

課題番号：1405034S

BL番号：BL11

(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

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

宮元 展義¹、山本伸也¹、星出 龍理²、船津 麻美²、佐々木 高義²

Nobuyoshi Miyamoto,¹ Shinya Yamamoto,¹ Tatsumasa Hoshide,² Asami Funatsu,²
Takayoshi Sasaki²

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）

層状ペロブスカイト系の液晶性ナノシートコロイドの構造に影響する種々の要因について、小角 X 線散乱（SAXS）法により検討した。まずサンプル調製後の時間について検討したところ、調製後1ヶ月ほどでラメラ構造の面間隔が減少し、その後ほぼ一定となることが分かった。つぎに、液晶/等方二相共存系の相分離前後の構造変化について検討したが、前後で大きな違いがないことが分かった。さらに、ナノシート粒径が大きくなるほど、またはナノシート濃度が低くなるほど、またナノシート厚みが大きくなるほど、ラメラ構造の面間隔が大きくなる傾向が確認された。

(English) We investigated the factors that affect the structure of liquid crystalline colloids of layered perovskite nanosheet. First we clarified the effect of time after preparation of the sample. The basal spacing of the lamellar structure significantly decreased in 1 month after the preparation, while the basal spacing kept mostly constant afterward. Next, for the liquid crystal/isotropic biphasic sample we examined the structural change before and after phase separation and we found no significant change by phase separation. We also confirmed that the basal spacing increases with increase in nanosheet size, decrease in nanosheet concentration, and increase in nanosheet thickness.

2. 背景と目的

宮元らは、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。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ことなどが導き出され、実際にそのような傾向があることが実験的にも確かめられた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、我々は最近、層状粘土鉱物⁵⁾、層状ペロブスカイト⁶⁾、層状鉄チタン酸⁷⁻⁸⁾などの様々な層状結晶から得られるナノシート液晶系について、包括的な検討を進めている。最近では、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。SAGA-LSのX線小角散乱による構造解析を行った結果、この構造色は、200 nm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。これらの結果の一部については*Chem. Asian J.*誌⁶⁾で報告した。しかし、ナノシート濃度やナノシート厚さをパラメータとした検討が不完全な状態で、現象論の完全な把握に至っていない。また、時間経過に伴って構造色が変化することなどが観察されているので、この原因を明らかにする補足的な実験が必要な状況となっている。

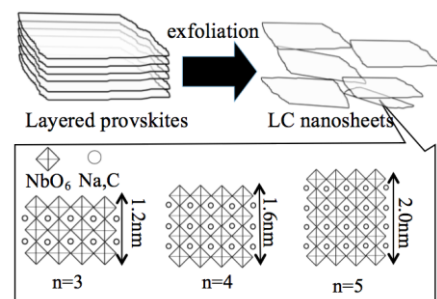
さらに、層状鉄チタン酸の系では、液晶と結晶の間とも言うべき状態が見いだされた。層状鉄チタン酸結晶を水に分散させてジメチルエタノールアミンを加えると、結晶は剥離せず、代わりに大きく膨潤した。SAGA-LSのX線小角散乱による構造解析の結果、加えるジメチルエタノールアミン濃度によって制御される、数〜百 nmの面間隔を持った結晶性膨潤を示すことがわかった。これらから層状結晶の膨潤・剥離挙動やナノシートの液晶相形成を理解するための極めて重要な知見が得られ、今後のナノシート・剥離の研究を行う上で有用なモデル系となることが示された。この研究成果は最近*Nature Commun.*(2013)⁷⁾および*J. Am. Chem. Soc.*(2014)⁸⁾に掲載された。これまで、この現象は鉄チタン酸のみで確認されていたが、 $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4H_2O$ および $HCa_2Nb_3O_{10} \cdot 1.5H_2O$ でも類似の現象が見られることが分かってきたが、これらの構造解析はまだ行われていない。

本研究課題では、層状ペロブスカイトナノシート液晶系での詳細な構造解析をおこない現象論をより完全に把握すること、および、 $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4H_2O$ と $HCa_2Nb_3O_{10} \cdot 1.5H_2O$ 結晶系の巨大水和膨潤現象を SAXS による構造解析でより深く理解することを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

層状ペロブスカイト化合物 ($KCa_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}$ ($n=3\sim 5$), Scheme 1) および $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4H_2O$ は既報に基づいて固相法により合成した。これらをテトラブチルアンモニウム水酸化水溶液と反応させて、洗浄操作を行うことで、ナノシートコロイドを得た。一方、 $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4H_2O$ または $HCa_2Nb_3O_{10} \cdot 1.5H_2O$ の微結晶を、各種有機アンモニウム試薬 (dimethylaminoethanol, または tetramethylammonium) 水溶液に分散することで、巨大水和膨潤結晶サンプルを得た。

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



Scheme 1 ナノシート液晶の概略図と Dion - Jacobson 型層状ペロブスカイト $KCa_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}$ ($n=3\sim 5$) の模式図。

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（コロイド水溶液または水性ゲル）を保持した。

4. 実験結果と考察

まず、サンプル調製を行ってからの時間が、液晶の構造にどのように影響するかについて検討した。Fig. 1fおよび1dは、 $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$

($n = 5$, ナノシート濃度 4.3 wt%) の系を、試料調製直後および3ヶ月後に測定した結果である。3ヶ月経過することによって、面間隔が150 nmから91.1 nmに減少していることが分かった。ナノシート濃度 2.0%の系 (Fig. 1a,1e) では、時間経過によって面間隔が160 nmから124 nmに減少した。このサンプルは、調

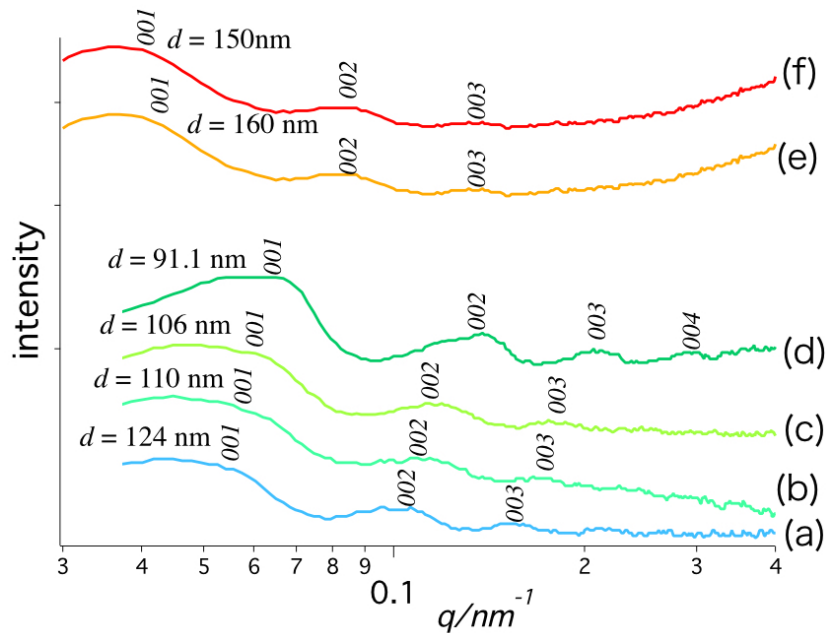


Fig. 1 $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 5$) 系コロイドの SAXS 測定結果。(a)-(d)は調製から3ヶ月後、(e)-(f)は調製直後。ナノシート濃度は(a)(e)2.0 wt%, (b)2.5 wt%, (c)3.0 wt%, (d)(f)4.3 wt%。

製直後には構造色を呈していたが、これが3ヶ月後に見られなくなっていた。したがって、構造周期の減少によって、構造色が失われたものと判断された。一方、Fig. 2aおよび1bは $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 4$) の系を、調製から1ヶ月後および4ヶ月後に測定した結果であるが、ほとんど違いは見られない。これらの結果から、 $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ 系では調製から1ヶ月以内に、面間隔のおおきな減少が起こり、その後はほとんど変化しなくなることが明らかとなった。面間隔が減少する理由は、空気中の炭酸ガスをコロイドが吸収し、コロイド内の pH 低下、塩濃度増加、ナノシートからの TBA^+ の脱離を引き起こすためと考えられる。

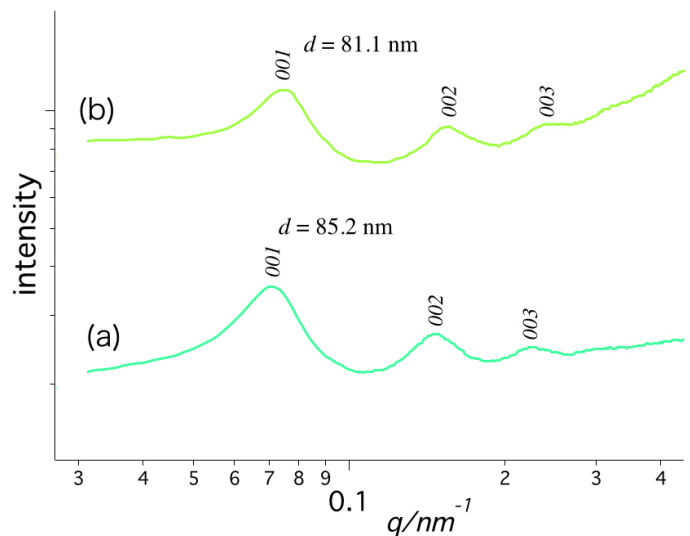


Fig. 2 $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 4$) 系コロイド(4.2 wt%) の SAXS 測定結果。(a)は調製から1ヶ月後、(b)は調製から4ヶ月後。

つぎに、等方-液晶混合相についての詳しい検討を行った。等方-液晶混合相となる濃度範囲では、試料を数時間静置することで、密度の高い液晶相と密度の低い等方相が明確な境界をもって上下に相分離する。これまで、この相分離が起こる前に SAXS 測定を行っていたが、今回、相分離後の各層の SAXS 測定をおこなった。Fig. 3a が相分離前、Fig. 3b と 3c が相分離後の液晶相と等方相の測定結果である。相分離前では底面間隔 65 nm のブロードなピークが観察される。一方、相分離後では液晶相では底面間隔 66 nm の比較的シャープなピークが、等方相では非常に弱い底

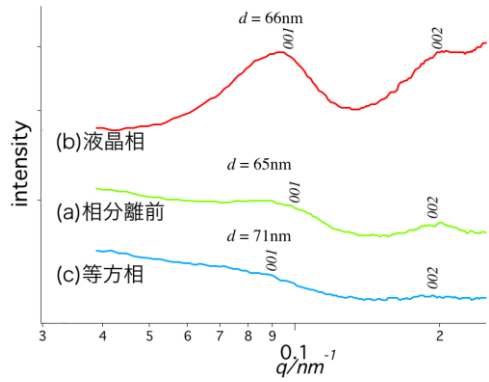


Fig. 3 相分離前後の $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3$) 系コロイド(3.0 wt%)の SAXS 測定結果。(a)は相分離前、(b)は相分離後の液晶相、(c)は相分離後の等方相。

面間隔 71nm のピークが観察された。相分離が起こる前の状態で観測される底面間隔と、液晶相の底面間隔に大きな違いがないことから、これまで蓄積した相分離前のサンプルの測定データを用いて、液晶相の構造について議論を行っても差し支えないことが分かった。

さらに、ナノシートの粒径依存性についての検討をおこなった。 $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3$) のコロイドを 24 時間超音波処理することで平均粒径が減少することが動的光散乱法によって確認されている。超音波処理前後の SAXS 結果(Fig. 4)を比較すると、超音波処理前(大粒径)では面間隔 91 nm、超音波処理後(小粒径)では面間隔 78 nm と、面間隔が減少していることがわかった。類似の現象は、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 系などでも見られている。この原因としては、超音波処理によりナノシートの濃度が一定に保たれつつ、ナノシートの数密度が増加しているため、平均粒子間距離が減少したことなどが一因と考えられる。

最後に、 $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=5$) の系について、ナノシート濃度依存性を検討した。その結果、 $n=3$ や $n=4$ の系と同様に、ナノシート濃度の増加と共に底面間隔が減少する傾向が確認された(Fig. 1)。今回の測定によって、ナノシート厚み n が 3,4,5 と異なる一連のサンプルについて、面間隔の濃度依存性を把握することが出来た。その結果を Fig. 5 に示す。全ての系で、ナノシート濃度の増加と共に底面間隔が減少する傾向が確認される。Fig. 5 に示した実線は、データに基づく直線近似線を示しているが、その傾きは約-1/3 となった。このことは、この濃度領域において、ナノシートの重心位置が空間内で均等に配置され、濃度増加と共にナノシート間平均距離が減少していることを示唆している。ラメラ構造を形成する高い濃度のナノシート液晶では、一次元膨潤則にしたがって、約-1 の傾きを示す事もあるが、本系はそれらとは異なる傾向を示してい

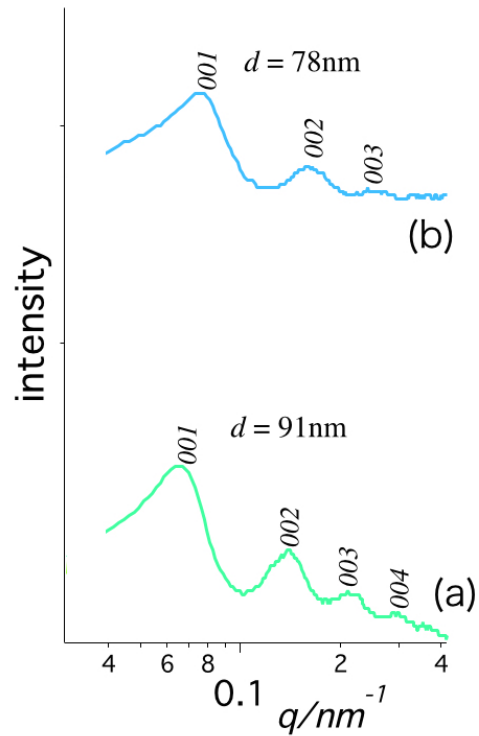


Fig. 4 粒径の異なる $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3$) 系コロイド(2.0 wt%)の SAXS 測定結果。(a)は超音波処理を行わない大粒径試料、(b)は超音波処理 24 時間行った小粒径試料。

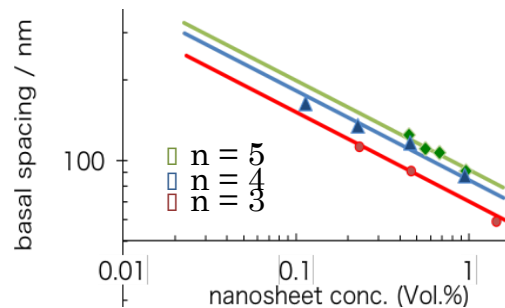


Fig. 5 $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3,4,5$) 系コロイドの面間隔とナノシート濃度の関係。

ることになる。ナノシートの厚さによる面間隔の違いに着目すると、ナノシートの厚み n が大きいほど、すべての濃度域で大きな面間隔を示していることが分かる。この原因としては、ナノシートの厚みが増すことによって、溶液中のナノシートの個数密度が減少することに加え、ナノシート自体の弾性率が増したことなどが考えられる。

以上の検討に加え、 $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4H_2O$ および $HCa_2Nb_3O_{10} \cdot 1.5H_2O$ の微結晶分散液に種々のアルキルアンモニウムを加えた際の小角散乱測定を行った。この結果、いずれも数十 nm から大きなものでは百 nm を超える大きな面間隔が検出され、これらの系が既に報告していた鉄チタン酸系と類似の巨大膨潤挙動を示す事が明らかとなった。データを比較検討したところ、膨潤度は有機アンモニウムイオンの種類、その濃度だけでなく、層状ホスト化合物にも依存することが分かった。今後ホスト化合物の層構造、電荷密度などの構造的因子も考慮に入れて詳細な考察を行い、本巨大水和膨潤現象の本質に迫りたいと考えている。

5. 今後の課題

層状ペロブスカイト系では、サンプル調製直後の構造色を示すサンプルについて詳しい検討が行えていない。大膨潤結晶系では、パラメータ（アルキルアンモニウム濃度）をおおまかに変化させた検討しか行えていないので、今後より詳しい検討をすすめる必要がある。

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., 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).

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）

- (6) 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).
- (7) 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).
- (8) 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、液晶、大膨潤結晶、X線小角散乱

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（報告時期：2016年12月）