

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620191

研究課題名(和文)コロイド状メソポーラス有機シリカナノ粒子によるレアメタルイオンの複数同時分離回収

研究課題名(英文) Separation and collection of multiple rare metal ions by using colloidal mesoporous organosilica nanoparticles

研究代表者

黒田 一幸 (Kuroda, Kazuyuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90130872

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：レアメタルの安定供給には廃棄物からの分離・回収による循環が必要である。本課題は、複数の金属種が含まれる溶液中から、複数の金属種を同時に分離・回収可能な手法の確立を目指すものである。金属種に対する選択的吸着能を示す有機基を付与したコロイド状メソポーラスシリカナノ粒子(CMS)を用い、粒径差による分離を行うことで、複数金属の同時分離を行う。そこで、本研究ではサイズ分離に向けて、CMSの精密な合成に焦点を絞り研究を進めた。その結果、単分散性CMSの自在な粒径制御およびそのコロイド結晶の構築に成功した。また、疎水的な有機官能基導入が可能になり、ヤヌス型ナノ粒子のような異方性ナノ粒子の獲得にも至った。

研究成果の概要(英文)：Separation and collection of rare metal ions from industrial wastes are important to establish stable supply of rare metal ions. Size controlled monodisperse colloidal mesoporous silica nanoparticles (CMS) with functional groups should enable to separate and collect multiple rare metal ions concurrently. Therefore, to separate and collect multiple rare metal ions concurrently from solution containing various kinds of metal ions, we mainly focused on precise preparation of CMS with high controllability of particle size and functionality. We succeeded in preparation of size controlled CMS with high monodispersity enough to be fabricated as colloidal crystals. In addition, CMS with various hydrophobic functional groups were prepared. Furthermore, it was revealed that addition of phenyltriethoxysilane lead to the formation of unique Janus structured CMS.

研究分野：無機合成化学

キーワード：メソポーラスシリカ コロイド ナノ粒子 有機シリカ コロイド結晶 ヤヌスナノ粒子 コアシエル粒子

## 1. 研究開始当初の背景

効率的なレアメタルの分離・回収技術は、レアメタルの国外依存性からの脱却だけでなく、持続的発展可能な社会の実現に向けても非常に重要である。レアメタル分離に多用されている溶媒抽出法は、多量に有機溶媒を使用するため、環境負荷の点で問題がある。最近では、バイオマスを利用した吸着剤なども注目されているが、いずれも吸着容量やリサイクル能が低く、単一種の金属しか取り出せず効率が低いという問題がある。そのため、新たな分離法の開発が極めて重要である。

そこで我々は、Whitesides らの報告した粒径差を利用したナノ粒子同時分離法に着目した。異なる粒径・選択的金属吸着能を持つナノ粒子を複数作製し、金属種を吸着剤させた後に、この手法による粒径差による分離をすることで、複数金属の同時分離が可能ではないかとの着想に至った。

一方で、申請者は世界で初めてメソポーラスシリカの合成を報告しており、その高比表面積などの特徴から吸着剤などの応用が期待されている。特に、有機修飾メソポーラスシリカは、有機基により特定の金属種を選択的に大量に吸着し、金属種を分離できることは既知である。さらに、近年ではメソポーラスシリカのコロイド状ナノ粒子化にも成功している。そこで、このコロイド状メソポーラスシリカナノ粒子(以下 CMS)に選択的金属吸着能を付与し、粒径を厳密に制御することで、複数金属種の同時分離における理想的な吸着剤になると期待した。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属種同時分離の達成にむけ、以下の学術的課題達成を目指した。

- (1)金ナノ粒子同時分離法の CMS への適用条件を明らかにする。
- (2)均一粒径の CMS 合成法を確立し、粒径の均一化に重要な要素を明らかにする。
- (3) CMS の分散安定性を維持しつつ、様々な金属種吸着能を持つ有機基を導入する手法を確立する。

## 3. 研究の方法

### 3.1 CMS の同時分離

様々な粒径の CMS を混合したコロイド溶液を作製した。互いに混和しないポリマー水溶液を複数積層した Aqueous Multiphase Systems を分離媒体とした密度勾配遠心法により、作製したコロイド混合溶液に含まれる CMS をサイズ分離した。この際、CMS の粒径や組成、ポリマーの種類や量、遠心分離の回転数や時間などを調節した。これにより、CMS のサイズ分離に必要な要件を明らかにした。分離条件検討の結果、CMS をサイズ分離するためには CMS の粒径や組成を厳密に規定しなくては、分離の成否が判断できないという結果が示唆された。そこで、本研究ではサイズ分離に向けて、CMS の精密な合成に

焦点を絞りさらに研究を進めた。

### 3.2 単分散 CMS の作製および粒径制御

これまでに作製されていた CMS の粒径分布は広く、サイズ分離をした際にどの程度の分離がなされているかどうかの判断が困難であった。そのため、CMS のサイズ分離には、CMS の粒径を均一に調整することが必須であると言える。一般にナノ粒子の粒径分布を狭くするためには、粒子の核発生を促進し、核成長を抑制することが有効だと言われている。そこで、本研究では、核発生の厳密な制御による単分散 CMS の作製を目指した。

### 3.3 CMS への有機官能基導入

CMS を用いて金属種を回収するためには、CMS の分散性を維持しつつ有機官能基を導入する必要がある。一般にメソポーラスシリカに有機基を導入する手法は種々存在しているが、CMS の分散性を維持しつつ有機基を導入する手法に関して統一的な基礎的知見は殆ど得られていない。そこで、本研究では (i)有機シリカコアへのメソポーラスシリカの被覆、(ii)ポストグラフト法によるメソポーラスシリカナノ粒子への有機官能基の付与、という二つの手法で CMS への有機官能基導入を検討した。これにより、CMS の分散性と有機官能基導入の両立を可能とする条件の確立を目指した。

## 4. 研究成果

### 4.1 単分散コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子の作製およびコロイド結晶の構築

密度勾配超遠心法で CMS を分離する際に、粒径差を利用した分離を明確に行うため、単分散 CMS の合成とその粒径制御を試みた。これまでも比較的単分散性の高い CMS の合成が報告されていたが、いずれも標準偏差が 10% を超えるものであった。また、粒径や粒子数の制御性も低く、これらを自在に制御することは困難であった。

一般に、粒径分布の狭いナノ粒子を作製するためには、粒子形成過程における核発生期の短縮が重要である。これにより、形成した核粒子の成長時間が一定になり、均一な粒径の粒子が得られやすくなる。そこで、合成時に利用するシリカ源の種類や量を厳密に制御することで、CMS の核発生期間を短縮することを試みた。その結果、添加するシリカ源の量を従来の 0.2 倍量にすることで、従来よりも格段に均一な粒径分布を有する CMS の合成に成功した。その後、加水分解速度が遅いシリカ源としてテトラプロポキシシラン (TPOS) を用いて、鋳型除去前の CMS を Seed Growth 法で更に成長させた。この際、TPOS の添加回数を制御することで、CMS の粒径を 40 nm から 100 nm まで自在に制御することに成功した。この CMS の作製法を確立することで、従来では得られなかった単分散性や分散安定性を持つ CMS を、自在に粒径制御す

ることが可能になった(図 1)。このような CMS は、粒径差を利用した分離を行う上で、理想的な担体であると考えられる。また、本研究課題のレアメタル分離に有用なだけでなく、ドラッグデリバリーシステムの薬剤担体などとしても有用だと期待される。

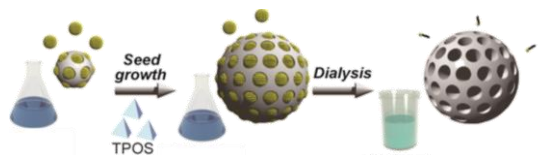


図 1 Seed-Growth 法による単分散 CMS の粒径制御

さらに、粒径分布を均一に制御した CMS の分散性を更に向上させた後に乾燥することで、CMS の規則的配列体 (コロイド結晶) の作製にも成功した。特に、粒径が 100 nm 以下のメソポーラスシリカナノ粒子で構成されるコロイド結晶の構築は世界でも初めての報告であり、ユニークなテンプレートなどとしての利用が期待される。また、この際に疎充填構造のコロイド結晶の構築も確認されており、フォトニック結晶などとしての応用も期待される(図 2)。

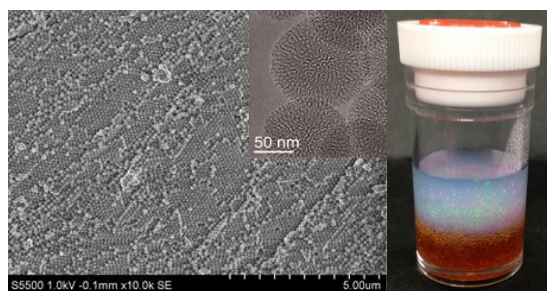


図 2 単分散メソポーラスシリカナノ粒子で構成されるコロイド結晶

この単分散 CMS は、TPOS を加える際に同時に膨潤剤としてトリイソプロピルベンゼンを添加することで、細孔径を拡大することも可能であった。このような細孔径の制御は、ゲスト種の拡散性を向上させるため、イオン種の回収高効率化に有効だと考えられる。さらに、この CMS は細孔径を拡大しても単分散性を維持しており、コロイド結晶を構築することも可能であった。

#### 4.2 疎水的有機官能基を持つ CMS の合成

レアメタルイオンの回収には、CMS の分散性を維持しつつ金属種を吸着する有機官能基を導入する必要がある。特に、特に粒径の小さな CMS の利用は、拡散性向上などの観点から金属種の回収効率増加に大きく寄与すると予想される。

我々は、界面活性剤を鋳型としてのみならず、分散剤としても利用することで、粒径が 20 nm 程度の CMS の合成を達成している。しかし、その CMS に疎水性の高い有機官能基

を導入すると、鋳型除去時に CMS が凝集してしまうという問題があった。そこで、分散性を保持するために、鋳型除去前に有機官能基を持たないメソポーラスシリカシェルによる表面被覆 (複合化) で改善できると考えた。

このコンセプトを実現するために、まず合成時のシリカ源として金属種に対する選択的吸着能を示す有機基を持つオルガノアルコキシシランのみを利用して、有機基を高密度に有する無孔質コロイダル有機シリカを作製した。その後、コロイダル有機シリカにメソポーラスシリカを被覆した。通常、有機基を高密度に持つコロイダル有機シリカは分散剤無しで水中に分散することは無いが、メソポーラスシリカで複合化することにより、鋳型除去後も安定した分散状態を保つことが分かった。これにより、粒径が約 30 nm の高い分散安定性を持つ有機基含有 CMS の合成に成功した(図 3)。このような有機官能基を持つ CMS は高い基質のアクセス性などを持つため、触媒としても有用だと考えられる。

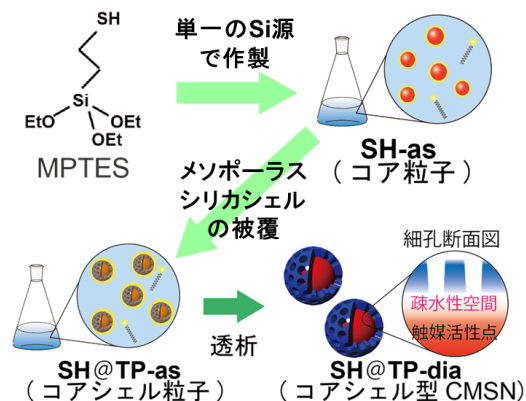


図 3 コアシェル型 CMS の作製スキーム

#### 4.3 コロイド状ヤヌスナノ粒子の合成

レアメタル回収が可能な有機官能基を導入した CMS を作製する過程で、合成した鋳型除去前の CMS に、後から有機基を導入する手法も行った。

このポストグラフト法では、均一に有機基を導入することは出来なかったが、コロイド状メソ構造体シリカナノ粒子の分散液にフェニルトリエトキシシランを添加することで、メソポーラスシリカナノ粒子にフェニルシルセスキオキサンが異方的にキャッピングしたヤヌスナノ粒子の作製に成功した。この手法では、シリカ源の添加量により粒径や面の大きさを制御可能な、ヤヌス粒子のこれまでに無い簡便な作製手法だと言える。特に、この粒子は疎水的なフェニル基を持っているにも関わらず、水中で 1 次粒子の状態分散するという極めて特殊な性質を持っている。これまでに作製されてきたメソポーラスヤヌスナノ粒子はいずれも分散安定性は示されておらず、恐らく凝集しているものと思われる。コロイド安定性やメソ孔、ヤヌス構造を持つこの特異なナノ粒子は、本研究課題

との直接的な関連性は薄いものの、触媒やバイオ医療など様々な分野における応用が期待される極めて価値のある成果であると言える。なお、有機アルコキシシランの代わりに、鑄型除去後の CMS にテトラエトキシシランを添加した際には細孔表面のみが選択的に閉塞することも確認された。

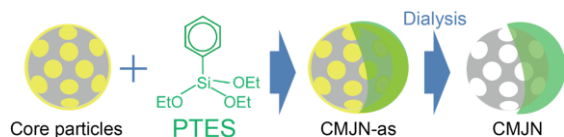


図 4 フェニルトリエトキシシランの添加によるヤヌス型 CMS の作製

## 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 3 件)

① H. Ujiie, A. Shimojima, K. Kuroda, “Synthesis of colloidal Janus nanoparticles by asymmetric capping of mesoporous silica with phenylsilsesquioxane”, *Chem. Commun.*, 査読有, **44**, 2015, 372-374. DOI: 10.1039/C4CC10064F

② E. Yamamoto, M. Kitahara, T. Tsumura, K. Kuroda, “Preparation of Size-Controlled Monodisperse Colloidal Mesoporous Silica Nanoparticles and Fabrication of Colloidal Crystals”, *Chem. Mater.*, 査読有, **26**, 2014, 2927-2933. DOI: 10.1021/cm500619p

③ H. Yamada, C. Urata, E. Yamamoto, S. Higashitamori, Y. Yamauchi, K. Kuroda, “Effective Use of Alkoxysilanes with Different Hydrolysis Rates for Particle Size Control of Aqueous Colloidal Mesostructured and Mesoporous Silica Nanoparticles by the Seed-Growth Method”, *ChemNanoMat*, 査読有, 採択済, 2015, DOI: 10.1002/cnma.201500010

[学会発表] (計 12 件)

① 山本瑛祐、森聖矢、氏家裕人、山田紘理、下嶋敦、黒田一幸、”単分散コロイド状メソポーラスシリカ粒子の細孔径制御およびコロイド結晶の作製”、日本化学会第 95 春季年会、2015/3/28、千葉県船橋市 日本大学 船橋キャンパス

② 山本瑛祐、北原真樹、津村卓也、黒田一幸、”単分散コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子の合成およびコロイド結晶の構築”、第 1 回 ZAIKEN Festa、2014/12/12、東京都新宿区各務記念材料技術研究所

③ 大西健太、永田皓也、浦田千尋、本間光将、武岡真司、下嶋敦、黒田一幸、”アルコキシシラン添加によるメソポーラスシリカナ

ノ粒子のメソ孔の閉鎖”、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、2014/9/9、鹿児島県鹿児島市鹿児島大学 群元キャンパス

④ K. Kuroda, “Controlled Preparation of Siloxane-Based Nanoparticles”, International Conference on NanoMaterials for health, energy and environment, 2014/9/4, Flic-en-Flac, Mauritius.

⑤ E. Yamamoto, M. Kitahara, T. Tsumura, K. Kuroda, “Size control of monodisperse colloidal mesoporous silica nanoparticles and fabrication of colloidal crystals”, International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia in 2014, 2014/8/25, Fukuoka University, Fukuoka, Japan.

⑥ 廣岡奈緒子、東田盛さゆり、浦田千尋、和田宏明、下嶋敦、黒田一幸、スルホ基が修飾されたコロイド状メソポーラスシリカナノ粒子の作製、日本ゾル-ゲル学会 第 12 回討論会、2014/8/8、茨城県つくば市つくば国際会議場

⑦ E. Yamamoto, M. Kitahara, T. Tsumura, K. Kuroda, ”Preparation of monodispersed colloidal mesoporous silica nanoparticles and fabrication of colloidal crystals”, 23rd Annual Meeting of MRS-J, 2013/12/9, Yokohama Port Opening Plaza Yokohama city.

⑧ 山本瑛祐、北原真樹、津村卓也、下嶋敦、黒田一幸、”単分散コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子の合成およびコロイド結晶の作製”、新学術領域研究「融合マテリアル：分子制御による材料創成と機能開拓」第 8 回若手スクール、2013/11/25、愛知県蒲郡市ホテルたつき

⑨ 東田盛さゆり、山田紘理、浦田千尋、黒田一幸、”均一に分布したチオール基をコアに有するコアシェル型コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子の作製”、第 3 回 CSJ 化学フェス 2013、2013/10/21、東京都葛飾区タワーホール船堀東京都

⑩ 山本瑛祐、北原真樹、津村卓也、黒田一幸、”単分散コロイド状メソ構造体シリカナノ粒子の合成および粒径制御”、日本ゾル-ゲル学会 第 11 回討論会、2013/8/1、広島県広島市広島大学 東広島キャンパス

⑪ S. Higashitamori, H. Yamada, K. Onishi, H. Ujiie, C. Urata, K. Kuroda, ”Core-shell structured colloidal mesoporous silica nanoparticles with thiol functionalized core”, 8th International Mesostructured Materials Symposium, 2013/5/21, 広島県淡路市淡路夢舞台国際会議場

⑫ E. Yamamoto, M. Kitahara, T. Tsumura, K. Kuroda, “Preparation of highly monodispersed colloidal mesoporous silica nanoparticles”, 8th International Mesostructured Materials Symposium, 2013/5/21, 広島県淡路市淡路夢舞台国際会議場

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：無孔質シリカで被覆されたメソポーラスシリカ粒子及びその製造方法  
発明者：黒田一幸、下嶋敦、大西健太、永田皓也、高熊紀之  
権利者：学校法人早稲田大学  
種類：特許  
番号：特願 2014-168497  
出願年月日：平成 26 年 8 月 21 日  
国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.waseda.jp/sem-kuroda\\_lab/](http://www.waseda.jp/sem-kuroda_lab/)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

黒田 一幸 (KURODA, Kazuyuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90130872

(2)研究分担者 無し

(3)連携研究者 無し