

# — 粘土基礎講座 I —

粘土基礎講座 I ワーキンググループ連載解説

## アロフェン・イモゴライトの合成と応用

鈴木正哉

産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門  
〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 中央第7

Synthesis and Applications of Allophane and Imogolite

Masaya SUZUKI

Institute for Geo-Resources and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology  
Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8567, Japan

### 1. はじめに

ナノテクノロジーという言葉が一般的になって10年が経ちますが、身近に用いられる化粧品においてもナノカプセル化やナノ粒子が開発されており、広く一般的に「ナノ」という言葉が用いられるようになってきました。ナノサイズの構造を有する特異的な構造といえば、ナノカプセルとナノチューブ。それらの代表的物質である、 $C_{60}$  フラーレンやカーボンナノチューブは、誰もがすぐに思い浮かぶ物質でしょう。それ以外のナノカプセルやナノチューブには何があるのと問われると、なかなか思い浮かばないかもしれませんが、火山灰に由来する土壌の中にもナノカプセルやナノチューブが存在します。それらの名称はそれぞれアロフェンとイモゴライトという物質です。アロフェンは直径3.5~5.0nmのナノカプセル(図1(a))の形を、イモゴライトは外径1.8~2.2nm・長さ数十nm~数 $\mu\text{m}$ のナノチューブ(図2(a))の形をしています。アロフェンとは、ギリシャ語の合成語で「異なってみえる」という意味で、偏光顕微鏡下で結晶とは認められず、様々な色を呈する物質に対して名づけられたそうです。一方、イモゴライトは日本で発見された鉱物であり、熊本県球磨郡の「いもご」と呼ばれる土壌に多く含まれていたため、「いもご」と「石(lite)」の合成語としてイモゴライトと命名されました。

アロフェンおよびイモゴライトは、軽石や火山灰など火山噴出物に由来する土壌にしばしば見られるため、1990年頃までは主に土壌学の分野において研究がなされ

てきました。その後、触媒としての機能やガス貯蔵物質としての検討がなされ、近年ではナノマテリアル粘土として着目されています。これらはナノサイズの特異な形状と、高い比表面積を有しているばかりでなく、水との親和性や吸着能力にも非常に優れているため、水処理やダム湖などの濁水処理用凝集剤や有害汚染物質吸着剤、生活環境の湿度を自律的に制御する調湿材料、さらにはポリマーナノコンポジットとしての応用や、医療分野への応用が検討されています。

本稿では、アロフェン・イモゴライトの構造について簡単に紹介するとともに、それらの合成と応用について紹介します。

### 2. 構造と性質

#### 2-1. 構造モデル

アロフェンおよびイモゴライトにおいて、ナノカプセル構造体およびナノチューブ構造体をきれいに配列した単結晶の合成はなされていないため、X線四軸回折等による厳密な構造解析は行われていません。それゆえこれらの物質の構造は、透過型電子顕微鏡観察、化学組成や密度、さらには核磁気共鳴スペクトルによるケイ素およびアルミニウムの配位状態などのデータを組み合わせることによって、構造が推定されています。

推定されたアロフェンおよびイモゴライトの基本構造は、水酸化アルミニウムであるギブサイト( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ )の単位層を基本とし、その六員環にモノケイ酸が縮合し

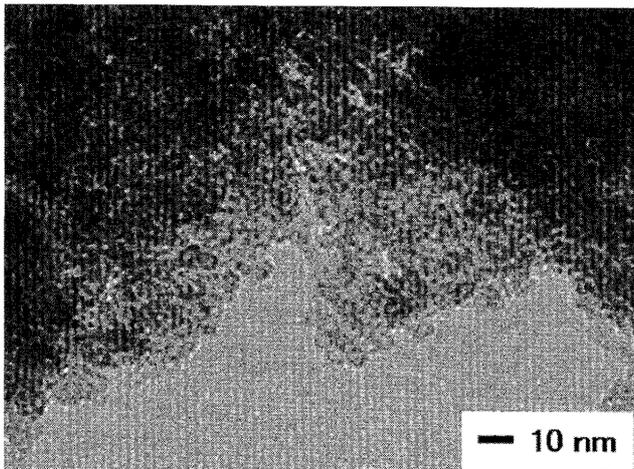


図1(a) アロフェンの透過型電子顕微鏡写真

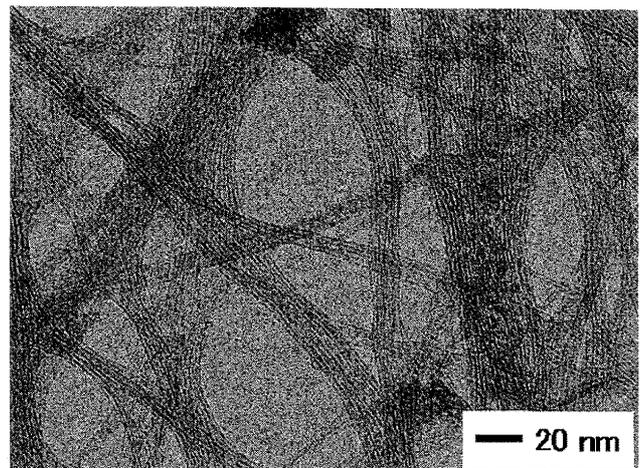
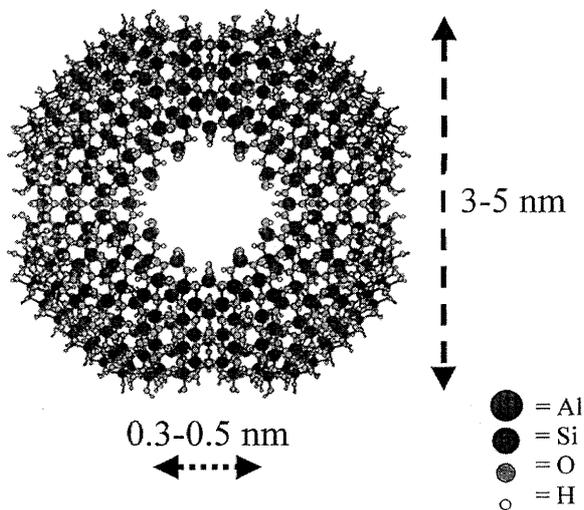
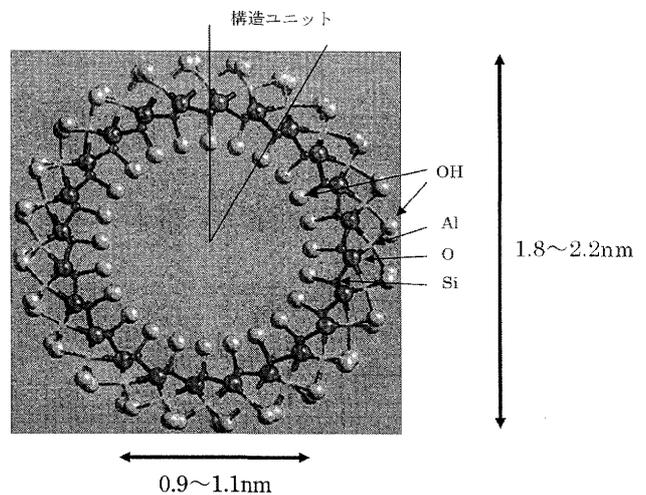


図2(a) イモゴライトの透過型電子顕微鏡写真

図1(b) アロフェンの構造モデル  
(0.3-0.5nm はアロフェンの細孔の大きさを示す)図2(b) イモゴライトの構造モデル  
(0.9-1.1nm はイモゴライトの細孔の大きさを示す)

たものです。ギブサイト単位層における OH 基間の距離は、モノケイ酸の OH 基間の距離より長いので、両者が縮合した際には、モノケイ酸が内側となるように湾曲します。この縮合による湾曲が、アロフェンやイモゴライトの形を形成する上で、重要な因子となっています。

最初にイモゴライトの構造について説明します。イモゴライトの構造モデルを図2(b)に示します。提案されたイモゴライトの構造は、水酸化アルミニウムであるギブサイト ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) の単位層を基本とし、その六員環にモノケイ酸が縮合したものです。モノケイ酸の3つの OH 基は六員環の OH 基と縮合し、残る一つの OH はギブサイト層に垂直な形となります。上述したように、モノケイ酸の Si-O 結合距離は六員環に収まるにはやや短いため、ギブサイトシートはケイ酸の結合した側を内側にして湾曲し、チューブ状構造をとることになります。このモデルにおいては、管の周はギブサイトの単位胞12個から構成されています。また化学組成は外側から

の構造を反映した形として、 $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$  で表現されます。

次にアロフェンの構造モデルを図1(b)に示します。アロフェンの構造モデルは、球壁がイモゴライトの一部と同様の構造を有しており、このイモゴライトと同様の構造を有した8枚のシートが結合することによって構成される八面体（膨張切頂八面体）からなるとしてあります。アロフェンの透過型電子顕微鏡写真から直径3.5~5.0nmの中空球状の粒子であること、またアロフェンは、粒子の球壁に欠陥を有し、その欠陥は水分子が自由に通過できる大きさを有していることが確認されています。それらの結果も満たすようにモデルは構築されています。

## 2-2. 比表面積

アロフェンとイモゴライトは、ナノカプセルおよびナノチューブという特異な形態を有しているため、比表面積が大きいという特徴を有しています。粒子形と密度が

ら計算したアロフェン・イモゴライトの比表面積（計算値）は、ともに約1000m<sup>2</sup>/gとなります。実測におけるアロフェンおよびイモゴライトの比表面積は、測定の際に用いるガスの種類および天然品か合成品かによって異なりますが、一般的に用いられる窒素ガスによるBrunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積は、天然アロフェンで約300m<sup>2</sup>/g、合成アロフェンで500~550m<sup>2</sup>/g程度です。同じく窒素ガスによるBET比表面積は、天然イモゴライトで150~200m<sup>2</sup>/g、合成イモゴライトで250~300m<sup>2</sup>/g程度です。天然のアロフェン質粘土についてエチレングリコールモノエチルエーテル (EGME) を用いて比表面積を測定した結果は、430~530m<sup>2</sup>/gという値を示しており、試料を凍結乾燥と五酸化りん上での真空乾燥によって調整した試料によるEGMEを用いての測定では、天然アロフェンに対し700~900m<sup>2</sup>/g、天然イモゴライトに対し900~1100m<sup>2</sup>/gという値が示されました。窒素ガスによる比表面積の値が、EGMEによる比表面積の値より小さい理由としては、窒素は極性を持たないため、また窒素ガスは単位粒子の接触部分に侵入できないためなどが挙げられます。

### 2-3. 分散と凝集

アロフェンはアルカリ性で負の電荷を、酸性で正の電荷を有しています。それらを合わせた電荷がゼロになるpH領域、つまり総電荷零点 (PZNC) は5.5~6.8であり、このpH領域付近で凝集します。また分散凝集状態は相対粘度にも反映されますが、凝集状態のときには一般に粘度が高くなります。しかしながらアロフェンは分散と凝集の境界付近であるpH7前後において最も高い粘度を示す性質を有しており、分散凝集状態と粘度が単純に対応しない興味深い現象が報告されています。

一方イモゴライトはpH6~7以上で凝集し、高pHでは分散しない物質です。またその凝集度合いは非常に強く、水溶液中に分散したイモゴライトの含有量が0.1wt%程度しかないものでも、アンモニア等のアルカリ溶液を加えることにより、相当の粘性をもったゾルになります。その一方、荷電特性では、鹿沼土から分離した天然イモゴライト試料において、イオン交換法による総電荷零点 (PZNC) は6.0~7.2、電気泳動法による電荷零点（狭い意味でのPZC）が8.7、電位差滴定法による電荷零点 (PZCE) が5.0と、測定法によって電荷零点が大きく異なります。アロフェンの場合は測定法が異なってもほとんど同じPZCを示し、その付近で凝集しますが、イモゴライトはアロフェンと大きく異なるのが特徴です。イモゴライトはpH依存電荷をもつ物質であり、PZCより高いpHでは負電荷が次第に増加するにもかかわらず高pHで凝集します。その理由を、イモゴライトの負電荷はチューブの内側に生じ、アルミナ八面体シートを隔てたチューブの外側への負電荷の影響が弱くなるためと説明していますが、イモゴライトの電荷の詳細および高pHで凝集する理由の解明はまだ明らかになっていないようです。

## 3. 合成

アロフェンおよびイモゴライトは天然に存在する物質ですが、合成については1970年代後半から1980年代にかけて行われました。アロフェンおよびイモゴライトの風化火山灰土壌中での産状は、軽石の表面や孔隙にイモゴライトが見られるのに対し、アロフェンは軽石の内部に見られます。軽石の表面や孔隙では水の流れが存在することによって水のイオンの濃度が低くなりますから、イモゴライトはイオン濃度が低い条件下で生成することが、天然での産状からも示唆されます。またアロフェンは、火山灰風化土壌に広く分布し産出量も多いのに対し、イモゴライトは、火山灰風化土壌においてよく見られるものの、産出量が非常に少ないです。天然での産出傾向は、合成における容易性を示しており、アロフェンは比較的合成しやすい物質であるのに対し、イモゴライトは高濃度の合成が難しく現在でも多くの課題を有しています。

### 3-1. アロフェンの合成

アロフェンは単量体のケイ酸溶液とアルミニウムイオンを含む溶液から合成されます。アロフェンの合成に成功した最初の方法は、ケイ酸濃度を2mMにした単量体のケイ酸溶液と、アルミニウム濃度を0.5~4.0mMにした溶液を混合し、水酸化ナトリウム水溶液をアルミニウムの3倍のモル数だけ添加し、還流冷却器をつけて沸点近くで数日間加熱することにより得られました。単量体ケイ酸溶液は、オルトケイ酸エチル (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) を水中で加水分解させて調製しており、アルミニウム溶液は塩化アルミニウムを純水で溶解させて調製しています。またこの合成における単量体ケイ酸溶液は、ケイ酸ナトリウム溶液をイオン交換することによっても得ることができます。出発溶液のSi/Alモル比と添加したNaOH/Alモル比による、加熱後の生成物の結果についてまとめたものを表1に示します。表に示されるようにNaOH/Alモル比が3の場合には、Si/Al比が0.5~4の範囲においてすべてアロフェンが生成されており、アロフェンの生成に関してSi/Alモル比はかなり幅広い範囲を有していることがわかります。

表1 合成実験における生成物と合成条件の関係

出発溶液 Si/Al 比	NaOH/Al 比			
	1.0	2.0	2.8	3.0
0.0	Bm	Bm	Bm	Bm
0.25	Bm>Im	Bm	Bm	Bm
0.5	A>Im	Im>A	Im>A	A
1.0	Im>A	Im>A	A, Im	A
2.0	A, Im	A, Im	A, Im	A
4.0	A, Im	A, Im	A>Im	A

A:アロフェン, Bm:ペーサイト, Im:イモゴライト

アロフェンの高濃度合成においては、ケイ酸源としてオルトケイ酸ナトリウムをアルミニウム源として塩化アルミニウム六水和物を用いています。Si/Alモル比は0.75で、溶液混合前の初期溶液濃度としてオルトケイ酸ナトリウム水溶液、塩化アルミニウム水溶液ともに100mMからの合成に成功しています。希薄溶液からの合成手順と異なる点は、オルトケイ酸ナトリウム水溶液と塩化アルミニウム水溶液を混合した際に多量の塩を含むため、溶液混合後水酸化ナトリウム水溶液を加えた後に遠心分離による脱塩処理を行っていることです。それ以外については希薄溶液からの合成と同じ方法で行われています。

### 3-2. イモゴライトの合成

イモゴライトが最初に合成された方法は、以下のような方法です。オルトケイ酸エチルを加水分解したケイ酸濃度1.4mMの単量体ケイ酸溶液と、塩化アルミニウム濃度2.4mMの水溶液を混合し、激しく攪拌しながら水酸化ナトリウム溶液をゆっくりと滴下し溶液のpHを5とします。その後溶液1Lあたり1mmolの塩酸と2mmolの酢酸を添加して沸点近くで加熱することによるものでした。しかし溶液濃度を高めた場合には、陰イオン濃度の増加によりイモゴライトの合成が阻害されるため、塩化物イオン濃度が25~30mM以上になるとイモゴライトはほとんど生成されることが報告されています。

イモゴライトの合成においては共存陰イオン濃度が生成の阻害因子になっていることから、高濃度での合成では共存陰イオン濃度を如何に低くするかが課題となっています。共存陰イオン濃度を低くする方法の一つとして、有機のケイ素およびアルミニウムを用いる方法があります。この方法ではオルトケイ酸エチルと、アルミニウム-s-ブトキシド ( $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ )を用い、両者の混合物を過塩素酸中で加水分解させ、加熱することによってイモゴライトを得ています。このときの原料のモル比は  $\text{Al} : \text{Si} : \text{HClO}_4 = 2 : 1 : 1$ であり、またこの方法にて4日間加熱した条件では、出発溶液中のアルミニウム濃度が60mMのとき収率として最も高い結果が得られました。もう一つの共存陰イオンを低くする方法は、加熱前のイモゴライト前駆体を形成した後に遠心分離による塩を取り除く方法です。合成法は、最初に行われたイモゴライトの合成法とほぼ同じですが、試薬としてはオルトケイ酸ナトリウムと塩化アルミニウムを用いています。オルトケイ酸ナトリウム水溶液と塩化アルミニウム水溶液を混合後、水酸化ナトリウム水溶液を滴下した後に、遠心分離により脱塩処理を行います。このときの出発溶液のアルミニウム濃度は150mMですが、脱塩処理過程後のケイ素とアルミニウムの回収率は約7割程度となっています。

また高濃度溶液から生成されたイモゴライト前駆体を希釈し加熱することによって、イモゴライトの生成が可能かどうかについての検討もなされています。ケイ素濃

度が0.6Mのオルトケイ酸ナトリウム水溶液とアルミニウム濃度が1.5Mの塩化アルミニウム水溶液を混合後、水酸化ナトリウム水溶液をpHが6になるまで添加し遠心分離にて脱塩処理を行い、この後ケイ素濃度が5mMとなるように純水中に分散させ、さらにpH調製のため塩酸を添加し100℃で2日間加熱したところ、純粋なイモゴライトが生成していることが確認されています。イモゴライトになりうる前駆体が高濃度な溶液から形成されることが確認されたことは、加熱過程における陰イオン除去が可能となれば、高濃度条件下でのイモゴライトの合成ができる可能性があることを示唆しています。以上のように、イモゴライトの高濃度合成についての検討はいろいろと行われてきましたが、最も高濃度にイモゴライトを合成できる方法でも、加熱合成後の溶液1Lにおいて乾燥重量で5g程度となっており、工業的なイモゴライトの大量合成にはまだまだ至っていないというのが現状です。

さてここまでイモゴライトの合成法について述べてきましたが、合成イモゴライトと天然イモゴライトは全く同一のものではなく、チューブ径の大きさが異なります。合成イモゴライトのチューブ径は2.7~3.2nmであるのに対し、天然イモゴライトのチューブ径は1.8~2.2nmです。それゆえ、図3に示すように、合成イモゴライトのX線回折図形は天然イモゴライトと比較してピークが低角側にシフトしています。このように、合成イモゴライトと天然イモゴライトのチューブ径のサイズが異なることは、生成時の温度が異なることによるものと推測されていました。室温で7年かけてイモゴライトを合成したところ、イモゴライトチューブの径は天然のものとはほぼ同じ2.2~2.4nmであることが報告され、合成物の構造単位の外径が大きくなるのは温度が高いためであることが証明されました。

またイモゴライト構造中のケイ素やアルミニウムのサイトに他の元素を添加する合成も行われています。ケイ素をゲルマニウムに変えたゲルマニウム型イモゴライト

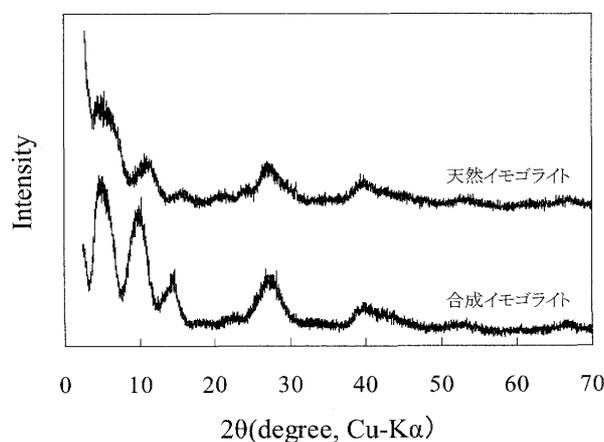


図3 天然イモゴライトおよび合成イモゴライトの粉末X線回折図形

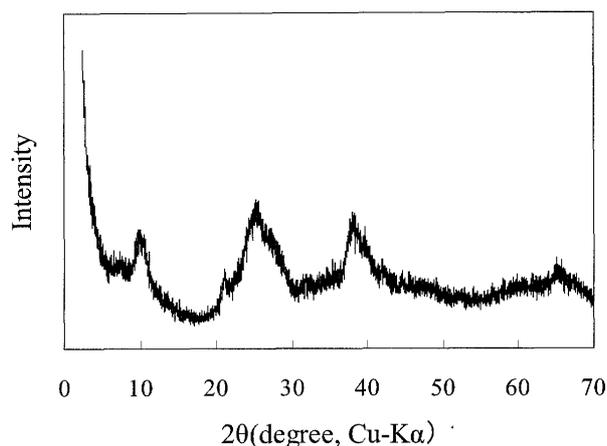


図4 ケイ素をゲルマニウムに置換した合成イモゴライトの粉末X線回折図形

の合成に成功しており、ゲルマニウム型イモゴライトの外径は約3.3nmと、ケイ素からなるイモゴライトよりも大きな外径を有していました。図4に、ゲルマニウム型イモゴライトのX線回折図形を示しますが、ゲルマニウム型イモゴライトはチューブの径が大きいため、ケイ素からなる合成イモゴライトよりもさらに低角側にシフトしています。しかし粉末X線回折図形の概形は、ケイ素からなるイモゴライトの回折図形とかなり異なっています。またアルミニウムの一部を鉄に置き換えることを試みたイモゴライトの合成も報告されています。しかしアルミニウムのサイトに鉄を入れた場合、アルミニウムサイトをすべて鉄で置換することはできず、アルミニウムのサイトに入りうる鉄の最大量は約5%程度で、鉄を10%程度入れた場合ではイモゴライトの生成は確認されないことが報告されています。ケイ素のサイトをゲルマニウムにて置き換える場合と、アルミニウムのサイトを鉄に置き換える場合とでは状況が異なっているようです。

## 4. アロフェン・イモゴライトの応用

### 4-1. 水処理剤・環境浄化剤

河川、湖沼、ため池、そしてダムなど閉じられた水域においては、水の汚濁および富栄養化によるアオコの発生が問題となっています。水の汚濁の問題としては、洪水の後ダムから下流に放流する際の濁りの低減化、そして景勝地での池の浄化などが挙げられますが、これらにおいては環境的な負荷を如何に減らせるかということも解決の大事な要素になってきます。これらの問題の解決策として、アロフェンやイモゴライトを含む土壌を用い、汚濁水中に含まれる微粒子を凝集沈殿させることによる水の浄化が検討されています。この際、アロフェンやイモゴライトを含む土を単に加えるのではなく、凝集能力のある土を単位粒子化することにより、表面電荷の中和と自己凝集性による物理的取り込みのメカニズムを有す

るようにした工夫がなされています。またアオコの発生に関する抑制効果としては、アロフェン・イモゴライトが栄養塩類（窒素やリン）を吸着することが挙げられます。

またアロフェンを用いて、生活排水に含まれる油分と洗剤の除去に関する検討も行われています。家庭の食器用洗剤ではアニオン性の界面活性剤が使用されています。このアニオン性界面活性剤は水中において親水基を外側に向けた構造を有しているため、外側のアルミニウム層表面が水酸基で覆われているアロフェンは、油と洗剤とをそれらのミセルごと吸着除去できる可能性を有しています。そこで、油脂からの遊離成分であるリノール酸と家庭用食器洗剤に用いられている直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) を水中に分散させてミセルを生成させ、アロフェンによる吸着実験を行ったところ、それらを吸着除去できることが確認されています。アロフェンは様々な物質を吸着する性質を有しているため、今後も有害物質の除去に向けた研究が進められていくことでしょう。

### 4-2. 調湿材料

現代の住宅環境は、省エネルギーと快適性の両立を目的としているため、住宅の高断熱・高気密化が進められてきました。しかし、主に温暖湿潤気候区分に属している日本において高断熱・高気密化を進めると建物内部が高湿度になり、結露やアレルギーの原因とされているカビ・ダニの繁殖が問題となります。これらの問題に対しては、エアコン等による除湿にて対応していますが、電力消費が過多になる等の別の問題が発生しています。現代の住宅環境における諸問題解消のために、湿度条件に応じて水蒸気を吸着・放出する自律的調湿材料の開発が行われました。無機材料による調湿機能は、調湿材料が有するナノサイズの細孔での毛細管凝縮によります。快適な住空間を維持するためには、相対湿度を40~70%の範囲に制御することが望ましく、この湿度範囲で吸着・放出する水蒸気の蒸気圧と細孔半径の関係を Kelvin の毛細管凝縮理論式をもとに試算すると、細孔径として3~7nm の範囲における細孔を有する材料が、調湿材料として有望であることとなります。このような背景から、様々な無機系多孔質材料の水蒸気吸着特性が検討されましたが、実際の開発段階においては、優れた調湿特性が得られる条件として毛細管凝縮による効果だけでなく、吸放出の速度特性として水蒸気の拡散効果が重要なことも明らかになりました。これらのことを踏まえて、ナノメートルサイズの細孔とマクロ領域の細孔の両方を合わせ持つアロフェンを用いた調湿タイルが開発されました。

また結露防止剤としては、相対湿度が90%以上で水蒸気を吸着し、相対湿度が90%以下になると水蒸気を放出する材料が、理想的な物質になります。イモゴライトの水蒸気吸着等温線は、相対湿度0~10%において急峻な

立ち上がりを示し、相対湿度10~90%においてはなだらかに吸着量が上昇し、さらに相対湿度90~96%において急峻な立ち上がりを示します。イモゴライトの相対湿度90~96%における吸放湿量は40wt%と多量の水蒸気を吸着・放出できる物質であり、結露防止剤として適していることが示されています。

#### 4-3. ポリマーナノコンポジット

ナノコンポジット用の素材としては、カーボンナノチューブやフラーレンなどのナノカプセルやナノチューブが利用されていますが、ナノチューブ構造を有するイモゴライトは、高分子と同様の屈折率を有しており光学的に透明であるため、広範な材料への応用が期待されています。しかしイモゴライトを用いてナノコンポジットへの応用を展開していくためには、有機溶剤への分散が必要となります。そこでまずは有機溶剤へのイモゴライトの分散が検討されました。シランカップリング剤を用いて有機溶剤中へのイモゴライトの分散が試みられたもののうまくいきませんでした。イモゴライト表面のAl-OH基がカルボン酸基に比べてリン酸基と特異的な相互作用を形成することから、有機溶剤という疎水性媒体中への分散性向上のため表面改質剤にオクタデシルホスホン酸(ODPA)を用いました。その結果、ODPAを吸着したイモゴライトはクロロホルムのような有機溶媒中に分散が可能となりました。そしてODPAあるいはTDPA(テトラデシルリン酸)で疎水化したイモゴライトをトルエンに分散後、水面上に分散すると水面上で単分子膜を形成することが確かめられました。イモゴライトを用いたポリマーハイブリッドの作製は、PVA側鎖のOH基にリン酸基を導入した部分リン酸化PVAを用いることや、メタクリロイルオキシエチルホスフェート(MOEP)で表面修飾したイモゴライトをメタクリル酸メチルと混合しラジカル重合させることによってハイブリッド化に成功しています。また、リン酸基を有する酵素(ペプシン)とイモゴライト、さらには感温性高分子であるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)とイモゴライトからなるハイブリッドゲルの作製も行われています。

また大きさの異なる二種類以上の細孔を有する階層多孔材料は、高い物質拡散性を有することなどから注目を集めていますが、このような階層多孔材料の作製の際、ミクロおよびメソ細孔を有するビルディングブロックとしてイモゴライトが用いられています。ポリスチレン粒子の表面に、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロライド)(PDDA)を吸着させ、その上に高分子電解質(ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSS))、次にイモゴライトと、PSSとイモゴライトのバイレイヤーを2層有するコアシェル粒子を調整します。そしてこのコアシェル粒子を400°Cで加熱することにより、ミクロ-マクロの階層構造を有する多孔体が作製されています。

#### 4-4. 細胞培養

再生医療や研究目的にて細胞培養を行う場合、細胞が増殖する環境の重要な因子として、細胞が成長する空間を有すること、細胞の接着性に重要な足場が形成されることなどが挙げられます。現在では、細胞の接着性や伸展性、増殖性を向上させた細胞培養用として、カルボキシル基処理、コラーゲン処理、ポリリジン処理などの処理を施したポリスチレンディッシュが使用されています。そのような背景の中、無処理のポリスチレンディッシュにカーボンナノチューブをコーティングすることにより、優れたコートディッシュの開発に成功しています。細胞の成長において、ナノチューブにて形成される空間が適しているという観点から、合成イモゴライトを用いた細胞培養の検討が行われています。まずイモゴライトにおけるタンパク質吸着能を評価したところ、イモゴライトはカーボンナノチューブと同様に高いタンパク質吸着能を有しており、細胞の初期接着に有効であるという結果が得られました。その結果を踏まえ、ポリスチレンディッシュ上に合成イモゴライトをコーティングしたスキャホールド(細胞の足場となる材料)を作製し、マウス骨芽細胞様細胞(MC3T3-E1)を培養したところ、無処理のポリスチレンディッシュと比較して細胞が大きく伸展している様子が観察されました。さらにトリプシンを用いた剥離試験でも、無処理のポリスチレンディッシュと比較して細胞がスキャホールドに強固に付着していることが明らかにされました。これは、発達した糸状仮足による機械的付着力およびスキャホールド表面に存在するタンパク質によるものと推定されています。また増殖細胞数においても、良好な細胞増殖が確認されています。またイモゴライトを用いた医療分野への応用としては、イモゴライトへのフッ素イオンの修飾があります。合成イモゴライトは自重の約75%と多量のフッ素イオンを吸着することが確認されています。この性質を利用して、フッ素にて修飾したイモゴライトを歯科充填材料に導入する応用も検討されています。

### 5. おわりに

アロフェンおよびイモゴライトは、特異な形態を有するばかりでなく、非常にユニークな性質を有するものです。合成に関する研究が進んでいるとはいうものの、アロフェン粒子を一粒子ずつ単分散させた状態での合成は出来ていませんし、それによって可能となるアロフェン粒子をきれいに配列させることもまだ実現していません。またイモゴライトの合成においても、イモゴライトのチューブを大きな束として凝集させることや、チューブとチューブの隙間にできる細孔を制御することは、今後期待される課題といえます。応用についても、従来水蒸気の吸着を利用した吸着剤に用いられることが主だった時代から見ると、環境修復用材料、ナノコンポジット

ト、医療用と新しい分野における開発が進んでいます。アロフェンそしてイモゴライトの合成技術は、まだまだ完成領域に達していませんが、合成技術の進歩とともに、新たな用途も生まれてくるものと思います。そのような意味でも、アロフェン・イモゴライトは、合成および凝集等をうまく制御することによって、今後さらに面白い用途に使われうる物質であると言えるでしょう。

## 引用文献

- (構造と性質)
- 日本粘土学会編 (1987) 粘土ハンドブック第二版 90-98pp. 技報堂出版 東京.
- 日本粘土学会編 (2009) 粘土ハンドブック第三版 88-92pp. 技報堂出版 東京.
- 足立泰久・岩田進午編 (2003) 土のコロイド現象 60-66pp. 学会出版センター 東京.
- (合成)
- 日本粘土学会編 (2009) 粘土ハンドブック第三版 207-209pp. 技報堂出版 東京.
- (応用)
- 尾崎哲二・口船 愛・森本辰雄・和田信一郎 (2008) 土木学会誌, 93, 52-55.
- 海野 仁 (2008) 土木技術資料, 50(6), 1-2.
- 錦織広昌・小林清一・久保田智志・田中伸明・藤井恒男 (2009) 信州大学環境科学年報, 31, 1-4.
- 鈴木正哉 (2006) セラミックデータブック2006, 34, 185-187.
- 清水敏美・木島 剛 (2008) 有機・無機・金属ナノチューブ 197-213pp. フロンティア出版 東京.
- Yamamoto, K., Otsuka, H., Wada, S-I., Sohn, D. and Takahara, A. (2005) *Polymer*, 46, 12386-12392.
- Kuroda, Y. and Kuroda, K. (2011) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 84, 49-51.
- Ishikawa, K., Abe, S., Yawaka, Y., Suzuki, M. and Watari, F. (2010) *J. Ceramic Soc. Jpn.*, 118, 516-520.