

(様式第4号)

## 無機ナノシート液晶/高分子複合ヒドロゲルの小角X線散乱法による構造解析

### Structural analyses of inorganic nanosheet liquid crystal/polymer hybrid hydrogel by small angle X-ray scattering

宮元展義<sup>1</sup>

Nobuyoshi Miyamoto

<sup>1</sup>福岡工業大学工学部生命環境科学科

<sup>1</sup>Department of Life, Environment, and Materials Science; Fukuoka Institute of Technology

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記すること。

#### 1. 概要

小角及び広角X線散乱法（SAXSおよびWAXS）により、液晶性を有する粘土鉱物（フルオロヘクトライト）ナノシートコロイド分散液の構造解析を行った。溶媒が水の場合は面間隔 44.5 nm の膨潤ラメラ構造に帰属される結果が得られた。一方 DMF を溶媒とした系では、面間隔は 76.7 nm に増大した。高分子を添加した系では、面間隔が 18.9 nm と大きく減少する一方で、構造秩序性が著しく向上した。

#### (English)

The structure of a liquid crystalline colloid of a clay mineral nanosheet, fluorohectorite, was investigated by small angle X-ray scattering (SAXS) and wide angle X-ray scattering (WAXS). Swollen lamellar structures with the basal spacing of 44.5 and 76.7 nm were as identified in the systems with water or dimethylformamide as the solvent. By adding a polymer to the system, the basal spacing shrunk to 18.9 nm and the structural regularity notably increased.

#### 2. 背景と研究目的：

層状粘土鉱物や層状ニオブ酸塩などの無機層状結晶を溶媒中で剥離・分散することで無機ナノシートと呼ばれるナノ物質が得られる<sup>1,2</sup>。無機ナノシートは、1 nm程度の厚さと最大数百 $\mu$ mにもおよぶ横方向の広がりを持つ異方的な形状のシート状無機結晶である。さらには、イオン交換性、光活性、光触媒活性などの魅力的な物性を有するものもある。これらの特性を利用しつつ、さらにナノシートと機能分子とを複合化するなどの方法によって、ナノ構造を持つ多層薄膜、多孔質物質、ナノシート・高分子複合材料などさまざまなナノ機能材料の創製が行われている<sup>3,4,5,6</sup>。

このようにして無機ナノシートに関する研究に注目が集まる中、我々は最近ナノシートが溶媒に分散したコロイド溶液に注目した研究を展開している。ナノシートは通常、溶媒に分散したコロイド溶液として得られる。これまでの研究では、このコロイド溶液は機能物質を合成していくための単なる通過点としてしか認識されていなかった。しかし我々は、ナノシートの濃度と粒子径などの条件によって、コロイド溶液がいわゆる液晶状態に相転移することを見いだした。排除体積効果によってナノシートが溶媒中で自発的に配列し、メソスケールのやわらかい規則構造が形成されることで、この液

晶相が発現することが分かってきた。<sup>7-10</sup>このような、制御可能なメソ構造をもつナノシートのコロイド溶液は、それ自身が新規なソフトマテリアルとして利用できる可能性をもつばかりでなく、複合機能材料の微細構造を制御するための新たな設計指針を与えるものである。

本研究では、液晶相を形成したフルオロヘクトライトナノシートのコロイド分散液における溶媒種や高分子添加が構造に与える影響について、九州シンクロトロン光研究センターの放射光X線を用いて解析を試みた。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

トピー工業株式会社から提供されたフルオロヘクトライト (FHT)を遠心分離で精製して水に分散し、7 wt.%に濃度調整したものを出発物質として用いた。このNa型FHT水分散液を用いて、 $\text{NH}_4^+$ によるイオン交換、ジメチルホルムアミド(DMF)との溶媒交換、ポリアクリル酸(PAA)の添加を行い、測定用サンプルとした。各サンプル中のFHT濃度は $\text{NH}_4^+$ -FHT/ $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4^+$ -FHT/DMF、 $\text{NH}_4^+$ -FHT/DMF-PAA系でそれぞれ2.92, 2.75, 3.00 wt. % (体積分率濃度 $\phi = 1.10, 1.17, 1.20$  vol. %)である。 $\text{NH}_4^+$ -FHT/DMF-PAA系のPAA濃度は0.3 wt. %とした。

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BL15ビームラインにて行った。ビームラインにて行った。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小角散乱測定では3250 mm、広角散乱測定では150mmと設定した。ディテクターにはイメージングプレート (IP) (解像度 $0.05 \times 0.05 \text{ mm}^2$ , 16階調)を使用し、富士フィルム製のIPリーダー (BAS-2500)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 $I_{raw}(Q)$ 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Heチューブを設置した。サンプルの厚みは2 mmとした。Oリングと金属製のスペーサーを用いて、2枚のポリアセテート又はカプトン膜で挟み込む形でサンプルを保持した。

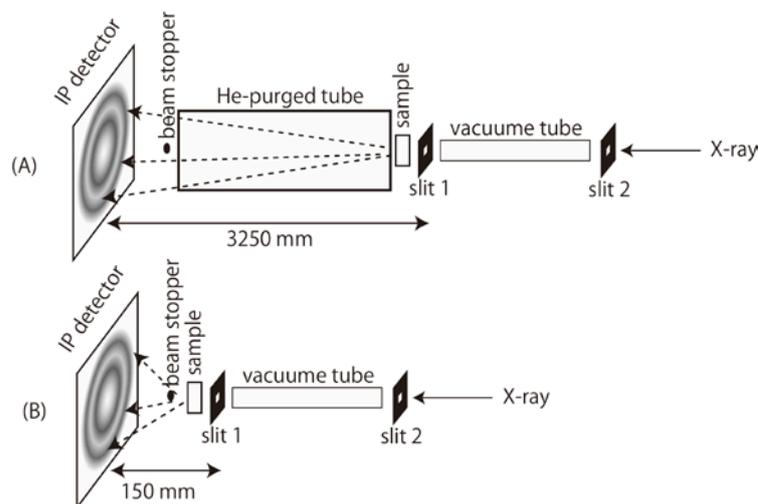


Fig. 1 Setups for the (A) SAXS and (B) WAXS measurements.

### 4. 実験結果と考察

$\text{NH}_4^+$ -FHT/ $\text{H}_2\text{O}$ の散乱パターン(Fig. 2a)では、 $q = 0.14, 0.29, 0.43 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 45.9, 21.8, 14.6$ )の位置にピークが現れた。これらは、それぞれ膨潤ラメラ構造の(001), (002), (003)面に帰属され、その面間隔は44.5 nmと決定された。一方ほぼ同濃度の $\text{NH}_4^+$ -FHT/DMF系(Fig. 2c)でも膨潤ラメラ構造に帰属されるピークが現れたが、これらのピークは $\text{NH}_4^+$ -FHT/ $\text{H}_2\text{O}$ 系と比べて低 $q$ 側にシフトし、ピークの位置は $q = 0.17, 0.25, 0.34 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 38.1, 24.9, 18.6$ )となった。面間隔は76.7 nmであった。

一次元の理想膨潤を仮定したときの面間隔 $d$ はナノシートの体積分率濃度 $\phi$ とナノシートの厚さ $T$

から以下の式で求められる。

$$d = T / \phi$$

ナノシートの結晶学的な厚さ  $T$  は約 0.9 nm である (Fig. 3)。また  $\text{NH}_4^+$ -FHT/ $\text{H}_2\text{O}$  系では  $\phi = 1.10$  vol.%,  $\text{NH}_4^+$ -FHT/DMF 系では  $\phi = 1.17$  vol. % であることを考慮すると、面間隔  $d$  の理論値はそれぞれ 0.81 nm および 0.77 nm となる。つまり、 $\text{NH}_4^+$ -FHT/DMF 系ではほぼ理論通りの値であるのに対して、 $\text{NH}_4^+$ -FHT/ $\text{H}_2\text{O}$  系では理論値よりもかなり小さい値を示している。この理由は、溶媒の誘電率の違いによりナノシート周辺の電気二重層厚さや、負に帯電したナノシート電荷間の静電相互作用が変化した結果であると推測される。

Na-FHT にポリアクリル酸を添加した系 (Fig. 2b) では、 $q = 0.33, 0.65, 1.00, 1.32, 1.66, 2.00, 2.32, 2.66 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 19.2, 9.65, 6.29, 4.73, 3.78, 3.14, 2.71, 2.36$ ) の位置にピークが現れた。これらは、それぞれ膨潤ラメラ構造の (001), (002), (003), (004), (005), (006), (007), (008) 面に帰属され、18.9 nm と決定された。非常に高次の回折まで現れていることは、他の系に構造規則性が極めて高いことを示している。わずかな量のポリマーの添加によって面間隔の大きな減少と構造秩序性の劇的な向上が観察されたことは驚きである。添加したポリマーはアニオン性末端を有するポリアクリル酸であり、同様にアニオン性のナノシートとの相互作用は小さいものと考えられる。したがって、排除体積効果や枯渇効果などのエントロピックな相互作用によって、このような変化が誘起されたことが推測される。

以上、ナノシートの液晶相に起因する形状因子について述べてきたが、最後に、ナノシートの形状因子に小角散乱について述べる。厚さ 0.9 nm 薄い円盤は Fig. 2d に示したような形状因子による散乱を示す。各サンプルの系では、小角領域の  $q^2$  のべき乗則と、広角領域での形状などが一致していることから、ナノシートが良く剥離した状態で存在していることが示唆される。 $q > 10 \text{ nm}^{-1}$  でみられる、理論曲線との相違は、ナノシート面内の結晶構造に起因するものである。

## 5. 今後の課題：

溶媒種や高分子添加によって、ナノシート液晶の構造

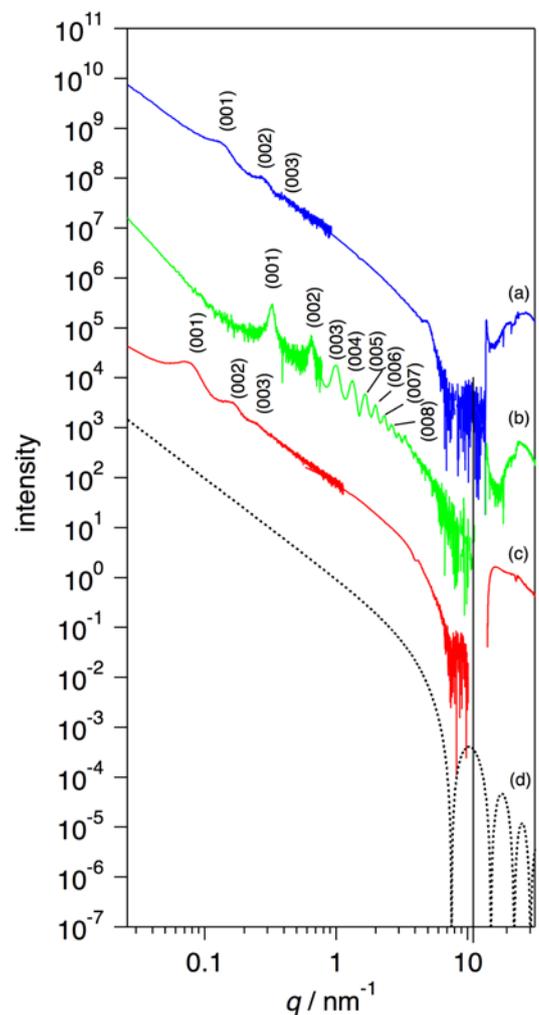


Fig. 2 Combined SAXS and WAXS curves of (a) Na-FTSM/ $\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{NH}_4$ /FHT/water, (c) Na-FHT/water added with polyacrylic acid, (d)  $\text{NH}_4$ -FHT/DMF, and (e) theoretical curve for thin sheet with thickness of 0.8 nm.

layer thickness = 0.9 nm

Fig. 3 Schematic structure of FHT or FTSM nanosheets.

が変化することが示されたので、今後は混合比などをパラメータとしてより詳しい検討を行っていき  
たい。

## 6. 論文発表状況・特許状況

現在国際学術誌への論文投稿を準備中。

## 7. 参考文献

- (1) Sasaki, T.; Watanabe, M.; Hashizume, H.; Yamada, H.; Nakazawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8329-8335.
- (2) Miyamoto, N.; Yamamoto, H.; Kaito, R.; Kuroda, K. *Chem. Commun.* **2002**, 2378-2379.
- (3) Miyamoto, N.; Kuroda, K.; Ogawa, M. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 165-170.
- (4) Kaschak, D. M.; Lean, J. T.; Waraksa, C. C.; Saupé, G. B.; Usami, H.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3435-3445.
- (5) Sasaki, T.; Nakano, S.; Yamauchi, S.; Watanabe, M. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 602-608.
- (6) Saupé, G. B.; Waraksa, C. C.; Kim, H.-N.; Han, Y. J.; Kaschak, D. M.; Skinner, D. M.; Mallouk, T. E. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1556-1562.
- (7) Miyamoto, N.; Nakato, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1267-1270.
- (8) Nakato, T.; Miyamoto, N.; Harada, A. *Chem. Commun.* **2004**, 78-79.
- (9) Nakato, T.; Miyamoto, N. *Materials* **2009**, *2*, 1734-1761.
- (10) Miyamoto, N.; Yamada, Y.; Koizumi, S.; Nakato, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4123-4127
- (11) Miyamoto, N.; Iijima, H.; Ohkubo, H.; Yamauchi, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4166-4168.

## 8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

・ナノシート

無機層状結晶を剥離して得られる、厚さ 1nm の板状無機ナノ結晶。