

## アルミニウム珪酸塩ナノチューブとナノ粒子の表面化学修飾に伴う構造変化

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>、料所 祐二<sup>b</sup>、加藤 健一<sup>c</sup>、高原 淳<sup>a</sup>  
<sup>a</sup>九州大学先端物質化学研究所、<sup>b</sup>九州大学院工学研究院、<sup>c</sup>高輝度光科学研究センター

**背景:** 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、外径 2-3 nm、長さが百 nm から数 $\mu\text{m}$  の粘土としては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。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 3-5nm の球状の中空ナノ粒子であり、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。これらの天然アルミノシリケートは特異的なナノ構造を有しているため、ナノファイラ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。著者らは、これまで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、およびそれらを有機低分子で化学修飾したものの凝集構造を广角 X 線回折(WAXD)法により明らかにした。本研究では、ナノハイブリッド材料構築に関する基礎的な知見を得るため、ナノファイバーに高分子を修飾した系及びナノ粒子に金属イオンを吸着させた系の凝集構造について得られた結果を報告する。

**実験:** イモゴライト及びアロフェンは、不純物を取り除いたゲルを弱酸性溶液に加え、超音波処理を施し水溶液中で分散させ、凍結乾燥を行うことで調製した。試料の WAXD 測定は BL02B2 を用い、試料をガラスキャピラリー ( $\phi=0.3\text{mm}$ ) に充填して行った。X 線の波長は 0.1nm であった。また、温度変化測定は測定温度にて 5 分間保持後、測定を行った。それぞれのサンプルの測定時間は 5 分間であった。またイモゴライトの高分子修飾剤としてポリビニルアル

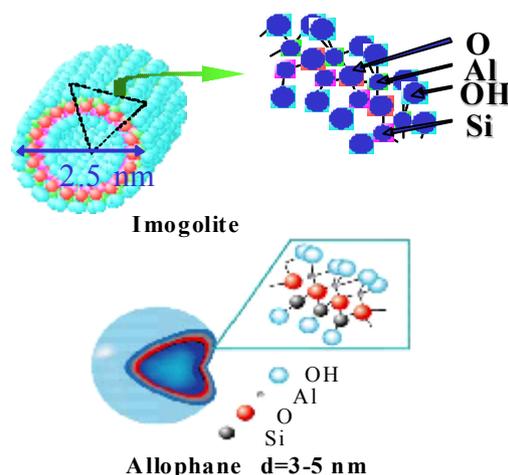


図1 イモゴライトとアロフェンの構造モデル

コール(PVA:Pn=630)、アロフェンの金属修飾剤として、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を用いた。

**結果および考察:** 図 2 は PVA で修飾したイモゴライト粉末の WAXD の温度依存性である。ここで、散乱ベクトル  $q$  は  $4\pi\sin\theta/\lambda$  ( $\theta$ : ブラッグ角、 $\lambda$ : 入射 X 線の波長) と定義される。イモゴライトファイバーが配列したバンドル部分からの回折が観測され、それらのピーク位置から求めた  $d$  は 1.83nm、1.36nm (020)、および 0.80nm(030)であった<sup>1)</sup>。他に  $d=0.45\text{nm}$  に対応する  $q$  で結晶性 PVA の回折ピークが確認できることから、PVA が部分的に結晶化していると考えられる。また、573K まで昇温しても  $d=1.36\text{-}1.83\text{ nm}$  のブロードな回折プロファイルはあまり変化しなかった。これは、未修飾のイモゴライトで見られるような分子間吸着水の脱着による分子の再配列が進行しないことを示唆している。PVA を修飾したイモゴライトでは、昇温過程でファイバー間の間隔に対応する回折にピークシフトが見られないため、PVA が

イモゴライト分子間だけではなくイモゴライト束の最表面に吸着したために、イモゴライト束の運動が拘束されたのではないかと考えられる。

図3に、Cuイオンを吸着させた allophane 粉末の昇温測定における WAXD プロファイルを示す。373K-473Kでは低 $q$ 領域 ( $8\text{-}20\text{ nm}^{-1}$ の範囲)に鋭いピークが観測されたが、523Kで $q = \text{ca. } 30\text{ nm}^{-1}$ にピークが出現し、低 $q$ 領域のピークが消失した。573Kでは、高 $q$ 領域に鋭いピークが数多く出現した。さらに温度を上昇させると、それらのピーク強度は増大した。523Kの高温で観測された鋭いピークは金属類からの回折であると考えられることから、高熱で銅酸化物が形成されたことを示唆している。図4は、アロフェン粉末の WAXD パターンの温度依存性である。373Kから試料の温度が上昇するに伴い、 $q = 14.3\text{ nm}^{-1}$  ( $d = 0.44\text{ nm}$ )の回折ピーク(a)の強度が増大し、 $q = \text{ca. } 18.5\text{ nm}^{-1}$  ( $d = 0.34\text{ nm}$ )および $27.8\text{ nm}^{-1}$  ( $d = 0.23\text{ nm}$ )の回折ピーク (bおよび c)の強度は減少した。673K以上の温度では、(b),(c)のピークはほとんど観測されなかった。Henmiらも以前同様な結果を示しており、シリカゲルの回折プロファイルとの比較から、(b)はSiO四面体、(a)はその四面体が重畳した構造に起因すると報告している<sup>2)</sup>。図3に示すように、Cuイオンを吸着させた allophane 粉末の WAXD プロファイルでは上述の回折にピークシフトが観測されなかったことから、SiO四面体が縮合できない状態にあると考えられる。このことから、Cuイオンが内側のSiOHと相互作用し、縮合を阻害していることが示唆された。

**今後の課題：** BL02B2で修飾イモゴライトやアロフェンを微量試料で WAXD 測定することが可能となりナノファイバー、ナノ粒子の凝集構造評価法として大変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、高分子、金属イオンで修飾したナノフィラー複合系の凝集構

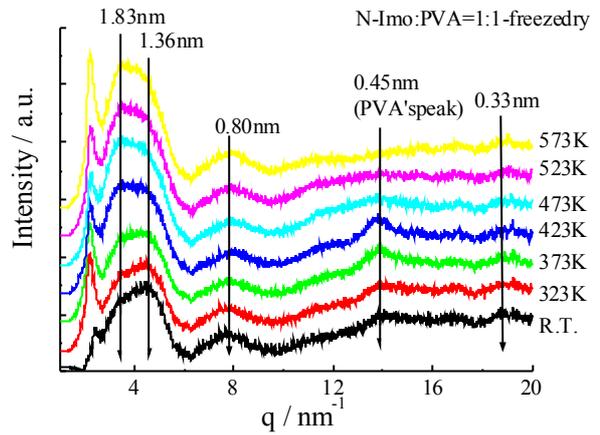


図2 PVAを吸着させたイモゴライト粉末のWAXDプロファイルの温度依存性。

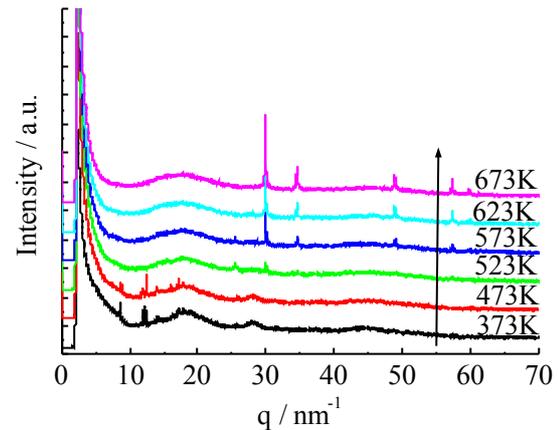


図3 Cuイオンを吸着させたアロフェン粉末のWAXDプロファイルの温度依存性。

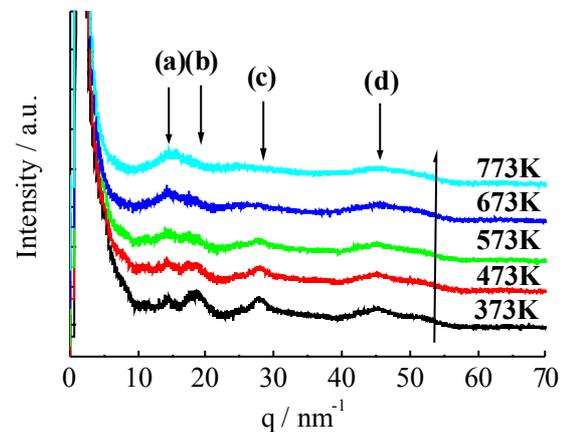


図4 アロフェン粉末のWAXDプロファイルの温度依存性。

造解析を進めたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) K. Wada, American Miner. **54** (1969), 50.
- 2) T. Henmi, K. Tange, T. Minagawa, N. Yoshinaga, Clays and Clay Miner., **29** (1981), 124.

#### 発表論文

- [1] A. Takahara, K. Yamamoto, R. Matsuno, H. Otsuka, S.-I. Wada, Proc. SPE(2003).