受賞記念講演

シリケート層を利用したナノ複合材料

福島 喜章

㈱豊田中央研究所, 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道.

Nano-Composits Using Silicate Layers

Yoshiaki Fukushima

Toyota Central Res. & Devel. Labs. Inc., Yokomichi Nagakute Aichi-gun, Aichi 480-11.

Received July 4, 1994

Nanoscale structure control by an intercalation method was reviewed. An open ring polymerization of ϵ -caprolactam in interlayer spaces of layered clay mineral; montmorillonite, caused the indefinite swelling of silicate layers to form a nanoscale composite of 6-nylon and silicate layers of clay minerals. An interaction of guest molecules with the silicate surface arranged guest molecules and controlled the structure of intercalated compounds. We also found that aggregates of guest organic cations folded silica sheets of layered polysilicate, kanemite. Calcination of the complex of the folded silicate sheet and organic cations gave highly ordered mesoporous materials with a hexagonal array of uniform channels. An intercalation would be one of the effective methods to control nanoscale structure of materials.

1 緒 言

粘土鉱物のほとんどは二次元構造を基本としている。そのため、通常の三次元構造の物質と異なり、結合の切断を伴わない表面が存在する。その表面では、水を始めとした多くの分子と多様な相互作用をする。さらに水分子等が層間領域に侵入する膨潤現象が観測される。このような粘土鉱物の性質が「粘土」の持つ可塑性、乾燥固化性および焼結性などの特性を支配していると考えられている。さらに、天然に存在する粘土鉱物は、土壌の性質に大きな影響を与え、石油の生成と天然での貯蔵に重要な役割をしている。また、地滑りなどの自然災害の原因物質となっていると考えられている。さらに我々は農業、鉱業、工業および土木・建築の分野で広く利用している。

層状物質の層間領域での他の分子の吸着や膨潤現象は、

粘土鉱物ばかりではなく黒鉛やリン酸ジルコニウムなどの他の層状物質でも観測されている。このような現象はインターカレーション、生成した化合物は層間化合物などと呼ばれている。膨潤、ホストとゲストの相互作用、および構造制御の3点がインターカレーションを利用した材料合成におけるキーワードであると考えられる。層状物質の層間領域にゲスト分子が侵入することにより、格子の膨張あるいは単位レイヤの剥離がおこる。これは膨潤現象と呼ばれる。粘土鉱物などの酸化物系ホスト材料では、ホストとゲストはイオン結合、水素結合あるいはファンデアワールス相互作用で結ばれている。黒鉛や硫化物がホストの場合はゲストとの間での電子の授受が行われる。このような両者の相互作用により現われる機能に注目した研究も多い。また、層間領域でのゲスト分子の配列制御などによる物性制御、

あるいはゲスト分子の大きさに沿ったホスト層の折り曲げなどによる構造制御が注目されている。

これらのインターカレーションの特徴のうち、膨潤現象に注目することにより得られた有機高分子と粘土鉱物を構成するシリケート層とのナノ複合材の合成について紹介する。さらに得られた複合体の構造解析の結果が示唆するゲスト分子の構造制御の可能性、およびゲスト分子の配列によるポリケイ酸シートの折り曲げによる多孔体の合成例を紹介し、インターカレーションの手法を利用した材料合成の可能性について議論したい。

2 限定膨潤と無限膨潤

スメクタイト系粘土鉱物は層間に水分子などのゲスト分子を取り込んで層間化合物を形成する。水分量の増加に伴い層間距離は $0.95 \rightarrow 1.24 \rightarrow 1.54 \rightarrow 1.90 \text{ nm}$ と階段状に増加する¹⁾。これは厚さが約 3 nm の水分子層が $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 層侵入した化合物に対応している。層間陽イオンが Ca^{2+} の場合は、水分子量をさらに増加しても 1.90 nm 以上の層間距離の相は観測されず、水分子はもうそれ以上侵入できないことを示している。粘土鉱物をホストとする層間化合物では、このような限定膨潤であることが多い。

これに対して、層間陽イオンが Na^+ であるスメクタイトは、水の量を増加させるとFig. 1に示したように 1.90 nm の次に約 4 nm の層間距離の相が現われ、その後は水分量の増加に伴い層間距離は連続的に増加した²⁾。このような無限膨潤は Na^+ -スメクタイトと水の系以外では、観測された例はほとんどなかった。

Fig.1 Swelling of Na^+ -montmorillonite by water.

3 粘土鉱物/ナイロン ナノ複合材料

ナイロンは代表的なエンジニアリングプラスチックの一つで、アミノ酸の脱水縮合、ラクタムの開環重合、あるいはジアミンとジカルボン酸の脱水縮合反応を利用して合成される。この原料となるアミノ酸やラクタムは粘土鉱物と層間化合物を形成しやすい有機分子である。これらの層間化合物を合成後、層間のモノマを重合させることにより、ナイロンと粘土鉱物とのナノ複合体が得られることが期待される。しかし、6-アミノ酸をモノマとして6-ナイロンを合成した場合は、Fig. 2に示したように層間距離が 2.3 nm までの限定膨潤しか観測されなかった³⁾。

これに対して、6-ナイロンの原料として環状分子である ϵ -カプロラクタムを用い、しかも H^+ 、 Cu^{2+} 、あるいは $-\text{COOH}$ 基を持つ有機イオンを層間陽イオンとして持つ粘土鉱物をホストとして用いた場合には、Fig. 3に示したように重合で生成した6-ナイロン量の増加に伴ない、層間距離が連続的に増加する無限膨潤が観測された⁴⁾。その結果、Fig. 4に示したように、ナイロンの母相に厚さが約 1 nm のシリケートレイヤが分散したナノ複合体が得られた⁵⁾。この新しいナノ複合体は、高剛性、高耐熱性、高ガスバリア性など優れた特性を示し⁶⁾、自動車部品などに利用され始めている。

4 層間分子の配列制御

スメクタイト系粘土鉱物の層間での陽イオンの吸着は $0.5 \sim 1.0 \text{ nm}^2$ に一価の割合である。6-ナイロンの構造単位である6-アミノ酸がこの割合で層間に吸着した場合には、分子鎖がホストのシリケート層に平行に配列する余裕がある。この6-アミノ酸を粘土鉱物の層間で重合すると、生成した6-ナイロンの分子鎖もFig. 5に示したよう

Fig.2. Relationship between basal spacing of the intercalated compounds and weight ratio of nylon/montmorillonite.

Fig.3. Swelling of montmorillonite by 6-Nylon.

にシリケート層に平行に配列しようとする³⁾。ナイロン量の増加に伴い、この分子層が層間に1→2→3層形成したことをFig. 2の結果は示している。このように層間分子の配列はホストの二次元性を反影したものとなる。このような配列をとる原因としては下記の二つが考えられる。ゲスト分子が層間に侵入して層間化合物を形成する際には層間隔を押し広げるための仕事が必要である。その仕事を最小にするためには、上記のような配列をとる必要がある。また、ホスト層表面のイオンとゲスト分子との物理的相互作用により、ホスト層のイオン配列に沿ってゲスト分子が配列しようとする。これもFig.5のような構造をとる原因の一つであると考えられる。

吸着するイオンが大きくなるか、あるいはホスト層の電荷が密になると、空間の余裕がなくなる。そのため、ゲス

Fig.5. A tentative sketch of an arrangement of guest 6-nylon chains between silicate layers of montmorillonite.

Fig.4. Transmission electron micrograph of a section of 5wt% of montmorillonite and 6-nylon.

ト分子は層間に多層に配列したり、層に斜あるいは垂直に配列する。したがってFig. 6に示したように、電荷が密なホストを用いて、大きなイオンをゲストとした場合の層間化合物の層間距離が大きくなる傾向が観られる⁷⁾。リン酸ジルコニウム層の電荷は約 0.25nm^2 に一価の割合である。この大きさはメチレン鎖の断面積とほぼ同じである。したがって、Fig. 6のリン酸ジルコニウムをホストとする層間化合物での層間距離は、ゲスト分子鎖がホスト層に垂直に配列した時の層間距離を示していると考えられる。このように、ホストおよびゲストの種類を選ぶことにより、通常では取りえない分子配列を層間で実現することが可能となることが期待される。

Fig.6. Basal spacings of layered compounds cation exchanged for trimethylalkyl-ammonium with various alkyl chain length.

Fig.7. Schematic model for the formation of the mesoporous material from kanemite.

5 ホストシリケート層の構造制御

粘土鉱物の層間に無機物の柱を建て、層間に空間を創設した物質はピラードクレイと呼ばれ、ナノスケールの細孔を持った材料（メソポア材料）として注目されている⁸⁾。粘土鉱物以外の層状ポリケイ酸であるマガディアイトやマカタイトなどを用いたピラード化合物の研究も近年多く報告されている⁹⁾。

ポリケイ酸の一種であるカネマイトはシリカの単位シート1枚が単位構造となっている。そのためそのシートには柔軟性があり、周囲の状況によりその構造が変化する。カネマイトの層間 Na^+ イオンをアルキルトリメチルアンモニウムイオンでイオン交換すると、Fig. 6 に示した他の層状物質と同様に層間距離が増大する¹⁰⁾。しかし、この場合はFig. 7 に示したように、イオン交換反応と同時にシリカシートが折れ曲がり、シート間の一部での架橋反応も進行する¹¹⁾。そのため、有機物の除去後もその構造は維持され、有機物が占めていた空間は細孔となり、Fig. 8 に示したようにほぼ均一な径の細孔が六方晶の対称性で配列したメソ多孔体が得られた¹²⁾。この六方晶の対称性はX線回折でも確認された。また、この多孔体の細孔容量は約 1.2cc/g と非常に大きな値を示した。この値はカネマイトを構成するシリカシートを折り曲げて造った多孔体の構造モデルから計算される値と一致する。

このようにして得られる多孔体は、ゼオライトやシリカゲルにない細孔構造を持つため、触媒や吸着材料としての応用が期待されている。そればかりではなく、インターカレーションを利用した新たな構造制御方法の一つとして今後の発展が期待される。

Fig.8. Transmission electron micrograph of the mesoporous material from kanemite.

6 結 言

膨潤現象を利用することにより、有機高分子を母相とする新しいナノ複合体が合成された。また、層間でのゲスト分子の配列制御、あるいはホスト層の構造単位の積み重ねや折り曲げも可能であることが明らかにされた。このように、ゲスト分子の層間領域への侵入による膨潤現象、ホスト/ゲスト間の相互作用、およびこれらの結果としてのゲスト分子の配列あるいはホスト層の構造制御といったインターカレーション特有の現象を利用することにより、物質の高次構造制御が可能であることを本報告で紹介した実験結果は示唆している。

参考文献

- 1) K.Norrish: Disc. Faraday Soc., **18**(1954)120.
- 2) Y.Fukushima: Clay Clay Miner., **32**(1984)320.
- 3) Y.Fukushima and A.Usuki: 粉体および粉末冶金, **39**(1992)1045.
- 4) Y.Fukushima and S.Inagaki: J.Incl.Phén., **5**(1987)473.
- 5) Y.Fukushima, A.Okada, M.Kawasumi, T.Kurauchi and O.Kamigaito: Clay Miner., **23**(1988)27.
- 6) Y.Kojima, A.Usuki, M.Kawasumi, Y.Fukushima, T.Kurauchi and O.Kamigaito: J.Mater.Res., **8**(1993)1185.
- 7) 福嶋喜章, 上垣外修己: セラミックス, **19**(1984)109.
- 8) G.W.Brindley and R.E.Sempels: Clay Clay Miner., **12**(1977)229.
- 9) 小菅勝典: 粘土科学, **33**(1994)215.
- 10) K.Beneke and G.Lagaley: Am.Mineral., **67**(1977)763.
- 11) T.Yanagisawa, Tshimizu, K.Kuroda and C.Kato: Bull. Chem.Soc.Jpn., **63**(1990)988.
- 12) S.Inagaki, Y.Fukushima and K.Kuroda: J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1993)630.