

## 天然無機ナノチューブとナノ粒子の凝集構造

山本 和弥<sup>a</sup>, 松野 亮介<sup>a</sup>, 佐々木 園<sup>b</sup>, 今田 裕士<sup>b</sup>, 加藤 健一<sup>c</sup>, 高原 淳<sup>a</sup>  
<sup>a</sup>九州大学有機化学基礎研究センター, <sup>b</sup>九州大学院工学府, <sup>c</sup>高輝度光科学研究センター

### 背景

本研究では天然に存在するアルミニウムシリケートのナノチューブであるイモゴライト及び、ナノ粒子であるアロフェンの形成する凝集構造と表面化学修飾に伴う凝集構造変化をX線構造解析に基づき明らかにする。イモゴライトは粘土鉱物の一種であり九州地方の火山灰由来土壌の粘土画分中にて発見された、直径2-3 nm、長さが百nmから数 $\mu\text{m}$ のユニークな形状のナノチューブで、それ自身でネットワーク構造を形成する。このイモゴライトはギブサイト構造を基本単位するナノチューブである。一方、アロフェンはイモゴライトのナノチューブが閉じた直径3-5 nmの球状のナノ粒子であり、ナノ粒子が連結したひも状の会合体を形成する。図1はアロフェンとイモゴライトの構造モデルである。これらのアルミニウムシリケートは特異的なナノ構造を有しているため、ナノファイバーやナノ空間を利用した新しい機能材料として期待されている。本研究では、先ずアロフェンとイモゴライトの凝集構造とその温度依存性をX線回折法により明らかにする。さらにナノハイブリッド材料に応用展開するために表面を有機分子で化学修飾した系についても凝集構造を検討し、新しいナノハイブリッド材料構築のための材料設計の指針を集積する。ここでは紙面の関係でイモゴライトについてのみ2002BのB102B2を利用した実験で得られた結果を報告する。

### 実験

イモゴライトは岩手県北上産のもので、不

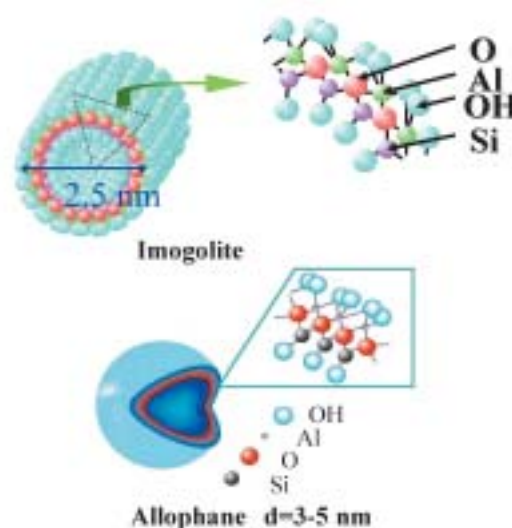


図1 イモゴライトとアロフェンの構造モデル

純物を取り除いたゲルを弱酸性溶液に加え、超音波処理を施し溶液中で分散させ、凍結乾燥させることにより粉末状の試料を調製した。イモゴライトの広角X線回折測定(WAXD)はBL02B2を用い、試料をガラスキャピラリー( $\phi = 0.3\text{mm}$ ,  $0.9\text{mm}$ )に充填して行った。入射X線の波長は $0.1\text{ nm}$ であった。また、温度変化測定は所定温度の窒素ガス吹きつけ型ヒーターを用いて測定温度にて5分間保持後、測定を行った。それぞれの温度における測定時間は5分間であった。またイモゴライトの表面修飾剤としてオクタデシルホスホン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{PO}_3\text{H}_2$ :OPAを用いた。

### 結果および考察

図2は凍結乾燥後のイモゴライト粉末のWAXDの温度依存性である。ここで $q$ は $4\pi\sin\theta/\lambda$ で定義された散乱ベクトルである。WAXDパターンにはファイバー状のイモゴライトが規則正しく束になって凝集した部分

からのイモゴライト長軸に垂直方向の回折による  $d = 1.27\text{-}1.77\text{nm}$  (020)、 $0.79\text{nm}$  (030)、 $0.56\text{nm}$  (040) にピークが現れている<sup>1)</sup>。1.27-1.77nm のブロードな回折は473K以上で一本のピークに変化した。これはイモゴライト凝集体の分子間に存在する水分子の脱離によりファイバーの再配列が行われ規則性が向上したためである。

図3は表面修飾剤であるOPAを吸着させたイモゴライト粉末のWAXDパターンの温度依存性である。イモゴライトとOPAの混合比 (w:w) を1:2 (a)、1:5 (b) で調製し、OPAの水、エタノール混合溶液中にてイモゴライトへOPAを吸着させた。イモゴライト表面へのOPAの吸着はIR、TGA測定により確認した。(a)、(b)共にイモゴライトの凝集帯のイモゴライト長軸に垂直方向の規則性に起因する  $d = 1.5\text{nm}$  のピークが観測できる。これは、OPA分子がイモゴライト表面だけではなく、分子間に吸着することでイモゴライトの配列規則性が高まったためと推測される。しかし、OPAの吸着量が少ない (a) では高温側でイモゴライトの再配列が起こり、未修飾イモゴライトと同様のWAXDパターンが観測された。一方、吸着量が多い (b) も高温側でイモゴライトの再配列が起こるが、イモゴライト分子間にOPAが吸着しているため、アルキル鎖の存在によりイモゴライトの間隔が2.27nm まで拡大した。

### 今後の課題

BL02B2のWAXD測定によりイモゴライトゲル及び修飾イモゴライトを微量で測定することが可能となりナノファイバーの凝集構造評価法として極めて有用であることが確認された。今後、ナノハイブリッド材料構築のために有機低分子、及び高分子で修飾したナノファイバー、ナノ粒子の凝集構造解析を行っていききたい。

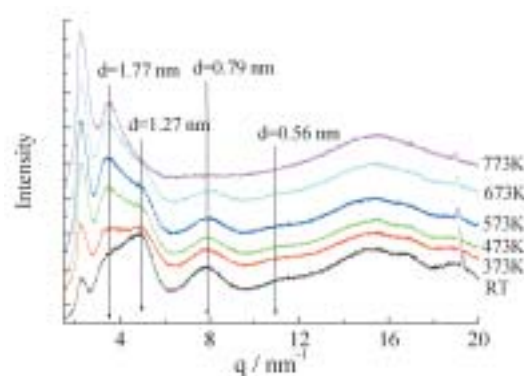


図2 天然由来イモゴライト粉末のWAXDパターンの温度依存性

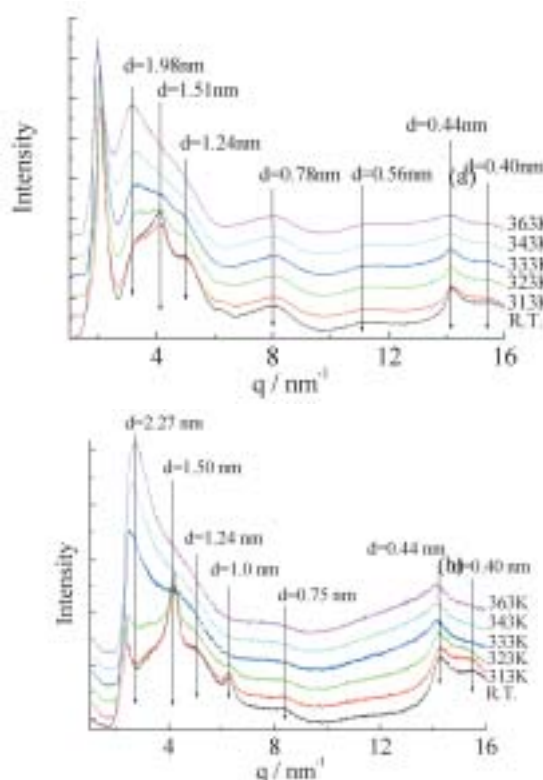


図3 OPAを吸着させたイモゴライトのWAXDパターンの温度依存性 吸着時のイモゴライトとOPAの混合比 (w:w) (a) 1:2、(b) 1:5

### 参考文献

- 1) K. Wada, American Miner., 54,50(1969).

### 発表論文

- [1] A. Takahara, K. Yamamoto, R. Matsuno, H. Otsuka, *The 225<sup>th</sup> Acs National Meeting*, New Orleans, La, U.S.A.(March 23-27, 2003).