

(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 小角X線散乱法による構造解析 Structural analyses of inorganic nanosheet liquid crystal/polymer hybrid hydrogel by small angle X-ray scattering

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, Faculty of  
Engineering, Fukuoka Institute of Technology, Japan

※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

Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト  $\text{KCa}_2\text{Na}_{3-n}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 4$  and  $5$ ) の剥離によって、厚さ  $1.6\text{nm}$  または  $2.0\text{nm}$  の液晶性ナノシートコロイドを合成し、その構造を小角X線散乱法により解析した。最大  $144\text{nm}$  の面間隔を持つ膨潤ラメラ構造が同定された。

### (English)

Liquid crystalline (LC) nanosheet colloids with layer thickness of  $1.6$  or  $2.0\text{nm}$  were prepared by exfoliation of Dion-Jacobson-type layered perovskites,  $\text{KCa}_2\text{Na}_{3-n}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 4$  and  $5$ ), and their structures were characterized by small-angle X-ray scattering. Swollen lamellar structure with the basal spacing of up to  $144\text{nm}$  was identified.

### 2. 背景と研究目的：

積層構造を有する無機層状結晶と呼ばれる物質群があり、この積層構造を一枚一枚の単位まで剥離・分散して得られる物質がナノシートと呼ばれる。剥離は層状結晶を剥離剤と共に溶媒に分散するなどの、比較的容易な方法で実現する事が出来る。ナノシートの形状は出発物質である層状結晶の結晶学的構造を反映しており、 $1\text{nm}$  程度の均一な厚さと最大数十  $\mu\text{m}$  にもおよぶ横方向のサイズを有している。

この極めて異方的なシート状の無機粒子が溶媒中に分散した場合、ある臨界濃度以下では粒子が自由に回転しており、いわゆる「等方相」となっている。一方臨界濃度を越えるとナノシートが自由に回転することが出来なくなり、ナノシートが配向した「液晶相」となることが最近「再発見」された<sup>2-6)</sup>。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。この理論に基づいた数値計算を行うと、ナノシートの粒子径が大きいほど液晶相が生成しやすい(臨界濃度が低い)ことなどが導き出され<sup>7)</sup>、実際にそのような傾向があることが最近実験的にも確かめられた。

液晶相では、ナノシートの配向によって屈折率異方性が生じるため、クロスニコル下で観察すると様々な干渉色や光学テクスチャを観察することが出来る。一方酸化チタン系や層状ペロブスカイト系のナノシート、またナノシート上に光機能成分や金属微粒子を固定化した場合、ナノシート自体がさまざまな光学的性質を示すことになる。このような性質を利用して、光エネルギー変換・貯蓄機能や表示素子などのソフトマテリアルに応用する検討も行われている<sup>8)</sup>。

我々は、無機物のみから構成される液晶である酸化ニオブ<sup>4)</sup>や粘土鉱物<sup>5)</sup>に基づく無機ナノシート液晶を見だし、その相転移挙動や光学的性質などについて研究を進めている。無機ナノシート液晶を利用した異方性複合材料合成の研究にも着手し、これらのナノシート液晶中で熱応答性高分子(ポリNイソプロピルアクリルアミド; PNIPA)を重合することで、異方的な熱誘起体積相転移を示す

複合ヒドロゲルの合成にも成功している。最近、これらのナノシート液晶に関連する物質系の構造について詳しい知見を得るために、九州シンクロトロン光研究センターの小角X線散乱装置を用いた検討を行い、ナノシートの形状、超構造、複合ゲル中の高分子およびナノシートの存在状態を検討してきた。

さらに最近では、 $\text{KCa}_2\text{NaNb}_n\text{Nb}_5\text{O}_{3n+1}$  ( $n=3\sim6$ ) の組成式を持つ一連の Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト(Figure1b)系ナノシート液晶に着目した検討を始めており、特定の濃度・組成の系での、ナノシート超構造(数十～100nm程度の長周期構造を持つ膨潤ラメラ構造)とナノシートの形状因子(特に厚さについての情報)についてのデータが得られてきている。本測定では、層状ペロブスカイト系について、より詳細な構造解析を行う事を目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

既報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,12h)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,24h)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(10g)を硝酸(10M,200ml)中で4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水溶液と混合し60°Cで1週間攪拌し、遠心分離で未反応物を除去する事でナノシート分散液を得た。その後、分散液の超音波処理によりナノシートを破碎して、平均粒子径の小さい試料も得た。分散液の乾燥前後の重量から濃度を求め、加水またはエバポレーションによって濃度を調節した。

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BL15ビームラインにて行った。X線のエネルギーは7.0 KeV(波長 $\lambda=1.77$  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2600 mm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 $0.05 \times 0.05$  mm<sup>2</sup>、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、散乱ベクトルの大きさ $Q$ の関数として、散乱強度 $I_{raw}(Q)$ 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。Oリングと金属製のスペーサーを用いて、2枚のポリアセテート又はカプトン膜で挟み込む形でサンプルを保持した。なお、予備測定としてRigaku社から市販されているNanoviewer装置(CuK $\alpha$ 、CCDディテクター、カメラ超700 mm)を用いた小角X線散乱法も行った。

### 4. 実験結果と考察

濃度7.18wt.%の $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ 系ナノシート分散液のSAXS測定結果をFig. 2に示す。Fig. 2a-cはNanoviewerにて測定可能であったが、Fig. 2d-fの $q$ 領域ではこの市販装置では測定不能であり、九州シンクロトロン光研究センターの装置ではじめて測定可能となった。as-prepared サンプルでは(図2a)、面間隔7.5 nmのラメラ構造の(001)、(002)、(003)面に帰属される鋭い複数のピークが観察された。2次元プロファイルには、強い異方性が確認された。これらのことから、この分散液中には、高い構造規則性を有するラメラ構造の液晶相が発現し、液晶相が巨視的に配向していることが明らかとなった。

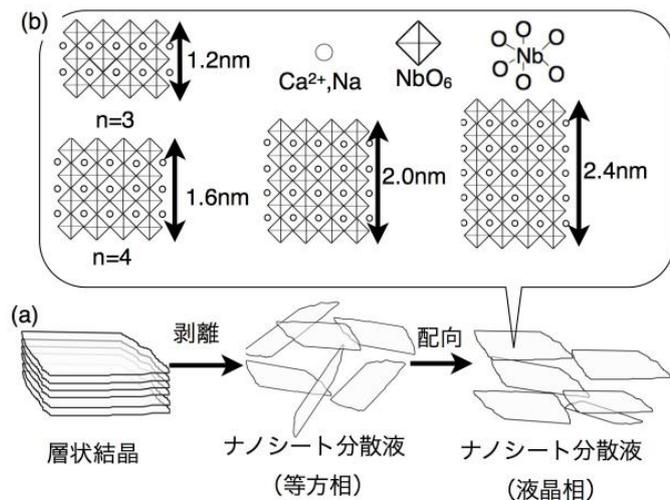


Fig. 1 (a)The schematic model for the synthesis of a nanosheet liquid crystal by exfoliation of layered crystals and (b) the schematic structure of Dion-Jacobson type layered perovskite.

次に上記のサンプルのナノシート濃度を一定に保ちながら、余剰のTBA<sup>+</sup>イオンを除去する洗浄操作を行った。この操作は遠心分離、加水・再分散を繰り返すことで行った。この操作を行うと、各ピークの強度は減少し、構造規則性が低下したが、2次元プロファイルの異方性は維持された。少量の水での洗浄を1回(Fig. 2b)、2回(Fig. 2c)と行うと、面間隔はそれぞれ12.8 nm、14.6 nmと増大した。一方、大量の水で洗浄を行うと面間隔は63.0 nmにまで増大し(図2d)、さらに大量の水で洗浄操作を繰り返し行うと面間隔は122 nmまで増大したが(図2e)、これを繰り返しても(図2f)それ以上の変化は見られなかった。

濃度7.59 wt. %のKCa<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>16</sub>系でも基本的には類似の挙動が観察されたが、面間隔は異なっていた。as-prepared サンプルでは面間隔8.3 nmのラメラ構造に帰属される複数の鋭いピークが観察され、異方性の2次元プロファイルが観察された(Fig. 3a)。洗浄操作を行うと、構造規則性が一旦低下するが、その後回復した。面間隔は洗浄操作を繰り返すと140 nmまで増大していった。

面間隔がKCa<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>と異なる理由は、ナノシートの厚さの違いに関連づけることも出来ると思われるが、これらの議論を深めるには、より詳細な検討が必要であると考えている。一方、本測定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>3)</sup>を除いてこれまでに報告されておらず、世界で第2例目である。本サンプルでは、このような大きな面間隔に起因するとおもわれる青色又は緑色の構造色も目視で確認されており、種々の応用が期待される他、基礎的にも興味深い結果である。

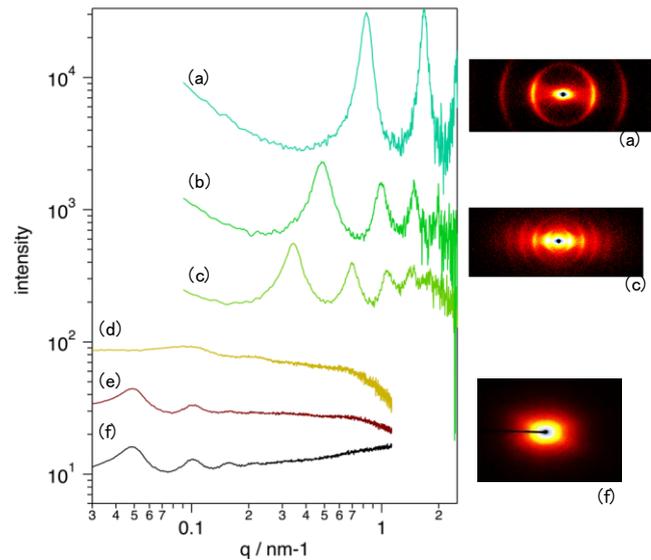
## 5. 今後の課題：

TBA<sup>+</sup>濃度、ナノシート濃度、ナノシート厚さを変化させたサンプルを用いた系統的なSAXS測定実験を行い、また複屈折測定など他の実験手法による結果を合わせて議論していくことが今後の課題である。また、本研究で見いだされたあらたなナノシート液晶を用いた複合高分子ヒドロゲルの合成を行い、その構造解析などを行っていく予定としている。

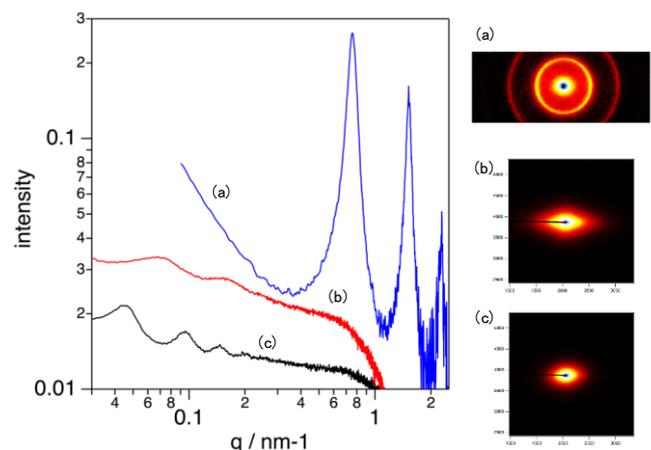
## 6. 論文発表状況・特許状況

本測定に関連した以下の速報論文を発表した。また、この続報を現在準備中である。

“Inorganic Liquid Crystal Comprised of Colloidal Semiconductor Nanosheets of Layered Perovskite KCa<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>10</sub>”  
**Nobuyoshi Miyamoto**, Shinya Yamamoto, Kotaro Shimasaki, Keigo Harada, and Yusuke Yamauchi, *Chem. Asian J.*, 6, 2936-2039 (2011)



**Fig. 2** SAXS patterns of the (a) as-prepared and (b-f) washed samples of liquid crystalline nanosheet dispersion (7.18 wt. %) derived from KCa<sub>2</sub>NaNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. The samples were washed with a (b)(c) small or large (d)-(f) amount of water for (b)(d) 1, (c)(e) 2, or (f)3 times.



**Fig. 3** SAXS patterns of the (a) as-prepared and (b-c) washed samples of liquid crystalline nanosheet dispersion (7.59 wt. %) derived from KCa<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>16</sub>. The samples were washed with water for (b) 1 or (c) 2 times.

## 7. 参考文献

- (1) 黒田一幸・佐々木高義監修「無機ナノシートの科学と応用」シーエムシー出版、東京、2005
- (2) J.-C. P. Gabriel and P. Davidson, *Top. Curr. Chem.*, 2003, 226, 119; J.-C. P. Gabriel and P. Davidson, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 9; P. Davidson and J.-C. P. Gabriel, *Curr. Opin. in Colloid & Interface Sci.*, 2005, 9, 377; Nakato, T.; Miyamoto, N. *Materials* 2009, 2, 1734.; 中戸晃之; 宮元展義、*液晶*、2010, 14, 108.; 中戸晃之; 宮元展義「機能性粘土素材の最新動向：粘土コロイドが形成する液晶とゲル」シーエムシー出版、東京、2010.
- (3) Gabriel, J.-C. P.; Camerel, F.; Lemaire, B. J.; Desvaux, H.; Davidson, P.; Batail, P. *Nature* 2001, 413, 504.
- (4) Miyamoto, N.; Nakato, T. *Adv. Mater.* 2002, 14, 1267; Miyamoto, N.; Nakato, T. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 6152.
- (5) Miyamoto, N.; Iijima, H.; Ohkubo, H.; Yamauch, Y. *Chem. Commun* 2010, 46, 4166.
- (6) T. Nakato, N. Miyamoto and A. Harada, *Chem. Commun.*, 2004, 78.
- (7) L. Onsager, *Ann. NY Acad. Sci.*, 1949, 51, 627-659.
- (8) Miyamoto, N.; Yamada, Y.; Koizumi, S.; Nakato, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 4123; T. Nakato, Y. Yamada and N. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 1323-1331.

## 8. キーワード (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

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。