

NIMS NOW No. 3

快適生活の実現から
地球外生命の探究まで



「粘土」の
快進撃

生活の質も 宇宙の歴史も、 「粘土」が変える。

こねて、丸めて……誰も幼いころから親しんできた「粘土」。
そうした単なる工作物のようなイメージは、今回、一変するはずです。
実は、粘土は質感も形もさまざま。しかも、ある優れた能力を持っています。

それは、高い吸着能力。
古くから人々に経験的に知られ、生活の中で活用されてきた能力です。
たとえば、水槽に入れておくだけで水の汚れを除去できる浄化剤や
余分な皮脂や汗を取り除いてくれるフェイスパックなど、
少し見渡すだけでも、粘土がさまざまな用途で使われ、
快適な生活を支えていることに気づくでしょう。

食品・医療・工業材料——その活躍は、とどまるところをありません。
結晶の微細さゆえに、解明が困難だった粘土の構造解析が進み、
これを改質したり、イチから合成したりする技術が発達。
新たな設計の粘土が次々と生まれているからです。

さらには、「地球外の惑星に生命が存在し得るのか」という
壮大な謎の手がかりまでも、粘土が握っています。
生活を変え、宇宙の歴史を塗りかえる。そんなすごい力が粘土にはあるのです。



色水が、透明な水へ。粘土フィルターを
使えば色素成分だけ取り除くことができる。

実は広くて深い 「粘土」の世界



モンモリロナイト

パーミキュライト
常温では薄片状(左)だが、800℃~1000℃以上で熱すると、アコーディオンのように大きく膨らむ(右)。

ゼオライト

「粘土」とは何か

「粘土」と聞いて、あなたはどんなものを思い浮かべるだろう。多くの人が、子供のころから工作の授業で慣れ親しんできた、粘り気のある土を想像するのではないだろうか。実は、その質感は必ずしも粘り気のあるものばかりではない。乾いた石のようであったり、ガラス板のように硬かったりと、バラエティに富んでいる。

それもそのはず、粘土の定義はとても幅広い。研究分野により違いはあるが、最も一般的な粘土の定義は「直径2マイクロメートル以下の、非常に細かい粒子でできた堆積物」。岩石が水と反応することで生まれる微粒子から成り、「粘土鉱物」を主成分とした堆積物のことを総称して、粘土と呼ぶ。粘土の質感の違いは、粘土鉱物の違いから生まれており、結晶構造によってさまざまな表情が現れる(写真)。ちなみに、よく工作の授業で使う粘り気のある土は、

通称「油粘土」と呼ばれるもので、天然の粘土鉱物に油などを練りこみ、手で丸めたり延ばしたりしやすいように加工したものだ。

生活の中で活躍する粘土鉱物

粘土鉱物は、陶磁器をはじめ、胃腸薬や化粧品など、さまざまな用途で使われている。これらには、粘土鉱物のある特徴を利用しているという共通点がある。

それは、物質を吸着し、保持できること。たとえば、胃腸薬に配合された粘土鉱物には水分を吸着して軟便を防ぐ効果があり、ファンデーションやシャンプーに配合された粘土鉱物には、皮脂や汗を吸着する効果がある。他にも、ワインの醸造において樽底に沈殿する澱や、水中の汚れといった有機物を取り除くなど、粘土鉱物は私たちの生活において大いにその能力を発揮している。

近年、とりわけ粘土鉱物の能力にスポットライトが当たったのが、2011年3月の東日

本大震災に伴う福島第一原発事故である。事故の際に放出された、放射性元素のセシウムは土に吸着したため、土ごと取り去って除染する、といった措置が取られたが、これも土の中に含まれる粘土鉱物が物質を吸着し、保持する能力を持っているからだ。

優れた吸着能力の秘密

粘土鉱物に備わる、物質を吸着して保持する能力の源は、その構造にある。

粘土鉱物を構成する主な元素は、ケイ素(Si)とアルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、水素(H)。これらの元素に酸素(O)が配位して「四面体」や「八面体」をつくり、多くの粘土鉱物では、同じ構造のもの同士が連なって、シートを形成する(図1)。

さらに、この四面体シートと八面体シートは重なり合い、2タイプに大別されるユニットを形成する。ひとつは、四面体シートと八面体シートが1:1で重なるタイプ、もうひとつは

1枚の八面体シートの上下を四面体シートで挟んだ、2:1で重なるタイプだ(図2)。このユニットを「1層」として、何層にも重なったものが、いわゆる「層状粘土鉱物」の基本構造である。

この層と層の間(層間)には、さまざまな物質が入りこむ。天然の粘土鉱物の層は、マイナスに帯電していることが多い。すると、粘土鉱物は中性になろうとして、層間にプラスの電荷を帯びた陽イオンを取りこんで安定化する。反対に、層がプラスに帯電していて、マイナスの電荷を帯びた陰イオンを引き寄せ、安定化するものもある。

代表的な吸着の原理は、この層間にあるイオンが、同じ電荷を帯びたイオン、つまり陽イオンなら陽イオンと、陰イオンなら陰イオンと入れ替わろうとする「イオン交換」という現象による。

また、層間には、クーロン力やファンデルワールス力といった、原子や分子、イオンを結びつける力がさまざまに働いており、その

強さによっても、入りこむことができる物質は変わってくる。

人工でも合成可能。 広がる応用先

ただし、基本構造があるとはいえ、自然界で形成される粘土鉱物は、温度や圧力、pH値といった外部環境の影響をさまざまに受けるため、部分的に層の重なる順序が変わっていたり、不純物が混じっていたり、Siがあるべき場所にAlが置きかわっていたりすることも多い。そのため、同種に大別される粘土鉱物であっても、その性質は産地によって少しずつ異なる。

だからこそ、天然の粘土鉱物を原料に、材料応用を目指す上では、世界中の産地から粘土鉱物を取り寄せて、有望なものを選びすぐるプロセスが欠かせない。材料科学者たちは、まず目的に適していそうな粘土鉱物を選定し、化学的な処理によって改質さ

せ、機能を引きだしていくのだ。現在NIMSでも、粘土鉱物の一種である「モンモリロナイト」を独自の手法で改質。コーヒーから効率よくカフェインを取り除く材料の研究開発を進めている(p6参照)。

また、粘土鉱物によっては天然の産出量が少ない上、性質にばらつきがあるために、イチから人工で合成した方が早いものもある。たとえば、「層状複水酸化物(LDH)」や「マガディアイト」と呼ばれる粘土鉱物は、原料と溶液を混ぜ合わせれば比較的容易に合成できる。しかも、合成の条件によって機能を制御できることから、人工の粘土鉱物は、医療材料の開発(p10参照)や、プラスチック原料の合成(p14参照)など、これまでになく用途の開拓に大きく貢献している。粘土鉱物の可能性は、ますます広がっているのだ。

(文・山田久美、編集部)

図1 粘土鉱物の基本骨格

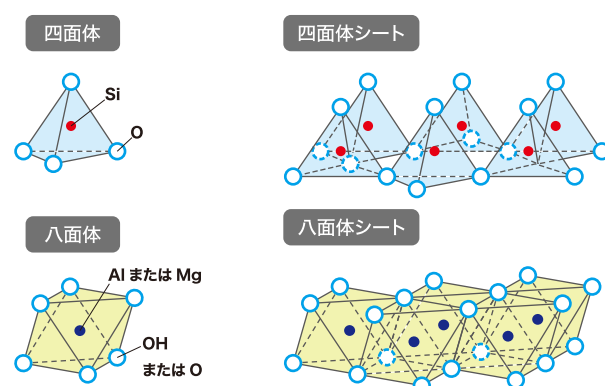
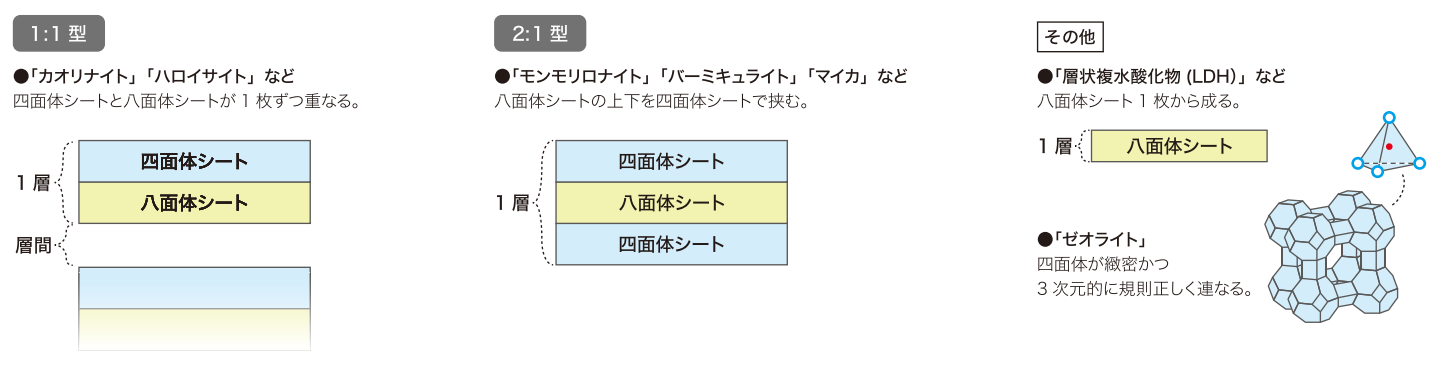


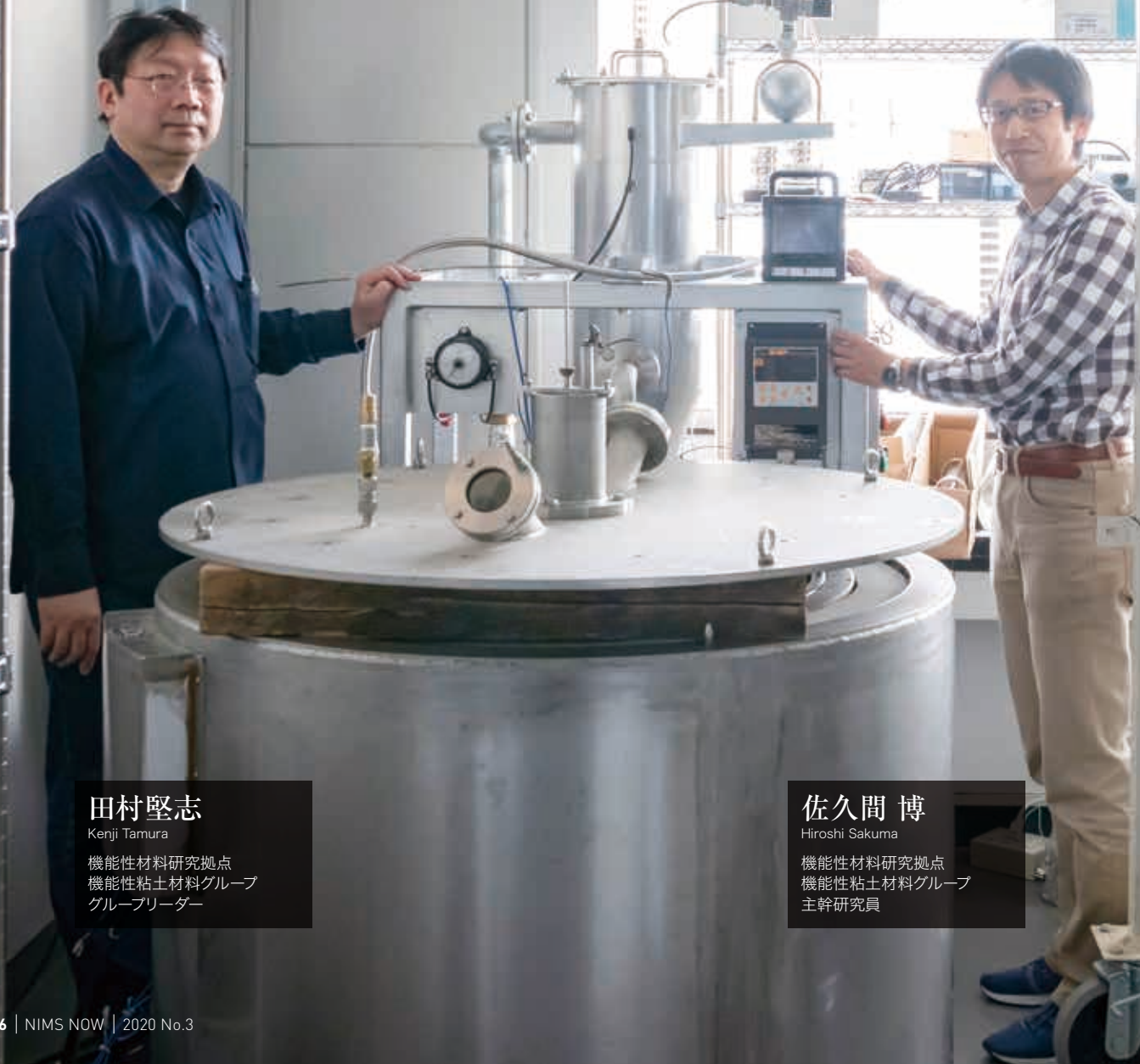
図2 粘土鉱物の主な構造



おいしい「ノンカフェイン飲料」を手軽に コーヒーや紅茶から 効率よくカフェインを取り除く

近年、健康志向の高まりから、ノンカフェイン飲料の需要が増している。

そんな中、天然の粘土鉱物を改質することによって、飲料からカフェインを約99%除去できる上、スピーディにろ過することができる吸着剤の開発に成功したのが、田村堅志と佐久間博の研究チームだ。



田村堅志

Kenji Tamura

機能性材料研究拠点
機能性粘土材料グループ
グループリーダー

佐久間博

Hiroshi Sakuma

機能性材料研究拠点
機能性粘土材料グループ
主幹研究員

食品メーカーから舞いこんだ相談

さまざまな分野で材料に応用されてきた粘土鉱物。その専門家として数々の実績を上げてきた田村堅志は、食品メーカーの研究者からある相談を受けた。

「それは、飲料に含まれる『カフェイン』についてでした。健康上の理由や妊娠期など、飲料からカフェインを除去したいという需要がありますが、既存の技術ではカフェイン以外の成分も一緒に取り除き、風味を損なってしまうのだといいます。そこで、粘土鉱物を使ってカフェインだけを、それも効率よく除去できないかというのです」と田村。

企業が粘土鉱物に目をつけた背景には、食品業界ならではの事情がある。食品は人が口にするものだから、製造過程においてもできるだけ天然由来のものを使いたい。その点、人体に無害な元素で構成されている上、高い吸着性を備えている粘土鉱物はうってつけの材料というわけだ。

カフェイン分子を吸着する 粘土鉱物を設計する

企業からの要望を受けて研究開発をスタートさせた田村らが、数ある粘土鉱物の中で有力候補と考えたのが、「モンモリロナイト」だ（p4写真）。その理由は、元来、カフェインを吸着する能力をある程度有していることに加え、すでに食品用途での利用実績があり、衛生法など厳格な取り決めが存在する食品分野において、信頼性が担保されていたからだ。これを改質して吸着能力を向上させることが、田村らの最初の課題である。

そもそも、粘土鉱物は層状の物質で、吸着剤に利用されるものの多くは、層の表面にプラスかマイナスの電荷を帯びている。これを電氣的に中和するため、自然界では層と層の間（層間）に陽イオンや陰イオンを取りこんでいるのだが、これらをそれぞれ同じ電荷を持つイオンと交換しようとする現象が、代表的な「吸着」の原理だ。ならば、カフェインの電荷に応じた粘土鉱物を用意さえすればよさそうなのだが、話はそう簡単ではない。なぜなら、カフェインはマイナスにもプラスにも帯電していない、中性の分子だからだ。

「実は、天然のモンモリロナイトが中性の分子を吸着するメカニズムはまだ明らかになっていません。そこで手始めに、『モンモリロナイトの層間に、より広い空間を確保する』というアイデアを試してみることにしました。層間にあるイオンは、いわば“柱”のように並んでいます。天然のままではこの“柱”の間隔が不均一なため、カフェイン分子が入りこめない場所も多い。これを均一かつ、程よい間隔に保つことができれば、もともと備わっている吸着能力をさらに高めることができるのではないかと考えたのです（図）」と田村。

空間を広げる上でポイントとなるのが、イオンの「価数*」だ。モンモリロナイトは、多くの場合、1価のナトリウムイオン（Na⁺）を取りこんでいるが、価数が増すほど層間に存在するイオンの数は少なくなり、空間を広げることができる。

そして、もうひとつ天然のモンモリロナイトが抱えている問題が、水が層間に入ると層が剥がれて吸着空間が失われやすいこと。Na⁺が持つ電氣的な力は層と層をつなぎとめる役割を果たしているが、その力

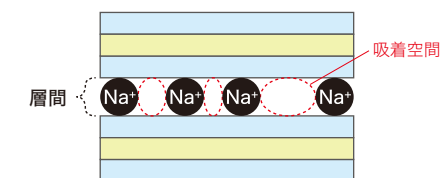


図 天然のモンモリロナイトの層間

層間にイオンが“柱”のように並ぶが、間隔は不均一。大きくて扁平なカフェイン分子を吸着させるため、間隔が均一かつ、より吸着空間の広いモンモリロナイトを設計した。

*価数…イオンの電荷量のこと。本来の安定な状態からいくつ電子を得たか、失ったかを示す。

は弱い。そこで田村らは Na^+ よりも電気的な力の強い多価の陽イオンと、それと相性の良いモンモリロナイトの探索を開始した。

一口にモンモリロナイトといっても、産地によって性質は異なる。そこで、田村らはまず、各地からモンモリロナイトを約 20 サンプル取り寄せ、その結晶構造や化学的性質を「X線回折法」、「分光法」、「化学分析」といった手法で詳細に解析。その上で、簡易試験によってカフェイン吸着性能を調べ、候補を数サンプルに絞り、さまざまな陽イオンを添加する実験を繰り返していった。

その結果たどり着いたのが、 Na^+ をカルシウム (Ca) やアルミニウム (Al) といった多価の陽イオンに置きかえ、安定的なカフェインの吸着空間を実現した新設計のモンモリロナイトだ。これを使って再び簡易試験を行ったところ、既存のカフェイン吸着剤の吸着率は約 60%にとどまっていたのに対し、新たに開発した吸着剤は約 99%と、ほぼすべてのカフェインを除去することに成功した。

ノンカフェイン飲料の風味を守りたい。吸着メカニズムの解明に挑む

ただし、吸着した物質の中には、カフ

イン以外の物質がわずかに含まれており、食品メーカーからの「もともと飲料が持っている風味を維持するためにカフェインだけを除去したい」という要望の実現は、途上にある。そこでさらなる改良に向けて、佐久間が中心となり、コンピュータシミュレーションなどを駆使して吸着メカニズムの解明を続けている最中だ。

佐久間は「まだ検証中ですが」と前置きしつつ、こう推察する。

「カフェイン分子を効率よく吸着させることができたのは、カフェインとイオンとの間に働く相互作用によるものと考えています。カフェインは分子全体として中性ではありますが、分子の内部で電荷の偏りを生じる『極性分子』です。そのため、カフェイン分子の一部分とイオンとの間で相互作用が働き、吸着できているというのが、私たちの見立てです」

とはいえ、イオンとカフェインとの相互作用は、強ければ強いほど良い、というわけではないという。

「いくらイオンとカフェインとの相互作用が強くても、イオンと層との相互作用が弱ければ、カフェインを捉えたイオンは層間から簡単に抜けだしてしまい、回収が難しくなります。逆に、イオンと層との相互作用が強すぎれば、相対的にカフェインを捉える力は弱まってしまいます。両方のバランスが重要

なのです。今回、 Na^+ を多価の陽イオンに変えたことで、層間にカフェイン分子に適した空間が得られただけでなく、それらの相互作用がちょうど良いバランスになったのではないかと考え、さらなる検証を進めています」

粒子の大きさと形をそろえてろ過性能を上げる

優れた吸着剤ができれば、使いやすさの追求も不可欠だ。完成した吸着剤は、直径 $2 \mu\text{m}$ 以下の微粒子からなる粉体。これに液体を注いでろ過しようとした場合、吸着剤が目詰まりを起こしてしまう。実用化に向けたもうひとつの課題は、粒子の大きさと形状を整えて液体の通り道を確保し、ろ過性能を高めることだ。

「形状は、通り道を確保する上で効率が良さそうな『真ん丸な粒子』を目指し、サイズは $10 \mu\text{m}$ のものを作製してみました」と佐久間。

今回、佐久間は遠心噴霧装置 (p6 写真) を導入。これは、円柱状の炉の中にある円盤を約 180°C に熱した状態で高速回転させ、水と、吸着剤のモンモリロナイトを混ぜた懸濁液を上から噴霧。すると、回転円盤上に、吸着剤を含む水膜が均一な厚みで形成される。これが遠心力によ

って弾き飛ばすことで粒子化できる装置だ。

「吸着剤を水と混ぜることにより、いったん層が剥離して、水中に均一に分散します。この状態で遠心力をかけると、大きさや形のそろった粒子が得られるのです」と佐久間。

そして、円盤の回転数や噴霧する懸濁液の量といった条件を何度も調整しながら完成したのが、直径約 $10 \mu\text{m}$ 、真ん丸な形をした粒子である (右写真)。実際に、これを使ってコーヒーをろ過したところ、目

詰まりを起こすことなくカフェインを吸着させることができた。

「今後、粒子サイズと形状を最適化することで、抽出時間を短縮できるはず。最適な粒子の条件を探ると共に、吸着メカニズムの解明を目指したい」と佐久間。

田村も「今回得られた知見をもとに、カフェインにとどまらず、特定の分子だけを選択的に除去できる、スマートな吸着剤の開発を実現していきたい」と意欲を燃やす。

(文・山田久美)



完成したカフェイン吸着剤



手がかりは「粘土」の中に。地球外に生命の痕跡を探す

宇宙の探査が進み、粘土鉱物は地球外の惑星にも存在することが分かっている。2019年5月には、火星の巨大クレーター内で地質調査を続けている無人探査車「キュリオシティ」が、これまでわずかな量しか見つかっていなかった粘土鉱物を大量に発見したことも話題になった。岩石が水と反応してできる粘土鉱物の存在は、生命活動に必須な水がその惑星にあったことの証拠だ。

実はこの粘土鉱物、「地球外に生命が存在するのか?」というロマンあふれる謎を解く手がかりを秘めている。たとえ水が存在していても、極端な酸性やアルカリ性であったり、栄養分に欠けていたりすれば、生命を育むのは難しい。その点、粘土鉱物には水があったことを示すだけでなく、その「水質」までも記録する能力がある。なぜなら、周りのイオンを吸着して取りこむ性質を持つからだ。つまり、水との間でイオンを交換しながら育まれた粘土鉱物の組成を調べれば、約35億年前ともいわれる太古の水がどんな水質だったのかが分かる、というわけである。

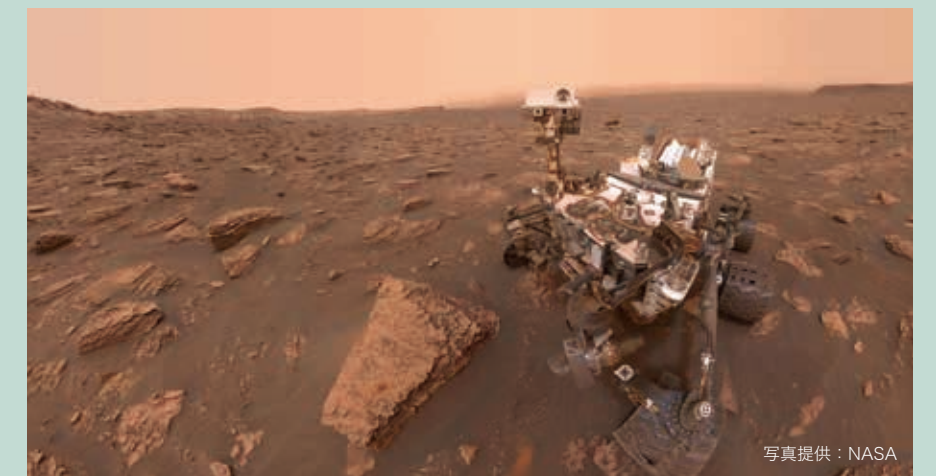
実際に、2017年に立ち上がったプロジェクト「水惑星学の創成」*1の研究チームが火星の水質調査に乗り出した。富士

圭介教授(金沢大学)、関根康人教授(東京工業大学)率いる研究チームで、佐久間もその一員だ。

分析に用いたのは、キュリオシティが取得した堆積物のデータ。研究チームはX線回折データなどの詳細な解析によって、粘土鉱物の層間にある陽イオン種を導きだした。さらに、粘土鉱物の周辺で発見され、同じく水の作用で生成された塩などの鉱物のデータも詳細に分析。熱力学や、反応速度論といったさまざまな理論によって、それら鉱物と水との間で生じた化学反応プロセスを解明し、失われた

水の性質について推定を進めていった。

そして2019年10月、かつて火星に存在した水は、ナトリウムと塩素を主成分とする塩水で、その塩濃度は地球の海水の約3分の1、ミネラル豊富かつpH値は中性という、生命を育むのに適した水質であったことを発表。*2 新しい火星像を描きだした。今後、火星で水が存在した範囲や、他の惑星の水質解明が進めば、地球外生命の確実な証拠をつかみとる日が訪れるかもしれない。粘土鉱物がもたらす発見からますます目が離せない。

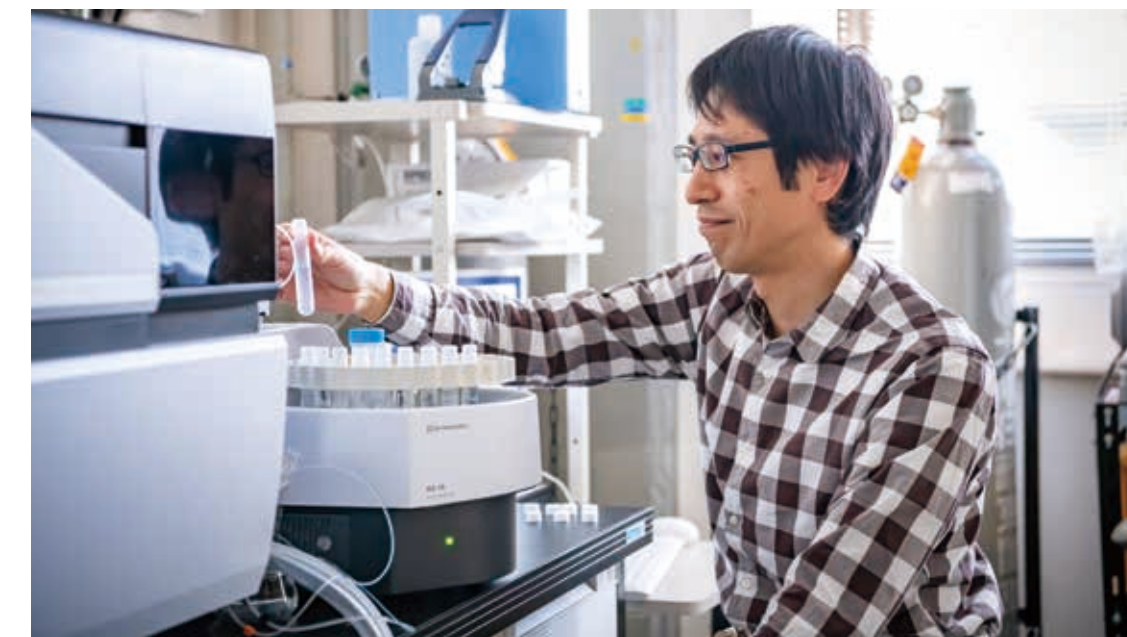


写真提供: NASA

*1 「水惑星学の創成」…文部科学省科研費新学術領域研究の一課題。

*2 Fukushi, Sekine, Sakuma, Morida & Wordsworth, Nat. Commun. 2019, 10, 4896.

粘土鉱物に吸着した元素の量を調べるのに活躍する「質量分析装置」。粘土鉱物と接した溶液を試料として、プラズマによってイオン化し、溶液に含まれる元素の質量を分析。ppt (1兆分の1) レベルの感度で元素を定量化できる。



まるで、ポータブルな温泉!?

“呼吸”する粘土鉱物で ガスによる医療を手軽に

今、生理作用を持つガスの医療応用が注目されている。

しかし、高濃度での毒性や濃度制御の問題があるため、広く普及するには至っていない。

そんな中、石原伸輔と井伊伸夫の研究チームは、ガスを低濃度にじわじわ放出する材料を開発。

成功に導いたのは、ガスを吸って吐きだす粘土鉱物の存在だ。

井伊伸夫

Nobuo Iji
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
(WPI-MANA)
ソフト化学グループ
NIMS特別研究員

石原伸輔

Shinsuke Ishihara
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
(WPI-MANA)
フロンティア分子グループ
主幹研究員

微量なら“薬”、 ガスによる医療の今

日本人は昔から、温泉を「湯治場」として利用してきた。特に硫黄泉には、皮膚炎や慢性気管支炎、高血圧の改善などの効果があることが知られているが、その効果をもたらしている成分のひとつが湯に含まれるガス、硫化水素(H₂S)だ。温泉特有の、あのニオイのもとである。

人体に良い生理作用をもたらすガスは他にもある。一酸化窒素(NO)には血管を拡張して血圧を下げる作用があり、肺疾患の救命治療において「NO吸入装置」が活躍している。また、一酸化炭素(CO)も抗炎症や細胞保護、神経伝達など、さまざまな生理機能に関わっていることが明らかになっている。

とはいえ、こうしたガスが“薬”となるのはあくまでも濃度がごく低い場合。高濃度(お

おむね0.01%以上)では人体にとって“毒”になる。火山の噴火口付近に溜まったH₂Sや、不完全燃焼によって充満したCOによる死亡事故の報告は後を絶たない。またNOも、空気に触れると有害な二酸化窒素(NO₂)を生じるので、安全策を講じるためNO吸入装置は大掛かりなものにならざるを得ず、ごく限られた医療機関しか導入できていないのが実情だ。

誰でも手軽に受けられる、ガスによる新しい医療を実現したい——その想いを胸に粘土鉱物を使った材料開発に挑んでいるのが、石原伸輔と井伊伸夫の研究チームだ。

きっかけは、粘土鉱物の“呼吸”

材料の主役となるのが「層状複水酸化物(LDH)」と呼ばれる粘土鉱物だ。マグネシウム(Mg)とアルミニウム(Al)が成分の、層状の無機化合物である。天然では「ハイ



硫化水素(H₂S)放出パッチ

右は、合成したLDHの粉体。空気と接してH₂Sを放出する。
左は、これをフィルターで挟んでパッチ状にしたもの。

携帯型一酸化窒素(NO)吸入器

手動ポンプ(写真奥)から取りこんだ空気を、①水を含んだ綿の詰まったカラムを通して加湿し、②LDHが詰まったNO放出カラムに通す。③さらにMg(OH)₂が詰まったカラムに通し、NO₂のみを除去する。最後に空気と混ぜてNOを最適な濃度に調整すれば、安全に患者に送ることができる。



合成したLDHを容器に入れて空気を流し、ガス検出センサで放出量を確認していく。

ドータルサイト』として産出される一方で、人工的に合成することも比較的容易だ。

このLDHについて、石原と井伊は2013年に、ある発見をしたという。

「LDHは、多くの粘土鉱物とは異なり、層がプラスの電荷を持っていて、層と層の間(層間)に陰イオンを取りこんでいます。そして、他のイオンを含む溶液と触れると陰イオンを交換する「イオン交換性」が高いことも特徴です。LDHが安定的に取りこんでいる陰イオンのひとつに、『炭酸イオン(CO₃²⁻)』がありますが、私たちは、これが空気中の二酸化炭素(CO₂)と絶えず入れかわっていることを発見しました。人がO₂を吸ってCO₂を吐き出すように、LDHはいわば、「呼吸」をしていたのです」

石原と井伊は、H₂SやNOを放出させるために、この現象を応用できないかと考えた。つまり、層間にH₂SやNOの「ガス源」となる陰イオンを入れておき、空気と反応させるだけで自然とLDHが“呼吸”して、H₂SやNOを低濃度でじわじわと放出させる材料

をつくり出そう、というわけだ。

「空気中のCO₂は約400 ppmとほぼ一定ですし、LDHの層間に入れる陰イオンの量は、合成方法を工夫すれば制御することができます。しかも、CO₂は層間へ少しずつ入っていくので、H₂SやNOが一気に大量に発生する危険がありません。大掛かりな装置も電源もいらない医療用品ができると思いました」と井伊は振り返る。

貼るだけで温泉効果!? 「H₂S放出パッチ」

二人は最初に、H₂Sを放出する材料の開発に取り組んだ。まず、層間に塩化物イオン(Cl⁻)が入ったLDHを用意。合成しやすい上、イオン交換性も高い物質だ。これを、硫化水素ナトリウム(NaHS)の溶液の中に入ると、Cl⁻が硫化水素イオン(HS⁻)に入れかわる。そして、これを空気と層間のHS⁻が、空気中の二酸化炭素(CO₂)と水から生じる炭酸イオン(CO₃²⁻)と交換

反応を起こし、H₂Sが生じる。つまり、HS⁻をガス源としてH₂Sを発生させるという仕組みだ。

問題は、じわじわと放出させるためにどのように反応の速度を制御するか。石原と井伊は、LDHを構成するMgとAlの比率を変えることで、層と層の空間を調整し、物質の移動速度を変化させればよいと考えた。そして、Mg:Alを2:1にした場合と3:1にした場合を比べてみたところ、2:1の場合の方が層と層の空間が狭くなり、H₂Sの放出がゆるやかに進むことが分かった。

「完成したLDHは粉状です。これを扱いやすくするために、粉をフィルターに挟んで閉じこめた『パッチ』を試作してみました(左上写真)。これを、空気を遮断するため袋に密封しておき、使いたいときに開封してパッチを空気に触れさせるだけで、低濃度のH₂Sが時間をかけて放出されます。『使い捨てカイロ』のような感覚で、誰でも安全に扱えます」と石原。

実際に、試作したパッチを袋に密封して

常温で保存。6カ月後でも性能が劣化することなく、想定通りの時間と濃度でH₂Sを放出できることを確かめている。

肺疾患の治療に革命を! 電源いらすの「携帯型NO吸入器」

もうひとつの課題が、NOを放出する材料だが、石原はその重要性をこう説明する。「新生児は、母体の中で肺の血圧を高く保ち、出生と同時に自然と下げる仕組みを備えています。しかし、新生児の約0.2%は自発的に血圧を下げることができず、重篤な呼吸障害に陥ってしまいます。そうした場合、一刻も早く肺の血管を拡張して血圧を下げる必要がありますが、酸素投与や人工呼吸が効かない場合に検討されるNO吸入法を実施できる病院は限られており、治療は高額です。アメリカでは、新生児に対して投与される薬のうち、最も高額なのがNOだと言われているほどです」

これを身近な医療にするべく、LDHの合

成に取りかかったのだが、二人が頭を悩ませたのは、直接的にNOのガス源となる陰イオンが存在しないことだった。H₂Sは酸性ガスであるため、HS⁻が水素イオン(H⁺)と結びつく反応を利用すれば得られるが、NOは中性ガスなので、反応を生じさせるには工夫がいる。

そこで二人が着目したのが、亜硝酸イオン(NO₂⁻)だ。空気中のCO₂との反応によって亜硝酸(HNO₂)が生成されれば、HNO₂は不安定なため自己分解反応を起こしてNOを発生させる可能性がある。

実際、NO₂⁻を層間に入れたLDHを合成し、空気に触れさせてみたところ、ねらい通りNOが発生した。ところが、ひとつ問題点も浮き彫りになった。

「発生したガスの中には、人体に有毒なNO₂も含まれていました。そこで、さらに水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂)を通して、NO₂の除去を試みたところ、ついにNOのみを得ることに成功しました」と石原。

この成功をもとに試作したのが、無電源

で作動する「携帯型NO吸入器」だ(p12右上写真)。外気を手動ポンプで取りこみ、加湿剤、NOを放出する粘土、NO₂除去剤を詰めた3つのカラムに順番に通し、人工呼吸器を通じて患者に送ることができる。

「この機器であれば、停電時や救急車、ドクターヘリでの移動中、へき地や発展途上国などでも、重篤な呼吸障害の治療が可能になるでしょう」と井伊。

今後は、医療関係者と連携してこれらの実用化を目指すほか、まだ手つかずのCOやその他のガスを放出する材料の開発など、LDHという粘土鉱物のさらなる可能性の追求と、医療応用を進めていく計画だ。

(文・山田久美)

【参考文献】

* Ishihara and Iyi, Nat. Commun. 2020, 11, 453.
* Ishihara and Iyi et al., J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 18040.



井出が操作しているのは、さまざまな粘土鉱物の合成に活用される「水熱合成装置」。ケイ酸をはじめとした原料と水を密封容器に封入し、これに圧力を与えながら150°C程度に加熱。一定温度で数時間～数日かけて合成していく。

井出 裕介

Yusuke Ide

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(WPI-MANA)
メソスケール物質化学グループ
主幹研究員 / グループリーダー代行

Research 3

「粘土鉱物」と「光触媒材料」の合わせ技

太陽光を当てるだけ！ 化学品原料の超エコな合成法

高温・高圧環境で合成され、医薬品やプラスチック製品の原料として不可欠な有機化合物、「安息香酸」と「フェノール」。

井出裕介は、これらの合成に費やすエネルギーの大幅な削減に成功した。

光触媒によって分解された 有機化合物を回収する

化学品などをつくり出す上で欠かせない有機化合物。「安息香酸」は食品の防腐剤や、殺菌・防カビ剤として広く利用されている。「フェノール」は、プラスチック製品の原料にもなっている。

これらの合成には、高温・高圧環境が必要だ。莫大なエネルギーを消費することから、低エネルギー化に向けて「光触媒材料」を利用した合成方法の研究開発が

世界中で進められている。光触媒材料とは、太陽光や蛍光灯などの光を当てると活性化して、化合物を酸化（還元）させる働きを持つ材料のことだ。

実は安息香酸は、光触媒材料のひとつ「酸化チタン（TiO₂）」を使って生成できる。原料のトルエンを有機溶媒に入れ、TiO₂を使って酸化させることで、安息香酸が生成されるのだ。にもかかわらず、現在、その合成に光触媒が使われていない理由は、安息香酸が生成されてもすぐにCO₂などへ分解されてしまうことに加え、

安息香酸や、分解の過程で生じる中間体の化合物がTiO₂の表面に堆積して光触媒機能を弱めてしまい、ごくわずかな量しか回収できないから。そこで、光触媒材料に「粘土鉱物」を併用することで、ねらった物質を即座に回収しようと研究を進めているのが井出裕介だ。

謎多き粘土鉱物「マガディアイト」

井出が目じたのは、粘土鉱物の一種、「マガディアイト」である。マガディアイト

はケイ素（Si）と酸素（O）から成る四面体が2次的に組み合ったものを1層として、幾重にも重なった層状の化合物だ。層と層の間（層間）にはナトリウムイオン（Na⁺）を取りこんでいることが多い。さまざまな有機物を吸着する能力を持ち、合成も比較的容易なことから、幅広い分野で吸着剤としての応用が検討されている。井出のアイデアは、このマガディアイトを原料のトルエンやTiO₂と共に溶媒に入れ、安息香酸が生成されたそばから吸着させ、光触媒の機能低下を防ごう、というものだ。

天然のマガディアイトは、安息香酸を吸着する能力をほとんど持たないのだが、酸処理によってNa⁺を除去すると、ある程度吸着するようになる。この吸着能力を高めるには、マガディアイトのさらなる改質が必須だが、肝心のマガディアイトの結晶構造が不明だった。なぜなら、代表的な解析手法であるX線構造解析では大きな結晶が必要であるのに対して、マガディアイトは微結晶から成る粉末であることや、電子顕微鏡による解析では、弱い電子線であってもすぐに構造が壊れてしまう、といった問題を抱えていたからだ。

そこで井出は、「X線PDF」と呼ばれる解析手法の専門家、当時同じグループに所属していた富中悟史にマガディアイトの精密な解析を依頼した。X線PDFであれば、微結晶の構造を局所的に解析し、それに基づいて、長周期の結晶構造を推定することができる。

そして初めて明らかになったのが、マガディアイトの層自体の内部に、8つの酸素と8つのシリコンが交互に連なり環を成した細孔「8員環チャンネル」が多数存在していることだ（図）。

「これまで、Na⁺を除去したマガディアイトが安息香酸を吸着するのは層間であり、酸処理によって吸着するようになった理由は、Na⁺の除去と同時に層の表面が改質され、安息香酸との相互作用が強まったからだ、と考えてきました。しかし実際には、酸処理の作用はそれだけでなく、8員環チャンネルにおいて、Na⁺と水分子を取り除く働きをしていたのです。つまり、8員環チャ

ネル内に空間ができたことで、狭い層間よりも優先的に安息香酸を取りこむようになったと考えられます。そこで私は、構造を維持しつつNa⁺を完全に除去できる改質条件と、吸着能力をさらに高め得る有機溶媒の探索を始めました」

トルエンから「安息香酸」を

数々の検討の末、井出が有機溶媒に選んだのが、アセトニトリルだ。アセトニトリルに、酸処理したマガディアイトと原料のトルエン、TiO₂を入れ、疑似太陽光を照射（右写真）。すると、マガディアイトが安息香酸を生成されたそばから吸着していくようになり、原料の20%以上の回収率が実現できた。

「ねらい通り、マガディアイトの8員環チャンネルに、より多くの安息香酸を取りこむことができました。成功のカギは、マガディアイトの8員環チャンネルは骨格が楕円形で幅が広い上、柔軟だからではないかと考えて、さらに分析を進めています。実は、8員環チャンネルを有する化合物は珍しくなく、代表的なものに『ゼオライト』があります。しかし、ゼオライトのチャンネル骨格は円形で、楕円形のように長軸を持たず小径な上、硬いため、安息香酸のような芳香族化合物を捉えることができません。今回、有機溶媒のアセトニトリルが柔軟な8員環チャンネルの骨格を押し広げるように作用したことによって、安息香酸の分子が入るのに適した空間をつくり出すことができたのだろう、というのが現在の見立てです」

ベンゼンから「フェノール」を

井出はこの他にも、マガディアイトを使った高効率なフェノールの分離・回収にも成功している。フェノールもまた高温・高圧環境で合成されている一方で、光触媒による生成が可能な物質だ。TiO₂を使い、原料のベンゼンを酸化させ、CO₂などに分解する過程で生成される。

井出は、酸処理したマガディアイトを、TiO₂とベンゼンを混ぜた水溶液の中に入



安息香酸の回収率を調べるため、酸処理したマガディアイト、トルエン、TiO₂、アセトニトリルを試験管に入れ、疑似太陽光を照射した。

れ、疑似太陽光を照射。すると、発生したフェノールがマガディアイトに吸着されていた。その回収率は、高温・高圧環境では原料の約3%にとどまるのに対し、原料の約80%と大幅に向上した。

「フェノールの場合には安息香酸とは違い、マガディアイトの層間に吸着したと考えています。今回溶媒に使った水には、層間を押し広げる作用があるのです。このように、マガディアイトは溶媒の種類によって吸着空間が変化するなど多才で、まだまだミステリアスな材料です。合成が容易かつ、無機物にも関わらず柔軟な骨格を持つという稀有な性質を生かして、さらに応用先を広げていきたいと考えています」と井出は意気込む。

（文・山田久美）

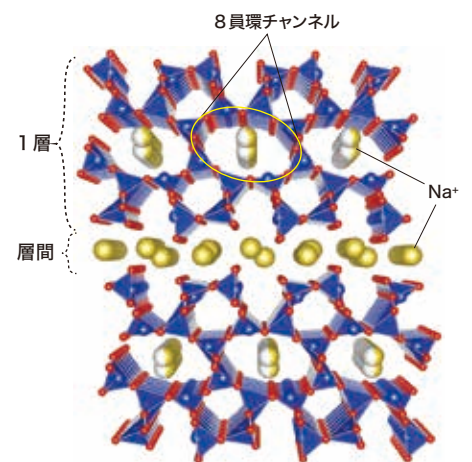


図 マガディアイトの基本構造

NIMSと「ピタゴラスイッチ」スタッフとの共同制作！
美しくも興味深い科学映像シリーズ

「未来の科学者たちへ」が DVDブックに！

絶賛 発売中！

NIMS
NOW

2020
No. 3

粘土特集号

このスプーンは、 結構うるさい

科学映像集
DVD-Book

物質・材料研究の最前線！



佐藤雅彦 + ユーフラテス
NIMS (物質・材料研究機構)

「ピタゴラスイッチ」のスタッフが作る、
楽しくも興味深い科学映像8本 + 特典11分



—— 未来の科学者たちへ

第55回 科学技術映像祭
文部科学大臣賞 受賞

小学館

注文はこちら



厳選映像8本 + 解説ブック、

さらに! この本のためだけに撮り下ろした未公開映像7本!



NIMS NOW vol.20 No.3 通巻182号 2020年5月発行
国立研究開発法人 物質・材料研究機構



古紙配合率70%再生紙を
使用しています



植物油インキを
使用し印刷しています

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1 TEL 029-859-2026 FAX 029-859-2017 E-mail inquiry@nims.go.jp Web www.nims.go.jp

定期購読のお申し込みは、上記FAX、またはE-mailにて承っております。 禁無断転載 © 2020 All rights reserved by the National Institute for Materials Science

表紙写真: 色素成分だけを吸着する粘土フィルター 撮影: 石川典人 デザイン: Barbazio株式会社