

大気圧走査電子顕微鏡 (ASEM) を用いた水溶液中における
各種層状複水酸化物の膨潤・剥離挙動の直接観察Direct Observation of Swelling and Delamination Behaviors on Layered Double
Hydroxides in Solution by Atmospheric Scanning Electron Microscope (ASEM)渡辺雄二郎^a, 西山 英利^b, 須賀 三雄^b

Yujiro Watanabe, Hidetoshi Nishiyama and Mitsuo Suga

^a金沢工業大学バイオ・化学部応用化学科^b日本電子(株)SM事業ユニット

要 旨 カチオン性水酸化物ナノシートから構成される層状複水酸化物 (LDH) は、膨潤・剥離することにより、様々なナノ構造材料としての応用が期待されている。これまで LDH の膨潤や剥離挙動の評価は、主に乾燥後の LDH を用いて粉末 X 線回折装置、透過型電子顕微鏡及び原子間力顕微鏡で行っており、溶液中の LDH の直接観察は行われていない。これらの現象を溶液中で直接観察できれば、LDH の膨潤・剥離の容易な観察と、反応過程に関する新たな情報の取得が期待できる。本研究では、従来困難であった溶液中での高分解能の観察が可能な大気圧走査電子顕微鏡 (ASEM) に着目し、LDH の膨潤・剥離挙動を純水、ラウリン酸ナトリウム溶液及びホルムアミド溶液中で直接観察することを試みた。その結果、LDH が純水及びラウリン酸ナトリウム溶液中で膨潤する様子やホルムアミド溶液中で瞬時に剥離する様子が観察され、ASEM が溶液中の LDH の膨潤・剥離挙動の観察に有用なことが明らかになった。

キーワード：層状複水酸化物、膨潤、剥離、ASEM、走査電子顕微鏡

1. はじめに

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。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きた¹⁾。特にカチオン性である水酸化物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²⁾。カチオン性水酸化物ナノシートで構成された鉱物に層状複水酸化物 (LDH) がある。天然での産出は限られた鉱物ではあるが、工業的に合成が容易なため、制酸剤としての胃腸薬への利用や塩化ビニールの安定剤として利用されている。最近では、ポリマーとの複合化による機能性プラスチックへの応用や、高い生体親和性を利用した抗がん剤などとの複合化による薬物輸送システム (DDS) 材料として応用が検討されており、今後も用途拡大

が十分に期待できる材料である³⁾。

LDH の構造は、ブルーサイト構造 $Mg_3(OH)_2$ に類似のプラスに荷電した基本層 $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}$ と、マイナスに荷電した中間層 $[(A^n)_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$ とから構成されている。この中間層の A^n には様々なアニオンが交換可能であり、このアニオンを制御することで、膨潤・剥離が可能となる。例えば硝酸型 Mg-Al 系 LDH に、ラウリン酸を作用させることで膨潤し、ホルムアミドを作用させることにより剥離することが知られている。

これまで LDH の膨潤や剥離の評価は、主に乾燥後の試料に対して粉末 X 線回折装置 (XRD) による底面間隔の評価、透過電子顕微鏡 (TEM) による層構造や分散状態の観察及び原子間力顕微鏡 (AFM) による層の厚さ観察により行っている。しかしこれらの分析方法は溶液中の LDH の膨潤・剥離の直接評価には適していない。もしこれらの現象を各種溶液中で直接観察することができれば、LDH の膨潤・剥離が可能か否かの容易な判断と、反応過程に関する新たな情報の取得が期待できる。

大気圧走査電子顕微鏡 (ASEM) は、一気圧の圧力耐性を持つ約 100 nm の SiN 薄膜を用いることで、従来困難であった溶液中での高分解能の観察を可能としている⁴⁾。そのため、飽和硫酸銅溶液の自然蒸発における硫酸銅の結晶成長や食塩水中での電気分解における電極への金属の析出の直接観察が行われている^{5,6)}。また光学顕微鏡と同視野観察も可能なた

^a 〒924-0838 石川県白山市八東穂 3-1
TEL: 076-274-9277; FAX: 076-274-9251
E-mail: yujiro@neptune.kanazawa-it.ac.jp
2014 年 1 月 11 日受付

め、培養液中での特定の細胞の微細構造の直接観察など生物試料への利用が盛んに行われている⁷⁾。我々は、ASEMの更なる用途拡大を目指し、無機層状化合物の膨潤・剥離挙動の観察へのASEMの適用に関する検討を行ってきた^{8~10)}。本解説ではASEMを用いた各種水溶液中におけるLDHの膨潤・剥離挙動の直接観察を試みた結果の一部を紹介する。

2. ASEMによる溶液中のLDHの膨潤・剥離挙動の観察例

2.1 純水中における硝酸型Ca-Al系LDHの膨潤挙動

硝酸型Ca-Al系LDHは共沈法と水熱処理法を用いて合成した¹¹⁾。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N₂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。乾燥後の試料1.0 gとpH 12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、耐圧容器を用いて恒温器中で150°C、24時間反応させ、硝酸型Ca-Al系LDHを得た。得られた硝酸型Ca-Al系LDHの同定は、粉末X線回折装置(XRD, RIGAKU, RINT2200)と走査電子顕微鏡(SEM, JEOL, JSM-7600F)により行った。その結果、XRDパターンは硝酸型Ca-Al系LDHのみの回折線を示し、SEM像からは約500 nmの厚さを持つ5 μmのLDH特有の六角板状結晶が観察された。

純水との接触実験は、合成されたCa-Al系LDH数mg中に純水を数滴滴下(30~50 μL)し、ASEM(JEOL, JASM-6200)により、加速電圧30 kVで断続的に約200分、層の厚みを直接観察することにより行った。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。図1に純水と接触後(接触直後、50分、100分、200分)の硝酸型Ca-Al系LDHのASEM像を示す。接触直後と比較して時間経過に伴い、層間が広がる様子が観察された。図2に接触

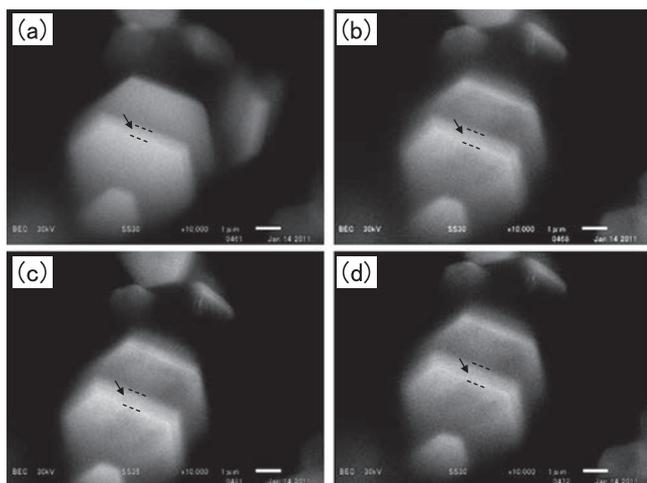


図1 純水接触後の硝酸型Ca-Al系LDHのASEM像。(a)滴下直後、(b)50分後、(c)100分後、(d)200分後。時間経過と共にLDH層の厚さの増加が見られる。LDH層間に水分子が徐々に取り込まれているためである。

時間とLDH層の厚さの関係を示す。反応時間の経過に伴い、層の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。水溶液中の水分子は層間に存在する硝酸イオンとの電荷-双極子相互作用や水分子との水素結合により層間に取り込まれたと考えられる。とくに硝酸イオンは、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。なお、塩素型Ca-Al系LDHにおいても、同様な実験を行ったが、層の厚み変化は見られなかった。図3に純水と約10分接触前後の

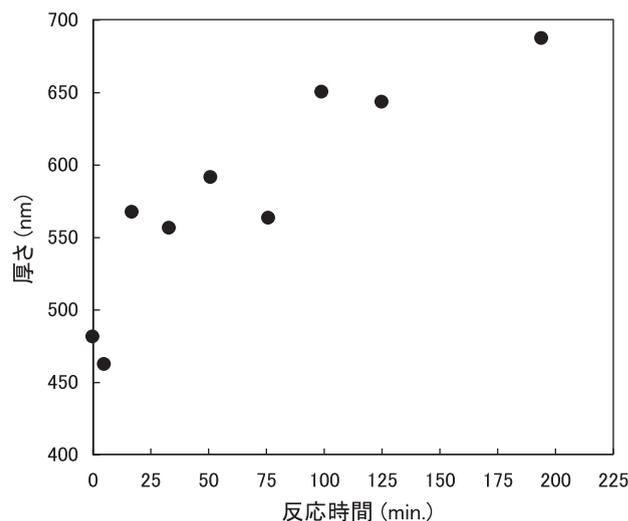


図2 接触時間とCa-Al系LDH層の厚さの関係。

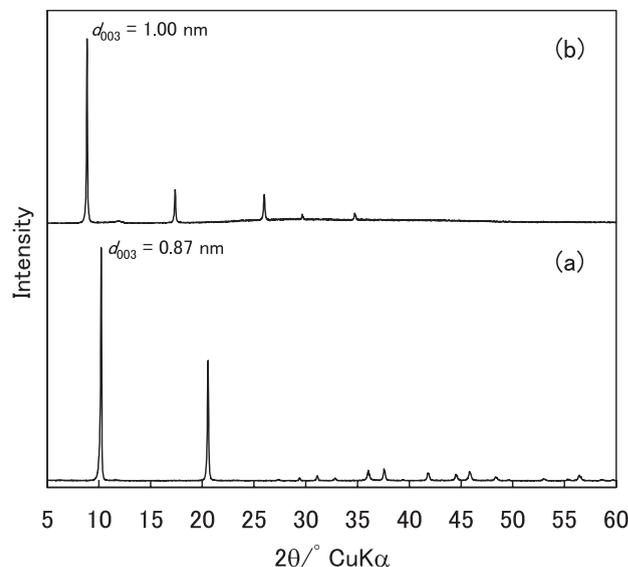


図3 純水と接触前後の硝酸型Ca-Al系LDHのXRDパターン。(a)接触前、(b)接触後。(003)面の d 値は純水接触前では $d_{003} = 0.87$ nm、接触後では $d_{003} = 1.00$ nmとなり、層間距離が0.13 nm広がったと推定される。この層間の広がりASEMで直接観察した層の厚み変化とほぼ一致した。

硝酸型 Ca-Al 系 LDH の XRD パターンを示す。(003) 面の d 値は純水接触前では $d_{003} = 0.87 \text{ nm}$ であるのに対して、接触後では $d_{003} = 1.00 \text{ nm}$ となった。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、この層間の広がりには ASEM で直接観察した層の厚み変化とほぼ一致した。

2.2 ラウリン酸ナトリウム溶液中における塩素型 Mg-Al 系 LDH の膨潤挙動

塩素型 Mg-Al 系 LDH は、尿素法³⁾と脱炭酸法¹²⁾を用いて合成した。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を尿素水溶液の中に入れ、 80°C で 1 週間放置した。得られた炭酸型 Mg-Al 系 LDH を塩化ナトリウムと塩酸の混合溶液に入れ、脱炭酸処理をして塩素型 Mg-Al 系 LDH を得た。得られた塩素型 Mg-Al 系 LDH の同定は、XRD と SEM により行った。その結果、XRD パターンは塩素型 Mg-Al 系 LDH のみの回折線を示し、SEM 像からは約 200 nm の厚さを持つ $1 \mu\text{m}$ の LDH 特有の六角板状結晶が観察された。

図 4 に純水及び 100 mM ラウリン酸溶液と約 10 分接触後の塩素型 Mg-Al 系 LDH の ASEM 像を示す。ASEM 観察は上記と同様の実験条件で行った。純水と接触後の LDH 層は、接触前の LDH 層と比較して変化は見られなかった。しかしラウリン酸ナトリウム溶液と接触後の LDH 層では、約 4.5 倍層間が広がる様子が観察された。この結果は、LDH 層間にラウリン酸イオンが取り込まれることにより、LDH 層が大きく膨潤したことを示している。なお、LDH を示す白色部が接触後に薄くなったのは LDH の層間が広がり低密度化したためと考えられる。図 5 に純水及びラウリン酸ナトリウム溶液と 10 分接触後の Mg-Al 系 LDH の XRD パターンを示す。(003) 面の d 値は、純水と接触後では接触前と同様の $d_{003} = 0.77 \text{ nm}$ を示し、ラウリン酸ナトリウム溶液と接触後では $d_{003} = 3.62 \text{ nm}$ に変化した。ラウリン酸イオンが層間に取り込まれることにより層間距離が 2.85 nm 広がったと推定される。この層間の広がりには約 4.7 倍であり、ASEM の観察による結果とほぼ一致した。

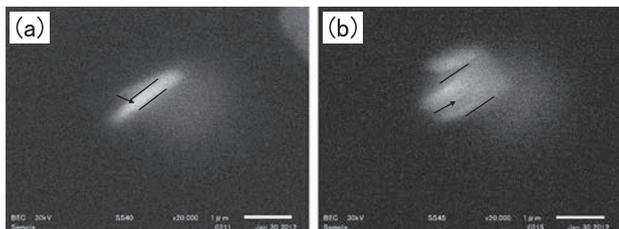


図 4 純水およびラウリン酸ナトリウム溶液に接触させた塩素型 Mg-Al 系 LDH の ASEM 像。(a) 純水接触後、(b) ラウリン酸ナトリウム接触後。純水と接触後の LDH 層は、接触前の LDH 層と比較して変化は見られなかった。しかしラウリン酸ナトリウム溶液と接触後の LDH 層では、約 4.5 倍層間が大きく広がる様子が観察された。LDH 層間にラウリン酸イオンが取り込まれることにより、大きく膨潤するためである。

2.3 ホルムアミド溶液中における硝酸型 Mg-Al 系 LDH の剥離挙動

硝酸型 Mg-Al 系 LDH は共沈法を用いて合成した。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_2 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 時間乾燥し硝酸型 Mg-Al 系 LDH を得た。得られた硝酸型 Mg-Al 系 LDH の同定は、XRD と SEM により行った。その結果、XRD パターンは硝酸型 Mg-Al 系 LDH のみの回折線を示し、SEM 像から 100 nm 以下の微細結晶が凝集した $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒子が観察された。

図 6 にホルムアミド溶液と接触前後の硝酸型 Mg-Al 系 LDH の ASEM 像を示す。ASEM 観察は上記と同様の実験条件で行い、ホルムアミド溶液と接触後すぐに直接観察した。その結果、接触後では接触前に見られたバルク状粒子が観察されず、黒色部の気泡と僅かに LDH の微細結晶が観察されるのみであった。この結果は LDH 層が瞬時に層剥離し、薄膜化したことを示唆している。

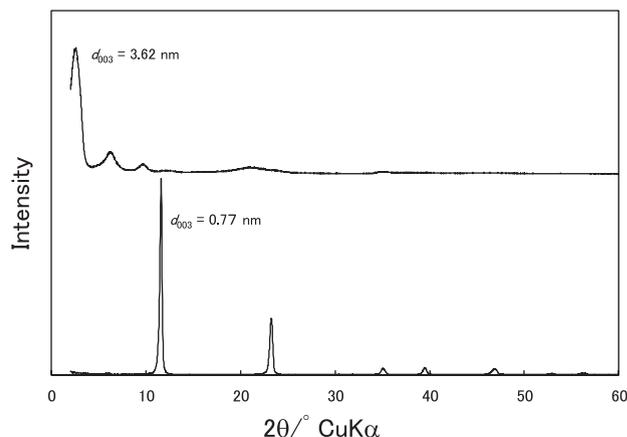


図 5 純水及びラウリン酸ナトリウム水溶液と約 10 分接触後の塩素型 Mg-Al 系 LDH の XRD パターン。(a) 純水接触後、(b) ラウリン酸ナトリウム溶液接触後。(003) 面の d 値は、純水と接触後では接触前と同様の $d_{003} = 0.77 \text{ nm}$ を示し、ラウリン酸ナトリウム溶液と接触後では $d_{003} = 3.62 \text{ nm}$ に変化した。ラウリン酸が層間に取り込まれることにより層間距離が 2.85 nm 広がったと推定される。この層間の広がりには ASEM で直接観察した層の厚み変化とほぼ一致した。

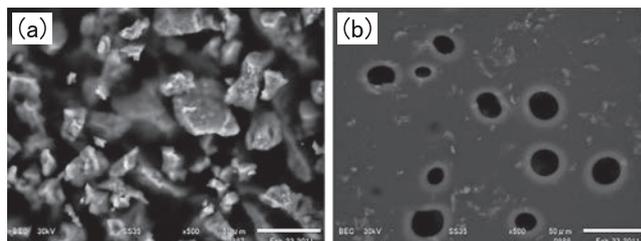


図 6 ホルムアミド接触前後の Mg-Al 系 LDH の ASEM 像。(a) 接触前、(b) 接触後。接触後では接触前に見られたバルク状粒子が観察されず、黒色部の気泡と僅かに LDH の微細結晶が観察されるのみであった。この結果は LDH 層が瞬時に層剥離し、薄膜化したことを示唆している。

されず、黒色部の気泡と僅かに LDH の微細結晶が観察されるのみであった。この結果は LDH 層が瞬時に剥離し、薄膜化したことを示唆している。この剥離は接触後の試料の硝酸型 Mg-Al 系 LDH の XRD パターンの消失からも明らかであり、本条件で単層剥離する過去の報告とも良く一致した¹⁾。

3. 終わりに

本研究により ASEM を用いて溶液中での LDH の膨潤・剥離をはじめて直接観察することに成功した。今回使用した Ca-Al 系 LDH は、セメントと深く関連する材料であり、亜硝酸型 Ca-Al 系 LDH は、陰イオン交換性を利用した防食材として利用されているため、膨潤・層剥離挙動の把握は極めて重要である。また Mg-Al 系 LDH は天然にも存在し、LDH の中で最も研究が進んでいる基本的な系であり、膨潤・剥離挙動の詳細な説明は、今後の LDH の用途拡大に繋がる。現在は LDH 以外の無機層状化合物についても ASEM の適用に関する検討を行っている。ASEM は溶液中において高分解能の観察が可能な従来にない特徴を有しており、今後様々な分野への応用が期待できる。

謝 辞

本研究は平成 23 年度 文部科学省 科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究（課題番号 236564130）ならびに平成 23 年度 財団法人 料科学技術振興財団 共同研究助成の一環として行われたものである。

- 1) 佐々木高義：戦略的創造研究推進事業 終了報告書, 1-125 (2008)
- 2) Li, L., Ma, R., Ebina, Y., Iyi, N. and Sasaki, T.: *Chem. Mater.*, **17**, 4386-4391 (2005)
- 3) 成田栄一：粘土科学, **46**, 207-218 (2007)
- 4) 西山英利, 須賀三雄, 小椋俊彦, 丸山雄介, 小泉 充, 三尾和弘, 北村真一, 佐藤主税：顕微鏡, **44**, 262-267 (2009)
- 5) Maruyama, Y., Ebihara, T., Nishiyama, H., Konyuba, Y., Senda, M., Numaga-Tomita, T., Senda, T., Suga, M. and Sato, C.: *Int. J. Mol. Sci.*, **13**, 10553-10567 (2012)
- 6) Suga, M., Nishiyama, H., Konyuba, Y., Iwamatsu, S., Watanabe, Y., Yoshiura, C., Ueda, T. and Sato, C.: *Ultramicroscopy*, **111**, 1650-1658 (2011)
- 7) Sato, C., Manaka, S., Nakane, D., Nishiyama, H., Suga, M., Nishizaka, T., Miyata, K. and Maruyama, Y.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **417**, 1213-1218 (2012)
- 8) 渡辺雄二郎, 西山英利, 須賀三雄, 田村堅志, 山田裕久, 小松 優：日本顕微鏡学会要旨集, 第 69 回学術講演会予稿集, 20-P65 (2013)
- 9) 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：第 72 回日本分析化学討論会講演要旨集, 242 (2012)
- 10) 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：第 55 回粘土科学討論会講演要旨集, 254-255 (2011)
- 11) Watanabe, Y., Ikoma, T., Yamada, H., Stevens, G.W., Moriyoshi, Y., Tanaka, J. and Komatsu, Y.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 1195-1200 (2010)
- 12) Iyi, N., Taki, M., Yoshiro, K. and Kitamura, K.: *Chem. Mater.*, **16**, 2926-2932 (2004)