

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655143

研究課題名（和文）天然物のみで構成する VOC 用光学センサーの設計

研究課題名（英文）Fabrication of VOC sensor composed of natural products.

研究代表者

岡田 友彦 (OKADA TOMOHIKO)

信州大学・工学部・助教

研究者番号：30386552

研究成果の概要（和文）：色素を用いることなしに VOC（揮発性有機化合物）を色で検出できるセンシング材の設計方法について検討した。粒子径の増減に伴って粒子の周期配列が変化すれば構造色変化を取り出すことができるという原理に基づく。そのためにまず、粒子径が均一なシリカ表面に膨潤性の層状ケイ酸塩を被覆した粒子を調製した。シリカの一部を溶出させ、それを層状ケイ酸塩の原料とすることで、シリカ表面から均一に層状ケイ酸塩を生成することができた。また、生成した層状ケイ酸塩の層間へは陽イオン性界面活性剤を取り込むことができ、これに伴って粒子径も増大した。この疎水性で膨潤性の粒子を周期的に配列することで構造色の VOC 応答が期待される。

研究成果の概要（英文）：Fabrication of colorimetric sensing materials for volatile organic compounds (VOCs) without dyes has been investigated. Change in a structural color will exhibit by varying particle size and simultaneous changing the periodicity of the particle arrangement. For this purpose, a swellable layered silicate on monodispersed spherical silica particles was deposited homogeneously. The deposition was achieved by selective erosion only on the surface of the silica particles to give silicate anion as one of the sources of the layered silicate. A cationic surfactant was intercalated into the interlayer space of the layered silicate, leading to the increase in the particle size. Response of a structural color will occur to VOC adsorption on the hydrophobic swellable spherical particles with periodic arrangement.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：スメクタイト，単分散粒子，表面修飾，吸着剤，光学センシング，コアシェル粒子

## 1. 研究開始当初の背景

特定の化学物質が選択的かつ高効率で吸着し、さらにこれを高精度で簡便に検出する材料が求められている。この要求を満たすためには、吸着質の分子構造や表面との相互作用を考慮した吸着剤の設計と、検出系とのインターフェースの設計が重要な課題となる。吸着剤設計の方法論として、分子性包接化合物の設計や、多

孔質固体、超分子集合体の構造制御が知られている。また、装置の簡易さから、光電子増倍管を検出器として利用できるデバイスを創ることは有意義である。

申請者は、有機分子の吸着剤を「層状粘土鉱物」と色素を複合化して設計している層間とりにくんでいる。ジクロロフェノールに対する吸着選択性の発現を期待して、電子受容性の色素を

選んだ結果、水溶液中のジクロロフェノールとの電荷移動錯体を形成することを示した (Okada et al., *Chem. Commun.* 2003; *J. Phys. Chem. C*, 2010 など)。同時に、吸着剤の色調が変化したことから、光学センシング材応用の可能性を示している。しかしながら、このような色調変化を誘起するには、層間化合物と吸着質とが反応する必要があるため、検出できる吸着質は限られる。

さらに粘土鉱物は、豊富で安価で安全な天然資源であり、昨今の環境負荷低減の重要性を鑑みると、究極には、天然物のみで有機分子の光学検出デバイス設計を模索する必然性があると考えに至った。そのためには、有機分子吸着の色調応答性を示す吸着剤を、色素の力を借りず、粘土鉱物から調製する方法を検討することが有用である。

## 2. 研究の目的

VOC 分子の吸着に伴う構造色変化を誘起するために、まず粒子径が均一な球状の粘土鉱物を調製し、イオン交換等のインターカレーション反応による層間距離の変化と粒子径との関係について調査する。また、調製した球状粒子を基板上に堆積させ、光学的性質について検討することで、VOC の吸着に対応した構造色変化を取り出すための方法を模索する。

## 3. 研究の方法

### 1) ホストとしての粘土鉱物の形態制御

天然の粘土鉱物を被覆するという点においては、当初の計画通りの方法では球状にするのが難しく、次に記述する通り水熱反応によりシリカ表面に犠牲鑄型法で粘土鉱物（ヘクトライト）を被覆するという方法に切り替えた。

ヘクトライトの理想組成は、 $\text{Li}_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ である。市販の単分散球状シリカ粒子 (0.6  $\mu\text{m}$  および 1.0  $\mu\text{m}$ )、LiF、 $\text{MgCl}_2$  および尿素を原料として用い、Li : Mg : Si : 尿素 = (0.21-0.28) : (0.8-1.1) : 8.0 : (8-11) (モル比) の範囲の仕込み比で調製した。添加する Li および Mg 量を、既報 (*J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 1309 (2008)) のヘクトライト合成条件 (Li:Mg:Si=1.4:5.3:8.0) と比較して減じて仕込むことで、球状シリカを核、ヘクトライトを殻としたコアシェル粒子を得ようとした (図 1)。また、尿素の加水分解反応を利用して、反応中に水酸化物イオンを生成させることで、ヘクトライトの生成を試みた。

LiF 水溶液に  $\text{MgCl}_2$  および尿素を加えたのち球状シリカの水懸濁液を加え室温で攪拌した。得られた混合物をテフロン内筒型密閉容器に入れ、100  $^\circ\text{C}$  で 48 時間保持した後急冷し、遠心分離により固体生成物を回収し、乾燥して試料とした。得られた試料について、

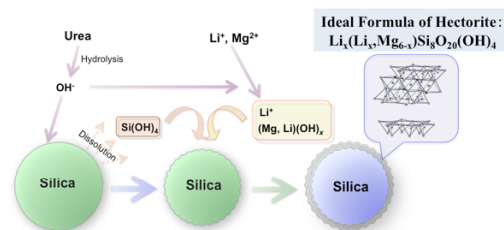


図 1. 単分散球状シリカ表面へのヘクトライトによる被覆方法の模式図

XRD、 $\text{N}_2$  吸着、SEM、TEM、ゼータ電位測定、メチレンブルー (MB と略) によるイオン交換反応試験などにより評価した。

### 2) 粘土鉱物層間の有機修飾

臭化ジメチルジステアリルアンモニウム ( $2\text{C}_{18}2\text{C}_1\text{N}^+\text{Br}^-$  と略) 溶液に試料を混合し攪拌することで層間陽イオンとの交換反応を進行させ、層間有機修飾を行った。TG-DTA および XRD により有機修飾後の構造評価を行い、SEM 観察による粒度分布測定により、イオン交換反応に伴う粒子径変化について評価した。

### 3) 試料の光学特性

有機シランで親水化処理した透明ガラス基板上に試料をキャストして堆積膜を作成した。また、堆積膜の拡散反射スペクトルを測定した。

## 4. 研究成果

### 1) ホストとしての粘土鉱物の形態制御

まず、0.6  $\mu\text{m}$  の単分散球状シリカ粒子のヘクトライトによる被覆を実施した。水熱反応により得られた試料の XRD パターンには、ヘクトライトに帰属できる回折ピークがみられた。試料の比表面積 ( $\text{N}_2$ , BET) は 25  $\text{m}^2/\text{g}$

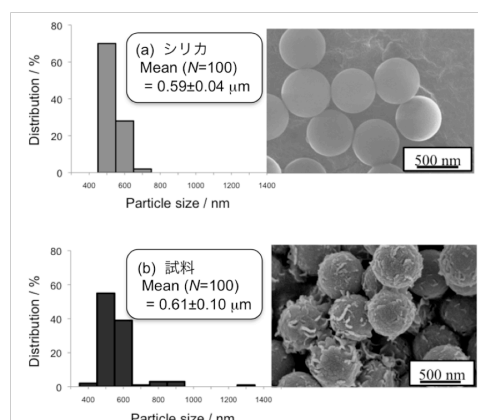


図 2 (a)球状シリカおよび(b)試料のSEM像と粒度分布 (SEM観察に基づく)

であり、球状シリカ (6 m<sup>2</sup>/g) より大きい。試料のゼータ電位 (イオン強度=0.02 M, pH=6.1, 電解質 NaCl) の平均値は-35±7 mVであり、シリカ (-63±9 mV) と比較して高い値であった。また、試料のゼータ電位は、同様の条件で測定されたスメクタイトのゼータ電位と近い値 (ca. -30mV, *Langmuir*, **18**, 188 (2002)) であった。さらに、試料、シリカいずれも平均値と中央値が一致 (すなわちガウス分布) しており、かつ互いに分布が重ならないことから、すべての球状シリカ表面へスメクタイトが被覆されたと解釈できる。

試料の SEM 像 (図 2b) から、ほとんどの粒子は球状の粒子であり、すべての粒子表面に凹凸がみられた。また、試料の平均粒子径を SEM 観察から求めた結果、0.61±0.10 μm であり、その分布は原料としてのシリカ粒子 (図 2a, 粒子径の平均値=0.59±0.04 μm) と比較しブロードであった。

試料および球状シリカ (原料) の断面 TEM 像を、それぞれ図 3a-c および図 3d に示す。原料のシリカ表面は滑らかであるのに対し、試料の TEM 像では、厚さ 1 nm 程度のシリケート層 (10-20 枚程度) がスタックした様子がみられた。図 3b のように粒子の存在密度が高い場所では、シリカ核の球面に対し粒子が垂直方向にも成長した様子もみられた。また、図 3c では、シリカ核が約 0.1 μm 間隔で削られ、かつシリカ表面とシリケート層が接着した様子の像も得られた。

試料と MB を水溶液中で反応させた後、沈殿した青色固体を水で繰り返し洗浄しても MB は脱着せず、MB が吸着したヘクトライト粒子の剥落もみられなかった。MB は陽イオン性色素であるため、ヘクトライト表面との静電的相互作用により吸着されることが古くから知られている (例えば, *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 619 (1994))。これらのことから、MB

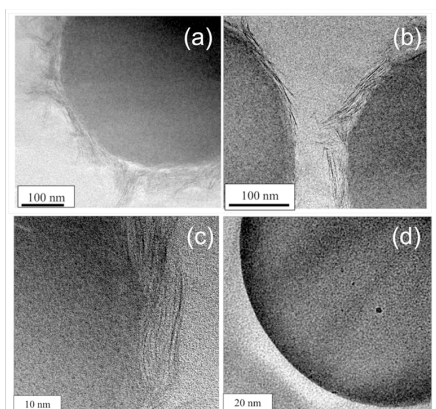


図 3 (a-c)試料および(d)シリカの断面 TEM 像

は試料表面にイオン交換反応で吸着されるとともに、ヘクトライト粒子はシリカ表面と強く接着していることがわかった。球状シリカが尿素の加水分解で生成したアルカリにより一部表面から溶出し、その表面がヘクトライトの不均一核生成の場としてはたらいた結果、ヘクトライトが球状シリカの表面を被覆したコアシェル型粒子が形成したと考えられた。

1.0 μm の単分散球状シリカ粒子のヘクトライトによる被覆も実施した。ここでは回転式オートクレーブを用いて、より均一にヘクトライトを被覆できるかについても検討した。試料の SEM 観察から、すべての球状粒子表面に凹凸がみられ、TEM 観察ではシリカ表面からシリケート層が析出する様子がみられた。また、試料の平均粒子径は 1.16±0.02 μm であり、粒子径分布は原料シリカ粒子 (粒子径の平均値=1.00±0.02 μm) と違いがみられなかった。このことは、水熱処理中に容器を回転させることで均一に反応が進行することを示している。

## 2) 粘土鉱物層間の有機修飾

0.6 μm の単分散球状シリカ粒子を原料とした試料と 2C<sub>18</sub>2C<sub>1</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>との反応生成物の元素分析 (C: 5.6mass%) から、2C<sub>18</sub>2C<sub>1</sub>N<sup>+</sup>吸着量を求めた結果 0.13 mmol/g であった。1.0 μm の単分散球状シリカ粒子を原料とした場合でも同様に反応が進行し、2C<sub>18</sub>2C<sub>1</sub>N<sup>+</sup>吸着量は 0.12 mmol/g であった。Li:Mg:Si=1.4:5.3:8.0 で調製したスメクタイトのイオン交換容量が 0.62 mmol/g (*J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 1309 (2008)) であることを考慮し、生成ヘクトライトの質量を全体の 2 割とすると、被覆したヘクトライトは 2C<sub>18</sub>2C<sub>1</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>と定量的にイオン交換したと考えられる。

2C<sub>18</sub>2C<sub>1</sub>N<sup>+</sup>とのイオン交換反応により、シリカ表面のヘクトライト相の基本層間隔は原料の粒子径に関係なく、1.3 nm から 1.8-1.9 nm に増大した。シリケート層の厚みが 1.0 nm、メチレン基のサイズが 0.4 nm であるので、2C<sub>18</sub>2C<sub>1</sub>N<sup>+</sup>はシリケートに対し平行で 2 分子層をなしてインターカレートしたと考えられる。また、このイオン交換反応により粒子径分布の揃った試料の粒子径は、1.16 (±0.02) μm から 1.20 (±0.02) μm に増大した。この増大は層間隔の拡大を反映したと考えられ、層間のナノ構造の変化がマクロな粒子径変化を誘起したととらえることができる。

## 3) 試料の光学特性

親水化ガラスに試料の懸濁液をキャストしたコーティング膜の拡散反射スペクトルには粒子が基板上に周期的に配列したことを反映して 600 nm 付近に禁止帯が現れた。しかしながら、視認が容易であるほどの膜の

均質性に乏しいため、成膜条件の最適化を行うことで VOC センシング材としての応用性を高めるための検討を引き続き行っている。

以上のように、粘土シリケート層間の距離の変化に対応して全体の径が変化する球状の粒子を調製できることが分かった。層間に  $2C_{18}2C_1N^+$  をインターカレートした粘土鉱物は VOC 分子を取り込み、さらに層間を拡大することが知られている。粒子堆積膜の成膜条件を最適化することによって、VOC の光学応答が期待される。また、 $2C_{18}2C_1N^+$  に代えて、リン脂質等を用いる、粒子調製条件をさらに温和にする等で、天然物のみで構成される VOC センシング材を目指す。

#### 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 5 件)

1. Okada, T., Seki, Y., Ogawa, M., 査読有り, Designed Nanostructures of Clay for Controlled Adsorption of Organic Compounds. *J. Nanosci. Nanotech.*, in press (2013).
2. 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.*, in press (2013).
3. Okada, T., Yoshido, S., Miura, H., Yamakami, T., Sakai, T., Mishima, S., 査読有り, Swellable Microsphere of a Layered Silicate Produced by Using Monodispersed Silica Particles. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 21864-21869 (2012).
4. Okada, T., Ide, Y., Ogawa, M., 査読有り, Organic-inorganic hybrids based on ultrathin oxide layers -Designed nanostructures for molecular recognition. *Chem. Asian J.*, **7**, 1980-1992 (2012).
5. Okada, T., Ogawa, M., 査読有り, Organo-smectite adsorbents; Designed nanostructures for smart adsorbents. *Clay Sci.*, **15**, 103-110 (2011).

[学会発表] (計 5 件)

1. Okada, T., Yoshido, S., Kato, T., Mishima, S. "Deposition of a Smectite-like Layered Silicate on Monodispersed Silica Sphere Particles." IUMRS-ICEM 2012, Yokohama, D-10-O24-021, 2012 年 9 月 24 日.
2. Okada, T., Yoshido, S., Suzuki, A., Mishima, S. "Fabrication of Core-shell Particles of Swellable Layered Silicate on Sphere Silica by Sacrificial Template Method." 2<sup>nd</sup> Asian Clay, Seoul, P-S14-47, 2012 年 9 月 6 日
3. Okada, T., Organic-inorganic Hybrid Adsorbents Based on Ultra-thin Oxide

Layers; Designed Nanostructures for Preparation of Smart Adsorbent, *Proc. Nanothailand 2012* (Invited lecture), Khon Kaen (Thailand), 35-35, 2012 年 4 月 9 日.

4. 吉戸志帆, 岡田友彦, 加藤拓, 三島彰司, 単分散球状シリカと層状ケイ酸塩との複合化, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 27 日, 慶応義塾.
5. Okada, T., Kato, T., Yamaguchi, T. and Mishima, S., "Deposition of Platinum Particles on Dry Clay-Gel by Freeze-Drying and Application to Vapor Phase Oxidative Decomposition of Toluene." EuroClay 2011 (AIPEA), Antalya (Turkey), 347-347, 2011 年 6 月 28 日.

[図書] (計 2 件)

1. 岡田友彦, 5 章 5 節 層状化合物への吸着量, 日本油化学会編, 油脂・脂質・界面活性剤データブック, ISBN978-4-621-08611-7, 丸善出版, pp.376-378 (2012).
2. 小川誠・岡田友彦 第 11 章 無機層状化合物を用いた分子認識, 笹井亮, 高木克彦監修, 革新機能材料の開発と応用展開, ISBN:978-4-7813-0565-3, シーエムシー出版, pp.122-138 (2012).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: スメクタイト被覆シリカ粒子及びその製造方法

発明者: 岡田友彦, 吉戸志帆

権利者: 信州大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-166319

出願年月日: 2012 年 7 月 26 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>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 友彦 (OKADA TOMOHIKO)

信州大学・工学部・助教

研究者番号: 30386552