

研究論文

紡錘状炭酸カルシウムの形成に関する一次粒子凝集機構の検討

Aggregation mechanism in formation of spindle CaCO_3 particles.

古川 諒一, (Ryoichi FURUKAWA) 同志社大学 (Doshisha Univ.)	門田 和紀, (Kazunori KADOTA) 同志社大学 (Doshisha Univ.)	山本 武伸, (Takenobu YAMAMOTO) 同志社大学 (Doshisha Univ.)	下坂 厚子, (Atsuko SHIMOSAKA) 同志社大学 (Doshisha Univ.)
白川 善幸, (Yoshiyuki SHIRAKAWA) 同志社大学 (Doshisha Univ.)	日高 重助, (Jusuke HIDAHA) 同志社大学 (Doshisha Univ.)	高津 淑人 (Masato KOUZU) (株)けいはんな (Keihanna)	

Particle shape is a decisive factor for physical and chemical properties of powder. Therefore, control of particle morphology is an important technique to develop advanced functional materials made in powder processes. Many studies have been carried out in order to control the morphology of CaCO_3 , because CaCO_3 is one of representative powders which were required the suitable morphological control. In this study, we tried to investigate the formation mechanism of spindle CaCO_3 which were assumed as an aggregate of primary particles.

Zeta potential was below 20mV during the present carbonation. It indicated that the primary particles tended to aggregate. In Monte Carlo simulation, a model of the primary particle is cubic with the heterogeneous charge distribution, and the spindle shape cluster was formed by aggregation of the primary particles. It can be concluded that the surface charge distribution and the primary particles shape were decisive factors to control the morphology of CaCO_3 . The results of Molecular Dynamics simulation in several systems of solution/crystal interface indicate that CaCO_3 primary particles aggregate unidirectionally and formed spindle CaCO_3 particles.

Key words: Calcium carbonate, Monte Carlo simulation, Molecular Dynamics simulation, Aggregation, Nano particle

1. はじめに

粒子特性には粒子径、形状、表面構造などがあり、それらの中でも粒子の形状は粉体群すなわち粉体の流動性や反応性などの物理的・化学的性質に影響を与える重要な因子である。そのため、所望の形状を有する結晶粒子を析出させる方法として、粒子生成過程で粒子特性を制御できる晶析が広く用いられている⁽¹⁾。

炭酸カルシウムはその化学的安定性から充填剤や顔料として、製紙⁽²⁾、塗料⁽³⁾など化学工業の分野で広く用いており、適用分野に応じた粒子特性の制御が非常に重要である。炭酸カルシウムの粒子特性の制御法として、水酸化カルシウムスラリーに炭酸ガスを導入する、炭酸ガス化学法が工業的に用いられている。この方法は機械的粉碎法や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-液反応法よりも高純度で、ナノレベルで粒子径の揃ったさらに多様な形状の粒子を生成できる^{(4) (5)}。炭酸カルシウムには、熱力学的に安定な順にカルサイト、アラゴナイト、バテライトの3つ結晶多形が存在し⁽⁶⁾、また菱面体、針状、球状などの様々な形状を有するため、研究対象としても魅力的であり、これまでに精力的に研究されている。そして、溶液中の反応温度、過飽和度、攪拌速度、pHや添加物などの様々なパラメータが粒子特性に与える影響が確認されている^{(4) (11)}。炭酸ガス化学法においても、コロイド状(粒子径 0.04-0.08 μm)、紡錘状(長径 1-3 μm 、短径 0.2-1 μm)、柱状(長径 1-5 μm 、短径 0.05-0.2 μm)の炭酸カルシウムが生成し、反応条件が粒子特性に与える影響が

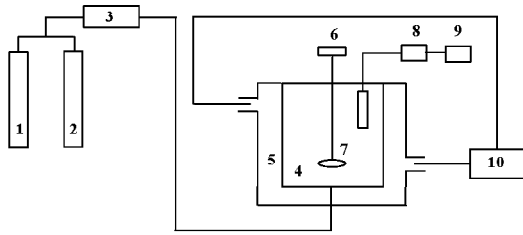
調べられている⁽⁷⁾。しかし、反応過程が固体水酸化カルシウムの溶出、炭酸ガスの吸収反応、核生成、結晶成長という複雑な経路をたどるため、炭酸カルシウムの形態形成機構は未だ解明されておらず、その形態制御は経験的知見に依存している。

本研究では、工業的に広く用いられる紡錘状炭酸カルシウムについて、その形態形成を支配する主要な因子の解明を試みた。まず、炭酸カルシウムの反応晶析実験を行い、生成過程における一次粒子と二次粒子の成長や、ゼータ電位測定による一次粒子の分散と凝集を調べることで紡錘状炭酸カルシウムの形態形成機構について検討した。しかし、ミクロな実験的観察が難しく、測定できる物理量が限定されるため、反応晶析実験のみから形態形成機構を解明することは困難である。そこで、モンテカルロ(MC)法により、粒子生成過程における一次粒子の分散と凝集について調べた。さらに分子動力学(MD)法を用いて一次粒子の凝集機構に大きく影響すると考えられる炭酸カルシウムと水の界面について解析を行なった。

2. 実験方法

紡錘状炭酸カルシウムは炭酸ガス化学法により作製した。化合にはステンレス製円筒容器(容積 3.5l)を使用し、側面ジャケットに恒温槽から水を循環させることにより化合時の温度を 300K に保持した。試料として水酸化カルシウム試薬(ナカライテスク製特級試薬、純度 97%)を用い、蒸留水で濃度 5.0wt%の水酸化カルシウムスラリー 2lを調製した後、395rpmで攪拌し、ガス流量 2l/minで炭酸ガスを送入することにより、炭酸化反応を行った。なお炭酸ガスは N_2 ガスと混

合希釈したものを用い、CO₂濃度を30%とした。装置の概略を図1に示す。



- 1. CO₂ bomb 2. N₂ bomb 3. gas mixer
- 4. crystallizer 5. cooling jacket 6. stirrer
- 7. impeller 8. pH, conductivity and thermometer
- 9. recorder 10. thermostat

Fig. 1 Experimental apparatus.

反応をモニタリングするために電気伝導度とpH(TOADKK製 WM-22EP)を測定した。そして反応時間40, 80, 120, 130, 140, 150minでサンプルを採取し、生成した炭酸カルシウムの結晶構造を粉末X線回折装置(XRD, Rigaku RINT-2500)により測定し、得られたXRDパターンより式(1)に示すScherrerの式⁽¹²⁾を用いて一次粒子径を算出した。

$$d = \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

ここで、 d は一次粒子径、 λ はX線波長、 B は積分幅、 θ は回折角である。同様に各反応時間において、走査型電子顕微鏡(SEM, KEYENCE製 VE-7800)を用いて生成物の粒子形状を観察し、SEM画像の解析により二次粒子径の長径、短径、アスペクト比を測定した。さらにゼータ電位(Dispersion Technology社製 DT300)を測定することにより、一次粒子の分散と凝集を調べた。

3. シミュレーション方法

3.1 モンテカルロ法

一般に粒子は帯電しているため溶液中に分散させると粒子表面で溶液が電気的に分離する。この分離層(電気二重層)を電位で表し、測定した値がゼータ電位で、粒子間凝集の傾向を表す一つの目安となる⁽¹³⁾。そのゼータ電位や粒子表面の電気二重層の厚さであるデバイ長さ、粒子径分布が一次粒子の分散と凝集に与える影響を調べるには、実験だけでは検討することが困難である。そこで、粒子数4000、粒子径分布を正規分布とした、カノニカルMC法を用いて検討した。

まず、炭酸カルシウムの一次粒子は、等方的な球形であると仮定し、粒子間力の計算を行った。このとき粒子間ポテンシャルとして、式(2)-(5)で示される静電反発ポテンシャル、van der Waalsポテンシャル、Born反発ポテンシャルの総和^{(13), (14)}を用い、粒子の凝集・分散状態を計算した。

$$V_R = 4\pi\epsilon\alpha\psi_0^2 [1 + \exp(-\kappa x)] / r \quad (\kappa a < 10) \quad (2)$$

$$V_R = 2\pi\epsilon\alpha\psi_0^2 \ln [1 + \exp(-\kappa x)] \quad (\kappa a > 10) \quad (3)$$

$$V_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{x^2 + 4x} + \frac{2}{(x+2)^2} + \ln \frac{x^2 + 4x}{(x+2)^2} \right\} \quad (4)$$

$$V_B = c_B \exp(-r / \sigma_B) \quad (5)$$

ここで、 $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ 、 ϵ_r は比誘電率、 ϵ_0 は真空誘電率、 a は粒子半径、 ψ_0 は粒子表面電位、 $1/\kappa$ は電気二重層の厚さ、 r は2粒子中心間の距離、 x は2粒子の固体表面間距離、 A はHamaker定数、 c_R と c_B は調整用の定数である。また c_R と c_B は粒子間ポテンシャルの極小値が $-20kT$ となるように設定した。Hamaker定数 A は次式により求めた⁽¹³⁾。

$$A = \frac{3kT}{4} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) 2\kappa x \exp(2\kappa x) + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{(n_1^2 + n_2^2)^{3/2}} \quad (6)$$

k はBoltzmann定数、 T は温度、 h はPlanck定数、 ν_e はUV領域における主電子吸収振動数である。また、屈折率 n および誘電率 ϵ の添え字1, 2はそれぞれ炭酸カルシウムと水を示している⁽¹⁵⁾。

さらに、凝集粒子の形状や結晶表面の電荷分布が一次粒子の分散と凝集に与える影響を調べるため、炭酸カルシウム一次粒子を立方体としてシミュレーションを行い、球形一次粒子の場合と比較した。形状の違いは表面積で考慮し、粒子間ポテンシャルは球形粒子の場合と同様のポテンシャルが働くとし、van der Waalsポテンシャルを式(4)で、Born反発ポテンシャルを式(5)より計算した。また、静電反発ポテンシャルは、後節で示すようにカルサイトの層状構造を考慮し、表面の電荷を図2に示すように立方体一次粒子に対して層状に配置し、式(7)で示される遮蔽クーロンポテンシャルから求めた⁽¹⁶⁾。

$$V_C = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r} e^{-r/r_D} \quad (7)$$

ここで、 z_1, z_2 はシミュレーション中の層状に配置した電荷1および2の価数、 r_D はデバイ長さ、 e は電気素量である。

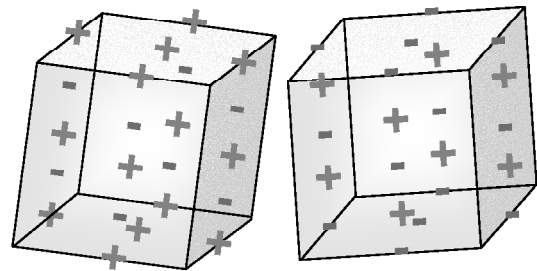


Fig.2 Surface charge distribution of primary particles.

3.2 分子動力学法

モンテカルロ(MC)法では表面の電荷を層状と仮定して扱ったが、実際の水溶液/粒子界面では水分子と相互作用が起こっているため、より複雑であると考えられる。そこで、分子動力学(MD)法を用いて界面についての計算を行った。

MD法に用いた基本セルの例を図3に示す。カルサイト構造は図のようにCa²⁺層とCO₃²⁻層が交互に重なる結晶構造である。炭酸カルシウム結晶の(001)Ca, (001)CO₃, (100), (104)面と水を接触させ結晶の表面電荷をMD法によって調べた。ここで、(001)面は層状構造であるため、Caが表面を多く占める場合とCO₃が表面を占める場合の2種類が存在する。そこ

で表面の違いを区別するために、それぞれ(001)Ca, (001)CO₃と表記した。炭酸カルシウムのポテンシャル関数は Pavese らによって提案されたもの⁽¹⁷⁾を用い、水には剛体回転子モデルであるSPC/Eモデル⁽¹⁸⁾を採用した。クーロン力はEwald法⁽¹⁹⁾により計算し、粒子の並進運動については Newton の運動方程式を velocity Verlet 法で、回転運動については Euler の運動方程式を蛙飛び法により数値積分した。温度は速度スケールリング法を用いて 300K に設定し、1step あたりの時間間隔は 1fs とした。まず水の部分だけを熱平衡状態にする目的で計算し、その後系全体を計算した。また、炭酸カルシウム-水間のポテンシャルは de Leeuw ら⁽²⁰⁾によって提案されたものを用い、炭酸カルシウムを一部固定して計算を行った^{(21),(22)}。

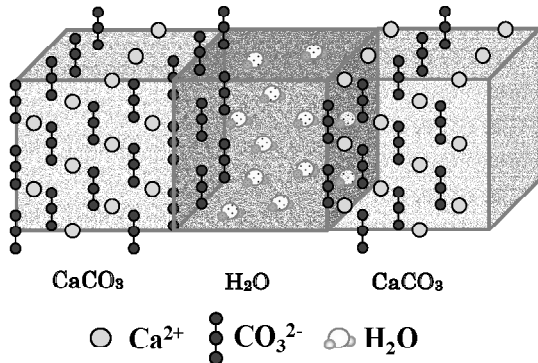


Fig. 3 Basic cell used for MD simulation.

4. 結果および考察

4. 1 実験結果

一次粒子の分散・凝集状態を調べるためゼータ電位を測定した。化合時間に対するゼータ電位の変化を図 4 に示す。化合時間全体においてゼータ電位が 20mV 以下であることから、一次粒子は常に凝集傾向にあることが分かる。また、ゼータ電位は電気伝導度と pH が低下する 120min まで増加し、その後は低下する。これは一次粒子の成長によって変化する炭酸カルシウムの表面電荷の影響だと考えられる。一般的に水溶液中におけるカルサイトの結晶成長は、次のように進むと考えられている。カルサイトの底面(001)面では CO₃²⁻が c 軸に垂直に配列し、その負電荷に水溶液中から Ca(6H₂O)²⁺が吸着するので底面の(001)面は正に帯電している。Ca²⁺は、まず六水和した状態 Ca(6H₂O)²⁺で(001)面に吸着し、順次水和状態の水分子が除去され、最終的に Ca²⁺として結晶中に取り込まれる⁽²³⁾。したがって、120min までのゼータ電位の増加は一次粒子の成長にともなう Ca²⁺の取り込みによる表面電荷の増加に起因し、それ以降のゼータ電位の低下はイオン結合による表面電荷の低下によるものと考えられる。

次に、粉末 X 線回折装置(XRD)測定結果を図 5 に示す。反応時間全体において結晶ピークの位置は変化せず、常に最も安定な結晶多形であるカルサイト構造であり、準安定構造であるアラゴナイトとパテライトは生成していないことが分かる。さらに、Scherrer の式より算出した一次粒子径の時間変化を図 6 に示す。一次粒子径は 35-45nm となり、紡錘状炭酸カルシウム一次粒子径の値が約 40-50nm という荒川の報告⁽⁴⁾とほぼ一致していることから、この値は紡錘状炭酸カルシウム一次粒子径として妥当であると考えられる。一次粒子径が二次粒子径よりはるかに小さいことから紡錘状炭酸カルシウムは一次粒子の凝集により形成されることが確認できた。また、図 6 より 120min までは一次粒子径は成長し、それ以降は成長しないことが分かった。成長が止まる理由として、水酸化カルシウムの炭酸化反応がほぼ終了し、供給される Ca²⁺

が不足するので、一次粒子表面への炭酸カルシウムの析出量が少なくなることが考えられる。

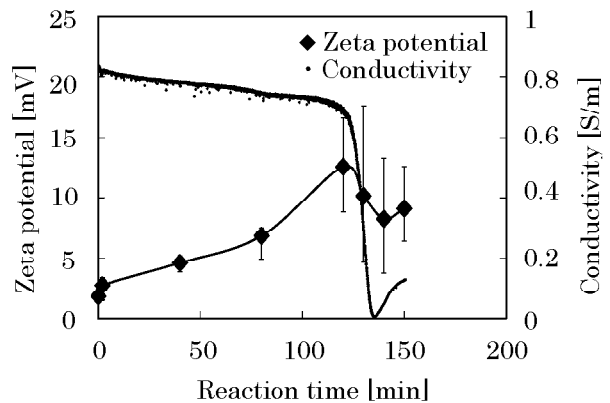


Fig. 4 Change of zeta potential.

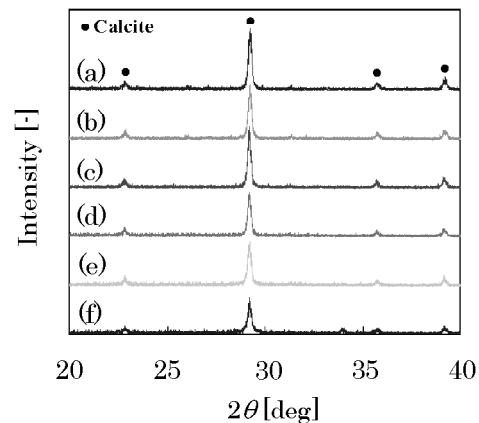


Fig. 5 XRD patterns of CaCO₃.

(a) 150min, (b) 140min, (c) 130min
(d) 120min, (e) 80min, (f) 40min

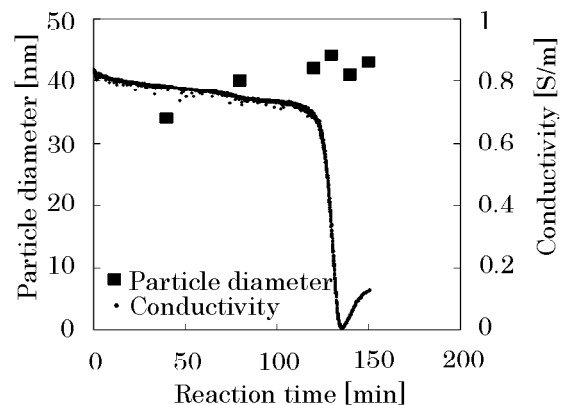


Fig. 6 Time dependence of primary particle diameter and electrical conductivity.

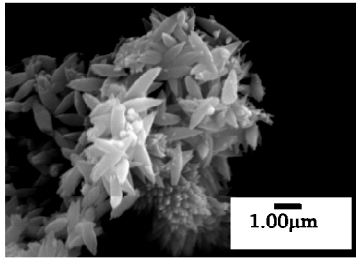
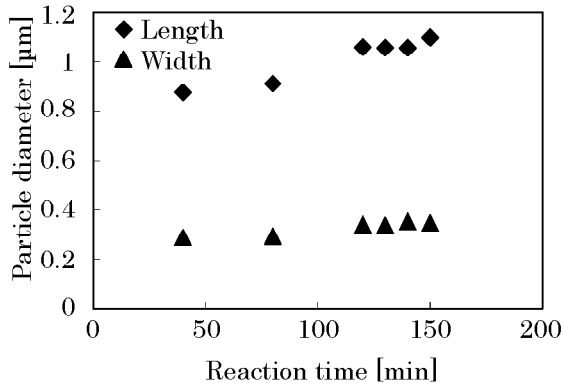
Fig. 7 SEM photograph of spindle-shaped CaCO_3 .

Fig. 8 Time dependence of length and width.

図 7 に実験で得られた紡錘状炭酸カルシウムの走査型電子顕微鏡(SEM)画像を、図 8 に二次粒子径の測定結果を示す。紡錘状炭酸カルシウムの長径は化合時間と共に増加したが、120min 以降はほぼ一定の値を保った。一方、短径は化合時間によらず常に一定であった。したがって、紡錘状炭酸カルシウムの生成過程では、一次粒子の凝集が長径方向に進み、二次粒子が成長するものと考えられる。

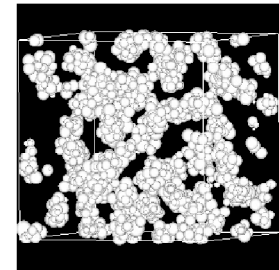
4. 2 シミュレーション結果

4.2.1 モンテカルロ(MC)法による一次粒子の凝集分散機構最終形態である紡錘状炭酸カルシウムが得られた。150min に対して、表 1 に示す実験結果を用いて MC 法を行い、一次粒子の分散と凝集を調べた。球形一次粒子としたときの凝集状態を図 9(a)に示す。一次粒子の凝集体であるクラスターはほぼ球形になり、紡錘状のものは確認できない。この理由として、一次粒子の形状による影響が挙げられる。また、実際のカルサイト構造で考えられる表面電荷の配列や分布を考慮していないことも、原因の 1 つと考えられる。つまり、軸を連ねて凝集する紡錘状炭酸カルシウムの形態形成には、ゼータ電位やデバイ長さに加えて、一次粒子の表面電荷の配列や分布、形状が大きく影響すると考えられる。

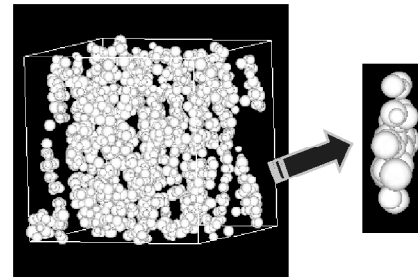
そこで、図 2 に示すような立方体一次粒子を仮定し、+に $1e$ を、-に $-1e$ の電荷を与えて層状構造を持つ炭酸カルシウムを表現し、MC 法を行なった。その結果を図 9(b)に示す。図 9(b)に示した画像を解析したところアスペクト比が 3.16 であり、実験により得られたアスペクト比 2.90 とほぼ一致することから、形成したクラスターは紡錘状であることが分かる。以上より、紡錘状炭酸カルシウムの形態形成を支配する主要な因子が、一次粒子の形状と表面電荷の配列・分布であることが明らかとなった。

Table 1 Calculation condition in MC simulation

Mean diameter [nm]	43
Zeta potential [mV]	9.098
Debye length [nm]	2.678
Particle size distribution [-]	0.12
Temperature [K]	300



(a) Aggregated particles (spherical).



(b) Aggregated particles (cubic).

Fig. 9 The final form of CaCO_3 clusters calculated by MC simulation.

4.2.2 分子動力学(MD)法結果 モンテカルロ(MC)法より一次粒子の形状と表面電荷の配列・分布が紡錘状炭酸カルシウムの形態形成に大きく影響することが分かった。しかし、紡錘状炭酸カルシウムの形態形成機構を明らかにするにはさらにミクロな視点から現象を理解する必要があると考えられる。そこで、表面状態を MD 法によって解析した。

まず、MD 法により炭酸カルシウムの結晶構造を表現できているか確認を行った。炭酸カルシウムの 2 種類の格子定数 a , c と C-O, Ca-O 間距離を表 2 に示す。表 2 の文献値と計算結果が一致しており、炭酸カルシウムの結晶構造を表現できていることが確認できた。

次に、炭酸カルシウムと水を接触させて界面の解析を行なった。図 10 にそれぞれの結晶面における水分子の密度分布関数を示す。すべての面において水が結晶表面に吸着し、層を形成していることが分かる。特に、(001)Ca 面には水が多く吸着していることが分かる。また、(104)面については、図中の矢印で示すように結晶表面から 2.16\AA , 3.43\AA の 2 地点にピークが見られる。この結果は Geissbühler ら⁽²⁴⁾の表面 X 線散乱による実験結果(2.29\AA , 3.45\AA)とほぼ一致しており、このことから本シミュレーションの妥当性が確認できる。

さらに、結晶表面に吸着した水分子の配向を調べるため、表 3 で示すように水の層を区切り、それぞれの層における水

分子の双極子モーメントとz方向の単位ベクトルのなす角を θ とし、配向分布を求めた。その結果を図11に示す。図11より、表面が Ca^{2+} で正に帯電している(001)Ca面に対しては、水分子のO原子が結晶表面に向かって吸着しており、図12(a)に示すように結晶表面から受ける電場および水分子間の水素結合の影響によって、その傾向が結晶表面から5層に渡って続いている。逆に表面が CO_3^{2-} で負に帯電している(001) CO_3 面に対しては、水分子のH原子が結晶表面に向かって吸着しており、(001)Ca面と同様に5層に渡ってその傾向が続いていることが分かる。(100)面の水分子はランダムに配向しており、(104)面は第1層目の水分子がO原子を表面に、第2層目の水分子がH原子を表面に向けて吸着している。これは図12(b)に示すように、第1層目の水分子のO原子が結晶表面の Ca^{2+} に引き付けられ、さらに第1層目の水分子のH原子が第2層目の水分子のO原子と、第1層目の水分子のH原子が結晶表面のO原子と、第2層目の水分子のH原子が結晶表面のO原子とそれぞれ水素結合で強く結ばれることが原因である。以上のように、水の吸着や配向が面によって異なることが分かった。

結晶表面における電荷分布を図13に示す。(001)Ca面は Ca^{2+} が多く表面に存在するため正に帯電しており、逆に(001) CO_3 面は CO_3^{2-} が多く表面に存在するため負に帯電していることが分かる。また、(100)面および(104)面は Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} ともに結晶表面に出ており、全体として電荷は中性に近いことが分かる。このように結晶面によって電荷が異なり、そのため軸を連ねて凝集するのではないかとということが示唆された。

Table 2 Structural properties of calcite, compared to ref.13

	reference		present research
	calc.	exp.	
a [Å]	4.908	4.988	4.983
c [Å]	17.493	17.061	17.044
C-O [Å]	1.278	1.280	1.302
Ca-O [Å]	-	2.360	2.349

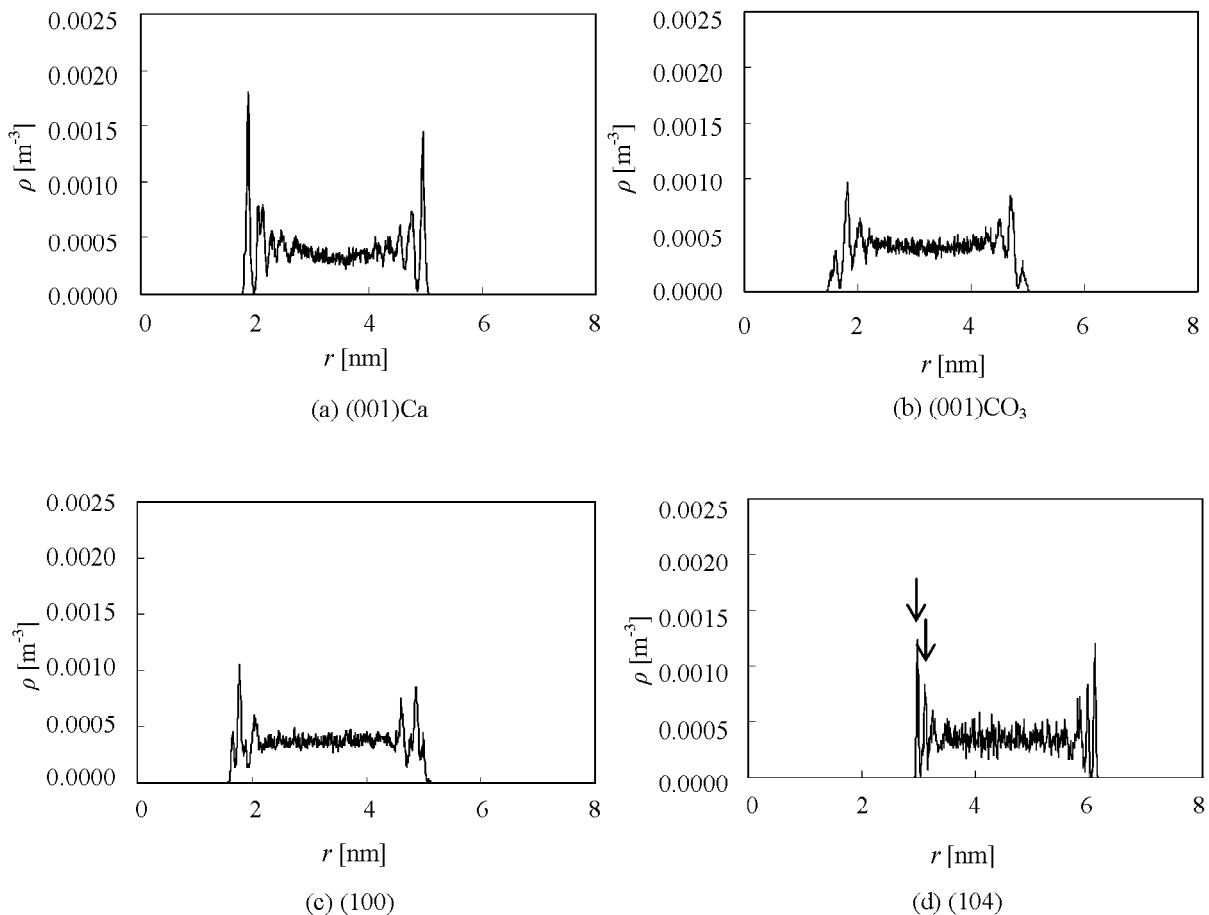


Fig. 10 Density profiles of H_2O molecules between each crystal surfaces.

Table 3 Location of the water layers parallel to the xy plane

Layer number	Range of z [nm]			
	(001)Ca	(001)CO ₃	(100)	(104)
1st	1.80-2.01	1.48-1.90	1.61-1.95	2.94-3.04
2nd	2.01-2.22	1.90-2.14	1.95-2.18	3.04-3.16
3rd	2.22-2.40	2.14-2.34	2.18-2.42	3.16-3.41
4th	2.40-2.63	2.34-2.63	2.42-2.87	3.41-3.73
5th	2.63-2.96	2.63-2.86	2.87-3.08	3.73-3.90
central	3.18-3.72	3.06-3.49	3.08-3.63	4.18-4.70

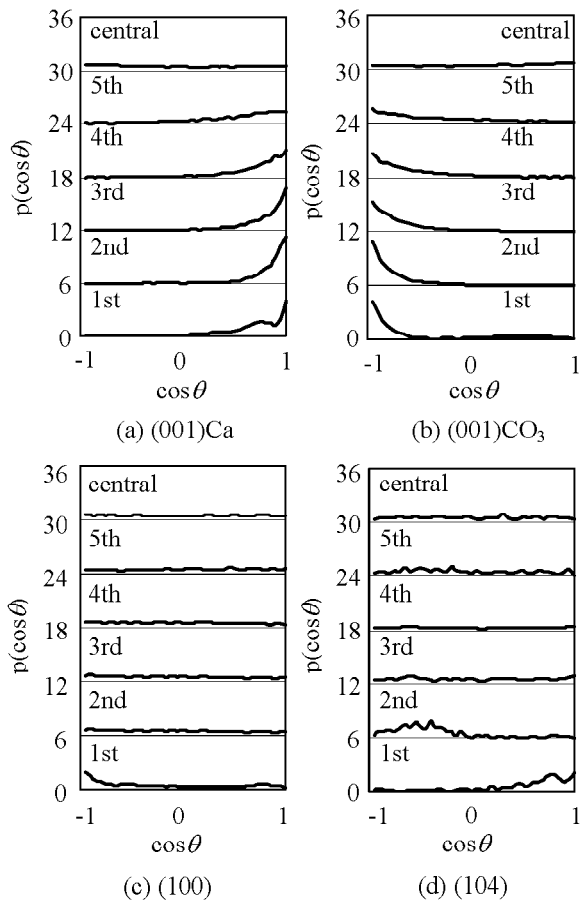


Fig. 11 Orientational distributions of water dipole moment on several CaCO₃ surfaces.

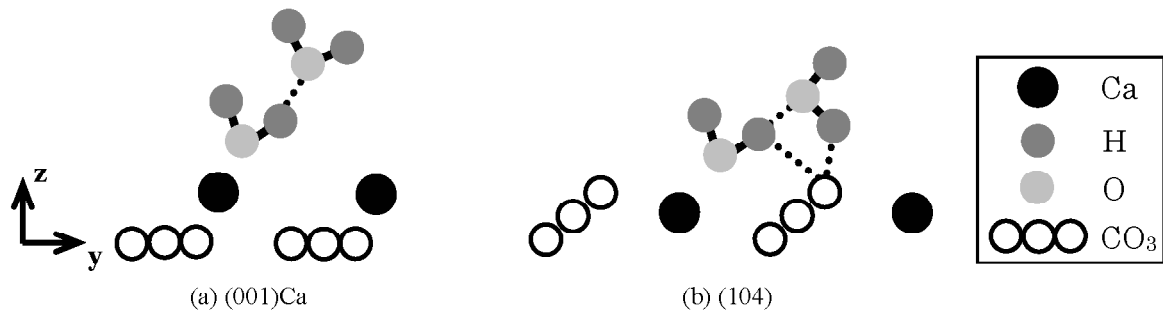


Fig. 12 Illustration of water orientations in the 1st and 2nd layer on (001)Ca and (104) surface. The dotted lines indicate the hydrogen bond.

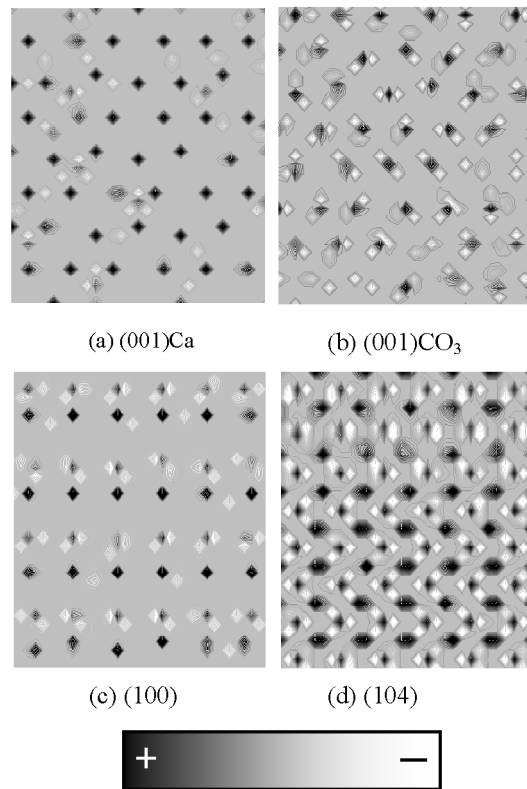


Fig. 13 Charge density profiles of CaCO₃ crystal surface.

5. おわりに

炭酸ガス化合法を用いた炭酸カルシウムの反応晶析実験より、紡錘状炭酸カルシウムを作製した。

- (1) 一次粒子径を算出した結果、紡錘状炭酸カルシウムは一次粒子の凝集によって生成することを確認した。
- (2) ゼータ電位測定から一次粒子は反応時間全体において常に凝集傾向にあった。さらに二次粒子径の測定において、長径の成長が短径の成長に比べ大きいことから、紡錘状炭酸カルシウムの二次粒子は一次粒子の成長に加えて、一次粒子の長径方向への凝集によって成長することが分かった。
- (3) モンテカルロ(MC)シミュレーションにおいて、均一な電荷を与えた場合、球状クラスターが形成した。
- (4) 一次粒子を立方体と仮定して層状の電荷を与えた MC シミュレーションを行った結果、紡錘状クラスターが形成した。よって、紡錘状炭酸カルシウムの形態形成には、一次粒子の形状と表面電荷の配列・分布が大きな要因であることが分かった。
- (5) 分子動力学(MD)法を用いてより詳細な表面状態および表面電荷の解析を行った。(001)Ca 面、(001)CO₃ 面、(100)面、(104)面の 4 つの面に対して計算した結果、結晶面によって表面電荷が異なり、さらに、水分子の吸着や配向も異なることが分かった。以上のような結晶面の異方性が紡錘状炭酸カルシウムの形成に影響していることが分かった。

【謝辞】

本研究は、JST 京都府地域結集型共同研究事業の支援を受けた。ここに記して謝意を表す。

文 献

- (1) 久保田徳昭, 横田政晶, 前田光治, 滝山博志, 内田博久, 外輪健一郎, 五十嵐幸一: 晶析 (第 3 回) 最近の研究動向, 化学工学, **65**, 1 (2001), 28-37.
- (2) 田中宏一, 市川和義, 城道修, 垣内博行, 上甲勲: 晶析 (第 3 回) 工業化実施例, 化学工学, **65**, 1 (2001), 40-44.
- (3) 萱野善貞: 添加剤による性能向上と機能付与 炭酸カルシウムの微粒子化とその効果ならびに課題, プラスチックスエージ, **49**, 4 (2003), 112-116.
- (4) 荒川正文: 大正のナノテクノロジーと昭和のキャラクターイゼーション・炭酸カルシウムナノ粒子の生成, 粉体工学会誌, **41**, 1 (2004), 25-33.
- (5) 貫井徳蔵: 特集 無機ファイバーII 炭酸カルシウムファイバーの進歩, 石膏と石灰, **228** (1990), 303-309.
- (6) 北村光孝: 無機マテリアルに見るナノの世界 炭酸カルシウム結晶多形の析出過程におけるナノ微細構造の形成, *J Soc Inorg Mater Jpn*, **8**, 295 (2001), 515-522.
- (7) 田辺克幸, 三鶯幸平: 紡錘状炭酸カルシウムの分散性・粒子径制御および無機微粒子との複合化, 資源と素材, **118** (2002), 346-347.
- (8) 鶴飼健司, 豊倉賢: 炭酸カルシウムの反応晶析, 日本海水学会誌, **52**, 5 (1998), 292-298.
- (9) 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, 日本セラミックス協会学術論文誌, **101**, 10 (1993), 1145-1152.
- (10) Woon-Soo Kim, Izumi Hirasawa, Woo-Sik Kim: Polymorphic Change of Calcium Carbonate during Reaction Crystallization in a Batch Reactor, *Ind Eng Chem Res*, **43**, 11 (2004), 2650-2657.

- (11) Ljerka Brecevic, Vesna Nothig-Laslo, Damir Kralj, Stanko Popovic: Effect of divalent cations on the formation and structure of calcium carbonate polymorphs, *J Chem Soc Faraday Trans*, **92**, 6 (1996), 1017-1022.
- (12) 早稲田嘉夫, 松原栄一郎: X線構造解析, 内田老鶴圃 (1998), 115-126.
- (13) Jacob N. Israelachvili: Intermolecular and surface forces, 2nd ed, Academic Press, London, (1991), 183-188, 199.
- (14) 東谷公: 液相ナノ粒子の表面微細構造と凝集・分散性, 粉砕, **48** (2004), 36-45.
- (15) 日本化学会編: 化学便覧基礎編II 改訂 5 版, 丸善株式会社(1993), 620-624, 639-642.
- (16) P. W. Atkins, 千原秀昭, 中村宣男: 物理化学 上 第 6 版, 東京化学同人(2001), 267.
- (17) A. Pavese, M. Catti, G. D. Price, R. A. Jackson: Interatomic Potentials for CaCO₃ Polymorphs (Calcite and Aragonite), Fitted to Elastic and Vibrational Data, *Phys Chem Miner*, **19**, 2 (1992), 80-87.
- (18) Berendsen, H. J. C., Grigera, J.R.: The Missing Term in Effective Pair Potentials, *J Phys. Chem*, **91**, 24 (1987), 6269-6271.
- (19) Ewald, P.: Die Berechnung optischer und electrostatischer Gitterpotentiale, *Ann. Phys*, **64** (1921), 253.
- (20) Nora H de Leeuw, Stephen C Parker: Atomistic simulation of the effect of molecular adsorption of water on the surface structure and energies of calcite surfaces, *J Chem Soc Faraday Trans*, **93**, 3 (1997), 467-475.
- (21) Duffy D M, Harding J H: Modelling the interfaces between calcite crystals and Langmuir monolayers, *J Mater Chem*, **12**, 12 (2002), 3419-3425.
- (22) De Leeuw N H, Parker S C: Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach, *J Phys Chem B*, **102**, 16 (1998), 2914-2922.
- (23) 荒井康夫, 安江任: 液相反応による粉体の合成と形態制御, 粉体と工業, **21**, 4 (1989), 62-71.
- (24) P Geissbühler, P Fenter, E DiMasi, G Srajer, L B Sorensen, N C Sturchio: Three-dimensional structure of the calcite-water interface by surface X-ray scattering, *Surf Sci*, **573**, 2 (2004), 191-203.



古川 諒一
同志社大学大学院 工学研究科
工業化学専攻 粉体工学研究室
〒610-0321 京都府京田辺市多々羅
都谷 1-3
Tel. 0774-65-6648
Fax. 0774-65-6648

略歴: 2006年同志社大学工学部物質化学工学科卒業, 現在, 同志社大学大学院工学研究科博士前期過程在学中, 主として炭酸カルシウムの形態形成機構に関する研究に従事。



門田 和紀
エーザイ株式会社
創薬研究本部 製剤研究所
川島研究室
〒510-6195 岐阜県各務ヶ原市川島
竹早町1
Tel. 0586-89-4716

略歴：2002年 同志社大学工学部物質化学工学科卒業，
2004年 同大学院工学研究科博士前期課程修了，2007年 同
大学院工学研究科博士後期課程修了，主として結晶析出微粒
子の形態形成に関する研究に従事，同年エーザイ株式会社入
社。



日高 重助
同志社大学 工学部
物質化学工学科
教授
〒610-0321 京都府京田辺市多々羅
都谷1-3
Tel. 0774-65-6608
Fax. 0774-65-6843

略歴：1972年同志社大学工学研究科工業化学専攻終了，昭
和電工株式会社，同志社大学工学部助手，講師，助教授を経
て1990年同志社大学工学部教授，1991年工学研究科教授，
同志社大学理工学研究所長，大学評議員，粉体工学会会長，
科学技術振興機構京都地域 COE 研究統括。



山本 武伸
ライオン株式会社
生産本部千葉工場
生産技術グループ
〒290-0067 千葉県市原市八幡海岸
通74-13
Tel. 0436-43-8151

略歴：2004年 同志社大学工学部物質化学工学科卒業，
2006年 同大学院工学研究科博士前期課程修了，同年ライオ
ン株式会社入社。



高津 淑人
(株)けいはんな
〒619-0237 京都府相楽郡精華町光
台1-7
Tel. 0774-95-5111

略歴：1992年神戸大学大学院工学研究科化学工学専攻修了，
1992年住友金属工業株式会社，2001年 NEDO フェロー（独
立行政法人産業技術総合研究所勤務）を経て2004年より
JST 京都府地域結集型共同研究事業雇用研究員，博士（工
学），主として触媒反応工学と触媒材料設計の研究に従事。



下坂 厚子
同志社大学 工学部
物質化学工学科
実験講師
〒610-0321 京都府京田辺市多々羅
都谷1-3
Tel. 0774-65-6648
Fax. 0774-65-6648

略歴：1976年3月同志社大学工学部工業化学科卒業，同年
より同志社大学工学部実習助手，1993年同大学実験講師，
2000年粉体工学会「上滝論文賞」，2003年化学工学会「化
学工学論文集優秀論文賞」受賞，博士（工学）。



白川 善幸
同志社大学 工学部
物質化学工学科
准教授
〒610-0321 京都府京田辺市多々羅
都谷1-3
Tel. 0774-65-6596
Fax. 0774-65-6842

略歴：1993年新潟大学大学院自然科学研究科物質科学専攻
博士課程修了，博士（理学），2002年より現職，主として微
粒子材料の作製，分子シミュレーションを用いた液相中核生
成，結晶成長の研究に従事。