

苦汁成分の選択的抽出技術を利用した複合金属塩無機中空粒子の開発

通阪 栄一

山口大学大学院創成科学研究科

概要 本研究では、乳化液膜法(W/O/W エマルジョン法)を用い、苦汁中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を選択的に抽出することで蛍光体としての利用が期待されているドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)の中空粒子を調製することを目標とした。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を共存させた系で炭酸塩粒子調製を試みたところ、内部油水界面での反応により球状粒子調製が可能であったが、中空形成はほとんどなく、また Ca^{2+} が優先的に導入されることが判明した。そこで、ドロマイト粒子調製の前段階として、 Mg^{2+} の単一金属反応系で炭酸マグネシウム(MgCO_3)中空粒子の調製を試みた。結果として、調製条件の変更だけでは安定して中空構造を持つ粒子を調製することが難しかった。これは、W/O/W エマルジョン法では各内水相に均等に金属輸送を行うことができず、内水相表面での反応を均一に制御できていないためと考えた。そこで、これを改善するために、予め金属イオンを担持した油相と W/O エマルジョンを混合し界面反応を実行すると、中空球状粒子が形成されやすいことが判明した。一方で、粒子同士の融合が確認されたため、改善策として微小流路内を用いた均一間隔でのエマルジョン連続調製と界面反応についても検討を進めている。この方法により、均一エマルジョンの形成と均一反応が実現できると予想され、また、界面反応の時間変化の観察が容易になることから中空粒子形成のメカニズム解明につながることも期待している。

1. 研究目的

製塩プロセスの中で発生する苦汁中には、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} が高濃度に含まれている。これを有効利用できれば、資源の有効活用につながる。本研究では、W/O/W エマルジョンの外部油水界面で苦汁中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を選択的に抽出し、内部油水界面で無機沈殿反応を行うことで、ドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)の中空粒子調製とその組成制御を行うことを目指した。

ドロマイトは、炭酸カルシウムのカルサイト構造中の Ca の一部が Mg に置き換わった構造を有しており、土壤改良材、耐火材、骨材、肥料や食品添加物に使用されている。また、無機蛍光体への応用も検討されている^(1,2)。このドロマイトを中空粒子化することで、軽量化、断熱化だけでなく光学特性も変化できるため、応用が広がると思われる。

ドロマイト中空球状粒子の調製には、ケイ酸塩中空粒子の調製で実績のある乳化液膜法を用いることとした^(3,4)。

この手順としては、まず内水相にケイ酸ナトリウム水溶液、油相にクロシン溶液(界面活性剤、金属抽出剤を含む)を用い、ホモジナイザーによって一次乳化し W/O エマルジョンを調製する。次に、生成したエマルジョンを外水相である各種金属塩水溶液中に投入し、攪拌することで (W/O)/W エマルジョンが形成される。この時、抽出剤により外水相から内水相へ金属イオンが輸送され、内部油水界面近傍でケイ酸との沈殿反応を生じ、壁が形成される。従来の界面反応法と比べ、金属輸送担体を利用することにより短時間で効率的にカプセル形成が可能である点が、乳化液膜法の特徴である。本研究では、この手法を炭酸塩中空粒子形成に用いた。

本課題では、乳化液膜法(W/O/W エマルジョン)での粒子調製だけでなく、エマルジョン界面での反応をより効率的に、そして均一化するために、予め金属を担持した油相と W/O エマルジョンを混合して界面反応を行うことで反応系の改良を行った。また、微小流路内で連続的な

W/O エマルションの形成と界面反応を行うことで均一な粒子形成を試みた。

2. 研究方法

2.1 W/O/W エマルションを用いた粒子調製

内水相として 0.75 M の炭酸ナトリウム水溶液 (25 ml), 油相として 2.0 wt% の界面活性剤 Span80 と 0.2 wt% の抽出剤 D2EHPA を含有したトルエン (50 ml) を用い, それらの溶液を接触後ホモジナイザーで攪拌 (4,000 rpm, 15 min) し, W/O エマルションを形成させた。この W/O エマルションを外水相の 0.75 M 塩化マグネシウム水溶液 (200 ml) に加えて 300 rpm で攪拌し, W/O/W エマルションを調製した。2 時間攪拌させた後, 蒸留水洗浄と遠心分離を 3 回繰り返して凍結乾燥を行い粒子を回収した。

2.2 W/O エマルションを用いた粒子調製

始めに, 溶媒抽出法で油相に Mg^{2+} を担持した金属ローディング液を調製した。油相に 0.5 M の D2EHPA 含有トルエン (200 mL) を, 水相に 0.5 M 塩化マグネシウム水溶液 (200 mL) を用い, 2 相を一晩接触振盪 (100 rpm) して金属抽出を行った。この時, 水相 pH の調整にはアンモニア水を用いた。振盪後の油相を回収し, Mg^{2+} ローディング液とした。抽出操作後の水相中金属濃度を誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光装置で測定し, 分配比 (D) を次式で算出した。 $D = [M]_{org} / [M]_{aq}$, ($[M]_{org}$ は油相中の Mg^{2+} 濃度, $[M]_{aq}$ は水相中の Mg^{2+} 濃度とする。)

続いて, 金属ローディング液と W/O エマルションの混合による界面反応を実行した。内水相に 0.5 M 炭酸ナトリウム水溶液 (25 ml), 油相に 5 wt% Span80 を含んだトルエン (50 ml) を用いて, それらを混合後にホモジナイザーで高速攪拌 (3,000 rpm, 15 min) し, W/O エマルションを形成させた。このエマルションを, 150 rpm で攪拌しているローディング液に加え, 反応させた。60 分間攪拌後に, 遠心分離 (3,500 rpm, 5 min) と蒸留水洗浄を数回繰り返し, その後凍結乾燥し回収した。

2.3 微小流路内でのエマルション形成と粒子調製

シリンジポンプを用いて, マイクロシリンジから油相 (Span 80 を溶解したトルエン) を内径 0.5 mm, 外径 1.0 mm の PTFE チューブへ一定流量で送液し, その流路途中で水相 (炭酸ナトリウム水溶液) をマイクロシリンジで注入することで, W/O エマルションを一定間隔で形成させた。その W/O エマルションの流量と同じ流量で Mg^{2+} ローディ

ング液を別の PTFE チューブへ送液し, それぞれの流路を T 字管へ接続することで混合した。T 字管出口側に接続した PTFE チューブを 2 時間静置後, チューブから取り出した溶液を遠心分離とトルエン洗浄を数回繰り返して, その後凍結乾燥し回収した。

2.4 粒子の表面及び断面の観察

上記方法で調製した炭酸塩粒子は, 収束イオンビーム加工観察装置 (FIB, 日本電子株式会社 JEM-9320FIB) を用いて加工後, 粒子の表面と断面を走査イオン顕微鏡 (SIM) で観察した。

3. 研究結果・考察

3.1 W/O/W エマルションを用いた炭酸塩中空粒子の調製

本研究ではまず初めに, W/O/W エマルションの界面で無機沈殿反応を進行し中空粒子を形成させる乳化液膜法を用いてドロマイト ($CaMg(CO_3)_2$) 中空粒子の調製を試みた (Fig. 1)。内水相に炭酸ナトリウム, 外水相に塩化カルシウムと塩化マグネシウムを溶解させておくことで, 複合金属を含む炭酸塩粒子形成を期待した。Fig. 2 に外水相中の金属イオン濃度の時間変化を示す。時間とともに Mg^{2+} と Ca^{2+} は減少し, Na^+ が増加することが確認された。このことから, W/O/W エマルション中で無機沈殿反応が良好に進行していることが確認された。また, 30 分程度で反応が終了することも判明した。しかしながら, 外水相中の Mg^{2+} と Ca^{2+} の減少速度を比較すると, Ca^{2+} の方が明らかに大きいことが確認された。これは油相中に存在する抽出剤 D2EHPA と金属イオンとの親和性が影響していると考えられる。乳化液膜法では, 外水相の金属が油相に抽出され, その後内水相に逆抽出され炭酸塩濃度が過飽和に達すると沈殿が生じる。つまり, 外水相から抽出されやすいものの方が優先的に沈殿反応を進めるため, 回収した粒子中へは Ca^{2+} が多く導入されていることが予想された。次に, この方法で調製した粒子を走査型イオン顕微鏡 (SIM) で観察した。撮影した SIM 写真を Fig. 3 に示す。球状粒子は観察されたが, 異形のものも多く観察された。また, イオンビームで加工し断面を観察すると, すべての粒子が中空粒子であった。エマルション界面で無機反応を起こすことでドロマイト球状中空粒子を得ることを目指しているが, まず炭酸塩の均一球状粒子を調製する条件を検討することが重要であると考えた。そのため, 続いて

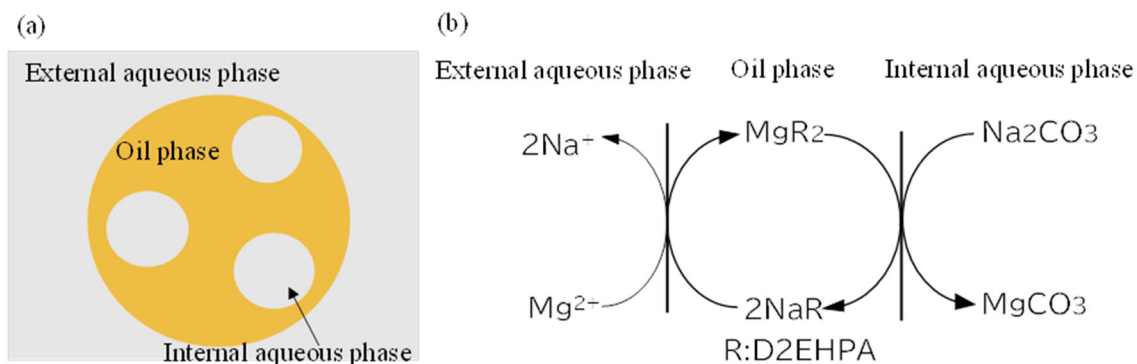


Fig. 1 Diagram of the interface reaction using W/O/W emulsion.
 (a) Illustration of W/O/W emulsion, (b) Formation mechanism of microcapsules

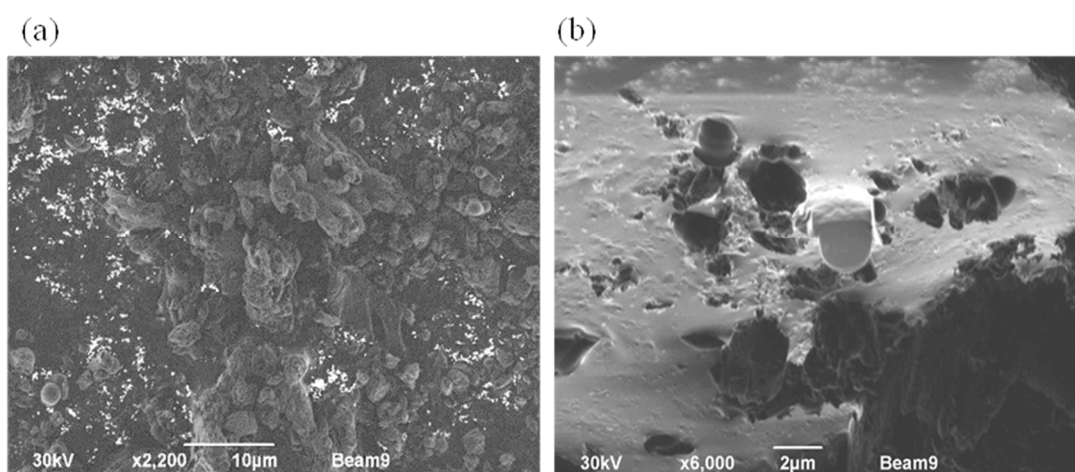


Fig. 2 SIM photographs of (a) surface and (b) cross section of multiple metal-carbonate microcapsules prepared using W/O/W emulsions.

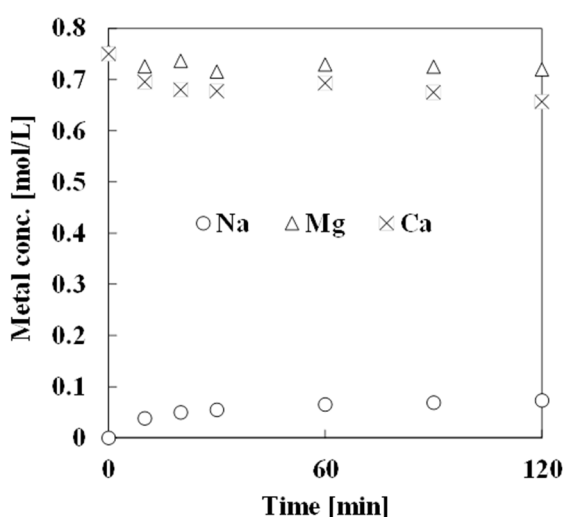


Fig. 3 Time course of metal cation concentration during formation of microcapsules.

単一金属での粒子調製を検討した。

W/O/W エマルジョンの外水相中に塩化マグネシウムを溶解させて炭酸マグネシウム ($MgCO_3$) 中空粒子の調製を試みた。得られた粒子の SIM 写真を **Fig. 4** に示す。凝集しているものはあるが、ほとんどの粒子が球状であった。断面を観察したところ割合は多くないものの中空粒子の存在が確認された。この結果から、W/O/W エマルジョンの内部油水界面での無機沈殿反応は、エマルジョン毎で進み方が異なっていることが予想された。そのため、界面反応を均一に進める反応系として、乳化液膜法を改良した W/O エマルジョンでの界面反応で粒子調製を検討することとした。

3. 2 W/O エマルジョンを用いた炭酸塩中空粒子の調製

乳化液膜法は W/O/W エマルジョンの外水相中金属を油相を介して内水相へ輸送することで界面での無機沈殿

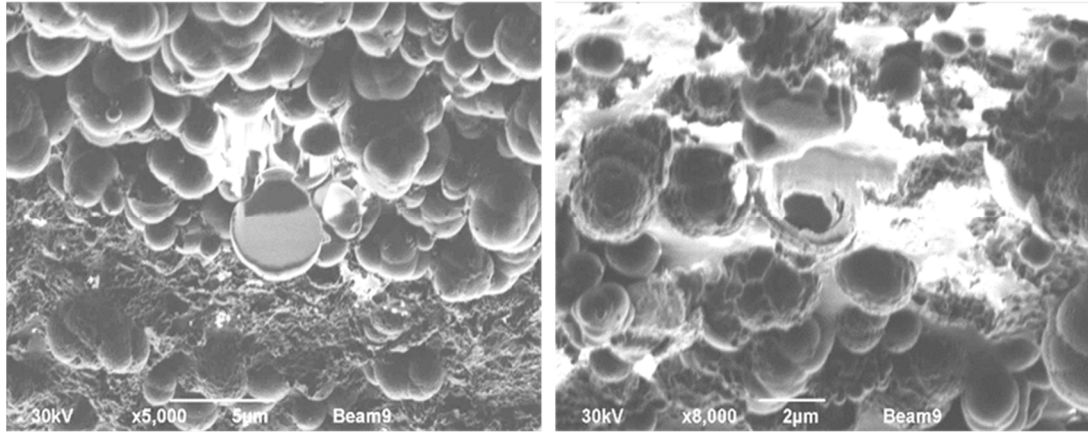


Fig. 4 SIM photographs of cross section of $MgCO_3$ microcapsules prepared using W/O/W emulsions.

反応を引き起こす。この時、金属抽出剤により金属の移動がスムーズに進行する。しかし、油相内部に存在する水滴は外部に存在するものに比べ金属輸送において不利であり、エマルション全体の界面反応を均一に進めることは困難と考えられる。また、W/O/W エマルションにおいては内水相と外水相の接触が常に生じており、その時に生じる物質移動は不均一粒子形成を引き起こす。そこで、乳化液膜法の反応プロセスを「油相への金属抽出」と「油水界面での無機沈殿反応」の単純な2つのプロセスへ分離した中空粒子調製法を検討した (Fig. 5)。方法としては、以前ケイ酸塩中空粒子調製で開発した技術を炭酸塩中空粒子調製へ応用した。

まず、油相への Mg^{2+} 抽出を2相接触で行った。金属抽

出は、抽出剤として利用した D2EHPA 中のリン酸基の H^+ と Mg^{2+} がイオン交換することで進行する。そこで、効果的な粒子調製を実現するために使用する D2EHPA の H^+ を完全に Mg^{2+} に置換した抽出液 (以下金属ローディング液) を作製する抽出条件の検討を行った。Fig. 6 に抽出実験後の水相の平衡 pH と分配比 D の関係を示す。水相 pH が高くなるにつれ油相への金属抽出量が増加していることが確認された。抽出剤である D2EHPA と Mg^{2+} は 2:1 の割合で錯形成をすることが知られていることから、D2EHPA の H^+ が完全に Mg^{2+} と置換する理論的な D 値は 1 である。Fig.6 で示されるように完全に Mg^{2+} 置換したローディング液を得ようとする、平衡 pH が 9 以上あれば良いことが判明した。

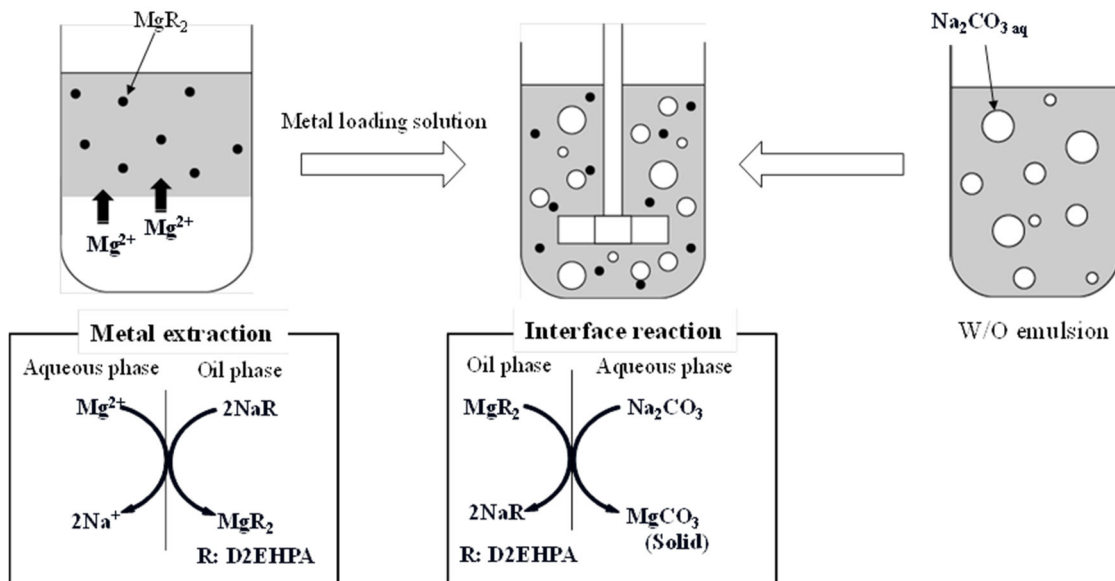


Fig. 5 Diagram of the interface reaction using W/O emulsion.

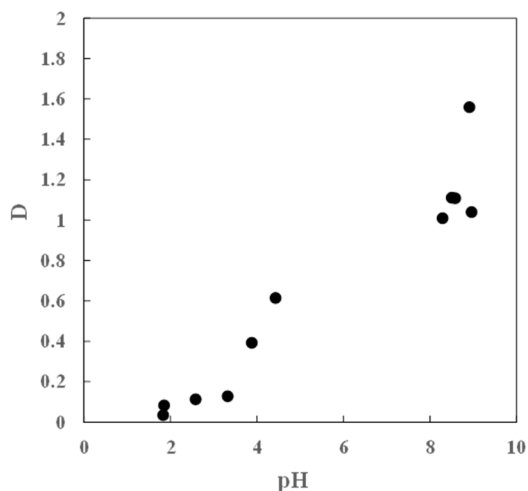


Fig. 6 Effect of equilibrium pH on the distribution ratio.

続いて、完全に Mg^{2+} 置換したローディング液を用いて炭酸塩中空粒子の調製を試みた。3.1 の結果で示したように、複合金属で界面反応を実行するよりも単一金属で行った方が良好に球状粒子が得られる可能性が高く、また反応条件の設定が行いやすいため、ここでは Mg^{2+} のみのローディング液での反応を検討した。Fig. 7 に得られた $MgCO_3$ 粒子の表面と断面の SIM 写真を示す。エマルション径が均一でないため得られた粒子の大きさも均一ではなかったが、ほとんどの粒子が球状粒子として得られた。また、断面を観察したところ、比較的大きな (10 μm 以上) 粒子はほとんどが中空構造を有していることが判明した。金属ローディング液を用いて W/O エマルション界面で無機沈殿反応を行うと、すべての水滴界面で均一な反応が

進むと考えられ、また高濃度の Mg^{2+} と CO_3^{2-} の反応が実行できるため、効率的な中空粒子形成が実現できたと推察した。

3.3 微小流路内でのエマルション形成と炭酸塩中空粒子の調製

W/O エマルションの粒子径を均一にし、水滴同士の接触もない環境下で界面反応を起こすことができれば、炭酸塩中空粒子の粒子径、壁厚を制御した均一な粒子が調製できると考えられる。そこで、微小流路を用いた均一無機中空粒子の調製を試みた (Fig. 8)。微小流路を流れる油相に、マイクロシリンジを用いて水相を押し出すことで、水滴を 1 滴ずつ形成し、その後金属イオンを含有した油相と接触させることで、エマルション水滴同士の接触がない環境下での沈殿反応を実行した。ここでは、この方法により形成されるエマルションと界面反応で形成される粒子の特性評価を行った。

微小流路で均一径エマルションの調製と粒子径制御が可能かを評価するために、油相流量を変化させてエマルション形成を試みた。油相流量に対して形成したエマルション径を Fig. 9 に示す。油相の流量を上げることでエマルションの平均径が小さくなることが確認された。この方法で、任意の大きさのエマルションが形成できることが判明したため、得られたエマルションで $MgCO_3$ 粒子の調製を試みた。エマルション形成後にエマルションと金属含有油相が接触すると間もなく、エマルション水滴内が白濁することが確認され、無機沈殿反応が進行していることが分かった。形成した粒子の実体顕微鏡観察によりエマルション内水

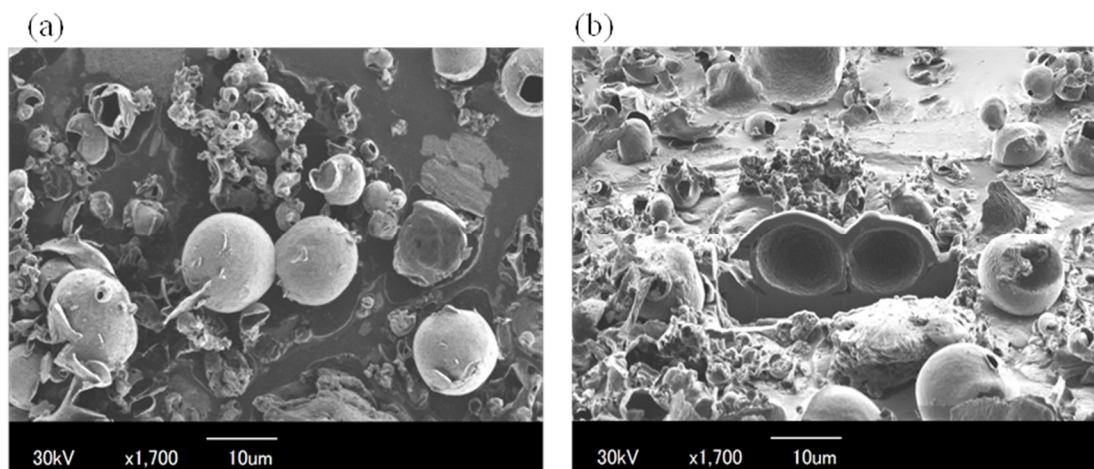


Fig. 7 SIM photographs of (a) surface and (b) cross section of $MgCO_3$ microcapsules prepared using W/O emulsions.

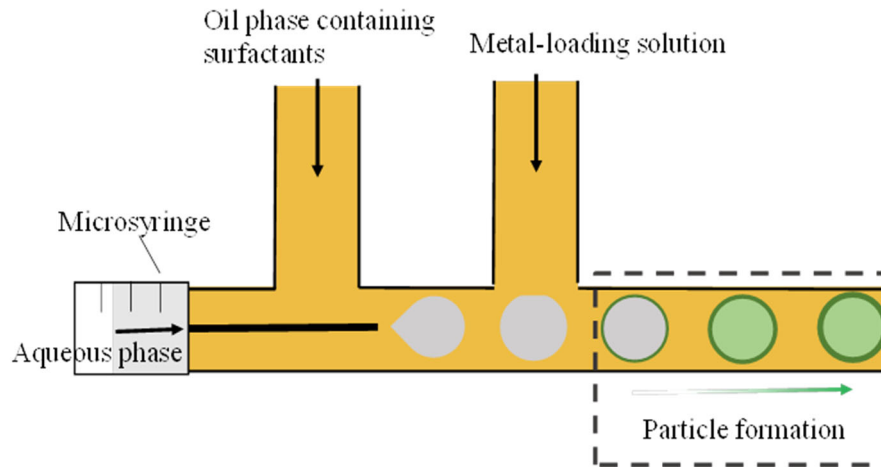


Fig. 8 Diagram of the emulsion formation and interface reaction using a microfluidics.

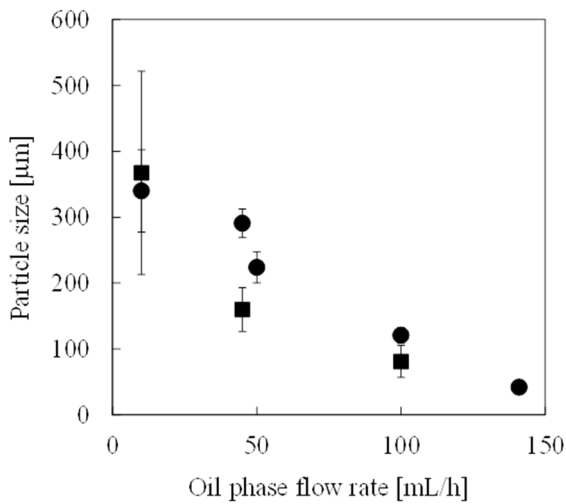


Fig. 9 Particle size of W/O emulsions and MgCO_3 particles prepared using a microfluidics.

滴を反映した球状粒子が得られたことが確認された。しかし、得られた粒子は脆く乾燥後に形状を維持することができなかった。そこで、無機反応が十分に進行していないことが予想されたため、ローディング液中 Mg^{2+} 濃度を変化させて粒子調製を検討したところ、予想に反して低濃度 Mg^{2+} 溶液を用いた方が反応が進行することが判明した。つまり、 Mg^{2+} 濃度が高いと無機沈殿反応を阻害していることとなるが、この理由が解明できていないため、引き続き検討中である。さらに、得られた粒子を SIM 観察したところ粒子形態が制御できていないことが判明したため (**Fig. 10**)、調製条件についても検討中である。

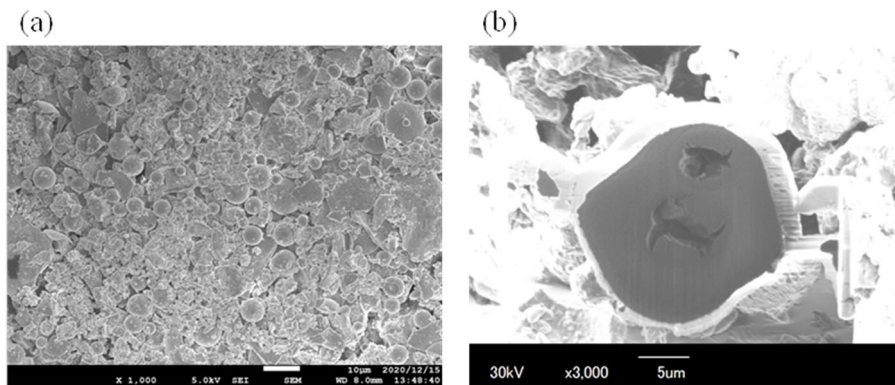


Fig. 10 SIM photographs of (a) surface and (b) cross section of MgCO_3 microcapsules prepared using microfluidics.

5. 今後の課題

微小流路を用いた中空粒子調製条件を最適化し、粒子径、壁圧の制御ができる技術の確立を目指す。単一金属炭酸塩の調製が可能となった後に、複数の金属(Mg、Ca)からなる炭酸塩中空粒子の調製を目指す。また、任意の金属組成へ制御する技術を開発し、機能性材料への応用を検討する。

6. 文献

- 1) T. Kimura, Y. Wada, S. Kamei, Y. Shirakawa, T. Hiraki, M. Matsumoto, Synthesis of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ from Concentrated Brine by CO_2 Fine Bubble Injection and Conversion to Inorganic Phosphor, *J. Chem. Eng. J.*, 53, 555-561 (2020)
- 2) H. Wang, Y. Wang, Q. Zhao, X. Zhou, H. Zou, Y. Song, Y. Sheg, The preparation, structure and luminescent properties of $\text{Mg-CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, *CrystEngComm*, 23, 1517-1528 (2021)
- 3) I. Morishige, M. Hirata, E. Toorisaka, T. Ohtake, T. Hano, Preparation of Various Metal-Silicate Microballoons using W/O/W Emulsion. *Journal of Microencapsulation*, 22, 291-301 (2005)
- 4) E. Toorisaka, I. Morishige, M. Hirata, T. Hano, Preparation of Multiple Metal-Silicate Microcapsules with Emulsified Liquid Membrane, *ITE-IBA Letters on Batteries, New Technology & Medicine*, 3, 46-52 (2010)

Development of Multiple Metal-Carbonate Hollow Particles Using a Selective Extraction Method of Bittern Component

Eiichi Toorisaka

Yamaguchi University, Graduate School of Science & Technology for Innovation

Summary

The goal of this study is to prepare hollow particles of dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) by selectively extracting Ca^{2+} and Mg^{2+} in bittern using the W/O/W emulsion method. When carbonate particles were prepared by the reaction of Ca^{2+} and Mg^{2+} in the external aqueous phase with CO_3^{2-} in the internal aqueous phase, it was possible to prepare spherical particles by the reaction at the oil-water interface. However, there were few particles with hollow structure and Ca^{2+} was preferentially introduced. Therefore, as a preliminary step to the preparation of dolomite particles, the preparation of magnesium carbonate (MgCO_3) hollow particles in a single metal reaction system of Mg^{2+} was attempted. As a result, it was difficult to prepare hollow structures efficiently in the reaction using W/O/W emulsions. It was predicted that the interfacial reaction would not be uniformly controlled in W/O/W emulsions because the metal would not be equally transported to each internal aqueous phase. To improve this problem, an interfacial reaction was performed by mixing a W/O emulsion with an oil phase containing metal ions beforehand. Then, it was found that this method facilitated the formation of hollow spherical particles. Currently, I am investigating uniform hollow particle preparation by performing emulsion formation and interfacial reactions using microfluidics.