

平成 25 年度研究助成報告（兼、終了報告）

研究題名	VOC 吸着剤への応用に向けた長寿命メカノケミカル活性を利用した超微粉ホタテ貝殻の生成
研究期間	平成 24 年 4 月 1 日～平成 26 年 3 月 31 日
研究機関・所属 研究者名	室蘭工業大学大学院工学研究科・くらし環境系領域 山中 真也

1. 平成 25 年度研究成果の概要

粉碎操作を利用したホタテ貝殻のナノ粒子化技術に関する基礎研究から揮発性有機化合物（VOC）吸着剤応用へと展開するために、平成 24 年度は通常の乾式粉碎では得られない、大きな比表面積（ $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を持つホタテ貝殻ナノ粒子を得るシンプルな方法を提案した。具体的には、遊星ボールミルを用いて粉碎したホタテ貝殻に、後から水を添加して乾燥・回収する方法である。粉碎後の非晶質な表面を有するホタテ貝殻粉末は、水との反応性・溶解性が高い可能性があり、さらに水の添加は比表面積を大幅に増加させる効果もあることを見出した。そこで、平成 25 年度は粉碎前後のホタテ貝殻の溶解度を定量して、ホタテ貝殻原料から高比表面積を有するナノ粒子に至る粉碎機構を検討した。つづいて、遊星ボールミル粉碎におけるボールサイズ、粉碎時間をパラメータとして、さまざまな結晶性（結晶子サイズ 12～75 nm）と比表面積のホタテ貝殻粉体を作製して、粉体の結晶性や比表面積がホルムアルデヒド蒸気の吸着量に及ぼす影響を検討した。その結果、ホタテ貝殻の比表面積とホルムアルデヒド吸着量の間には正の相関関係が見られた。また、結晶性の低い貝殻粉体ほど、単位面積当たりのホルムアルデヒド蒸気吸着量が格段に多いことが分かった。炭酸カルシウム試薬を用いて同様の処理を行った試料についてもホルムアルデヒド吸着量を測定したところ、比表面積に対する吸着量はホタテ貝殻粉碎物と比較してほとんど変わらなかった。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. 緒言

一般に乾式粉碎では、粒子径の減少が止まりそれ以上粉碎が進行しない場合や、最終的には粒子径が増大し比表面積が低下する現象が見られる。このような粉碎限界や、逆粉碎現象によって、サブミクロン以下の微粒子を得ることは困難とされてきた。そのため、サブミクロンやナノサイズの粒子を得るには、助剤を添加した粉碎や湿式粉碎がしばしば利用される。これに対して我々は、ホタテ貝殻のナノ粒子化（比表面積： $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比表面積球相当径： $\sim 50 \text{ nm}$ ）を達成する、新しい粉碎法を提案した[1, 2]。具体的には、遊星ボールミルを用いて粉碎したホタテ貝殻に、後から水を添加して乾燥・回収する方法である。

年間 20 万トン以上排出されるホタテ貝殻のうち、多くは産業廃棄物として焼却や埋め立て処分されており、工業原料等への用途開発は急務となっている[3]。例えば、北海道立総合研究機構工業試験場では、道路舗装材やチョークの原材料としてホタテ貝殻を用いる研究がなされ、一部は実用化されている。このほかに、生物由来の特性を利用した健康補助食品[4]やドラッグデリバリーシステム[5]への応用も検討されており、多方面にわたって貝殻の有効利用に向けた研究開発が進められている。

これまでに我々は、粉碎したホタテ貝殻ナノ粒子を揮発性有機化合物（VOC）の吸着剤として有効利用する研究を進めてきた。本研究では、提案する粉碎法において、ホタテ貝殻原料から高比表面積を有するホタテ貝殻粉末に至るメカニズムを明らかにした。つづいて、様々な比表面積、結晶性のホタテ貝殻粉体を作製してホルムアルデヒドの吸着量を測定することで、粒子特性と吸着特性の関係について検討した。

2. ホタテ貝殻粉碎物への水添加効果

ホタテ貝殻原料（常呂町産業振興公社製、平均粒子径 $\sim 20 \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子サイズ $>100 \text{ nm}$ ）、あるいは炭酸カルシウム試薬（ナカライテスク製、比表面積 $0.58 \text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子サイズ $>100 \text{ nm}$ ）とジルコニアボール（ニッカトー、直径 3.0 mm ）は、予め 60°C で一晩以上乾燥した。乾燥原料粉 5.00 g とボール 60.0 g をステンレス製のミルポット（ 45 cm^3 ）に充填して、遊星ボールミル装置（FRITSCH 製、P-7）を用いて粉碎した。回転数は 400 rpm で、1~48 時間粉碎処理した。

粉碎後の回収は、次の 2 通りで行った。1 つ目は、薬匙を用いてミル壁に固着した粉碎生成物を削り取り、乾燥状態のまま回収する方法である（以下、Dry 回収と表記する）。2 つ目は、粉碎物に蒸留水を添加した後、乾燥する方法である（以下、水回収と表記する）。Dry 回収した試料に蒸留水を添加し、静置後採取した混合物を 3500 rpm で 10 分間遠心分離して固液分離した。沈殿物を乾燥して得られた試料は、乳鉢で軽度に解砕した。一方、上澄みは吸引ろ過して得られたろ液のカルシウ

ム濃度の測定に供した。カルシウム濃度は、キレート滴定法を用いて定量した。ろ液 15 mL に、8 mol/L 水酸化カリウム 1.5 mL、NN 指示薬を適量加えて、0.001 mol/L EDTA で滴定した。

粉体試料の比表面積は、窒素吸着量測定装置（日揮装製、AdsotracDN-04）を用いて測定した。結晶構造は、X 線回折装置（Rigaku 製、MultiFlex-120NP）を用いて測定した。測定範囲はスキャン角度 3~70° で、スキャン速度は 0.02°/s とした。結晶子サイズはカルサイト晶の (104) 面の回折ピークからシェラーの式を用いて算出した。

Fig. 1 に粉砕時間と比表面積の関係を示す。Dry 回収の比表面積 (○) は、ホタテ貝殻原料の 1.5 m²/g から 1 h 粉砕で 8.1 m²/g まで増加した後、粉砕時間とともに減少した。粉砕初期では、粒子径の減少とともに比表面積は増加する。その後粉砕限界に達して、最終的には粒子径の増大と比表面積の低下がおこる、いわゆる逆粉砕現象に至る。これらの粉砕物に水を添加して乾燥すると比表面積が大幅に増加した。水回収の比表面積 (●) は 24、48 h の粉砕処理で約 40 m²/g となり、Dry 回収の場合より 10 倍以上の値まで増加した。

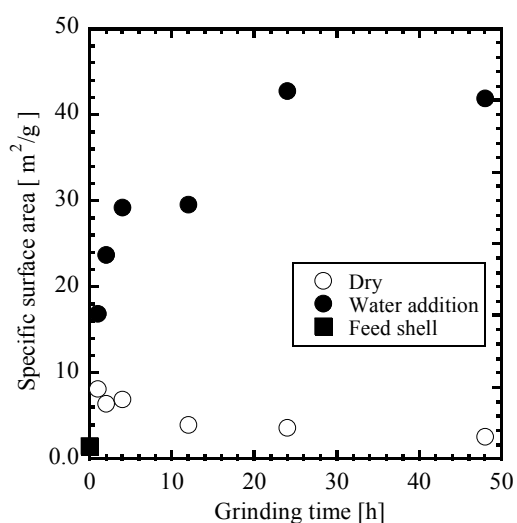


Fig. 1 Specific surface area of feed scallop shell (square) and the ground products of dry collection (open circle) and water addition after grinding (filled circle).

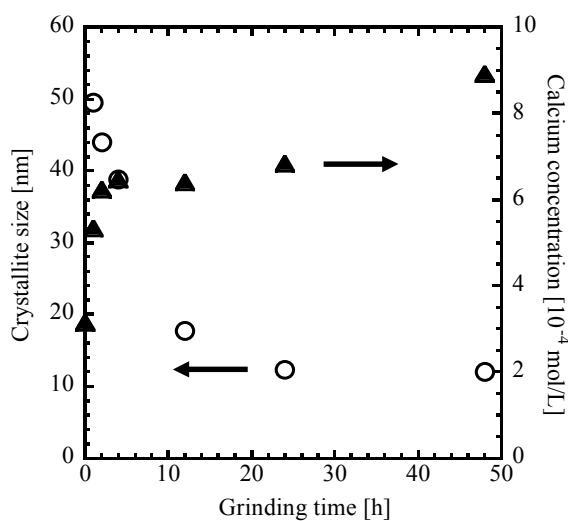


Fig. 2 Relation between crystallite size of ground products (dry collection) and calcium concentration in water.

Fig. 2 に Dry 回収した粉砕物の結晶子サイズとキレート滴定により定量したカルシウム濃度を示す。粉砕するとホタテ貝殻の非晶質化が進行して、結晶子サイズは小さくなった。また、水添加後に回収したろ液のカルシウム濃度は、粉砕時間が長くなるほど高くなった。炭酸カルシウムの 25°C の水への溶解度は、1×10⁻⁴ mol/L 程度であり、48 時間粉砕で 10 倍近く溶解度が大きくなった。一般に非晶質炭酸カ

ルシウムはカルサイトよりも溶解度が高いため、粉碎によって水に溶解しやすくなったと考えられる。

以上の実験結果に基づいて、我々は Fig. 3 に示す粉碎物への水の添加効果のモデルを提案した[1]。原料ホタテ貝殻を粉碎すると、ジルコニアボールやミル壁との衝突で生じる大きなエネルギーにより、表面が非晶質化する。この時点では比表面積はわずかに増加する程度であり、一方で結晶子サイズは小さくなっていく。粉碎物に水を添加すると、溶解度が大きい非晶質部分が水へ溶解することで、一次粒子サイズにまで分散して比表面積が大きくなると考えられる。水回収した試料の結晶子サイズは 35~75 nm であった。また比表面積相当径 ($=6/(\rho_p \times SSA)$)、SSA は比表面積、 ρ_p はホタテ貝殻粉の密度) は 50~150 nm となり、結晶子サイズとおおむね一致した。また、図には示さないが SEM 画像より、数 10 から 100 nm 程度の粒子が凝集体を形成しており、その粒子径は上述の比表面積球相当径、および結晶子サイズともほぼ一致していた。

ここで、ホタテ貝殻の非晶質部分の溶解速度が水の添加効果に影響を与えるかを検討した。24 時間粉碎後 Dry 回収したホタテ貝殻に 30 ml の水を添加し、この時刻を 0 min とした。水添加後直ちに回収した試料と、10 min、あるいは 24 h 浸漬した試料について比表面積を測定した。ただし、すべての条件で 10 分間遠心分離するため、0 min の条件でも 10 分間は浸漬していることとなる。比表面積はいずれの条件においても同程度の値を示したことから、水添加による非晶質部分の溶解は短時間のうちに起きると考えられる。本法を利用するとシンプルな操作でナノ粒子を得ることができる。

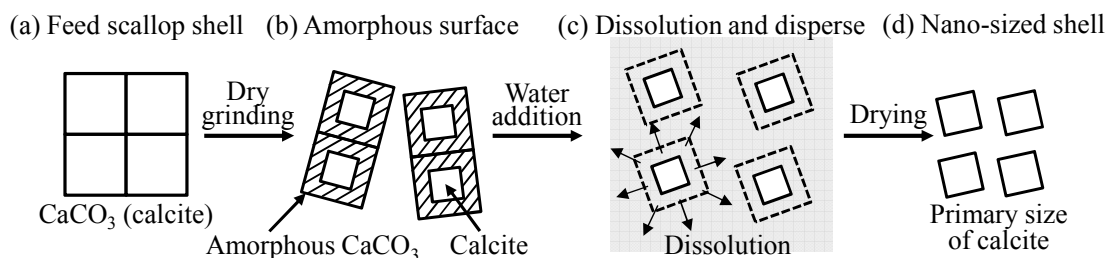


Fig. 3 Schematic illustration of the effect of water addition after mechanical grinding [1]. The feed shell (a) become amorphous by mechanical grinding (b). The addition of water dissolves the amorphous CaCO₃. Then the aggregate cracks, and poorly soluble calcite disperses in water (c). Finally, the resulting shell is dispersed as its primary particle size (d).

3. 揮発性有機化合物の吸着量

得られたホタテ貝殻ナノ粒子を VOC の吸着剤として利用するための第一段階として、代表的な VOC の一つであるホルムアルデヒド蒸気の吸着量を測定した。粉体試料 2.0 g をステンレス製容器に入れ、一晩真空乾燥した。ホルムアルデヒド蒸気を真空ライン内に導入し、試料に吸着させた。試料へのホルムアルデヒド吸着量は、

吸着前後の圧力差から理想気体の状態方程式に補正係数を加えて計算した[1]。また、炭酸カルシウム試薬を粉砕して比較試料とした。

比表面積と単位質量当たりのホルムアルデヒド吸着量の関係を **Fig. 4** に示す。ホタテ貝殻の比表面積とホルムアルデヒド吸着量の間には正の相関関係が見られる。また炭酸カルシウム試薬の粉砕物におけるホルムアルデヒド吸着量にも正の相関関係があり、比表面積に対する吸着量もホタテ貝殻粉砕物と比較してほとんど変わらない。

2 つの回収方法で大きく異なる点に、結晶子サイズが挙げられる。水回収では非晶質部分の溶解と再結晶が起こり、結晶性が高くなっている (35 ~ 75 nm) のに対し、Dry 回収では結晶性は低い (12 ~ 63 nm)。そのため、表面構造に大きな違いがあると考えられる。そこで結晶子サイズと単位面積当たりのホルムアルデヒド吸着量との関係を調べた。結晶子サイズの小さい Dry 回収した試料の、単位面積当たりのホルムアルデヒド吸着量は $3.7 \sim 7.8 \times 10^{-2} \text{ mg/m}^2$ であった。一方、結晶子サイズの大きい水回収した試料を用いると、単位面積当たりのホルムアルデヒド吸着量は小さくなった ($1.9 \times 10^{-2} \sim 5.2 \times 10^{-2} \text{ mg/m}^2$)。このことから、非晶質な貝殻粒子の方がホルムアルデヒドを吸着しやすい表面構造を有していることが示唆される (**Fig. 5**)。

これらの傾向は、**Figs. 6, 7** に示す VOC 種にトルエンを用いた場合でも見られた。すなわち、ホタテ貝殻粉体の比表面積と単位質量当たりのトルエン吸着量の間には正の相関関係があり、また結晶子サイズの小さな粉体の方が単位面積当たりの吸着量が大きい。

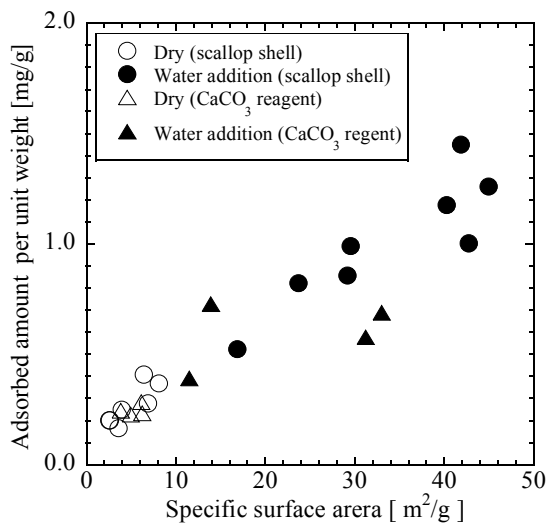


Fig. 4 Relation between the specific surface area of ground products and adsorbed amount of formaldehyde per unit weight for formaldehyde concentration of 1560 mg/m^3 .

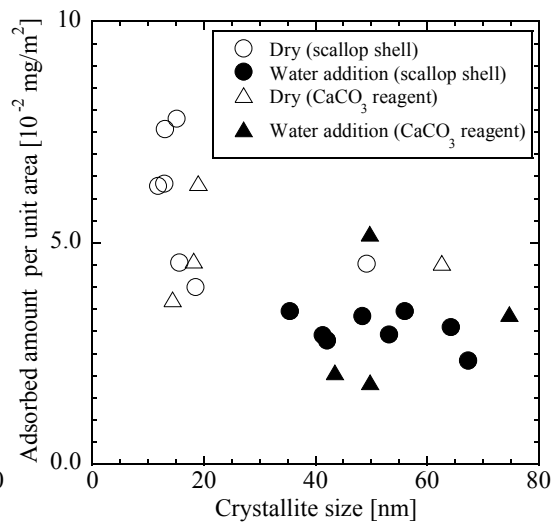


Fig. 5 Crystallite size dependency of adsorbed amount of formaldehyde per unit area. Formaldehyde concentration is 1560 mg/m^3 .

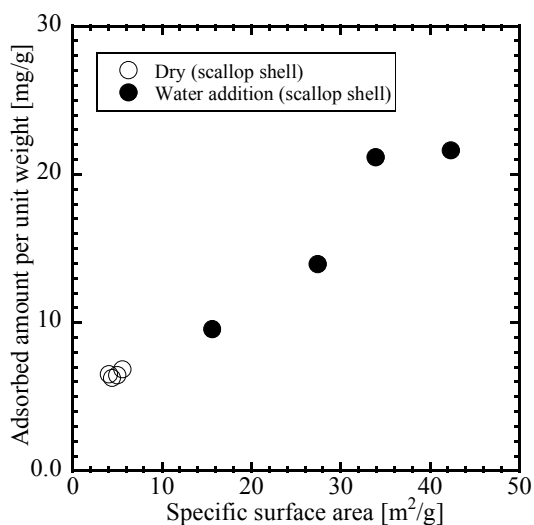


Fig. 6 Relation between the specific surface area of ground products and adsorbed amount of toluene per unit weight.

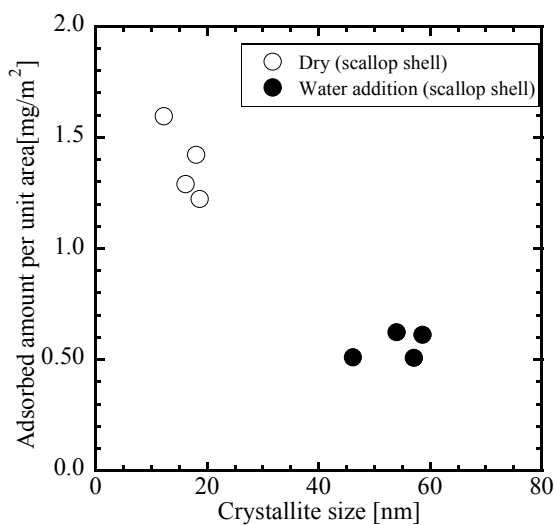


Fig. 7 Crystallite size dependency of adsorbed amount of toluene per unit area.

4. 結言

ホタテ貝殻粉砕物に水を添加することで比表面積が大幅に増加した。また、この現象を説明するモデルを提案した。

非晶質な表面を持つ Dry 回収のホタテ貝殻粉砕物は、単位面積当たりの VOC 吸着量が多くなった。

参考文献

- 1) S. Yamanaka *et al.*, *J. Nanoparticle Res.*, **15**, 1573 (2013)
- 2) 山中真也, 空閑良壽, *化学工学*, **77**, 852 (2013)
- 3) 坂口守彦, 高橋是太郎, *農・水産資源の有効利用とゼロエミッション*, 恒星社厚生閣 (2011)
- 4) Y. C. Liu and Y. Hasegawa, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **70**, 86 (2006)
- 5) M. S. Jeong *et al.*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **71**, 2242 (2007)

3. 研究発表

【論文】

S. Yamanaka, A. Suzuma, T. Fujimoto, Y. Kuga, "Production of scallop shell nanoparticles by mechanical grinding as a formaldehyde adsorbent", *J. Nanoparticle Res.*, **15**(4), 1573 (2013)

S. Yamanaka, T. Oiso, Y. Kurahashi, H. Abe, K. Hara, T. Fujimoto, Y. Kuga, "Scalable and template-free production of mesoporous calcium carbonate and its potential to formaldehyde adsorbent", J. Nanoparticle Res., **16**(2), 2266 (2014)

山中真也, 眞柄宏平, 平林靖, 藤本敏行, 空閑良壽, "ホタテ貝殻の微粉化と合板用接着剤からのホルムアルデヒド放散量低減効果", 粉体工学会誌, in press

【解説】

山中真也, 空閑良壽, "ホタテ貝殻の有効利用", 化学工学, **77** (12), 852-854 (2013.12)

【国際会議発表】

J. Tanihashi, S. Yamanaka, T. Fujimoto, Y. Kuga, "Characterization of scallop shell particles as a formaldehyde adsorbent", Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Prevention Research 2013, Muroran, 8 Match 2013

T. Oiso, S. Yamanaka, T. Fujimoto, Y. Ohira, Y. Kuga, "Preparation of mesoporous calcium carbonate for formaldehyde adsorbent", Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Prevention Research 2014, Muroran, 7 Match 2014

【国内学会発表】

山中真也, "ブレイクダウン法とビルドアップ法による機能性粒子の創製", 第 28 回ライラックセミナー・第 18 回若手研究者交流会, 小樽, 2012.6.23

山中真也, "様々な粉碎法を利用した粉体粒子への機能付加", 第 2 回粉体接合研究会, 室蘭, 2012.11.1

谷橋潤, 山中真也, 藤本敏行, 空閑良壽, "VOC 吸着剤への応用を目指したホタテ貝殻の粉碎", 第 22 回化学工学・粉体工学研究発表会, 3-3, 函館, 2013.02.01

山中真也, "機能性炭酸カルシウム微粒子の生成と応用", 平成 25 年度微粒子工学講演会, 札幌, 2013.07.12

山中真也, 小林ひかる, 平林靖, 藤本敏行, 空閑良壽, "ホタテ貝殻充填接着剤を利用した機能性合板の開発", 粉体工学会夏期シンポジウム, 36, p.36, 山梨, 2013.07.18