

N-10

噴霧乾燥法によるリン酸三マグネシウム中空粒子の作製

Preparation of hollow spherical trimagnesium phosphate particles by spray-drying method

○茂木聖人¹, 遠山岳史²
Kiyoto Mogi¹, Takeshi Toyama²

Abstract: Magnesium phosphate is used as a fertilizer and food additive, but there are only a few reports on the functionalization of magnesium phosphate compounds *via* morphological control. Therefore, we focused on an inexpensive and simple spray-drying method to produce hollow particles that can be used as microcapsules. In this study, we investigated the conditions for preparing hollow spherical particles of trimagnesium phosphate octahydrate ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) by a spray-drying method and evaluated the mechanical properties of the obtained microcapsules. At a spray-drying temperature of 150°C or lower, spherical hollow particles of $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ were obtained under any atomization pressure. The mechanical strength of the hollow spherical particles was 10 MPa or higher, which is sufficient for them to be used as a functional material.

1. はじめに:

リン酸マグネシウムは肥料および食品添加剤として広く利用されている一般的な物質であるが、その形態制御に関する報告はほとんど見られない。このため、リン酸マグネシウム粒子の形態制御を行うことでさらなる用途の拡大や高付加価値化が期待できる。たとえば、形態制御によりリン酸マグネシウムからなる球状中空粒子を作製できれば、内部物質の保護および安定化が可能なマイクロカプセルとして利用可能である。従来、マイクロカプセルの作製にはプレート法やエマルジョン法などが用いられているが、これらの方法は複雑な工程のほか、高価な有機溶剤が必要となる。そこで、演者らは低コスト・高品位製品の量産化に効果的な噴霧乾燥法に注目した。噴霧乾燥法は熱風中に水溶液またはスラリーを吹き付けることで乾燥粉末を得るプロセスであり、とくに水溶液を噴霧乾燥させた場合には内部に空洞を持った球状中空粒子が作製できる^[1]。しかしながら、噴霧乾燥法のためには高濃度の水溶液の調製が必要であるが、リン酸マグネシウムは溶解度が低く、このままでは中空粒子を作製することができない。この問題解決法として、演者らはリン酸マグネシウム懸濁液に二酸化炭素を吹き込むことで溶解度を数百倍に増大できることを見出しており^[2]、難溶性の水酸アパタイトを溶解させた高濃度リン酸カルシウム水溶液を用いることで 2~3 μm 程度の水酸アパタイト球状中空粒子を作製し、ドラッグ・デリバリー・システム (DDS) などの徐放性材料としての利用について研究を行っている。そこで、本研究ではこの方法を応用し、二酸化炭素吹き込み法により調製した高濃度リン酸マグネシウム水溶液を噴霧乾燥することによるリン酸マグネシウム球状中空粒子の作製条件と機械的特性について検討を行った。

2. 実験方法:

実験は、リン酸三マグネシウム八水和物 ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) 試薬を純水中に懸濁液濃度 0.1 mass% となるように懸濁させ、室温下で二酸化炭素を $1.0 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で吹き込み溶解させ、ろ過を行うことで Mg^{2+} 濃度約 200 ppm の高濃度リン酸マグネシウム水溶液を得た。これを噴霧溶液とし、噴霧乾燥温度 100~200°C、噴霧圧力 50~200 kPa、送液量 $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、乾燥空気量 $0.75 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ の条件で噴霧乾燥を行い、目的となるリン酸マグネシウム球状中空粒子を得た。なお、得られた生成物のキャラクタリゼーションは、X線回折、熱分析 (TG-DTA) 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、ウルトラマイクロトームで粒子を切断することで観察を行った。粒子の機械的特性はカスタマイズした(株)島津製作所製ダイナミック超微小硬度計を用い、粒子1粒の圧縮強さ測定を行った。また、生成物の化学組成分析はエネルギー分散型 X線分析 (EDX) により行った。

3. 結果と考察:

3.1 中空粒子作製条件の検討

噴霧圧力を変化させて得られた生成物の SEM 写真を図 1 に示す。いずれの噴霧圧力においても得られた粒子は球状であり、噴霧圧力の増大に伴い粒径は小さくなる傾向を示した。さらに、内部構造を観察したところ、粒子の内部は空

1: 日大理工・院(前)・応化, 2: 日大理工・教員・応化

洞となっており, 100~250 nm 程度の壁厚からなる球状中空粒子であることが確認された。また, 粒子の壁厚は噴霧圧力が高くなるにつれ, 厚くなる傾向が確認された。

つぎに, 球状粒子の形状と構造に及ぼす噴霧乾燥温度の影響について検討を行った。噴霧乾燥温度 100°C では平均粒径 1.5 μm であるが, 噴霧乾燥温度の上昇に伴い粒径は大きくなる傾向が見られ, 200°C では 2.6 μm へと増大した。また, 粒子の粒径の増大に伴い中空壁厚は薄くなる傾向が見られた。各噴霧乾燥温度で得られた生成物の X 線回折図形を図 2 に示す。いずれの条件でも回折ピークはブロードであったことから, きわめて微細なナノ粒子が 1 次粒子となり, 球状中空 2 次粒子を構成していることが確認できた。また, 化学分析の結果より生成物の Mg/P 原子比は 1.50 であり, さらに熱分析から脱水量を算出した結果, 噴霧乾燥温度 150°C までで得られる生成物は $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 球状中空粒子であり, 200°C で得られる生成物は $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であることが分かった。

3.2 中空粒子の機械的特性

各温度で得られたリン酸マグネシウム球状中空粒子 1 粒の圧縮強さを測定した結果を図 3 に示す。その結果, 100°C で得られた粒子の圧縮強さは約 12 MPa であり, 噴霧乾燥温度の上昇に伴い粒子の圧縮強さは低下する傾向を示した。これは中空壁厚が薄くなったことに起因しているものと考えられる。一方, VSI 研究会ではシラスバルーン (シリカ球状中空粒子) の工業的に必要とされる機械的強度を 8 MPa 以上と定めており^[1], 本研究において得られたリン酸マグネシウム球状中空粒子は噴霧乾燥温度 150°C 以下であれば, 各種材料として利用可能な機械的特性を有していることが確認された。

4. まとめ:

噴霧乾燥法を用いてリン酸マグネシウム球状中空粒子の作製を行った。いずれの条件でも球状の粒子を得ることができ, 粒子は噴霧圧力の増大に伴い小さくなる傾向が確認された。また, 噴霧乾燥温度 150°C 以下で得られる粒子はリン酸三マグネシウム八水和物 ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) の球状中空粒子であり, その圧縮強さは機能性材料として活用するのに十分な強度を有していることが確認された。

5. 参考文献:

- [1] 遠山岳史, 川又智也, 安部信彦, 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*, Vol.21, pp226-230, 2014.
- [2] N. Nakamori, T. Toyama, N. Nishimiya, B. Elouadi: "Advances in Inorganic Phosphate Materials", *Ceramic Transactions*, Vol.233, pp153-158, 2012.
- [3] VSI (火山珪酸塩工業) 研究会規格, <http://www.kumin.ne.jp/vsi/vsi0001.html>

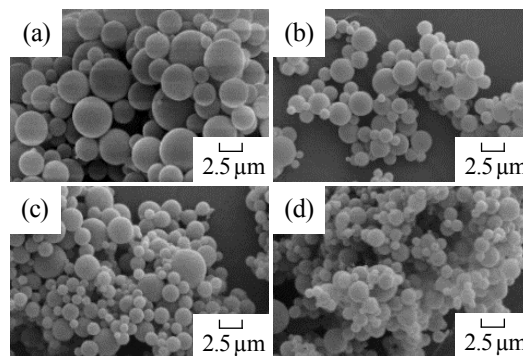


Figure 1. Scanning electron micrographs of the product obtained by changing the atomizing pressure.

Spray-drying temperature : 100°C

Atomizing pressure / kPa, (a) : 50, (b) : 100, (c) : 150, (d) : 200

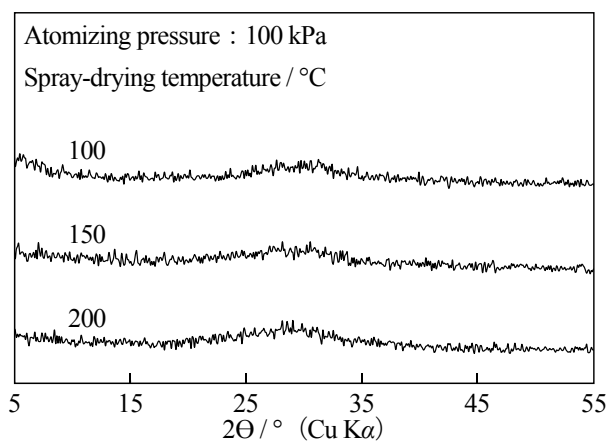


Figure 2. X-ray diffraction patterns of the product obtained by changing the spray-drying temperature.

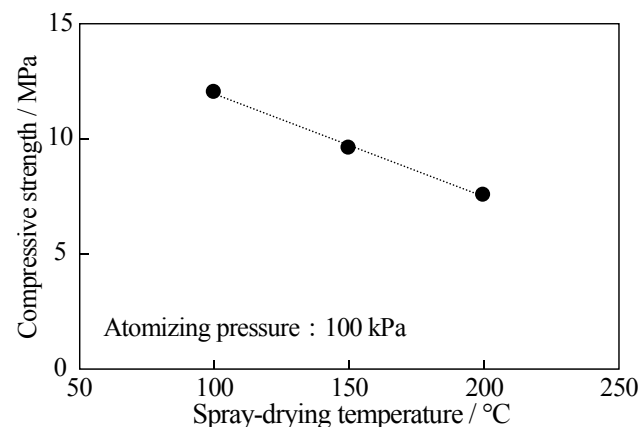


Figure 3. Compressive strength of one spherical hollow particle obtained by changing the spray-drying temperature.