

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月11日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560812

研究課題名（和文）高活性ホタテ貝殻超微粒子の生成と揮発性有機蒸気吸収剤への応用

研究課題名（英文）Production of functional particles as volatile organic vapor adsorbent from scallop shells

研究代表者

空閑良壽（KUGA YOSHIKAZU）

室蘭工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：60183307

研究成果の概要（和文）：

本研究では、(1) 莫大な比表面積（40～50 m²/g，球相当径：50～60 nm）を持つホタテ貝殻ナノ粒子を得るとともに、ホタテ貝殻原料から高比表面積を有する活性ホタテ貝殻ナノ粒子に至る粉碎機構を明らかにした。また、(2) ホタテ貝殻の主成分である炭酸カルシウムの結晶構造を制御して、モルフォロジーと代表的な揮発性有機化合物であるホルムアルデヒドの吸着特性との関係を調べた。さらに、(3) 精度高くホルムアルデヒド吸着量を定量する方法を確立した。

研究成果の概要（英文）：

Scallop shells, which are a waste product in the seafood industry, are disposed more than 200,000 ton per year in Hokkaido, Japan. We report effective uses and simple application for discarded shells as a formaldehyde adsorbent. The adsorption performance of scallop shells to remove formaldehyde vapor is investigated. Planetary ball milling under dry conditions and subsequent water addition realize shells with a crystallite size (35-90 nm) and equivalent size of the specific surface area (41-191 nm) in the nanometer range. The comminution properties of the scallop shells, especially the grinding limit, are estimated via a semi-theoretical consideration for the grinding limit. Additionally, the adsorbed amount of gaseous formaldehyde using a self-designed adsorption line is estimated. The nanosized scallop shells exhibit an excellent adsorption performance rather than the feed shell, and the adsorbed amount is positively correlated with the specific surface area of the shell. Hence, scallop shells have potential to adsorb volatile organic compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	200,000	60,000	260,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：総合工学

科研費の分科・細目：リサイクル工学

キーワード：ホタテ貝殻 再資源化 揮発性有機蒸気 粉碎 化学工学

1. 研究開始当初の背景

道内だけでも年間約20万トンのホタテ貝殻が産業廃棄物として発生し、産業上の有効活用が求められている。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ており、一部は実用化されている[1]。また貝殻を肥料に加工して処理している漁業組合もあるが、年間20万トンもの量を利用することはできていない。ホタテ貝殻には、アルコール類、アルデヒド類、その他の揮発性有機化合物(VOC)を吸収する性質があるとして、環境浄化剤としての可能性が検討されている[2]。

2. 研究の目的

(1) まず第1に、粉碎媒体として微小ビーズを用いた遊星ボールミルによる乾式粉碎法を提案し、ホタテ貝殻の粉碎特性について系統的に検討する。

(2) ホタテ貝殻粉末にVOCの吸収能力があることを定量的に確認する。

(3) ホタテ貝殻粉末にVOCの吸収能力を飛躍的に向上させる方法について検討する。

3. 研究の方法

(1) 原料粉の粉碎

ホタテ貝殻原料(ふるい下通過50%径, 20 μm), 比表面積1.5 m^2/g , 結晶子サイズ>100 nm)と、ジルコニアボール(直径1-3 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60.00 gをステンレス製のミルポット(45 cm^3)に充填し、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。粉碎条件の詳細はTable1に示した。

Table 1 Grinding conditions

Pot volume, V	10^{-6} m^3	45
Mass of balls, WB	10^{-3} kg	60
Ball filling ratio relative to the pot volume, J ^{a)}	-	0
Ball diameter	10^{-3} m	1.0, 2.0, 3.0
Sample weight charge in the pot,	10^{-3} kg	2
Sample loading ratio to void fraction of the balls, U ^{b)}	-	0.12 ($2.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$) 0.30 ($5.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$)
Revolution speed	rpm	400
Rotational speed	rpm	400
Grinding time	h	1-48

$$a) J = [W_B / \{\rho_{\text{ball}} \times (1 - 0.4)\}] / V$$

$$b) U = (W_S / \rho_p) / (0.4 \times J \times V)$$

(2) 粉碎生成物の回収

粉碎後の回収は、次の二通りの方法で行った。第1の方法は、ミル壁にこびり付いた粉碎生成物を効率よく回収する狙いで、粉碎後に蒸留水を添加し、軽く混合した後に回収したサンプルを遠心分離して上澄みを捨てた後、乾燥したものを回収する方法である(以下、水回収と表記する)。

第2の方法は、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)。回収した試料は乳鉢で軽度に解砕し、測定前に60°Cで一晩以上乾燥した。

(3) 粉碎生成物の粒子特性の評価

ホタテ貝殻粒子の比表面積は、窒素吸着量測定装置(NIKKISO製 Adsotrac -DN-04), X線回折プロファイルはX線回折装置(リガク製 MultiFlex-120NP)を用いて測定した。

(4) VOC吸着量の測定

ホルムアルデヒドの吸着量は、試作した真空ラインを用いて測定した。十字型セル内にティーバッグに入れた試料粉末を封入し、一晩真空引きした後、既知容積の導入部におけるホルムアルデヒドの吸収前後の圧力の変化から吸収量を決定した。

4. 研究成果

(1) 粉碎生成物の結晶性

Fig. 1には原料のホタテ貝殻粉末および粉碎生成物(3 mmボール, ホタテ貝殻粉末 5.0 g 充填)のXRDパターンの一例を示す。原料粉, 粉碎生成物ともにピークは CaCO_3 のCalcite晶と一致した。(104)面のピーク半値半幅から算出した粉碎生成物の結晶子サイズは、粉碎時間1, 4, 12, 24, 48 hのサンプルでそれぞれ, 67.3, 45.3, 43.2, 36.1, 35.4 nmであり、粉碎時間の経過につれて、アモルファス化することが明らかになった。

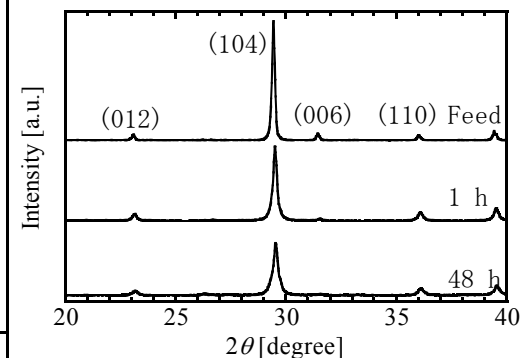


Fig. 1 Typical XRD patterns of the feed scallop shell particles and their ground products. Sample loading in the pot is 5.0 g, and the grinding medium is 3.0 mm balls

Fig. 2には24時間粉碎生成物を水回収とDry回収したサンプルのXRD測定の結果を示す。水回収サンプルの方がDry回収サンプルよりも、明らかにピークがシャープで強度も強いことがわかる(結晶子サイズ36 nm)。一方Dry回収サンプルはピークがブロードであり、Dry回収(下)の結晶子サイズは16 nmとなった。

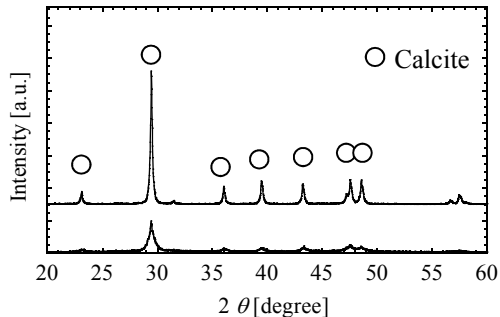


Fig. 2 XRD patterns of products after 24 h grinding. Upper; water addition, lower; dry collection

(2) 粉碎生成物の比表面積

原料粉および粉碎生成物の比表面積は窒素吸着量測定装置(NIKKISO製Adsotrac -DN-04)を用いて測定した。Fig. 3に水回収法で得た粉碎生成物の比表面積と粉碎時間との関係をボール径をパラメータとしてまとめた一例を示す。図はホタテ原料粉末5.0 gを粉碎した結果である。いずれのボールサイズを用いても、粉碎初期(1-4 h)に比表面積は急激に増加し、その後12 h以降ではほぼ一定の値をとることがわかる。このような傾向は様々な粉碎ではしばしば観察され、いわゆる田中の粉碎限界説[3, 4]で説明できる。

$$SSA = S_{\infty} \{1 - \exp(-KPt)\} \quad (1)$$

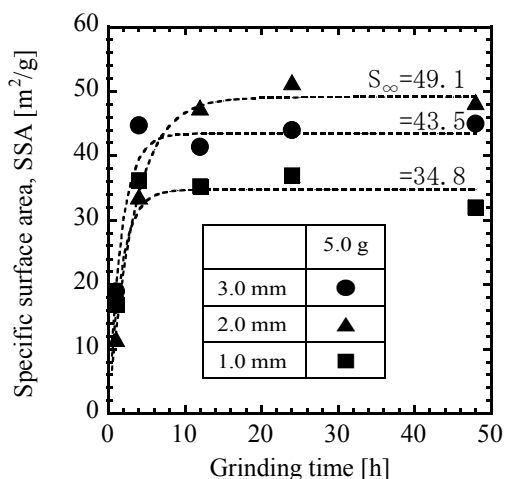


Fig. 3 SSA of the ground products obtained using various grinding conditions. Dotted lines indicate best fit of Eq. 1. Sample weight in the pot is 5.0 g.

一方Dry回収の場合、図は省略するが比表面積は原料の1.5 m²/gから1 h粉碎で8.1 m²/gまで増加した後、粉碎時間とともに減少し、48 hでは3.0 m²/g程度となり、凝集化が生じていると考えられる。結晶子サイズは粉碎初期の1~2 hで急激に13~15 nmまで小さくなっており、粒子表面の非晶質化が進んでいる。

Fig. 4には、水回収法で得た粉碎生成物の比表面積の測定値とその結晶子サイズとの関係をまとめた結果を示す。図中の実線は、ホタテ貝殻の粒子密度を用いて算出した粉碎生成物の比表面積相当径を表している。図より、粉碎生成物の比表面積相当径は概ねその結晶子サイズと一致していることがわかる。すなわち、我々が提案する粉碎方法と引き続きの水回収法により、30~50 nmの結晶子サイズまでのサイズリダクションを可能としたことになり、特筆すべき結果である。

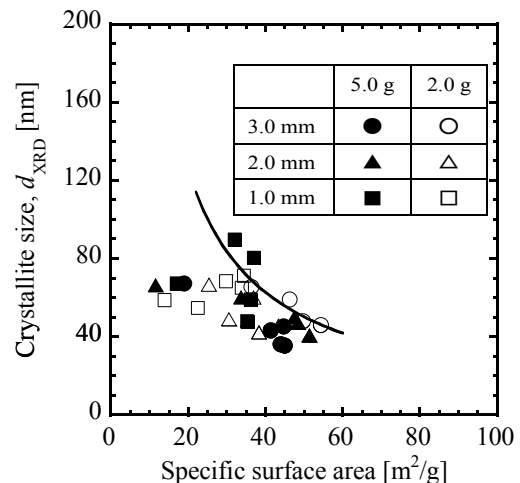


Fig. 4 Crystallite size of ground shell as a function of the SSA. Solid line denotes the equivalent diameter calculated from the SSA and density of calcite.

以上の実験結果に基づいて提案する水の添加効果に関するモデルをFig. 5に示す。通常、粉碎により粒子表面の結晶構造が破壊され[5]、表面部分から非晶質化が進行する。本研究でも同様の現象が起きていると考えられる。この時点では、原料粉と比べて粉碎物の比表面積はほとんど変化しない、あるいはわずかに増加する程度である。非晶質部はカルサイト結晶よりも溶解度が高い[6, 7]ため、水添加によって溶出する。その結果、一次粒子サイズが小さくなり、比表面積が増加したと考えられる。また水回収の粒子で結晶性が高いのは、乾燥時に再結晶・結晶成長が起きたためと考えられる。

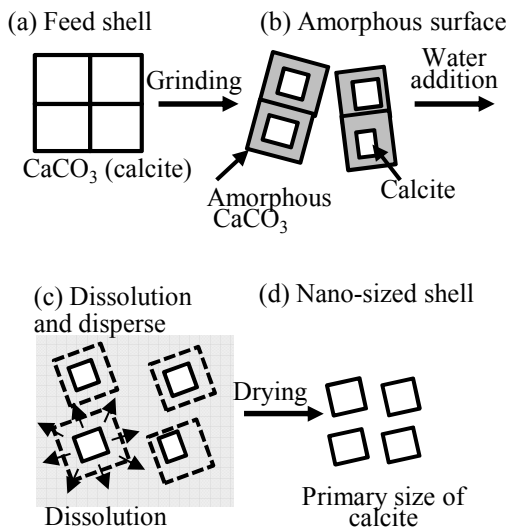


Fig. 5 Schematic illustration of the effect of water addition after mechanical grinding.

(3) VOC吸着量の評価

粉碎生成物を水回収法で回収した粒子について、Fig. 6にホタテ貝殻粉碎生成物単位重量当たりのホルムアルデヒド吸着量と粉碎生成物の比表面積との関係をまとめた結果を示す。Fig. 6(a)は水回収法で得た粉碎生成物であり、本研究の範囲では、粉碎媒体のボール径や、原料供給量に依存せず、粉碎生成物の単位重量当たりのホルムアルデヒド吸着量はその比表面積の増加に伴い増加し、吸着量と比表面積には正の相関関係が得られた。Fig. 6(b)はドライ回収法で得た粉碎生成物のホルムアルデヒド吸着量の結果をまとめた図である。4-2でも述べたように、ドライ回収生成物の比表面積は最大でも8 m²/gと小さいにもかかわらず、単位質量あたりのVOC吸着量は水回収法生成物の10~20m²/gの比表面積を持つサンプルと同程度であることがわかる。

(4) ホルムアルデヒドの吸着量に及ぼす回収方法の影響

二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、再結晶が起こり、結晶性が高くなっている(42~64 nm)のに対し、Dry回収では非晶質部分が表面に残っているため、結晶性が低い(13~49 nm)。つまり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の関係を比較した。Fig. 7に示すとおり、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0.23~0.51 mg/m²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少なくなっていた(0.10~0.15 mg/m²)。このことから、Dry回収のホタテ貝殻粉碎物の方がホルムアルデヒドを吸着しやすい表面構造を持っていることが分かる。Dry回収の試料表面は、粉碎による非晶質化が顕著である。現段階での推察ではあるが、非晶質部分は不安定で表面エネルギーの高い状態にあるため、周囲の分子と結合し、安定化しようとすると考えられる。

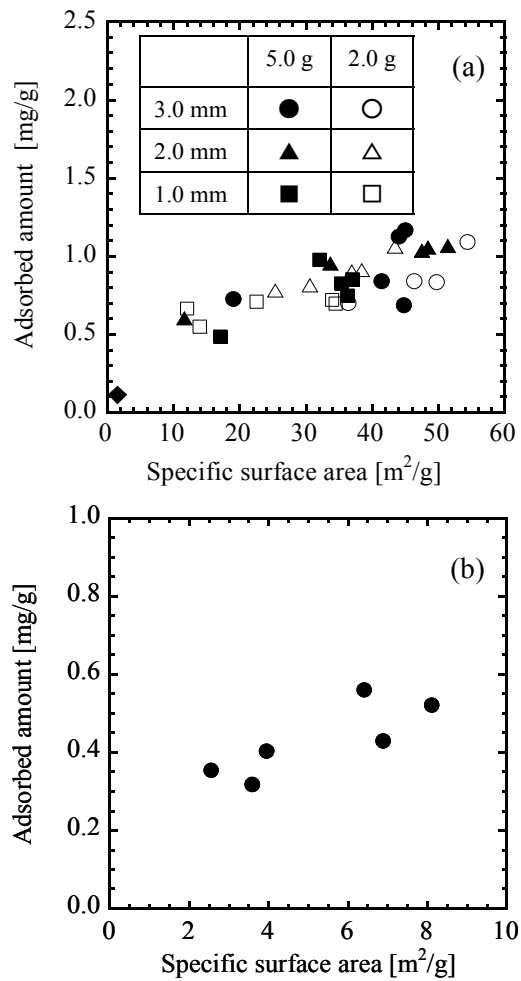


Fig. 6 Relation between SSA of the scallop shells and adsorbed amount of formaldehyde when the formaldehyde concentration is 1,560 mg/m³.

(a) Water addition, (b) Dry collection

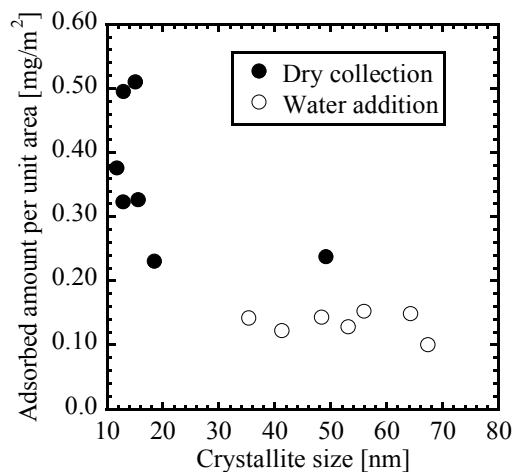


Fig. 7 Difference in adsorbed amount of formaldehyde per unit area.

The formaldehyde concentration is 1,560 mg/m³

(5) 研究成果のまとめ

本研究では粉碎操作で得られたナノサイズホタテ貝殻粉末をホルムアルデヒドの吸着剤に応用するための基盤技術を確立した。

① ホタテ貝殻粉末に水を添加することで比表面積が大幅に増加したことについて、これを説明するモデルを提案した。

② 上述の操作で得られたホタテ貝殻粉体は原料粉よりもホルムアルデヒドの吸着量が10倍大きくなった。

③ 本法で得られたホタテ貝殻粉末の比表面積は54.4 m²/gであり、比表面積球相当径は45 nmとなった。この値は結晶子サイズと一致した。

④ 非晶質な表面を持つDry回収のホタテ貝殻粉砕物は、単位面積当たりのホルムアルデヒド吸着量が多くなった。

(6) 参考文献

[1] 内山ら, 化学工学会室蘭大会研究発表講演要旨集, 7-8 (2006)

[2] 吉田ら, 八戸工業大学異分野融合研究所紀要, 1, 113-116 (2003)

[3] 田中達夫, 化学工学 18, 160-171 (1954)

[4] Kotake N et al., Adv. Powder Technol. 22, 86-92 (2011)

[5] 鈴木ら, 粉体工学会誌, 32(9), 639-643 (1995)

[6] L. N. Plummer and E. Busenberg, Geochim. Cosmochim. Acta, 46 (6), 1011-1040 (1982)

[7] L. Brecevic and A. E. Nielsen, J. Cryst. Growth, 98 (3), 504-510 (1989)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

① 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 (8 pages) (2013). DOI: 10.1007/s11051-013-1573-x

② S. Yamanaka, T. Nishino, T. Fujimoto, Y. Kuga, "Production of thin graphite sheets for a high electrical conductivity film by the mechanical delamination of ternary graphite intercalation compounds", Carbon, 50(14), 5027-5033 (2012). DOI: 10.1016/j.carbon.2012.06.032

[学会発表] (計31件)

① 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 (2013)

② 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砕", 第22回化学工学・粉体工学研究発表会, 函館 (2013)

③ S. Yamanaka, T. Fujimoto, Y. Kuga, "Production of thin graphite sheets via mechanical delamination of GICs and its application to composite film", CHISA2012, Prague, Czech Republic (2012)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

空閑 良壽 (KUGA YOSHIKAZU)
室蘭工業大学・工学研究科・教授
研究者番号: 60183307

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

藤本 敏行 (FUJIMOTO TOSHIYUKI)
室蘭工業大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 40333661

山中 真也 (YAMANAKA SHINYA)
室蘭工業大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 30596854