

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 16 日現在

機関番号：33302

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656413

研究課題名（和文） 有機／無機ナノ複合体の創製における層剥離・複合化機構の解明および積層構造の構築

研究課題名（英文） Elucidation of layer exfoliation and composite mechanism on fabrication of organic / inorganic nano composites and constructions of those laminated structures

研究代表者

渡辺 雄二郎 (WATANABE YUJIRO)

金沢工業大学・バイオ・化学部・講師

研究者番号：60410297

研究成果の概要（和文）：本研究により、大気圧走査型電子顕微鏡（ASEM）を用いて LDH の膨潤・剥離挙動を水溶液中で直接観察することにはじめて成功した。また LDH/炭酸カルシウム複合体および LDH/水酸アパタイト複合体を合成でき、有機/無機ナノ複合体の創製や積層構造の構築に向けた基礎データを収集することができた。本方法は層状化合物の膨潤・剥離・複合化挙動の直接観察のための重要な技術であり、ナノ層間を精密に制御した新しい構造材料の開発促進に繋がる。

研究成果の概要（英文）：In this study direct observations of swelling and exfoliation behaviors on Ca-Al layered double hydroxide (LDH) and Mg-Al LDH were first carried out in distilled water, formamide solution and lauric acid solution by atmospheric scanning electric microscopy (ASEM). LDH/calcium carbonate composites and LDH/hydroxapatite composites also were synthesized in solutions, and these basic data for fabrications of organic / inorganic nano composites and laminated structures were obtained. These new approach methods are powerful tool for direct observation of the swelling and exfoliation behaviors of layered materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：環境材料科学、無機材料科学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：層状複水酸化物、層剥離、層膨潤、大気圧走査型電子顕微鏡、複合体、ナノ構造炭酸カルシウム、アパタイト

## 1. 研究開始当初の背景

現在、ナノ複合体分野では層状化合物を単層にまで剥離することにより得られる「機能性ナノシート」を用いて、ナノレベルまで組成、構造、界面が精密に制御されたナノ構造

材料を合成する技術が注目されている。またこのナノシート作製技術を基盤として光エネルギー反応、高機能光触媒薄膜、水分解光触媒システムなどの創製を目指した応用研究が国内外で盛んに行われている。特にカチ

オン性である水酸化ナノシートはアニオン性ナノシートとは異なる性質を持つため、ナノシートをビルディングブロックとする材料合成の選択の幅が大きく広がっている。さらに、これらを積層したナノシートと有機物からなる有機/無機ナノ複合体は、水酸化ナノシートの積層構造からなる層状複水酸化物(LDH)が高い生体親和性を有するため、抗がん剤などの薬物輸送システム(DDS)材料としての応用が検討されている。

LDHの水酸化ナノシートの層剥離・複合化機構は、これまで試料を乾燥後に粉末X線回折装置(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、原子間力顕微鏡(AFM)などの間接的な方法を用いて総合的に考察されてきた。これらの機構を各種溶媒中で直接観察することができれば、水酸化ナノシートの層剥離・複合化が可能か否かの簡易な判断と、これらの反応機構の新たな情報を取得できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、ナノ層間を精密に制御した構造材料の開発促進を目的に、大気圧下で観察可能な新型走査型電子顕微鏡(ASEM)を用いた直接観察法により、多種有機物とLDHからなる有機/無機ナノ複合体の創製におけるLDHの膨潤・剥離・複合化機構の解明および積層構造の構築に関する検討を行った。

## 3. 研究の方法

(1) 化学組成・粒子径の異なるLDHの共沈法・水熱合成法と、尿素法・脱炭酸法による合成

### ①共沈法・水熱合成法による高結晶性硝酸型Ca-Al系LDHの合成

Ca/Alモル比を3に調整した硝酸カルシウムと硝酸アルミニウムの混合溶液を水酸化ナトリウム水溶液でpHを12に調整しながら、5 mL/min. でN<sub>2</sub>バブリングした純水中に滴下した。滴下後1時間熟成し、純水でろ過洗浄した後に凍結乾燥法により24時間乾燥した。得られた生成物1.0 gとpH12に調整した硝酸ナトリウム水溶液30 mLを100 mL容量のテフロン容器に封入し耐圧容器を用いて150°Cで24時間反応させた。

### ②共沈法による硝酸型Mg-Al系LDHの合成

Mg/Alモル比を3に調整した硝酸マグネシウムと硝酸アルミニウムの混合溶液を水酸化ナトリウム水溶液でpHを10に調整しながら、5 mL/min. でN<sub>2</sub>バブリングした純水中に滴下した。滴下後1時間熟成し、純水でろ過洗浄した後に凍結乾燥法により24時間乾燥した。

### ③尿素法・脱炭酸法による高結晶性塩素型Mg-Al系LDHの合成

Mg/Alモル比を3に調整した塩化マグネシウムと塩化アルミニウムの混合溶液に尿素を加え、80°Cで7日間反応させた。得られたLDHと、塩化ナトリウムと塩酸の混合溶液を反応させ、塩素型Mg-Al系LDHを得た。

上記の実験で得られた生成物の同定および、形態観察はXRDと走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。

(2) ASEMによる水溶液中および溶媒中における各種LDHの膨潤・剥離挙動の直接観察

### ①高結晶性硝酸型Ca-Al系LDHの純水中における反応

Ca-Al系LDH数mg中に純水を数滴滴下(30~50 [L])して、ASEM(日本電子(株)(JASM-6200))により、LDHの厚み変化を加速電圧30 kVで断続的に約200分、直接観察した。なお、ASEMによる試料の厚みは、c面が垂直な試料を選んで測定した。またXRD測定は試料を封入したガラス板中に数滴の純水を滴下して約10分放置後に行い、純水滴下前後のXRDパターン(*d*値)を比較検討した。

### ②硝酸型Mg-Al系LDHのホルムアミド中における反応

Mg-Al系LDH数mg中にホルムアミドを数滴滴下(30~50 [L])して、ASEMにより、瞬時に直接観察した。

### ③高結晶性塩素型Mg-Al系LDHのラウリン酸水溶液中における反応

塩素型Mg-Al系LDHを100 mMラウリン酸水溶液と数分接触させ、ASEMにより、約10分間直接観察した。

(3) 硝酸型Ca-Al系LDH等の表面及び内部のCaCO<sub>3</sub>化とHA化

硝酸型Ca-Al系LDHに所定濃度の炭酸ナトリウム水溶液を接触させ、ASEMにより直接観察した。またアスコルビン酸含有Mg-Al系LDHと所定濃度のリン酸ナトリウム水溶液を所定時間接触させ、接触後ろ過分離して生成物を得た。生成物の表面および内部形態の観察は走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いて行った。

## 4. 研究成果

以下に主な結果を示す。

### (1) 高結晶性硝酸型Ca-Al系LDHの純水中における反応

合成されたCa-Al系LDHのSEM像から、約500 nmの厚さを持つ5 [m]のLDH特有の六角板状結晶が観察された。図1に純水と接触前後のCa-Al系LDHのXRDパターンを示す。いずれも硝酸型Ca-Al系LDHのみの回折パターンを示した。(003)面の*d*値は純水接触前で

は  $d_{003}=0.87$  nm であるのに対して、接触後では  $d_{003}=1.00$  nm であり、水分子が層間に取り込まれることにより層間距離が 0.13 nm 広がったと推定される。

図 2 に純水と接触させた硝酸型 Ca-Al 系 LDH の ASEM 像を示す。滴下直後と比較して時間の経過に伴い、層間が広がる様子が観察された。

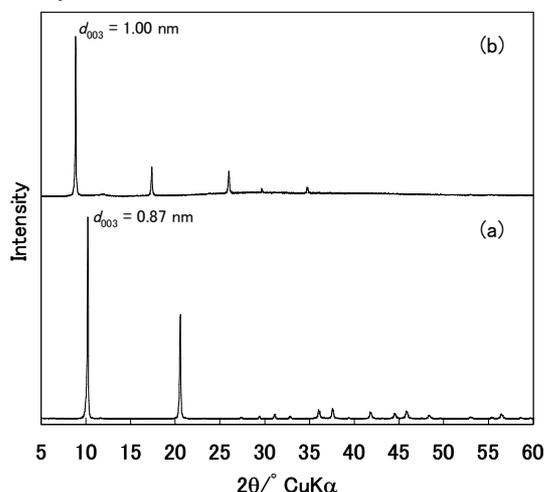


図 1 純水接触前後の硝酸型 Ca-Al 系 LDH の XRD パターン  
(a) 接触前、(b) 接触後

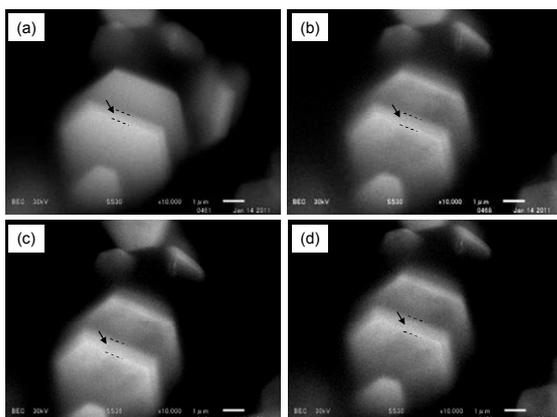


図 2 純水接触後の硝酸型 Ca-Al 系 LDH の ASEM 像 (a) 滴下直後、(b) 50 分後、(c) 100 分後、(d) 200 分後

図 3 に反応時間と層の厚さ変化の関係を示す。反応時間の経過に伴い、厚さの増加が見られ、LDH 層間に水分子が徐々に取り込まれていることが明らかになった。

LDH 中の水分子は基本層の水酸基との水素結合または、層間の硝酸イオンとの水和により存在している。このすでに層間に存在する水分子との水素結合により、純水中の水分子がさらに取り込まれたと考えられる。とくに硝酸イオンは、その水和半径が他の陰イオン種と比較して小さく、層間に水分子が入れる十分な余地があったと考えられる。

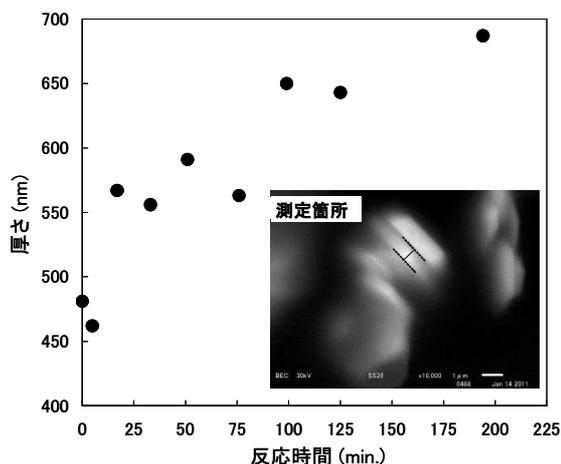


図 3 反応時間と層の厚さ変化の関係

(2) 硝酸型 Mg-Al 系 LDH のホルムアミド中における反応

図 4 にホルムアミド滴下前後の Mg-Al 系 LDH (粒子径 100 nm 以下) の ASEM 像を示す。ホルムアミドを滴下すると LDH 層間が瞬時に層剥離し、薄膜を形成することが明らかになった。

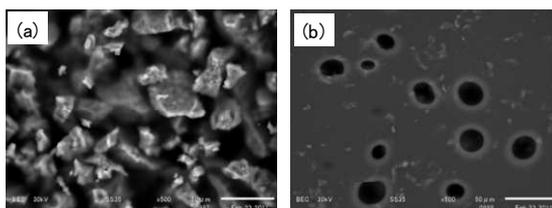


図 4 ホルムアミド滴下前後の Mg-Al 系 LDH の ASEM 像 (a) 滴下前、(b) 滴下後

(3) 高結晶性塩素型 Mg-Al 系 LDH のラウリン酸水溶液中における反応

図 5 に 100 mM ラウリン酸水溶液を滴下後約 10 分の塩素型 Mg-Al 系 LDH (粒子径 約 2  $\mu$ m) の ASEM 像を示す。LDH 層間にラウリン酸イオンが取り込まれることにより、大きく膨潤する様子が観察された(4.5 倍)。

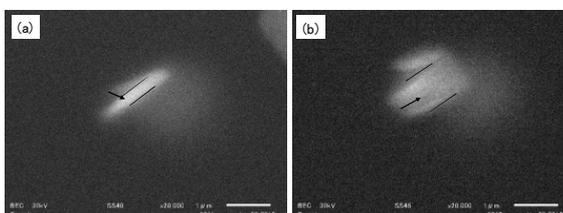


図 5 100 mM ラウリン酸滴下前後の Mg-Al 系 LDH の ASEM 像  
(a) 滴下前、(b) 滴下 10 分後

この層間の広がり滴下前後の XRD パターンの  $d$  値の差から求めた値とほぼ一致した(4.7 倍)。

#### (4) Ca-Al 系 LDH 表面及び内部の $\text{CaCO}_3$ 化

図 6 に 0.01M 炭酸ナトリウム水溶液滴下直後と滴下 2 分後の硝酸型 Ca-Al 系 LDH の ASEM 像を示す。滴下直後では僅かに  $\text{CaCO}_3$  (カルサイト) の立方体結晶が観察されるのみであるのに対して、滴下 2 分後にはカルサイト結晶が粒成長している様子が観察された。また板状の LDH 結晶も観察された。この結果から、LDH 表面への炭酸カルシウム結晶の形成が示唆され、反応条件の改善により、LDH 表面および内部のみに炭酸カルシウムを形成できる可能性が示唆された。

なお、0.1M 炭酸ナトリウム水溶液の滴下では LDH 結晶は、数分でカルサイトに相変化し、0.001M の添加では形状変化がほとんど起こらないことが明らかになっている。

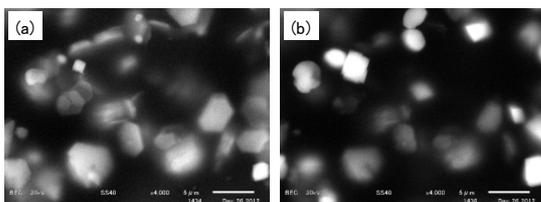


図 6 炭酸ナトリウム水溶液滴下直後と滴下 2 分後の Ca-Al 系 LDH の ASEM 像

(a) 滴下直後、(b) 滴下 2 分後

#### (5) Ca-Al 系 LDH, Mg-Al 系 LDH 表面及び内部の HA 化

アスコルビン酸含有 Ca-Al 系 LDH や Mg-Al 系 LDH と所定濃度のリン酸ナトリウム水溶液を反応させた結果、アスコルビン酸含有 LDH の表面または粒子間に HA が形成することが明らかになった (図 7 アスコルビン酸含有 Mg-Al 系 LDH/HA 複合体の STEM 像)。今後 ASEM による水溶液中での観察を実施する予定である。

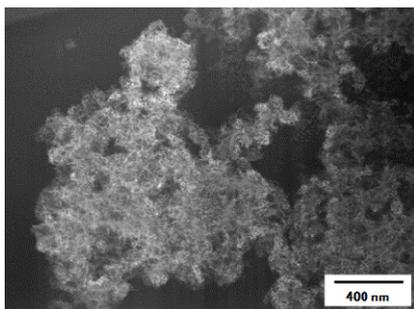


図 7 アスコルビン酸含有の Mg-Al 系 LDH/HA 複合体の STEM 像

本研究により、ASEM を用いて LDH の膨潤・剥離・複合化反応を直接観察することにはじめて成功した。また LDH/炭酸カルシウム複合体および LDH/HA 複合体を合成でき、有機/無機ナノ複合体の創製や積層構造構築に向けた基礎データを収集することができた。本研究成果はナノ層間を精密に制御した構造材料の開発促進に繋がる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) 渡辺雄二郎、ゼオライト複合体の作製と環境浄化材料としての評価、粘土科学、査読有、50 巻、2012、1-8.

[学会発表] (計 5 件)

① 渡辺雄二郎、西山英利、須賀三雄、田村堅志、山田裕久、小松優 “大気圧走査型電子顕微鏡を用いた水溶液中の無機層状化合物の観察” 第 69 回日本顕微鏡学会、2013 年 5 月 20 日、ホテル阪急エキスポパーク.

② Yujiro Watanabe, Hirohisa Yamada, Yu Komatsu, “Preparation of Mg-Al Layered Double Hydroxide / Hydroxyapatite Nanocomposite” The 2nd Asian Clay Conference, 2012, Sep. 7. Seoul, Korea.

③ 渡辺雄二郎、西山英利、須賀三雄、山田裕久、田中順三、藤永薫、小松優 “大気圧走査型電子顕微鏡を用いた水溶液中における各種層状複水酸化物の膨潤挙動の観察” 第 72 回日本分析化学討論会、2012 年 5 月 20 日、鹿児島大学.

④ 岩崎志朗、渡辺雄二郎、山田裕久、田中順三、小松優 “水熱処理法で作製した Mg-A1 系層状複水酸化物/アパタイト複合体による有害陽イオンと陰イオンの除去” 2011 年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会、2011 年 11 月 25 日、シーガイアコンベンションセンター.

⑤ 渡辺雄二郎、西山英利、須賀三雄、田村堅志、山田裕久、田中順三、小松優 “水溶液中における硝酸型 Ca-Al 系層状複水酸化物の膨潤挙動” 第 55 回粘土科学討論会、2011 年 9 月 15 日、鹿児島大学.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: セシウム含有層状複水酸化物複合体及びそれを用いた廃棄物固化体

発明者: 渡辺雄二郎、田中順三、生駒俊之、吉岡朋彦、山南隆徳、伊藤博

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2013-10890 号

出願年月日: 25 年 1 月 24 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://yu-watanabe.kit.labos.ac/ja>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 雄二郎 (WATANABE YUJIRO)

金沢工業大学・バイオ・化学部・講師

研究者番号: 60410297