

液晶相を形成した無機ナノシートコロイドの 小角X線散乱による構造解析

宮元 展義 (福岡工業大学工学部 生命環境科学科)

【緒言】無機層状物質の剥離によって得られる無機ナノシートは極めて異方的な形状(1 nm程度の厚さと最大数百 μm の横サイズ)を有する二次元の無機微粒子である。無機ナノシートコロイドの濃度を上昇させると、ナノシートが配向して緩やかな構造秩序をもつ液晶相を示すことが近年明らかにされてきた¹⁾。しかし、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 $\text{KCa}_2\text{NaN}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3\sim 5$)の組成式を持つ一連の Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイトに着目し、ナノシートコロイドの等方-液晶相転移挙動及び構造を検討した²⁾。この系では層の厚みの違う一連のナノシートを得る事ができることが特徴で、さらには光触媒活性等の様々な機能を有しており、応用面からも興味深い物質系である。

【実験】既報³⁾に基づき層状ペロブスカイト粉末を合成し、酸処理およびテトラブチルアンモニウム(TBA^+)水酸化物との反応によりナノシートコロイドを得た。偏光顕微鏡と小角X線散乱(SAXS)によって等方-液晶相転移挙動と構造の評価を行った。

【結果・考察】得られたナノシートコロイド(1 ~3 wt%)を偏光顕微鏡で観察したところ、全てのサンプルで定常的な複屈折による干渉色が確認でき、また液晶特有のテクスチャが確認された。一方、0.5wt%では定常的な複屈折が確認されないことから、等方相であると判断された。

次に $n=4$ の系で SAXS 測定を行った(Figure 1)。ナノシート濃度 7.18wt%では面間隔約 7.5 nm の膨潤ラメラ構造に帰属される複数のピークが確認された。コロイドから余剰な TBA^+ イオンの除去(試料の洗浄)を行うと、底面間隔は大きく増大し、最大で 122nm に達した。さらに、コロイドを希釈すると、0.5 wt%で面間隔 195 nm に達したが、これ以上希釈した場合はピーク強度が弱くなり、構造自体が消失した。 $n=3, 5$ の系でもほぼ同様の傾向が見られたが、確認された底面間隔の最大値は、 $n=3$ の系では 112 nm (1 wt%)、 $n=5$ の系では 160 nm (2 wt%) であった。大きな面間隔と高い構造秩序を示した試料では、白色光下で構造色が確認された。

[参考文献]

[1] Miyamoto, N.; Nakato, T. *Israel J. Chem.* **52**, 881 (2012) (review)

[2] Miyamoto, N.; Yamamoto, S.; Shimasaki, K.; Harada, K.; Yamauchi, Y. *Chem. Asian J.*, **6**, 2936 (2011)

[3] Xu, F. F.; Ebina, Y.; Bando, Y.; Sasaki, T.; *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9638 (2003).

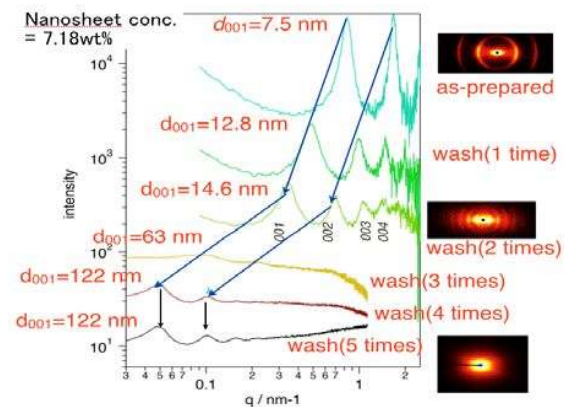


Figure 1. SAXS patterns of the perovskite nanosheets colloids ($n=4$, 7.18 wt%) in the process of washing (removal) of TBA^+ .

九州シンクロトロン実験センター共同シンボシタム
2014.8.5九州シンクロトロン実験センター

液晶相を形成した無機ナノシートコロイドの 小角X線散乱による構造解析

宮元展義 (福岡工業大学)

無機ナノシート

剥離・分散

無機層状結晶
グラファイト、雲母、
層状遷移金属酸素酸塩...

- 極めて大きなアスペクト比 (~10⁵)
- 明確なナノ構造を持つ無機結晶
- イオン交換性・触媒
- 光活性・光触媒能・固体酸性・磁性
- 表面のOH基への化学修飾
- 容易な合成

黒田一幸・佐々木高義「無機ナノシートの科学と応用」シーエムシー出版, 2005

層状物質・無機ナノシートの応用研究

LB-films

T. Sasak et al. *JPCB*, 2004

ion-exchangeable multilayered film

N. Miyamoto et al., *J. Mater. Chem.* 2004

clay-polymer composites

Usuki et al.,

layer-by-layer hetero-films

G. B. Saupé, T. E. Mallouk, et al. *Chem. Mater.*, 2000

composite gels

K. Haraguchi et al. *Adv. Mater.*, 2002

層状物質・無機ナノシートの応用研究

nanotubes

G. B. Saupé, T. E. Mallouk et al., *Chem. Mater.*, 2000

electrode materials

W. Sugimoto et al. *ACIE* 2003

porous materials

T. Sasaki et al. *Chem. Mater.* 1997

molecules organized with in-plane anisotropy

N. Miyamoto et al. *JACS* 2001

Inorganic nanosheets as soft materials

Photo- and Thermoresponsive Anisotropic gel

Chem. Commun. 2013
Macromol. Rapid Commun. in press

pH-responsive gelation

J. Mater. Chem. 2002
Langmuir 2003

nanosheets in a solvent

Nature Commun. 2013
JACS 2014

Liquid crystal

Adv. Mater. 2002, *JPCB* 2004, *Chem Asian J* 2011, *Chem Commun.* 2004, 2010, *Phys Rev E* 2012

Heterogeneous media for photo reactions

Langmuir 2003
Angew. Chem. Int. Ed. 2007

Very quick, large and reversible actuation

Nature Commun. 2013
JACS 2014

ナノシート液晶

Inorganic nanosheets $D=10^2 - 10^5$ nm
 $L \approx 1$ nm
anisotropy $D/L = 10^2 - 10^5$

inorganic plates

$D = 10^0 \sim 10^1$ nm
anisotropy $D/L = 10^0 - 10^1$

inorganic rods/ viruses/rigid polymers

$L = 10^0 \sim 10^1$ nm
anisotropy $L/D = 10^0 - 10^1$

flexible and fragile

thermotropic LCs (organic molecules)

$A \sim$ nm

- 無機物
- 2次元のメソゲン
- 巨大な異方性
- 大きな電荷
- 半剛直なシート

ナノシート液晶

Inorganic nanosheets $D=10^2 - 10^5 \text{ nm}$
 $L \approx \text{ca. } 1 \text{ nm}$
 anisotropy $D/L = 10^2 - 10^5$

- ・無機物
- ・2次元のメソゲン
- ・巨大な異方性
- ・大きな電荷
- ・半剛直なシート

- ・非常に低い濃度で液晶転移 ($\sim 0.2 \text{ wt. } \%$)
- ・低い粘性 \rightarrow 大きな配向ドメインが容易に得られる
- ・無機物由来の機能 (半導体性、発光、触媒、光触媒、...)

→ スマートな機能性コロイド材料
 ・制御された構造を持った複合機能素材

Materials Library of Inorganic nanosheet LCs

$\text{H}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_4$ C. F. Gabriel & P. Davidson et al., *Nature* 2001
 $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ N. Miyamoto & T. Nakato et al., *Adv. Mater.* 2002, *JPCB* 2004, *Phys. Rev. E* 2012
 HNb_2O_7 T. Nakato & N. Miyamoto et al., *Chem. Commun.* 2004
 $\text{H}_2\text{O}_7\text{Ti}_2\text{O}_4$ T. Nakato et al., *Thin Solid Films*, 2006
 layered perovskite ($\text{KC}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) Y. Miyamoto et al., *Chem. Asian J.* 2011
 beidelite E. Michot et al., *JPCB*, 2009
 fluorohectorite, fluorotetrasilic mica, montmorillonite N. Miyamoto et al., *Chem. Commun.* 2010
 nontronite L. E. Michot et al., *PNAS*, 2006
 graphene oxide J. E. Kim et al., *ACS*, 2011; Xu et al., *ACS Nano* 2011
 Polymer-brushed o-ZIP A. Takahara et al., *Chem. Mater.*, 2014

膨潤性の層状粘土鉱物

特別な機能もなく、地味だが・・・

電荷密度: $1 \sim 1.5e^- / \text{nm}^2$
 対カチオン Na^+
 厚さ 0.9 nm
 $(\text{Mg/Li})\text{O}_6$
 SiO_4

- ・安価、低環境負荷、安全 \rightarrow 工業材料として化粧品や塗料のレオロジー改質、高分子のフィラー剤など幅広く用いられている
- ・最もポピュラーな層状物質として、基礎応用両面から、古くから研究されている

膨潤性の層状粘土鉱物

電荷密度: $1 \sim 1.5e^- / \text{nm}^2$
 対カチオン Na^+
 厚さ 0.9 nm
 $(\text{Mg/Li})\text{O}_6$
 SiO_4

対カチオンの拡散層が重なりによる反発 (DLVO)
 反発力 (支配的)
 引力
 Van der Waals 引

水中に分散 \rightarrow 安定な単層剥離し、低粘性のナノシートコロイド溶液を形成

粒径の制御

no ultrasonication ultrasonication for 24 h

(a) (b)

TEM 像

frequency

lateral size / nm

96 h 24 h 9 h 0 h

lateral size / μm

ultrasonication time / h

- ・均一なコントラスト (厚さ) をもつ結晶性のナノシートの生成
- ・超音波処理を行うと、ナノシートが破碎され、平均粒径が小さくなる

偏光顕微鏡観察 (クロスニコル)

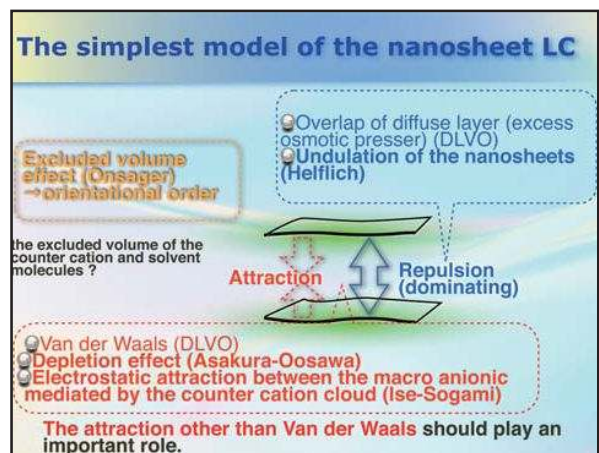
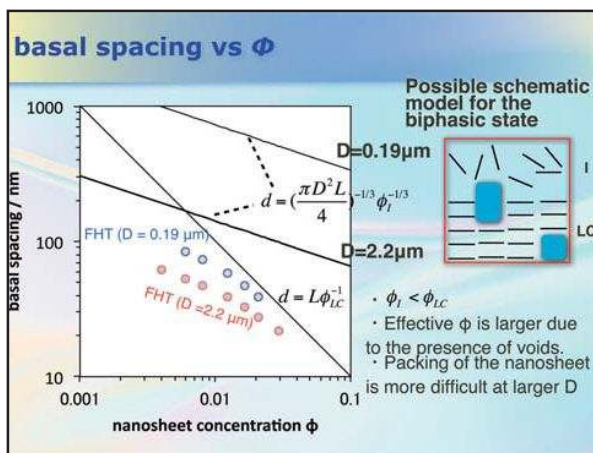
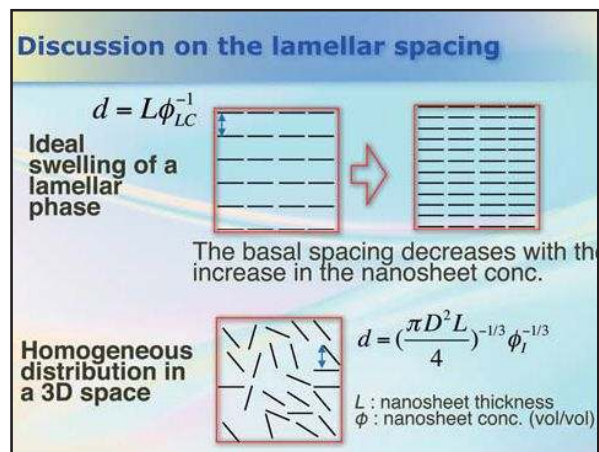
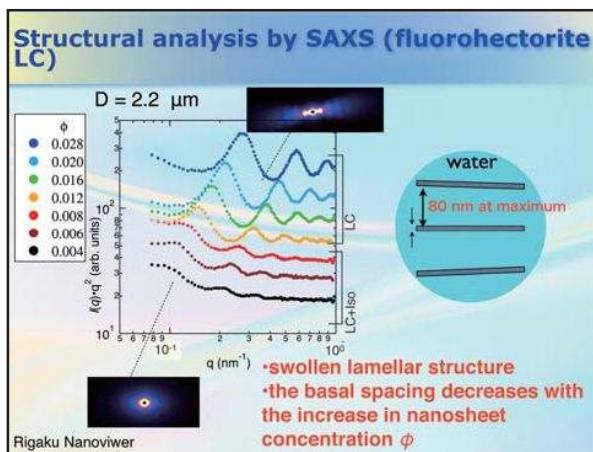
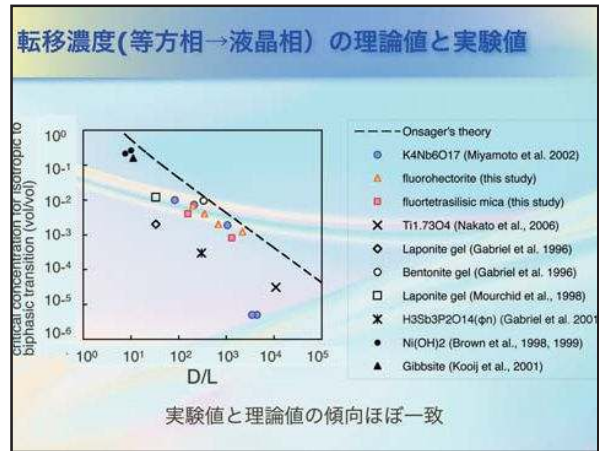
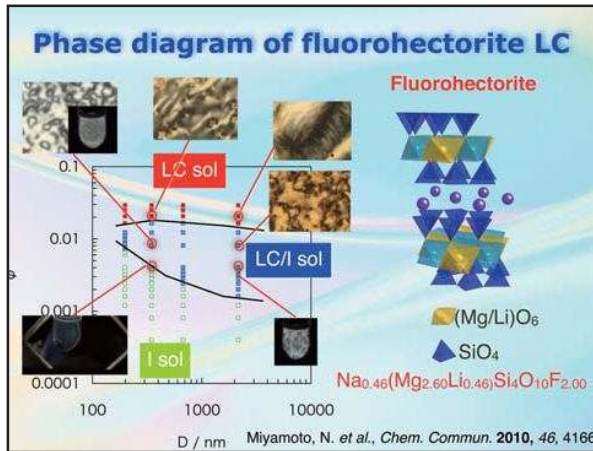
$0.35 \mu\text{m}, \phi=0.02$

$D = 2.2 \mu\text{m}, \phi=0.02$

$0.35 \mu\text{m}, \phi=0.008$

$2.2 \mu\text{m}, \phi=0.008$

1 mm



Photoresponsive anisotropic LC/PNIPA gel

The nanosheet LC/PNIPA gel aligned by electric field and patterned by cationic dye shows anisotropic mechanical response to photo-irradiation.

Macromol. Rapid Commun. in press

Modification of the nanosheet LC

Many factors are tunable!

- Nanosheet concentration
- Nanosheet property: charge density, chemical composition, thickness, size size distribution, surface modification, counter cation
- Solvent: water, organic solvent, ionic liquid, polymer melt, thermotropic LC, ...
- Additives: salt, different kind of nanosheet, polymer, ...

→ Control of phase behavior, LC structure, and function
→ functional smart colloid and composite materials

However, the preparation is not always straightforward: irreversible aggregation of the nanosheets, yield and purity, ...

Dion-Jacobson type layered perovskite

Here we focus on Dion-Jacobson type layered perovskites of $KCa_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}$.

The general compositional formula $M(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ ($n=3, 4, 5, 6, \dots$)

We can choose...
 M: L, Na, K etc.
 A: Ca, Sr etc.
 B: Nb, Ta etc.

Negatively charged nanosheet $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^-$

Exchangeable positive ion M^+

Further, various functions such as:
 • Photocatalyst
 • High dielectric property
 • Luminescence properties

$KCa_2Nb_3O_{10}$

AFM

The nanosheets with same average lateral size and varied thickness were obtained.

SAXS (n=4): the effect of TBA conc.

Nanosheet conc. = 7.18wt%

higher TBA+ conc.

lower TBA+ conc.

SAGA-LS BL11

まとめ

- 無機ナノシートコロイドが液晶性を示す事を明らかにした。
- 粘土鉱物FHTや層状ペロブスカイトのナノシート液晶は数十〜数百nmの間隔を持つラメラ構造を有していた。
- 面間隔はナノシート濃度、塩濃度、ナノシートの厚み等によって制御可能である。しかし、詳細な構造形成メカニズム解明には、さらなる検討も必要である。
- ナノシート液晶を利用した、構造色発色や異方性の無機/高分子複合材料などの合成にも成功しており、機能的な材料としての応用も期待される。

Financial supports by:

Canon FOUNDATION
 公益財団法人 花王 芸術・科学財団
 The Kan Foundation for Arts and Sciences
 Molecular Robotics
 科研費