

### (3) 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

宮元展義、山本伸也

福岡工業大学大学院工学研究科

#### 1. はじめに

無機層状物質の剥離により得られる無機ナノシートは機能性薄膜材料などを合成するためのナノ部品として注目を集め多くの研究が行われている。われわれはソフトマテリアル素材としてのナノシートに着目し、無機ナノシートが溶媒中に分散して自発的に配向する事によって形成される「無機ナノシート液晶」<sup>1, 2</sup>や、異方性の機能性ゲル<sup>3, 4</sup>などについて報告してきた。

無機ナノシート液晶は、配向秩序のみを有するネマチック相の他、数 nm から数百 nm の面間隔を持つ膨潤ラメラ構造など位置秩序を有する場合もある。無機ナノシート液晶の構造形成メカニズムを考えると、配向秩序の発現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<sup>5</sup>、ラメラ構造形成などの位置秩序の発現については明らかになっていない部分が多い。詳しいメカニズムを明らかにし、種々の応用に向けた物性や構造の最適化を行うためには、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。

そこで本研究では、ナノシートの厚みや共存塩濃

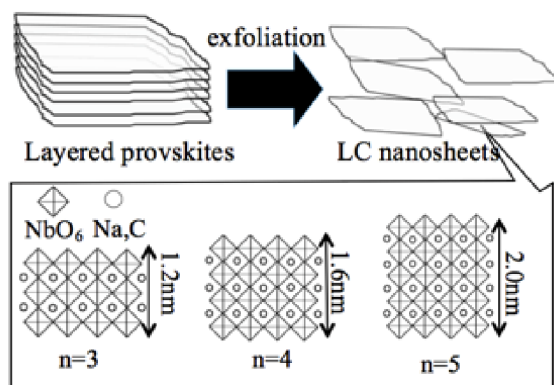


Figure 1 Dion · Jacobson 型層状ペロブスカイトの剥離による、厚さ  $n$  の異なる液晶性ナノシートコロイド(ナノシート液晶)合成の模式図。

度などのパラメータがナノシート液晶の構造に与える影響を、X線小角散乱法に(SAXS)によって検討した。本研究で用いたナノシート液晶は、Dion · Jacobson 型層状ペロブスカイトと呼ばれる化合物から得られるものである<sup>6</sup>。この系では、一連の異なる厚さのナノシートを合成できるだけでなく(Figure 1)、無機物特有の光触媒特性や蛍光特性など特性をもつ多種多様な化合物を合成することも可能であり、ナノシート液晶に基づく新しい機能性材料創成も期待される。

#### 2. 実験方法

既報<sup>7</sup>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、12 h)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  $\text{NaNbO}_3$  を 1: 1、1: 2 または 1: 3 の mol 比で混合し焼成(1300 °C、24 h)を繰り返す事により  $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$  と  $\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$  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。次に各層状結晶粉末(10 g)を硝酸(10 M、200 ml)中で 5 日間攪拌して、層間の交換性  $\text{K}^+$  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(TBAOH)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ナノシート濃度を求めた。

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 次元散乱パターンを読み出しを行った。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

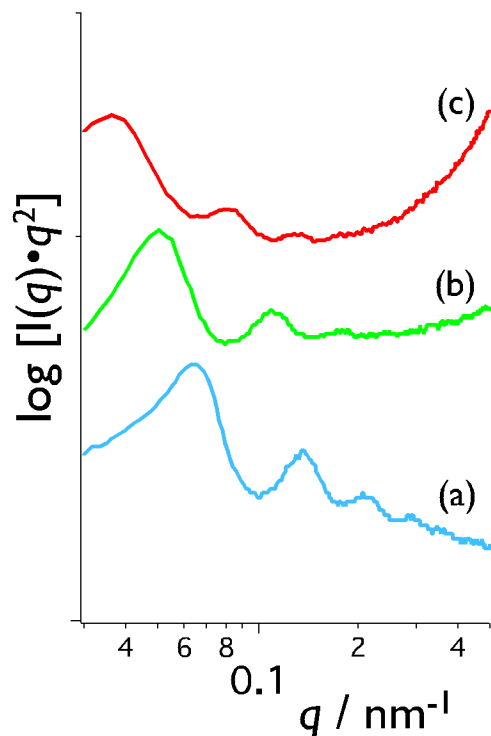


Figure 2  $\text{KCa}_2\text{NaN}_3\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ナノシートコロイド (0.47 vol%) の SAXS パターン。層厚み  $n$  は (a) 3、(b) 4、(c) 5。

トルの大きさ  $q$  の関数として、散乱強度  $I(q)$  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。

### 3. 結果・考察

0.47 vol. % の  $\text{KCa}_2\text{NaN}_3\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 3, 4, 5$ ) 系ナノシート分散液の SAXS 測定結果を Figure. 2 に示す。全ての系において、ラメラ構造に帰属される複数のピークが確認された。底面間隔は  $n = 3, 4, 5$  においてそれぞれ 161 nm, 114 nm, 90 nm であった。ここ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<sup>8)</sup>など数例しか報告されておらず、特異な例と言える。

DLVO 理論によれば、コロイド分散系では、バルク塩濃度が高いほどコロイド粒子間の斥力が減少す

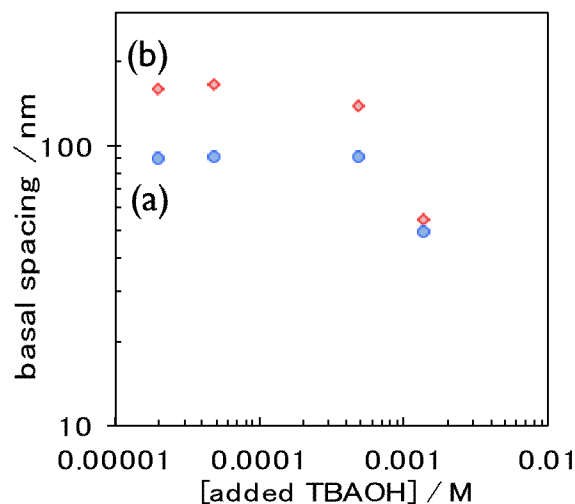


Figure. 3  $\text{KCa}_2\text{NaN}_3\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ナノシートコロイドにおける、底面間隔と、添加された TBAOH 濃度の関係。層厚み  $n$  は (a) 3 または (b) 5。

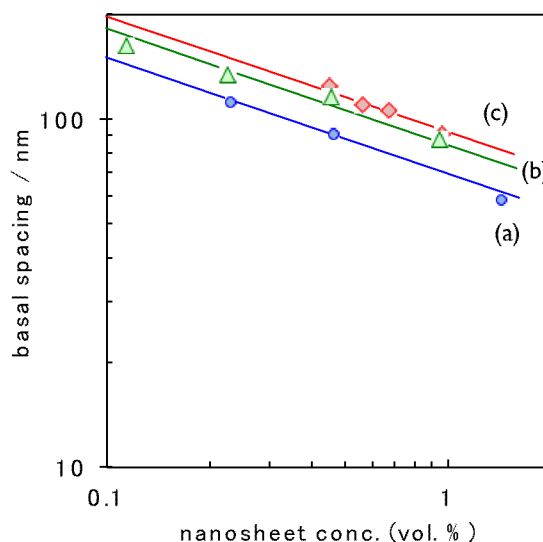


Figure. 4  $\text{KCa}_2\text{NaN}_3\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ナノシートコロイドにおける、底面間隔  $d$  とナノシート濃度  $\phi$  の関係。層厚み  $n$  は (a) 3、(b) 4、(c) 5。実線は  $a$  をパラメータとして、 $d = a\phi^{1/3}$  の式でフィッティングを行った結果。

る。このため、塩濃度はコロイド系の凝集や構造形成に大きな影響を与える。本系では、試料合成時に余剰の TBAOH を除去する操作を行っているが、コロイド溶液中の余剰な塩としての TBAOH が底面間隔に与えるについて確認しておく必要がある。そこで洗浄済みサンプルに TBAOH 水溶液と水を所定量ずつ加えることで、コロイド溶液中の TBAOH 濃度を調節し、SAXS によって底面間隔を検討した。

結果を Figure 3 に示す。  $n = 3, 5$  の両系ともに、TBA 濃度が低い場合はほぼ一定の底面間隔を示したが、TBA 濃度が  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  を超えると底面間隔の減少が見られた。

最後に、底面間隔とナノシート濃度の関係を検討した。各サンプルを純水で希釈して濃度調整し、SAXS 測定を行った。Figure 4 に示したように、ナノシート濃度の減少とともに底面間隔は増大し、ピーク強度が減少する傾向が確認された。同程度のナノシート濃度で比較すると、ナノシートの厚み  $n$  が大きい程、底面間隔が増大する傾向が確認された。ナノシートの厚みと液晶相の底面間隔の関連性が確認されたという報告はこれまでに例がなく、特筆すべき結果であると言える。

このような結果が得られた要因については、現在の所以下の様に考えている。ナノシートの厚さ  $n$  が大きい場合、体積分率濃度や粒子径が同一であっても、ナノシートの個数濃度が減少するため、底面間隔は増加することが予想される。一方、ナノシートの厚さが大きくなるとナノシート自体がより弾性的となりナノシートの平面性が減少することから、面間隔に影響を与える可能性もある。今後、本実験で観察された現象論を説明するモデルを構築すると共に、さらにナノシート厚みの大きい  $n = 6, 7$  の系についても検討を進めることで、詳細なメカニズムを明らかにできるものと考えている。

#### 4. まとめ

ナノシート厚さ  $n$  が異なる一連の Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイトを合成し、これらから得られるナノシート液晶の構造を SAXS によって解析した。  $n$  によらず、全ての系で 100 nm を超える大きな底面間隔を持つラメラ構造が確認され、底面間隔は TBAOH 濃度、ナノシート濃度、ナノシート厚さに依存して変化した。今後、より詳細な検討を進め、ナノシート液晶の構造形成メカニズムを明らかにしていくことで、制御された構造を内包した機能性の無機ナノシート-有機複合素材などへの応用が期待される。

#### 5. 参考文献

- [1] Miyamoto, N., Iijima, H., Ohkubo, H. & Yamauchi, Y. Liquid crystal phases in the aqueous colloids of size-controlled fluorinated layered clay mineral nanosheets. *Chem. Commun.* **46**, 4166-4168 (2010).
- [2] Miyamoto, N. & Nakato, T. Liquid Crystalline Inorganic Nanosheet Colloids Derived From Layered Materials. *Israel J. Chem.* **52**, 881-894, doi:10.1002/ijch.201200033 (2012).
- [3] Miyamoto, N., Shintate, M., Ikeda, S., Hoshida, Y., Yamauchi, Y., Motokawa, R. & Annaka, M. Liquid Crystalline Inorganic Nanosheets for Facile Synthesis of Polymer Hydrogels with Anisotropies in Optical Property, Structure, Swelling/Deswelling, and Ion Transport/Fixation. *Chem. Commun.* **49**, 1082-1084, doi:10.1039/C2CC36654A (2013).
- [4] Inadomi, T., Ikeda, S., Okumura, Y., Kikuchi, H. & Miyamoto, N. Anomalous thermo- and photo-responsive anisotropic deformation of poly(N-isopropylacrylamide) gel hybridized with liquid crystalline inorganic nanosheets aligned by electric field. *Macromol. Rapid Commun.* **35**, 1741-1746 (2014).
- [5] Onsager, L. The effect of shape on the interaction of colloidal particles. *Ann. NY Acad. Sci.* **51**, 627-659 (1949).
- [6] Miyamoto, N., Yamamoto, S., Shimasaki, K., Harada, K. & Yamauchi, Y. Exfoliated Nanosheets of Layered Perovskite  $\text{KC}_{22}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  as an Inorganic Liquid Crystal. *Chem. Asian J.* **6**, 2936-2939 (2011).
- [7] Li, B. W., Osada, M., Ebina, Y., Ozawa, T. C., Ma, R. & Sasaki, T. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 182903 (2010).
- [8] Gabriel, J.-C. P., Camerel, F., Lemaire, B. J., Desvaux, H., Davidson, P. & Batail, P. Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheet. *Nature* **413**, 504-508 (2001).