

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 17 日現在

機関番号：10103

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710074

研究課題名(和文)揮発性有機ガス吸着剤への応用に向けた貝殻の超微粉碎と結晶構造制御

研究課題名(英文)Mechanical nano-grinding and polymorphic control of shell particles as an adsorbent for gaseous volatile organic compounds

研究代表者

山中 真也(Yamanaka, Shinya)

室蘭工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30596854

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：ホタテ貝殻は道内だけでも年間20万トン以上廃棄されており、産業上の有効利用が求められている。本研究では、ホタテ貝殻をナノ粒子化する粉碎法を提案して、貝殻ナノ粒子を揮発性有機蒸気の吸着剤、エマルションの乳化剤、合板用接着剤に利活用した。貝殻ナノ粒子は遊星ボールミルを用いて粉碎した貝殻粉碎物に、後から水を添加して乾燥・回収することで得た。原料粗粉からナノ粒子に至るプロセスにおいて、粉碎物の水への微量の溶解が、ナノ粒子化のポイントになっていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Scallop shells are disposed more than 200,000 ton per year in Hokkaido. We proposed effective uses and simple application for discarded shells. A production technique for shell nanoparticles by planetary ball milling under dry conditions and subsequent addition of water has been developed. We investigated the effect of adding water after mechanical grinding on the specific surface area and particle size of the ground shell. The addition of water dissolves the ground shell particles, that leads to the ground shell in nanometer range. We have demonstrated the scallop shells had potential as an adsorbent for gaseous volatile organic compounds, emulsifying agent for nanoparticle-stabilized emulsion, and an additive of plywood adhesive.

研究分野：粉体工学

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：乾式ナノ粉碎 ホタテ貝殻 ナノ粒子 廃棄物利用 ホルムアルデヒド 吸着剤 合板用接着剤 紫外線遮蔽剤

1. 研究開始当初の背景

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[1]。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[2]やドラッグデリバリーシステム[3]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が、年間 20 万トンもの量を埋めるにはほど遠い。

2. 研究の目的

本研究の目的は、申請者らが提案したホタテ貝殻のナノ粉碎技術を利用して、大量廃棄されているホタテ貝殻を有効利用することである。具体的な研究目的は、以下の2つである。

(1) 提案したナノ粉碎法について、ホタテ貝殻原料から高比表面積を有するホタテ貝殻ナノ粒子に至るナノ粒子化機構を明らかにする。

(2) 高い比表面積を有するホタテ貝殻粉体を用いて作製した、ホルムアルデヒド捕捉剤、紫外線反射剤の機能を評価して、実的な有効利用法を提案する。

3. 研究の方法

(1) ホタテ貝殻のナノ粒子化

使用したホタテ貝殻は、体積基準の 50% 粒子径約 20 μm 、比表面積 1.5 m^2/g の粉体である。原料粗粉と粉碎メディアとなる直径 3.0 mm のジルコニアボールは、60 度で一晩以上乾燥した。乾燥原料粉 5.00 g はボール 60.0 g とともにステンレス製の 45 cm^3 ミルポットに充填して、FRITSCH 製の遊星ボールミル(P-7 型)を用いて粉碎した。このときジルコニアボールのポットに対する充填率、およびボール空隙率に対するホタテ貝殻粗粉の充填率は、効率良く粉碎するにおおよそ適した値に設定した[4]。回転数は 400 rpm で、1~48 時間粉碎処理した。

乾燥原料粉 92.7 g とジルコニアボール(直径 3 mm)669 g をジルコニア製の容積 500 cm^3 のミルポットに充填し、遊星ボールミル装置(P-6、Fritsch)を用いて粉碎した。回転数は 400 rpm で、15 分~8 時間粉碎処理した。

粉碎処理したホタテ貝殻粉体に蒸留水を添加し、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、乳鉢で軽度で解砕した。一方、上澄みは吸引し過ぎて得られたる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 度で、スキャン速度は 0.02 度/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。

(2) 揮発性有機化合物の吸着量測定

揮発性有機化合物として、ホルムアルデヒド、あるいはトルエンを用いて、それらのホタテ貝殻ナノ粒子への蒸気吸着量を測定した。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[5]。また、炭酸カルシウム試薬をホタテ貝殻と同様の方法でナノ粒子化して比較試料とした。

(3) 貝殻ナノ粒子を乳化剤に用いたエマルションの紫外線遮蔽効果

蒸留水 5 mL に貝殻ナノ粒子を 2 wt% で配合した分散体に対し、化粧品用の油剤に多用されるスクアラン 5 mL を加え、ホモジナイザーを用いて 20000 rpm で 2 分間、攪拌混合処理を行った。得られたエマルションを 76 mm x 26 mm の石英ガラス板に、約 2 mg/cm^2 となるように塗布したサンプルを用いて、紫外線領域における透過率を測定した。測定には分光光度計(島津製作所製、UV-2400PC)を用いて、UVA (400-320 nm)、UVB (320~280nm) の遮蔽率を測定した。

(4) 貝殻ナノ粒子を充填した接着剤の開発と合板製造

接着剤には合板用接着剤に多用されるレゾルシノール樹脂を用いた。樹脂とホタテ貝殻粉体を攪拌混練用の遊星ミルを用いて 1 分間混練した。また追加の実験で 5 分間混練した試料も調製した。粉体の質量分率は、樹脂不揮発成分とホタテ貝殻粉体の質量の和に対するホタテ貝殻の質量で表し、その値は 0.456 とした。混練した混合物を樹脂不揮発成分が 3.0 g となるように量りとり、時計皿に移した後、所定温度で硬化させた複合樹脂試料をホルムアルデヒド放散量試験に供した。

複合樹脂 26.8 \pm 0.9 g を 320 x 320 x 2.0 mm の単板に塗布して、もう一枚の単板と重ね合わせた。本サンプルを温度 60 度 C、圧縮圧力 0.8 MPa、圧縮時間 5 分でプレスして合板を作製した。

ホルムアルデヒドの放散量はデシケータ法(JAS 規定)で定量した。

4. 研究成果

(1) ホタテ貝殻のナノ粒子化

我々が提案する粉碎操作は、粉碎後の回収方法に特徴がある。冒頭で述べたとおり、粉碎した後の貝殻粉体に水を添加して乾燥するだけであるが、この操作によりホタテ貝殻はナノ粒子化する。図1に本法で得られた試料粉体の比表面積()を示す。比較のため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した試料の比表面積()も併せて示している。なお試料粉体の比表面積は、日揮装製の窒素吸着量測定装置(AdsotracoDN-04)を用いて測定した。水を添加せずに回収した粉体の比表面積()は、ホタテ貝殻原料の $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ から1時間粉碎処理すると $8.1 \text{ m}^2/\text{g}$ まで増加した。その後は粉碎時間とともに減少し、24時間の粉碎で $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、48時間粉碎すると $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ となった。これは、先に述べた乾式粉碎ではよく観察される現象である。つまり粉碎初期では、粒子径の減少とともに比表面積は増加する。その後粉碎限界に達して、最終的には粒子径の増大と比表面積の低下がおこる、いわゆる逆粉碎現象に至る。一方、これら粉碎物に水を添加して乾燥すると比表面積が大幅に増加する。その比表面積()は24、48時間の粉碎処理で約 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、水を添加せずに回収した試料より10倍以上の値まで増加した。

ホタテ貝殻の主成分は難溶性の炭酸カルシウム(結晶構造はカルサイト)である。25°Cの水へのカルサイトの溶解度は 5.9 mg/L ($5.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)と極めて低い[6]。アモルファス化するとその溶解度は増加するものの、 67 mg/L ($6.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) [7]であり、水には溶けにくい。しかし筆者らは、この微量の溶解がナノ粒子化のポイントになっていると考えている。図2にキレート滴定により定量したカルシウム濃度と、水を添加せずに回収した粉碎物の結晶子サイズを

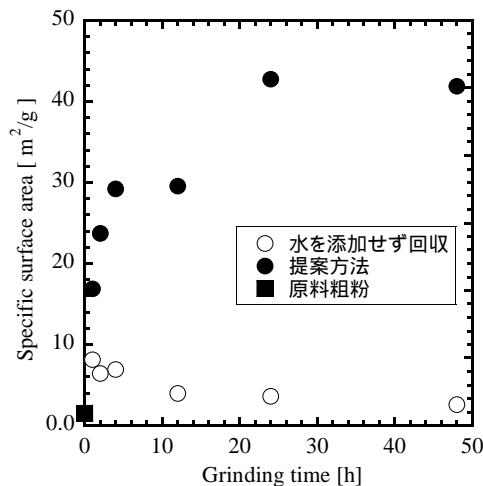


図1 ホタテ貝殻原料粗粉() 粉碎物() および粉碎物に水を添加して回収・乾燥した試料粉体()の比表面積

示す。キレート滴定に供した検液は以下の方法で調製した。粉碎物に水を添加した混合物を遠心分離して固液分離した。上澄みは吸引る過して、採取したる液を検液とした。また結晶子サイズは、X線回折測定により得られたカルサイト晶の(104)面の回折ピークからシェラーの式を用いて算出した。図2に示すとおり、ホタテ貝殻は粉碎の進行とともに、アモルファス化して結晶子サイズが小さくなっている。また、水添加後に回収したる液のカルシウム濃度は、粉碎時間が長くなるほど高くなっており、粉碎処理によってホタテ貝殻粒子は水に溶解しやすくなっていることが分かる。

粉碎後の活性な表面を有する試料に水を添加して乾燥することで、比表面積が大きく増加した現象は、炭酸カルシウムが不溶性溶媒(エタノールやトルエン)を添加して乾燥回収した試料には見られなかった。以上の知見に基づいて図3に示すような機構でナノ粒子化が達成されたと推察している。原料ホタテ貝殻(図3a)を粉碎すると、ジルコニアボ

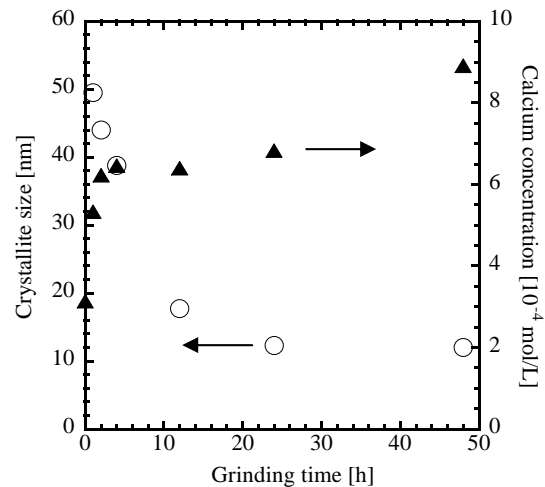


図2 粉碎物の結晶子サイズ()と上澄み中カルシウム濃度()の関係

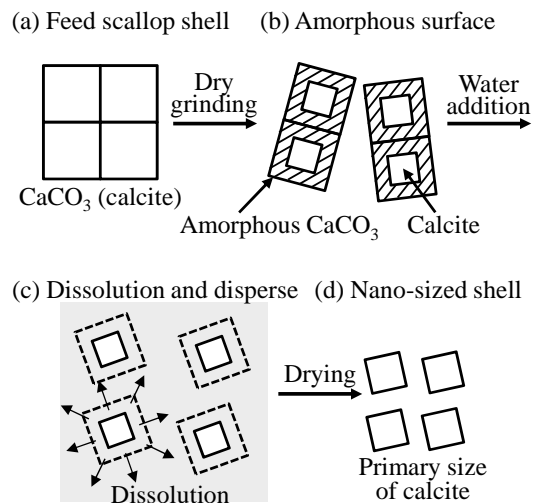


図3 ホタテ貝殻原料粗粉からナノ粒子に至るナノ粒子化機構

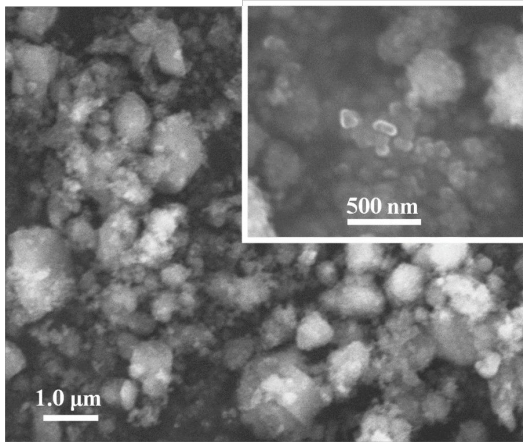


図4 本法で得られたホタテ貝殻ナノ粒子のSEM画像

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、表面からアモルファス化する。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(図3b)。粉碎物に水を添加すると、溶解度の大きいアモルファス炭酸カルシウムが溶解して、一次粒子サイズにまで分散する(図3c)。その後乾燥を経て、比表面積の極めて大きい粉体を得られたと考えられる(図3d)。図4に示す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、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。

(2) 揮発性有機化合物の吸着量測定

比表面積と単位質量あたりのホルムアルデヒド吸着量の関係を図5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碎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碎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あ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、単位面積あ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、単位面積あ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(図6)。

これらの傾向は、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あたりのトルエ

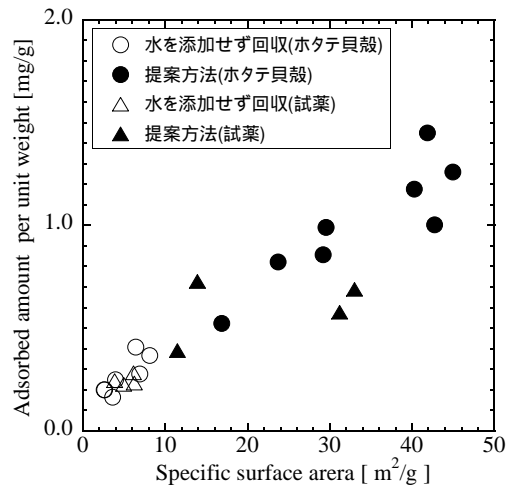


図5 ホタテ貝殻粉体の比表面積と単位質量あたりのホルムアルデヒド吸着量の関係

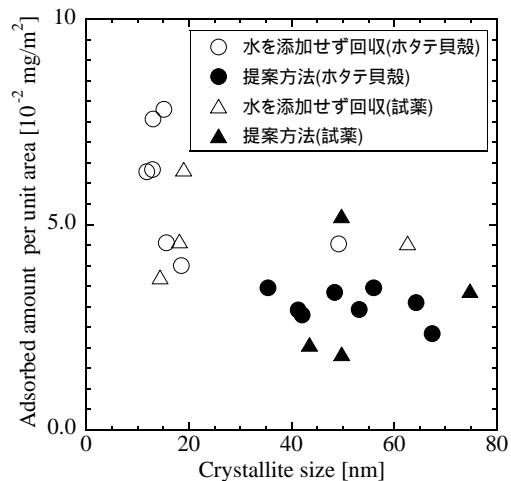


図6 ホタテ貝殻粉体の結晶子サイズと単位面積あたりのホルムアルデヒド吸着量の関係

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あたりの吸着量が大きかった。

(3) 貝殻ナノ粒子を乳化剤に用いたエマルションの紫外線遮蔽効果

図7の光学顕微鏡画像から油水界面にホタテ貝殻粒子が吸着しており、これが安定なエマルション形成に寄与していると考えられる。

紫外線領域における透過率を測定した結果を図8に示す。比較として界面活性剤(ドデシル硫酸ナトリウム)を安定化剤として作製したエマルションについても同様に測定した。図より、ホタテ貝殻ナノ粒子が紫外線遮蔽剤として働き、ドデシル硫酸ナトリウムを用いたときよりも遮蔽率は明らかに増加している。しかしながら、紫外線遮蔽率は20%程度と低いため、実用化に向けて、紫外線遮蔽率80%以上(屋外使用時の目安となる数値)のエマルションを調製することが第一の課題である。紫外線遮蔽能は、乳化剤として使用するホタテ貝殻粉体の紫外線反射効果に

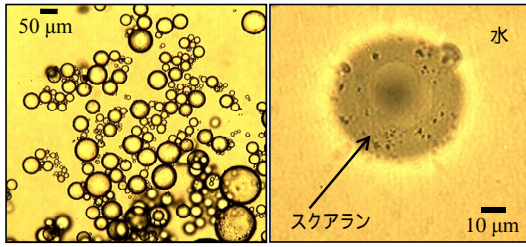


図 7 ホタテ貝殻粉体を乳化剤に用いたエマルジョンの光学顕微鏡画像

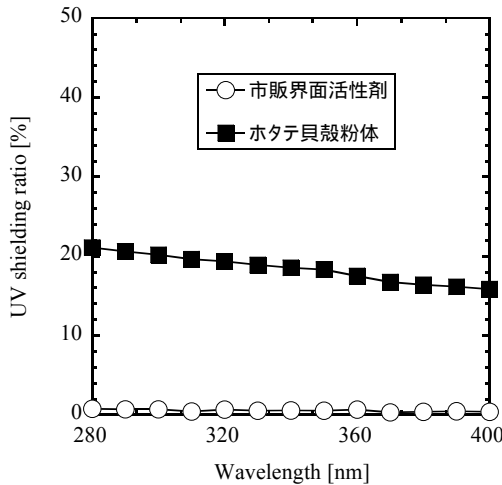


図 8 ホタテ貝殻ナノ粒子を乳化剤に用いて作製したエマルジョンの紫外線遮蔽効果

起因する。そのため、ホタテ貝殻粉体表面を改質・疎水化して、油相中へも粉体を導入したところ、遮蔽率は60%にまで向上した。

(4) 貝殻ナノ粒子を充填した接着剤の開発と合板製造

貝殻ナノ粒子を合板用接着剤に充填して、その樹脂から放散されるホルムアルデヒド濃度を定量した。図9に、レゾルシノール樹脂から放散したホルムアルデヒド濃度を示す。比較のため測定した樹脂のみの放散量は、 6.9 mg/dm^3 となった。これは、前述の内装材として使用できない数値となっている。

ホタテ貝殻粉体を加えると、ホルムアルデヒド放散濃度は明らかに低くなっている。また、比表面積の大きなホタテ貝殻粉末を樹脂に充填することで、ホルムアルデヒド放散量をさらに低減できる。

ここで、ホタテ貝殻粉体の比表面積とホルムアルデヒド放散量との間には線形関係が見られない(図9)。ホルムアルデヒド蒸気が貝殻表面に吸着することで、その放散を抑制すると考えると、比表面積に比例して放散量は低下するはずである。この原因は複合樹脂中におけるホタテ貝殻の分散状態に大きく影響を受けたためであった。

比表面積の異なるホタテ貝殻粉体を用いて合板を作製した。図10に比表面積と合板のホルムアルデヒド放散量の関係を示す。ホ

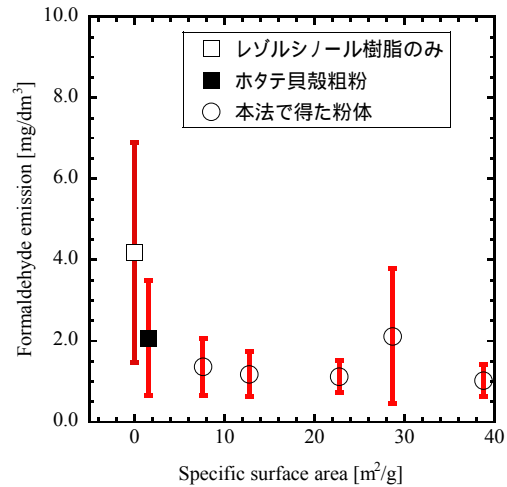


図 9 レゾルシノール樹脂のみ、およびホタテ貝殻粉体を充填した樹脂からのホルムアルデヒド放散量

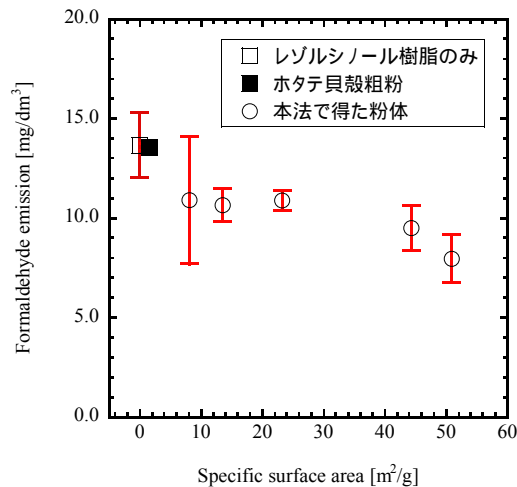


図 10 作製した合板からのホルムアルデヒド放散量

ルムアルデヒドの放散は、ホタテ貝殻充填接着剤を用いた合板の方が、樹脂のみと比較して抑制されている。この傾向は図9に示した複合樹脂の放散量に関する比表面積依存性と一致している。

(5) 参考文献

- [1] 坂口守彦ら, 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)
- [2] Y. C. Liu et al., *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 70, 86 (2006)
- [3] M. S. Jeong et al., *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 71, 2242 (2007)
- [4] Y. Fukumori et al., *Adv. Powder Technol.*, 9, 281 (1998)
- [5] S. Yamanaka et al., *J. Nanoparticle Res.*, 15, 1573 (2013)
- [6] L. N. Plummer et al., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 46, 1011 (1982)
- [7] L. Brecevic et al., *J. Cryst. Growth*, 98, 504 (1989)

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 16 件)

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., Vol.16, No.2, 2266.1-2266.8 (2014), DOI: 10.1007/s11051-014-2266-9, 査読有

S. Yamanaka, A. Suzuma, T. Fujimoto, Y. Kuga, Production of scallop shell nanoparticles by mechanical grinding as a formaldehyde adsorbent, J. Nanoparticle Res., Vol.15, No.4, 1573.1-1573.8 (2013), DOI: 10.1007/s11051-013-1573-x, 査読有

[学会発表](計 33 件)

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, 2014 年 3 月 7 日, Muroran Institute of Technology (Muroran)

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, 2013 年 7 月 18 日, ホテルマウント富士(山梨県)
大磯孝弘, 倉橋佑弥, 山中真也, 藤本敏行, 空閑良壽, メソポーラス炭酸カルシウムのテンプレートフリー合成, 粉体工学会春期研究発表会, 2013 年 5 月 21 日, 連合会館(東京都)

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, 2013 年 3 月 8 日, Muroran Institute of Technology (Muroran)

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, 2013 年 2 月 1 日, 北大水産学部(函館)

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, 2012 年 11 月 1 日, 室蘭工業大学(室蘭)

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, 2012 年 6 月 23 日, おたる自然の村おこばち山荘(小樽)

[産業財産権]

出願状況(計 1 件)

名称: 紫外線遮蔽剤

発明者: 山中真也, 空閑良壽, 藤本敏行, 藤井秀司, 中村吉伸

権利者: 国立大学法人室蘭工業大学, 大学法人常翔学園

種類: 特許

番号: 特願 2013-095218

出願年月日: 2013 年 4 月 30 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(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

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