

(様式第5号)

無機ナノシート/機能性液晶分子複合体の小角X線散乱法による構造解析
Small angle Structural analyses of functional liquid crystals and inorganic nanosheet
composites by small angle X-ray scattering

宮元 展義¹、山本伸也¹、加藤利喜¹、西村達也²、吉尾正史²、野口創²、加藤隆史²

Nobuyoshi Miyamoto¹, Shinya Yamamoto¹, Riki Kato¹, Tatsuya Nishimura²,
Masafumi Yoshio², Hajime Noguchi², Takashi Kato²

¹福岡工業大学大学院工学研究科,²東京大学大学院工学系研究科

²Graduate School of Fukuoka Institute of Technology, ²Graduate School of Tokyo
University

- ※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)

有機液晶分子と無機ナノシートを混合することによって発現する液晶相の構造を、X線小角散乱によって明らかにした。ナノシート単独の溶液では構造形成を示す明確なピークが現れなかった。一方、有機液晶分子とナノシートを混合すると複数のピークが現れ、約 33 nm の面間隔を持つナノシートの液晶相と、有機液晶が集合したライオトロピック液晶相が混合していることが示唆された。

(English)

The structures of the liquid crystal phases formed in the mixture of organic liquid crystal molecules and inorganic nanosheets were clarified by small-angle X-ray scattering (SAXS). While no obvious peak was found in the SAXS profile of the nanosheet sol, the peaks appeared in the mixture of organic liquid crystal molecules and inorganic nanosheets, indicating the formation of the liquid crystal phase of the nanosheets with the basal spacing of 33 nm, coexisting with the liquid crystal phase of the self-assembled organic liquid crystal molecules.

2. 背景と目的

新しい機能性材料を開発するためには、その構成単位の分子や結晶が巨視的に配向していることが重要な要素である。有機液晶分子は結晶の異方性と液体の流動性を併せ持つ自己組織性機能材料であり^{1),2)}、本申請の実験参加者が所属する東京大学・加藤研究室ではこれまでに、有機液晶に様々な機能部位を導入し、その自己組織構造を制御することにより高機能材料を開発してきた。例えば、イオン相互作用部位を持つ液晶を設計・合成し、異方的なイオン伝導を示す機能性液晶を開発した。また、開発した材料を用いて高い温度でも安定に駆動するLiイオン2次電池や色素増感型太陽電池の開発に成功してきた^{3,4)}。一方、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⁵⁾⁻⁷⁾、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液晶相となる。SAGA-LSのX線小角散乱による一連の構造解析実験の結果、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⁷⁾。

このような研究の流れの中で、最近宮元らは、無機ナノシートを有機溶媒に分散する手法を開発した。この手法を基に、宮元研究室と加藤研究室の共同研究によって、無機ナノシートと機能性有機液晶分子⁸⁾を複合化することに成功した。有機・無機という、通常は混ざり合わない材料を分子レベル複合化し、かつその構造を制御することにより、それぞれの機能が単純な足し合わせではない、高度な機能が発現する可能性がある^{9,10)}。しかしながら、有機液晶分子と無機ナノシートの複合体が作るコロイド液晶の構造、特性・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った。そこで、その詳細な構造を調べるため SAGA-LS の X 線小角散乱(SAXS) による構造解析を行った (課題番号: 1504024S)。この際、有機液晶分子としては 2-(2-(2-(2-(4-(4-trans-Pentylcyclohexyl)phenoxy)-ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethanol (構造を Fig. 1 に示す。以後 LC3 と表記する)、ナノシートとしてフルオロヘクトライト (FHT) を用いた。この測定により、複合体中で FHT は 30-80 nm 程度の層間距離を保って分散しており、その間を埋めるように液晶分子がスメクチック相を発現していることが示唆された。また、この系では、ナノシート濃度、有機液晶分子濃度、有機溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF) 濃度、温度などのパラメータによって、偏光顕微鏡で同定されるマイクロメートルレベルの構造が制御される事が分かっていたが、この構造変化に連動して SAXS で観察されるメゾスケールの構造が変化することが明らかとなった。そこで今回の測定では、各成分の混合比などのパラメーターに着目し、より詳細な検討を試みた。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

層状粘土鉱物フルオロヘクトライトナノシートのコロイド液晶および LC3 (Fig. 1) を混合溶媒系 (DMF : 純水 = 1:1) に種々の濃度で溶解したものをサンプルとした。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 分行い、それぞれの試料の溶媒を測定しバックグラウンドの補正を行った。サンプルの厚みは 1 mm とし、直径 2 mm 程度の穴を空けた金属板に、2 枚のポリマー膜、またはカプトンフィルムで挟み込みサンプル (コロイド水溶液または水性ゲル) を保持した。

4. 実験結果と考察

LC 濃度 30 wt%、FHT 濃度 2 wt% の系の SAXS パターンを Fig. 2d に示す。 $q=0.954 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 6.59 \text{ nm}$) に鋭く強いピークが現れたが、これは LC3 が溶媒中で集合して形成されたライオトロピック液晶によるものと考えられた。一方、 $q=0.192$ ($d = 32.7$) および $q=0.405$ ($d = 15.5$) には、ブロードな 2 つのピークが観察された。これらは、FHT ナノシートが形成した膨潤ラメラ構造のライオトロピック液晶相によるものと考えられた。一方、FHT のみを含む溶液ではピークは観察されなかった (Fig. 2a)。したがって、LC3 分子の存在が FHT ナノシートの構造形成を強く誘起しているものと考えられた。

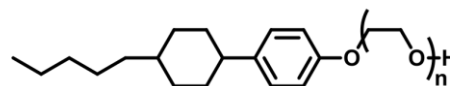


Fig.1 LC3 の分子構造

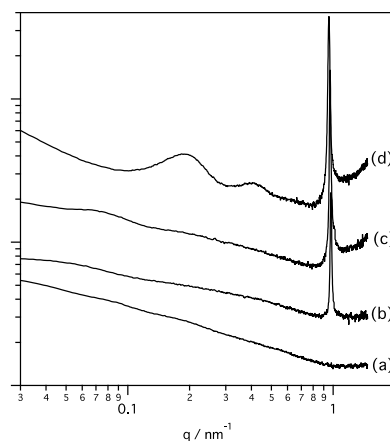


Fig. 2 FHT/LC3/DMF/水混合溶液の SAXS パターン。LC3 濃度は 30 wt%、FHT 濃度は (b)0.5、(c)1、または (d) 2 wt%。(d) は LC3 を含まない FHT/DMF/水混合溶液 (FHT 濃度は 2wt%)。

一方、LC3/FHT 混合系において FHT 濃度を 2 wt% から 1wt% に減少させると (Fig. 2b)、低 q 側のブロードなピークは $q = 0.771$ ($d = 81.5$) 付近にシフトし、強度も減少した。広角側のピークには大きな変化はなかった。FHT 濃度をさらに 0.5 wt% に減少させると (Fig. 2b)、低 q 側のピークはほぼ観察されなくなったが、広角側のピークには大きな変化がなかった。ナノシート濃度が減少すれば、ナノシート間の平均距離は増大し、同時に構造秩序性が低下することが予想されるため、妥当な結果と言える。

5. 今後の課題

ナノシートや液晶単独では現れなかった構造が複合化することにより現れた。SAXS による測定は概ね完了したので、他の実験データを総合的に検討して考察を進め、論文化を進めることが今後の課題である。

6. 参考文献

- (1) T. Kato, *Science*, 2002, **295**, 2414.; *Handbook of Liquid Crystals 2nd Edition* (Eds. J. W. Goodby, T. Kato, et al.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2014).
- (2) T. Kato, N. Mizoshita, and K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 38.
- (3) K. Kishimoto, T. Suzawa, T. Yokota, T. Mukai, H. Ohno, and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15618.
- (4) J. Sakuda, E. Hosono, M. Yoshio, T. Ichikawa, T. Matsumoto, H. Ohno, H. Zhou, and T. Kato, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 1206.
- (5) N. Miyamoto and T. Nakato, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1267-1270.
- (6) N. Miyamoto, H. Iijima, H. Ohkubo, and Y. Yamauchi, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4166.
- (7) F. Geng, R. Ma, A. Nakamura, K. Akatsuka, Y. Ebina, Y. Yamauchi, N. Miyamoto, Y. Tateyama and T. Sasaki, *Nature Commun.*, 2013, **4**: 1632.
- (8) Y. Iinuma, K. Kishimoto, Y. Sagara, M. Yoshio, T. Mukai, I. Kobayashi, H. Ohno, and T. Kato, *Macromolecules*, 2007, **40**, 4874.
- (9) A. Arakaki, K. Shimizu, M. Oda, T. Sakamoto, T. Nishimura, and T. Kato, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, **13**, 974.
- (10) Y. Oaki, H. Ohno, and T. Kato, *Nanoscale*, 2010, **2**, 2362.

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)

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)

ナノシート液晶、無機層状粘土鉱物、機能性液晶高分子。

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: 2017年12月)