

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05661

研究課題名（和文）分離・反応における省資源化を目指した層状結晶デザイン

研究課題名（英文）Crystal design of layered materials for molecular separation and reactions with saving resources

研究代表者

岡田 友彦（OKADA, Tomohiko）

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：30386552

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：分子の吸着や触媒反応が効率的に進行するような、層状化合物の設計に関する研究である。本研究で用いた層状化合物は、資源の豊富さ、合成の容易さなどの理由で、素材としての優位性が高いケイ素を主成分とするものである。短時間で水中のカフェインが効率よく分離除去できる吸着剤の設計指針を明らかにした。また、反応の例では、グルコースデヒドロゲナーゼのような天然酵素を、アミノ酸と天然の鉱物を水中で混合するだけで誘導できることを実験的に示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

短時間で水中のカフェインが効率よく分離除去できる吸着剤の設計については、大型放射光施設（SPring-8）などとの協力を得ながら検討した結果が原著論文（界面化学の専門誌）としてまとめられ、プレスリリースされた。また、酵素模倣反応については室温付近でもD-グルコースが2ケトグルコン酸（工業的に有用な原料の一つ）に効率よく転換されることを見出し、界面化学の専門誌に掲載された。原著論文の公開、学会発表などを通じ、無機材料化学分野だけでなく、界面化学、化粧品分野から関心が寄せられたので、引き続き他機関との連携、産学連携を図りながら、合理的かつ応用性に優れた層状結晶設計を行う。

研究成果の概要（英文）：This research aims to investigate the design of layered compounds in which adsorption of molecules and catalytic reactions proceed efficiently. The layered compounds used in this study are mainly composed of silicon, because of abundant natural resources and facile syntheses. An adsorbent design was provided that can efficiently remove caffeine in water in a short period. In a catalytic reaction, mimicking natural enzymes was proposed such as glucose dehydrogenase by simply mixing an amino acid and a natural mineral in water.

研究分野：材料化学

キーワード：ナノシート 吸着 フィロケイ酸塩 酵素 室温反応 結晶成長 水熱合成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境中から有害物質等の選択的除去や酵素的な触媒反応、ラセミ混合物の光学分割など、高度な分子認識能をもつ物質創成を期待して、層状化合物(2次元MOFやケイ酸塩、リン酸ジルコニウム、遷移金属酸素酸塩などのナノシート類)の精密な構造設計が国内外の多くの研究者によって検討されている。層状化合物の層間膨張する性質を利用して、層間の細孔サイズの調節、触媒活性が高いナノ粒子の高密度担持、さらには基質との化学的親和性付与がなされる等、多様かつ柔軟な構造設計が提案されている(*Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials*, Springer, 2017; *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 6267)。層状化合物のc軸方向に対する膨潤性が、ナノチューブやゼオライトなどにはない特徴であり、ナノ構造設計性に大きな自由度を与える。また、ケイ酸塩である場合にはケイ素が主要構成成分であるため、資源の豊富さ、構造の多様さ、合成の容易さ(低温合成可能)のために素材としての優位性が高い。吸着や分離、触媒での応用においては、カラムに粉末を詰めて連続的に成分を供給する、流通系が実用的に重要である。しかしながら、研究例の多くは平衡後を取り扱うものであり、非平衡あるいは速度論的な研究例が少ない。また、吸着性能のある層間のナノスペースがどのくらい吸着・反応に有効利用されているかまで議論が到達していない。

2. 研究の目的

層状化合物でおこる特異的な反応(選択的分子吸着や触媒反応)が、層間を無駄なく使われつつ、連続的に進行するような層状化合物の結晶をデザインすることを目指している。その実現のため、層状化合物の層間でおこる吸着・反応の進行度を評価する手法の構築を第一の目的とした。また、流通系での評価にあたっては、吸着・反応に活性な層状化合物がコーティングされたカラム充填剤が有用であるため、その設計についても検討した。

3. 研究の方法

(1) 層状化合物の層間でおこる吸着・反応の進行度評価

カフェインの吸着

層状化合物の中には、粘土鉱物のように様々な極性分子が吸着される取り込むものがある。最近の実用例に、緑茶からカフェイン分子を除去する技術が知られる。国内有数の大型放射光施設SPring-8内に常設の、粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2にて、島根大学笹井らが考案したセットアップ¹⁾にて実施した。図1に装置の概略図を示す。水中に層状化合物を分散した懸濁液を試料とし、BL02B2の大型デバイ・シェラーカメラに設置する。遠隔操作により溶液導入装置を利用してカフェインを含む水溶液を試料部(ガラス製試験管)に導入し、吸着が進行する最中の層間化合物粉末からの回折プロファイルの時間変化を調べた。経時変化を0.5秒間隔という短時間で観察した。

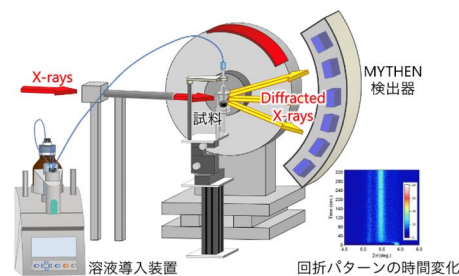


図1 BL02B2を用いた水溶液中の反応その場測定の様式²⁾

D-グルコースの脱水素酸化反応

予備的な検討において、鉄イオンを構造に含む層状化合物を水中でアミノ酸と共存させるとD-グルコースが消費される現象がみられた。この反応は比較的長期間(10日間)にわたって進行するため、1日ごとにD-グルコースの残存量と生成物の種類と量をHPLCで追跡するとともに、X線回折分析により層状化合物の構造変化を追跡した。

(2) 流通系で用いるための層状化合物の結晶デザイン基礎技術

固体のシリカを水に分散した状態で、上記(1)に活性な層状化合物の原料(MgCl₂、LiF)および尿素を添加して所定温度・時間で保持した。結晶育成には尿素の加水分解(70%以上)が必要のため、基本的に水熱条件で行った。固体のシリカには、コロイド結晶のビルディングユニットとして0.2~0.3 μmの単分散球状シリカを用いて検討した。固体のシリカ径が均一(RSD値が2%以内)であるために、構造由来の発色が見られる。シリカ表面における層状化合物の結晶が均一に成長すると、粒子径の均一性が維持され(RSD値が著しく増大しない)構造色を呈すると予想されるため、UV-Visスペクトルを併用しながら、有機陽イオン(ジオクタデシルジメチルアンモニウム: 2C₁₈Nと略)の吸着性をX線回折分析で評価した。

4. 研究成果

(1) 層状化合物の層間でおこる吸着・反応の進行度評価

カフェインの吸着

層状化合物粉末 50 mg を純水 0.5 mL に磁気かく拌で分散させておき、始状態とする。次いでここに 1.0 mL のカフェイン水溶液を 1 秒で追加した。その結果図 2 (a) のプロファイルのように、低角度側に瞬時にピークトップがシフトしたことがわかる。回折強度が減少しているのは、始状態の懸濁液濃度 (50 mg/0.5mL) がカフェイン水溶液の追加によって薄まったこと (50 mg/1.5 mL) が主要因である。また、図中のモル濃度になるように、1.5 倍濃度のカフェイン溶液 1.0 mL を予めかく拌している懸濁液 (0.5 mL の水) に加わった計算上の濃度であり、吸着実験では初期濃度に相当する。

主要な結果は 2 つある。一つ目は、図 2 (b) からわかるように初期濃度が高いほど、定常状態における (この図では 300 秒後) 層間隔が大きかったことである。これはカフェインの初期濃度が高ければ、カフェインの吸着量が多いことを意味している。二つ目の結果は、層間隔の変化が逐次的であったということである。すなわち、水中での層状化合物の構造は、始状態と平衡状態の 2 相共存でなく、安定な構造が多数あるということであり、カフェインの吸着量が増えるに従い、それぞれ安定な構造を成しながら、定常状態 (吸着では平衡状態) に向かっていく様子が初めてとらえられた。

芳香族イオンがあらかじめ層状化合物の層間に存在した場合には、本件等の事例のように水中でも水二分子層が層間に安定に存在し、さらにカフェインが供給されるとこの水二分子層のようなクラスターが徐々に解けて、カフェインが水分子と入れ替わるように吸着された。このことから、ある程度規則的に束縛された水分子は、層間を無駄なく使用する、カフェイン以外の様々な両親媒性物質に対しても効率的かつ多量に吸着し回収できると期待される。(Okada, T.,* et al., Important roles of water clusters confined in a nanospace as revealed by a synchrotron X-ray diffraction study, *Langmuir*, **37** 10469 (2021).)

D-グルコースの脱水素酸化反応

天然酵素の活性サイトを参考に、実験的に構築する試みでもある。模倣酵素としては、グルコースデヒドロゲナーゼ、グルコン酸デヒドロゲナーゼであり、酸性アミノ酸 (アスパラギン酸、グルタミン酸のように弱酸領域でカルボキシ基が解離する) を層状化合物の層間に取り込んで D-グルコースを共存させた結果、3 日後にグルコン酸及び 2-ケトグルコン酸が生成した (図 3 (a))。酸性アミノ酸に替えてプロリン、セリン、チロシンで試験した結果では不活性であったことから、酸性アミノ酸側鎖の COO⁻ が活性点であることが分かった。懸濁液の XRD では、D-グルコースの著しい転化がみられた 3 日後に層状化合物由来の 001 面が現れた (図 3 (b))。従って、

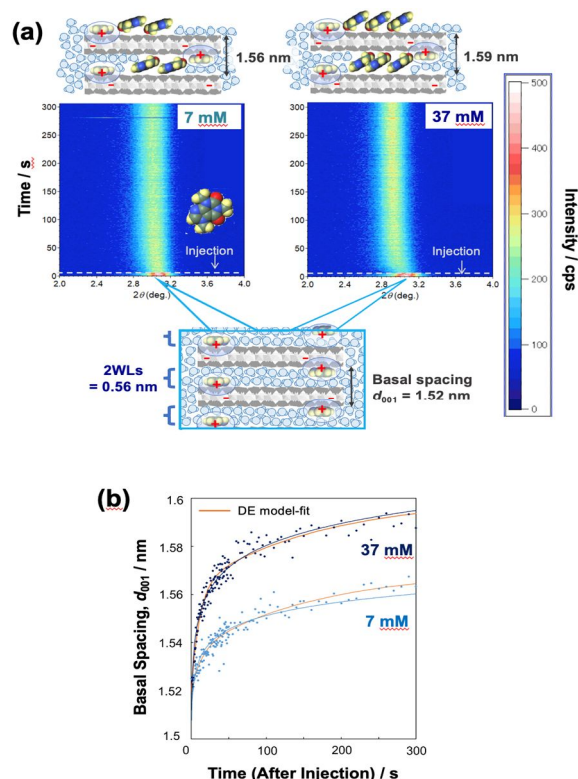


図 2 水に浸した層状化合物 (ベンジルアンモニウム修飾モンモリロナイト) の層間がカフェインの添加によって拡大していく時間変化を放射光 X 線回折でとらえた様子: (a) 横軸が回折角で層間隔が広いほど左にシフトする; (b) 回折角を層間隔 (縦軸: Basal spacing は層間隔とシリケート層の厚さ 0.96 nm の和) に置き換えたもの

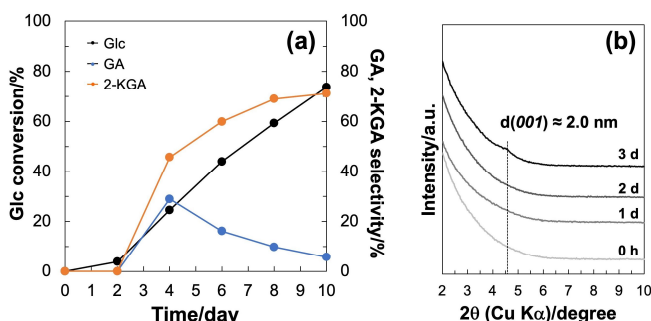


図 3 アスパラギン酸水溶液に層状化合物と D-グルコースを混合し (pH 3 30°C) 10 日間保持した結果: (a) グルコースの転化率および生成物 (グルコン酸、2 ケトグルコン酸) の選択率; (b) 水中での層状化合物の XRD パターン変化 (3 日まで)

酸性アミノ酸及び D-グルコースを層間に取り込んだ水和積層体が活性発現に重要であったと考えられる。酵素ほど分子認識能が高いとはいえないが、水中で自発的に生成する水和積層体での反応は、層間を無駄なく使用する反応場の形成によるものであり、一つの複合体で二つの酵素機能が発現した点で興味深い現象である。(Nakase, K., Okada, T.,* et al., Acceleration of the dehydrogenation of D-glucose to 2-keto-D-gluconate in aqueous amino acid *via* hydrated stacked clay nanosheets. *Langmuir*, **38**, 6076-6085 (2022). [selected as Supplemental Cover])

(2) 流通系で用いるための層状化合物の結晶デザイン基礎技術

水熱反応を利用して、球状シリカ粒子 (200, 250, 300 nm でそれぞれ粒子径が均一) 表面において陽イオンを吸着する層状化合物を直接成長させた。その結果、もとのシリカの均一な粒子径分布を維持しながら (相対標準偏差は 5% 以内を維持) 層状化合物をコーティングできることがわかった。このコーティングは粒子表面に均一であることは、いずれの粒子径でも擬フォトニックバンドギャップがみられたことから支持される (図 4 (a))。250 nm のシリカ径において、 $2C_{18}N$ を反応させると図 4 (b) のように層間に取り込まれ、粒子径分布をおおよそ維持しながら粒子径増大がみられたため、膨潤を伴う反応に対しても安定な流通系応用 (カラム充填剤など) にも適している (Okada, T.,* et al., Monodisperse Clay-Microballs for Tuning the Pseudogaps by Adsorption in Amorphous Photonic Structures. *ChemPhotoChem*, **5**, 32-35 (2021))。平滑表面の均一コーティングの可能性を検討するため、板状の酸化物粒子表面でも試験した結果、同様にコーティングできることがわかり、その機構について原著論文を投稿した。

引用文献

- 1) R. Sasai, T. Fujimura, Y. Nakayashiki, H. Sumiyoshi, K. Hagura, T. Abe, C. Moriyoshi, S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 1986 (2019).
- 2) 久保田佳基, 森吉千佳子, 西堀英治, 河口彰吾: *日本結晶学会誌*, **64**, 17 (2022).

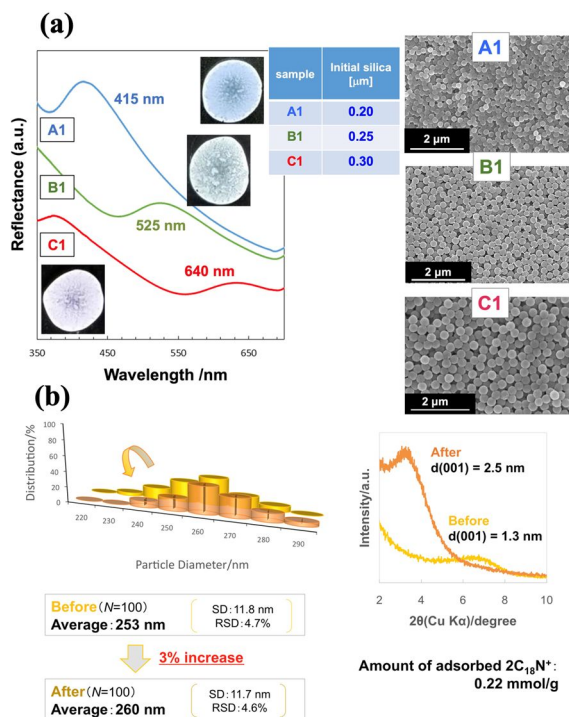


図 4 (a) 層状化合物-シリカ複合粒子の拡散反射スペクトルと SEM 像 (シリカ粒子径は 200, 250, 300 nm) (b) $2C_{18}N$ との反応による複合粒子の粒子径分布および XRD パターン変化水中での層状化合物の XRD パターン変化 (シリカ粒子径は 250 nm)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tomohiko Okada,* Kana Izumi, Shogo Kawaguchi, Chikako Moriyoshi, Takuya Fujimura, Ryo Sasai, Makoto Ogawa	4. 巻 37
2. 論文標題 Important roles of water clusters confined in a nanospace as revealed by a synchrotron X-ray diffraction study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10469-10480
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c01322	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 :Takahiro Nemoto, Toshio Sakai, Tomohiko Okada*	4. 巻 11
2. 論文標題 Unimodal sized silica nanocapsules produced through water-in-oil emulsions prepared by sequential irradiation of kilo- and submega-hertz ultrasounds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 22921-22928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA03384K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Katsunori Nakase, Shunta Ichihara, Jumpei Matsumoto, Sangho Koh, Masahiro Mizuno, Tomohiko Okada*	4. 巻 -
2. 論文標題 Acceleration of the dehydrogenation of D-glucose to 2-keto-D-gluconate in aqueous amino acid via hydrated stacked clay nanosheets	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.2c00387	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Okada, T.,* Hosoyamada, S., Takada, C., Ohta, C.	4. 巻 5
2. 論文標題 Monodisperse Clay-Microballs for Tuning the Pseudogaps by Adsorption in Amorphous Photonic Structures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 32-35
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.202000160	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Tomohiko Okada
2. 発表標題 Acceleration of the dehydrogenation of D-glucose in aqueous amino acid via hydrated stacked clay nanosheets
3. 学会等名 The International Symposium on Chemistry 2022 The 2nd KYUTECH-KKU International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomohiko Okada
2. 発表標題 Dehydrogenation of D-glucose in aqueous amino acid via hydrated stacked clay nanosheets
3. 学会等名 The International Conference on Nanospace Materials (ICNM) 2022 in Thailand (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuki Nakauchi, Tomohiko Okada
2. 発表標題 Silicon particles coated with a hectorite-like layered silicate
3. 学会等名 The International Conference on Nanospace Materials (ICNM) 2022 in Thailand (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuri Ito, Tomohiko Okada
2. 発表標題 A black phosphorous/layered zirconium phosphate hybrid for a NIB negative electrode material
3. 学会等名 The International Conference on Nanospace Materials (ICNM) 2022 in Thailand (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中内悠貴、岡田友彦
2. 発表標題 シリコン粒子表面のヘクトライトによる被覆
3. 学会等名 第65回粘土科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomohiko Okada
2. 発表標題 Hydrated silicate layer formation on solid surfaces
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千代勇都、末吉舞、足立まりあ、清家隆一、岡田友彦
2. 発表標題 フッ素金雲母とスチープンサイト様層状ケイ酸塩の複合化
3. 学会等名 第64回粘土科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中瀬勝則、市原俊太、岡田友彦
2. 発表標題 モンモリロナイト及び酸性アミノ酸共存下 におけるD-グルコースの反応性
3. 学会等名 第64回粘土科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Okada, T., Sugiura, M.
2. 発表標題 HYDRATED SILICATE LAYER FORMATION ON SURFACES OF NATURAL AND SYNTHETIC MICAS.
3. 学会等名 The 4th Asian Clay Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shimomura, S., Okada, T.
2. 発表標題 HYBRIDIZATION OF A PHYLLOSILICATE DERIVATIVE ON MONODISPERSE SPHERICAL SILICA PARTICLES VIA SOL-GEL REACTIONS.
3. 学会等名 The 4th Asian Clay Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nemoto, T., Okada, T.
2. 発表標題 Synthesis of monodisperse silica microspheres using a W/O emulsion. The 4th Asian Clay Conference
3. 学会等名 The 4th Asian Clay Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 黒リンノ層状リン酸ジルコニウム複合体及びその製造方法、並びにナトリウムイオン電池	発明者 岡田友彦, 伊藤友利, 上条智哉, 清水雅 裕, 新井進	権利者 信州大学
産業財産権の種類、番号 特許、2022-139295	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ケイ酸塩被覆体及びその製造方法	発明者 岡田友彦, 中内悠 貴, 濱崎紀子	権利者 信州大学
産業財産権の種類、番号 特許、2022-134796	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 層状ケイ酸塩被覆体及びその製造方法	発明者 清家隆一, 末吉舞, 岡田友彦, 下村さく ら	権利者 トビー工業株式 会社、信州大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-031828	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 金属含有液の処理方法、及び有機溶剤の製造方法	発明者 小田嶋 智, 岡田友彦, 古谷有彩	権利者 信越ポリマー株式会社、信州大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-137380	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------