

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750208

研究課題名(和文)メソポーラスダイヤモンド球状粒子のHPLCカラム充填材への応用

研究課題名(英文)Mesoporous diamond spherical particles for HPLC column packing materials

研究代表者

近藤 剛史(KONDO, Takeshi)

東京理科大学・理工学部・講師

研究者番号：00385535

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：ナノダイヤモンド粒子(ND)を原料として、スプレードライ法による造粒とマイクロ波プラズマCVD法による短時間のダイヤモンド成長を組み合わせることで、多孔質ダイヤモンド球状粒子(PDSP)を作製した。PDSPの粒子径はスプレードライにおける噴霧速度により1-10 μ m程度の範囲で、平均細孔径はNDの1次粒子径により、5-10 nm程度の範囲で制御できることがわかった。PDSPを水素化した後、1-オクタデセンとの光化学反応により、オクタデシル基修飾PDSP(C18-PDSP)を作製した。C18-PDSPを充填したカラムを用いたHPLCでは、逆相モードで有機分子を分離できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Micrometer-sized porous diamond spherical particles (PDSPs) were fabricated from nanodiamond (ND) particles using spray drying and microwave plasma-assisted chemical vapor deposition (MPCVD). Nitrogen gas sorption measurement revealed that the PDSP fabricated from 5 nm detonation ND particles had a BET surface area of ca. 300m²/g and a narrow pore diameter distribution around 10 nm. On the other hand, PDSP fabricated from ND particles with diameters from 20 to 50 nm showed the average pore diameter of 4.6-9.3 nm, which should be based on the interparticle space of the NDs. The PDSP surface was modified with octadecyl groups using a photochemical method. A column packed with the modified PDSP was successfully employed in a reverse phase high performance liquid chromatography (HPLC) column, and the successful separation of organic compounds was demonstrated with a water/acetonitrile mixture mobile phase.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：多孔体 ダイヤモンド カラム充填剤

1. 研究開始当初の背景

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)は、企業・研究機関に広く普及している分離分析機器である。分析目的によってカラムの種類や移動相が選択されるが、移動相の種類はカラム充填剤が安定に存在できる範囲に制限される。例えば、最も一般的なシリカゲルの場合、加水分解が起きるため塩基性水溶液を移動相として用いることができない。そのため、糖類やアミノ化合物の分離分析を目的として塩基性水溶液を移動相として用いる場合には、有機ポリマー製カラムが利用される。しかし、有機ポリマーは一般に有機溶媒に対する耐性に乏しいため、有機溶媒を混合した移動相を用いることができない。そこで、あらゆる pH の水溶液にも、あらゆる種類の有機溶媒にも安定なダイヤモンドをカラム充填材の素材として利用することができれば、従来材料では困難であった塩基性水溶液/有機溶媒の混合溶媒を移動相として用いることができるようになり、糖類やアミノ化合物の分離分析の精度や用途範囲が大きく向上すると考えられる。

ダイヤモンドのカラム充填剤への応用を目的として、本研究では、粒径 5 nm のナノダイヤモンド(ND)スラリーを原料として、スプレードライ法による球状粒子の造粒と、マイクロ波プラズマ化学気相成長(MPCVD)法によるCVDダイヤモンド成長とを組み合わせることにより、メソポーラスダイヤモンド球状粒子(mesoporous diamond spherical particle, MDSP)を作製した。MDSPは、カラム充填剤に適した3-9 μm の粒子サイズの真球状粒子であり、300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 程度の比表面積を有し、10 nm付近に鋭い単峰性の細孔径分布を有することが分かった。また、表面を水素化したMDSPは、高圧スラリー法によりカラムへ充填することができHPLCに応用することができた。しかし、残留グラファイトに起因するピークテーリングや、溶出しにくい分子があるなど、MDSPについて改善すべき課題がある。

2. 研究の目的

本研究では、まず、HPLC用カラム充填剤により適したMDSPの作製を目指す。5-100 nmの粒径の異なる市販のNDを原料として、3-10 μm の粒子径のMDSPを調製する。NDの粒子径・ND/バインダー比を主なパラメータとして、MDSPの粒子径および細孔特性(比表面積・全細孔容積・細孔径分布)との関係を明らかにする。また、使用するND原料とMDSPの残留グラファイト量の関係についても調べることが目的とした。

次に、MDSPの逆相カラム充填剤への応用を目的として、オクタデシル基(C18)による表面修飾を行う。ダイヤモンドの表面修飾法としてすでに確立されている光化学法およびアリルジアゾニウム塩法を利用する予定とした。前者は、1-オクタデセン中で水素化

MDSPに紫外光を照射することにより表面修飾反応を進行させる方法である。後者では、まずp-オクタデシルアリルジアゾニウム塩を合成し、その溶液中に水素化MDSPを浸漬させることにより表面修飾を行う方法である。得られたC18修飾MDSPを充填したカラムを用いたHPLCの特性を評価し、さらに、塩基性水溶液を移動相に用いた糖類およびアミノ化合物の分離分析に応用可能であることを検証することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 多孔質ダイヤモンド球状粒子(PDSP)の作製

NDとバインダーとなるポリエチレングリコール(PEG)を含む水系スラリーを調製し、スプレードライ法によりND/PEG複合球状粒子を造粒した。作製した粒子を空气中300で1時間焼成することでPEGを除去し、ND球状凝集体を作製した。この粒子に対して、マイクロ波プラズマCVD法による短時間のダイヤモンド成長を施すことにより、粒子表面のND同土を沉着させ、PDSPを得た。作製直後のPDSP(AD-PDSP)には sp^2 炭素不純物が多く含まれているので、空气中425で5時間加熱することにより、 sp^2 不純物を酸化除去した(O-PDSP)。

(2) NDサイズによる細孔特性制御

PDSPの原料となるNDのサイズを変化させることで、細孔特性制御を試みた。1次粒子径5 nmのND(爆轟法により得られたもの)と、20-50 nmのND(高温高圧合成単結晶ダイヤモンドを粉砕したもの)を用いてPDSPを作製し、窒素吸着法によりBET比表面積、平均細孔径を調べた。

(3) PDSPの化学安定性評価

PDSPの化学的安定性を評価するために、4.8% HFおよび0.1 M NaOH水溶液への浸漬実験を行った。それぞれの水溶液に1日間浸漬させた後のPDSPのSEM観察および窒素吸着測定による細孔特性の変化により、安定性を評価した。

(4) PDSPの表面化学修飾

O-PDSPに500 W、800で1時間の水素プラズマ処理を施すことにより、PDSP表面を水素化した(H-PDSP)。H-PDSPを1-オクタデセン中に分散させ、低圧水銀灯からの紫外光(254 nm)を照射することにより、PDSP表面にオクタデシル基を導入した(C18-PDSP)。表面修飾は赤外分光法(FTIR)により確認した。

(5) カラム充填剤への応用

C18-PDSPをカラムに充填し、HPLCによる分離実験を行った。試料としては、アルキル鎖長の異なるn-アルキルベンゼンおよびウラシル・安息香酸メチル・トルエン・ナフタ

レンを含む試料を用いた。

4. 研究成果

(1) 多孔質ダイヤモンド球状粒子 (PDSP) の作製

SEM による観察の結果、スプレードライにより ND/PEG 複合球状粒子が得られていることが確認され、その後の工程 (PEG 除去、CVD によるダイヤモンド成長、 sp^2 炭素除去) を経ても、基本的にはサイズや形状の変化は見られなかった (図 1)。PDSP の粒子径はスプレードライ時の噴霧速度により制御することができ、246, 301, 357 $L h^{-1}$ のとき、それぞれ粒子径分布のピークは、9, 4.5, 3 μm であった。

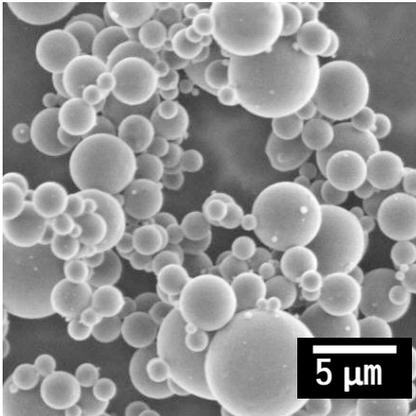


図 1 PDSP の SEM 像。スプレードライ時の噴霧速度 357 $L h^{-1}$ で作製した。

(2) ND サイズによる細孔特性制御

1 次粒子径の異なる ND (5-50 nm) を用いて PDSP を作製し、細孔特性の違いを調べた。いずれの ND を用いた場合でも、窒素吸着等温線は高圧部にヒステリシスを有しており、メソ孔を持つ材料であることが示唆された。1 次粒子径が 5 nm の ND を用いた場合、窒素吸着等温線から得られた BET 比表面積は約 300 $m^2 g^{-1}$ 、平均細孔径は 10 nm 程度であった。PDSP における細孔は、ND の粒子間空隙に基づくと考えられる。5 nm の ND で作製した PDSP 表面を詳細に観察した結果、50 nm 程度の凝集体が形成されており、これらがパッキングされて PDSP となっていることが示唆された。したがって、これらの凝集体間の空隙が 10 nm の細孔として機能していると考えられる。一方、1 次粒子径 24, 35, 52 nm の ND を用いて作製した PDSP では、BET 比表面積がそれぞれ 201, 152, 85 $m^2 g^{-1}$ 、平均細孔径が 4.6, 5.9, 9.3 nm と算出された (図 2)。この場合、平均細孔径は 1 次粒子間の空隙に由来していると考えられる。以上の検討により、PDSP の細孔特性を ND の 1 次粒子径により制御可能であることが示された。

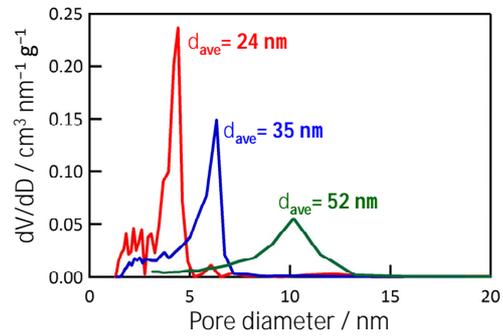


図 2 平均粒子径 (d_{ave}) の異なる ND を用いて作製した PDSP の細孔径分布。

(3) PDSP の化学安定性評価

4.8% HF および 0.1 M NaOH 水溶液への浸漬前後で、PDSP のサイズ・形状および細孔特性には変化が認められず、これらの環境下で安定であることが確かめられた。例えば、一般的な多孔質材料であるシリカゲルの場合、これらの環境下では直ちに溶解してしまうので、PDSP はシリカゲルよりも化学的耐性に優れたメソポーラス材料として有用であることが示唆された。

(4) PDSP の表面化学修飾

H-PDSP と 1-オクタデセンとの光化学反応によるオクタデシル基の導入は、FTIR スペクトルにおける CH_2 伸縮振動バンド (2900 cm^{-1} 付近) により確認できた (図 3)。FTIR および元素分析の結果から、被覆率は 3.4 $\mu mol m^{-2}$ と見積もられた。この値は単分子層として妥当であり比較的密な被覆率である。しかし、残存する未反応の 1-オクタデセンに基づく過大評価の可能性も否定できないため、表面修飾法のさらなる検討が必要であると考えている。

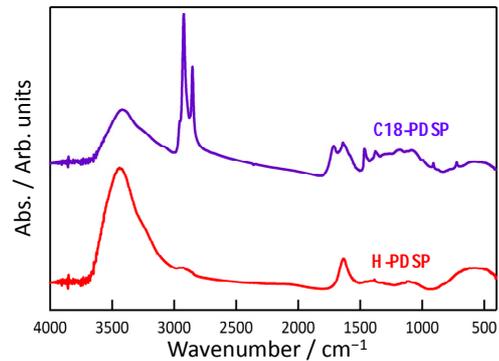


図 3 H-PDSP および C18-PDSP の FTIR スペクトル。

(5) カラム充填剤への応用

C18-PDSP を充填したカラムを用いて HPLC による分離実験を行った。n-アルキルベンゼン (C2-C6) およびウラシル・安息香酸メチル・トルエン・ナフタレンの混合試料ともに、

水/アセトニトリル系の溶離液において極性の大きい順に溶出しており、逆相モードで分離できていることが確認できた(図4)。sp²不純物炭素の多いサンプルで実施したときには、ナフタレンは溶出しなかったことから、相互作用により充填剤に強く吸着されたと考えられる。一方、sp²炭素を除去したC18-PDSPでは、基材(ダイヤモンド)と分子との相互作用が小さいことから、HPLCカラム充填剤として適していることが示された。

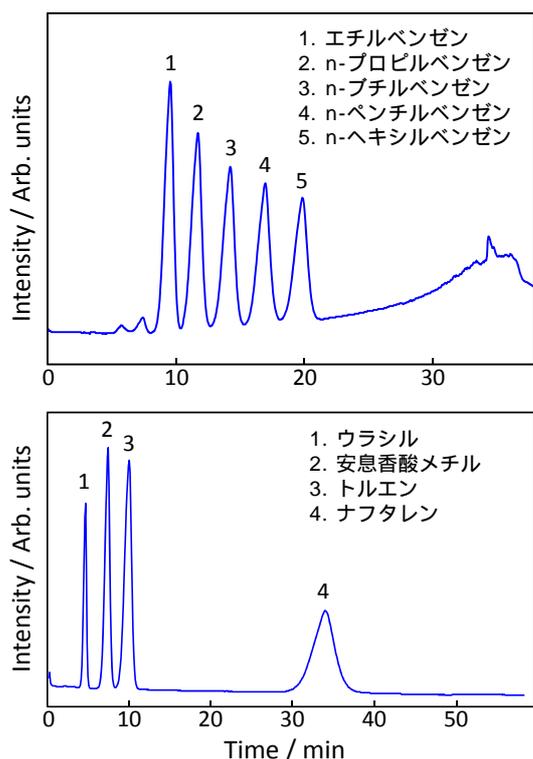


図4 C18-PDSP 充填カラムを用いた逆相 HPLC による物質分離。

(6) まとめ

本研究では、ダイヤモンドからなるマイクロメートルサイズのメソポーラス材料として PDSP を作製した。粒子径はスプレードライ条件により 1-10 μm 程度に制御でき、平均細孔径は ND の粒子径により 5-10 nm 程度の範囲で制御可能であることが示された。PDSP は化学的に極めて安定なメソポーラス材料であり、さらに表面修飾により新たに表面官能基を導入できることが示された。オクタデシル基で修飾した PDSP は逆相カラム充填剤として利用できることが確かめられた。従来材料であるシリカゲルよりも化学的に安定な充填剤として利用できることが期待される。

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4件)

“Micrometer-Sized Mesoporous Diamond Spherical Particles”, Takeshi Kondo, Mari Kobayashi, Toru Saito, Yasuhiko Kadota, Takashi Kameshima, Tatsuo Aikawa, Takeshi Kawai, Makoto Yuasa, *Diam. Relat. Mater.*, 43, 72-79 (2014), 査読有.

“Electrical Conductivity of Thermally Hydrogenated Nanodiamond Powders”, Takeshi Kondo, Ioannis Neizel, Vadym N. Mochalin, Junichi Urai, Makoto Yuasa, Yury Gogotsi, *J. Appl. Phys.*, 113, 214307-1-5 (2013), 査読有.

“Electrochemical Detection of Lipophilic Antioxidants with High Sensitivity at Boron-Doped Diamond Electrode”, Takeshi Kondo, Kazuya Sakai, Takeshi Watanabe, Yasuaki Einaga, Makoto Yuasa, *Electrochim. Acta*, 95, 205-211 (2013), 査読有.

“Screen-Printed Modified Diamond Electrode for Glucose Detection”, Takeshi Kondo, Masaru Horitani, Hironori Sakamoto, Isao Shitanda, Yoshinao Hoshi, Masayuki Itagaki, Makoto Yuasa, *Chem. Lett.*, 42, 352-354 (2013), 査読有.

[学会発表](計21件)

“Surface Modification of Porous Diamond Spherical Particle for HPLC Column Packing Material”, Takeshi Kondo, Toru Saito, Mari Kobayashi, Yasuhiko Kadota, Tatsuo Aikawa, Makoto Yuasa, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit (2013.12.1-6) Boston, USA

“Platinum Nanoparticle-Embedded Porous Diamond Spherical Particles for a Stable Catalyst”, Takuji Morimura, Takeshi Kondo, Tatsuo Aikawa, Makoto Yuasa, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit (2013.12.1-6) Boston, USA

「白金ナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子の触媒活性評価」、近藤剛史、森村卓司、相川達男、湯浅 真、第 27 回ダイヤモンドシンポジウム (2013.11.20-22) 日本工業大学

「細孔径の異なる多孔質ダイヤモンド球状粒子の表面化学修飾」、齋藤 徹、伊藤彩香、相川達男、近藤剛史、湯浅 真、第 64 回コロイドおよび界面化学討論会 (2013.9.18-20) 名古屋工業大学

「白金ナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子の作製と高機能触媒への応用」、森村卓司、近藤剛史、相川達男、湯浅 真、第 64 回コロイドおよび界面化学討論会 (2013.9.18-20) 名古屋工業大学

“Mesoporous Diamond Spherical Particle for Functional Material”, Takeshi Kondo, Takuji Morimura, Toru Saito, Tatsuo Aikawa, Makoto Yuasa, The 19th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials & Molecular Electronics (SIEMME '19)

(2013.9.13-16) Beijing, China

「多孔質ダイヤモンド球状粒子の細孔特性制御」, 齋藤 徹、近藤剛史、湯浅 真、日本化学会第 93 春季年会 (2013.3.22-25) 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

「多孔質ダイヤモンド球状粒子の作製とカラム充填剤への応用」, 近藤剛史、小林茉莉、門田靖彦、湯浅 真、日本化学会第 93 春季年会 (2013.3.22-25) 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

「カラム充填材への応用を目指した多孔質ダイヤモンド球状粒子の作製」, 小林茉莉、近藤剛史、門田靖彦、湯浅 真、第 26 回ダイヤモンドシンポジウム (2012.11.19-21) 青山学院大学青山キャンパス

“Micrometer-Sized Mesoporous Diamond Spherical Particles for Functional Materials”, Takeshi Kondo, Mari Kobayashi, Takuji Morimura, Yasuhiko Kadota, Makoto Yuasa, World Congress on Oleo Science (WCOS 2012) (2012.9.30-10.4) Sasebo, Japan

“Mesoporous diamond spherical particles for functional materials”, Takeshi Kondo, Mari Kobayashi, Takuji Morimura, Yasuhiko Kadota, Makoto Yuasa, International Conference on Diamond and Carbon Materials (ICDCM 2012) (2012.9.2-6) Granada, Spain

“Micrometer-Sized Mesoporous Diamond Spherical Particles for HPLC Column Packing Material”, Takeshi Kondo, Mari Kobayashi, Yasuhiko Kadota, Makoto Yuasa, International Association of Colloid and Interface Scientists Conference (IACIS 2012) (2012.5.13-18) Sendai, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 剛史 (KONDO, Takeshi)

東京理科大学・理工学部・講師

研究者番号：00385535