

中空球状アロフェン ナノ粒子を基材とし たナノコンポジット の開発

荒川 修一*¹

豊田工業大学 松浦 洋航*²

岡本 正巳*³

古くて新しい素材アロフェン

カーボンナノチューブやフラーレンなどの中空ナノ粒子は、その発見以来、ナノテクノロジーの基盤材料として広く研究開発の対象となっている。一方で天然に存在する粘土鉱物の中にも、導電性こそ示さないものの、類似のサイズ・中空構造をとる物質がいくつか存在する。例えば、イモゴライト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)やハロイサイト($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)はどちらも中空管状粒子で、それぞれ、1 nmと10~150nm(鉱床により変動)の内径を有する。本稿では、中空球状粒子のアロフェン($(1-2)\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)を取り上げ、関連するこれまでの研究開発の動向と今後期待される用途展開について述べる。

アロフェンは火山灰土壌に存在し、国内外に広く分布する。天然のアロフェン粒子では、Si/Alの原子組成比は0.5~1と変動する。図1に半分に切断したアロフェン粒子の構造模式図を示す。外径は約5 nmであり、内径が約3.8nmの中空空間を有し、活性炭に匹敵する大きな比表面積(~900m²

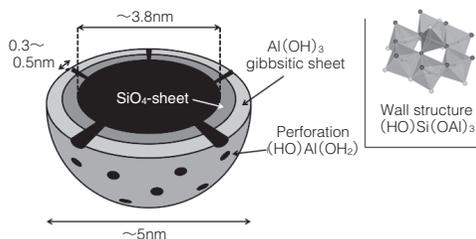


図1 アロフェン粒子の構造模式図⁷⁾

/g)を持つ。構造は、典型的には、1層のギブサイト八面体シートを球壁とし、 SiO_4 四面体がその内側に結合した構造をとり、低結晶質と見なされている¹⁾。アロフェンの構造には、特筆すべきもう1つの特徴がある。それは、球壁に0.3~0.5nmのサイズの構造欠陥(貫通孔)が多く存在することである。われわれは、この構造欠陥の存在が応用展開の鍵であると考えている。

天然アロフェンに関する研究の歴史は古く、主に土壌中での物質移動や有害物質の固定を取り扱う土壌学の中で発達を遂げてきた。一方で水熱法を活用した比較的簡便な大量合成法も見出されている^{2),3)}。現在に至るまで、ナノサイズの粒子径、大きな比表面積と高い表面活性を活かし、「吸着」に軸足を置いて、様々な工業的応用が検討されてきている。

アロフェン単体としての研究開発の動向

アロフェンの表面は水との親和性も高く、水蒸気の吸着性能に優れている。また、水蒸気を湿度条件に応じて自律的に吸脱着させるために必要なメソ孔が粒子間隙にできるため、アロフェンを主原料とした調湿建材がすでに市販されている。また、100℃以下の低温領域においても熱交換可能量を支配する脱水・吸水量が大きく、水蒸気圧が低いため、工場からの廃熱などの低温熱源を利用したヒートポンプ熱交換材としての開発例もある⁴⁾。これらの応用は、微細空間での水分の毛管凝縮(物理吸着)を活かしたものである。一方で特に構造欠陥(貫通孔)部には活性な表面水酸基($(\text{HO})\text{Al}(\text{OH}_2)$)が多数存在し、pHに依存した荷電特性(変異荷電)を示すため、土壌学または工業的応用の観点から、有害重金属イオンの静電吸着・保持に関する研究開発例も多い。また、アミノ酸の1つであるアラニンでは、D体に比べL体が選択的にアロフェンに吸着されることが報告されており、光学活性体の分離剤としての研究も進められている⁵⁾。さらに、アロフェンはリン酸イオンを特異的に吸着する。粘土表面と地球生命体の化学的進化との関連性または土壌環境改善という観点から、リン酸基を多く含むDNAとアロフェンとの吸着特性が検討されてきた^{6),7)}。

コンポジットとしての研究開発の動向

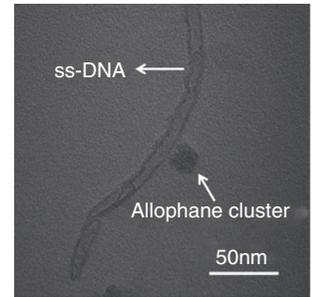
極性有機分子の吸着の促進と、それによる光触媒反応および光電流発生効率の向上を目指して、光燃料電池用のアロフェン分散チタニア電極が作製されているが⁸⁾、アロフェンのコンポジットとしての検討例は多くない。

われわれは、アロフェンの特異な多孔構造・表面化学特性に着目し、単に物質の吸着に留まらない、ナノキャリアまたはナノコンテナとしてのより積極的な活用を目指している。その1つは、遺伝子輸送担体への活用に向けた基礎的研究である^{7),9)}。アロフェンに対してDNA分子が吸着することは先に述べた。図2に、われわれが初めて観察に成功した一本鎖DNA/アロフェン複合体の透過電子顕微鏡像を示す。図2は約20nmの径のアロフェンクラスターがDNA分子に吸着した様子を示すが、アロフェンクラスターの中にDNA分子が入り込むなど他の複合形態の存在も確認している。核酸物質は粘土などに吸着されることにより、生分解に抵抗を示すようになることが指摘されている。また、アロフェンは成分的には人体に無害であり、遺伝子輸送担体としてのポテンシャルを有していると考えている。一方で粒子表面の構造欠陥に目を移せば、アロフェン球壁の貫通孔を経由する物質の出入りが期待できる。われわれは、このような特徴を活かした様々な触媒応用に向けた基礎的研究として、金属白金をアロフェン粒子内または外表面に担持したナノ複合粒子の合成を試みており、白金を内包したアロフェン粒子の存在を示唆する結果を得ている¹⁰⁾。アロフェン粒子中空部への白金の孤立複合化や表面化学特性の制御を通じた特定のガス(被毒ガスなど)のアロフェン表面への吸着は、熱凝集、貴金属使用量低減、被毒など触媒の諸課題に対する解決法の1つとなりうる。

今後の展望・課題

現段階では、遺伝子輸送や触媒利用の実現に向けて多くの課題が残されている。どちらも複合形態の制御は大きな課題であり、また、表面修飾などによる分散・凝集も含めた化学的安定性の制御も必要である。また、遺伝子輸送では、徐放性の

図2 一本鎖DNA(ss-DNA)/アロフェンナノコンポジットの複合形態の一例⁷⁾



制御や蛍光標識となる物質の結合など、複数の機能を併せ持たせる材料設計・合成法の確立も必要となる。アロフェンはその合成法も確立されており、ナノキャリアまたはナノコンテナとしてとても魅力的な複合基材であり、本稿で述べた例の他にも様々な応用展開が期待される。

【謝辞】

本研究は、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(文部科学省)および平成25年度豊田理研スカラ(豊田理化学研究所、研究助成事業)の支援によるものである。

参考文献

- 1) 逸見彰男, 日本土壌肥科学雑誌, 70(3) (1999), pp. 251-254
- 2) F. Ohashi, S.-I. Wada, M. Suzuki, M. Maeda, and S. Tomura, *Clay Miner.*, 37, 451-456 (2002)
- 3) F. Iyoda, S. Hayashi, S. Arakawa, J. Baiju, M. Okamoto, H. Hayashi, and G. Yuan, *Appl. Clay Sci.*, 56, 77-83 (2012)
- 4) 鈴木正哉, 粘土科学, 42(3) (2003), pp. 144-147
- 5) H. Hashizume, B.K. G. Theng, and A. Yamagishi, *Clay Miner.*, 37, 551-557 (2002)
- 6) K. Saeki, M. Sakai, and S.-I. Wada, *Appl. Clay Sci.*, 50, 493-497 (2010)
- 7) Y. Matsuura, F. Iyoda, S. Arakawa, J. Baiju, M. Okamoto, and H. Hayashi, *Mater. Sci. Eng. C* 33, 5079-5083 (2013)
- 8) H. Nishikiori, M. Ito, R.A. Setiawan, A. Kikuchi, T. Yamakami, and T. Fujii, *Chem. Lett.*, 41, 725-727 (2012)
- 9) T. Kawachi, Y. Matsuura, F. Iyoda, S. Arakawa, and M. Okamoto, *Colloids Surf. B: Biointerface*, 112, 429-434 (2013)
- 10) S. Arakawa, "Hydrothermal synthesis of Pt-loaded allophane nanoparticles," 12th International Conference on Ceramic Processing Science, Portland, USA, August 4-7, 2013.

*1 あらかわ しゅういち: 大学院 工学研究科 助教

*2 まつうら ようこう: 同修士課程2年

*3 おかもと まさみ: 同 教授

〒468-8511 愛知県名古屋市天白区久方2-12-1

☎052-802-1111