

## 粉末 X 線回折による炭酸カルシウム粒子生成過程の結晶構造解析 Crystal structure analysis of the formation process of calcium carbonate particles by powder X-ray Diffraction

江口 健一郎<sup>a</sup>, 田近 正彦<sup>a</sup>, 佐竹 徳己<sup>b</sup>, 二宮 利男<sup>c</sup>, 梅咲 則正<sup>c</sup>  
Kenichiro Eguchi<sup>a</sup>, Masahiko Tajika<sup>a</sup>, Tokuki Satake<sup>b</sup>, Toshio Ninomiya<sup>c</sup>, Norimasa Umesaki<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(株)白石中央研究所, <sup>b</sup>白石工業(株), <sup>c</sup>(財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Shiraishi Central Laboratories Co., Ltd, <sup>b</sup>Shiraishi Kogyo Kaisya, Ltd., <sup>c</sup>JASRI

ナノサイズで粒子径を制御したコロイド炭酸カルシウム粒子は、水酸化カルシウムを原料とする炭酸ガス化合法で工業的に製造され、その粒子径の制御は炭酸化反応条件を最適化することで得られる。本研究では、炭酸化反応による粒子生成過程を明らかにするため、反応途中の試料を取り出し、粉末回折測定によってその結晶相の変化を追跡した。測定結果から、反応初期に炭酸カルシウムの核と考えられるカルサイトの微粒子が生成し、核生成後はその核を起点として結晶が成長し、最終的にコロイド炭酸カルシウムが生成していることが示唆された。

キーワード： 炭酸カルシウム、ナノ粒子、粉末回折

### 背景と研究目的：

炭酸カルシウム粒子は、産業上重要な粉体の一つであり、その使用分野はゴム、プラスチック、シーリング材、塗料、インキ、製紙、食品添加物、コンデンサーなど広範囲にわたる。

特に、炭酸カルシウム粒子をナノサイズ(20~150nm)で制御した「コロイド炭酸カルシウム」は、ミクロンサイズの重質炭酸カルシウム(石灰石を粉砕した天然炭酸カルシウム)と比較して、ポリマーなどのマトリックスに分散させた場合、補強効果や増粘効果などナノサイズの粒子に起因する特異な機能を発現し、炭酸カルシウムの中では付加価値の高い製品として市場に浸透している。

ナノサイズで粒子径の揃った「コロイド炭酸カルシウム」の粒子合成方法として、水酸化カルシウムスラリーに炭酸ガスを導入する「炭酸ガス化合法」があり、粒子の微細化や多様な形状の粒子制御を可能とする。炭酸ガス化合法による「コロイド炭酸カルシウム」の研究は、その反応条件が粒子特性に与える影響が調べられている[1][2]が、反応過程が水溶液中の固体水酸化カルシウムの溶出、炭酸ガスの水溶液中への吸収反応、非晶質中間体生成、結晶核生成、結晶成長と複雑な経路を経ると考えられ、炭酸カルシウム粒子の生成機構は不十分であり、高度に粒子を制御した新製品の開発にはその生成機構の解明が必要不可欠である。

本研究では、水酸化カルシウムを出発原料とした炭酸カルシウム粒子の生成機構を解明することであり、ここでは、粉末 X 線回折測定により、炭酸カルシウム粒子生成過程で生じる非晶質中間体から炭酸カルシウムの結晶構造の変化を明らかにすることを目的とした。

### 実験：

粉末回折測定は、BL19B2 において大型デバイセラーカメラを使用して実施した。測定試料は、水酸化カルシウムスラリーに炭酸ガスを導入し、所望の反応時間で採取した後の乾燥させた

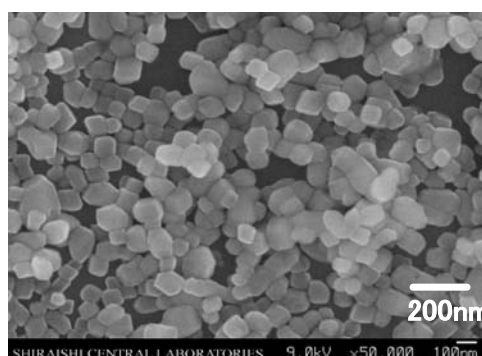


図 1. コロイド炭酸カルシウム

粉末を測定に供した。ここで得られた炭酸カルシウム粒子は、一次粒子径が約 40nm であった。

### 結果および考察：

図 2 に反応時間における XRD パターンの変化を示した。反応時間 0 min. は、水酸化カルシウムであり、反応時間 60 min. では、炭酸化反応が終了しており、炭酸カルシウム単相からなる。

反応初期において、炭酸カルシウム（カルサイト）の微細粒子が生成していることを確認できた。このカルサイトの微細粒子が、本反応系の粒子生成過程において、結晶核に位置付けられると考える。その後、水酸化カルシウム相の減少とともにカルサイト相が増加する。さらに、生成した炭酸カルシウムは、その半値幅から反応時間とともに結晶子径の増加を確認した。本実験では、反応初期で既に炭酸カルシウムの核と考えられるカルサイト相が生成し、その後、その核を起点として結晶が成長する。水酸化カルシウムはカルシウムの供給源となり、最終的に 40nm 程度の炭酸カルシウム粒子が得られることが示唆された。

過去の報告にある [2] 反応中間体（非晶質炭酸カルシウムや塩基性炭酸カルシウム）は確認できなかった。特に非晶質炭酸カルシウムは、それに起因するブロードなパターンによって生成の確認ができると予想していたが、今回の実験では観測されなかった。原因は、本実験で測定に供した試料の炭酸化反応条件では、結晶核が生成するタイミングが非常に速いためであると考えられた。反応開始数分から 10 分の時点でカルサイトの結晶核が生成していることから、反応中間体は核生成以前に生成し、溶解・再析出を経てカルサイトの結晶核が生成していると推測している。

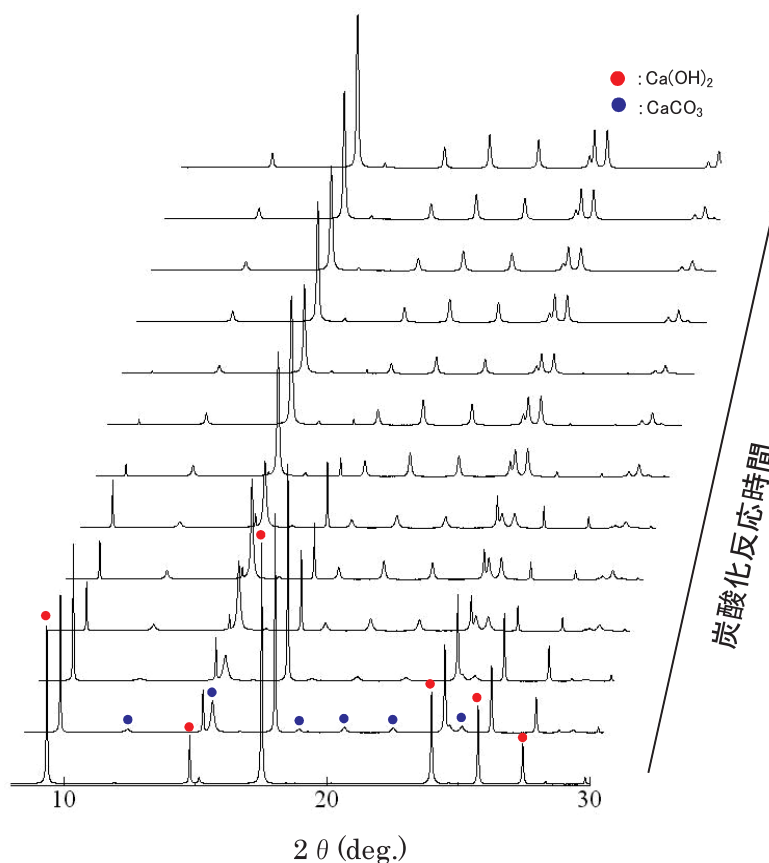


図 2. 炭酸化反応時間による XRD パターンの変化

### 今後の課題：

以上、炭酸化反応中の構成相の同定および結晶核のサイズを見積る見積ることができた。今後さらに、炭酸化反応条件が、炭酸カルシウムの核やその後の結晶成長に及ぼす影響を検討する。また、今回の実験では、反応途中の試料を一度乾燥させた粉体を供している。より反応状態を反映した情報を得るには、炭酸化反応時の in-situ 測定などが有効と考える。

### 参考文献：

- [1] 田辺克幸, 三觜幸平: 紡錘状炭酸カルシウムの分散性・粒子径制御および無機粒子との複合化, 資源と素材, 118(2002), 346-347
- [2] 山田秀夫, 原尚道: Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系反応におけるコロイド状炭酸カルシウムの生成過程, Gypsum & Lime, 194(1985), 3-12