報 文

多孔質無機材料の高機能化と低コスト製造技術に関する研究

續木康広　渡邊雅也　門家重治

Development of high functionality of porous inorganic materials and low cost production technology

TSUZUKI Yasuhiro, WATANABE Masaya and MONYA Shigeharu

本研究では、アコヤ貝殻から得られる花びら状の多孔質粒子「アコヤフラワー」の工業製品への応用・展開に向け「アコヤフラワー」のハイドロキシアパタイト化による吸着機能の強化と、安価な工業用炭酸カルシウムを原料とした花びら状の多孔質粒子の合成条件を検討した。

その結果、アコヤフラワーの一部をハイドロキシアパタイトにすることができた。また、工業用炭酸カルシウムを原料として、花びら状の多孔質粒子を合成した。

キーワード：多孔質、吸着材、ハイドロキシアパタイト、HAp

は じ め に

平成 20～22 年度に実施した県戦略的試験研究プロジェクト「真珠貝を原料とした高機能製品の開発」等の研究において、産業技術研究所ではアコヤ貝由来の炭酸カルシウムから花びら状多孔質材料（アコヤフラワー）を合成する基本技術[1)2)]を開発し、アンモニアや硫化水素等の悪臭物質を吸着する機能を有することを明らかにした。

その成果を活用し、石鹸やシャンプーなどの化粧品、消臭機能付き紙おむつや壁材等の付加価値の高い工業製品への応用・展開に向け検討を進める中で、業界からは前者については吸着機能のさらなる高機能化、後者については製造に係るコストの低減が求められている。

そこで、本研究では、ノネナール等のアルデヒド化合物の吸着機能を向上させるため、アコヤフラワーのアパタイト化及び、低コストで入手が可能な工業用炭酸カルシウムを原料とした花びら状多孔質材料の合成方法について検討した。

実 験 方 法

１．アコヤフラワーの HAp 化検討

アコヤフラワーのハイドロキシアパタイト（HAp）化を検討した。

原料のアコヤ貝は、6％の次亜塩素酸ナトリウムに浸漬し、真珠層と稜柱層を分離した。アコヤフラワーの合成には、真珠層を粉砕し得られた粒径が 10μm 以下の粉末を用いた[2)]。

（１）湿式合成

粉砕したアコヤ貝粉末 10g に、蒸留水 350ml を加えホットスターラー上で 100℃に加熱し、撹拌した。激しく撹拌しつつ、5 mol/l のリン酸 20ml を 4ml/min で滴下した。滴下終了後、1 時間反応させ、得られた反応物を５A のろ紙を用いて濾過し、蒸留水で洗浄した後、60℃の乾燥機で 1 晩乾燥させ、白色の生成物を得た。

得られた生成物は、粒度分布測定装置(㈱島津製作所製 SALADA-3000 型)による粒度分布測定、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）社製 JCM-5000 型）による形状観察及び X 線回折装置（（株）リガク社製 UltimaIV 型）による結晶構造解析を行った。

（２）熱処理

粉砕したアコヤ貝粉末 10g に、蒸留水 350ml を加えホットスターラー上で 80℃に加熱、撹拌した。

この研究は、「多孔質無機材料の高機能化と低コスト製造技術に関する研究」の予算で実施した。

激しく撹拌しつつ、５mol/l のリン酸 20ml を 12ml/min で滴下した。滴下終了後、得られた反応物を５A のろ紙を用いて濾過し、蒸留水で洗浄した後、50℃の乾燥機で１晩乾燥させ、白色の生成物を得た。

得られた生成物５g を磁製るつぼに秤とり、750℃の電気炉で３時間焼成した。

焼成した生成物は、走査型電子顕微鏡による形状観察及び X 線回折装置による結晶構造解析を行った。

２．花びら状多孔質材料の合成

炭酸カルシウム粉末（ソフトン 3200）10g に、蒸留水 350ml を加えホットスターラー上で 80℃に加熱し、撹拌した。激しく撹拌しつつ、５mol/l のリン酸を滴下した。滴下終了後、得られた反応物を５A のろ紙を用いて濾過し、蒸留水で洗浄したのち、60℃の乾燥機で１晩乾燥させた。

（１）リン酸量の検討

滴下するリン酸量の最適条件について検討した。

炭酸カルシウム 10g に対し反応させるリン酸量を、カルシウム(Ca)に対するリン(P)のモル比が 1.00 から 2.00 となるように変化させ合成を行った。

得られた生成物は、粒度分布測定、走査型電子顕微鏡による形状観察及び X 線回折装置による結晶構造解析を行った。

（２）リン酸滴下速度の検討

滴下するリン酸の滴下速度の最適条件について検討した。炭酸カルシウム 10g に対し滴下させるリン酸を滴下速度２ml/min から 12ml/min の間で変化させ合成を行った。得られた生成物は、走査型電子顕微鏡により形状観察を行った。

結果と考察

１．　アコヤフラワーの HAp 化検討

（１）湿式合成

得られた生成物の電子顕微鏡写真を図１に示す。

電子顕微鏡観察の結果から、生成物は、花びら状の構造を有しておらず、粒径 10μm 以下の板状粒子であった。

また、X 線結晶構造解析の結果、生成した板状粒子は、リン酸水素カルシウムであった。

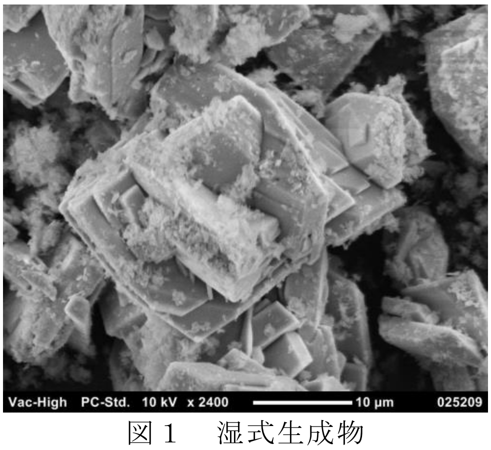

図１　湿式生成物

（２）熱処理

熱処理前後のアコヤフラワーの電子顕微鏡写真を図２、３に示す。

結果から、アコヤフラワーは、熱処理の前後でその花びら状の構造を維持していた。

アコヤフラワーは、リン酸８カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸水素カルシウム２水和物、リン酸３カルシウムの混合物であることが報告されている[1)]。

リン酸カルシウムは、熱処理を行うことで、その形態が変化することが知られており[3)]、熱処理後のアコヤフラワーの X 線結晶構造解析では、組成の変化が見られ一部が HAp となっていることが示

唆された。

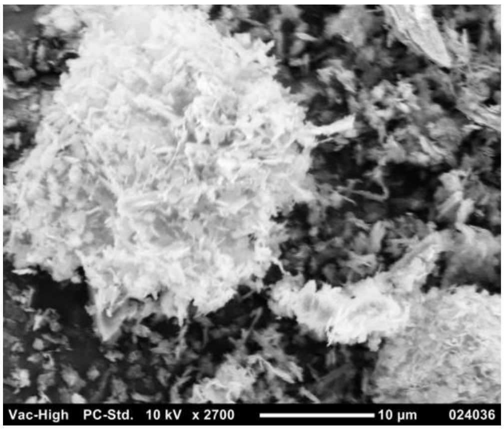

図２　熱処理前

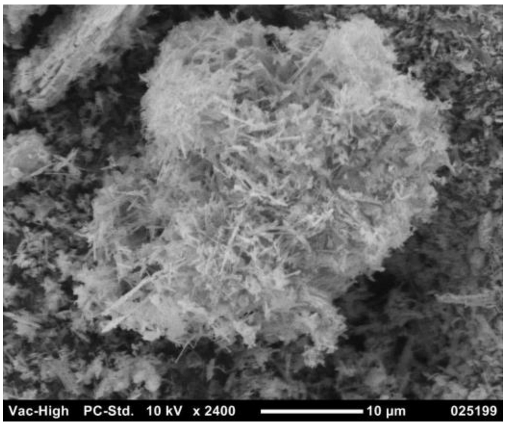

図３　熱処理後

２．花びら状多孔質材料の合成

（１）リン酸量の検討

カルシウム(Ca)とリン(P)のモル比が 1.00 から 2.00 となるように変化させ合成を行った結果（図４～７）、Ca/P 比 1.00 の生成物は、花びら構造を形成せず、板状粒子が生成した。Ca/P 比が 1.33～2.00 の場合は、花びら状粒子の生成が確認できた。

また、粒度分布測定の結果(図８～11)から、平均粒子径は、Ca/P 比 1.33～2.00 の生成物で約 20µm～25µm、Ca/P 比 1.00 の生成物で約 10µm であった。

生成物の X 線結晶解析の結果から、Ca/P 比 1.33～2.00 の生成物は、１部がリン酸８カルシウムとなっていることが示唆された。これに対して Ca/P 比 1.00 の板状生成物は、リン酸水素カルシウムが生成したことが示唆された。

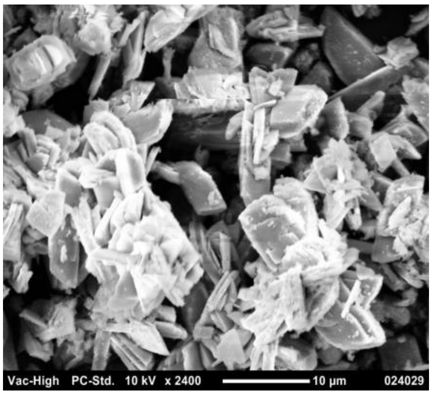

図４　Ca/P 比 1.00

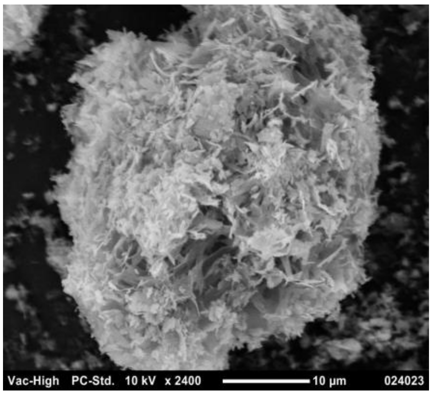

図５　Ca/P 比 1.33

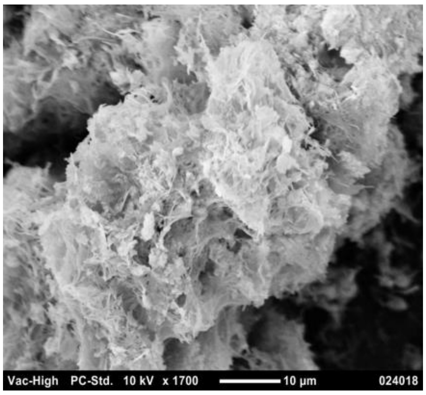

図６　Ca/P 比 1.67

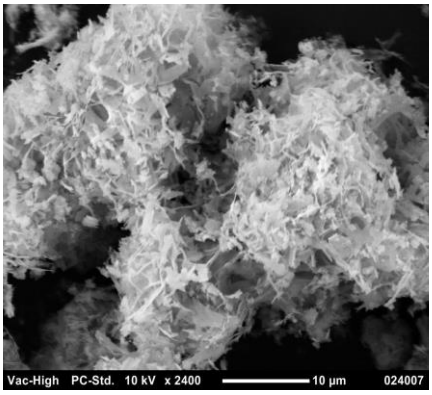

図７　Ca/P 比 2.00

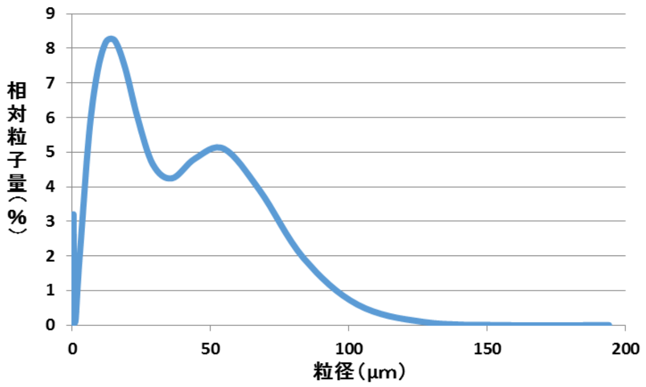

図８　生成物の粒度分布 Ca/P 比：1.00

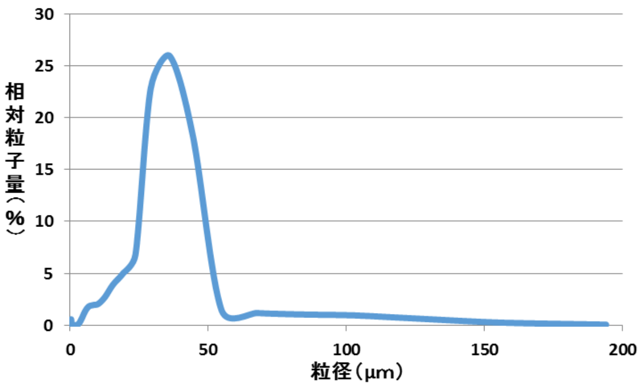

図９　生成物の粒度分布　Ca/P 比：1.33

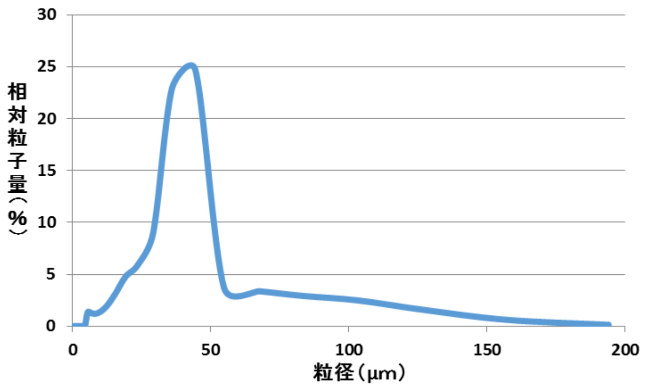

図 10　生成物の粒度分布 Ca/P 比：1.67

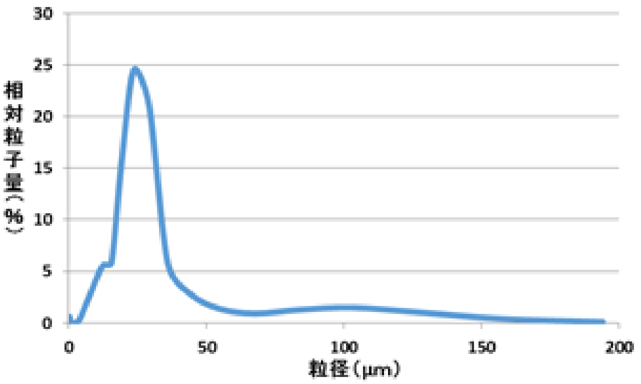

図 11　生成物の粒度分布　Ca/P 比：2.00

（２）リン酸滴下速度の検討

反応させるリン酸の滴下速度を２ml/min から 12ml/min の間で変化させ合成を行い、得られた生成物の電子顕微鏡写真を図 12、13 に示す。滴下速度が４ml/min よりも速い高速滴下条件では、小さな破片が寄り集まった形状（図 12）であり、滴下速度が４ml/min 以下の低速滴下条件では、花びらが開いた形状（図 13）となっていた。

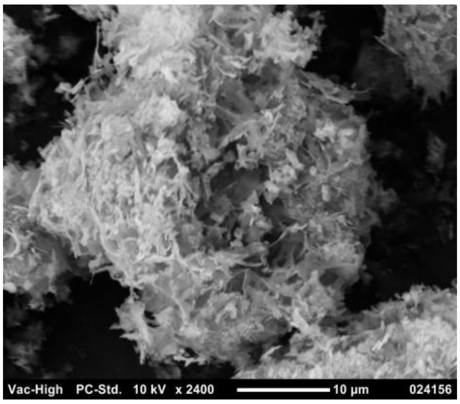

図 12　高速滴下条件の生成物

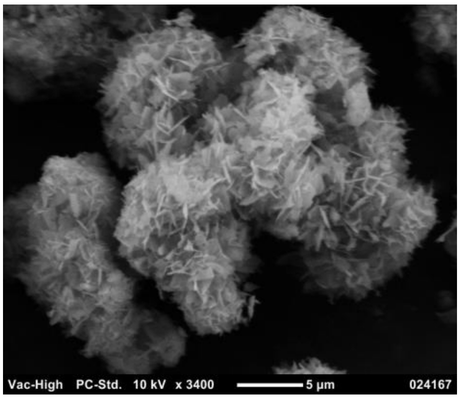

図 13　低速滴下条件の生成物

これらの検討結果から、工業用炭酸カルシウムを原料とした多孔質材料の合成では、Ca/P 比が 1.33～2.00、リン酸滴下速度が４ml/min 以下の条件において良好な花びら状の粒子が得られることがわかった。

また、花びら状多孔質材料であるアコヤフラワーは、アンモニアに対して吸着能を持つことが報告されており [4)]、今回の生成物も、同様にアンモニア吸着能を持つことが期待されることから、アンモニア吸着能について評価を行った。

リン酸滴下速度が４ml/min 以下の条件において、得られた花びら状粒子 100mg を１L テドラーバッグに入れ初期濃度 80ppm のアンモニアガスを導入した。60 分後に、アンモニア濃度を検知管（No.

３L、No.３La㈱ガステック製）で測定したところ、約 90％の減少が見られ、アコヤフラワーと同様にアンモニア吸着能を持つことが確認された。

ま と め

花びら状多孔質材料のアコヤフラワーのアパタイト化及び、工業用炭酸カルシウムを原料とした花びら状多孔質材料の合成方法について検討し、以下の結果を得た。

１.アコヤフラワーを熱処理することで、花びら状構造を維持したまま、リン酸カルシウムの一部が HAp となっていることが示唆された。

２.工業用炭酸カルシウムを原料とした多孔質材料の合成では、Ca/P 比 1.33～2.00 の範囲において、花びら状の粒子を形成することが分かった。また、リン酸滴下速度が４ml/min 以下の条件において良好な花びら状の粒子が得られることが分かった。

３. リン酸滴下速度が４ml/min 以下の条件において、得られた良好な花びら状の粒子は、良好なアンモニア吸着を示した。

文　　献

1)愛媛県：特許第 5804595 号.

2)高橋雅樹,福垣内暁：アコヤガイ廃貝殻を利用したインクジェット用紙の開発,愛媛県産業技術研究所研究報告,50, p.6-10(2012).

3)杉原久夫,佐藤壱,戸髙章元,池辺豊,菅原清：縮合リン酸化合物からのリン酸カルシウムの生成,石膏と石灰,p.292-300(1987).

4)續木康広,亀岡啓,福垣内暁,大橋俊平,藤原健成,水木龍二,横田博志,国武哲則：アコヤフラワーを利用した消臭壁材・消臭おむつの開発,愛媛県産業技術研究所研究報告,54, p.6-10(2016).