

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24560893

研究課題名(和文) 保水機能を有する土壌改質用組成傾斜型球状中空粒子の創製

研究課題名(英文) Preparation of compositionally graded hollow spherical particles with water-retaining ability for soil improvement

研究代表者

遠山 岳史 (TOYAMA, Takeshi)

日本大学・理工学部・准教授

研究者番号：40318366

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：噴霧乾燥法とは液滴を乾燥炉内に噴霧し粉体を合成するプロセスであり、溶解度の相違する2成分からなる溶液を噴霧乾燥した際には、粒子外側(マイクロカプセル壁)に難溶性成分、内部に可溶性成分を連続的に析出させることが可能である。本研究では水酸アパタイト/水ガラス水溶液を噴霧乾燥することで粒径1～5 μmの球状中空粒子を得ることができた。この粒子は外部が水酸アパタイト、内部がシリカからなる組成傾斜粒子であり、最大17 MPa程度の圧縮強さを示した。この粒子は耐水性を示し、内部に水分を保持できた。さらに、土壌中に添加することで土壌の乾燥を抑制することが可能であった。

研究成果の概要(英文)：In the spray-drying method, an aqueous solution containing dissolved materials is sprayed inside a furnace so that the materials undergo instant drying to form a powder. If two materials with different solubility exist in the solution, the particle wall is formed by depositing into low solubility material first, then, high solubility material deposited in the inner side continuously. In the present work, I could prepare the hollow spherical particles with size of 1-5 μm. The particles were hydroxyapatite (outer surface)/silica (inner surface) compositionally graded hollow spherical particles. The compressive strength of these particles were maximum 17 MPa. The particles indicates a water resistance, was able to hold the water inside. Moreover, it could be suppressed soil-drying by adding the particles into the soil.

研究分野：無機粉体の形態制御

キーワード：噴霧乾燥 アパタイト 組成傾斜 マイクロカプセル 保水材

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノテクノロジーおよびバイオテクノロジーの分野に多くの研究者が集中し、めざましい研究成果があげられてきている。しかし、これら先端技術は農学、とくに農業土木分野への展開はほとんど見られない。このため、他分野の技術を農学分野に展開することで、この分野および産業の飛躍的な発展が期待できるものと考えている。本研究は、生体材料および医薬品関連分野で研究が進められているドラッグ・デリバリー・システム用マイクロカプセルを用い、これに原子レベルで組成を変化させる組成傾斜技術を組み合わせることで、粒子内部に水分を安定に貯蔵し、必要に応じて放出する保水機能を持った機能性マイクロカプセルの開発を目指すものである。

2. 研究の目的

噴霧乾燥法とは乾燥時に溶液を乾燥機中に噴霧し乾燥粉体を製造するプロセスであり、食品・医薬品粉体・セラミックス原料の製造に用いられている。この際、溶解度の相違する2成分からなる溶液を噴霧乾燥することで、粒子外側(マイクロカプセル壁)に難溶性成分、内側に可溶性成分を析出させることが可能である。本研究では難溶性成分である水酸アパタイト(HAp)と可溶性(状温で液体)であるケイ酸カリウム(水ガラス)を含む溶液を噴霧乾燥することで、図1に示すような粒子表面にHAp、内部にシリカが組成を傾斜させながら析出したHAp/シリカ組成傾斜型球状中空粒子の作製を目的としている。また、作製した組成傾斜型球状中空粒子が土壤改質材として利用できるかどうかについても評価を行うことを目的としている。

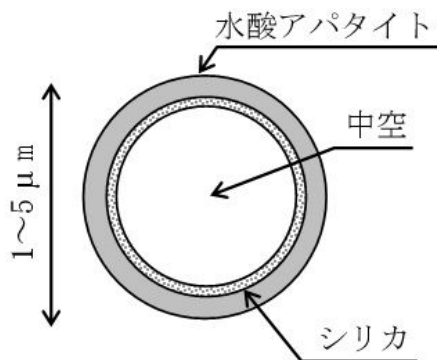


図1 組成傾斜型球状中空粒子の模式図

3. 研究の方法

(1) 組成傾斜型球状中空粒子の作製

噴霧溶液の調製は、炭酸カルシウム(CaCO₃)とリン酸一水素カルシウム二水和物(CaHPO₄·2H₂O, DCPD)とをHApと同じCa/P原子比1.67となるよう混合し、これを懸濁液濃度1 mass%となるよう純水中に添加した。その後、CO₂を流量1 L/minで懸濁液に吹き込み溶解させる過を行い、濃度約0.2 g(HAp)/Lの高濃度

HAp水溶液を得た。つぎに、この溶液にケイ酸カリウム水溶液(SiO₂/K₂Oモル比4)を添加し、HAp/ケイ酸カリウム噴霧溶液を調製した。調製した溶液は、噴霧乾燥器により温度100~200℃、噴霧圧力50~250 kPaで噴霧乾燥を行い乾燥粉体を得た。

(2) 粒子のキャラクタリゼーション

粒子の形状は走査型電子顕微鏡観察により行い、内部構造については粒子をエポキシ樹脂に包含後、ミクロトームにて粒子を切断し、破断面について観察を行った。また、組成分布については電子線マイクロアナライザ(EPMA)および低加速電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製FE-SEM, SU-8200 + X-Max150)によるエネルギー分散型X線分析(EDX)により観察を行った。

(3) 粒子の機械的特性

(株)島津製作所製ダイナミック超微小硬度計(DUH-211)をカスタマイズした特殊な装置を用い、顕微鏡下で観察しながら粒子1粒の圧縮強さを測定した。

(4) 粒子の水中安定性と保水特性

得られた粒子を純水中に浸漬させることで、粒子の水中安定性について検討を行った。さらに、浸漬後の粒子の含水量について購入した水分計を用いて評価した。また、組成傾斜粒子を土壤に添加し、土壤の水分量がどのように変化するか検討を行った。

4. 研究成果

(1) 組成傾斜型球状中空粒子の作製

噴霧乾燥により得られた生成物の走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。ケイ酸カリウム無添加、すなわちHAp水溶液を噴霧乾燥した場合には1~5μmの球状粒子が得られた(a)。一方、ケイ酸カリウムを添加しても粒径および粒子外観に変化は見られなかった(b)。また、内部構造について観察したところ、HAp単独では中空壁の厚さは約200 nmであるが、

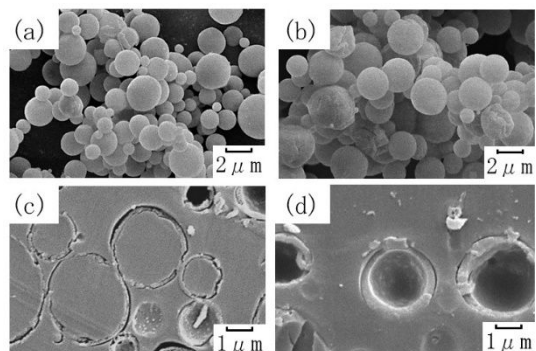


図2 噴霧乾燥法により得られた粒子の外観と内部の走査型電子顕微鏡写真

(a): HAp 単独, (b): HAp/ケイ酸カリウム組成傾斜型粒子, (c): (a)の内部, (d): (b)の内部

ケイ酸カリウムを添加することで壁厚は厚くなり、最大 300 nm 程度まで増大した。一方、組成の分布について検討を行うために、粒子破断面について EPMA によりマッピングした結果を図 3 に示す。粒子表面には HAp に由来するカルシウム（緑色）が多く分布した構造をしており、粒子の内部と外部で組成が異なる粒子を作製することができた。さらに、走査型電子顕微鏡観察の際に加速電圧を下げて EDX 分析を行った（図 4）。その結果、ケイ素は内部に向かって徐々に増加しており、一方、リンは表面に向かって緩やかに増加した。このことから、得られた粒子は組成傾斜型粒子であることが確かめられた。

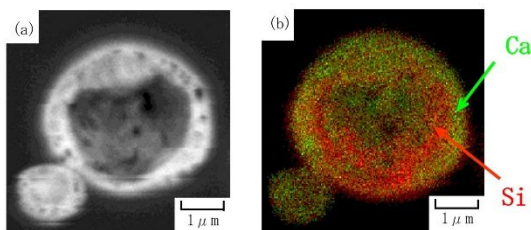


図 3 球状中空粒子内部の EPMA マッピング

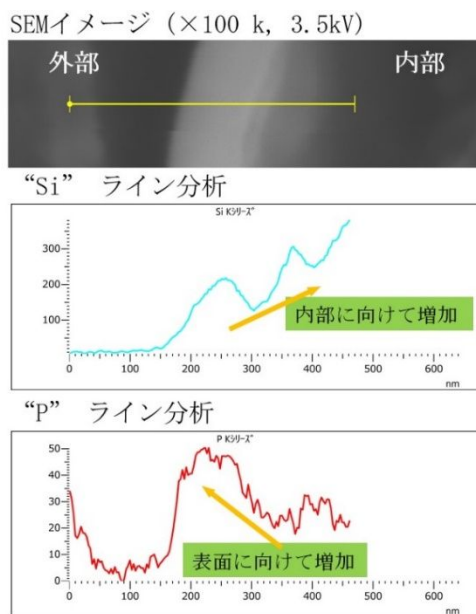


図 4 中空壁の EDX ライン分析結果

(2) 組成傾斜型球状中空粒子の圧縮強さ
噴霧乾燥により得られた粒子 1 粒の圧縮強さを測定した結果を図 5 に示す。HAp 単独の中空粒子では平均圧縮強さは約 0.6 MPa と弱く、きわめてもろい粒子であることが分かった。また、HAp 懸濁液を噴霧乾燥することにより作製した HAp 中実粒子では、その圧縮強さは 10.5 MPa 程度であり、十分な強度を有していた。一方、HAp にケイ酸カリウムを添加することで粒子の圧縮強さは増大し、0.1 mass% の添加で、中空粒子でありながら HAp 中実体とほぼ同程度の圧縮強さを示した。さらに、

ケイ酸カリウム添加量を増大させると圧縮強さは増加する傾向を示した。これは、中空粒子の内側に Si-O-Si 結合を有するケイ酸塩が析出しているためと考えられる。

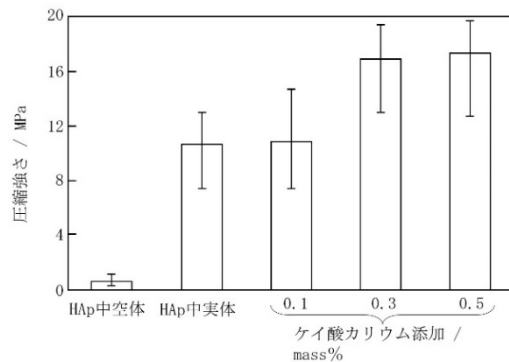


図 5 HAp/ケイ酸カリウム組成傾斜型球状中空粒子 1 粒の圧縮強さ

(3) 組成傾斜型球状中空粒子の水中安定性
得られた組成傾斜型球状中空粒子を純水中に 1 日浸漬させた後の走査型電子顕微鏡写真を図 6 に示す。ケイ酸カリウム無添加の HAp 球状中空粒子は 1 日浸漬させることで崩壊したが (a)、ケイ酸カリウムを添加した粒子では表層が一部荒くなっている他は、崩壊もせず中空構造を保持していることが確認できた。これは、コア-シェル型ではなく組成傾斜をしていることで、表面の HAp が剥離せずに安定化できたものと推察される。

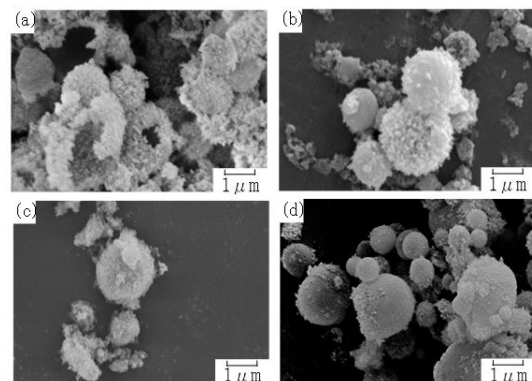


図 6 浸漬後の組成傾斜型粒子の走査型電子顕微鏡写真
ケイ酸カリウム添加量 / mass%, (a):0, (b):0.05, (c):0.1, (d):0.2

(4) 組成傾斜型球状中空粒子の含水量
ケイ酸カリウム添加量を変化させて得られた生成物の含水量を水分計により測定したところ、HAp 球状中空粒子の含水量は高く、ケイ酸カリウム添加量の増加に伴い減少する傾向が見られ、当初の予想に反する結果となった。この理由はケイ酸カリウム添加量が少ないほど粒子の表面が粗くなり比表面積が高くなるため、粒子表面に水が付着することで水分量が高くなったものと推察された。そこで、外部に付着した水分と内部に含浸しているものを区別するために、100 まで

繰り返し加熱したときの重量減少量の推移から検討を行った(図7). 表面に水分が付着していると考えられる HAp 球状中空粒子では, 繰り返し回数 15 サイクル程度までは減量が大きく, 31 サイクル目に減量が認められなくなった. しかし, ケイ酸カリウムを添加した組成傾斜型球状中空粒子では, 保水量が無添加よりも少ないにもかかわらず, 84 サイクルまで水分を保持できたことから, 中空粒子内部に水分が保持されているものと考えられる.

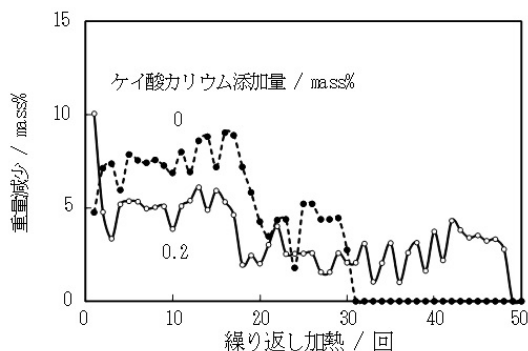


図7 繰り返し加熱による球状中空粒子の脱水量の変化

(5) 土壌中での組成傾斜型球状中空粒子の保水特性

組成傾斜型球状中空粒子が内部に水分を包含し, 徐放特性を有することが確かめられたため, 実際に土壌中に添加して保水力の評価を行った. 実験には土壌湿度計を用い, 400 g の黒土に 1.5 g の組成傾斜型球状中空粒子を添加・混合し, 100 g の水を加えてからの経時変化について検討を行った(図8). その結果, 中空粒子無添加では実験開始後 3 時間程度から顕著な水分の蒸発が確認され, 夜間(図中灰色部分)は蒸発がほとんど確認できず, また翌朝に水分の蒸発が認められた. 一方, 組成傾斜型球状中空粒子を添加したもので, 無添加同様の蒸発挙動が確認できるが, その減少量は少なく, わずか 0.375% の添加でありながら明確な保水効果が認められた. このため, 本研究で作製した組成傾斜型粒子は土壌改良のための保水材として利用可能であることが確かめられた.

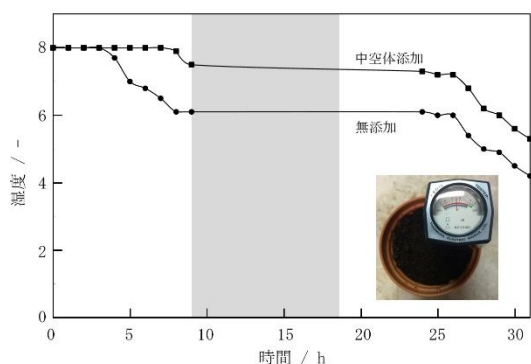


図8 組成傾斜型粒子添加による土壌湿度の変化

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 1 件)

遠山岳史, 川又智也, 阿部信彦, 服部安彦, 小泉公志郎, 梅村靖弘, “噴霧乾燥法による炭酸カルシウム球状中空粒子の作製”, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 査読有, 21, 2014, 226-230

[学会発表](計 1 1 件)

T. Toyama, “Preparation of compositionally graded hollow spherical particles by spray drying 【Invited lecture】”, 40th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 2016.01.24-29, フロリダ(アメリカ)

T. Toyama, “Preparation and evaluation of hydroxyapatite/silicate compositionally graded hollow spherical particles by spray-drying 【Invited lecture】” The 8th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials, 2015.09.13-19, アガディール(モロッコ)

遠山岳史, “噴霧乾燥法による組成傾斜型球状粒子の作製【招待講演】”, 第170回ファイラー研究会, 2015.04.09, 連合会館(東京・千代田区)

宮内将人, 遠山岳史, 西宮伸幸, “噴霧乾燥法による型無水セッコウ軽量フィルターの作製”, 4th CSJ 化学フェスタ 2014, 2014.10.14-16, タワーホール船堀(東京・江戸川区)

T. Toyama, T. Kodaira, N. Nagai, F. Mizukami, N. Nishimiya, “Preparation of hydroxyapatite/nanofibrous boehmite composite hollow spherical particles by spray drying”, 3rd International Conference on Competitive Materials and Technology Process, 2014.10.06-10, ミシュコルツ(ハンガリー)

M. Miyauchi, T. Toyama, N. Nishimiya, “Preparation and mechanical properties of II-gypsum anhydride hollow particles by spray drying”, 3rd International Conference on Competitive Materials and Technology Process, 2014.10.06-10, ミシュコルツ(ハンガリー)

宮内将人, 西宮伸幸, 遠山岳史, “噴霧乾燥法による型半水セッコウ球状中空粒子の作製と機械特性”, 無機マテリアル学会第128回学術講演会, 2014.06.05-06, 日本大学理工学部(東京・千代田区)

T. Toyama, K. Shibosawa, N. Nishimiya, “Preparation of hollow spherical particles of gypsum by spray drying”, 2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials, 2013.10.30, レ

ンヌ(フランス)

T. Toyama ,N. Abe ,Y. Hattori ,K. Koizumi ,
Y. Umemura , “ Preparation of
compositionally graded hollow spherical
particles of calcium carbonate/potassium
silicate by spray drying ” , 13th
International Conference of European
Ceramic Society , 2013.06.25-27 , リモージ
ユ(フランス)

菱澤和樹, 遠山岳史, 西宮伸幸, “ 噴霧乾
燥法による水酸アパタイト/ケイ酸カリウム
系組成傾斜型球状粒子の作製と機械特性 ” ,
第 56 回日本大学理工学部学術講演会,
2012.11.28, 日本大学理工学部(東京・千代
田区)

K. Shibosawa , T. Toyama , N. Nishimiya,
“ Preparation of compositionally graded
hollow spherical particles of
hydroxyapatite/potassium silicate by
spray drying ” , 2nd International
Conference on Competitive Materials and
Technology Process , 2012.10.08-12 , ミシ
ュコルツ(ハンガリー)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 微小酸化鉄中空粒子

発明者: 遠山岳史

権利者: 日本大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-248625

出願年月日: 2015 年 12 月 21 日

国内外の別: 国内

名称: 無機質中空粒子及びその製造方法

発明者: 遠山岳史

権利者: 日本大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-212108

出願年月日: 2012 年 9 月 26 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠山 岳史 (TOYAMA, Takeshi)

日本大学・理工学部・准教授

研究者番号: 4 0 3 1 8 3 6 6