

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810121

研究課題名(和文)層状ケイ酸塩と球状粒子との複合化による協奏機能発現

研究課題名(英文)Cooperative functions emerged by hybridization of layered silicates with spherical particles

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：層状ケイ酸塩(本研究ではスメクタイトと呼ばれる粘土鉱物)とシリカ粒子との複合化によって発現する独自の機能を探索した。シリカの表面でスメクタイトを直接育成する方法を採用した。これにより、シリカの形状を損なうことなく、スメクタイトの微結晶をシリカ表面に均一かつ薄く被覆することができた。材料としての機能は、(1) 吸着性に優れた廃液処理用分離フィルター、(2) コロイド結晶のビルディングユニット、(3) 化粧品用徐放剤、(4) 低容量の光学分割用HPLCカラム充填剤、(5) 磁気応答型吸着剤・触媒である。

研究成果の概要(英文)：Hybridization of layered silicate fine crystals (mainly smectite like layered silicates) has been investigated to explore synergic functions. Direct crystallization of the smectite-like layered silicates was employed onto various silica substrates (spheres, fibers, hollow microcapsules, and so on). Successful deposition of the crystals with homogeneous and thinner layers was verified to maintain the morphology of the original silica substrates. These hybridized materials have been applied to (1) filtration with adsorption of cationic organic contaminants, (2) building units of colloidal crystals, (3) controlled release materials for a cosmetic using, (4) HPLC column packing materials for chiral discrimination with a saving amount of eluent, and (5) magnetically collectable adsorbent/catalyst supports.

研究分野：表面化学

キーワード：層状ケイ酸塩 不均一核生成 吸着 単分散球状シリカ 表面修飾 分離

### 1. 研究開始当初の背景

分子認識機能(選択的吸着, 反応, 検出など)の発現を期待して, 低次元系無機化合物(ナノチューブ, ナノポラス固体, 層状化合物, ゼオライト, MOF等)の構造設計や表面修飾が行われている。研究代表者は, 層状化合物のナノシートをスキャフォールドとして用い, 二次元空間(層間)をピラー化や有機修飾等分子レベルで構造設計して, 新奇な分子認識能の発現を目指している(T. Okada et al., *Chem. Asian J.*)。その理由は, 層状化合物のc軸方向に対する膨潤性が, 一次元および三次元無機化合物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からである。また, 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)で素材としての優位性が極めて高い。

層状ケイ酸塩としては, スメクタイト族粘土鉱物や, マガディアイトなどのアルカリシリケートが知られている。層間のアルカリ金属イオンは交換可能であるため, 陽イオン交換体として, あるいは陽イオン交換を利用して表面改質して吸着剤や色素担体, 光電子機能材料のホスト物質としてその応用が検討されている。層状ケイ酸塩は水熱合成により得られ, 特にスメクタイトは工業生産されている。しかしながら, 多くの水熱合成物(オクトシリケートのようにごく一部を除く)は一般的に微結晶として得られ, その形態制御は困難と理解されている。そのため, 水に対する分散性には優れているものの, 一旦水に分散させた粒子の回収に労苦を伴うことや, 形態を活かしたセンシング材等の機能材料への応用が制限される場合がある。よって層状ケイ酸塩の形態制御は, 基礎応用両面から今もなお重要な課題とされている。

研究代表者らは, 新たな層状ケイ酸塩の形態制御法として, 最近, "犠牲鑄型法"により単分散球状シリカ粒子表面にスメクタイトを被覆できることを報告した(*J. Phys. Chem. C*, **116**, 21864 (2012))。もとのシリカの形状を損なうことなくシリカ表面にスメクタイトを被覆でき, しかも水中で使用しても剥落せず容易に回収可能であると考えられている。

### 2. 研究の目的

層状ケイ酸塩(本研究ではスメクタイトを扱う)とシリカ粒子との複合化によって発現する独自の機能を探索した。その機能は, (1) 吸着性に優れた廃液処理用分離フィルター, (2) コロイド結晶のビルディングユニット, (3) 化粧品用徐放剤, (4) 低容量の光学分割用HPLCカラム充填剤, (5) 磁気応答型吸着剤・触媒であり, この実現のため, 種々の形状のシリカ粒子と層状ケイ酸塩との複合化を行い, その機能性について検討した。

### 3. 研究の方法

固体のシリカを水に分散あるいは接触した状態で, スメクタイトの原料(ヘクトライトの場合  $MgCl_2$  および  $LiF$ , サポナイトの場合, 酢酸  $Mg$ ,  $Al(NO_3)_3$  および  $NaF$ ) および尿素を添加して所定温度・時間で保持した。調製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。原料として用いる, 固体のシリカの形状および大きさは, 狙う機能と深く関わり重要である。(1) 吸着性に優れた廃液処理用分離フィルターには, 繊維状のシリカで紙状の形態, (2) コロイド結晶のビルディングユニットには  $0.2 \mu m$  の単分散球状シリカ, (3) 化粧品用徐放剤には  $Li$  を添加せずに球状シリカ粒子, (4) 低容量の光学分割用HPLCカラム充填剤には数  $\mu m$  のシリカゲル, (5) 磁気応答型吸着剤・触媒には, 磁性体が内包されたシリカカプセルを用いた。

磁性体が内包されたシリカカプセルは, 下記の合成法に基づき合成した。すなわち油相としての炭化水素に水, 乳化剤を混合し超音波かく拌した後, 中空粒子壁の源となる重合剤(三官能有機シラン)を加え, W/O エマルション水滴界面で中空粒子壁を形成し, 粒子内部に残存する水が蒸発させ, 中空状粒子とした。W/O エマルションの水相を  $Fe(NO_3)_2$  水溶液とすることで, 中空粒子内部に  $Fe$  塩を含ませる。これを  $600^\circ C$  で焼成して多孔質シリカとし, 続いて水素( $310^\circ C$ )でヘマタイトをマグネタイトに還元した。不活性雰囲気下  $700^\circ C$  で熱処理をすることで, シリカ中空粒子壁を緻密化した(*Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 8759 (2014))。

### 4. 研究成果

(1), (2) 単分散球状シリカ( $0.2\sim 1 \mu m$ ) および繊維状シリカ(繊維径は数  $\mu m$ )を原料として用いた。これらのシリカを層状ケイ酸塩の原料(尿素および  $Li$  塩や  $Mg$  塩等)と水溶液中で混合し, 水熱処理した。その結果, 原料のシリカのサイズに関係なく, シリカ表面から層状ケイ酸塩微結晶が不均一核生成反応により成長することが分かった(*Clay Sci.*, **19**, 45 (2015))。直径数  $cm$ , 厚さ数  $mm$  のフィルター成型体を構成する繊維状シリカにおいても, 成型体を維持したまま複合化できる(図1: *RSC Adv.*, **6**, 26130 (2016))。シリカ表面上のインターカレーション化学は, 平衡論的には, 均一核生成で得たものと大きな違いはなく, 圧力損失することなく, 迅速に陽イオン交換ないしは分子吸着されることも明らかになった。

(3) 生体親和性を考慮して,  $Li$  を含まない層状ケイ酸塩のシリカマイクロ粒子球面上( $=1 \mu m$ )での結晶育成も行った。疎水化した試料は有機溶媒中で膨潤し, 従来の無限膨潤と同様の分子徐放挙動を示したにもかかわらず, シリケート層がシリカから剥離しないので, マイクロ粒子として容易に回収できる。皮膚に塗布してもシリケート層が残存する

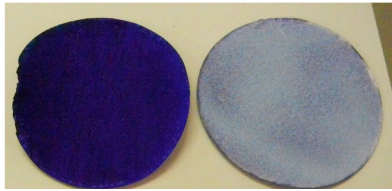


図 1. (左) 繊維状シリカ(石英ろ紙)に直接スメクタイト結晶を育成させ、その後メチレンブルーで着色した様子。(右) 未処理の石英ろ紙にメチレンブルー溶液を浸したが、ほとんど着色しなかった。スメクタイトはメチレンブルーを強く吸着させるので、支持体としての石英ろ紙の形状を崩すことなく、均一にスメクタイトを固着できたことを示している。

心配がない (*Langmuir*, **31**, 13842 (2015))。

(4) 光学分割用 HPLC カラム充填剤として応用した場合、ある種のエナンチオマーを分離するのに要する時間が、層状ケイ酸塩のみで構成する従来の充填剤と比べ著しく短縮された (図 2 : *J. Chromatogr. Sci.*, in press, DOI 10.1093/chromsci/bmw058)。これは、シリカ表面上の層状ケイ酸塩が薄く、ラセミ混合物との接触時間を短縮できたためと考えている。

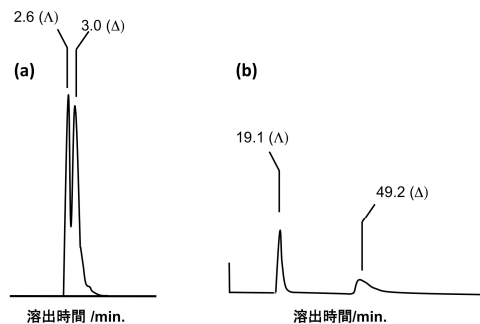


図 2 Ru(II)アセチルアセトン錯体ラセミ混合物の光学分割クロマトグラム ; (a) 調製した HPLC カラム (b) 従来の市販のカラム。いずれもΔ体とΛ体に光学分割できるが、溶出に要する時間は、市販のものに比べ 1/10 程度であり、その分溶離液を少なくすることができる。

(5) 磁性体(マグネタイト)を内包したシリカカプセル表面をヘクトライトで均一に被覆することができた。尿素を過剰に添加すると、シリカの溶出を促進させ、その結果として内包されたマグネタイトが水熱条件下で溶出した。また添加する LiF と MgCl<sub>2</sub> を増やすと、ヘクトライトの生成量も増大するが、マグネタイトの溶出も同時に起こることが

磁化測定でわかった。これらの結果から、尿素とフッ素の量がヘクトライトの原料となるシリカの溶出量と関係する、という基礎的な知見も得られたため、原著論文としてまとめた (*Okada, T., Kobari, H., Haeiwa, T., Effects of fluoride and urea on the crystal growth of a hectorite-like layered silicate on a silica surface. Appl. Clay Sci.*, 現在改訂原稿審査中)。

(その他) 層状ケイ酸塩と非晶質シリカとの複合化によって発現する独自の機能、とくに吸着機能についても探索した。水溶液に溶解する有機分子(カフェイン)の吸着特性について検討した結果、分子サイズの小さい有機イオンで層間修飾することで、カフェインが効率良く吸着されることを見いだした (図 3 : *Langmuir*, **31**, 180 (2015))。層状ケイ酸塩の吸着特性を俯瞰するため、2 件の総説にまとめた (*Struct. Bond.*, **166**, 177 (2015) ; *J. Nanosci. Nanotech.*, **14**, 2121 (2014))。

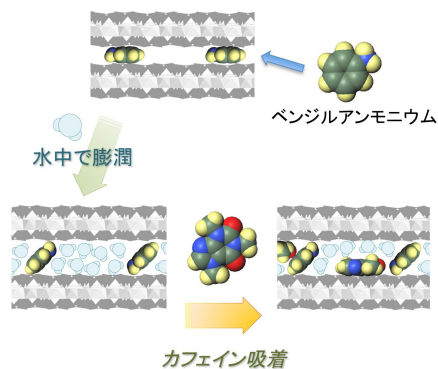


図 3 ベンジルアンモニウムによるスメクタイトの層間修飾とカフェインの吸着促進のイメージ図

## 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 17 件)

1. Maki, Y., Ide, Y., Okada, T., 査読有り Water-Floatable Organosilica Particles for TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *Chem. Eng. J.*, **299**, 367-372 (2016).
2. Okada, T., Kumasaki, A., Shimizu, K., Yamagishi, A., Sato, H., 査読有り Application of Hectorite-Coated Silica Gel Particles as a Packing Material for Chromatographic Resolution. *J. Chromatogr. Sci.*, in press, DOI 10.1093/chromsci/bmw058.
3. Okada, T., Shimizu, K., Yamakami, T., 査読有り An Inorganic Anionic Polymer Filter Disc: Direct Crystallization of a Layered Silicate Nanosheet on a Glass Fiber Filter. *RSC Adv.*, **6**, 26130-26136 (2016).
4. Okada, T., Sueyoshi, M., Minamisawa, H. M., 査読有り In situ crystallization of Al-containing silicate nanosheets on

- monodisperse amorphous silica microspheres. *Langmuir*, **31**, 13842-13849 (2015).
5. Okada, T., Suzuki, A., 査読有り Crystal growth of a hectorite-like layered silicate on monodisperse spherical silica particles with different diameters. *Clay Sci.*, **19**, 45-51 (2015).
  6. Okada, T., Suzuki, A., Yoshido, S., Minamisawa, H. M., 査読有り Crystal architectures of a layered silicate on monodisperse spherical silica particles cause the topochemical expansion of the core-shell particles. *Microporous Mesoporous Mater.*, **215**, 168-174 (2015).
  7. Okada, T., Sohmiya, M., Ogawa, M., 査読有り Photochromic intercalation compounds. *Struct. Bond.*, **166**, 177-211 (2015).
  8. Mishima, S., Okada, T., Sakai, T., Kiyono, R., Haeiwa, T., 査読有り Preparation of Porous Thin-film Polymethylsiloxane Microparticles in a W/O Emulsion System. *Polym. J.*, **47**, 449-455 (2015).
  9. Okada, T., Oguchi, J., Yamamoto, K., Shiono, T., Fujita, M., Iiyama, T., 査読有り Organoclays in water cause expansion that facilitates caffeine adsorption. *Langmuir*, **31**, 180-187 (2015).
  10. 岡田友彦, 査読無し, 固体表面における低次元系無機結晶の育成, *粘土科学*, **53**, 45-51 (2015).
  11. Seki, Y., Ide, Y., Okada, T., Ogawa, M., 査読有り Concentration of 2-Phenylphenol by Organoclays from Aqueous Sucrose Solution. *Appl. Clay Sci.*, **109-110**, 64-67 (2015).
  12. Okada, T., Ozono, S., Okamoto, M., Takeda, Y., Minamisawa, H. M., Haeiwa, T., Sakai, T., Mishima, S., 査読有り Magnetic rattle-type core-shell particles containing iron compounds with acid-tolerance by dense silica. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 8759-8765 (2014).
  13. Okada, T., Takeda, Y., Watanabe, N., Haeiwa, T., Sakai, T., Mishima, S., 査読有り Chemically Stable Magnetic Nanoparticles for Metal Adsorption and Solid Acid Catalysis in Aqueous Media. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 5751-5758 (2014).
  14. Okada, T., Miyamoto, K., Sakai, T., Mishima, S., 査読有り Encapsulation of a Polyoxometalate into an Organosilica Microcapsule for Highly Active Solid Acid Catalysis. *ACS Catal.*, **4**, 73-78 (2014).
  15. Okada, T., Seki, Y., Ogawa, M., 査読有り Designed Nanostructures of Clay for Controlled Adsorption of Organic Compounds. *J. Nanosci. Nanotech.*, **14**, 2121-2134 (2014).
  16. 岡田友彦, 査読無し, 陽イオン交換可能な新規シリカマイクロ粒子の開発, *ケミカルエンジニアリング*, **59**, 898-905 (2014).
  17. 岡田友彦, 査読無し, 層状粘土鉱物への有機化合物のインターカレーション, *オレ*

*サイエンス*, **14**, 189-196 (2014).

[学会発表](計12件)

1. Okada, T., Organoclays in water cause interlayer expansion that facilitates caffeine adsorption. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, MTLs 1368, 2015年12月15~20日, アメリカ(ホノルル).
2. Shimizu, K.; Okada, T. Crystal growth of a layered silicate on amorphous silica fibers. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, MTLs 1347, 2015年12月15~20日, アメリカ(ホノルル).
3. Sueyoshi, M.; Okada, T. The in situ crystallization of an Al-containing layered silicate on monodisperse spherical colloidal silica particles. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, MTLs 1350, 2015年12月15~20日, アメリカ(ホノルル).
4. Maki, Y.; Ide, Y.; Okada, T.; Fabrication and photocatalysis of organosilica-titanium oxide hybrid particles. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, MTLs 1359, 2015年12月15~20日, アメリカ(ホノルル).
5. Okada, T. Hierarchical Design of Layered Silicates for Molecular Recognition, *International Joint Workshop of STAR Project (Korean-French joint research)*, Yonsei university, 11-14, 2015年10月15~18日, 韓国(原州).
6. Okada, T. Silica-based functional core-shell microspheres. *The 5<sup>th</sup> International Conference on Science and Social Science 2015*, Rajabhat Maha Sarakham University, 2015年9月14~20日, タイ(マハサラカーム).
7. Okada, T.; Oguchi, J.; Yamamoto, K.; Shiono, T.; Fujita, M.; Iiyama, T., Organoclays in water cause interlayer expansion that facilitates caffeine adsorption. Euroclay 2015, 146-146, 2015年7月5~11日, イギリス(エジンバラ).
8. Okada, T.; Suzuki, A., Intercalation into fine crystallites of a layered silicate on monodisperse spherical colloidal silica particles. Euroclay 2015, 435-435, 2015年7月5~11日, イギリス(エジンバラ).
9. 末吉 舞・岡田友彦・三島彰司, サポナイト様層状ケイ酸塩と複合化した球状シリカ微粒子の吸着特性, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月25~28日, 日本大学.
10. 岡田友彦・熊崎愛作・清水 慶・中山峻佑・北澤孝史・佐藤久子・山岸皓彦, ヘクトライト-シリカコアシェル粒子の HPLC カラム充填剤への応用, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月25~28日, 日本大学.

11. Okada, T., Cation exchangeable core-shell micro-spherical particles based on silica and silicates, *International Joint Workshop of STAR Project (Korean-French joint research)*, Yonsei university, 2014 年 10 月 16~18 日, 韓国 (原州).
12. 清水 慶・鈴木飛鳥・岡田友彦・三島彰司, 繊維状シリカ表面におけるヘクトライト様層状ケイ酸塩の結晶成長, 第 58 回粘土科学討論会, 2014 年 9 月 24~26 日, 福島市 AOZ

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: カラム充填剤及び高速液体クロマトグラフィー装置

発明者: 岡田友彦, 清水 慶, 熊崎愛作, 山岸皓彦, 北澤孝史, 佐藤久子

権利者: 信州大学, 東邦大学, 愛媛大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-180909

出願年月日: 平成 26 年 9 月 5 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.WpDFbpkh.html>

<http://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/engineering/chaire/chem009/>

## 6. 研究組織

### (1) 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