



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Pore Structure Control and Characterization of Porous Ceramics using Starch as a Pore-forming Agent[an abstract of entire text]
Author(s)	植松, 昌子
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15412号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91715
Type	doctoral thesis
File Information	15412_UEMATSU_Masako_summary.pdf



学 位 論 文 の 要 約

博士の専攻分野の名称 博士 (工学)

氏名 植松 昌子

学 位 論 文 題 名

Study on pore structure control and characterization of porous ceramics using starch
as a pore-forming agent

(デンプンを造孔剤に用いたセラミックス多孔体の気孔構造制御とその評価に関する研究)

マクロ～ミクロ～ナノサイズ空間を持つ多孔質材料は、環境、エネルギー、光学、医療、エレクトロニクスなど幅広い分野で利用されており、特に近年は地球温暖化に伴う環境問題の解決に資する材料として高い期待が寄せられていることから、その気孔構造制御技術の高度化は益々重要性を増している。セラミックス多孔体製造に広く用いられてきたプロセスである気孔形成材除去法において、マクロ気孔形成の造孔剤には、ポリマービーズや炭素、デンプンなどが利用されてきたが、いずれも、もとの粒子形状をテンプレートとする粒状気孔の導入に利用されるのが一般的だった。本研究では、Fig. 1 に示すように、デンプンが、加水と加熱に続く冷却処理によって3次元ネットワーク構造を自己形成する、糊化・老化と呼ばれる現象を示すことに着目し、セラミックス成形体の内部でデンプンに自己ネットワーク構造を形成させ、それを造孔剤として利用する新たな多孔体の作製プロセスを開発した。また、デンプンの加熱処理方法や組成などのプロセスの調整で、そのネットワーク構造を変化させることができ、セラミックス多孔体のマクロ気孔構造の制御が可能であることを実証した。本研究では、セラミックス多孔体の原料として、結晶構造由来のミクロ孔を有するゼオライト、結晶方位によって表面電位が異なるハイドロキシアパタイトを用いて、デンプンによる連通マクロ気孔構造と、結晶の微細構造の機能性とを合わせ持つ多孔体を作製し、これらの多孔体で、気孔構造由来の新たな機能が発現することを明らかにした。さらに、連通マクロ気孔の構造評価法として、本研究の特色の一つである共焦点レーザー蛍光顕微鏡と浸液透光法を用いた内部構造の3次元観察法を提案した。Fig. 2 に観察方法の模式図を示す。浸液透光法は、原料と同屈折率の液体を多孔体サンプルに含浸させることで、内部の透過観察を可能にする手法である。この3次元観察法により、従来の気孔構造評価法である窒素ガス吸着法、水銀圧入法、および2次元的な顕微鏡観察法や、一般的なマイクロ X 線 CT 装置では評価困難な、数ミクロンサイズのマクロ気孔の3次元的な構造評価が可能であることが実証された。

第1章では、気孔の分類、多孔質材料の応用先と構造設計、代表的なミクロポーラス材料であるゼオライトの特性と合成方法、マクロポーラスセラミックスの作製プロセス、気孔構造の評価方法について概説する中で、セラミックス多孔体の応用に関する本研究の位置づけを示し、本論文の研究目的を述べた。

第2章では、ゼオライトの粉末を原料に用いてバルク体を作製し、その作製プロセスと多孔体の内部構造との関係を検証した。原料となるゼオライトは、産業に広く用いられている ZSM-5 を選択した。ゼオライトは、種類によって分解温度は異なるが、高温で分解するため、一般的に焼結によるバルク化が困難で、通常はナノからミクロンサイズの結晶性の粉末として水熱法で合成される。そこで、ドライゲルコンバージョン (DGC) 法と呼ばれる、高圧水蒸気を用いたゼオライトの合成プロセスを参考に、造孔剤にデンプン粉末、バインダーにコロイダルシリカを使用し、作製した成形体を 180℃の高圧水蒸気環境で 24 時間処理後、450℃で 24 時間脱脂処理するプロセスで

バルク体を作製した。一般的な DGC 法の模式図を Fig. 3 に、本研究でバルク体の高圧水蒸気処理に用いたシステムの模式図を Fig. 4 に示す。得られたバルク体の微構造は、X 線回折法、窒素ガス吸着法、水銀圧入法、電子顕微鏡による破面観察、および共焦点レーザー蛍光顕微鏡と浸液透光法による 3 次元観察法で評価された。Fig. 5 に示す XRD 測定の結果から、作製したバルク体が ZSM-5 ゼオライトの結晶構造を保ち、ミクロ孔を有することが確認された。また Fig. 6 に示す窒素ガス吸脱着等温線から、バルク体がメソ孔を有すること、さらに Fig. 7 に示す共焦点蛍光顕微鏡による内部の 3 次元観察測定の結果から、熱処理プロセスによってマクロ孔構造が変化することが確認された。本研究で用いた内部構造の 3 次元観察手法がゼオライトバルク体に適用可能であり、デンプンの種類や加熱処理などのプロセス変更によって気孔構造が制御可能なことを明らかにした。

第 3 章では、前章で作製したゼオライトバルク体の特性を調査した。特に、ガスや液体の分離精製や環境浄化用途への応用で重要な、圧縮強度、水蒸気の吸着特性、ガス透過性を測定し、バルク体の微構造との関係を考察した。作製したバルク体は、一般的なコンクリート（18～24MPa）と同程度である 20MPa 以上の圧縮強度を持つことが確認され、強度の観点からは実用可能性のある材料であることが示された。また、ゼオライトをバルク化することで、水蒸気の等温吸着線に、原料ゼオライト粉末には見られないヒステリシス曲線が現れ、このバルク体は調湿素材としての応用可能性があること、さらに、デンプンの加熱処理方法を変更してマクロ孔の連通性を高めたサンプルで、窒素ガスの透過性向上が確認され、本研究の気孔構造の制御手法によって特性の変更が可能であることが実証された。

第 4 章では、前章までに述べた、デンプンを造孔剤として利用する多孔体の作製プロセスおよび共焦点レーザー蛍光顕微鏡による内部構造 3 次元観察法の、ハイドロキシアパタイト多孔体への適用を検討した。ここでは、ハイドロキシアパタイトの結晶面における表面電位の異方性を利用した、汚染水処理用途のセラミックス多孔体の作製を目的とし、デンプン造孔剤およびフリーズドライ成形法を用いて、内部に連通気孔構造を導入したハイドロキシアパタイト多孔体を作製して、その 3 次元構造を評価した。Fig. 8 に、造孔剤であるスターチの処理プロセスが異なる、2 種類のハイドロキシアパタイト多孔体の 3 次元構造を示す。第 2 章と同様に、プロセスによって多孔体の内部構造が変化すること、本研究で用いた 3 次元観察法がハイドロキシアパタイト多孔体にも適用可能なことが実証された。

第 5 章では、前章で作製したハイドロキシアパタイト多孔体の汚染水浄化フィルターとしての利用を検討した。本研究では、ハイドロキシアパタイト多孔体をフィルターとして用い、汚染された液中からバクテリアおよびウィルスを取り除く試験を実施して、その性能を検証した。大腸菌を 2.4×10^7 Cells/ml の濃度で含むバッファ液を、1 回につき 5ml、連続して 4 回吸引濾過し、濾液に検出可能な濃度の大腸菌が含まれていないことが確認できた。また、ヒトコロナウィルス 229E をウィルス感染価 1.8×10^5 TCID₅₀/ml の濃度で含むバッファ液を、1 回につき 5ml、連続して 2 回吸引濾過し、濾過によって 99.998% のウィルスが除去されたことも確認された。これらの結果から、汚染水浄化フィルターとしてのハイドロキシアパタイト多孔体の応用可能性が示された。

第 6 章では本論文を総括した。ネットワーク構造を形成するデンプンを造孔剤に用いたセラミックス多孔体の気孔構造制御により、多孔体の機能性向上が可能であることを明らかにした。また、本研究でゼオライト及びハイドロキシアパタイトの 2 種のセラミックスに適用された内部構造の 3 次元観察法は、浸液透光法が適用される材料ならば原理的に適用可能で、従来の気孔構造評価法を補完できる手法であると結論付けた。

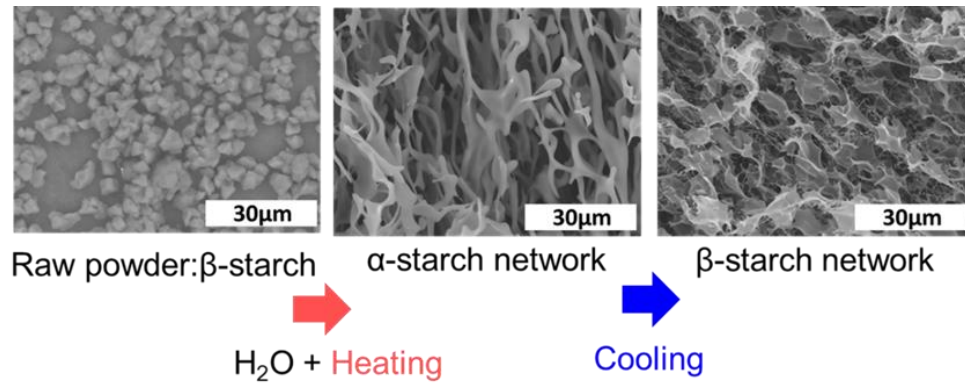


Fig. 1 Morphological changes of rice starch due to gelatinization and retrogradation [K. Ishii, M. Shimizu, H. Sameshima, S. Samitsu, T. Ishigaki, T. Uchikoshi, Ceramics International 46(9) (2020) 13047-13053.]

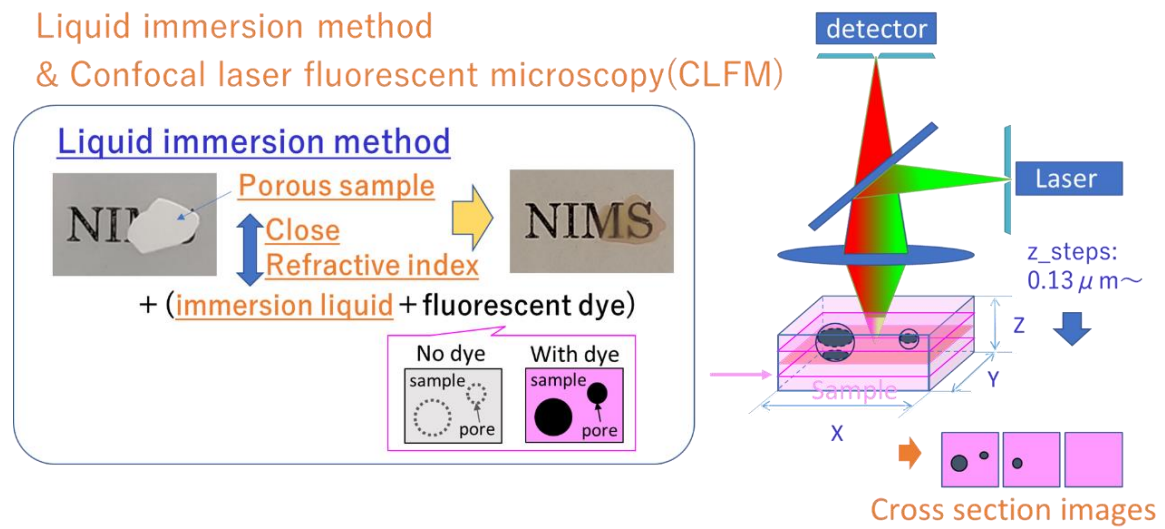


Fig. 2 Observation of pore structure by a confocal laser fluorescent microscope using the liquid immersion method

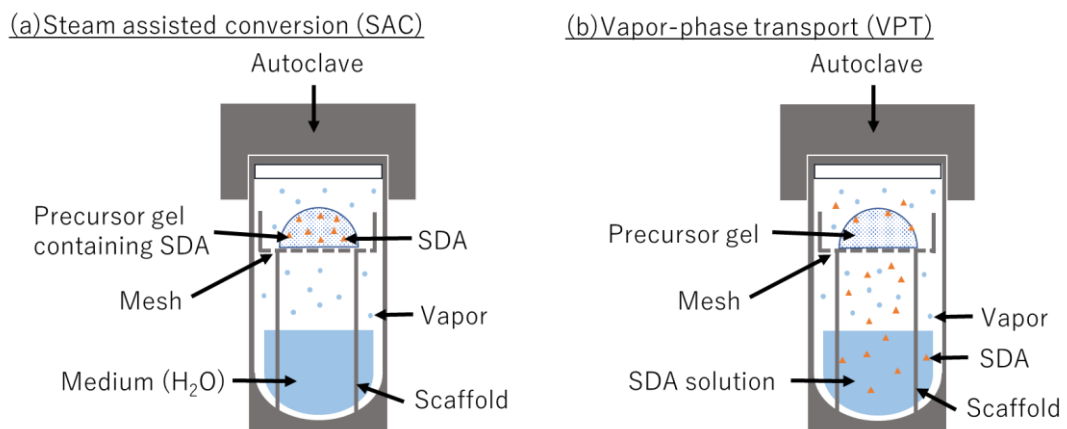


Fig. 3 Dry gel conversion (DGC) method (a) Steam-assisted conversion (SAC), (b) Vapor-phase transport (VPT)

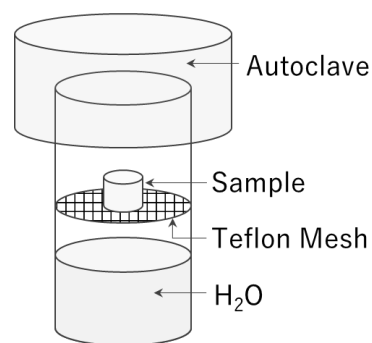


Fig. 4 Schematic illustration of the sample heating process in an autoclave

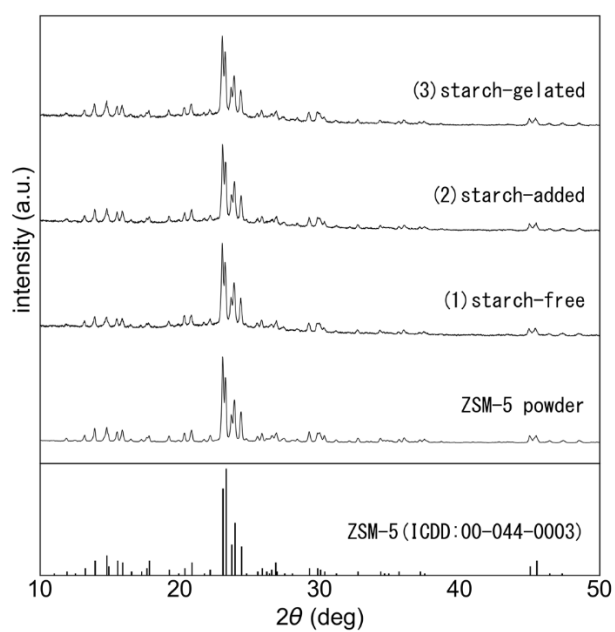


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of raw ZSM-5 powder and the bulk samples

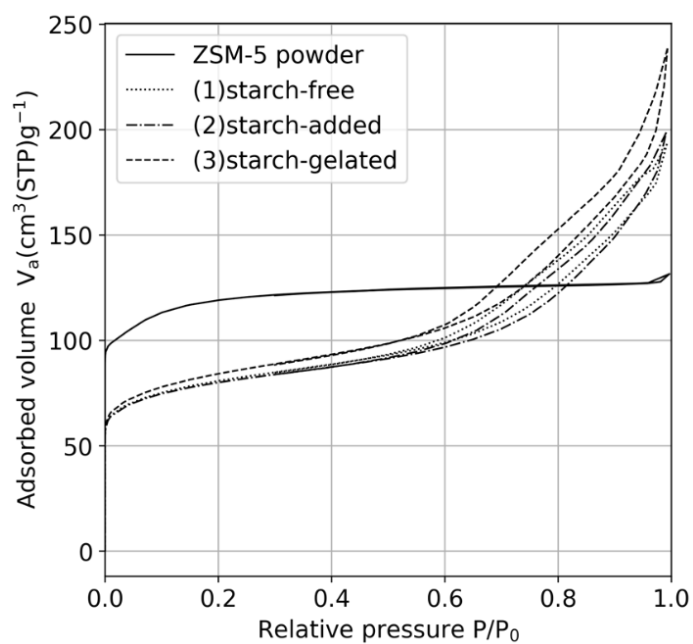


Fig. 6 N₂ adsorption/desorption isotherms measured at 77K

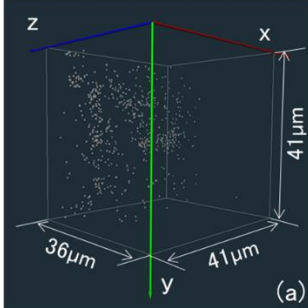
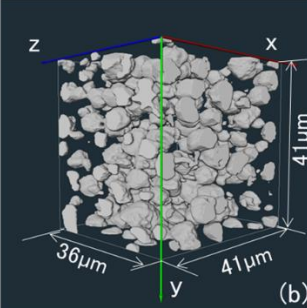
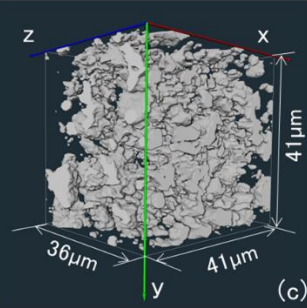
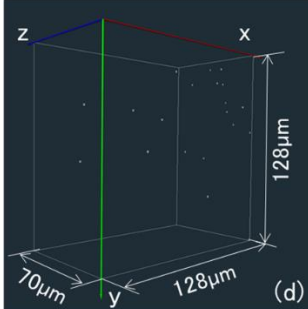
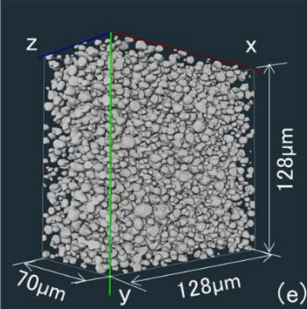
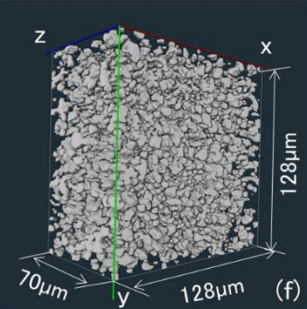
Sample	(1)starch-free	(2)starch-added	(3)starch-gelated
Voxel: $0.08\mu\text{m}$ Field of view: $41\times 41\times 36\mu\text{m}$	 (a)	 (b)	 (c)
Voxel: $0.25\mu\text{m}$ Field of view: $128\times 128\times 70\mu\text{m}$	 (d)	 (e)	 (f)

Fig. 7 The three-dimensional images of macropores created from CLFM images

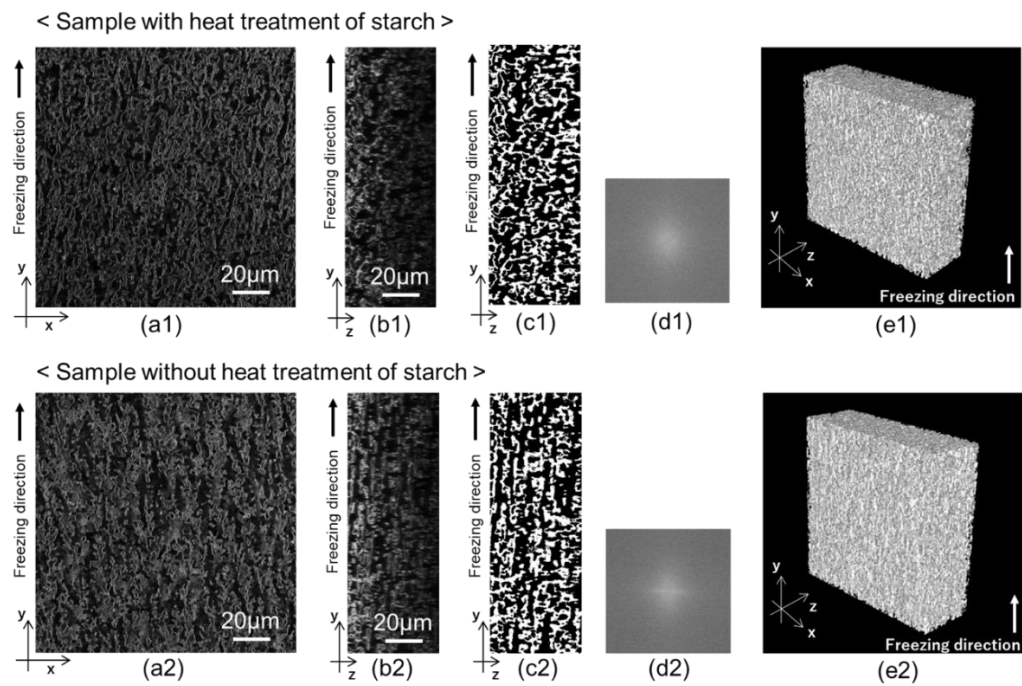


Fig. 8 (a1, a2) Cross-sectional images of the hydroxyapatite porous body observed by CLFM, (b1, b2) YZ-plane images, (c1, c2) binarized YZ plane images, (d1, d2) Fast Fourier Transform images of binarized YZ-plane images, and (e1, e2) Three-dimensional images created by stacking the cross-sectional observation images