

## XAFS 測定による合成炭酸カルシウム粒子生成機構の解明 Study of precipitate mechanism of synthetic calcium carbonate particles by XAFS

江口 健一郎<sup>a</sup>, 糟野 剛一<sup>a</sup>, 田近 正彦<sup>a</sup>, 佐竹 徳己<sup>b</sup>, 谷口 陽介<sup>c</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>, 梅咲 則正<sup>c</sup>  
Kenichiro Eguchi<sup>a</sup>, Takekazu Kasuno<sup>a</sup>, Masahiko Tajika<sup>a</sup>, Tokuki Satake<sup>b</sup>, Yosuke Taniguchi<sup>c</sup>,  
Tetsuo Honma<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, <sup>b</sup>Shiraishi Kogyo Kaisya, <sup>c</sup>JASRI

コロイド炭酸カルシウムの粒子の生成過程を明らかにするため、水酸化カルシウムから炭酸カルシウムの炭酸化反応における、反応経時の構成相の変化を Ca-K 殻の XAFS によって調べた。その結果、反応過程中の Ca の構造変化を捉えることができた。また、10~20 分の中で XANES スペクトルに顕著な変化がみられ、その間に大きな Ca の構造変化が起こっていると推測された。

キーワード： XAFS、炭酸カルシウム、粒子生成

### 【背景と研究目的】

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」がある。炭酸ガス化合法は、機械的粉砕法や、例えば塩化カルシウム水溶液と炭酸ナトリウム水溶液を混合させる液-液反応法よりも、粒子の微細化や多様な形状の粒子の制御を可能とする。

炭酸ガス化合法による「コロイド炭酸カルシウム」の合成は、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、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未だ解明されておらず、高度に粒子を制御した新製品の設計開発にはその生成機構の解明が必要である。

本研究では、「コロイド炭酸カルシウム」の各反応過程で生じる Ca 相の構造変化およびその変化のタイミングを XAFS スペクトルにより明らかにすることで、粒子生成機構を解明することを目的とした。

### 【実験】

XAFS は、BL14B2 において透過法により Ca-K 吸収端の測定を行った。試料は、水酸化カルシウムスラリーに炭酸ガスを導入し、所望の反応時間で炭酸化した後の乾燥させた粉末を測定に供した。

### 【結果および考察】

図 1 に炭酸化反応時間における XANES スペクトルの変化を示した。反応時間 0 min. は、水酸化カルシウムであり、反応時間 50 min. では、炭酸化反応が終了しており、炭酸カルシウムからなる。反応経時により吸収端に変化が現れ、反応過程中の Ca の構造変化を捉えることができた。特に、10~20 分の中で XANES スペクトルに顕著な変化がみられ、大きな Ca の構造変化が起こっていると推測された。

一方、これまでの研究[2]で、反応途中で非晶質の中間体を得て、炭酸カルシウム粒子が生成することが示唆されている。今回の測定において、比較試料として非晶質炭酸カルシウムの測定も実施したが、反応途中の XANES スペクトルとは一致せず、明確な中間体の生成を確認することはできなかった。

### 【今後の課題】

今回の実験で得られた XAFS スペクトルより、反応過程中の Ca の構造変化を捉えることができた。しかし、そのスペクトルは S/N 比の低いものであり、詳細な解析を行うには困難な測定データであった。今後、より高輝度の軟 X 線が得られる SAGA Light Source での測定を考えている。

### 【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, 3-12
- [2] 山田秀夫, 原尚道:  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  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)

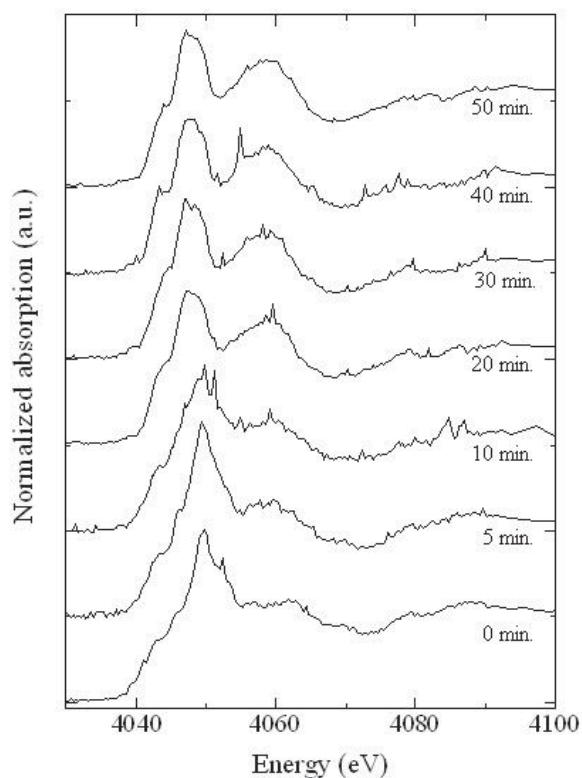


図 1 . 炭酸化反応時間の経過による Ca-K XANES スペクトルの変化