

(様式第5号)

膨潤ラメラ構造を有するナノシートコロイド分散体の構造解析 Structural analysis of nanosheets colloids with swollen lamellar structure

宮元 展義, 山本 伸也

Nobuyoshi miyamoto, Shinya Yamamoto

福岡工業大学、福岡工業大学大学院

Fukuoka Institute of Technology, Fukuoka Institute of Technology Graduate School

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

厚みの異なるナノシートコロイドを調製し、TBA濃度を極限まで低下させた試料をSAXSにより測定したところ、膨潤ラメラ構造に帰属されるピークが得られた。この底面間隔はナノシート濃度と塩濃度の増大により面間隔は減少した。またナノシートの厚みが増す事により、面間隔が増大する傾向が明らかになった。

(English)

We obtain nanosheets colloidal by varied thickness. This colloidal is very low TBA concentration. Their structures were characterized by small-angle X-ray scattering. Swollen lamellar structure spacing diminish by increasing nanosheets concentration and TBA concentration. As a result nanosheets for thickness increase prone to increasing lamellar structure spacing.

2. 背景と目的

無機層状物質の剥離により得られる無機ナノシートは、溶液中で配向する事により液晶相を発現する。我々はこれを「無機ナノシート液晶」と呼んでいる(Figure 1a)¹⁾。無機ナノシート液晶は数 nm から数百 m の面間隔を持つ膨潤ラメラ構造を有する場合があります、高ガスバリア性素材²⁾や異方性ゲル³⁾などの有機無機複合材料としての応用も検討されている。ここで構造形成のメカニズムに注目し考えてみると、配向秩序についてはオンサーガにより提唱されている異方性粒子の排除体積効果により説明できるが⁴⁾、ラメラ構造形成などの位置秩序については明らかになっていない。そこで本研究ではナノシートの厚みに着目しナノシートの厚みがどの様にラメラ構造に与える影響を検討した。本研究で用いた Dion - Jacobson 型層状ペロブスカイトは化学組成を変える事で一連の異なる厚さのナノシートを合成できる (Figure 1b) だけでなく、無機物特有の光触媒作用や、蛍光特性など様々な特性を有しており、ナノシート液晶に基づく機能性材料創造も期待される。今後のナノシート液晶の応用としても非常に有用な材料である¹⁾。詳しいメカニズムを明らかにするには、ナノシ

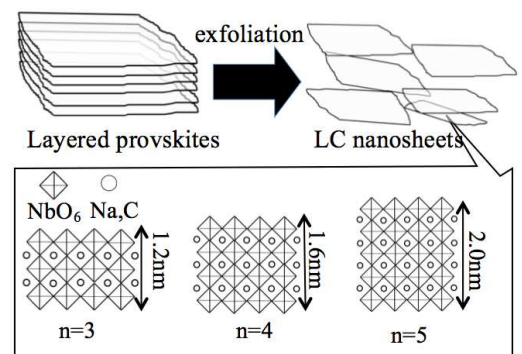


Figure1 ナノシート液晶の概略図 (a) と Dion - Jacobson 型層状ペロブスカイトの模式図 (b)

だけでなく、無機物特有の光触媒作用や、蛍光特性など様々な特性を有しており、ナノシート液晶に基づく機能性材料創造も期待される。今後のナノシート液晶の応用としても非常に有用な材料である¹⁾。詳しいメカニズムを明らかにするには、ナノシ

ート液晶の様々なパラメータと構造形成の関連を明らかにしていく必要がある。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

既報⁵に基づき炭酸カリウム、炭酸カルシウム、酸化ニオブを1.1:2:3のmol比で混合・焼成(1200°C,12h)し、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 粉末を合成した。 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と別途合成した NaNbO_3 を1: 1, 1: 2または1: 3のmol比で混合し焼成(1300°C,24h)を繰り返す事により $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ と $\text{KCa}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{16}$ をそれぞれ合成した。得られた各試料は粉末X線回折により同定した。次に各層状結晶(10g)を硝酸(10M,200ml)中で5日間攪拌して層間の交換性 K^+ をプロトンに交換した。更に剥離剤であるテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBA)水溶液と反応させ1週間攪拌し、遠心分離で未反応の層状物質と過剰なTBAを除去する事でナノシート分散液を得た。分散液の乾燥前後の重量から濃度を求めた。

小角X線散乱測定は、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターBL11にて行った。X線のエネルギーは8.0 KeV(波長 $\lambda=1.55$ nm)とした。サンプルからディテクターまでの距離は2613 mmと設定した。ディテクターにはRigaku製R-Axisを用いて2次元散乱パターンの読み出しを行った。得られた2次元散乱パターンは円環積分処理を行い、散乱ベクトルの大きさ q の関数として、散乱強度 $I_{\text{raw}}(q)$ を求めた。溶媒のみをセルに封入したものを測定し、バックグラウンドとして差し引いたものを測定データとした。小角散乱測定ではサンプルとディテクターの間にはHeチューブを設置した。サンプルの厚みは2 mmとした。金属製のスペーサーを用いて、2枚のポリアセテート膜で挟み込む形でサンプルを保持した。

4. 実験結果と考察

2wt%に調製した $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3\sim 5$)系ナノシート分散液のSAXS測定結果をFig. 2に示す。 $n=3\sim 5$ においてそれぞれ161 nm (Figure2 a)、114nm(Figure2 b)、90nm(Figure2c)のラメラ構造の(001)、(002)、(003)面に帰属される複数のピークが観察された。その後サンプルを希釈し、種々のナノシート濃度のサンプルについて測定を行った。ナノシート濃度と底面間隔の関係をFigure 3に示す。結果として、全ての系でナノシート濃度の減少とともに底面間隔は増大し、ピーク強度は減少した。一方、TBA濃度が十分低い時の底面間隔を比較すると、ナノシートの厚みが厚い程底面間隔は増大する傾向が確認された (Figure3)。

次にサンプルに一定量のTBAを加え、TBA濃度が面間隔に及ぼす影響を検討した。 $n=3, 5$ の両系ではTBA濃度が低い場合はほぼ一定の面間隔を示したが、TBA濃度が 5×10^{-4} Mを超えると底面間隔の減少が見られた (Figure4)。

面間隔が n により異なる理由は、ナノシートの厚さの違いに関連づけることも出来ると思われるが、これらの議論を深めるには、より詳細な検討が必要であると考えている。一方、本測定で観察されたような100 nmを超える面間隔をもつラメラ構造のナノシート液晶は、アンチモリン酸系³⁾グラフェン⁶⁾を除いてこれまでに報告されておらず、世界で第3例目である。本サンプルでは、このような大きな面間隔に起因するとおもわれる青色又は緑色の構造色も目視で確認されており、種々の応用が期待される他、基礎的にも興味深い結果である。

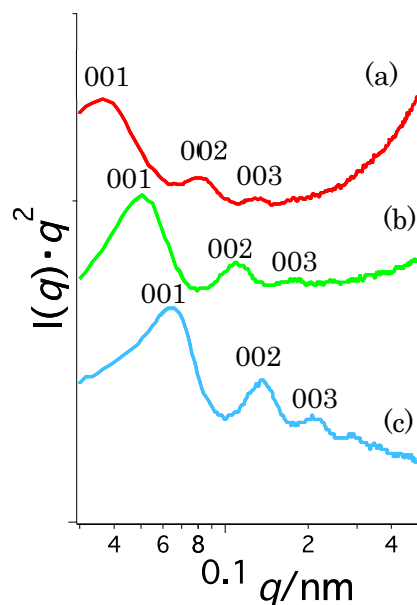


Figure 2. 2wt% に調製した $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ナノシート分散液の SAXS パターン(a) $n=5$ (b) $n=4$ (c) $n=3$

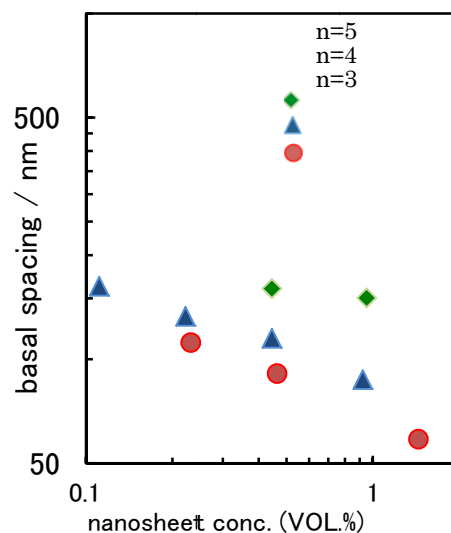


Figure 3. $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3, 5$) の帰属されたラメラ構造の底面間隔と濃度の関係

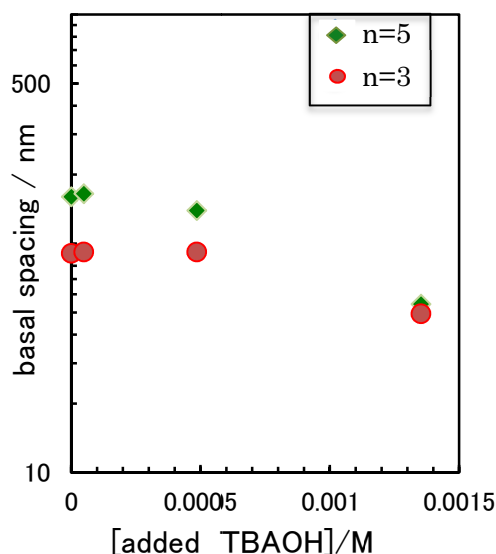


Figure 4 $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3, 5$) 2wt% 中に加えた種々の TBAOH.

5. 今後の課題

TBA⁺濃度、ナノシート濃度、ナノシート厚さを変化させたサンプルを用いた系統的な SAXS 測定実験を行い、また複屈折測定など他の実験手法による結果を合わせて議論していくことが今後の課題である。また、本手法では溶液を攪拌し液晶相と等方相が混在した状態で測定したが、液晶相と等方相を分けて種々の測定する事により、ラメラ構造形成のメカニズムを多角的に様々な手法を用いて明らかにする事を予定している。

6. 参考文献

- (1) 黒田一幸・佐々木高義監修「無機ナノシートの科学と応用」シーエムシー出版、東京、2005
- (2) 特開 2013-10662 (P 2013-10662 A)
- (3) Miyamoto, N. et al. Chem. Commun., , 49, 1082-1084, (2013)
- (4) L. Onsager, Ann. NY Acad. Sci., 1949, 51, 627-659.
- (5) B.W. Li, M. Osada, Y. Ebina, T. C. Ozawa, R. Ma, T. Sasaki, Appl. Phys. Lett. 2010, 96, 182903
- (6) J. E. Kim et al. ACIE, 2011; Xu et al. ACS Nano 2011

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

“Impact of perovskite layer stacking on dielectric responses in $\text{KCa}_2\text{NaN}_{n-3}\text{NbnO}_{3n+1}$ ($n=3-6$) Dion-Jacobson homologous series” Bao-Wen Li, Minoru Osada, Yasuo Ebina, Tadashi C. Ozawa, Renzhi Ma and Takayoshi Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* 96, 182903 (2010)

“Inorganic Liquid Crystal Comprised of Colloidal Semiconductor Nanosheets of Layered Perovskite $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ” Nobuyoshi Miyamoto, Shinya Yamamoto, Kotaro Shimasaki, Keigo Harada, and Yusuke Yamauchi, *Chem. Asian J.*, 6, 2936-2039 (2011)

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

無機ナノシート、無機ナノシート液晶、Dion - Jacobson 型層状ペロブスカイト

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2016年12月)