

## 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（第2報）

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(Part2)

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(HAp)化による吸着機能の強化を検討した。

また、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を行い、悪臭物質や金属イオンについて吸着性能を評価した。

その結果、アコヤフラワー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、合成した花びら状の多孔質粒子は、悪臭物質や金属イオンに対し良好な吸着能を示した。

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

愛媛県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<sup>1)2)</sup>を開発し、悪臭物質に対し吸着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。

前報<sup>3)</sup>では、アコヤフラワーの吸着機能の強化を目的とした HAp 化と製造時のコスト低減のため、安価な工業用炭酸カルシウムを原料とした合成条件の検討を行った。

本報では、HAp 化を行ったアコヤフラワーについて、組成の分析及び吸着性能の評価を行った。また、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吸着性能を評価したので結果を報告する。

## 実験方法

## 1. アコヤフラワーの HAp 化及び吸着性能評価

## (1) 熱処理

アコヤフラワーの熱処理による HAp 化を行った。

原料のアコヤフラワーは、HAp の化学量論比である Ca/P が 1.67 となるようにアコヤ貝粉末 10g に対し、加えるリン酸量を 12ml に変更した以外は、前報<sup>3)</sup>と同様の処理を行った。

合成したアコヤフラワー 2g を磁製のつぼに取り、600、700、800、900、1000℃の電気炉で3時間処理した。

得られた生成物は、走査型電子顕微鏡（日本電子(株)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、X 線管球 Cuka）による X 線結晶構造解析、フーリエ変換型赤外分光光度計（FT-IR, ThermoFisherSCIENTIFIC 社製 NICOLET6700）を用いた官能基の帰属を行った。

## (2) 吸着性能評価

(1) で得られた 800℃熱処理物について、アセトアルデヒド及び硫化水素の吸着性能を評価した。

1 L テドラーバックに、試料 200mg を入れ、濃度約 100ppm のアセトアルデヒドガス 500ml を導入した。20℃の恒温槽に静置し、60 分後のガス濃度をアセトアルデヒド検知管（㈱ガステック社製 92M）を用いて測定した。

また、同様に 800℃で熱処理した試料 200mg を 1 L テドラーバックに入れ、濃度約 5 ppm の硫化水素ガス 500ml を導入した。20℃の恒温槽に静置し、60 分、180 分後のガス濃度を硫化水素検知管（㈱ガステック社製 4 LB）を用いて測定した。

## 2. 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吸着性能評価

### (1) 花びら状多孔質材料の合成

前報<sup>3)</sup>で検討した条件から、工業用炭酸カルシウム（ソフトン 3200）に Ca/P 比が 1.00、1.33、1.67、2.00 となるように 5 mol/l のリン酸を滴下速度 4 ml/min で加え、花びら状多孔質材料を合成した。

得られた花びら状多孔質材料について、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) アンモニア吸着性能評価

(1) で得られた 4 種類の生成物について、アンモニア吸着試験を行った。

試料 100mg を 1 L テドラーバックに入れ、濃度約 100ppm のアンモニアガス 800ml を導入し、一定時間ごとのガス濃度を検知管（㈱ガステック社製 3 La）を用いて測定した。

### (3) 金属イオンの吸着性能評価

(1) で得られた Ca/P 比 1.33 の生成物について、金属イオンの吸着試験を行った。

試料 5 g に蒸留水 125ml を加え室温で攪拌した。次に、0.1mol/l の金属イオンを含む水溶液を 25ml 加え室温で 30 分攪拌した。得られた反応物を 5 A の濾紙を用いて濾過し、蒸留水で洗浄した。

濾液と洗浄液を回収し、含まれる金属イオンを ICP 発光分光分析装置（ThermoFisherSCIENTIFIC 社製 iCAP6300）を用いて定量した。

また、金属イオンの吸着を行った花びら状多孔質材料について、試料 20mg を 1 L テドラーバックに入れ、濃度約 100ppm のアンモニアガス 800ml を導入し、30 分、60 分後のガス濃度を検知管（㈱ガステック社製 3 La）を用いて測定した。

### (4) 製造方法の異なる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検討

製造方法の異なる工業用炭酸カルシウム（brilliant-1500、Tunex E、ソフトン 2200）を原料に用いて Ca/P 比が 1.33 となるようにリン酸を滴下し、(1)と同様の条件で合成を行った。得られた生成物について、走査型電子顕微鏡を用いた形状観察を行った。

## 結果と考察

### 1. アコヤフラワーの HAp 化及び吸着性能評価

#### (1) 熱処理

熱処理後のアコヤフラワーの外観は、700℃以上で処理したものは、白色であったのに対し、600℃で処理したものは薄い灰色を呈した。これは、600℃の熱処理ではアコヤ貝に含まれるたんぱく質等の有機物が炭化し、700℃以上では、灰化したためと考えられる。

図 1 に示す電子顕微鏡像から、処理温度 600～800℃では、アコヤフラワーの花びら形状が確認されたが、900℃及び 1000℃では、花びら形状が崩れていた。

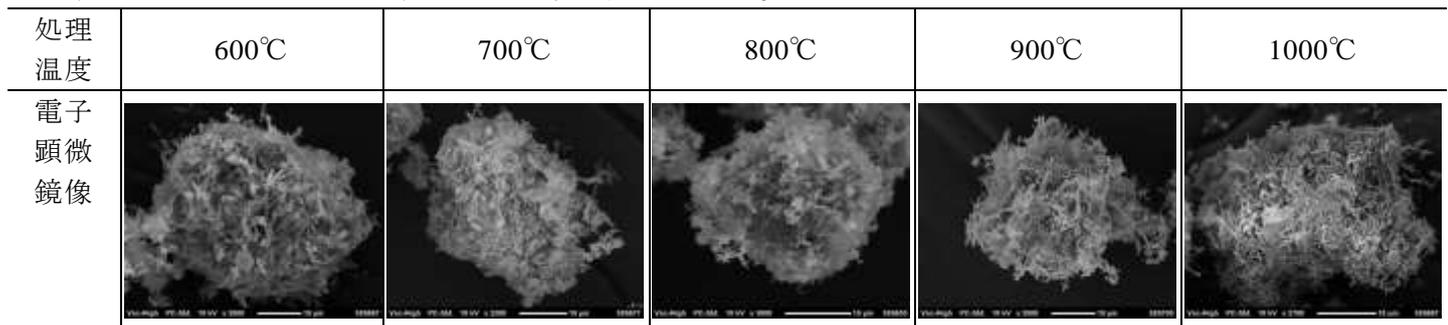


図 1 熱処理アコヤフラワーの電子顕微鏡像

FT-IR の測定結果から、600、700°Cで処理した試料では、1400 cm<sup>-1</sup> 付近に炭酸イオン由来とみられるピークが確認された。また、X 線結晶構造解析の結果から、リン酸基の一部が炭酸イオンに置き換わった炭酸アパタイトとなっていることが示唆された。

800°C以上の熱処理物では、FT-IR の測定において、1400 cm<sup>-1</sup> 付近の炭酸イオン由来とみられるピークが消失し、炭酸イオンの脱離が確認できた。また、図 2 に示すアコヤフラーの X 線結晶構造解析の結果では、2θ = 5° 付近及び 30° のピークから、リン酸 8 カルシウム (OCP) の生成が示唆されたのに対し、800°C熱処理物の X 線結晶構造解析の結果では、2θ = 28~29° 及び 33°、49° 付近のピークから HAp の生成と、2θ = 15° 及び 31°、35° 付近のピークから Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の生成が示唆された。

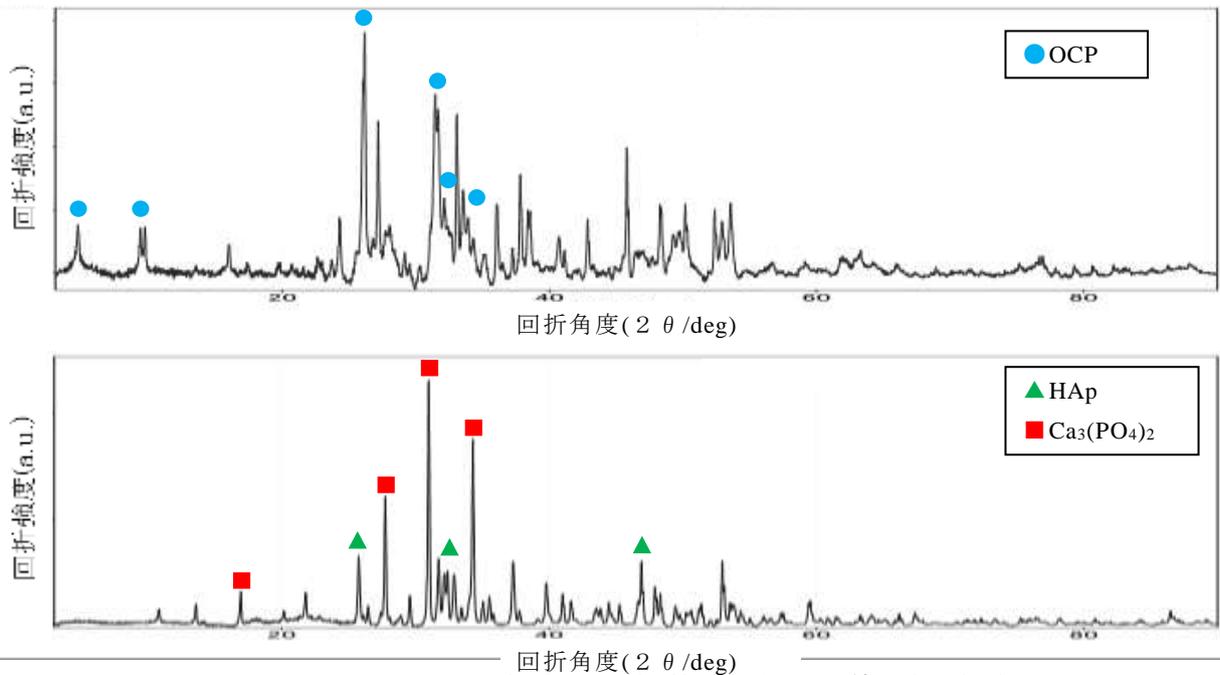


図 2 アコヤフラー (上)、800°C熱処理物の X 線回折 (下)

## (2) 吸着性能評価

吸着性能評価には、アコヤフラーの花びら形状が維持され、HAp の生成が見られた 800°Cで熱処理した試料を用いた。

表 1 及び表 2 に示す結果から、アセトアルデヒドに対する吸着能は、熱処理前のアコヤフラー、800°C熱処理物ともに見られなかった。一方、硫化水素吸着試験では、800°C熱処理物において、60 分後で 49%、180 分後では 92%の減少が見られた。

表 1 アセトアルデヒドの吸着

	熱処理前	800°C熱処理
初期濃度	110ppm	110ppm
60分後	110ppm	110ppm

表 2 硫化水素の吸着試験

	熱処理前	800°C熱処理
初期濃度	4.9ppm	4.9ppm
60分後	4.3ppm (減少率12%)	2.5ppm (減少率49%)
180分後	4.3ppm (減少率12%)	0.4ppm (減少率92%)

## 2. 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吸着性能評価

### (1) 花びら状多孔質材料の合成

前報<sup>3)</sup>にて、花びら状多孔質材料の合成条件について検討した結果、リン酸滴下速度を遅くした際に良好な花びら形状が形成されることが示された。そこで、リン酸滴下速度を 4 ml/min とし、カルシウム (Ca) とリン (P) のモル比が 1.00 から 2.00 の範囲で合成を行い、良好な花びら状粒子の生成が確認できた。

また、図 3 に示す結果から、合成した花びら状多孔質材料は、2θ = 5° 付近及び 30° のピークから、OCP の生成が示唆された。しかし、Ca/P 比が 2.00、1.67 の生成物では、2θ = 29° 及び 45° 付近に炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) を示すピークが見られたことから、原料の一部の炭酸カルシウムが未反応のまま残っていることが示唆された。

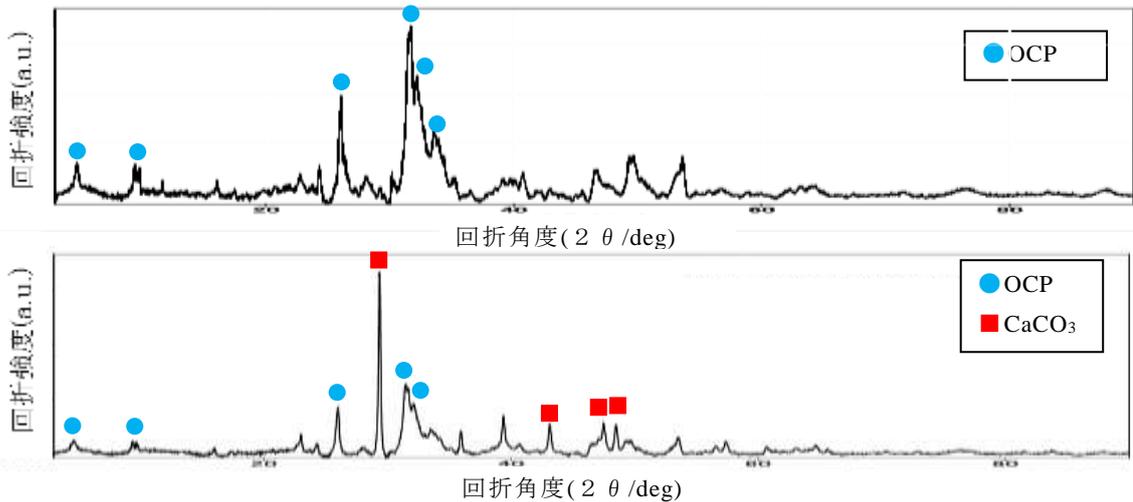


図3 Ca/P : 1.00 (上)、Ca/P : 2.00 (下)

(2)アンモニア吸着性能評価

図4に示す結果から、アンモニアの吸着能は、Ca/P比 1.00  $\approx$  1.33 > 1.67  $\approx$  2.00 であった。

試験開始 30 分後において、Ca/P 比 1.67、2.00 の生成物では、アンモニアガスの減少率が約 50%であったのに対し、Ca/P 比 1.00、1.33 の生成物では、減少率が約 90%と著しく向上した。

これは、X線結晶構造解析の結果から、Ca/P 比 1.67、2.00 の生成物では、Ca/P 比 1.00、1.33 の生成物に比べ、合成された OCP が少なかったため、アンモニア吸着能が劣る結果となったと考えられる。

また、Ca/P 比 1.00、1.33 の生成物では、同条件で合成したアコヤフラワーと比較し、ほぼ同程度のアンモニア吸着能を有していた。

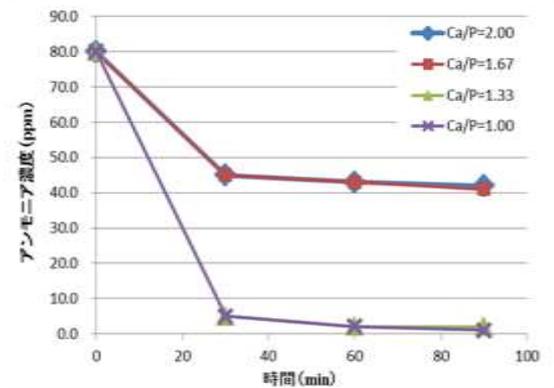


図4 アンモニア吸着試験

(3)金属イオンの吸着性能評価

アコヤフラワーは、イオン交換等により、金属イオンを吸着することで、アンモニア吸着能の向上や硫化水素吸着能の発現など吸着機能を向上させることが可能であることを前報で報告した<sup>4)</sup>。

そこで、(1)で合成した花びら状多孔質材料の中で、アンモニアに対し良好な吸着性能を示した Ca/P 比が 1.33 の合成物について金属イオンの吸着性能を評価した。

金属イオン	Mn	Co	Cu	Ag
生成物				
減少率	61.2%	46.7%	97.9%	92.9%

図5 金属イオン吸着後の生成物と金属イオン減少率

図5に示す結果から、各種金属イオンを吸着した生成物は、吸着した金属イオンの種類ごとに様々な発色を示した。これは、金属イオンがリン酸カルシウム中のカルシウムイオンと交換され、リン酸化合物を形成したことによるものと考えられる。

また、金属イオンの吸着性能について、Mn、Co で約 50%以上、Cu、Ag では 90 %以上の減少率を示し、Ag、Cu に対して高い吸着能を有していることがわかった。

図6に示す結果から、Co、Cu、Ag を吸着した花びら状多孔質材料では、アンモニア吸着能の向上が確認された。アンモニア吸着能は、Cu イオンを吸着したもので大きく向上し、金属イオン

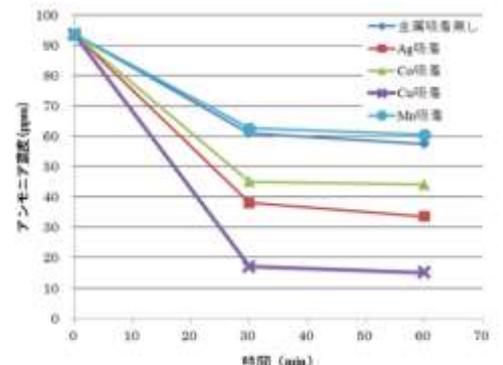


図6 アンモニア吸着試験

を吸着していないものに比べ約2倍の吸着能を示した。

#### (4) 製造方法の異なる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検討

市販されている炭酸カルシウムには、化学反応により作られた合成炭酸カルシウムと天然の石灰石を粉砕して作られる重質炭酸カルシウムが存在する。そこで、原料の炭酸カルシウムの違いが花びら状多孔質材料の合成への影響を確認するため、図7に示す市販の炭酸カルシウムを用いた花びら状多孔質材料の合成について検討した。

図7に示す電子顕微鏡像から、原料の種類に関わらず、花びら状多孔質材料を合成できた。このことから、今回検討した条件では、幅広い種類の工業用炭酸カルシウムを花びら状多孔質材料の原料として適用できることが示唆される。

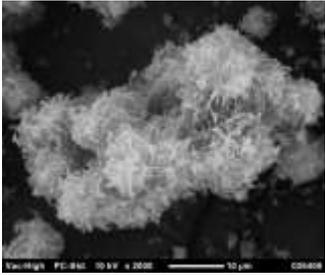
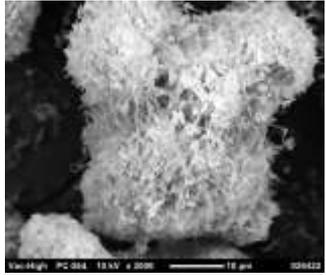
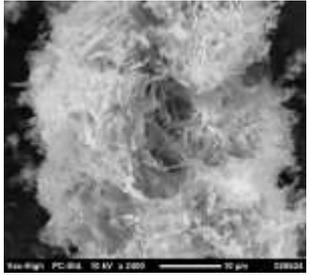
市販炭酸カルシウム	Brilliant-1500 (合成炭酸カルシウム)	Tunex E (合成炭酸カルシウム)	ソフトン 2200 (重質炭酸カルシウム)
電子顕微鏡像			

図7 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

本研究で得られた、アコヤフラワーの熱処理物及び花びら状多孔質材料は、悪臭物質である硫化水素やアンモニアに対して吸着能を有しており、脱臭剤や消臭おむつなどの消臭製品への利用が期待される。

## ま と め

1. アコヤフラワーを 800°Cで熱処理することにより、花びら状構造を維持したまま、一部を水酸化アルミニウムに変換することができた。
2. 熱処理を行ったアコヤフラワーでは、悪臭物質である硫化水素の濃度を 90%以上減少させることができた。
3. 工業用炭酸カルシウムを原料に合成した Ca/P 比 1.00~2.00 の花びら状多孔質材料は、アンモニア吸着能を示し、特に、Ca/P 比 1.00~1.33 の生成物は、減少率 90%と高い吸着能を示した。
4. 工業用炭酸カルシウムを原料に合成した花びら状多孔質材料は、金属イオンに対し吸着性能を示し、特に、Cu、Ag については、減少率 90%以上と高い吸着能を示した。また、Cu を吸着した花びら状多孔質材料では、金属イオンを吸着していないものに比べ約2倍のアンモニア吸着能を示した。
5. 原料の炭酸カルシウムは、合成炭酸カルシウム及び重質炭酸カルシウムいずれにおいても花びら状多孔質材料を合成することが可能であった。
6. アコヤフラワーの熱処理物及び花びら状多孔質材料は、硫化水素やアンモニアに対して吸着能を有しており、消臭製品への利用が期待される。

## 文 献

- 1)愛媛県：特許第 5863097(2016).
- 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)續木康広,渡邊雅也,門家重治:多孔質無機材料の高機能化と低コスト化に関する研究,愛媛県産業技術研究所研究報告,55,p.1-5(2017).
- 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).