

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 23 日現在

機関番号：57103

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870814

研究課題名(和文) 無機ナノチューブに種々の官能基を正確に導入するための合成手法の検討

研究課題名(英文) Study of synthetic approach to introduce the functional groups into inorganic nanotube

研究代表者

山本 和弥 (YAMAMOTO, Kazuya)

北九州工業高等専門学校・生産デザイン工学科・准教授

研究者番号：10437759

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：イモゴライトは天然に存在する外径2～2.5nm、内径1nmアルミノケイ酸塩のナノチューブ状アルミノケイ酸塩である。本研究ではSi源としてメチルトリエトキシシランを用いて前駆体を調製した後、チューブ内外表面に存在するSi-OH基をメチル基に置き換えたメチル基修飾イモゴライトを合成しその評価を行った。前駆体調製時のpHや精製方法、チューブ合成時の加熱温度等の条件を検討したところ、pH5.5で調製した前駆体を用いて、75～100℃の加熱温度で合成した場合、生成物の原子間力顕微鏡観察より棒状の構造物が確認され、メチル基を導入したイモゴライト状ナノチューブ形成の可能性が確認された。

研究成果の概要(英文)：Imogolite, with a formula of  $Al_2O_3SiO_2 \cdot 2H_2O$ , is a hydrous aluminosilicate nanofiber, which forms a hollow nanotube that extends from several hundred nanometers and up to several micrometers in length with an outer diameter and an inner diameter of 2.5 nm and less than 1 nm, respectively. In this study, Imogolite like nanotube with Si-CH<sub>3</sub> group inner side (Me-imogolite) was tried to be synthesized from the nanotube precursor (hydroxyaluminosilicate) using methyltriethoxysilane; MTES (Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) as Si source. The precursor of the Me-imogolite prepared from AlCl<sub>3</sub> and MTES solution mixture with pH control, was collected by centrifugation or dialytic purification. This precursor was introduced of methyl groups from the result of IR spectrum. The products synthesized from the precursor solution with MTES showed the fiber like structure in DFM image. The nanotube structure would be synthesized when the precursor was prepared in pH 5.5 solutions and heating temperature was 100 °C.

研究分野：無機材料、高分子材料

キーワード：イモゴライトナノチューブ 官能基修飾

### 1. 研究開始当初の背景

天然に存在する無機ナノチューブのイモゴライト ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) は 1962 年に青峰・吉永により発見された粘土鉱物である。(Fig. 1) チューブの外直径が約 2 nm、長さが数百 nm から数  $\mu\text{m}$  あり、高いアスペクト比を有している。イモゴライトは水や有機溶媒等の吸収・貯蔵剤や調湿剤、有害金属などの吸着・回収剤としての応用が考えられているが実際は展開していないのが現状である。理由として上記の用途ではより安価で大量生産可能な材料が多数存在するからである。申請者らは、イモゴライトの特徴的なナノ構造を利用するためナノファイバーとして用いたポリマーハイブリッド材料の構築、またイモゴライトを基盤とした高分子との複合化を目的とし研究を遂行してきた。{ K. Yamamoto et.al, *Polymer.J.*, 2007 } しかし、一定の成果は得られたもののプレイクスルーには至らなかった。そこで、イモゴライトの特徴的な特性・構造を生かしかつ機能性を付与する為、化学合成によりイモゴライトの構造自体を制御することで、新規機能性材料としての利用が可能になると考えた。

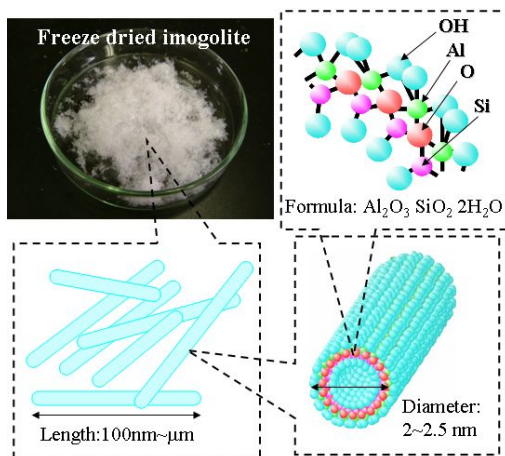


Fig. 1 イモゴライトの模式図

### 2. 研究の目的

イモゴライトの構造を改築する手法として、異なる元素をドーピングする手法がある。和田らはイモゴライトに含まれる Si に代わり同族の Ge をドーピングしたイモゴライトを合成しており { S. Wada, K. Wada, *Clays Clay Miner.*, 1982 } 同等の多数の報告例がある。ただしこれらは径の大きさを変えるのに留まっている。一方 Bonelli らはメチル基が含まれるアルコキシシランを利用することで、外周が親水基 (Al-OH) 内周が疎水基 (Si-CH<sub>3</sub>) で覆われた親疎水性イモゴライトの合成法を報告している。{ B. Bonelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011 } 一方で Bonelli らの報告ではメチル基置換イモゴライト由来ナノチューブの合成メカニズムに関する記述はされていない。通常イモゴライトは水溶液中で  $\text{Al}(\text{OH})_3$  と  $\text{Si}(\text{OH})_4$  が複合化形成したヒドロキシアルミノシリケート (HAS) を前駆体として合成される。HAS については古くから多くの研究

報告がされているが、異なる官能基を含む HAS についてはほとんど報告例が無い。そこで本研究では一官能基を有するトリアルコキシシラン ( $\text{SiX}(\text{OC}_x\text{H}_y)_3$ ) を用いた HAS の生成条件を解明しナノチューブ前駆体溶液の調製条件を確立する。

### 3. 研究の方法

- (1) ナノチューブ前駆体溶液の調製を行う。所定濃度の  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{AlCl}_3$ ) 水溶液と加水分解後のアルコキシシラン水溶液 ( $\text{Si}(\text{OH})_4$  or  $\text{SiCH}_3(\text{OH})_3$ ) を混合し、pH を 5.0~6.5 に調整することでナノチューブ前駆体となるヒドロキシアルミノシリケート ( $\text{HAS}_A$ ) を調製する。
- (2) 生成したナノチューブの前駆体を回収し、前駆体の同定・解析を行う。前駆体は遠心分離により回収し、前駆体と未反応残液とに分離する。または透析膜による精製後、溶媒の減圧留去により固形物のみ回収する。回収物の置換基や Al と Si の組成比を赤外吸収分光測定 (IR) や蛍光 X 線分析より行う。
- (3) 回収した前駆体を再度水溶液中に分散させ、加熱することでナノチューブの合成を行う。通常イモゴライトは前駆体水溶液を数日間、沸点付近まで加熱することで合成される。ナノチューブ前駆体溶液も同様に沸点付近まで加熱することで合成する。合成したナノチューブは塩析によってゲル化、沈降させる過および遠心分離により回収する。ナノチューブが十分に生長した場合ゲル化により確認できるが、チューブが生成していない場合も塩析により生成物を沈降させ回収する。
- (4) 合成したナノチューブの同定を IR 測定、XRF 分析、生成物の形態やチューブ長を原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により確認する。

### 4. 研究成果

- (1) ナノチューブ前駆体溶液の生成法検討  
チューブ形成の元となる前駆体の調製条件を見出すため様々な条件における前駆体の生成と回収を試みた。まず前駆体溶液の作成に関わる条件を検討した。イモゴライト状構造は溶液の pH が 5.0~5.5 の環境で形成される。そのため、塩基性溶液を用いて pH を 5.0~5.5 に変化させる必要がある。このとき

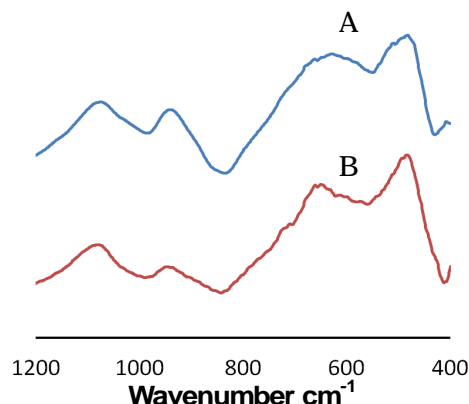


Fig. 2 前駆体の IR スペクトル

「A : シリンジポンプを用いて pH 調整し数日間脱塩透析を行い残った溶液を真空乾燥して回収」と「B : ピペットで上から滴下し遠心分離によって回収したゲル状沈殿物を真空乾燥して回収」の二種類の方法を比較検討した。各回収物の IR スペクトルを Fig. 2 に示す。前駆体 A と B のスペクトルからは  $\text{CH}_3$  基由来(伸縮振動)と考えられる吸収が  $2920\text{cm}^{-1}$  と  $2850\text{cm}^{-1}$  付近にそれぞれ観測された。また  $940\text{cm}^{-1}$  付近の吸収(Si-O-Al 基の伸縮振動)も観測できることから A と B いずれの方法でも Me-イモゴライトの前駆体が作成できていると判断した。次にそれぞれの前駆体の Si:Al 比を調べる為 XRF 分析を行った。XRF 分析より、試料 A は Si:Al = 1.0:3.1、試料 B は Si:Al = 1.0:3.0 が得られた。通常のイモゴライト前駆体溶液では pH5.5 に調整すると Si:Al=1.0:1.0~2.0 になると考えられるが、Me-イモゴライト前駆体溶液の結果は Si:Al = 1.0:3.0 であった。この原因として、pH をあげていくと形成される Me-イモゴライトの前駆体よりも先に水酸化アルミの副生成物が形成したと推測される。一部の副生成物の存在が認められるが、回収量と試料の扱いやすさから合成用の試料として遠心分離で回収した前駆体を用いた。

(2) 前駆体溶液調製時の適切な pH 値および合成時の加熱温度の検討

次に前駆体溶液作成時の適切な pH とチューブ合成時の適切な加熱温度について検討した。pH を 5.0 ~ 5.5、加熱温度を  $75 \sim 100$  に設定してナノチューブ合成を行い、合成物を真空乾燥後に FT-IR で観測、比較した。Fig. 3 に合成生成物の FT-IR スペクトルを示す。

C と E は pH5.0、D と F は pH5.5 に調整し、C と D は加熱温度  $100$ 、E と F は加熱温度  $75$  で合成した。合成物 E からは十分な量の生成物が回収できず、FT-IR 解析できなかった。生成物 D と F のスペクトルからはイモゴライト状構造が示す  $950\text{cm}^{-1}$  と  $1000\text{cm}^{-1}$  付近にピークやショルダーが観測された。よって前駆体調製時に pH 5.5 だと生成物がイモゴライト状構造を示す可能性が示唆された。

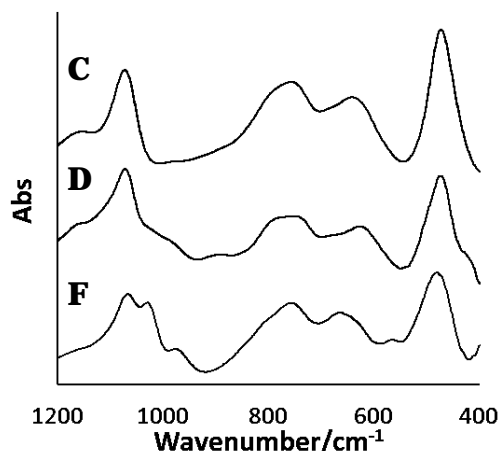


Fig. 3 合成生成物の IR スペクトル

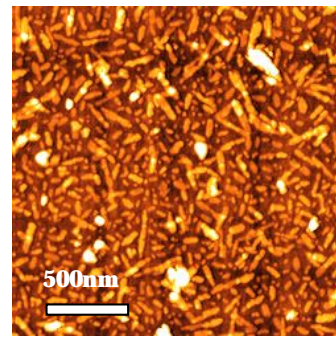


Fig. 4 合成物 D の AFM 観察像

またこれらの生成物を 1.0M- $\text{CH}_3\text{COOH}$  を少量加えた純水に溶かし、シリコンウェハーに塗布して原子間力顕微鏡を用いた形態観察を行った。pH を 5.0 に設定した生成物 C の DFM 像からはファイバー状構造が確認できなかった。一方、pH5.5 に設定した生成物 D と F の DFM 像からはファイバー状構造を確認できた。Figure 4 に合成物 D (pH5.5、加熱温度  $100$ ) の DFM 像を示す。

(3) 前駆体溶液調製時に用いる塩基性溶液の検討

以上のことから、pH5.5 に調整した場合が Me-イモゴライトの合成により適切だと考えた。しかしいずれの生成物にも  $1070\text{cm}^{-1}$  付近に水酸化アルミニウム由来の副生成物のピークも観測された。水酸化アルミニウムが生成する理由として、前駆体を調製する際に強塩基を加えることで局所的に pH が上昇すること、また  $\text{Na}^+$  イオンの存在がイモゴライトの合成を阻害することが考えられる。そこで塩基性溶液を  $\text{NH}_3$  水溶液に変更した。 $\text{NH}_3$  水溶液を用いて前駆体溶液の pH を 5.5 に調整し、加熱温度  $100$  (合成物 G) と  $75$  (合成物 H) で合成した。合成物の IR スペクトルは Figure 5 に示す。

$\text{NaOH}$  から  $\text{NH}_3$  に変更したが生成物 G と H のスペクトルからは生成物 F と同様に  $1070\text{cm}^{-1}$  付近の副生成物のピークが観測でき、 $\text{NH}_3$  で合成した Me-イモゴライトはイモゴライト状構造が示すピークが  $\text{NaOH}$  のそれと比

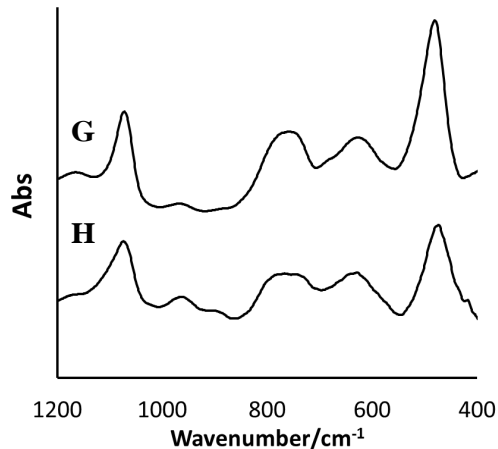


Fig. 5 合成生成物の IR スペクトル

べて弱かった。また  $\text{NH}_3$  で合成した Me-イモゴライトの DFM 像からはファイバー状構造を確認できず、生成物が特徴的な構造を形成していなかった。このことから弱塩基性の  $\text{NH}_3$  よりも強塩基性の  $\text{NaOH}$  のほうが Me-イモゴライトの前駆体を調製し、イモゴライト状ナノチューブの合成に適していると考えられる。

以上の結果から、メチル基を含むアルコキシシランを用いて前駆体を生成し、その前駆体溶液からメチル基が導入されたイモゴライト状ナノチューブを合成できることが示唆された。しかし副生成物の形成等高純度の生成物を得られていないため、前駆体の生成条件およびチューブの合成条件をより精査していく必要があると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 8 件)

山本和弥、杉下幹、前駆体溶液から合成したメチル基修飾イモゴライト状ナノチューブの特性評価、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月、同志社大学(京都府京田辺市)

Kazuya Yamamoto, Motoki Sugishita, Kenji Yamada, Synthesis and characterization of imogolite nanotube functionalized with methyl groups from the precursor solution, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015 年 12 月, Honolulu (USA)

杉下幹、山本和弥、山田憲二、メチル基修飾イモゴライト状ナノチューブの合成と評価、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月、日本大学理工学部(千葉県船橋市)

Motoki Sugishita, Kazuya Yamamoto, Joon Na, Takumi Hawa, Kenji Yamada, Preparation of Methyl Functionalized Precursor to Synthesize Imogolite like Nanotube, The 15th IUMRS International Conference in Asia, 2014 年 8 月、Fukuoka University (Fukuoka)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本 和弥 (YAMAMOTO Kazuya)

北九州工業高等専門学校・生産デザイン工学科・物質化学コース・准教授

研究者番号：10437759