

平成 30 年 4 月 27 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06474

研究課題名(和文) シート構造を有するメソポーラスシリカの創製とその応用に関する研究

研究課題名(英文) National Institute of Advanced Science and Technology

研究代表者

加藤 且也 (Kato, Katsuya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・総括研究主幹

研究者番号：70356781

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオンや酵素を効率的に吸着させ回収する機能を発揮するシート型メソポーラスシリカ(MSP)の合成とその応用について検討した。トリブロック型P123と正電荷を持つCTACの2種類の界面活性剤を組み合わせたデュアルテンプレート法を採用することで、シート状のMPS粒子が得られた。合成したシート状MPSに有機修飾を施したカルボキシル化MPSを用いて、金属イオン混合溶液から、ディスプロシウム(Dy)選択的吸着量を検討した。その結果、N-(6-aminoethyl)amino propyl基およびカルボキシル基で修飾されたシート形状MPSが、最も高いDy吸着量を示すことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Stable supply of dysprosium (Dy) is one of the major problems in the automotive industry due to the increase in Dy consumption and low volume production. Therefore, investigations on new recycling methods are extremely demanding. We focused on mesoporous silica particles (MPS) that have tunable nanoscaled mesopores. The silica materials were treated via amino functionalization by replacing silane coupling reagents, 3-aminopropyltriethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane, and N-(6-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, as well as via carboxyl functionalization using diglycolic acid, respectively. Selective Dy ions adsorption from several metal ions in the solutions was performed using these materials. Interestingly, MPS sheet-2HNHCOOH having sheet like morphologies presented the enhanced Dy ions adsorption. The results suggested that the MPS sheet-2HNHCOOH was a candidate material for the selective Dy ions adsorption.

研究分野：材料工学、生体材料

キーワード：メソポーラスシリカ 吸着 構造制御 タンパク質 金属イオン シート構造 カーボン 酵素

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、高効率な自動車排ガス浄化や金属イオン回収、選択的な有機物の吸着などを達成するために、ナノ空間が高度に制御された無機ならびに有機多孔体の開発が求められている。セラミックスを始めとして、ポリマーやカーボン系材料を始めとする様々な候補化合物の中で、メソポーラス材料、特にメソポーラスシリカの合成研究とその応用開拓が世界中で活発に実施されている。メソポーラスシリカ (MPS) は、1990年に早大黒田らの研究グループ (Yanagisawa, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 988-992 (1990)) や 1992年に米国モービル社 (Kresge, *et al.*, *Nature*, 359, 710-712 (1992)) により開発された材料として知られている。いわゆるメソポア領域 (2~50 nm) に比較的狭い範囲で細孔分布を有し、細孔容積は、0.5~2.0 cm<sup>3</sup>/g、及び、比表面積は、800~1,200 cm<sup>2</sup>/g と極めて大きいという特徴を持ち、この様なシリカ系材料は他に例がない。この特徴を活用した触媒、吸着・分離剤、クラスター合成のマイクロ容器等への様々な応用が現在盛んに検討されている。

(2) 最近、ナノシート構造を持つ無機材料が注目を集めている。ナノシートとは厚み方向がナノメートルオーダーであるのに対して、横サイズがその数百倍以上という高い異方性を持つ2次元物質のことである。その特異的な構造を利用した電池やスーパーキャパシタへの応用研究が急速に展開されている。両材料の利点をあわせ持つ、つまり、シート構造を有するメソポーラスシリカは、様々な応用展開を考える上で非常に興味ある材料である。しかし、ナノシート (数 nm 厚さ~数 um 横サイズ) やシート (数十 nm 厚さ~数十 um 横サイズ) 構造を持つメソポーラスシリカの実用的な作製方法は確立されておらず、その応用展開は今のところ未開拓のみである。

(3) 一方、これまでに我々の研究グループでは、酵素の活性安定化部材としての MPS の活用を目指して、材料合成・細孔制御・生体分子固定化法の最適化について系統的に研究を実施している。この研究の展開として、2種類の有機テンプレートを利用することで、比較的容易なプロセスでシート型 MPS の作製に成功した。またそのシート上にタンパク質の一種であるチトクローム C を固定化することで、溶液中に存在するチトクローム C の活性と比較して、約 140%タンパク質活性が上昇することを、最近見いだした (Nakanishi *et al.*, *RSC Advances*, 4, 4732-4735, 2014)。以上の結果から、シート型 MPS は、単球型などのこれまでに多数報告例のある MPS (MCM-41 や SBA-15 等) と比較して、より高い吸着特性と活性発現能力を兼ね備えた、様々な物質の固定化材料と

して有望であると着想した。そこで今回の研究課題では、シート型 MPS の効率的な作製方法を確立するとともに、当該材料の有効な応用先である、金属イオンの吸着材料および酵素固定化剤としてのバイオ電池用シート型メソポーラスカーボン (MPC) の開発を行う。

## 2. 研究の目的

(1) 近年、高効率な自動車排ガス浄化や金属イオン回収、選択的な有機物の吸着などを達成するために、粒子形状や細孔サイズがナノレベルで制御された材料開発が求められている。本研究課題では、『シート型メソポーラスシリカ (MPS)』について、その簡便な作製方法を確立し、その応用先として、金属イオン吸着材およびバイオ電池電極材としての適応を図る。

(2) これらの目標を達成に向け、① 数十 nm 厚さ~数十 um 横サイズのシート構造を有する MPS の簡便な作製条件を見だし、② その表面改質を行い、金属イオンの吸着親和性を増大させる機能を付加する技術を開発する。③ また MPS をカーボン化しその表面にバイオ電池用酵素を固定化することで、酵素活性が安定化するシート型メソポーラスカーボン (MPC) の最適構造を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 平成27年度は、シート型 MPS の簡便な作製方法の確立を行う。MPS の粒子構造を決定する要因である有機テンプレートおよびシリカ源の選出、ゾルゲル反応プロセスの最適化を実施する。

(2) 平成28年度は、前年度に作製したシート型 MPS の表面改質を行い、高効率な金属イオン吸着剤を作製する。シート型 MPS の金属イオンとの吸着親和性が増大させるため、各種シランカップリング剤を用いて MSP 表面改質を行い、銅や亜鉛イオンの吸着能が最大となる表面構造を決定する。

(3) 平成29年度は、シート型 MPS のカーボン化を行い、バイオ電池作製に向けた酵素固定化とその反応解析を行う。MSP をカーボン化させる方法・条件を検討し、シート型メソポーラスカーボン (MPC) の作製条件を決定する。また MPC 上にバイオ電池用酵素を固定化させ活性発現評価を行い、活性が最大となるシート構造および酵素固定化方法を確立する。

## 4. 研究成果

(1) メソポーラスシリカ (MPS) は粒子の表面に 2-50 nm のメソ細孔を保持したシリカ粒子であり、一般的な合成方法として界面活性剤を鋳型にして合成することが知られている。本研究では用いる界面活性剤を P123 と

C16-L-Ala の持つ親水基の構造が異なる界面活性剤である 1-hexadecyl-3-methylimidazoliumchloride (C16ImCl), 1-hexadecylpyridiniumchloride (C16PyCl), hexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC) の3種類を用いて MPS の合成を行った。本研究では用いる界面活性剤の構造が合成される MPS の構造及びその粒子サイズに与える影響について検討した。合成した MPS の FE-SEM 画像を図 1 に示した。界面活性剤

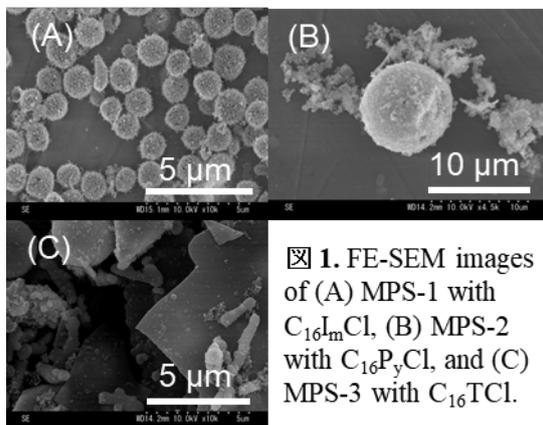


図 1. FE-SEM images of (A) MPS-1 with C<sub>16</sub>ImCl, (B) MPS-2 with C<sub>16</sub>PyCl, and (C) MPS-3 with C<sub>16</sub>TCl.

P123 と C<sub>16</sub>ImCl をテンプレートとして合成した図 1(A)では、中空ラズベリー構造 (粒子径 1~1.5 µm) が確認された。また、界面活性剤 P123 と C<sub>16</sub>PyCl をテンプレートとして変更した図 1(B)では中空ラズベリー構造の粒子径がさらに増大した(粒子径 5~10 nm)。さらに、P123 と CTAC をテンプレートとして用いた図 1(C)ではシート状の粒子が得られた。これらの粒子は、窒素吸着法による比表面積/細孔分布測定により、メソ細孔をもつシリカ粒子であることが確認された。以上より、P123 と混合する界面活性剤の種類を変更することにより、合成されるシリカ粒子の構造が大きく変化した。これより、テンプレートとして用いる界面活性剤の親水基の分子サイズが、形成されるミセル構造を球状から層状へと影響を及ぼし、MPS の構造制御に寄与したと考えられた。

(2) レアアースであるジスプロシウム (Dy) は高い保磁力を示すネオジム磁石への添加材として知られており、さまざまな産業の分野で利用されている。しかし、使用量の増大と希少性から、近年その使用量削減、再利用化が望まれている。今回、Dyの選択的吸着材として、表面をカルボキシル基修飾したメソポーラスシリカ (MPS) を取り上げた。MPSはその細孔径、比表面積、細孔体積をコントロールすることが可能であり、これまで当研究グループにおいて、金属イオンや生体分子などの分離吸着担体として、MPSの応用を報告している。本研究において、シート状及び単分散球状の2種類のMPS及び、メソ孔を持たないシリカ (Stoberシリカ) を合成し、その表面に修飾するカルボキシル基の量を変化させること

で、Dyの選択的吸着剤としてMPSの構造最適化を行った結果を報告する。

各種MPSとStoberシリカの表面に3種類のシランカップリング剤 3-aminopropyltriethoxysilane、N-(2-aminoethyl)aminopropyltriethoxysilane、N-(6-aminoethyl)aminopropyltriethoxysilane によってアミノ基修飾を行った。このアミノ基修飾したMPSに無水ジグリコール酸を加え、カルボキシル基修飾を行った。このMPSを用いて混合した金属イオン溶液中からのDyの選択的吸着特性を評価するために、カルボキシル化MPSを5種類の金属イオン (Dy, Fe, Nd, Cu, Zn; 各イオン10 ppm) の混合溶液に加え、吸着させた。遠心分離を行い、その上澄み溶液を用いてICP-OES測定を行った。上澄み溶液における金属イオンの減少量より、各MPSのDy吸着量を算出した。さらにこのカルボキシル化MPSのリサイクル吸着特性を評価した。

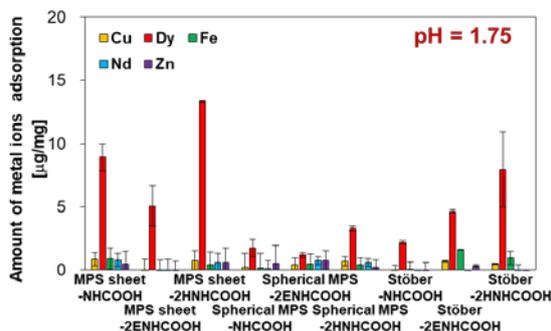
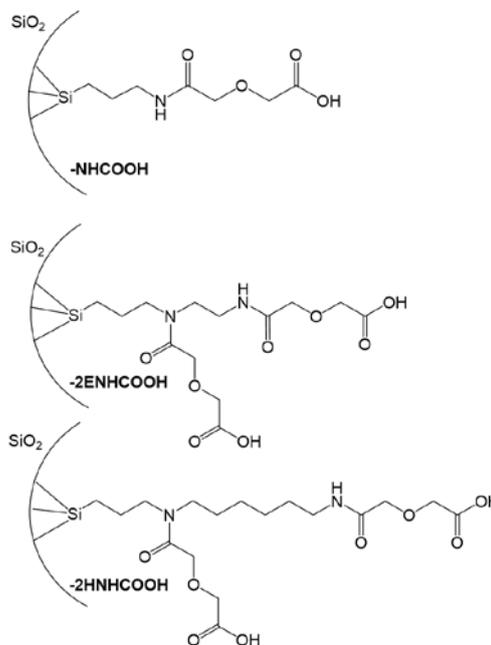


図2 各種カルボキシル基修飾メソポーラスシリカのDyイオン選択的吸着

TG測定の結果から、アミノ基修飾MPSへのカルボキシル基導入量は、分子鎖中に2個のアミノ基を保持したN-(6-aminoethyl)propyl基 (-2HNHCOOH) に対して増大した(図2)。合成したカルボキシル化MPSを用いて、金属イオン混合溶液から、Dy選択的吸着量を検討した。そ

の結果、N-(6-aminoethyl)aminopropyl基およびカルボキシル基で修飾され、かつシート形状を持つMPSが、最も高いDy吸着量を示した(図2)。以上の結果から、MPSの粒子構造と表面修飾構造を最適化されたMPSは、Dyに対して優れた吸着剤として期待される。

(3) 近年、カーボンナノチューブやグラフェンなどの特異的な構造を持つカーボン材料が様々な応用に検討されている。本研究では、上述した方法で合成した、シート形状MPSを鋳型としたレプリカ法によるメソポーラスカーボン(MPC)の作成とそのバイオ電極としての機能の解析を行った。

今回独自に合成したMPCのTEM画像を、図3(a)と(b)に示す。それぞれ表面に3nm程度のメソ孔を持つMPCが合成されたことが明らかとなった。また、(c)と(d)には、電極材料として通常使用されるカーボン材料の微細構造を示す。さらに、今回合成したMPC(a)の材料を電極材料として用いて、アスコルビン酸(ビタミンC)の酸化反応によるCV測定を行った(図3)。その結果、電圧掃引速度に従って、電流値が比例的に増加することが分かり、電極表面で非常に効率的に電気化学的反応が発生していることが明らかとなった。以上の結果から、今回合成したシート形状MPCは、バイオセンサー用の電極材料として期待できる。

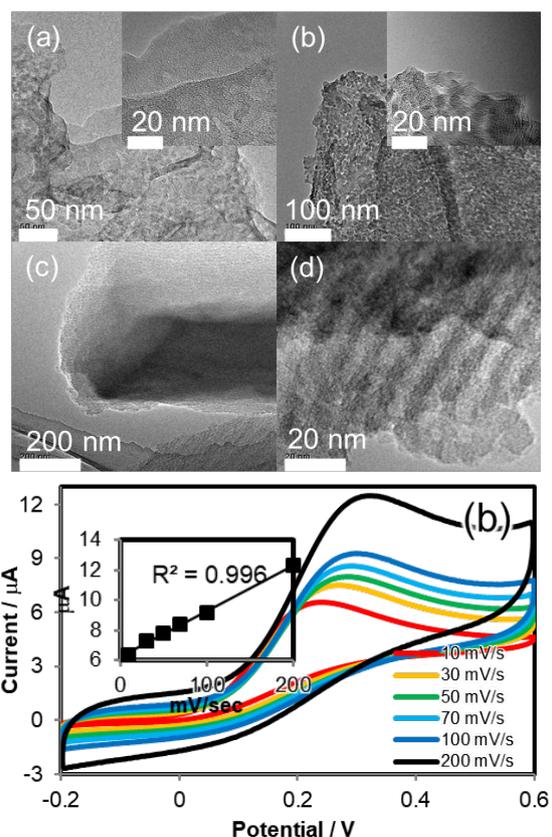


図3 メソポーラスカーボン(MPC)の電子顕微鏡写真とMPC電極によるアスコルビン酸(ビタミンC)のサイクリックボルタンメトリー

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

1) R. Hikosaka, F. Nagata, M. Tomita, K. Kato, Elucidating the effect of different amino-functionalized spherical mesoporous silica characteristics on ribonucleic acid selectivity and adsorption capacity, JOURNAL OF ASIAN CERAMIC SOCIETIES, (査読有), 6, 70-81 (2018). DOI: 10.1080/21870764.2018.1443755

2) R. Hikosaka, F. Nagata, M. Tomita, K. Kato, Effect of the Pore Diameters and Amino-Organic Functional Structures on Mesoporous Silicas for DNA Adsorption, Key Engineering Materials, (査読有), 720, 31-36 (2017). DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.720.31

3) R. Hikosaka, F. Nagata, M. Tomita, K. Kato, Optimization of pore structure and particle morphology of mesoporous silica for antibody adsorption for use in affinity chromatography, APPLIED SURFACE SCIENCE, (査読有), 384 27-35 (2017). DOI: doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.016

4) R. Hikosaka, F. Nagata, M. Tomita, K. Kato, Adsorption and desorption characteristics of DNA onto the surface of amino functional mesoporous silica with various particle morphologies, COLLOIDS AND SURFACES B-BIOINTERFACES, (査読有), 140, 262-268 (2016). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.12.054.

5) K. Sugiyama, Y. Oki, S. Kawanishi, K. Kato, T. Ikawa, M. Egi, S. Akai, Spatial effects of oxovanadium-immobilized mesoporous silica on racemization of alcohols and application in lipase-catalyzed dynamic kinetic resolution, Catalysis Science & Technology, (査読有), 6 5023-5030 (2016). DOI: 10.1039/C6CY00257A.

6) A. Hayashi, K. Kato, K. Sasaki, Immobilization of an Enzyme Into Nano-Space of Nanostructured Carbon and Evaluation as Electrochemical Sensors, JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, (査読有), 15, 7395-7401 (2015). HP: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26716343>.

7) K. Nakanishi, M. Tomita, K. Kato, Novel mesoporous carbon sheets for electrochemical sensing of biological compounds, *Materials Letters*, (査読有), 160, 371-374 (2015). DOI: 10.1016/j.matlet.2015.08.008

8) K. Nakanishi, M. Tomita, K. Kato, Gold nanoparticle-mesoporous silica sheet composites with enhanced antibody adsorption capacity, *NEW JOURNAL OF CHEMISTRY*, (査読有), 39, 4070-4077 (2015). DOI: 10.1039/C5NJ00033E

[学会発表] (計 15 件)

1) 兼子隆昌、永田夫久江、釘宮慎一、加藤且也、Morphological Control of Mesoporous Silica Particles by Dual Templates Method, 17th Asian BioCeramics Symposium (ABC2017), 国際会議, 2017/11/30, サンピーチ岡山

2) 兼子隆昌、永田夫久江、釘宮慎一、加藤且也、デュアルテンプレート法により構造制御されたメソポーラスシリカ粒子の合成及びその特性評価, 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム, 2017/09/19, 神戸大学

3) 兼子隆昌、永田夫久江、釘宮慎一、加藤且也、Optimization of carboxyl-functionalized mesoporous silica for selective adsorption of dysprosium, IUMRS-ICAM 2017-The 15th International Conference on Advanced Materials, 国際会議, 2017/08/31, 京都大学

4) 兼子隆昌、永田夫久江、釘宮慎一、加藤且也、最適化した細孔構造を有するカルボキシル基修飾メソポーラスシリカの金属イオン選択的吸着特性の評価 第54回 東海若手セラミスト懇話会 2017年 夏期セミナー, 2017/06/29, 浜名湖ロイヤルホテル (浜松市)

5) 彦坂諒一、永田夫久江、富田昌弘、加藤且也、アミノ基含有メソポーラスシリカの粒子サイズが RNA 選択的吸着能に与える影響, 平成 28 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2016/12/10, 名城大学

6) 彦坂諒一、永田夫久江、富田昌弘、加藤且也、RNA 選択的吸着能を示す球状メソポーラスシリカ粒子, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016/03/14, 早稲田大学

7) 彦坂諒一、永田夫久江、富田昌弘、加藤且也、Preparation of anti-IgG/mesoporous silica and the application as an affinity column for antibody purification, 国際会

議, 9th International Symposium on Nanomedicine, 2015/12/10, Mie University 2015/09/30, 三重大学

8) 彦坂諒一、永田夫久江、富田昌弘、加藤且也、シリカ粒子の形状と表面アミノ基構造が DNA 吸着とリリースに与える影響, 日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム, 2015/09/16, 富山市 滋賀県大津市

9) 彦坂諒一、永田夫久江、加藤且也、Adsorption of DNA on mesoporous silica functionalized with various aminosilane, 国際会議, The 5th International Conference on Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, 2015/07/07, 倉敷市

10) 彦坂諒一、永田夫久江、富田昌弘、加藤且也、有機鎖構造の異なるアミノ基修飾メソポーラスシリカ上への DNA の吸着, 第50回 東海若手セラミスト懇話会 2015 年夏期セミナー, 2015/06/25, 滋賀県大津市

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
加藤 且也 (KATO, Katsuya)  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・総括研究主幹  
研究者番号: 70356781

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者

富田 昌弘 (TOMITA, Masahiro)

三重大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20183494

(4)研究協力者

( )