

令和元年6月20日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06732

研究課題名(和文) 噴霧乾燥法による高濃度ケイ酸水溶液からのシリカマイクロカプセルの創製

研究課題名(英文) Preparation of silica hollow spherical particles by spray drying from highly concentrated silicic acid solution

研究代表者

遠山 岳史 (TOYAMA, Takeshi)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：40318366

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：シリカ(SiO₂)は難溶性であるため液相反応による形態制御が困難であるが、本研究では特殊な高濃度ケイ酸水溶液を用いることにより、噴霧乾燥法によりシリカマイクロカプセルの創製を試みた。SiO₂濃度20000ppmのH₄SiO₄水溶液を乾燥温度50～80℃で噴霧乾燥を行ったところ、70℃において真球状の球状粒子を得ることができた。また、この粒子のサイズは2～8μmであり、内部に空洞を有した球状中空粒子であった。さらに、かさ密度は0.7 g/cm³程度と軽く、粒子1粒の圧縮強さは最大33.7 MPaであり、フィラーとして利用可能であることが確かめられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリカマイクロカプセルの作製に関する研究は数多く行われているが、そのほとんどが高価なTEOSなどの有機系ケイ素化合物を原料としたものであり、溶液の取り扱いが困難である。しかし、本研究はイオン交換膜法で作製された高濃度ケイ酸溶液(H₄SiO₄)を原料とし、これを噴霧乾燥することで、簡便かつ大量にシリカマイクロカプセルを作製する方法を明らかにした。濃度、乾燥温度等を変化することで粒径、中空壁厚を制御することができ、軽量骨材としての利用のみならず、化粧品用粉体、または触媒担体など幅広い分野への応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Morphological control of silica (SiO₂) is difficult. Because its solubility is low. In this research, I investigated to create silica hollow spherical particles by spray drying method from special highly concentrated silicic acid solution. H₄SiO₄ solution with SiO₂ concentration of 20000 ppm was spray dried at drying temperature of 50-80 °C. As a result, spherical particles were obtained at 70 °C. Also, the size of obtained particles were 5-10 μm, and these were hollow spherical particles with internal cavities. Furthermore, the bulk density is as light as 0.7 g/cm³. The compressive strength of hollow spherical particles was shown maximum 33.7 MPa, confirming that it could be used as a filler.

研究分野：無機材料化学

キーワード：シリカマイクロカプセル 噴霧乾燥

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

粉体の機能性の向上のために粒子の「形状、大きさ、分布」を制御する「形態制御」に関する研究が古くから行われている。これにより、同じ化学組成でありながら新たな用途の開発および機能化が図られてきた。その形態制御法の一つとして噴霧乾燥法が挙げられる。噴霧乾燥法とは溶液を乾燥機中に霧状にして噴霧し、液滴のまま乾燥させることで球状かつ中空の粒子を得るプロセスである。この方法は大量合成に適したプロセスでもあり、実用化し易いという特徴がある。申請者は噴霧乾燥法による炭酸カルシウム (CaCO_3)、セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)系マイクロカプセルの作製と評価についての一連の研究を行っている。

近年、種々のマイクロカプセルが作製されており、シリカ (SiO_2) マイクロカプセルはエマルジョン法により作製されるケースが報告されているが、高価な薬品を使用するため、主用途は研究用である。一方、工業に使用できるシリカマイクロカプセルはシラスバルーンしか存在しない。これまで噴霧乾燥法でシリカマイクロカプセルが作製されていない理由としては、噴霧溶液には高濃度水溶液を調製する必要があるが、シリカ化合物の大半は難溶性であり、可溶性シリカ化合物は TEOS あるいは水ガラスのみである。有機溶剤である TEOS では水溶液系装置である噴霧乾燥装置で処理することができず、水ガラスでは Na^+ イオンがマイクロカプセルに含有してしまうため、空气中で容易に潮解して材料として使用することはできない。したがって、シリカマイクロカプセルを作製するには金属陽イオンを含有していない高濃度ケイ酸水溶液を作製する必要がある。これを解決する素材として、2015年に水ガラスをイオン交換膜法により Na^+ イオンのみを除去した高濃度ケイ酸 (H_4SiO_4) 水溶液が開発され、販売されるようになった。これにより、水溶液系を用いたシリカの形態制御の道がまさに開かれたところである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、 SiO_2 換算濃度 20000 ppm の高濃度ケイ酸水溶液を原料とし、これを噴霧乾燥することでシリカマイクロカプセルを作製することを目的としている。このような粒子を材料として利用するためには、粒子の形状、大きさ、分布の制御が重要であり、噴霧溶液の濃度、噴霧乾燥温度、噴霧圧力を変化させることでシリカ粒子の形態制御を行うものである。さらに、フィルターとして使用するには粒子の機械的特性、かさ密度および塗布特性を明らかにしなければならない。機械的特性を評価するには顕微鏡下で粒子 1 粒 1 粒を観察しながら圧縮強さを測定できる特注のダイナミック超微小硬度計を用い、火山珪酸塩工業 (VSI) 研究会規格 (ガス加圧方による測定、粒子 80% 残存圧力、<http://www.kumin.ne.jp/vsi/>) で定められた 8 MPa 以上の圧縮強さを有する粒子の作製条件を明らかにする。さらに、軽量フィルターとして使用するためにタップ法によるかさ密度測定を行う。また、塗布特性を評価するためには化粧品評価用の摩擦感テスターを用いて評価し、シリカマイクロカプセルの作製法だけでなく、フィルターとしての評価を行うことを目的としている。

3. 研究の方法

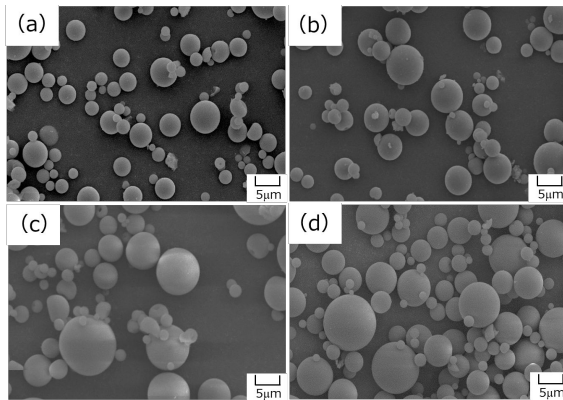
実験は、日本素材工学研究所製高濃度ケイ酸 (H_4SiO_4) 水溶液 (SIONT A) 水溶液に純水を混合し、濃度 25 ~ 100% となるように噴霧溶液を調製した。その後、このケイ酸水溶液を噴霧乾燥温度 50 ~ 80 °C、噴霧圧力 50 ~ 200 kPa、送液流量 0.10 dm^3/h 、乾燥空気量 0.75 m^3/min の条件で噴霧乾燥することにより、シリカ球状中空粒子を作製した。なお、得られた試料のキャラクタリゼーションは粉末 X 線回折、細孔分布測定、摩擦感測定 (カトーテック (株) 製 KES-SE) および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により行った。また、かさ密度測定は目盛り付き試験管に試料を入れ 10 分間タッピングすることにより行い、粒子の内部構造については試料をエポキシ樹脂に包含させウルトラミクロトームで切断し、その破断面を SEM 観察することで内部観察を行った。機械的特性はダイナミック超微小硬度計 (島津製作所 (株) 製 DUH-211 に同社製微小圧縮試験機 MCT-211 の微粒子計測ユニットと解析ソフトを組み合わせた特注装置) により粒子 1 粒の圧縮強さを測定することで検討を行った。

4. 研究成果

噴霧乾燥法は乾燥温度を 100 °C 以上にすることが一般的であるが、本法による高濃度ケイ酸水溶液を 100 °C 以上で噴霧乾燥させた場合には、窪みや穴が空いた粒子、またはドーナツ状の粒子が生成し、球状粒子を得ることができなかった。これは高濃度ケイ酸水溶液の粘性が他の系よりも高いため、乾燥時に突沸が起こったためと考えられる。そこで、噴霧乾燥温度を低下させたところ、50 ~ 70 °C で目的物質である球状粒子が作製できた。このため、噴霧乾燥温度を 70 °C とし、噴霧乾燥圧力の影響について検討を行った。噴霧圧力を変化させたところ、50 kPa では球状粒子が観察できたが、100 kPa 以上では圧力上昇に伴い粒径は小さくなり、同時に穴が開いた粒子が増加する傾向を示した。このため、シリカ球状粒子を作製するためには、噴霧乾燥温度 70 °C、噴霧圧力 50 kPa に条件設定をする必要があった。

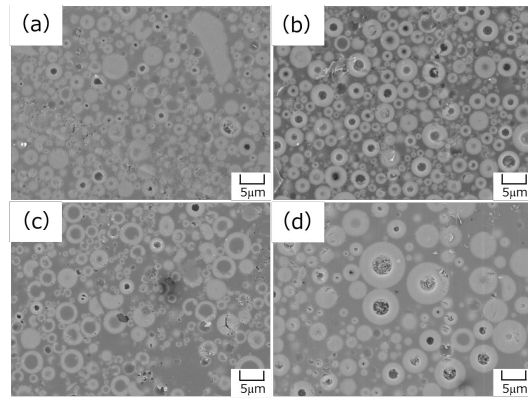
そこで、シリカ球状粒子の形態制御のために、ケイ酸水溶液の濃度を変化させた結果を図 1 に示す。いずれの濃度においても得られた粒子の形状は球状であり、表面は平滑であった。また、ケイ酸水溶液濃度が増大するに従い粒径は変化していた。そこで、写真法から平均粒径を算出したところ、溶液濃度 25% (a) では 5.9 μm 、50% (b) では 7.4 μm 、75% (c) では 7.5 μm 、100%

(d)では9.9 μm と、溶液濃度の上昇に伴い粒径は大きくなる傾向を示した。また、これら粒子をエポキシ樹脂で包含させ、ミクロトームで切断することで内部観察した結果を図2に示す。その結果、この球状粒子の内部には空洞があり、中空粒子であることが確かめられた。また、中空壁厚は濃度の増大に伴い厚くなる傾向が見られ、濃度100% (SIONT A 原液) の壁厚は粒径の約70%に達しており、内部の中空間はほとんど存在しない粒子であった。そこで、粒子の中空容積と溶液濃度との関係を図3に示す。溶液濃度100%では濃度が高いために中空容積は小さいが、溶液の希釈によりケイ酸濃度を75%に低下させると中空壁は薄くなり、中空容積は大きくなった。しかし、溶液濃度が低下すると溶液の粘性が低下するため噴霧液滴は微細化し、粒径は小さくなる。このため、これ以下では結果的に粒子半径に対し壁厚が厚くなるため、中空容積は減少することとなった。



噴霧乾燥温度:70 , 噴霧圧力:50 kPa
溶液濃度 / % , (a):25 , (b):50 , (c):75 , (d):100

図1 溶液濃度を変化させて得られた粒子の
走査型電子顕微鏡写真



噴霧乾燥温度:70 , 噴霧圧力:50 kPa
溶液濃度 / % , (a):25 , (b):50 , (c):75 , (d):100

図2 溶液濃度を変化させて得られた粒子内部(破断面)の走査型電子顕微鏡写真

以上の結果から、濃度を調整した高濃度ケイ酸水溶液を噴霧乾燥することで、平均粒径5~10 μm の球状中空シリカ粒子を作製することができた。そこで、フィラーとしての特性を評価するために、つぎに各種物性について検討を行った。

得られた粒子をX線回折により検討を行ったところ $2\theta = 24 \sim 25^\circ$ 付近にブロードなピークが観察された。このことから、得られた球状中空粒子はきわめて低結晶性のシリカ微粒子から構成されているものと推察された。さらに、細孔分布測定から中空壁の構造について検討を行った。その結果、いずれの条件においても6~8 nm程度の微細な細孔が粒子表面に存在しているのが確認された。これは、噴霧乾燥時に内部の水分が抜ける際に生じた細孔であると考えられる。したがって、このシリカ球状中空粒子はきわめて微細な細孔を有した多孔質粒子でもあることが確認された。

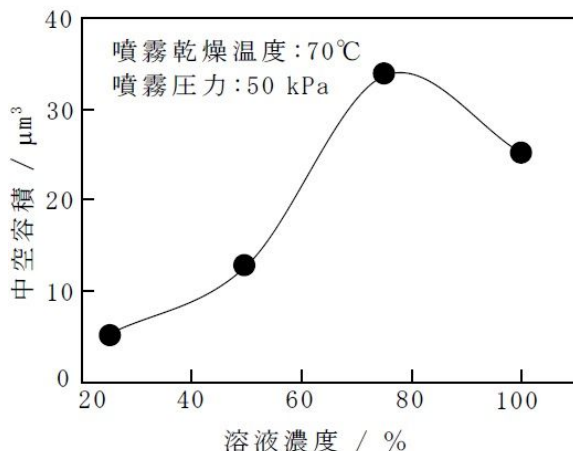


図3 溶液濃度を変化させて得られた球状中空粒子の中空容積

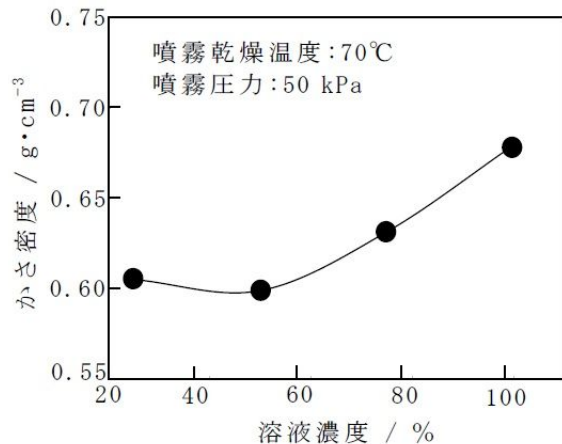


図4 溶液濃度を変化させて得られた球状中空粒子のかさ密度

次に、得られたシリカ球状中空粒子のかさ密度の測定結果を図4に示す。球状中空粒子(マイクロカプセル)の一番のメリットは「軽量」であることである。シリカの真密度は 2.2 g/cm^3 、シリカ粉末のかさ密度は 1.3 g/cm^3 程度である。噴霧乾燥法により得られた球状中空粒子は、いずれの濃度においてもかさ密度は $0.6\sim 0.7\text{ g/cm}^3$ と軽量であり、溶液濃度の低下に伴い小さくなる傾向が見られ、50%で最小値を示し、それ以下では逆に少し高くなる結果となった。

一方、内部に空洞を有するマイクロカプセルは作製できたとしても、機械的強度が低く、材料として使用できないことがしばしば見受けられる。そこで、得られた粒子1粒の圧縮強度測定を行った結果を図5に示す。その結果、粒子の圧縮強度は溶液濃度25%では約25 MPaであったが、濃度の増大に伴い高くなる傾向が見られ、75%では33.7 MPaを示した。マイクロカプセルの強度については火山珪酸塩工業研究会規格により8 MPa以上であればフィラーとして十分な強度を有していると定義される。このため、本方法で作製したシリカマイクロカプセルは、フィラーとして使用するに十分な強度を示していると言える。

次に、得られたマイクロカプセルの塗布特性について評価した。ガラス基板と比較したとこと、ガラス基板の平均摩擦係数は約0.46であるが、本法により作製したシリカマイクロカプセルは濃度25%において0.28であり、より摩擦係数が小さくすべりやすい粒子であることが確かめられた。さらに、濃度の上昇に伴い平均摩擦係数は小さくなる傾向がみられた。

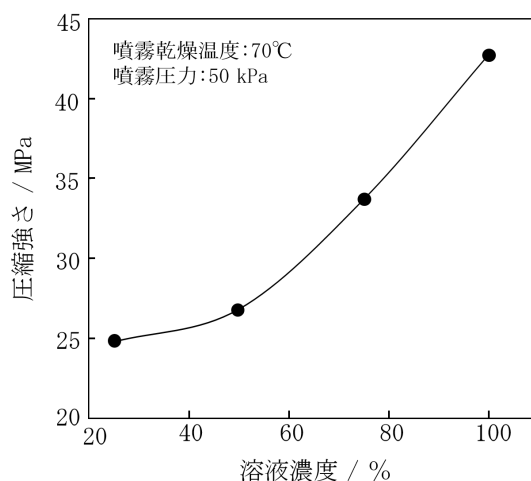


図5 溶液濃度を变化させて得られた球状中空粒子の圧縮強さ

5. 主な発表論文等

[学会発表](計2件)

“Preparation of silica hollow spherical particles by spray drying”

Takeshi TOYAMA, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018 (ISIEM2018), 2018.06.18, Belgium, Ghent

“マイクロ波加熱噴霧乾燥法によるシリカ球状粒子の作製”

遠山岳史, 西宮伸幸, 第134回無機マテリアル学会学術講演会, 2017.06.18, 日本大学理工学部, 船橋

6. 研究組織

該当なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。