are single-crystalline.

7.4. 結論

十分量の MgCl_2 を溶解させた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーに炭酸ガスをバブリングさせることでアラゴナイトロッド状粒子を合成した。アラゴナイトロッド状粒子に大気中 $500^\circ\text{C} \cdot 1 \text{ h}$ の条件で熱処理を施すことで、カルサイトロッド状粒子を作製できることを明らかにした。TEM 観察から、カルサイトロッド状粒子は表面にジグザグ構造を有することがわかった。SAED 測定の結果、隣り合うブロックは互いに結晶方位を揃えて、単結晶性のロッド状粒子を形成していることがわかった。また、SEM 観察で、一部のカルサイトロッド状粒子はやや湾

曲していることが確認され、今回の熱処理条件において粒子形状変化は完了しておらず、表面ジグザグ構造は粒子形状変化の過程で過渡的に形成された可能性が示唆された。

標準状態において炭酸カルシウムの最安定相であるカルサイトのロッド状粒子の作製に成功したことは、炭酸カルシウムの用途を更に拡充するものであると期待される。また、アラゴナイトやヴァテライトなどの結晶多形で粒子形状を制御してから、最安定相であるカルサイトに相転移させるという粒子形状制御スキームは、ロッド状粒子以外についても応用可能性があると考えられる。

7.5. 参考文献

1. F. R. Eirich, *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*, Litton Educational Publishing, Inc.: New York, NY, USA, 1978.
2. Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen and M. Weinberg, Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles, *Polymer*, 1999, **40**, 2347–2365.
3. A. L. N. Da Silva, M. C. G. Rocha, M. A. R. Moraes, C. A. R. Valente and F. M. B. Coutinho, Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives, *Polym. Test.*, 2002, **21**, 57–60.
4. Y. S. Thio, A. S. Argon, R. E. Cohen and M. Weinberg, Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles, *Polymer*, 2002, **43**, 3661–3674.
5. T. D. Lama, T. V. Hoang, D. T. Quang and J. S. Kim, Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO₃/polypropylene nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A*, 2009, **501**, 97–93.
6. J. García-Carmona, J. G. Morales and R. R. Clemente, Morphological control of precipitated calcite obtained by adjusting the electrical conductivity in the Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ system, *J. Cryst. Growth*, 2003, **249**, 561–571.
7. Y. S. Han, G. Hadiko, M. Fuji and M. Takahashi, Factors affecting the phase and morphology of CaCO₃ prepared by a bubbling method, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 843–847.

8. R. S. Somani, K. S. Patel, A. R. Mehta and R. V. Jasra, , Examination of the Polymorphs and Particle Size of Calcium Carbonate Precipitated Using Still Effluent (i.e., $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ Solution) of Soda Ash Manufacturing Process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 5223–5230.
9. Y. Ota, S. Inui, T. Iwashita, T. Kasuga and Y. Abe, Preparation of Aragonite whiskers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**, 1983–1984.
10. W. K. Park, S. J. Ko, S. W. Lee, K. H. Cho, J. W. Ahn and C. Han, Effects of magnesium chloride and organic additives on the synthesis of aragonite precipitated calcium carbonate, *J. Cryst. Growth*, 2008, **310**, 2593–2601.
11. Z. Hu, M. Shao, Q. Cai, S. Ding, C. Zhong, X. Wei and Y. Deng, Synthesis of needle-like aragonite from limestone in the presence of magnesium chloride, *J. Mater. Processing Technol.*, 2009, **209**, 1607–1611.
12. G. T. Faust, Differentiation of Aragonite from Calcite by Differential Thermal Analysis, *Science*, 1949, **110**, 402–403.
13. H. Omari, Thermal stability of calcium carbonate gallstone crystal, *J. Jpn. Biliary Assoc.*, 1989, **3**, 109–117.
14. M. S. Rao and S. R. Yoganarasimhan, Preparation of pure aragonite and its transformation to calcite, *Am. Mineral.*, 1965, **50**, 1489–1493.
15. G. V. S. Rao, M. Natarajan and C. N. R. Rao, Effect of Impurities on the Phase Transformations and Decomposition of CaCO_3 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, **51**, 179–181.
16. S. Yoshioka and Y. Kitano, Transformation of aragonite to calcite through heating, *Geochem. J.*, 1985, **19**, 245–249.
17. D. Beruto and M. Giordani, Calcite and aragonite formation from aqueous calcium hydrogencarbonate solutions: Effect of induced electromagnetic field on the activity of CaCO_3 Nuclei Precursors, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89**, 2457–2461.
18. J. L. Bischoff and W. S. Fyfe, Catalysis, inhibition, and the calcite-aragonite problem; Part 1, The aragonite-calcite transformation, *Am. J. Sci.*, 1968, **266**, 65–79.
19. N. Wada, M. Okazaki and S. Tachikawa, Effects of calcium-binding polysaccharides from calcareous algae on calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion, *J. Cryst. Growth*, 1993, **132**, 115–121.

20. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
21. R. S. Mikhail and S. Brunauer, Surface area measurements by nitrogen and argon adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, **52**, 572–577.
22. P. Scherrer, Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1918, **2**, 96–100.

Acknowledgement

Parts of this chapter are reproduced from: Yuki Kezuka, Kosuke Kawai, Kenichiro Eguchi and Masahiko Tajika, “Fabrication of Single-Crystalline Calcite Needle-Like Particles Using the Aragonite–Calcite Phase Transition”, *Minerals*, **7**, 133 (2017).

第8章

総括

論文題目: カルサイトナノ粒子の形状制御および形成メカニズムに関する研究

微粒子分散型複合材料にフィラーとしてナノ粒子を配合する場合、用いるナノ粒子の形状・サイズを変化させることで、機械的特性、熱特性、寸法安定性といった材料のマクロな特性を制御することができる[1-3]。ゆえに、ナノ粒子の形状・サイズ制御を行うことは工業的に重要である。カルサイトナノ粒子はフィラーとして、ゴム、プラスチック、シーラント・接着剤、紙など、幅広い複合材料に配合される重要な材料である[4]。しかし、これまでに合成されたカルサイトナノ粒子はアスペクト比 ~ 1 の菱面体粒子がほとんどで、母材に付与できる機能も限定的であった。

そこで、カルサイトナノ粒子の形状を多様に制御できれば、更なる用途拡充に繋がると考え、本研究では、

- 形状制御されたカルサイトナノ粒子を作製する新規プロセスを開拓すること
- 透過型電子顕微鏡法(TEM; transmission electron microscopy)を中心とした粒子キャラクターゼーションにより粒子形成機構を調べ、粒子設計指針の基礎を構築すること
- これらを通じて生産プロセスを改善、フィラー特性を向上させることで、カルサイトナノ粒子の可能性をさらに拡大すること

を主たる目的とした。具体的には、不純物添加、温度/pH制御、及び相転移というアプローチで、新たな粒子形状制御を試みた。以下に、本論文を総括する。

8.1. 液相合成による粒子形状制御

炭酸ガス化合法($\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーへの CO_2 ガス導入)によりカルサイト菱面体ナノ粒子が形成される過程で、高アスペクト比を有する連鎖状ナノ粒子が準安定的に形成される現象は、これまでも知られていた[5-8]。しかし、反応が完了し、中性溶液になると、連鎖状粒子は節から開裂を起こし、丸みを帯びた菱面体粒子へと形状変化する。本研究では、連鎖状粒子の工業的応用を見据え、これを安定的に作製する方法として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加法と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 添加法を提案した。

第 2 章では、カルサイトナノ粒子の合成過程で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加を行うことで、連鎖状粒子を作製する方法、及びその形成メカニズムについて述べた。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加回数が増えるほど、連鎖状粒子の幅が大きく、くびれた節が強固になった。結果として、反応終了後の中性溶液下においても、連鎖状の粒子形状が安定化することがわかった。

また、一次粒子形状が変わることで、より大きい凝集体を形成することがわかった。その結果、スラリーの脱水性(固液分離性)が格段に向上した。これにより、脂肪酸等の界面活性剤で表面処理を施さずとも容易に粉体化できるようになり、粒子形状制御により製造工程の自由度向上を達成できた。これまではミクロンオーダーの粒子ばかりが使われていた食品、化粧品、医薬品など、生体に直接接触する製品へのカルサイトナノ粒子の応用可能性が広がったと考えられる。

第 3 章では、さらに簡便に連鎖状粒子を作製する方法として、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 添加法を提案した。合成開始前の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を懸濁させるだけで、カルサイト連鎖状ナノ粒子を作製することがわかった。また、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 添加量を変化させることで、粒子のアスペクト比を制御できた。合成終盤、pH 降下が始まると、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子が溶解し、 Mg^{2+} は連鎖状粒子表面に Mg-カルサイトのナノクラスターとして析出する。この Mg-カルサイトが粒子の溶解を抑制し、pH が中性に至っても開裂が起らず、連鎖状の粒子形状が保存された。

また、作製した Mg^{2+} 添加連鎖状粒子をフィラーとしてゴムに配合すると、通常の菱面体粒子を配合した場合と比較して、複合材料の機械的強度が格段に向上することがわかった。これは、連鎖状粒子は互いに絡み合っており、空間的に疎な凝集体を形成するため、母材中での粒

子分散性が高くなることや、材料が変形したときに高アスペクト比の連鎖状粒子同士が母材中で絡まり合って抵抗となることが強化機構であると考えられる。このように、粒子形状制御により、ナノ粒子のフィラー特性を高めることができた。

8.2. 結晶成長による粒子形状制御

カルサイトナノ粒子の工業的製法において、合成後スラリーの温度/pH を調整することで、粒子表面を安定化させ、形状を整える工程がある。本研究では、スラリーの昇温・保温条件を $95^{\circ}\text{C} \cdot 6\text{h}$ に固定して、まず無添加のナノ粒子について粒子形状変化を詳細に探索し、次いで Mg^{2+} 添加系、 SiO_2 共存系について不純物添加の影響を調査した。

第4章では、カルサイトナノ粒子のスラリーを室温から 95°C まで昇温した後、6時間保温し、その過程における粒子形状変化を探索した。合成直後には通常の『丸みを帯びた菱面体ナノ粒子』($\sim 30\text{ nm}$)が観察されたが、 95°C 昇温直後に『単結晶性のリング状中空ナノ粒子』($\sim 60\text{ nm}$)の形成が確認された。そして、6時間後に『 r 面を表面に出した菱面体粒子』($\sim 80\text{ nm}$)が得られた。

スラリー昇温・保温により pH が上昇することで、溶解-再析出によるカルサイトの結晶成長が進行する。リング状ナノ粒子はこの速度論的溶解プロセスにおいて、準安定的に、約10分間だけ形成された。今後、リング形状をより長時間保持できるような温度処理条件の確立や、形状変化抑制技術(*e.g.* 脂肪酸コーティング)の確立を達成できれば、産業的に利用できる可能性がある。

これまでにも、テンプレートを利用してミクロンオーダーのリング状粒子形成に成功した研究は報告があったが[9,10]、テンプレートを用いず、かつナノメートルオーダーのカルサイトリング状粒子作製に成功したのは、本研究が初めてである。

第5章では、第3章で作製した Mg^{2+} 添加連鎖状粒子の形状安定性を調査した。スラリー状態で $95^{\circ}\text{C} \cdot 6$ 時間保温したところ、低 Mg^{2+} 添加量の連鎖状粒子は菱面体へと形状変化するが、高 Mg^{2+} 添加の連鎖状粒子は形状安定で、保温後にも連鎖形状を有した。高 Mg^{2+} 添加

品の粒子表面は Mg^{2+} -rich ナノクラスターでほぼ全面が被覆されており、溶解-再析出による形状変化が著しく阻害されることがわかった。

一方、無添加の連鎖状粒子に粉体状態で大気中 $400^\circ\text{C} \cdot 2 \text{ h}$ の熱処理を施すと、粒子内でのイオン拡散により菱面体粒子へと形状変化することが報告されているが[11]、本研究で製作した高 Mg^{2+} 添加の連鎖状粒子は形状安定で、同様の熱処理後にも連鎖形状を有した。

カルサイトフィラーは一般に、スラリーあるいは粉体状態で輸送・貯蔵され、また複合材料に配合されて過酷な環境下で長期間に渡り使用される。デザインした通りの特性を複合材料に再現性良く付与するため、また材料特性の経時変化を抑えるために、形状安定なナノ粒子の作製は重要である。

第 6 章では、カルサイトナノ粒子が水中で結晶成長する際の SiO_2 共存効果を探索した。高温・高 pH 下の水中において、 SiO_2 粒子はオルソケイ酸へと加水分解され、プロトンを放出する。このように pH 緩衝剤として振る舞い、カルサイトの成長に必要なアルカリ環境の形成を阻害することを明らかにした。また、この成長抑制効果により、 SiO_2 添加量に応じてカルサイト粒子のサイズを nm オーダーで制御できることがわかった。

SiO_2 は、自然界で最も多く存在する鉱物で[12]、カルサイト鉱物やバイオミネラルが成長する環境に共存する一般的な不純物である[13,14]。水中に溶存するシリカ不純物の共存が、カルサイト劈開面[15,16]やミクロン粒子[17]の析出・成長に及ぼす影響については、これまでに研究がなされているが、カルサイトナノ粒子の成長に及ぼす微量 SiO_2 共存効果を報告したのは本研究が初めてである。本研究の成果は、形状・サイズ制御されたカルサイトナノ粒子の製造プロセスを構築する上で重要な知見である。

8.3. 相転移による粒子形状制御

炭酸カルシウムにはカルサイト、アラゴナイト、ヴァテライトの 3 つの構造多形が存在し[18]、準安定相であるアラゴナイトについてはロッド状粒子を液相合成できることが知られている[19]。

第7章では、まずアラゴナイト相を有するロッド状ナノ粒子を合成し、次いでこれに大気中 500°C・1 時間の熱処理を施した。その結果、最安定相であるカルサイトへと相転移させ、単結晶性のロッド状ナノ粒子を作製することに成功した。本研究で作製したロッド状粒子は表面にジグザグ構造を有するため、母材との接触面積が大きくなり、微粒子分散型複合材料の強度を改善できる可能性が考えられる。

アラゴナイトやヴァテライトなど、カルサイト以外の結晶多形で粒子形状を制御してから、最安定相であるカルサイトに相転移させるという粒子形状制御スキームは、ロッド状粒子以外についても応用可能性があると考えられる。

8.4. 材料としてのカルサイトナノ粒子の展望

カルサイトナノ粒子は日本発祥のナノ材料である[20,21]。今日、その用途は複合材料用のフィラー・体質顔料から、食品添加物、生体・バイオまで広範に渡っている[22]。本研究では、不純物添加、温度/pH 制御、あるいは相転移によって、カルサイト連鎖状粒子、リング状粒子、ロッド状粒子の作製プロセス、及び粒子サイズの制御方法を提案した。また、TEM を中心とした粒子キャラクタリゼーションを行うことで、それぞれの粒子の形成機構を探求し、粒子設計指針の基礎を構築した。これらを通じて生産プロセスを改善、フィラー特性を向上させることで、素材産業におけるカルサイトナノ粒子の実用性をさらに拡大することが期待される。また今後、カルサイトナノ粒子の形状をさらに多様に制御できれば、更なる用途拡充を図ることができる。

本論文において、不純物添加による pH 制御によって種々の粒子形状・サイズコントロールが達成され、合成過程・結晶成長過程における温度/pH 制御は、カルサイトナノ粒子の形状制御において極めて重要であることがわかった。本論文で得られた知見は、不純物添加に限らず、酸添加・アルカリ添加を駆使したプロセス設計の基礎指針となる。今後、粒子の溶解-再析出やオリエンティッドアタッチメント現象を高度に活用し、さらに多様かつ効率的なカルサイトナノ粒子の形状・サイズ制御が実現されることが期待される。

一方、今日ではカルサイトセラミックスに関する研究も盛んに行われている[23,24]。カルサイトは高温下で脱炭酸を起こして分解されるので、大気圧下での焼成による緻密化は困難と考えられてきた。しかし近年、粒子サイズの揃ったカルサイトナノ粒子や[23]、高純度(99.99%)のカルサイトナノ粒子を原料として用いることで[24]、大気圧下かつ分解温度以下の低温でのカルサイトセラミックス作製が報告されている。このような新規材料創成における原材料という観点からも、カルサイトナノ粒子のサイズ/形状を高度に制御する技術は、今後さらに重要性を増すと考えられる。

また、本研究成果からも明らかになったように、カルサイトナノ粒子の析出・結晶成長は単純なイオン吸着・集積ではなく、複雑な非古典的モデルにより進行する。カルサイト結晶をモデル材料としてナノ粒子形成メカニズムについて理解を深めることは、材料科学のみならず、バイオミネラル/ミネラル形成を含めた生化学・惑星地球科学の発展にも大きな役割を担う。

終わりに、カルサイトナノ粒子は液相で合成される無機材料であり、質量の約 60%を炭酸イオンが占める。『低炭素社会の実現』や『低環境負荷な材料設計』の必要性が叫ばれる今日において[25]、Ca系産業廃棄物や排 CO₂ ガスの有効活用など『環境調和型プロセスの構築』や『CO₂固定技術の実用化』を含め、炭酸カルシウムが担う役割は益々大きくなることが見込まれる。

8.5. 参考文献

1. M. Avella, S. Cosco, M. L. Di Lorenzo, E. Di Pace and M. E. Errico, Influence of CaCO₃ nanoparticles shape on thermal and crystallization behavior of isotactic polypropylene based nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2005, **80**, 131–136.
2. M. Avella, S. Cosco, M. L. Di Lorenzo, E. Di Pace, M. E. Errico and G. Gentile, Nucleation activity of nanosized CaCO₃ on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape, and coating, *Eur. Polym. J.*, 2006, **42**, 1548–1557.

3. E. L. Cussler, S. E. Hughes, W. J. Ward and R. Aris, Barrier membranes, *J. Membr. Sci.*, 1988, **38**, 161–174.
4. Roskill Information Services Ltd, *Ground and Precipitated Calcium Carbonate: Global Industry Markets and Outlook*, 1st ed., Roskill Information Services Ltd.: London, UK, 2012.
5. M. Takasaki, Y. Kezuka, M. Tajika, Y. Oaki and H. Imai, “Evolution of Calcite Nanocrystals through Oriented Attachment and Fragmentation: Multistep Pathway Involving Bottom-Up and Break-Down Stages”, *ACS Omega*, 2017, **2**, 8997–9001.
6. 山田英夫, 原尚道, Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ 系反応によるコロイド状炭酸カルシウムの生成過程, 石膏と石灰, 1985, **194**, 3–12.
7. 三木宏, 石灰乳と炭酸ガスの初期反応が炭カル結晶におよぼす影響, 石膏と石灰, 1967, **91**, 18–26.
8. J. G. Carmona, J. G. Morales, J. F. Sáinz, E. Loste and R. R. Clemente, The mechanism of precipitation of chain-like calcite, *J. Cryst. Growth*, 2004, **262**, 479–489.
9. H. Cölfen and M. Antonietti, Crystal Design of Calcium Carbonate Microparticles Using Double-Hydrophilic Block Copolymers, *Langmuir*, 1998, **14**, 582–589.
10. J. Lahiri, G. Xu, D. M. Dabbs, N. Yao, I. A. Aksay and J. T. Groves, Porphyrin Amphiphiles as Templates for the Nucleation of Calcium Carbonate, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 5449–5450.
11. M. Takasaki, Y. Oaki and H. Imai, Thermally induced fragmentation of nanoscale calcite, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 6088–6091.
12. R. K. Iler, *The Chemistry of silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, Wiley, 1979.
13. K. Koike and S. Matsuda, Characterizing Content Distributions of Impurities in a Limestone Mine Using a Feedforward Neural Network, *Nat. Resour. Res.*, 2003, **12**, 209–222.
14. H. Wang, S. Guo, D. Liu, Y. Guo, D. Gao and S. Sun, A Dynamic Study on the Impacts of Water Vapor and Impurities on Limestone Calcination and CaO Sulfurization Processes in a Microfluidized Bed Reactor Analyzer, *Energy Fuels*, 2016, **30**, 4625–4634.
15. M. Kellermeier, E. Melero-García, F. Glaab, R. Klein, M. Drechsler, R. Rachel, J. M. García-Ruiz and W. Kunz, Stabilization of Amorphous Calcium Carbonate in Inorganic Silica-Rich Environments, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 17859–17866.

16. H. Imai, T. Terada and S. Yamabi, Self-organized formation of a hierarchical self-similar structure with calcium carbonate, *Chem. Commun.*, 2003, 484–485.
17. C. M. Pina, C. Merkel and G. Jordan, On the Bimodal Effects of Silicic Acids on Calcite Growth, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 4084–4090.
18. L. N. Plummer and E. Busenberg, The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, **46**, 1011–1040.
19. Y. Ota, S. Inui, T. Iwashita, T. Kasuga and Y. Abe, Preparation of Aragonite whiskers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**, 1983–1984.
20. 白石恒二, 白石式軽微性炭酸「カルシウム」製造方法, 特許第 26117 号, 1911 年 7 月 8 日出願, 1914 年 6 月 16 日登録.
21. 白石恒二, 膠質分を多量に含有する炭酸「カルシウム」製造方法, 特許第 74749 号, 1926 年 3 月 12 日出願, 1927 年 12 月 12 日登録.
22. Roskill Information Services Ltd, *Ground and Precipitated Calcium Carbonate: Global Industry Markets and Outlook*, 1st ed., Roskill Information Services Ltd.: London, UK, 2012.
23. J. Ito, Y. Matsushima, H. Unuma, N. Horiuchi, K. Yamashita and M. Tajika, Preparation and properties of pressureless-sintered dense calcite ceramics, *Mater. Chem. Phys.*, 2017, **192**, 304–310.
24. S. Umemoto, T. Furusawa, H. Unuma, M. Tajika and T. Sekino, *In vivo* bioresorbability and bone formation ability of sintered highly pure calcium carbonate granules, *Dent. Mater. J.*, 2021, **40**, 1202–1207.
25. T. Nakata, D. Silva and M. Rodionov, Application of energy system models for designing a low-carbon society, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2011, **37**, 462–502.

Appendix A

ナノインデンテーション法によるナノ粒子凝集体の圧壊強度測定

A.1. 緒言

ナノ粒子は、少なくとも1つの次元について100 nm未満の材料であり[1]、大きな活性表面積を有する。ゆえに、フィラーとして複合材料にされたとき、材料の諸物性を向上させることがある。例えば、チタニア(TiO_2)ナノ粒子は白紙の光沢と不透明度を[2]、シリカ(SiO_2)ナノ粒子はコーティング材の機械的特性を向上させることができる[3]。このようなナノ粒子特有の応用特性は、顔料・体質顔料の業界において「ナノ効果」と呼ばれている。

一方で、ナノ粒子はその高い表面エネルギーを低下させるために、互いに付着してマイクロサイズの凝集体を形成する傾向がある[4]。ナノ粒子は合成、ろ過(固液分離)、熱風乾燥、輸送、貯蔵など、種々のプロセスを経る過程で凝集を生じる可能性があるため、ナノ粒子から成る粉体を扱う上で凝集は重要な現象である。ナノ粒子がフィラーとして用いられるとき、母材中で凝集体を形成すると、高比表面積ゆえの固有の特性を十分に発揮できない。そのため、設計通りの品質を有するナノコンポジットを製造するためには、ナノ粒子を母材中で良く分散させることが重要である。ナノ粒子の各製造プロセスにおいて、形成された凝集体は再分散され易いように設計されている。しかし、ひとつひとつの凝集体の破壊強度を測定するための、実用的な標準試験方法は無いのが現状である。

ナノインデンテーションは粒子[5]、薄膜[6]、バルク材料[7]、ナノコンポジット[8]などを対象に、微小領域における機械的特性を測定するための信頼性の高い手法である。押し込み荷重を、圧子チップの試料表面からの侵入深さの関数として、ナノメートルの深さ分解能で定量的に測定することができる。金属[6,7]、セラミックス[9]、鉱物[5]などの硬い材料から、ポリ

マー[10]などの比較的柔らかい材料まで、さまざまな材料に適用されている。本研究では、この手法をナノ粒子凝集体の破壊強度の評価に適用することを試みた。

ナノ粒子凝集体にナノインデンテーションを適用した先行研究はいくつかある。Raichman らは、キューブコーナー圧子チップを装着した原子間力顕微鏡のコンタクトモードを用いて、ナノメートル領域の粒子間力(銀ナノ粒子、サイズ: ~80nm)の測定に成功している[11]。Schilde らは一次粒子形状の異なるアルミナナノ粒子(立方体、円盤状、針状、サイズ: 50~100 nm)の凝集体(サイズ: 10~15 μm)について、バーコビッチ圧子チップを用いたナノインデンテーションによるマイクロメカニカル特性の測定を報告している[12]。しかし、ナノ粒子凝集体は不定形粒子であるため、凝集体の破壊強度試験に関しては、先の尖った圧子チップ(立方体、ビッカース、バーコビッチ)よりも平面圧子チップを使用する方が、利点大きいと考えられる。そこで本研究では、市販のナノインデンテーションシステム(株式会社エリオニクス製 ENT-2100)と平板状の圧子チップを用いて、ナノ粒子凝集体の圧壊強度を測定するための汎用試験方法を開発することを目的とした。なお、破壊強度の計算には、特に鉱物などの不定形試料の圧壊強度を一軸圧縮試験で評価する際に用いられる、平松の式[13,14]を用いた。

測定対象として、カルサイト相を有する合成炭酸カルシウム(CaCO_3)のナノ粒子を選択した。カルサイトナノ粒子は、均質な菱形面形状(アスペクト比~1)の粒子で、粒子径分布もシャープである[15]。このことから、一次粒子の形状効果の影響を最小化でき、凝集体の圧壊強度を測定する対象として適していると考えた。カルサイトナノ粒子は、ゴム、プラスチック、シーラント、塗料、印刷インキ、紙など、幅広い産業でフィラーとして使用されている[16]。プラスチックやシーラントなどの疎水性材料に配合される場合には、母材との親和性を高めるために、粒子表面に脂肪酸コーティングが施されることが多い[17,18]。本研究では、モデル材料として、脂肪酸コーティング有り/無しのカルサイトナノ粒子凝集体を用いた。凝集体は球体ではないため、いくつかの凝集体を圧壊し、平均圧壊強度を算出した。

A.2. 実験方法

A.2.1. 材料

カルサイト菱面体ナノ粒子(一次粒子径: ~80nm、白石工業製)とステアリン酸(C₁₇H₃₅COOH、富士フィルム和光純薬製)を出発原料として用いた。

3種類のカルサイト粉体(表面未処理、ステアリン酸少量処理、及び多量処理)を以下の手順で調製した。(1)カルサイトナノ粒子水スラリーの調製、(2)機械的攪拌を伴うステアリン酸溶液の添加、(3)濾過、(4)空気中での加熱乾燥。以下、この粉体サンプルをそれぞれ未処理品、小処理量品、大処理量品と呼称する。

A.2.2. 構造解析

3種類のカルサイト粉体試料について、BET 比表面積(Brunauer-Emmett-Teller specific surface areas; BET-SSA)測定は Macsorb HM Model-1208(マウンテック製)を用いて、窒素ガス吸着・1点法により行った[19,20]。粉体試料は測定前に真空下で 105°C・1 時間乾燥した。

粉末 XRD (X-ray diffractometry; X 線回折法)による分析を行い(Multi Flex、リガク製)、カルサイト 104 反射($2\theta=29.5^\circ$)を用いて、シェラーの式[21]から平均結晶子サイズを算出した。

表面処理サンプルの脂肪酸含有量は、熱重量分析(TGA) (Thermo plus EVO2、リガク製)を用いて測定した。TGA では、所定量の粉末(~20.0 mg)を白金パンに入れ、クリーンエアフロー(500 mL/min)下で、室温から 600°C まで 20°C /min の昇温速度で加熱した。本研究において、脂肪酸処理量は 200°C から 500°C までの質量減少量と定義し、カルサイト 100g あたりのグラム数で表した。

一次粒子の観察は、JEM-2100HR (日本電子製、LaB₆ 熱電子銃搭載、加速電圧 200 kV)を用いて、TEM (transmission electron microscopy; 透過型電子顕微鏡法)により行った。TEM 観察用の試料は、粉体試料をエタノールに懸濁させ、超音波バスで 10 分間分散させた後、カー

ボン/コロジオンコートされた銅製グリッド上に滴下し、余分な水分を除去し、真空乾燥することにより作製した。

凝集体のサイズ分布は Morphologi G3 (マルバーン製)を用いた静止画像解析によって測定した。この装置では、数万個の凝集体が写った光学顕微鏡画像から、0.5~10,000 μm の凝集体について、個数基準のサイズ分布を自動で得ることができる。測定にあたっては、本機に接続された自動試料分散装置を用いて、ガラス板上に粉体試料を乾式分散した。

JSM-6330F(日本電子製、加速電圧 3.0 kV)を用いた FE-SEM (field emission-scanning electron microscopy; 電界放射型走査電子顕微鏡)により、粒子の凝集状態観察を行った。SEM 観察用の試料は、Si ウエハ基板上に粉体を散布し、観察時の帯電を避けるために白金をスパッタコーティングして作製した(FINE COATER JFC-1200、日本電子株式会社製)。

水銀圧入ポロシメトリー(Pascal 140/240、サーモフィニガン製)を用いて、凝集体中の細孔径分布を測定した。なお、BET-SSA、XRD、TGA、水銀圧入ポロシメトリーは、各粉体サンプルについて3回実施した。

A.2.3. ナノインデンテーション

市販の微小押し込み硬さ試験機(ENT-2100、エリオニクス製)を用いたナノインデンテーション法により、ナノ粒子凝集体の圧壊強度を測定した。本装置は、荷重範囲 1 μN ~100 mN において、変位分解能が 0.06 nm であり、優れた再現性と安定性を有する。Fig. A-1(a)は、ナノインデンテーション装置によるナノ粒子凝集体の圧壊強度試験の模式図である。

粉体試料を Si 基板(~15 mm \times 15 mm)上に乾式散布し、市販の瞬間接着剤を用いて基板を試料ホルダに固定した。インデンテーションの圧子チップには直径 20 μm の多結晶ダイヤモンド製フラットチップを用いた。測定対象の凝集体サイズは直径 9~12 μm のものに限定した。測定は大気中、室温で行い、押し込みの最大荷重は 2 mN とした。各サンプル粉体について有効データ数が 10 個収集されるまで測定を行った。インデンテーション試験を 1 回行う度に、アセトンを染み込ませた綿棒を用いて、圧子先端を洗浄した。インデンテーション

試験前後の凝集体形状を、装置付属の CMOS カメラ(観察倍率: 2,000 倍)を用いて、基板に対して垂直方向から撮影した。凝集体の直径は、光学顕微鏡写真から測定した縦幅と横幅の平均値とした。

ナノインデンテーション試験で得られた荷重-変位曲線から、平松の式[14,15]:

$$C_{s_p} = 1.4 \frac{F_{s_p}}{\pi d^2} \quad (\text{A-1})$$

を用いて凝集体圧壊強度を算出した。ここで、 C_{s_p} は破壊強度、 F_{s_p} は破壊点での荷重、 d は凝集体の直径である。この式は、特に鉱物試料など不定形な試験片の破壊強度を算出するために広く用いられている。

Fig. A-1(b)は、ナノインデンテーション試験の荷重-深さ曲線を表す模式図である。本研究では、インデンテーション試験中に、ある区画とその次の区画間の深さ(**Fig. A-1(b)**中の $\Delta D_{following}$)が、その区画とその前の区画間の深さ(**Fig. A-1(b)**中の $\Delta D_{previous}$)の初めて 2 倍以上になる箇所を、凝集体圧壊点と定義した。

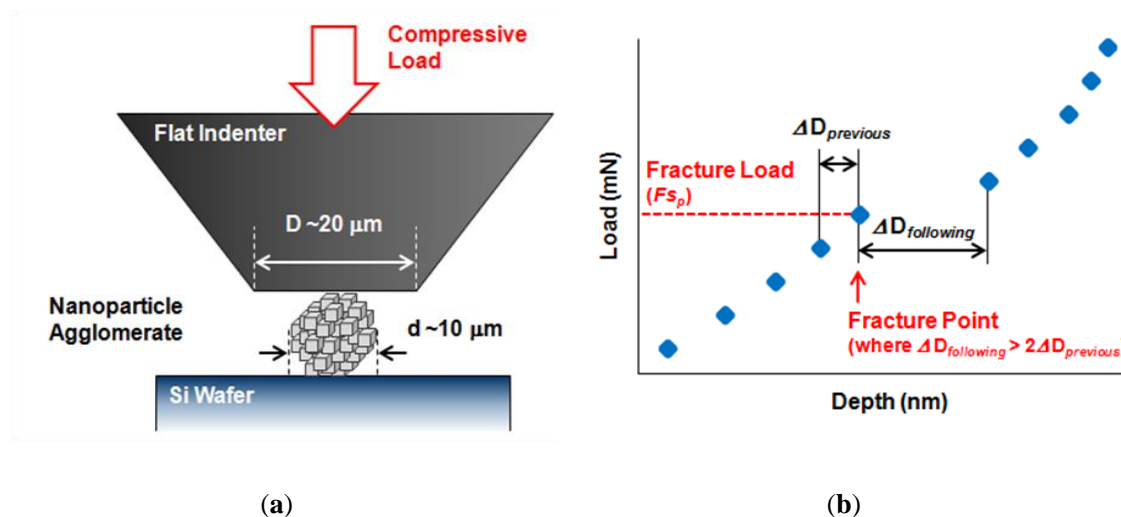


Fig. A-1. (a) Schematic illustration of fracture strength test of nanoparticle agglomerates by nano-indentation with a flat indenter tip. (b) Schematic load-depth diagram for the nano-indentation test.

A.3. 結果と考察

A.3.1. 一次粒子構造

無処理品について、典型的な視野を観察した TEM 明視野像を **Fig. A-2** に示す。一次粒子サイズ約 80 nm の菱面体粒子(アスペクト比: ~1)が確認できる。脂肪酸処理品について測定した TGA カーブ、および各試料について取得した粉末 XRD パターンを **Fig. A-3** に示す。TGA カーブから得た脂肪酸含有量、XRD パターンから得た平均結晶子サイズ、および BET-SSA を **Table A-1** にまとめる。

大処理量品の脂肪酸含有量は、小処理量品の約 2 倍であった。ステアリン酸がカルサイト粒子表面に均質な単分子膜を形成して吸着したと仮定すると、小処理量品は粒子表面の 81%、大処理量品は 152%がステアリン酸でコーティングされている計算になる。3つのサンプルは同等の平均結晶子サイズを有していたが、脂肪酸処理品の BET-SSA は無処理品より有意に低かった。これは、脂肪酸コーティングにより粒子の「見かけの大きさ」と「表面の粗さ」が大きくなるためだと考えられる。

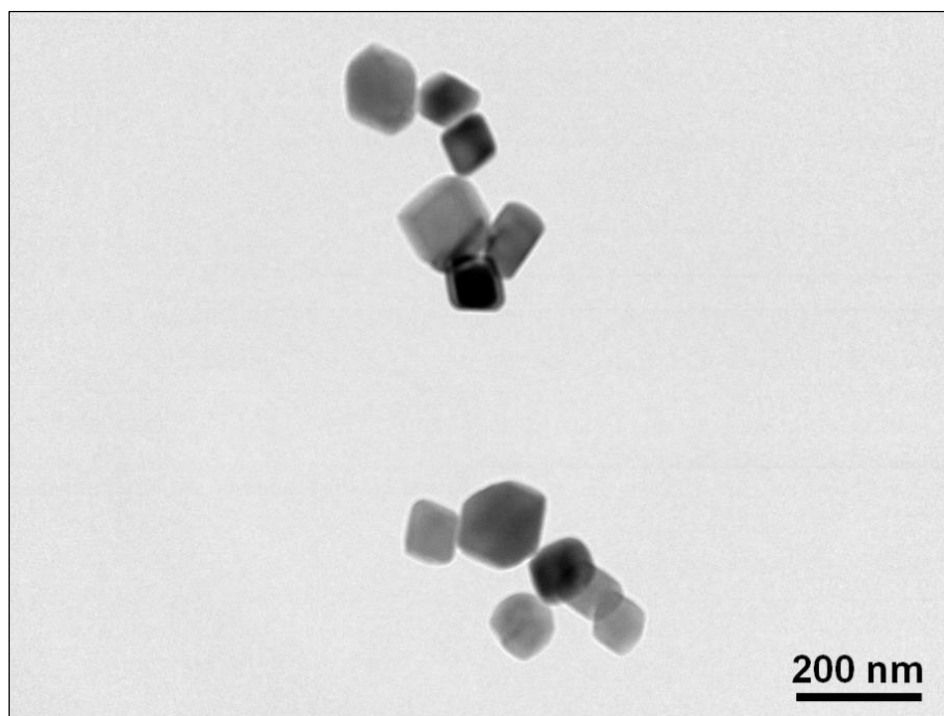


Fig. A-2. A bright-field TEM image of the non-coated calcite rhombohedral nanoparticles.

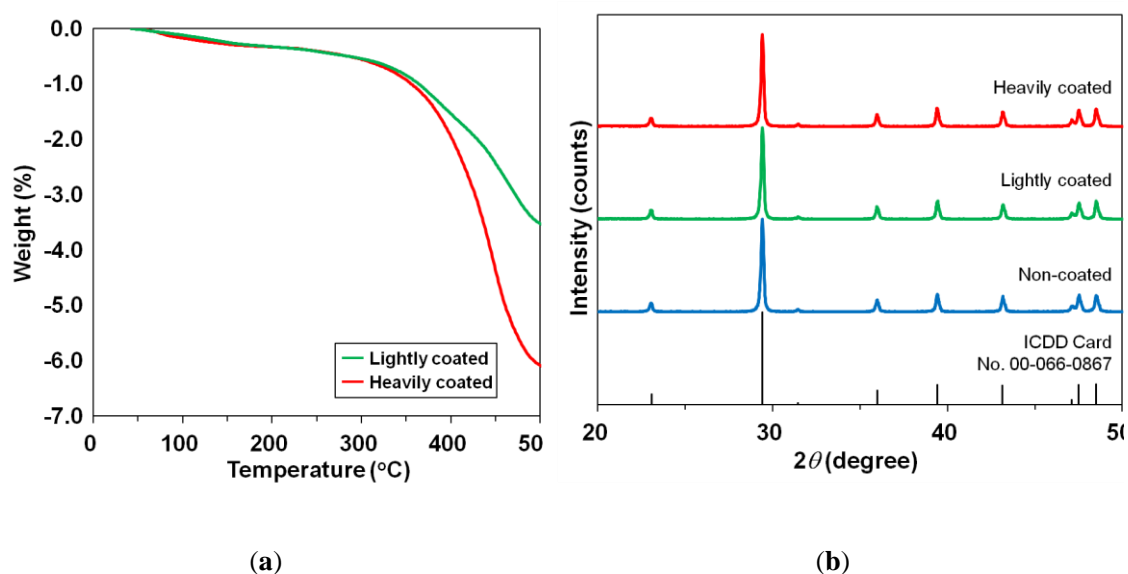


Fig. A-3. (a) Thermogravimetric curves of the lightly and heavily fatty acid-coated calcite powders. (b) Powder XRD patterns for the non-coated, lightly fatty acid-coated, and heavily fatty acid-coated calcite powders. The reflections of calcite are also depicted (ICDD Card No. 00-066-0867).

Table A-1. Powder characteristics of the non-coated, lightly-coated, and heavily-coated calcite powders

	Non-Coated	Lightly-Coated	Heavily-Coated
Fatty acid content (g/100 g-CaCO ₃)	-	3.3	6.3
Crystallite size (nm)	75	75	74
BET-SSA (m ² /g)	18.7	16.5	16.7
Agglomeration size (μm)			
D ₁₀	2.3	1.8	1.8
D ₅₀	5.3	4.0	3.0
D ₉₀	9.6	9.2	8.2
Most frequent pore diameter (nm)	48	28	23
Pore volume (mm ³ /g)	0.45	0.28	0.25
Fracture strength (C_{Sp}) (MPa)	1.7 ± 0.3	1.9 ± 0.3	2.1 ± 0.2

A.3.2. ナノ粒子の凝集状態

Fig. A-4(a)は、小処理量品のナノ粒子凝集体を観察した FE-SEM 像である。凝集体は比較的球状であること、またナノ粒子は互いに密に付着しており、凝集体内に大きな空隙は無いことが確認できる。

Fig. A-4(b)は、静止画像解析によって測定した 0~12 μm の範囲における個数基準での凝集体サイズ分布である。累積凝集体サイズ分布の 10%、50%、90%の凝集体サイズ(D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90})を **Table A-1** に示す。脂肪酸処理品に比べて、無処理品の方が凝集体サイズ分布がブロードであることがわかる。また、脂肪酸の処理量が多いほど、凝集体サイズが小さく、サイズ分布がシャープになっている。これは、脂肪酸処理によってナノ粒子の表面活性が低下して、より小さい凝集体サイズで安定化したためであると考えられる。なお、今回のナノインデンテーション試験で選択した凝集体サイズの範囲(9~12 μm)は、3 つの粉体試料いずれの凝集体サイズ分布においても、 D_{90} と同等かあるいは D_{90} より大きいサイズに相当する。

Fig. A-5(a,b)は、水銀圧入ポロシメトリーで測定した細孔径 5~500 nm の範囲における細孔径分布と累積細孔容積である。この範囲内における最多確率空隙径は、無処理品、小処理量品、大処理量品の各粉体について、それぞれ約 48 nm、28 nm、23 nm と測定された。**Fig. A-4(a)**の FE-SEM 観察結果と合わせて考えると、これらのピークは凝集体間の細孔に起因するものと推察される。

測定下限である孔径 5 nm から $dV/\log(\text{Diameter})$ が局小値となる孔径(無処理品: 62 nm、小処理量品: 37 nm、大処理量品: 31 nm)までの累積水銀圧入量を凝集体内の空隙容積とみなすと、凝集体内の空隙容積はそれぞれ 0.45 mm^3/g 、0.28 mm^3/g 、0.25 mm^3/g であった。このように、脂肪酸処理量が多いほど、凝集体中の細孔径や細孔容積が小さくなることがわかった。

これらの結果から、脂肪酸による表面処理は凝集体表面に存在する粒子のみならず、凝集体内部に存在する粒子についても施されていると解釈できる。3 種類のサンプルについて、最多確率空隙径と細孔容積を **Table A-1** にまとめた。

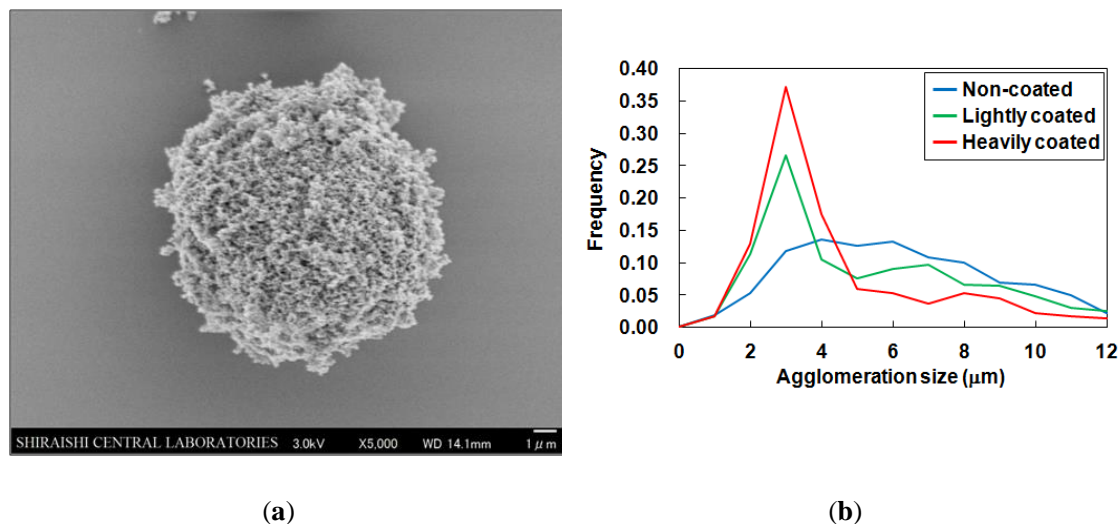


Fig. A-4. (a) A typical FE-SEM image of an agglomerate of the lightly fatty acid-coated calcite nanoparticles. (b) Agglomerate size distributions for the non-coated, lightly fatty acid-coated, and heavily fatty acid-coated calcite particles.

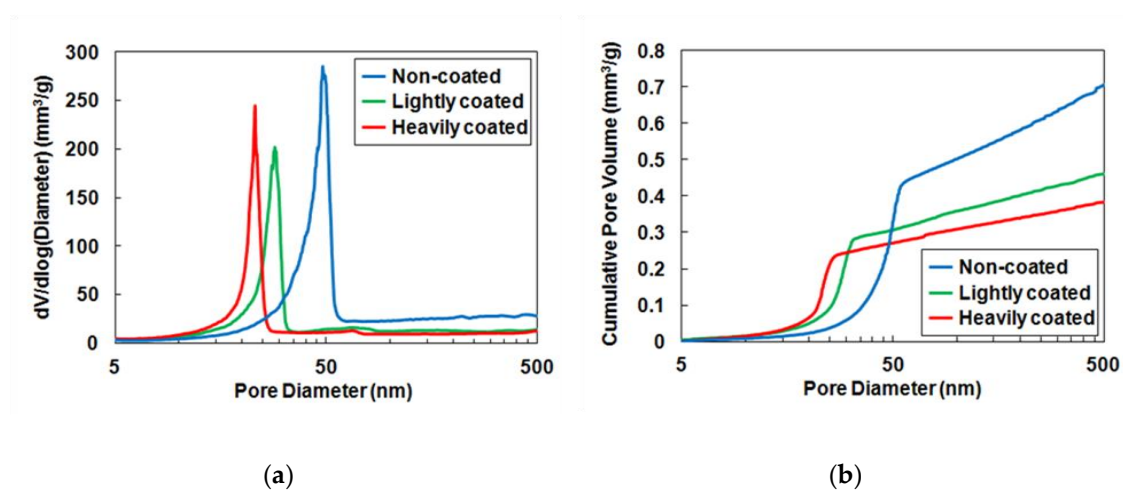


Fig. A-5. Typical data from mercury intrusion porosimetry for the non-coated, lightly fatty acid-coated, and heavily fatty acid-coated calcite powders; (a) Differential intrusion volume plot; (b) Cumulative pore volume plot.

A.3.3. 凝集体の圧壊強度

Fig. A-6 は、小処理量品の凝集体をナノインデンテーション試験前後に観察した光学顕微鏡像である。押し込み方向に平行な方向から撮影したもので、インデンテーション試験によって凝集体が破壊されていることがわかる。また、圧壊試験前に撮影した光学顕微鏡像から、各凝集体の縦幅と横幅を測定した。今回使用した平面圧子の直径は $20\ \mu\text{m}$ (**Fig. A-6(b)**の青点線で示した部分に相当)であり、破壊された凝集体以外の凝集体の位置は変化していないことが確認できる。このことから、荷重-深さ曲線は対象となる凝集体についてのみ測定されたものであること、また圧壊試験中における静電気の影響は小さいことがわかる。

インデンテーション試験で得られた荷重-深さ曲線から、各粉体試料について10個の凝集体について、平松の式を用いて破壊強度を算出した。無処理品、小処理量品、大処理量品について、脂肪酸含有量を横軸にとり、凝集体圧壊強度の平均値を **Fig. A-7** に示す。また、圧壊強度の値を **Table A-1** に示す。表面処理量が増えると、凝集体の圧壊強度がわずかに高くなることがわかった。これは、凝集体の内部にも脂肪酸が存在しており、変形の抵抗になるためであると解釈できる。

水銀圧入ポロシメトリーの結果(**Fig. A-5**)からわかるように、凝集体内の空隙径および空隙体積が小さくなるほど、本研究の実験条件(大気中、室温)においては抵抗になり、凝集体の圧壊強度が増すことがわかった。脂肪酸処理という特性上、溶媒中や可塑剤中など、実験条件が変われば、異なる結果が得られる可能性があることに言及しておく。

以上から、市販のナノインデンテーション装置と平面圧子、および平松の式を用いることで、ナノ粒子凝集体の圧壊強度を短時間で簡易評価できることがわかった。圧壊強度をより定量的に評価するためには、より空間分解能の高い SEM や原子間力顕微鏡などを用いて、各凝集体の直径を測定する必要がある。このような実験には、市販されている SEM-ナノインデンテーションシステム間の測定座標共通化サンプルホルダーの使用が有効であると考えられる。

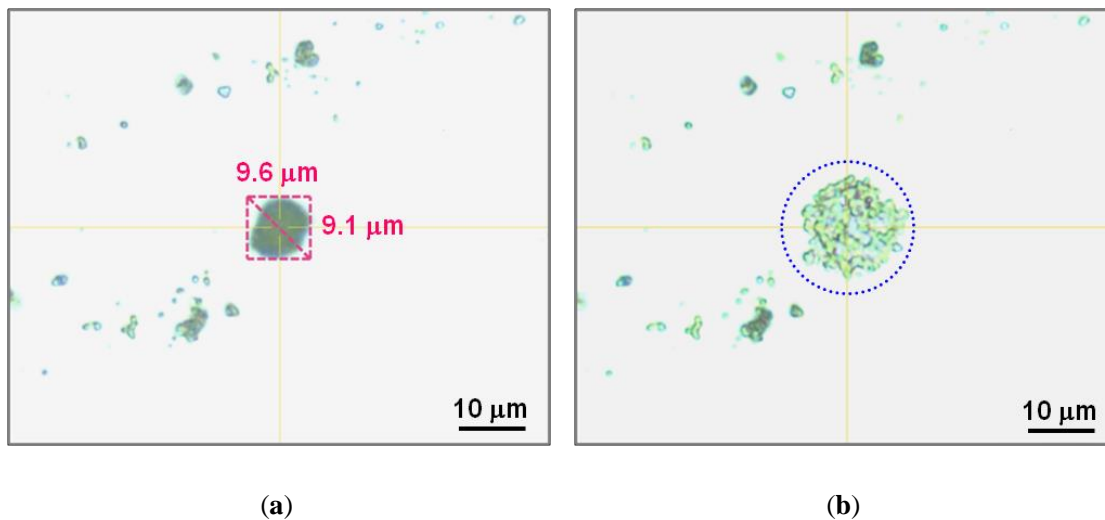


Fig. A-6. Optical micrographs of an agglomerate of the lightly fatty acid-coated sample (a) before and (b) after the nano-indentation test.

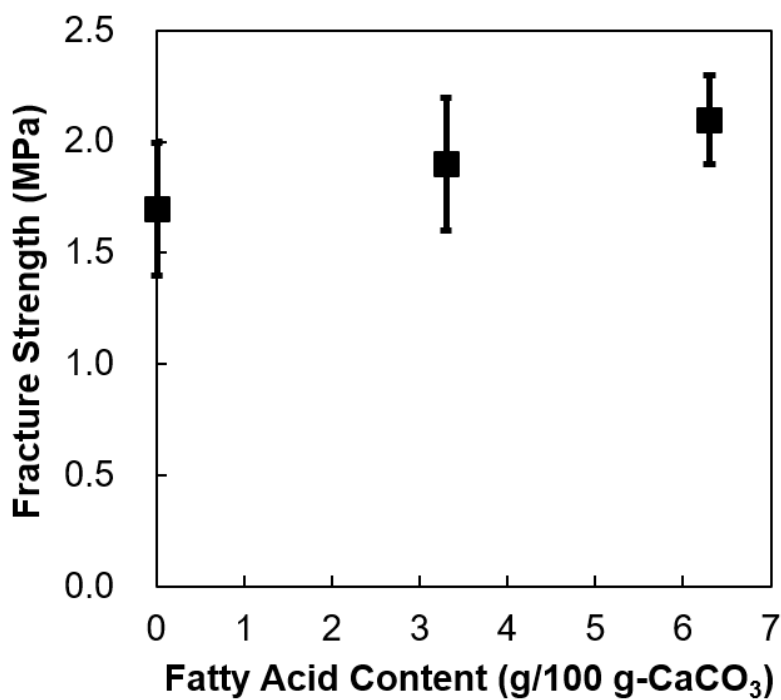


Fig. A-7. Average fracture strength of agglomerates as a function of the amount of fatty acid coating. Error bars show the standard errors.

A.4. 結論

市販のナノインデンテーション装置を用いてナノ粒子凝集体の圧壊強度を迅速かつ簡便に測定する方法を開発した。本研究で提案した分析方法は非常にシンプルで、炭酸カルシウムだけでなく、チタニア・アルミナ・シリカ・カーボンブラックを含め、他のナノ粒子凝集体の圧壊強度試験にも適用可能である。

本研究では、脂肪酸によるナノ粒子表面処理が凝集体圧壊強度に及ぼす影響を評価した。表面処理以外にも、合成(適切な粒子形状・サイズを選択)・ろ過・乾燥・貯蔵・輸送など、各種条件を変えたときの凝集体圧壊強度を評価することで、粉体材料の製造における各工程を最適化することができると考えられる。

本研究で使用したナノインデンテーション装置では、試料の観察方向がインデンテーション方向と平行であるため、インデンテーション試験中に凝集体が圧壊される様子を観察することはできない。凝集体がどのように圧壊するかさらに詳しく調査するためには、インデンテーション方向と垂直な方向から試料を観察できる装置を併用する必要がある。

A.5. 参考文献

1. ISO/TS 80004-2:2015(en), Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects.
2. J. C. Roberts, *Paper Chemistry*, 2nd ed., Springer: Heidelberg, Germany, 1996.
3. S. Zhoua, L. Wu, J. Suna and W. Shen, The change of the properties of acrylic-based polyurethane *via* addition of nano-silica, *Prog. Org. Coat.*, 2002, **45**, 33–42.
4. M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito and T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, 1st ed., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2007.
5. V. Pejchal, G. Žagar, R. Charvet, C. Dénéreáz and A. Mortensen, Compression testing spherical particles for strength: Theory of the meridian crack test and implementation for microscopic fused quartz. *J. Mech. Phys. Solid.*, 2017, **99**, 70–92.
6. R. Saha and W. D. Nix, Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation, *Acta Mater.*, 2002, **50**, 23–38.

7. S. G. Corcoran, R. J. Colton, E. T. Lilleodden and W. W. Gerberich, Staircase yielding phenomenon of single-crystal Au, *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 16057–16060.
8. X. W. Gu, Mechanical Properties of Architected Nanomaterials Made from Organic–Inorganic Nanocrystals, *JOM*, 2018, **70**, 2205–2217.
9. D. R. Clarke and R. Tandon, Factors affecting the fracture resistance of silicon nitride ceramics, *Mater. Sci. Eng. A*, 1995, **195**, 207–214.
10. B. J. Briscoe, L. Fiori and E. Pelillo, Nano-indentation of polymeric surfaces. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 1998, **31**, 2395–2405.
11. Y. Raichman, M. Kazakevich, E. Rabkin and Y. Tsur, Inter-Nanoparticle Bonds in Agglomerates Studied by Nanoindentation, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2028–2030.
12. C. Schilde, B. Westphal and A. Kwade, Effect of the primary particle morphology on the micromechanical properties of nanostructured alumina agglomerates, *J. Nanopart. Res.*, 2012, **14**, 745.
13. Y. Hiramatsu, Y. Oka and H. Kiyama, Rapid Determination of the Tensile Strength of Rocks with Irregular Test Pieces, *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, 1965, **81**, 1024–1030.
14. Y. Hiramatsu and Y. Oka, Determination of the tensile strength of rock by a compression test of an irregular test piece, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, 1966, **3**, 89–90.
15. M. Takasaki, Y. Kezuka, M. Tajika, Y. Oaki and H. Imai, Evolution of Calcite Nanocrystals through Oriented Attachment and Fragmentation: Multistep Pathway Involving Bottom-Up and Break-Down Stages, *ACS Omega*, 2017, **2**, 8997–9001.
16. Roskill Information Services Ltd, *Ground and Precipitated Calcium Carbonate: Global Industry Markets and Outlook*, 1st ed., Roskill Information Services Ltd.: London, UK, 2012.
17. E. Yoğurtcuoğlu, and M. Uçurum, Surface modification of calcite by wet-stirred ball milling and its properties, *Powder Technol.*, 2011, **214**, 47–53.
18. S. R. Mihajlović, D. R. Vučinić, Ž. T. Sekulić, S. Z. Milićević and B. M. Kolonja, Mechanism of stearic acid adsorption to calcite, *Powder Technol.*, 2013, **245**, 208–216.
19. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.

20. R. S. Mikhail and S. Brunauer, Surface area measurements by nitrogen and argon adsorption, *J. Coll. Interf. Sci.*, 1975, **52**, 572–577.
21. P. Scherrer, Estimation of the Size and Internal Structure of Colloidal Particles by Means of Röntgen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1918, **2**, 96–100.

Acknowledgement

Parts of this chapter are reproduced from: Yuki Kezuka and Masahiko Tajika, “Fracture Strength Evaluation of Agglomerates of Fatty Acid-Coated CaCO₃ Nanoparticles by Nano-Indentation”, *ChemEngineering*, **3**, 73 (2019).

研究業績

主要論文

1. Yuki Kezuka, Yoshiki Kuma, Shinsuke Nakai, Kei Matsubara and Masahiko Tajika, “Calcium carbonate chain-like nanoparticles: Synthesis, structural characterization, and dewaterability”, *Powder Technol.*, **335**, 195–203 (2018). (2 章)
2. Yuki Kezuka, Eita Tochigi, Hidenobu Murata, Maya Yoshida, Kenichiro Eguchi, Atsushi Nakahira, Yuichi Ikuhara and Masahiko Tajika, “Synthesis of Tunable-Aspect-Ratio Calcite Nanoparticles via Mg²⁺ Doping”, *Cryst. Growth Des.*, **19**, 6784–6791 (2019). (3 章)
3. Yuki Kezuka, Maya Yoshida and Masahiko Tajika, “Template-free fabrication of single-crystalline calcite nanorings during crystal growth in water”, *CrystEngComm*, **22**, 9–13 (2020). (4 章)
4. Yuki Kezuka, Eita Tochigi, Hidenobu Murata, Maya Yoshida, Atsushi Nakahira, Yuichi Ikuhara and Masahiko Tajika, “Fabrication of calcite-core/Mg-calcite-shell nanorods for better thermal stability”, *Adv. Powder Technol.*, **32**, 2577–2584 (2021). (5 章)
5. Yuki Kezuka, Hidenobu Murata, Maya Yoshida, Kenichiro Eguchi, Atsushi Nakahira and Masahiko Tajika, “Effects of trace Si impurities in water on the growth of calcite nanoparticles”, *CrystEngComm*, **24**, 747–754 (2022). (6 章)
6. Yuki Kezuka, Kosuke Kawai, Kenichiro Eguchi and Masahiko Tajika, “Fabrication of Single-Crystalline Calcite Needle-Like Particles Using the Aragonite–Calcite Phase Transition”, *Minerals*, **7**, 133 (2017). (7 章)
7. Yuki Kezuka and Masahiko Tajika, “Fracture Strength Evaluation of Agglomerates of Fatty Acid-Coated CaCO₃ Nanoparticles by Nano-Indentation”, *ChemEngineering*, **3**, 73 (2019). (2 章、Appendix A)

関連論文

1. Mihiro Takasaki, Yuki Kezuka, Masahiko Tajika, Yuya Oaki, and Hiroaki Imai, "Evolution of Calcite Nanocrystals through Oriented Attachment and Fragmentation: Multistep Pathway Involving Bottom-Up and Break-Down Stages", *ACS Omega*, **2**, 8997–9001 (2017).
2. Haruhisa Kato, Ayako Nakamura, Michiko Shimizu, Hidekuni Banno, Yuki Kezuka, Kei Matsubara, Kazuyuki Hosoi, Satoru Yoshida, Toshiyuki Fujimoto, "Acceleration of dispersing calcium carbonate particle in aqueous media using jet milling method", *Colloids Surf. A*, **520**, 570–579 (2017).
3. Eita Tochigi, Yuki Kezuka, Akiho Nakamura, Atsutomo Nakamura, Naoya Shibata and Yuichi Ikuhara, "Direct Observation of Impurity Segregation at Dislocation Cores in an Ionic Crystal", *Nano Lett.*, **17**, 2908–2912 (2017).
4. Kenji Tsuruta, Eita Tochigi, Yuki Kezuka, Kazuaki Takata, Naoya Shibata, Atsutomo Nakamura, Yuichi Ikuhara, "Core structure and dissociation energetics of basal edge dislocation in α -Al₂O₃: A combined atomistic simulation and transmission electron microscopy analysis", *Acta Mater.*, **65**, 76–84 (2014).
5. E. Tochigi, Y. Kezuka, N. Shibata, A. Nakamura and Y. Ikuhara, "Structure of Screw Dislocations in a (0001)/[0001] Low-angle Twist Grain Boundary of Alumina (α -Al₂O₃)", *Acta Mater.*, **60**, 1293–1299 (2012).
6. Y. Kezuka, E. Tochigi, N. Shibata and Y. Ikuhara, "TEM analysis of dislocation structures formed in the Cr-doped grain boundary of alumina", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**, 817–821 (2011).
7. Y. Kezuka, E. Tochigi, N. Shibata, C. Moon, S. Kanehira, K. Hirao and Y. Ikuhara, "Formation of a Cr³⁺-rich luminescent phase along a grain boundary of α -Al₂O₃", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**, 620–622 (2011).

学会紀要

1. Yuki Kezuka, Eita Tochigi, Hidenobu Murata, Maya Yoshida, Kenichiro Eguchi, Atsushi Nakahira and Masahiko Tajika, “Microstructural Characterization of Mg-doped CaCO₃ Chain-like Nanoparticles”, *AMTC Letters: International Journal of Advanced Microscopy and Theoretical Calculations*, **6**, 130–131 (2019).
2. Yuki Kezuka, Yoshiki Kuma, Kei Matsubara and Masahiko Tajika, “Structural Analysis of Chain-like Calcium Carbonate by TEM and Cryo-SEM”, *AMTC Letters: International Journal of Advanced Microscopy and Theoretical Calculations*, **5**, 160–161 (2016).
3. E. Tochigi, Y. Kezuka, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, “The Structure of Screw Dislocations in an α -Al₂O₃ Bicrystal with a Low-angle Twist Grain Boundary”, *AMTC Letters: International Journal of Advanced Microscopy and Theoretical Calculations*, **4**, 8–9, (2014).
4. Eita Tochigi, Yuki Kezuka, Akiho Nakamura, Atsutomo Nakamura, Naoya Shibata, and Yuichi Ikuhara, “HAADF STEM Observations of Impurity Distributions around Basal Dislocation in Alumina”, *Microsc. Microanal.*, **19** (Suppl 2), 1960–1961 (2013).
5. Y. Kezuka, E. Tochigi, N. Shibata, C. Moon, S. Kanehira, K. Hirao and Y. Ikuhara, “Structural Analysis of Cr-rich Luminescent Phase Formed along an Alumina Grain Boundary”, *AMTC Letters: International Journal of Advanced Microscopy and Theoretical Calculations*, **3**, 10–11 (2012).

国際会議

1. Narumi Machida, Masaaki Misawa, Yuki Kezuka and Kenji Tsuruta, “First-principles analysis of stearic acid adsorption on calcite (104) surface”, The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) ~Toward Sustainable Development~, 30PS-56, Online (Nov. 28–Dec. 1, 2021). [Poster Presentation]
2. Tadahiro Mimura, Kenji Tsuruta, Yuki Kezuka and Masahiko Tajika, “Ab-initio Search for Optimum Surface Nanostructure of Calcium Carbonate with Fatty Acid”, OptoX-NANO 2019, P-10, Okayama Japan (Dec. 2–5, 2019). [Poster Presentation]
3. Yuki Kezuka, Eita Tochigi, Hidenobu Murata, Maya Yoshida, Kenichiro Eguchi, Atsushi Nakahira and Masahiko Tajika, “Microstructural Characterization of Mg-doped CaCO₃ Chain-like Nanoparticles”, The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC6), C02, Nagoya (Aichi) Japan (Jun. 14–15, 2019). [Poster Presentation]
4. Yuki Kezuka, Yoshiki Kuma, Kei Matsubara and Masahiko Tajika, “Structural Analysis of Chain-like Calcium Carbonate by TEM and Cryo-SEM”, The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC5), P60, Nagoya (Aichi) Japan (May 11–13, 2016). [Poster Presentation]
5. Yuki Kezuka, Eita Tochigi, Naoya Shibata, Kenji Tsuruta and Yuichi Ikuhara, “Analysis of Er Segregation to the Screw Dislocations of Alumina by STEM and first-principles calculations”, International symposium on Strength of Fine Grained Materials – 60 years of Hall-Petch, P05, Bunkyo (Tokyo), Japan (Jul. 16–18, 2013). [Poster Presentation]
6. Yuki Kezuka, Eita Tochigi, Naoya Shibata and Yuichi Ikuhara, “Dopant Segregation Distributions around Alumina Basal Edge Dislocations”, 2012 MRS Fall Meeting & Exhibit, II3.03, Boston (MA), USA (Nov. 25–30, 2012). [Oral Presentation]
7. Y. Kezuka, E. Tochigi, N. Shibata, C. Moon, S. Kanehira, K. Hirao and Y. Ikuhara, “Structural Analysis of Cr-rich Luminescent Phase Formed along an Alumina Grain Boundary”, The 3rd

International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3), No.001, Gifu (Gifu), Japan (May 9–11, 2012). [Poster presentation]

8. Y. Kezuka, E. Tochigi, N. Shibata and Y. Ikuhara, "Atomic-scale observation of dopant distributions around the screw dislocation networks in alumina", International Symposium on Role of Electron Microscopy in Industry ~Toward genuine collaboration between academia and industry~, 11, Nagoya (Aichi), Japan (Jan. 19–20, 2012). [Poster Presentation]
9. Y. Kezuka, E. Tochigi, N. Shibata, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Segregation behavior of rare earth element to the screw dislocation network in the low-angle twist grain boundary of alpha-Al₂O₃", E-MRS ICAM IUMRS 2011 Spring Meeting, AE 5, Nice, France (May 9–12, 2011). [Oral Presentation]
10. Y. Kezuka, E. Tochigi, N. Shibata, A. Nakamura, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Dopant segregation behavior in low-angle tilt grain boundaries of α -Al₂O₃", The 13th International conference on intergranular and interphase in materials, P-C26, Shima (Mie), Japan (Jun. 27–Jul. 2, 2010). [Poster Presentation]

国内会議

1. 毛塚雄己、吉田麻弥、江口健一郎、田近正彦、村田秀信、中平敦、「微量シリカ不純物の共存によるカルサイトナノ粒子の結晶成長制御」、無機マテリアル学会 第143回 学術講演会、18、オンライン、2021年11月10,11日。[Oral Presentation]
2. 町田成海、三澤賢明、毛塚雄己、鶴田健二、「カルサイト(104)表面におけるステアリン酸の吸着に関する第一原理解析」、日本金属学会 2021年秋期(第169回)講演大会、73、オンライン、2021年9月14–17日。[Oral Presentation]
3. 毛塚雄己、「(2020年度技術奨励賞受賞講演)カルサイト1次元ナノ粒子の合成とアスペクト比制御技術の開発」、日本セラミックス協会 2021年年会、2H23A、オンライン、2021年3月23–25日。[Oral Presentation]

-
4. 三村忠寛、鶴田健二、毛塚雄己、田近正彦、「第一原理計算と組合せ最適化による酸化物界面の構造設計」、2019年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会、Cp-6、高知工科大学、2019年7月21日。[Oral Presentation]
 5. 毛塚雄己、隈善貴、田近正彦、「ナノインデンテーション法によるナノ粒子凝集体の圧壊強度評価」、日本セラミックス協会 2018年年会、1K19、東北大学、2017年3月15–17日。[Oral Presentation]
 6. 吉田麻弥、毛塚雄己、江口健一郎、田近正彦、「Mg添加による炭酸カルシウム粒子の形態制御」、無機マテリアル学会 第135回学術講演会、43、熊本市国際交流会館、2017年11月16,17日。[Oral Presentation]
 7. 毛塚雄己、吉田麻弥、江口健一郎、田近正彦、「Mg添加による高アスペクト比を持つ炭酸カルシウム粒子の作製」、日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム、2T08、神戸大学、2017年9月19–21日。[Oral Presentation]
 8. 高崎美宏、毛塚雄己、田近正彦、緒明佑哉、今井宏明、「水酸化カルシウムの炭酸化における凝集と開裂過程を含むカルサイトナノ結晶の形成」、日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム、2T07、神戸大学、2017年9月19–21日。[Oral Presentation]
 9. 毛塚雄己、吉田麻弥、江口健一郎、田近正彦、栃木栄太、幾原雄一、「Mg添加による炭酸カルシウム粒子形状変化の探索」、日本セラミックス協会 2017年年会、3E17、日本大学、2017年3月17–19日。[Oral Presentation]
 10. 栃木栄太、毛塚雄己、中村篤智、柴田直哉、幾原雄一、「アルミナ<1-100>転位における希土類元素偏析のSTEM観察」、日本金属学会 2016年秋期講演(第147回)大会、大阪大学、2016年9月21–23日。[Oral Presentation]
 11. 毛塚雄己、川合康介、江口健一郎、田近正彦、「アラゴナイト針状粒子のカルサイト相転移に伴う形状変化解析」、日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム、1S23、広島大学、2016年9月7–9日。[Oral Presentation]
 12. 毛塚雄己、隈善貴、松原桂、田近正彦「連鎖状炭酸カルシウム粒子の凝集構造解析」、日本セラミックス協会 2016年年会、3G10、早稲田大学、2016年3月14–16日。[Oral Presentation]

-
13. 隈善貴、毛塚雄己、松原桂、田近正彦、中居伸介、「高脱水性を付与した連鎖状炭酸カルシウム粒子の合成」、日本セラミックス協会 2016 年年会、3G09、早稲田大学、2016 年 3 月 14–16 日. [Oral Presentation]
 14. 毛塚雄己、吉田麻弥、栃木栄太、幾原雄一、田近正彦、「炭酸カルシウム結晶成長過程における中空粒子形成の TEM 観察」、日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム、3I14、富山大学、2015 年 9 月 16–18 日. [Oral Presentation]
 15. 毛塚雄己、栃木栄太、柴田直哉、幾原雄一、「アルミナ basal らせん転位における希土類元素偏析挙動」、日本金属学会 2013 年春期(第 152 回)講演大会、279、東京理科大学(東京都)、2013 年 3 月 27–29 日. [Oral Presentation]
 16. 毛塚雄己、栃木栄太、中村明穂、中村篤智、柴田直哉、幾原雄一、「アルミナ小傾角粒界におけるドーパント偏析分布観察」、日本顕微鏡学会 第 37 回関東支部講演会、東京大学(東京都)、2013 年 3 月 6 日. [Poster Presentation]
 17. 毛塚雄己、栃木栄太、柴田直哉、幾原雄一、「アルミナ(0001)/[0001]小角粒界中らせん転位ネットワークにおける Er の偏析挙動」、日本金属学会 2011 年秋期(第 149 回)講演大会、(S1・8)16、沖縄コンベンションセンター、2011 年 11 月 7–9 日. [Poster Presentation]
 18. 渡辺良二、兼平真悟、三浦清貴、平尾一之、栃木栄太、柴田直哉、毛塚雄己、幾原雄一、「クラックヒーリングを利用したサファイア内部への金属拡散」、日本金属学会 2011 年秋期(第 149 回)講演大会、(S1・8)15、沖縄コンベンションセンター、2011 年 11 月 7–9 日. [Poster Presentation]
 19. 毛塚雄己、栃木栄太、中村明穂、柴田直哉、溝口照康、山本剛久、幾原雄一、「アルミナ小傾角粒界転位における添加元素偏析挙動」、日本金属学会 2010 年秋期(第 147 回)講演大会、No.775、北海道大学、2010 年 9 月 25–27 日. [Oral Presentation]

研究会等

1. Y. Kezuka, E. Tochigi, N. Shibata, C. Moon, S. Kanehira, K. Hirao and Y. Ikuhara, "STEM Observations of Dopant Distributions along the $\{11-20\}/\langle 1-100 \rangle$ 2° Low-angle Tilt Grain Boundary of Alumina", MACAN CapStone Conference, P13, Dan Carmel Hotel & HaGoshrim Hotel (Haifa), Israel (Apr. 20–26, 2013). [Poster presentation]
2. Y. Kezuka, E. Tochigi, N. Shibata and Y. Ikuhara, "Er segregation behavior to dislocations of Alumina", Hermes 2012 Summer School, Windsor, UK (Jul. 27–30, 2012). [Poster Presentation]
3. 毛塚雄己、栃木栄太、柴田直哉、中村篤智、幾原雄一、「アルミナ小角粒界中 basal 転位におけるドーパント偏析現象」、日本金属学会、第 4 回格子欠陥制御工学研究会、かんぼの宿 那覇レクセンター(沖縄県)、2011 年 11 月 10–12 日。[Oral Presentation]
4. 毛塚雄己、「アルミナ小角ねじり粒界における Er の偏析挙動」、特定領域研究「機能元素のナノ材料科学」第 4 回若手の会、師崎荘(愛知県)、No.3、2011 年 9 月 27,28 日。[Poster Presentation]
5. 毛塚雄己、「TEM-EDS 法による定量組成分析とその界面への応用」、第 11 回結晶界面工学研究会、生産性国際交流センター(神奈川県)、2011 年 9 月 3–5 日。[Oral Presentation]
6. Y. Kezuka, E. Tochigi, N. Shibata, A. Nakamura and Y. Ikuhara, "Dopant segregation behaviors in $\{11-20\}/\langle 1-100 \rangle$ 2° grain boundaries of α - Al_2O_3 ", The MACAN Summer School, Leoben, Austria (Jul. 4–14, 2011). [Poster Presentation]
7. 毛塚雄己、「イオン性結晶中転位の電荷の古典」、第 10 回結晶界面工学研究会、生産性国際交流センター(神奈川県)、2010 年 9 月 4–6 日。[Oral Presentation]
8. 毛塚雄己、「アルミナ小傾角粒界転位における添加元素偏析挙動」、特定領域研究「機能元素のナノ材料科学」第 3 回若手の会、岡山空港温泉レスパール藤ヶ鳴(岡山県)、No.7、2010 年 7 月 30,31 日。[Poster Presentation]

招待講演

1. 毛塚雄己、「カルサイト1次元ナノ粒子の合成とアスペクト比制御技術の開発」、日本セラミックス協会 関西支部 2021年度支部大会、オンライン、2021年4月14日。
2. 毛塚雄己、「複合計測システムによる炭酸カルシウムナノ粒子評価と国際標準化対応 (Assessment of Calcium Carbonate Nanoparticles by Combined Measurement System and International Standardization Activities)」、JASIS 2018、ナノ材料適正管理に向けた COMS –NANO による複合計測システムの開発：ナノ材料規制に対応した装置開発と標準化の最新動向、幕張メッセ国際展示場(千葉県)、2018年9月5-7日。
3. 細井和幸、毛塚雄己「ISO/TC 256 (顔料、染料及び体質顔料)標準化動向~ナノ充填剤の材料規格制定の動向 –CaCO₃, TiO₂, SiO₂~」、nano tech 2017、ナノテクノロジー国際標準化ワークショップ、東京ビッグサイト(東京都)、2017年2月15-17日。

受賞

1. 毛塚雄己、吉田麻弥、江口健一郎、田近正彦、村田秀信、中平敦、無機マテリアル学会 第143回学術講演会 最優秀講演奨励賞、「微量シリカ不純物の共存によるカルサイトナノ粒子の結晶成長制御」、2021年11月11日。
2. 毛塚雄己、日本セラミックス協会 2020年度技術奨励賞、「カルサイト1次元ナノ粒子の合成とアスペクト比制御技術の開発」、2021年6月4日。
3. 毛塚雄己、栃木栄太、中村明穂、中村篤智、柴田直哉、幾原雄一、日本顕微鏡学会 第37回関東支部講演会 優秀ポスター賞、「アルミナ小傾角粒界におけるドーパント偏析分布観察」、2013年3月6日。
4. 毛塚雄己、栃木栄太、柴田直哉、中村篤智、幾原雄一、日本金属学会 第四回格子欠陥制御工学研究会 若手優秀講演賞、「アルミナ小角粒界中 basal 転位におけるドーパント偏析現象」、2011年11月10日。

特許

1. Yuki Kezuka, METHOD FOR PRODUCING CALCIUM CARBONATE, CALCIUM CARBONATE, AND METHOD FOR GROWING CALCIUM CARBONATE CRYSTALS, U.S. 17/544,361, Dec. 7, 2021.
2. Yuki Kezuka and Maya Yoshida, CALCIUM CARBONATE WITH CONTROLLED PARTICLE MORPHOLOGY, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND CRYSTAL GROWTH METHOD, US-2022-0144659-A1, May 12, 2022.
3. 毛塚雄己、吉田麻弥、江口健一郎、「炭酸カルシウムの製造方法ならびにその結晶成長方法」、特願 2021-175456、2021 年 10 月 27 日出願.
4. 毛塚雄己、「炭酸カルシウムの製造方法ならびにその結晶成長方法」、特許第 6948086 号、2021 年 10 月 13 日発行.
5. 毛塚雄己、吉田麻弥、「粒子形態の制御された炭酸カルシウムおよびその製造方法ならびに結晶成長方法」、特許第 6896310 号、2021 年 6 月 11 日発行.

謝辞

本研究は、筆者が東京大学大学院 工学系研究科・博士課程を中退した後に、株式会社白石中央研究所に在籍し、行った研究をまとめたものです。

本研究の遂行、本論文の作成、及び審査に係り、終始懇切丁寧なるご指導を賜りました、東京大学大学院 工学系研究科 総合研究機構 幾原雄一 教授に、深く感謝申し上げます。先生には、学士・修士・博士課程のみならず、大学を離れてからも継続してご教授いただき、この度、本論文をまとめる機会をいただきました。先生の“Materials Science”に対する真摯な姿勢を見習い、今後の研究生活に奮励努力する所存です。

東京大学大学院 工学系研究科 総合研究機構 柴田直哉 教授、脇原徹 教授、東京大学大学院 工学系研究科 マテリアル工学専攻 吉田英弘 教授、東京大学 生産技術研究所 栃木栄太 准教授、大阪公立大学大学院 工学研究科 物質化学生命系専攻 中平敦 教授には本論文の作成、及び審査に関し、有益なご助言を賜り、研究を深化することができました。厚く御礼申し上げます。

白石工業株式会社 白石恒裕 代表取締役社長、株式会社白石中央研究所 田近正彦 前代表取締役所長、南里泰徳 代表取締役所長には、本研究の遂行、本論文作成の機会を頂きました。また、いつも暖かいご配慮とご指導を頂き、研究環境を整えていただきました。心より感謝を申し上げます。

本研究の遂行に際して、東京大学 生産技術研究所 栃木栄太 准教授、大阪公立大学大学院 工学系研究科 物質・化学系専攻 村田秀信 助教、株式会社白石中央研究所 松原桂 主幹研究員、江口健一郎 主幹研究員、藤原慎次朗 主任研究員、隈善貴 研究員、吉田麻弥 研究員、中居伸介 研究員、川合康介 研究員には、研究遂行や論文執筆に際し、多岐に渡る知識や直接的な技術をご援助いただきました。深く感謝いたします。

岡山大学大学院 自然科学研究科 鶴田健二 教授、慶應大学大学院 理工学研究科
今井宏明 教授、産業技術総合研究所 計量標準総合センター 加藤晴久 主任研究員
には、本研究に係る議論のみならず、共同研究を実施する機会を頂きました。厚く
御礼申し上げます。

最後に、本研究の遂行を温かく見守り、励まし、いつも支えてくれた両親と家族
に感謝します。

2022年4月吉日

毛塚 雄己