

(様式第5号)

大膨潤状態および液晶状態となった層状結晶の小角 X 線散乱測定(2):結晶種や溶媒の影響についての詳細な検討

Small angle X-ray scattering measurements of largely-swollen and liquid crystalline layered crystals (2): the effect of the kind of the crystal and solvent

山本伸也¹、宮元 展義¹、星出 龍理²、Song Yeji²、佐々木 高義²

Shinya Yamamoto, Nobuyoshi Miyamoto, Tatsumasa Hoshide, Song Yeji,
Takayoshi Sasaki

¹福岡工大大学院工学研究科、²物質・材料研究機構

¹Graduate School of Fukuoka Institute of Technology, ²National Institute
for Materials Science

- ※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）

層状結晶を溶媒中で剥離して得られた、液晶状態のナノシートコロイド試料について、小角 X 線散乱装置（SAXS）を用いて構造解析を行った。モンモリロナイト系では、ネマチック液晶相と思われるブロードなピークが観察され、試料調製時の超音波処理によって、その底面間隔が変化した。一方、フルオロヘクトライトでは、ラメラ構造と思われる複数のピークが確認された。底面間隔は、ナノシート濃度の減少とともに増加し、最大 198 nm となった。この底面間隔の変化は、目視できるコロイドの構造色変化と対応していた。

(English)

Structural analyses of the liquid crystalline nanosheet colloids obtained by exfoliation of layered crystals were conducted. In the montmorillonite system, broad peak due to nematic phase was observed, while its d-spacing varied depending on the ultrasonication. In the fluorohectrite systems, peaks due to lamellar structures were observed. The d-spacing increased with the decrease in nanosheet concentration, up to 198 nm, corresponding to the change in the structural color of the colloid observed by naked-eye.

2. 背景と目的

申請代表者の宮元は、無機物のみから構成される液晶である「無機ナノシート液晶」を世界に先駆けて発見し¹⁾、この相転移挙動や光学的性質などを明らかにしてきた。極めて異方的なシート状無機粒子であるナノシートが溶媒中に分散した場合、ある濃度を越えるとナノシートが配向した「液晶相」となる。この等方液晶相転移挙動は、排除体積効果によってある程度説明できる²⁾。X線や中性子による小角散乱法による詳細な構造解析の結果、ナノシート径やナノシート濃度などの条件によって、ネマチック相、ラメラ相、さらにはフラクタル的な組織化構造などさまざまな微構造をとりうることも明らかになってきた³⁾。また、このようなナノシート液晶が、光反応などを行うための特異な反応場としても有用であることが見いだされた⁴⁾。しかしながら、ナノシート液晶の構造や特性を制御する因子や、形成のメカニズムについてはまだまだ不明な点が多く、さらなる基礎研究が必要な状況である。そこで本研究では、層状結晶から得られるナノシートコロイド系について、主に層状結晶の種類や試料調製時の条件が構造形成に与える影響を、小角X線散乱(SAXS)により検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

月布産天然モンモリロナイト(クニピアF)または、トピー工業製の合成フルオロヘクトライト(分散剤を含まない特注品)を水に分散して得たコロイドを、ナノシート液晶試料として用いた。SAXS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、サンプルからディテクターまでの距離は2500 mmとした。ディテクターにはR-AXIS 検出器を使用した。バックグラウンド補正を正確に行うため、検出器の線形性が維持されるカウント数以下となるように、測定時間を設定する。測定時間は、1サンプルあたり20分とした。サンプルの厚みは2 mmとし、直径2 mm程度の穴を開けた金属板に、2枚のポリマー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

まずナノシートコロイド液晶の構造に試料調製時の超音波処理時間が与える影響を、4 wt%のモンモリロナイト系にて検討した。Fig.1 に示した各 SAXS プロファイルでは、ネマチック液晶相によるブロードなピークが確認される。このピークの d 値は、超音波処理時間前は 44 nm であったが、超音波処理を 5 分行うと 54 nm と増加した。その後さらに超音波処理時間を 10 分、30 分、1 時間行うと、それぞれ 46 nm、49 nm、34 nm と、再び減少した。

ナノシートコロイドに超音波を照射すると、ナ

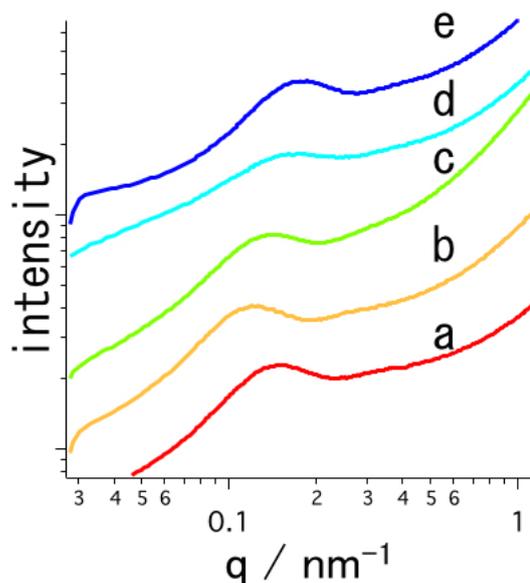


Fig. 1 モンモリロナイトコロイド(4 wt %)の SAXS パターン。試料調製時の超音波処理時間は(a) 0 min, (b) 5min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min.

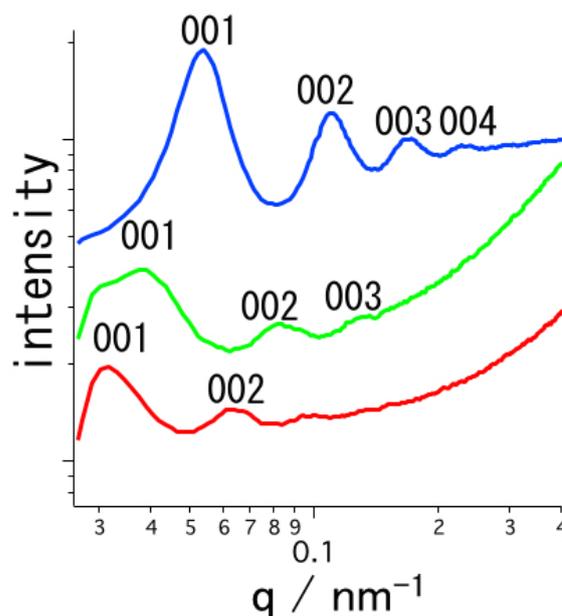


Fig.2 フルオロヘクトライトコロイドの SAXS パターン。ナノシート濃度 1.2 wt% (a), 0.8 wt% (b), 0.5 wt%。

ノシートの粒径（横サイズ）が小さくなるのが、既にいくつかの系で確認されている²⁾。一方、層状結晶からナノシートへの剥離が不十分な系では、超音波処理によって剥離が進行すると考えられる。本系では、超音波処理前のコロイド中に未剥離の層状物質が残っていることがAFM観察によって確認されているので、超音波処理をしたことで溶液中のモンモリロナイトの剥離が進行したと考えられる。そのため、超音波処理とともにコロイド中の粒子数が増加したために、粒子間距離と関連するd値が減少したと考えられる。超音波処理前と比べて、超音波処理5分の試料のd値が増加している理由については、今のところ分からない。

次に構造色を示す平均粒径607 nmのフルオロヘクトライトコロイドの構造解析を行った(Fig. 2)。試料濃度0.5 wt%では198 nm、0.8 wt%では167 nm、1.2 wt%では116 nmのラメラ構造に帰属される鋭いピークが確認された。観察された構造色はそれぞれ、赤、緑、青であり、面間隔の減少に伴って、想定される最大反射波長が長波長側にシフトしていることがわかった。これまでに、大きな面間隔と構造色を示すナノシート液晶がいくつか報告されているが、今まで当研究室で検討してきたフルオロヘクトライトのナノシート液晶では観察されていなかった。この原因は、分散剤であるポリリン酸が共存しているかどうかという点にあると考えられる。ポリリン酸は、ナノシートコロイドの粘性を減少させる効果があり製品に添加されているが、そのメカニズムはよく分かっていない。一方、ポリリン酸が存在するとナノシートの負電荷に起因する反発が遮蔽され、ナノシート間に実効的な引力を与えることが、これまでの当研究室の検討で分かっている。このために、ポリリン酸が存在しない本系では、存在していた従来の系よりもナノシート間の引力相互作用が減少し、d値が増加したのではないかと考えられる。

5. 今後の課題

モンモリロナイトおよびフルオロヘクトライトの系については、溶媒中での構造を示唆するようなデータは得られたが、さらに高散乱角度の情報を得ることでナノシートの形・サイズ・剥離度を明らかにする必要がある。また、超音波照射時間とナノシート濃度をより細かく変化させて系統的な検討を行い、これらの系の液晶性についての全体像を把握する必要がある。今後、層状ペロブスカイト系や層状チタン酸系についても、より詳しい検討を行う。

6. 参考文献

- (1) Miyamoto, N. & Nakato, T. "Liquid Crystalline Nature of $K_4nb_6O_{17}$ Nanosheet Sols and Their Macroscopic Alignment" *Adv. Mater.* **14**, 1267-1270 (2002).
- (2) Miyamoto, N. & Nakato, T. "Liquid Crystalline Nanosheet Colloids with Controlled Particle Size Obtained by Exfoliating Single Crystal of Layered Niobate $K_4nb_6O_{17}$ " *J. Phys. Chem. B* **108**, 6152-6159 (2004).
- (3) Yamaguchi, D., Miyamoto, N., Fujita, T., Nakato, T., Koizumi, S., Ohta, N., Yagi, N. & Hashimoto, T. "Aspect Ratio Dependent Phase Transitions and Concentration Fluctuations in Aqueous Colloidal Dispersions of Charged Plate-Like Particles" *Phys. Rev. E* **85**, 011403 (2012).
- (4) Miyamoto, N., Yamada, Y., Koizumi, S. & Nakato, T. "Extremely Stable Photoinduced Charge Separation in a Colloidal System Composed of Semiconducting Niobate and Clay Nanosheets" *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4123-4127 (2007).

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) 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., Yamamoto, S., Shimasaki, K., Harada, K. & Yamauchi, Y. "Exfoliated Nanosheets of Layered Perovskite $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ as an Inorganic Liquid Crystal" *Chem. Asian J.* **6**, 2936-2939 (2011).
- (3) Geng, F., Ma, R., Nakamura, A., Akatsuka, K., Ebina, Y., Yamauchi, Y., Miyamoto, N., Tateyama, Y. & Sasaki, T. "Reversible, Instant, and Unusually Stable ~100-Fold Swelling of Inorganic Layered Materials" *Nature Commun.* **4**: 1632, (2013).
- (4) Geng, F. *et al.* Gigantic Swelling of Inorganic Layered Materials: A Bridge to Molecularly Thin Two-Dimensional Nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5491–5500, (2014).

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、ナノシート液晶、無機層状粘土鉱物

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(印刷物の提出) (報告時期: 2016年12月)