

平成21年 5月22日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760532
 研究課題名 (和文) 生体に優しい条件下における超低圧力損失の生体物質包括ハニカムの合成
 研究課題名 (英文) Synthesis of honeycomb supports with ultra-low pressure drop under mild condition for bio-components

研究代表者
 西原 洋知 (NISHIHARA HIROTOMO)
 東北大学・多元物質科学研究所・助教
 研究者番号：80400430

研究成果の概要：

シリカをハニカムの原料とし、中性、室温以下の生体物質に優しい条件で生体物質包括型ハニカムモノリスを合成する検討を行った。まず、ハニカムが形成されるための前駆体の条件（濃度、pH、熟成度）を明らかにした。また、ハニカム開口径の範囲を 200 nm～10 μm の広い範囲で制御する技術の開発にも成功した。さらに、シリカをゼラチンと複合化させることで、中性条件でも高強度なハニカムが得られた。このハニカムは中性、室温以下で合成できるため生体物質との複合化が容易であり、これらの担体としての利用が期待できる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	0	1,800,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	450,000	3,750,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：①触媒・化学プロセス ②ゾルーゲル ③結晶成長 ④ハニカム ⑤生体材料

1. 研究開始当初の背景

酵素、タンパク質、リボソーム、DNA 等の生体物質をゾルーゲル法を利用してポリマーやシリカなどの材料で包括すれば、その耐熱性や耐薬品性が向上し、安定に固定化することができる。このような複合材料を液相流通系に用いる場合、以下のような問題がある。

- (1) 生体物質は熱、pH、アルコール類の存在により容易に変質してしまうため合成条件に制約が多く、粒子以外の成型体を合成するのは困難である。
- (2) 高性能かつ低圧力損失であるハニカムカ

ラムの作製は不可能である。

(3) 粒子充填カラムは圧力損失が大きいため、高分子の濃厚溶液などの粘調な液体を流通させることは不可能である。

氷晶テンプレート法を用いれば、湿潤ゲルを一方向凍結し、解凍するだけでゲルをハニカムモノリスに成型することができる。そこで、氷晶テンプレート法を用いれば、生体物質が損傷することなくハニカム壁内に埋め込まれた高性能かつ超低圧力損失のハニカムモノリスを合成できると考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、氷晶テンプレート法を用い、生体物質に優しい条件（中性、室温以下）で超低圧力損失の生体物質包括型ハニカムモノリスを合成することである。これを実現するため、以下に示す項目に関し検討を行う。

- (1) 氷晶テンプレート法ではハニカムモノリス以外にも繊維、ラメラ、粒子が形成される。そこで種々の条件で試料を合成し、ハニカムモノリスを合成するために最適な湿潤ゲルの含水率、ゾルーゲル重合条件、熟成度を明らかにする。
- (2) 包括固定化された生体物質の分散状態を調べ、ハニカム壁内部で生体物質が均一に存在することを示す。またその活性を評価し、本手法により生体物質を変質させずにハニカム壁内部に包括固定化できることを示す。
- (3) ハニカムモノリス充填カラムの圧力損失を評価する。ハニカム開口径が大きく、壁厚が小さいほど圧力損失は小さくなるが、ハニカムモノリスの機械的強度は低下する。そこで、超低圧力損失のハニカムモノリスを実現するためのハニカム開口径とハニカム壁厚の最適化を行う。
- (4) 粒子充填カラムには流通させることが不可能である高分子の濃厚液など粘調な液体のハニカムモノリス充填カラム流通特性を調べる。

3. 研究の方法

平成 19 年度は、シリカをハニカムの原料とし、中性、室温以下の生体物質に優しい条件で生体物質包括型ハニカムモノリスを合成する検討を行った。まず、様々な条件（濃度、pH、熟成度）で調製したシリカゾルもしくはシリカ湿潤ゲルを一方向凍結して得られる試料の形状を調べた。また、一方向凍結の条件と、原料溶液への水溶性ポリマーの添加が試料の形状に及ぼす影響についても詳しく検討した。

平成 20 年度は、中性付近で高強度なハニカムを合成する検討を行った。中性のシリカゾルを単に一方向凍結させただけではハニカムは形成されず、ラメラとなる。そこで、シリカゾルに様々な添加剤を加え、粘度を調整したり、もしくはゲル化させたりすることで、ハニカムを得る努力を行った。添加剤としては、フェームドシリカ、寒天、ゼラチン、デキストラン、ポリビニルアルコールを試した。

4. 研究成果

様々な条件で調製したシリカゾルもしくはシリカ湿潤ゲルを一方向凍結して得られる試料の形状を調べた結果、ハニカムを得るためには、ゲル化した直後の湿潤ゲルを用いる必要があることがわかった。しかし中性付

近では、シリカがゲル化しないためハニカムは得られなかった。そこで、ゲル化剤を原料溶液に添加して中性付近でシリカゾルをゲル化させた。このようにして得た湿潤ゲルを一方向凍結すれば、ハニカムが得られることを見出した。得られた結果は、*Microporous and Mesoporous Materials* 誌で論文発表した。

また、ハニカムシリカの応用範囲を広げるために重要であるハニカム開口径の制御可能範囲の拡大についても検討した。まず、一方向凍結の条件が試料の形状に及ぼす影響について詳細に調べた。その結果、原料であるコロイダルシリカを 90 °C に加熱し、5.0 m/h の大きな挿入速度で液体窒素に挿入すれば、ハニカム開口径は約 530 nm まで微小化することがわかった（図 1）。また、原料水溶

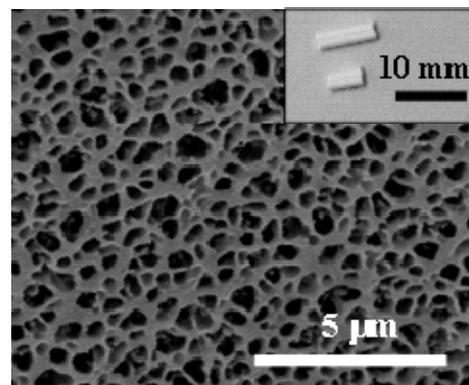


図1 90 °C に加熱したコロイダルシリカ水溶液を 5.0 m/h の速度で一方向凍結して得たシリカハニカムモノリスの SEM 写真；平均ハニカム開口径は 530 nm

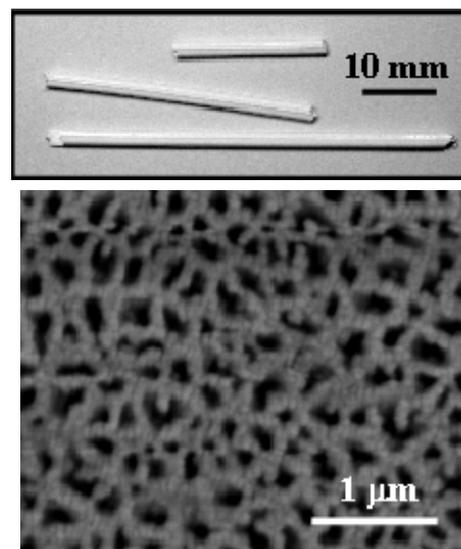


図2 90 °C に加熱した 10 wt% デキストラン含有コロイダルシリカ水溶液を 5.0 m/h の速度で一方向凍結して得たシリカハニカムモノリスの SEM 写真；平均ハニカム開口径は 180 nm

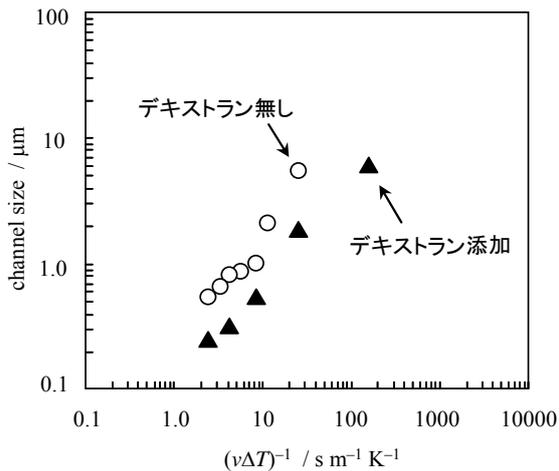


図3 コロイダルシリカにデキストランを添加した場合 (▲) と添加していない場合 (○) の、ハニカム開口径と $(v\Delta T)^{-1}$ との関係; v は一方向凍結速度 (m/s)、 ΔT はコロイダルシリカの温度と凍結温度との差 (K)

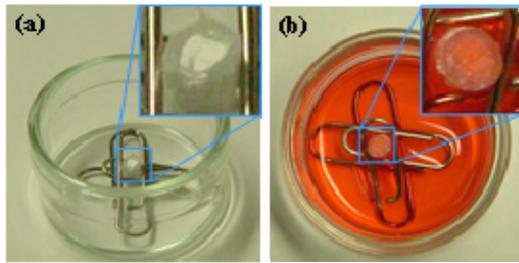


図4 図1のシリカハニカムモノリスの一端を赤色に着色したアセトン溶液に浸す前(a)と後(b)の写真

液に水溶性ポリマーを添加すれば、ハニカム開口径は最小で 180 nm まで微小化することもわかった (図2)。デキストランを添加した場合と添加しなかった場合の、ハニカム開口径と一方向凍結速度、凍結時の試料温度と冷媒温度の差との関係を図3にまとめた。180 nm ~ 10 μm の広い範囲でハニカム開口径が制御可能であることがわかる。さらに、ハニカムモノリスへのインク含浸試験の結果より、マクロ孔はモノリスを貫通していることを確認した (図3)。これらの結果は、*Journal of Materials Chemistry* 誌において論文発表した。

中性付近で高強度なハニカムを合成するための添加剤として、フェームドシリカ、寒天、ゼラチン、デキストラン、ポリビニルアルコールを試した結果、ゼラチンが最も優れていることを見出した。

図4にゼラチンを添加したシリカゾルを原料とし、中性条件で合成したハニカムモノリスのSEM写真を示す。開口径約 20 μm のシリカ・ゼラチン複合ハニカム形状が中性条件において形成された。

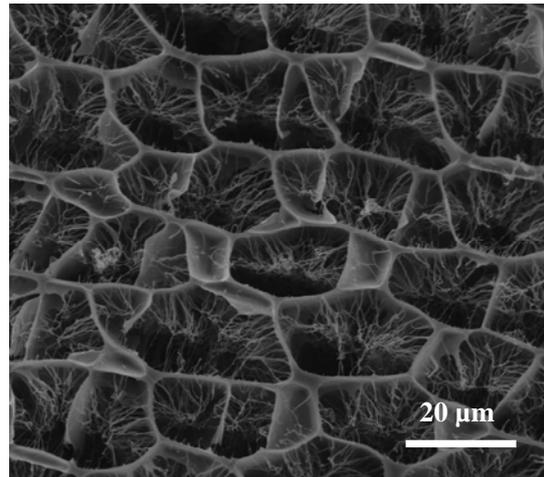


図5 シリカゾルにゼラチンを添加し、中性条件で一方向凍結を行うことで合成したハニカムモノリスのSEM写真

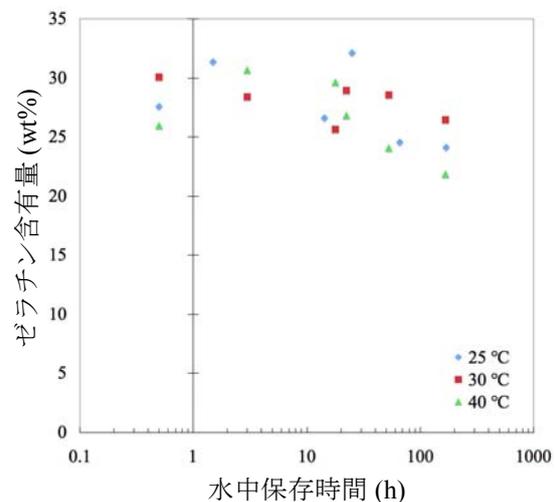


図6 図5に示した試料を25 °C、30 °C、40 °Cの各温度の水中で保存した際のゼラチン含有量の変化

ゼラチンは高温の水に溶解するため、その溶出試験を行った。図4に示した試料を種々の温度の水中で保存した際のゼラチン含有量の変化を図5に示す。100 h以上時間が経過後も、複合化されたゼラチンはハニカムの中に留まっており、流出していないことがわかった。

図6に酸性条件および中性条件で一方向凍結速度を 10 cm/h として作製した試料の圧縮破壊点と応力ひずみとの関係を示す。参考のために、酸性および中性条件でゲル化させたゼラチンのデータもあわせて示す。酸性条件でゼラチンと複合化して作製した試料は、シリカだけで作製した試料に比べ、破壊点の応力が小さく、変位が大きいため、柔軟になったといえる。これに対し、中性条件で作成した試料は変位、応力いずれも大きくなっているが、特に応力が大きくなっているため、高

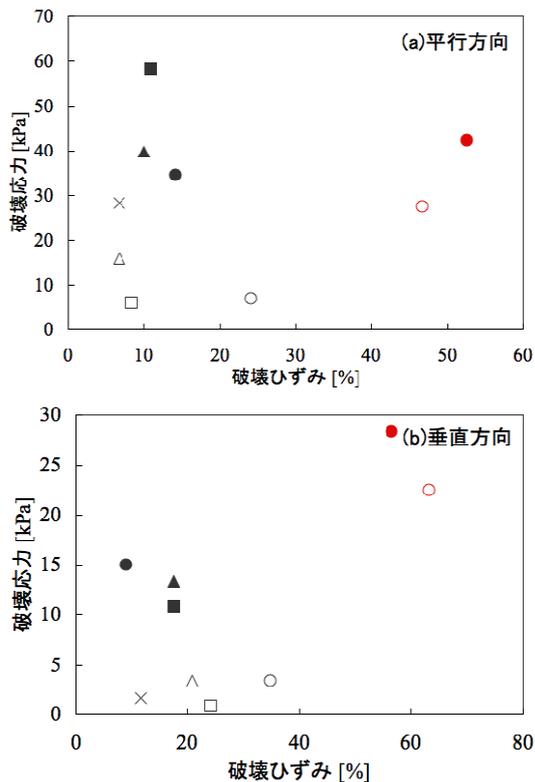


図7 酸性条件と中性条件で作製した試料とゼラチンの圧縮破壊点の応力とひずみ(a: 平行方向、b:垂直方向、×○△□:酸性、●▲■:中性、ゼラチン含有量[wt%]=0(×)、21(□)、31(△)、41(○)、28(■)、44(▲)、51(●)、●:中性ゼラチン、○:酸性ゼラチン)

強度になったといえる。ゼラチンだけの圧縮破壊点は pH によらずほとんど変化しなかったため、pH が変化すると機械的性質が変化した理由はシリカ骨格またはシリカとゼラチンの混合状態が変化したためであると考えられる。また、いずれの試料においても一方向凍結軸方向に対し垂直方向に圧縮するよりも平行方向に圧縮する場合の方がヤング率が高いため、硬く変形しにくいといえる。このような違いはハニカム構造によるものと考えられる。

本試料は硬くて脆い硬質なシリカ骨格を柔軟なゼラチン分子が支えることで機械的強度が高くなっていると考えられる。このため、ゼラチン重量比が高い方が破壊点の変位が大きく柔軟な試料となり、ゼラチン重量比が小さい方が破壊点の応力が大きい硬い試料となっていると予想される。

以上の結果より、中性付近でハニカムを合成するための指針が明らかとなった。一方、ハニカム壁への酵素の包括固定化についても検討を行った。酵素である HRP を原料溶液に添加し、一方向凍結するだけで、HRP はハニカム壁に包括担持されることがわかった。

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 2 件)

- ① Shin R. Mukai, Hiroto Nishihara, Hajime Tamon, "Morphology maps of ice-templated silica gels derived from silica hydrogels and hydrosols", *Microporous Mesoporous Mater.*, **116**, 166-170 (2008). 査読有り
- ② Hiroto Nishihara, Shinichiroh Iwamura, Takashi Kyotani, Synthesis of silica-based porous monoliths with straight nanochannels using ice-rod nanoarray as a template, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 3662-3670 (2008). 査読有り

[学会発表] (計 3 件)

- ① 岩村振一郎、西原洋知、京谷隆、生体物質に温和な条件下でのハニカムモノリスの鋳型合成、平成 20 年度 化学系学協会東北大会、2008 年 10 月 13 日、八戸
- ② 岩村振一郎、西原洋知、京谷隆、サブミクロンサイズの細孔を有する多孔質シリカの一方向凍結による合成、平成 19 年度化学系学協会東北大会、2007 年 9 月 23 日、山形
- ③ 西原洋知、岩村振一郎、京谷隆、ナノサイズの氷晶を鋳型としたポーラスモノリスの合成、化学工学会第 39 回秋季大会、2007 年 9 月 14 日、札幌

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：ナノポーラスシリカとその製造方法
 発明者：京谷 隆・西原洋知・岩村振一郎
 権利者：住友金属鉱山株式会社、国立大学法人東北大学

種類：特許権

番号：2007-212778

出願年月日：2007 年 8 月 17 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西原 洋知 (NISHIHARA HIROTOMO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80400430