

(様式第5号)

実施課題名

小角X線散乱法による無機ナノシート液晶構造に及ぼす電解質の影響

Effect of electrolytes on inorganic nanosheet liquid crystals studied by X-ray small angle scattering

著者・共著者 氏名 毛利 恵美子・張 杰
Emiko Mouri, Jie Zhang

著者・共著者 所属 九州工業大学
Kyushu Institute of Technology

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）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 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2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（トライアルユースを除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

層状化合物を剥離して得られる厚さ数 nm の無機ナノシートは、面内方向のサイズにおいては数 μm から数十 μm にも達し、他のナノマテリアルと比較して非常に形状異方性の高い材料である。一方で、多くの無機ナノシートは、面内に固有の電荷を有し、一般的なコロイド粒子と同様に、ナノシートの電荷およびその周囲のイオン雰囲気、物性に大きく影響することが予想される。申請者らは、これまでに、ナノシートコロイド溶液中の塩濃度と、ナノシートが形成するサブミリメートルオーダーの高次構造には、相関があることを見出している。これは、ナノシート系中のイオン雰囲気が、ナノシート間の相互作用に影響を及ぼしていることを示唆するが、具体的にどのような相互作用が働き、ナノシートが系中でどのような構造をとっているかは不明である。本研究では、上記の現象を明らかにするため、添加塩濃度および塩の種類異なるナノシート試料の小角X線散乱測定を行った。その結果、得られたSAXSプロファイルと高次構造には相関関係が認められず、むしろ、系中に存在するイオン種がSAXSプロファイルに大きく影響している可能性が示唆された。

(English)

Inorganic nanosheet prepared by exfoliation of layered crystals form liquid crystals (LCs) in aqueous colloids. We have reported previously that the LC niobate nanosheets form macroscopic-sized hierarchical structures with LC domains as a secondary building block and coexisting small ions are highly effective to the hierarchical structures. The present SAXS study investigated effects of coexisting electrolytes on niobate nanosheet colloid since the nanosheets are colloidal particles with intrinsic electric charges. Obtained SAXS profiles of niobate nanosheet are sensitive to coexisting small ions, however, we did not found the relationships between hierarchical structures and niobate nanosheet colloidal structure.

2. 背景と目的

我々のグループは、無機の層状結晶を剥離して得られる無機ナノシート（ニオブ酸ナノシート）が水中で液晶性を示すことを見出し（文献 1）、それ以後、無機ナノシート液晶の研究を行っている。最近では、ナノシートを階層的に組み上げ、サブミリメートルオーダーの構造を構築することに成功している。（文献 2、4）また、2種類のナノシートを混合することにより、より多様な液晶相が発現することも見出している。（文献 3）しかしながら、これらの挙動を示すコロイド中のナノシートのシート単位の配列に関してはほとんど知見がない。申請者らは、小角 X 線散乱法によりナノシートコロイドの構造を調査することにより、ナノシートの溶液中での配列を明らかにし、将来的にナノシートレベルでの階層構造の理解に繋がりたいと考えている。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

試料としては、 $K_4Nb_6O_{17}$ 単結晶を剥離して得られるニオブ酸ナノシートコロイドを用いた。通常の手法で得られるコロイドの他に、塩濃度、塩の種類異なる水溶液でこのコロイドを透析することにより、各種の塩を含むコロイドを調整し、併せて測定に用いた。測定時には、直径 2mm（0.01mm 厚み）のガラスキャピラリーチューブを用い、測定の 30 分程度前に充填したものを用いた。

測定には BL11 に設置の SAXS 装置を用いた。X 線のエネルギーは 8 keV とし、カメラ長は 2208 mm とした。

（カメラ長は、コラーゲン試料のピークの位置から算出した。）検出器は、2次元検出器、PILATUSを用いた。（195 pixel X 487 pixel, 172 mm/pixel）データ処理用ソフトウェア Fit2D2 を用いて、円環積分処理を行い、散乱ベクトル q に対して散乱強度をプロットした。なお、バックグラウンドとして、キャピラリーに水を充填したものを測定し、得られた散乱強度を試料の散乱強度から差し引いた。

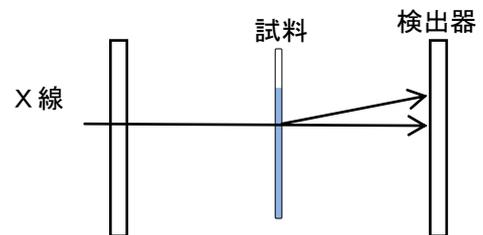


図 1. 測定時の試料の配置

4. 実験結果と考察

本研究課題では、添加塩の濃度および種類の異なるニオブ酸ナノシート試料に対して、小角 X 線散乱測定を行った。図 2 には、代表的な SAXS プロファイルを示している。一般的な調整方法で調整したニオブ酸ナノシート試料（original）と、濃度の異なる塩化プロピルアンモニウム水溶液を用いてさらに透析し、得られたニオブ酸ナノシートコロイド（塩化プロピルアンモニウム水溶液： 10^{-4} ~ 10^{-2} M）の SAXS プロファイルをプロットしている。（強度は 1 桁ずつずらして表示している。）SAXS プロファイルを見ると、全てのプロファイルにおいて 0.28 nm^{-1} 付近にピークのようなものが見られる。特に、元試料と、 10^{-4} M 試料ではピークが明瞭に観察されるが、透析に用いた電解質濃度の上昇に伴い、このピークが次第に不明瞭になる傾向が見られた。このピークが構造因子による 1 次ピークであるかどうかは検証が必要であるが（文献 5）、コロイド溶液中の、ナノシート間隔は、添加塩の濃度によってほとんど変化していないことが示唆された。

様々な塩を用いた試料についても、同様の測定を行い、高次構造と散乱プロファイルにおける傾向を調査した。その結果、塩化物イオンを含む系（塩化プロピルアンモニウム濃度の高い系、塩化カリウムを含む系など）において、特に 0.28 nm^{-1} 付近のピークが不明瞭になる傾向が見られた。これは、塩化物イオンが比較的高い電子密度を持つことを考慮すると、塩化物イオンの存在によってナノシート/溶媒間の電子密度コントラストが低下することが考えられる。電子密度コントラストの低下により、ピークが不明瞭になるということは合理的に説明できると考えられる。なお、現時点では、形成される高次構造と SAXS プロファイルの間には相関関係は見いだされていない。

5. 今後の課題

今回得られたプロファイルには、いくつかのピークが観測されたが、これらが、構造因子にもとづくものかどうかさらに検討する必要があると考えている。

6. 参考文献

- (1) N. Miyamoto and T. Nakato *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1267.
- (2) T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, and M. Nakata *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 955.
- (3) T. Nakato, Y. Yamashita, E. Mouri, and K. Kuroda *Soft Matter*, **2014**, *10*, 3161.
- (4) Y. Nono, E. Mouri, M. Nakata, and T. Nakato *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2016**, *16*, 2967.
- (5) D. Yamaguchi, N. Miyamoto, S. Koizumi, T. Nakato, T. Hashimoto *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, S101.

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）

- (1) N. Miyamoto and T. Nakato, “Liquid Crystalline Nature of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ Nanosheet Sols and Their Macroscopic Alignment”, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1267–1270 (Wiley–VCH).
- (2) T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, and M. Nakata, “Panoscopic Organization of Anisotropic Colloidal Structures from Photofunctional Inorganic Nanosheet Liquid Crystals”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 955–962 (The Royal Society of Chemistry).
- (3) T. Nakato, Y. Yamashita, E. Mouri, and K. Kuroda, “Multiphase Coexistence and Destabilization of Liquid Crystalline Binary Nanosheet Colloids of Titanate and Clay”, *Soft Matter*, **2014**, *10*, 3161–3165 (The Royal Society of Chemistry).
- (4) Y. Nono, E. Mouri, M. Nakata, and T. Nakato, “Flow-induced Assembly of Colloidal Liquid Crystalline Nanosheets toward Unidirectional Macroscopic Structures”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2016**, *16*, 2967–2974 (American Scientific Publication).

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、液晶、小角散乱

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いく

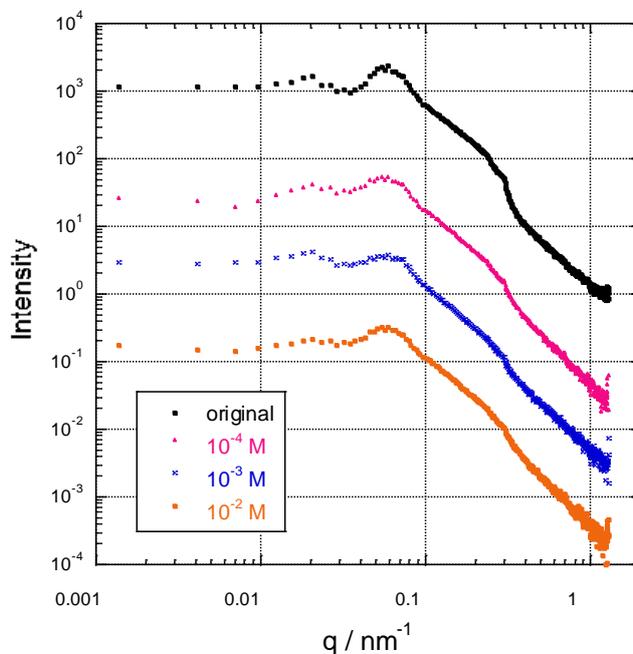


図2. 濃度の異なる塩化プロピルアンモニウム水溶液で透析したニオブ酸ナノシートコロイドのSAXSプロファイル

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（2016年度実施課題は2018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： | 年 | 月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | （提出時期： | 年 | 月） |