

(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(3)  
Small angle X-ray scattering measurements of largely-swollen and liquid crystalline layered  
crystals (3)

山本伸也<sup>1</sup>、宮元 展義<sup>1</sup>、星出 龍理<sup>2</sup>、Song Yeji<sup>2</sup>、佐々木 高義<sup>2</sup>  
Shinya Yamamoto<sup>1</sup>, Nobuyoshi Miyamoto<sup>1</sup>, Tatsumasa Hoshide<sup>2</sup>, Song Yeji<sup>2</sup>  
and Takayoshi Sasaki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>福岡工大大学院工学研究科、<sup>2</sup>物質・材料研究機構

<sup>1</sup>Graduate School of Fukuoka Institute of Technology, <sup>2</sup>National 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、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）

構造色を発現するフルオロヘクトライトナノシート液晶について、小角 X 線散乱による構造解析を行い、粒径が構造に与える影響を明らかにした。ナノシートの平均粒径が小さいほどラメラ構造の底面間隔は小さくなり、構造秩序性は高くなった。今後、構造色と構造の関連について考察をすすめていくことで、構造色材料としての応用に向けた物性の最適化が期待される。

### (English)

The structural analysis of liquid crystalline nanosheet colloid of fluorohectorite, which shows structural colors, was conducted by small-angle X-ray scattering. As the average lateral size of the nanosheets decreased, the basal spacing of the lamellar structure decreased while the structural regularity increased. Optimization of the properties for structural color materials will be possible through detailed discussion on the relationship between the structural color and the structure of the colloid.

## 2. 背景と目的

我々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」を見だし<sup>1)</sup>、この相転移挙動や光学的性質などを明らかにしてきた。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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>。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<sup>4)</sup>。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、我々は最近、層状粘土鉱物<sup>9)</sup>、層状ペロブスカイト<sup>5)</sup>、層状鉄チタン酸<sup>6-7)</sup>、層状チタン酸などの様々な層状結晶の系について、包括的な検討を進めている。最近、層状ペロブスカイ

トおよび層状粘土鉱物の剥離ナノシートのコロイドについて検討した結果、バルク相の塩濃度や層の厚みなどの条件を最適化することで、美しい構造色を発色するナノシート液晶の調製に成功した<sup>8)</sup>。SAGA-LSのX線小角散乱による構造解析を行った結果(課題番号1405034S, 1408094S)、この構造色は、200nm以上の大きな面間隔を持つラメラ構造に起因することが明らかとなった。このようなナノシート液晶を、その構造を保持したままで高分子ゲル中に固定化することで、光や熱に応答して異方的に伸縮する複合ゲル物質の合成にも成功した。しかしながら、構造色や液晶構造を制御する因子は塩濃度、電荷密度、カチオン種、ナノシート粒径など数多く、これらの現象を統括的に把握してメカニズム等について詳細な議論をすすめるためには、これらのパラメータを系統的に変化させたより詳細な検討が必要である。

そこで本研究では、ナノシート液晶の粒径に注目し、ナノシート液晶の構造に与える影響を検討した。ナノシートの平均粒径は比較的容易に制御できるため、ナノシート液晶の構造や構造色制御のための有効なパラメータとなる。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

トピー工業のフルオロヘクトライト(FHT)を出発物質とし、遠心分離による精製、超音波処理による粒径制御を経て粒径の異なるナノシート液晶を得た。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、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。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1 mmまたは2 mmとし、直径2 mmの穴を空けた金属板に、2枚のポリマー膜で挟み込む形でサンプル(コロイド水溶液)を保持した。

### 4. 実験結果と考察

まず超音波処理をしていない大粒径サンプルのSAXSプロファイルをFig. 1に示す。ナノシート濃度2.0wt%では底面間隔92nmに帰属されるラメラ構造の1~3次ピークが確認された。試料を純水で希釈すると底面間隔の増大が確認され、ピークもブロードになっていった。ナノシート濃度1.2wt%, 1.0wt%, 0.8wt%, 0.7wt%, 0.6wt%, 0.5wt%での底面間隔は、それぞれ127nm, 156nm, 193nm, 194nm, 198nm, 237nmとなった。

次に超音波処理48h行った粒径の小さいFHTのSAXSをFig. 2に示す。ナノシート濃度2.0wt%では底面間隔62nmのラメラ構造に帰属される1次から5次のピークが確認された。粒径の大きな試料と比べると非常に構造秩序性の高く、間隔の狭いラメラ構造を有していた。純水で希釈し、さらに濃度の薄い1.5wt%, 1.2wt%, 1.0wt%の系では80nm, 90nm, 103nmの底面間隔をもつラメラ構造のピークが確認された。

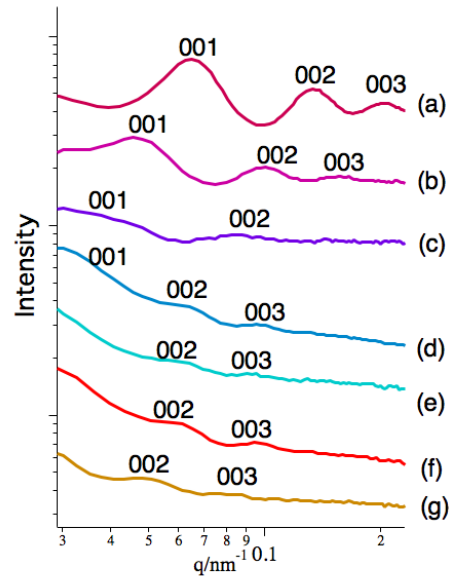


Fig. 1 超音波時間0時間のFHTナノシートコロイドのSAXSパターン。ナノシート濃度は(a) 2 wt%, (b) 1.2 wt %, (c) 1.0 wt %, (d) 0.8wt %. (e) 0.7wt%. (f)0.6 wt%. (g) 0.5 wt%.

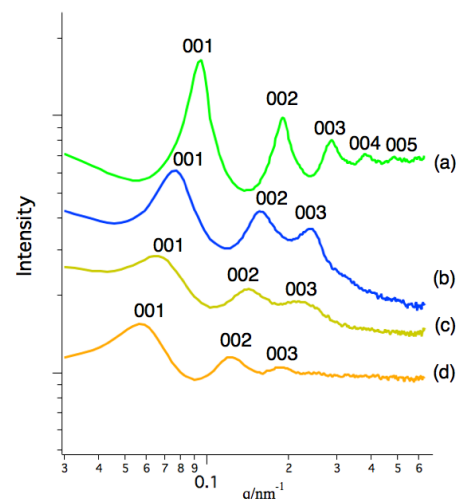


Fig. 2 超音波時間48時間のフルオロヘクトライトコロイドのSAXSパターン。ナノシート濃度は(a) 2 wt%, (b) 1.5 wt %, (c) 1.2 wt %, (d) 1.0wt %.

上記の結果をまとめて、ナノシート濃度と底面間隔の関係として Fig. 3 に示す。粒径にかかわらず、ナノシート濃度の低下により底面間隔が増大する傾向が見られるが、絶対値としては一致していない。同じ重量分率濃度であっても、粒径が小さい方が個数濃度は増加する。底面間隔は理想的には個数濃度の-1/3乗または-1 に比例するため、このような結果が得られたものと推測される。

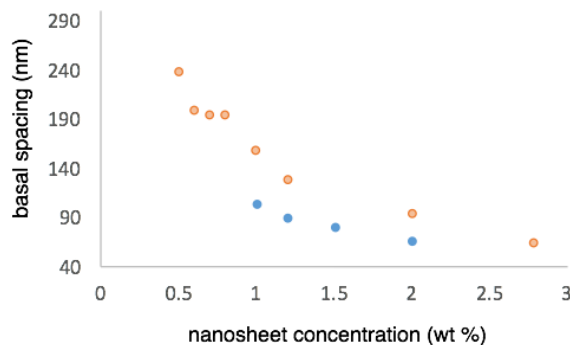


Fig. 3 フルオロヘクトライトコロイドの SAXS パターン。橙点は超音波処理時間 0h、青点は超音波時間 48h。

## 5. 今後の課題

今回得られた構造情報と、実際に観察されている構造色との対応関係を明らかにしたうえで考察を進める必要がある。また SAXS のみでは統計的な情報しか得ることができないために、共焦点レーザー顕微鏡を併用した観察を予定している。

## 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).
- (5) Miyamoto, N., Yamamoto, S., Shimasaki, K., Harada, K. & Yamauchi, Y. "Exfoliated Nanosheets of Layered Perovskite  $KCa_2Nb_3O_{10}$  as an Inorganic Liquid Crystal" *Chem. Asian J.* **6**, 2936-2939 (2011).
- (6) 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).
- (7) 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).

## 7. 論文発表・特許

- (8) 宮元展義、山本伸也、三原屋淳史「無機ナノシート分散液、及び無機ナノシート分散液の製造方法」出願番号018987(2014年)
- (9) 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).

## 8. キーワード

無機ナノシート、層状ペロブスカイト、膨潤結晶

## 9. 研究成果公開について

- ① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2018年3月)