

(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階層構造について小
角X線散乱による解析

Small-angle X-ray scattering analyses of the hierarchical structure of inorganic
nanosheet liquid crystal/polymer hybrid hydrogel.

宮元展義

Nobuyoshi Miyamoto

福岡工業大学工学部生命環境科学科

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、粘土鉱物 (フルオロヘクトライト) ナノシートのコロイド溶液 (7 wt. %)の構造解析を行った。実験で得られた SAXS および WAXS のプロファイルは、薄い円盤 (厚さ 0.9 nm) の理論形状因子と良く一致し、ナノシートが溶媒中で良く剥離した状態であることが示された。SAXS プロファイルに現れたピークからは、底面間隔 21.2 nm の膨潤ラメラ構造の存在が同定された。

(English)

The structure of a liquid crystalline colloid (7 wt. %) of a clay mineral nanosheet, fluorohectorite, was investigated by small angle X-ray scattering (SAXS) and wide angle X-ray scattering (WAXS). The experimental profiles of SAXS and WAXS well agreed with the theoretical form factor of a thin disk with the thickness of 0.9 nm, indicating well-exfoliated state of the nanosheets in the solvent. Swollen lamellar structure with the basal spacing of 21.2 nm was also identified by the peaks in the SAXS profiles of the fluorohectorite colloid.

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^{1,2}。無機ナノシートは、1 nm程度の厚さと最大数百 μ 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^{3,4,5,6}。

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。⁷⁻¹⁰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、それ自体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。

これらの応用展開を考えると、塩濃度、pH、外場などの制御因子が、コロイド溶液中でのナノシートの構造及び超構造にどのような影響を与えるのかを定量的に評価することが重要である。また、実際に単一層まで剥離したナノシートが得られているのか、そのナノシートの厚さやその分布がどうなっているか、など基本的な情報を得ることも重要である。しかしながら、コロイド溶液中のナノシートの状態について直接的に検討した報告はほとんどない。現在のところ、剥離の確認や厚さについては、希薄なナノシート分散液をマイカ基板等にキャストして乾燥して原子間力顕微鏡で観察する方法や、グリッドにすくい取って乾燥させた試料を透過型電子顕微鏡で観察する方法で評価が行われている。原子間力顕微鏡観察では、ナノシートの厚さに関する情報が得られる。透過型電子顕微鏡では厚さに関する直接的な情報は得られないが、均一なコントラストの結晶性のシート状物体が多数観察されれば、多くが単一層に剥離したと見なすことが出来る。また急速に凍結乾燥したコロイド溶液を走査型電子顕微鏡で観察することで、ナノシートが溶液中で形成している超構造を反映した画像を得ることもできる。しかしながら、これらの方法ではコロイド溶液中のナノシートを直接観察している事にはならず、試料作成の過程で形状・構造が変化している可能性がある。また塩濃度や外場の影響を直接その場で定量的に評価するのはほぼ不可能である。

コロイド溶液のままナノシートの存在状態を、直接評価する方法は光学顕微鏡観察や小角散乱法などに限られる。光学顕微鏡では巨大な凝集物の存在や液晶ドメインの大きさなどについての情報が得られる一方で、分解能に限界があるためナノシートの1枚の形状やその集合構造を同定するのは不可能である。その点、X線散乱法はこのような系の観察に極めて有効であり、これまで、市販のX線散乱装置での評価を試みた。しかし、S/N比や測定可能な散乱ベクトル Q 範囲の点で、不十分なデータしか得られなかった。

本研究では、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、溶媒中で液晶相を形成するフルオロヘクトライトナノシートの構造解析を試みた。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

測定試料であるフルオロヘクトライト (FHT)は、トピー工業株式会社から提供された分散液 (約 5 wt. %)を、遠心分離によって精製して、エバポレータで 7 wt.%に濃度調整して用いた。このナノシート分散液の調製や液晶性についての詳しい検討結果は既報を参照願いたい¹¹。

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。X線のエネルギーは 5.5 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 2133 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 0.05×0.05 mm², 16 階調) を使用し、富士フイルム製の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。小角散乱測定ではサンプルとディテクターの間真空チューブを設置した。真空チューブのディテクター側はカプトン膜 (厚さ不明) で、サンプル側はナイロン膜 (0.3mm厚) でシールした。測定可能な大まかな Q の範囲は小角散乱用の設定では $0.04\text{-}1.6$ nm⁻¹、広角散乱用の設定で $0.8\text{-}30$ nm⁻¹であった。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枚のナイロン膜 (0.3mm厚) で挟み込む形でサ

ンプルを保持した。また、ビームストッパーを外し、吸収板を挿入した状態でのダイレクトビーム強度を測定・比較することで、各試料のX線の透過率 T を評価した。

なお、本来ディテクター自体のバックグラウンドレベルの実測（暗測定）を行うべきであったが、今回はその測定を行っていない。各測定データで、事実上X線が届いていないと思われるディテクター最外周部でのX線強度をバックグラウンドレベルと見なして計算を行った。ともに Q に依存しない定数として、小角X線散乱（SAXS）測定では $I_{\text{dark}}(Q) = 0.4$ 、広角X線散乱（WAXS）測定では $I_{\text{dark}}(Q) = 2.5$ として計算を行った。透過率 T 、測定された散乱強度 $I_{\text{raw}}(Q)$ 、バックグラウンド強度 $I_{\text{dark}}(Q)$ を用いて、以下の式により補正された散乱強度 $I(Q)$ を求めた。

4. 実験結果と考察

Table 1 に各試料のX線透過率を示した。空のサンプルセル（2枚のナイロンフィルム）、水、粘土コロイドの順で透過率が低下しており、予想どおりの結果である。しかし、この実測値を用いてデータの補正を行ったところ、プロファイル全体にわたってバックグラウンドの強度がサンプルの強度を上回ってしまう結果となり、バックグラウンド除去が正しく行えなかった。このように透過率が正しく評価できなかった原因は、まず測定そのものの誤差が考えられる。またSAXS測定を行ったサンプルと透過率測定を行ったサンプルは別個に調製しており、柔軟性のあるフィルムを窓材として用いているため、サンプルの厚さが厳密に一定にならなかったなどの理由が考えられる。今後はこれらに注意してより厳密な測定を行う必要がある。今回は、バックグラウンド除去後のプロファイルに、セルのナイロンフィルムに起因するピークができるだけ現れなくなるように T の値を任意に調整して、データ処理を行った。FHT系のSAXS測定では $T = 4\%$ 、FHTのWAXS測定では $T = 6.5\%$ として処理を行った。

小角散乱測定では、まずサンプル位置に何も設置しない状態での測定を行った（Figure 1a）。散乱プロファイルには、主に真空チューブの窓材（カプトンフィルムとナイロンフィルム）に起因する幾つかのシャープなピークとブロードなピークが観察される。空のサンプルセル（セルの窓材のナイロンフィルム2枚のみ）の測定では、さらにいくつかのピークが出現しており（Figure 1b）、これらはサンプル位置のナイロンフィルムに起因する

Table 1 各サンプルのX線透過率 T

| サンプル | T (%) |
|----------------------------|---------|
| ナイロンフィルム | 68.3 |
| 水+ナイロンフィルム | 10.9 |
| FHT/水コロイド(7wt. %)+ナイロンフィルム | 7.4 |

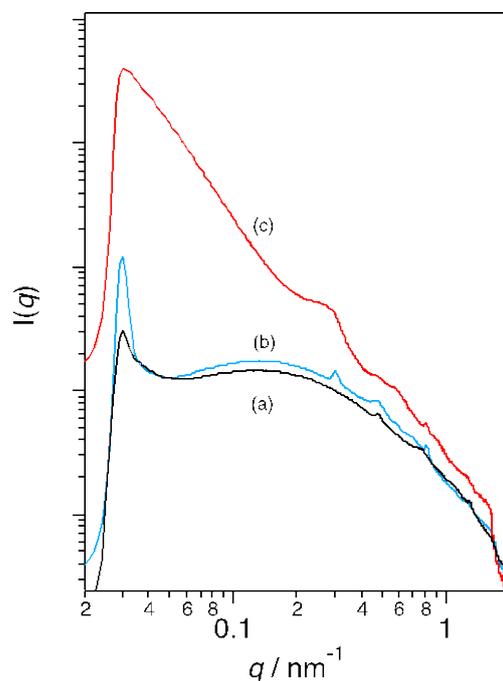


Fig. 1 SAXS profiles corrected only for the dark signal and transmittance: (a) blank (nothing in the sample position), (b) cell background (two nylon films), (c) an aqueous colloid of FHT (7 wt. %).

ものであることがわかる。

FHTコロイドを測定したところ、小角領域に強い散乱と、幾つかのブロードなピークが現れた。しかし Q が比較的大きい領域では、窓材に起因するピークが無視できない強度で重なって現れてきている (Figure 1c)。バックグラウンドとしてナイロンフィルム2枚のプロファイル(図 1b)を差し引いた結果が図 1dであるが、特に散乱強度が弱くなる Q の大きい領域では、バックグラウンドのピークを完全に除去できていない。透過率測定や、セル厚みのより厳密な制御とともに、よりバックグラウンドの小さい窓材を用いるなどの工夫が今後必要である。また2次元プロファイルを円環積分処理するプロセスで誤差が生じている可能性があるので、この処理をより厳密に行う方法を検討していく必要がある。

広角散乱測定では真空チューブを用いておらず真空チューブの窓材からの余分な散乱は現れない。しかし、セルの窓材からの強いピークが $Q=7.4, 15.0 \text{ nm}^{-1}$ などに現れている(Fig. 2a)。また溶媒の水のみをセルに封入して測定した場合、特に $Q>10 \text{ nm}^{-1}$ の領域で空セルと比べて強い散乱が現れた (Fig. 2b)。この Q 領域では溶媒である水からの散乱が無視できないことが分かる。そのためサンプルのデータ処理水のプロファイルをバックグラウンドとして用いた。

以上のようにしてバックグラウンド除去等を行って得られたSAXSおよびWAXSのデータを連結することで、図 3 b)に示す散乱パターンを得た。この散乱パターンは2つの点電特徴付けられる。1つめは、膨潤ラメラ構造に帰属される複数のピークである。ピークは $q=0.29, 0.59, 0.90, 1.23, 1.53, 1.85$

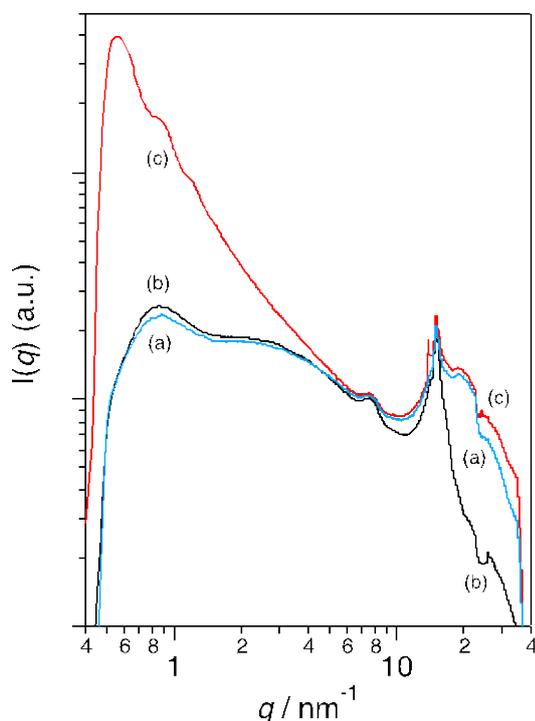


Fig. 2 WAXS profiles corrected only for the dark signal and transmittance: (a) cell background (two nylon films), (b) water, and (c) aqueous colloid of FHT (7 wt. %).

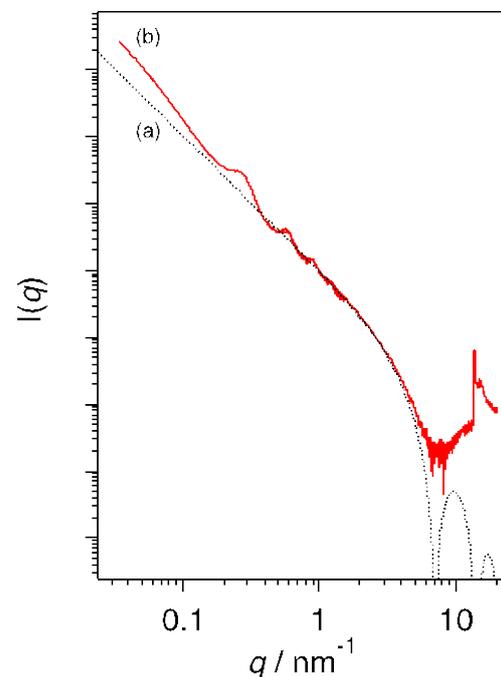


Fig. 3 Combined SAXS/WAXS profiles the aqueous colloid of FHT (7 wt. %), corrected for the scattering from an empty cell (b). The dashed line (a) shows the theoretical profile for a thin disk.

nm^{-1} の各位置に現れており、これは底面間隔 21.2 nm の膨潤ラメラ構造からの 1 次から 6 次の各ピークに帰属される。2 つめはナノシートの形状に関連する。粘土鉱物ナノシートの形状に相当する厚さ $H = 0.9\text{nm}$ 、半径 $R = 1000\text{nm}$ の円盤状粒子の理論散乱曲線は次式で表され、図 3a に点線で示した曲線となる。

$$I(Q) = \left(\frac{2}{Q^2 R^2} \right) \left[1 - \frac{J_1(2QR)}{QR} \right] \frac{\sin^2(QH/2)}{(QH/2)^2}$$

ここで、 J_1 は一次ベッセル関数を表している。この理論曲線の $Q < 1\text{nm}^{-1}$ の領域は Q^2 のべき乗則にほぼ従っており、薄いシート状の物体に特有のプロファイルである。一方 Q が大きい領域では、ナノシートの厚さ H と関連する Q の領域 ($Q \sim 2\pi/H$) 付近で、 Q^2 のべき乗則から外れ、幾つかのピークを示している。本実験で得られたデータは、理論曲線と良く一致している。したがって、粘土鉱物が溶媒中で良く剥離し、ナノシートを形成していることが確認された。ちなみに $Q > 10\text{nm}^{-1}$ で見られるピークや理論値との相違は、散乱理論で考慮されていない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：

九州シンクロトロン光研究センターの放射光 X 線を用いることで、溶媒中で液晶相を形成したフルオロヘクトライトナノシート分散液の X 線散乱プロファイルを $0.04\text{nm}^{-1} < Q < 20\text{nm}^{-1}$ の広い範囲で測定した。得られたプロファイルは剥離したフルオロヘクトライトナノシートの理論散乱曲線と良く一致しており、本ナノシートが溶媒中で理想的な剥離状態を保っていることが分かった。また、膨潤ラメラ構造に帰属される明確な複数のピークが観察された。今後、本装置を用いてさまざまなナノシート分散系の「その場観察」を行うことで、基礎応用両面において有意義な知見が得られるものと期待される。透過率の正確な測定や窓剤からの散乱の抑制は、重要な課題となる。

6. 論文発表状況・特許状況

「小角及び広角 X 線散乱によるフルオロヘクトライトナノシート分散液の構造解析」宮元展義、福岡工業大学エレクトロニクス研究所所報、第 27 巻、pp.17-20、2010

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.; Saupe, 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) Saupe, 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。

