

N-5

噴霧乾燥法による針状アラゴナイト 1 次粒子からなる球状多孔質粒子の作製

Preparation of spherical porous particles with needle-like aragonite primary crystals by spray-drying

○長谷川康¹, 遠山岳史², 田中宏一³*Ko Hasegawa¹, Takeshi Toyama², Hiroichi Tanaka³

Abstract: In the present study, it was investigated that the preparation of spherical porous particles with needle-like aragonite primary crystals by spray-drying. The needle-like aragonite slurry were spray-dried at 100–200°C to obtain the objective particles. The obtained particles were 1–10 μm in size, and particle size could be controlled by changing atomizing pressure, drying temperature and suspension concentration. The particles had pores of 5–10 nm. The compressive strength of the obtained particles was approximately 14 MPa, which was higher than the calcite type spherical particles reported in the previous study.

1. 目的

炭酸カルシウム (CaCO₃) は日本で唯一自給自足可能な天然鉱物資源であり、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトの結晶多形が存在し、これらを様々な形状に変化させることにより各種フィラーだけでなく、顔料、化粧品および医薬品などの付加価値の高い材料として利用されている。近年ではユニークで精密な構造を有するマイクロ球状粒子が注目されており、中空、中実および多孔質など多数の形態が創出されている。中でも空孔を有する多孔質粒子は、セル内の多孔質放出チャンネルおよび高い比表面積を持つことから、インク・油などの吸収材および触媒担持などへの利用が期待できる。このため、演者らは針状のアラゴナイト 1 次粒子を凝集させた微細な細孔を多く持つ球状 2 次粒子を作製できれば、新規機能性材料として用いることができるのではないかと考えた。また炭酸カルシウムは生体適合性に優れているため、このような多孔質粒子は空隙内に薬剤を保持するドラッグ・デリバリー・システム (DDS) への応用も期待できる。球状粒子の作製としてエマルジョン法、バブルテンプレート法およびゾルゲル法などが挙げられるが、いずれの方法も複雑なプロセス、高価な有機溶媒を必要とするため、大量生産には向いていない。一方、噴霧乾燥法 (スプレードライ) は液体原料を熱風中に噴霧させることで液滴の比表面積を増加させ、短時間で水分を蒸発させることができ、乾燥粉末を作製できる方法である。噴霧乾燥法は調製される粉末がマイクロな球状粒子であることから、近年、造粒法としてファインセラミックスや医療品といった様々な分野で応用されている。特徴として、液体原料から直接粉体を作製できる、乾燥時間がわずかなため熱に弱い物質でも扱える、粒径制御が容易、ワンプロセスであることなどが挙げられ、大量合成に適している。また、水溶液を噴霧乾燥することで球状中空粒子を作製できるが、懸濁液を噴霧乾燥した場合には懸濁粒子が凝集して形成された球状中実粒子を得ることができる。さらに、噴霧乾燥温度・噴霧圧力および懸濁液濃度を変化させることにより容易に粒子の形態制御および微構造制御が可能である。そこで、本研究では針状アラゴナイト粒子を凝集させた球状多孔質粒子の作製を目的とし、その作製条件について検討を行った。

2. 方法

実験は奥多摩工業(株)製針状軽質炭酸カルシウム (TP-123, 粒径 0.5~2.0 μm) を純水中に懸濁液濃度 1~10 mass% となるよう添加したものを噴霧溶液とした。この懸濁液を噴霧乾燥温度 100~200°C, 噴霧圧力 100~200 kPa, 送液流量 0.5 dm³·h⁻¹, 乾燥空気量 0.75 m³·min⁻¹ の条件で噴霧乾燥を行い、針状アラゴナイト凝集球状多孔質粒子を得た。なお、得られた生成物のキャラクターゼーションは X 線回折, 細孔分布測定, BET 式比表面積測定および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により行い、内部構造については試料をエポキシ樹脂に包含させ、ウルトラマイクロームで粒子を切断することで観察した。また、得られた生成物の機械特性はダイナミック超微小硬度計により粒子 1 粒の圧縮強さを測定することで検討を行った。

3. 結果

噴霧乾燥温度を変化させて得られた生成物の SEM 写真を Fig.1 に示す。この結果、噴霧乾燥温度 100°C では目的である針状粒子が凝集した球状 2 次粒子が多く得られたが、一部崩壊した粒子も観察され、噴霧乾燥温度が上がるにつれ

1 : 日大理工・院・応化, 2 : 日大理工・教員・応化, 3 : 東北大・院

球状粒子の存在割合は減少し、200°C では球状粒子をほとんど得ることができなかった。これは突沸により粒子が崩壊したためであると考えられる。また、いずれの噴霧乾燥温度で得られた生成物においても X 線回折より原料と同じアラゴナイトを主成分とした回折パターンが観察され、噴霧乾燥によって結晶相は変化しないことが確認された。さらに、噴霧圧力を変化させたところ、圧力の上昇に伴い粒径は小さくなる傾向がみられ、粒子の崩壊が顕著に確認された。つぎに、懸濁液濃度を変化させて得られた生成物の SEM 写真を Fig.2 に示す。いずれの懸濁液濃度においても針状 1 次粒子からなる球状 2 次粒子が観察され、懸濁液濃度を高くすると粒径は大きくなり、粒子の崩壊率は低くなる傾向を示した。これは懸濁液濃度の上昇に伴い、噴霧される液滴一粒における針状アラゴナイト粒子含有量が多くなったことが要因だと考えられる。また、懸濁液濃度が上昇するにつれて平均粒径は大きくなるにもかかわらず、比表面積は原料である TP-123 とほぼ変わらない値を示した。このことより、得られた粒子は内部までガスが透過する多孔質体であることが推察される。そこで、この粒子をエポキシ樹脂に包含し粒子を切断し内部構造を観察したところ、内部まで針状粒子が充填されており、粒子-粒子間には 5~10 nm 程度の細孔が存在する多孔体であった。

つぎに、最適条件 (Fig.2 (b)) で得られた粒子 1 粒の圧縮強さを Fig.3 示す。先行研究において報告されているカルサイト型球状中空粒子[1]およびカルサイト型球状中実粒子[2]に比べ、本報告における針状アラゴナイト 1 次粒子からなる球状多孔質粒子の圧縮強さは約 14.2 MPa と高いことがわかった。この理由として針状 1 次粒子が密に絡み合っていることが原因であると考えられる。さらに、モース硬度がカルサイトが 3、アラゴナイトが 4、とアラゴナイトの方が高いことも要因の一つと考えられる。また、8 MPa 以上の圧縮強さを持つことから、フィラーとして十分に使用できる強度であることが確認された。

4. まとめ

針状アラゴナイトスラリーを噴霧乾燥することで針状粒子が凝集した内部に空孔を多く持つ球状多孔質粒子の作製が可能であった。また、噴霧圧力および懸濁液濃度を変化させることにより粒径の制御が可能であった。得られた粒子は先行研究において報告されているカルサイト型球状粒子よりも高い圧縮強さを示し、8 MPa 以上の圧縮強さを有することから DDS やインクの吸収剤のみならず、各種フィラーとしての使用が十分に期待できる。

5. 参考文献

- [1] 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, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **21**, 226-230 (2014).
 [2] 田中利幸, 遠山岳史, 西宮伸幸, “無機マテリアル学会第 131 回学術講演会講演要旨集”, pp.14-15 (2015).

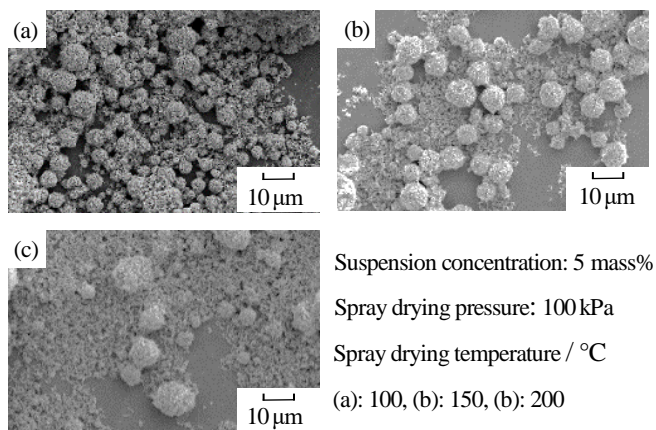


Fig.1 SEM photographs of the product obtained by different spray drying temperature.

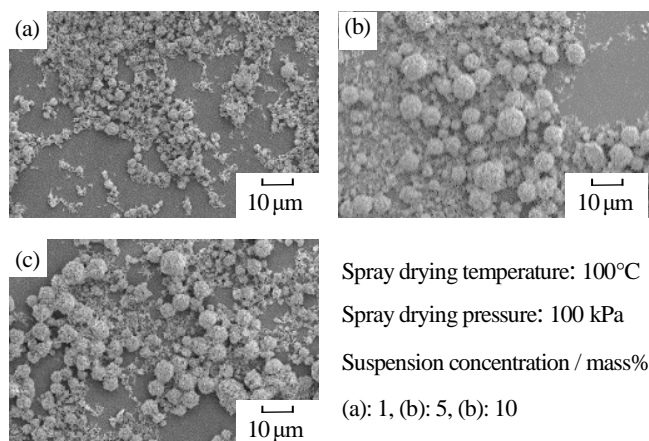


Fig.2 SEM photographs of the product obtained by different atomizing pressure.

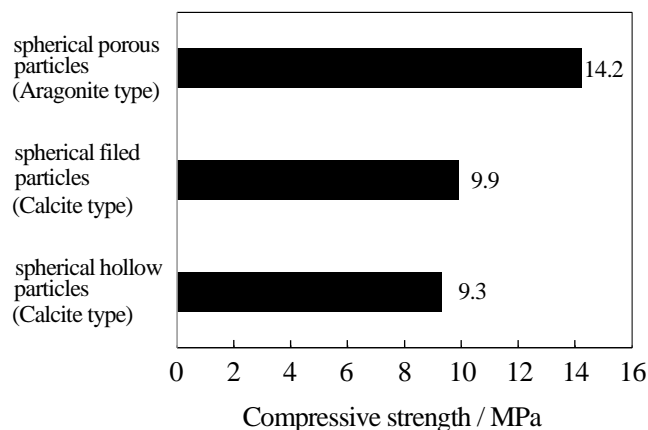


Fig.3 Compressive strength a single particle of calcium carbonate spherical particle