

福岡工業大学大学院工学研究科

層状ペロブスカイト系および粘土鉱物系
ナノシートコロイドの液晶相とその応用

福岡工業大学大学院博士後期課程工学研究科物質生産システム工学専攻

宮元研究室 山本 伸也

指導教員 宮元 展義

目次

1. 第1章 序論	1
1.1. 緒言と本論文の概要	2
1.2. 無機ナノシート液晶とは	3
1.3. 種々の無機ナノシート液晶	4
1.3.1. 層状リン酸系	5
1.3.2. 層状遷移金属酸素酸塩	7
1.3.3. 層状粘土鉱物	9
1.3.4. グラフェンおよび酸化グラフェン	13
1.3.5. その他の関連する系	15
1.3.6. 複数種のナノシートの混合	15
1.4. 外場による配向制御	16
1.4.1. 等方相ナノシートコロイドの配向	16
1.4.2. ナノシート液晶の磁場配向	17
1.4.3. ナノシート液晶の電場配向	19
1.5. ナノシート/高分子複合ゲル	21
1.6. 理論的側面	24
1.6.1. DLVO 理論	24
1.6.2. Onsager 理論	25
1.6.3. その他の理論	27
1.7. 参考文献	29
2. 第2章 層状ペロブスカイト $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシート液晶の合成	36
2.1. 緒言	37
2.2. 実験方法	38
2.3. 結果考察	38
2.4. 結論	42
2.5. 参考文献	43
3. 第3章 厚さの異なる層状ペロブスカイトナノシート液晶の液晶	45
3.1. 緒言	46
3.2. 実験方法	47
3.3. 結果考察	48
3.3.1. 合成されたナノシートの粒径と厚さ	48

3.3.2.	未洗浄のナノシートコロイドの検討	52
3.3.3.	バルク塩濃度の影響	51
3.3.4.	ナノシート厚さの影響	53
3.3.5.	構造色	56
3.4.	結論	58
3.5.	参考文献	58
4.	第4章 構造色を示すナノシートコロイドの可視スペクトル測定	59
4.1.	緒言	60
4.2.	実験方法	60
4.2.1.	サンプル調整	60
4.2.2.	キャラクタリゼーション	61
4.3.	結果考察	62
4.4.	結論	64
4.5.	参考文献	64
5.	第5章 フルオロヘクトライトコロイドの液晶性と構造色	65
5.1.	緒言	66
5.2.	実験方法	66
5.2.1.	サンプル調製	66
5.2.2.	キャラクタリゼーション	67
5.3.	結果	67
5.3.1.	剥離確認と粒径評価	67
5.3.2.	液晶相転移挙動	69
5.3.3.	SAXS	71
5.3.4.	構造色観察	73
5.4.	考察	75
5.4.1.	液晶相転移挙動	75
5.4.2.	SAXS と構造色	75
5.4.3.	構造色の測定	75
5.5.	結論	76
5.6.	参考文献	76

6.	第 6 章 フルオロヘクトライトナノシート液晶コロイド中における酢酸菌のセルロースの培養	77
6.1.	緒言	78
6.2.	実験方法	79
6.3.	結果	79
6.4.	結論	83
6.5.	参考文献	83
7.	第 7 章 結論	85

第 1 章

序論

1.1. 緒言と本論文の概要

異方性無機粒子の一種である無機ナノシートが溶媒中で配向し、メソスケールの構造を形成した液晶相である「無機ナノシート液晶」に、最近注目が集まっている。今現在 10 種ほどの無機ナノシート液晶が報告され、異方性ゲルや光学デバイスへの応用も期待されている。無機ナノシート液晶の形成機構に目を向けると、配向秩序をもつネマチック液晶相に関してはオンサーガー理論にて大まかに説明されるが、位置秩序を持つラメラ相の形成については明らかになっておらず、その精密制御は難しい。ナノシートの構造に影響を与える因子としては、厚み、塩濃度、粒径、対イオンなど様々考えられるが、その詳細は未だ明らかになっていない。これらは、異方性コロイド全般にかかわる学術的な課題であり、また新材料へ応用していくための課題でもある。このような課題を解決するには、理想的なモデル系を用いた系統的かつ詳細な検討が必要である。

そこで本研究では、構造や組成の制御が可能で機能性にも富む層状ペロブスカイトに着目し、この系から得られる液晶相を同定し、様々なパラメータを制御した一連サンプルを用いた検討を行った。また層状粘土鉱物フルオロヘクトライト系を用いた詳細な検討も行った。これらの検討から、ナノシートの厚さなどの、これまで検討されていなかった因子が液晶形成やその構造に与えることを明らかにした。さらにこれらの系が、構造色材料や、細胞培養を行うための培地として応用可能であることを示した。

本論文は全 7 章で構成されている。

第 1 章は序論である。ナノシート液晶の既往研究や関連する理論について説明しながら、本研究の意義と目的について明らかにしている。

第 2 章では、層状ペロブスカイトの一種である $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を単層剥離したナノシートコロイドが液晶相を形成することを初めて明らかにした。剥離した層状ペロブスカイトは 0.5wt% 以上の濃度で液晶相を発現し、小角 X 線散乱 (SAXS) から膨潤ラメラ構造を有していることが明らかとなった。

第 3 章では、2 章で得られた物質系を拡張し、厚さの異なる一連の層状ペロブスカイト $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3,4,5$) を合成し、その液晶相の相挙動や構造について詳細な検討を行った。その結果、ナノシート厚さの増大とともにラメラ構造の面間隔が増大する傾向を明らかにした。ナノシート厚さの影響を明らかにしたのは、この報告が世界初となる。塩濃度またはナノシート濃度の減少とともにラメラ構造の底面間隔が増大する挙動も確認された。さらにいくつかの試料では構造色が発現し、厚みの増大とともに長波長の構造色が見られた。

第 4 章では、第 3 章で発現した層状ペロブスカイトナノシートコロイドの構造色を定量的に評価するための測定法を確立した。実際に構造色を発現したサンプルの測定を行うと、目視で観察されている色と一致しており、今後の詳細な基礎検討や、材料開発に向けた検討での活用が期待される。

第 5 章では、層状粘土鉱物フルオロヘクトライト (FHT) の液晶相について、詳細な検討を行った。この系は既に液晶相の形成が報告されていたが、ナノシート濃度、粒径、塩濃度をパラメータとして液晶としての挙動を統括的に明らかにした。さらに、すべての可視光範囲で制御可能な、構造色の発現に成功した。

第 6 章では、ここまでの検討で基礎的な知見が明らかになったナノシート液晶の応用例を示すため、ナノシート液晶中での酢酸菌の培養を試みた。FHT ナノシート液晶は細胞培養のための培地成分を加えても安定で今回用いた菌に対しても無害であった。酢酸菌は液晶中でセルロースを生産し、液晶構造を維持したバクテリアセルロース/ナノシート複合材料がえられた。

第7章では本論文の主要な結果を要約し、今後の展望と、研究課題について述べている。

1.2 無機ナノシート液晶とは

層状結晶の剥離によって得られる「無機ナノシート」は、異方性ナノ粒子または2次元無機高分子と見なすことができ、最大 10^5 にもなる極めて大きい異方性比（結晶学的に決定される均一な約 1 nm 厚さと、最大数百 μm にもなる横方向のサイズ）が大きな特徴である。溶媒中に分散したナノシートは、その濃度が上昇すると自由な回転ができなくなって自発的に配向し、液晶相を形成する。我々はこのような液晶を「ナノシート液晶」と呼び、新しいタイプの液晶として位置づけて研究を進めている。ナノシート液晶のように、異方的な分散体の濃度変化によって発現する液晶は、ライオトロピック液晶と総称され、界面活性剤溶液、DNA などの剛直高分子溶液¹⁻³、棒状粒子（ウイルス⁴、金属⁵、酸化物⁶⁻⁸、半導体⁹など）、ナノプレート（ギブサイト ($\text{Al}(\text{OH})_3$)^{10,11}、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ¹²、層状複水酸化物¹³など）が知られている（Figure 1）。ナノシートは、これらのライオトロピック液晶の中でも例の少ない2次元粒子系で、かつ著しく異方性比が大きいため、特異な複雑系液体のモデル系として興味深い。

一方、ナノシート液晶は新しいソフトマテリアルや複合機能物質の前駆物質として重要である。無機ナノシートの出発物質である層状結晶は、その研究の歴史が古く、様々な電子物性、光学物性、磁気物性、触媒特性、イオン交換特性などの機能をもつ多くの化合物が知られている。無機ナノシートは、これらの層状結晶由来の多様な機能を持ち、またシート上にはゲスト分子を吸着させて二次元的に組織化したり、化学修飾したりすることができる。従って、様々な機能と液晶性をカップリングした様々なソフトマテリアルとしての展開が期待される。一方、無機ナノシートは、多層薄膜¹⁴⁻¹⁷、多孔質物質^{18,19}、ナノチューブ²⁰、無機/高分子複合体などのナノ構造を持った機能性材料を得るために用いられてきている。これらの固体材料を得るためにはナノシートが溶媒に分散したコロイド状態を経由するため、液晶状態やその構造を理解し、制御することは極めて重要である。

次項からは、このような特徴を持つ無機ナノシート液晶について、基礎、応用の両面から概説する。これまでに報告されてきたナノシート液晶の例を紹介し、外場による配向制御や複合体合成などの応用研究、また理論的背景について順を追って解説する。

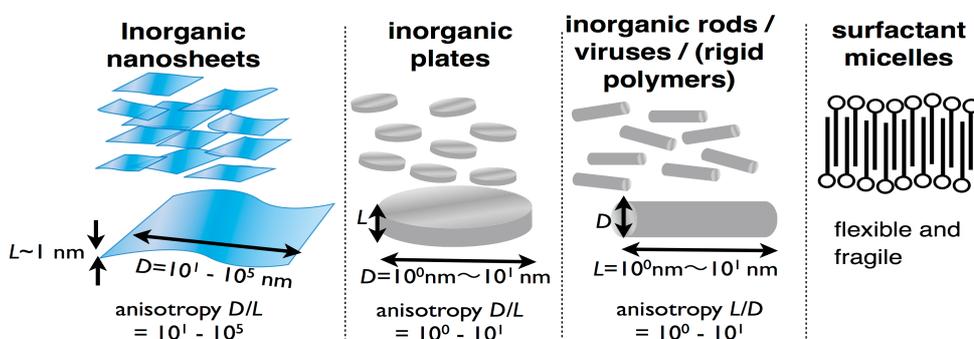


Figure 1. Comparison of lyotropic liquid crystals based on nanosheets, plates, rods, and surfactants.

1.3. 種々の無機ナノシート液晶

無機ナノシートの出発物質となる無機層状結晶には多くの種類があり、天然に存在するものと、原料の無機粉末を焼成する固相合成法や、原料の溶液からの水熱法などで合成されるものがある。無機層状結晶では、構成元素が共有結合で結びついて構成された二次元の層が、静電気力、ファンデルワールス力、水素結合などでの比較的弱い相互作用で結合することで、明確な結晶構造を持った層状構造を構成している。無機層状結晶では、ゲスト分子をホスト層間に取り込む「インターカレーション」反応が起こり、無機層がゲスト分子をサンドイッチした「層間化合物」が得られる。溶媒分子、イオン、高分子などの様々なゲスト種がインターカレート可能であり、層間化合物は無機有機ナノコンポジット材料として、多くの検討が行われている²¹。

無機層状結晶の層間に多くの溶媒分子がインターカレートした場合、層状結晶は大きく膨潤して層間隔を広げ、さらには各層がバラバラに剥離・分散し、「無機ナノシート」となる (Figure 2)。膨潤性の高いスメクタイト属粘土鉱物は、その粉末を単に水に分散するだけで容易に剥離し、ナノシートとなる。一方、多く場合ナノシートを得るためには、層状結晶が元来有している層間のイオンを、テトラブチルアンモニウム²²や *n*-プロピルアンモニウム²³などの適切なイオンで交換する必要がある。交換により、層間隔を広げ、また溶媒分子と層間の親和性を増すことで、膨潤・剥離が促されるナノシートが得られる。多くのナノシートは大きな負電荷または正電荷を有している「無機高分子電解質」と見なすことができ、溶媒に分散したナノシートの周辺には対カチオンの拡散層が形成される。このことが、ナノシートコロイドの安定分散に寄与する。

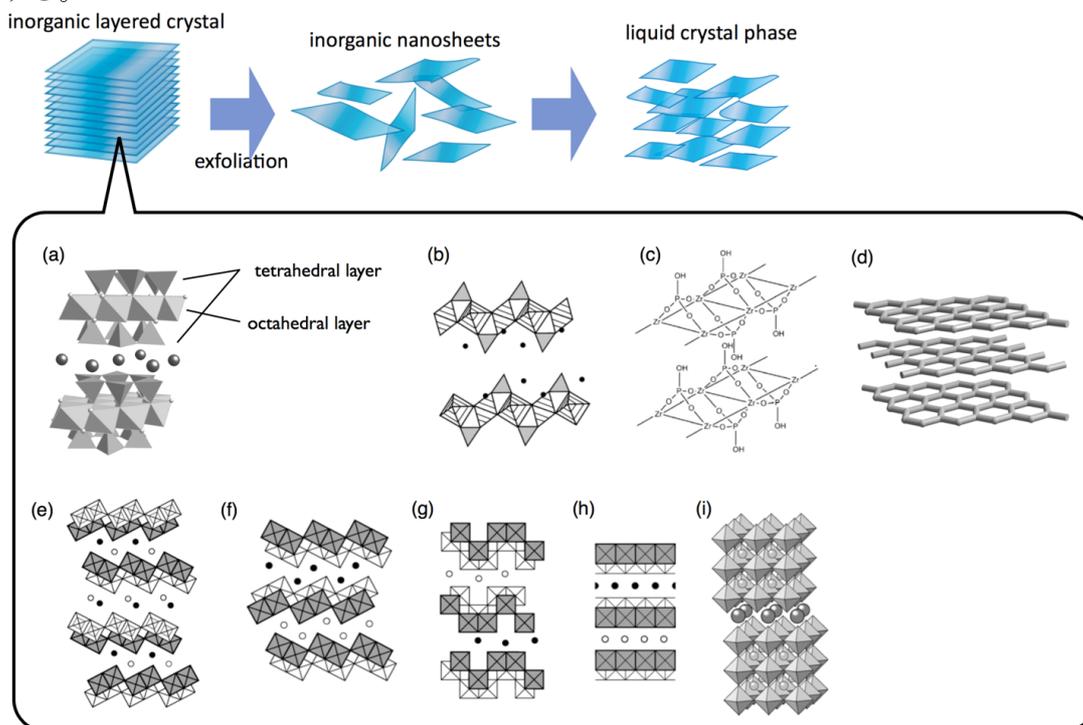


Figure 2. Schematic model of intercalation, exfoliation, and liquid crystal phase formation, and the structures of the layered materials that form liquid crystal phases: (a) clay mineral, (b) $K_3Sb_3P_2O_{14}$, (c) α -ZrP, (d) graphite, and transition metal oxides of (e) $K_4Nb_6O_{17}$, (f) $KTiNbO_5$, (g) KNb_3O_8 , (h) $Cs_{1.07}Ti_{1.73}O_4$ and (i) $KCaNb_3O_{10}$.

このようにして、これまでに、様々な種類のナノシートの合成が報告されている。しかし、これらすべてが直ちにナノシート液晶として活用できるのかという点、必ずしもそうとは言えない。ナノシートが得られたと報告されている場合でも、剥離度が低く、単層剥離ナノシートの収率が著しく低い場合が多い。コロイド自体が不安定で、短い時間の間に沈殿・凝集してしまう場合もある。また、層状粘土鉱物系でよく見られるように、系が低い濃度でゲル化して、流動性のある液晶相が同定できない場合がある。様々な応用を考えれば、流動性の高い液晶相を示す濃度範囲が広いことが望ましいが、その条件を満たすものは意外に少ない。したがって、ナノシートの粒径、粒径分布、塩濃度など様々なパラメータを最適化して、ナノシート液晶としての物性を最適化する必要がある。Figure 2a-i に示したのは、これらの条件をクリアして、流動性のある液晶相として報告された物質の構造模式図である。数は意外に少なく、現時点で10種類程度である。これらについて、以下に各論を述べる。

1.3.1 層状リン酸系

Gabriel らは 2001 年²⁴、膨潤ラメラ構造を持つナノシート液晶系として、層状物質 $K_3Sb_3P_2O_{14}$ から得られるリン酸アンチモンナノシートを *Nature* 誌に報告した。 $K_3Sb_3P_2O_{14}$ は SbO_6 八面体と PO_4 四面体が頂点共有した構造を有し、層は 1.1 nm の厚みを有する (Figure 2b)。層は負電荷を持ち、層間の K^+ が電荷を補償している。固相合成で得られた $K_3Sb_3P_2O_{14}$ を水に分散し、層間カチオンを K^+ から H^+ に交換し、洗浄と透析を行う事によって、均一で無色透明の、剥離したナノシートのコロイドが得られた。この系では、安定剤や剥離剤を添加する必要が無い。Figure 3 にこの系の状態図を示す。ナノシート濃度が 0.75 ~ 1.78 vol% の範囲では、このコロイドは流動性を持ち、複屈折性を示す。1.78 vol% 以上では、複屈折性のゲルとなる。0.75 vol% 未満では、コロイドは 2 相共存状態となる。サンプルをしばらく静置すると、サンプル下部に濃度の高い複屈折性の相、上部に濃度の低い等方相が巨視的に、明確な界面を伴って相分離する。等方相は流動複屈折性を示すことから、この上部の相は単なる溶媒ではなく、ナノシートが分散したコロイドであることが分かる。論文中には記述されていないが、さらに低い濃度では、系全体が等方相に転移するはずである。このように、濃度の増加と共に、等方相から、2 相共存相を経て、完全な液晶相に至る挙動は、Onsager が理論的に予測した²⁵ 異方性コロイドの一般的な挙動である。

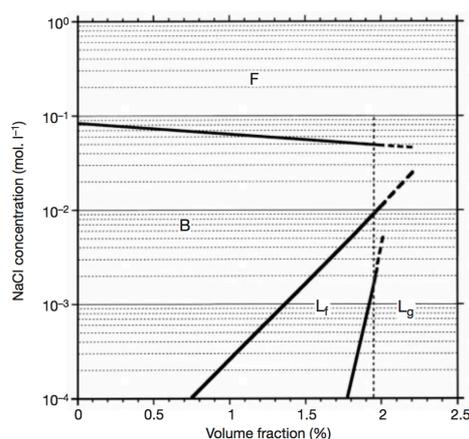


Figure 3 Phase diagram of $H_3Sb_3P_2O_{14}$ suspensions versus volume fraction and salt concentration. Upon decreasing the volume fraction, the suspensions form a lamellar gel phase (L_g), then a lamellar gel phase (L_f) and finally enter a biphasic regime (B). The system flocculates (F) at high salt molarity.

小角 X 線散乱(SAXS)では、底面間隔が最大 225 nm の膨潤ラメラ構造が同定された。Figure 4a に示すように、線幅の狭い多くの高次回折ピークが現れており、高い構造秩序性が示唆される。大きな面間隔を有することに起因して、青～赤までの干渉色（構造色）が白色光下で観察された。液晶性を示すナノシートコロイドは、本稿で紹介するようにいくつかの種類が得られているが、この系のように大きな面間隔、高い構造秩序、構造色が得られているものは未だ数少ない。Figure 4b に示すように、面間隔 d は、コロイド濃度の減少に伴って増加し、225 nm という最大値に達している。厚さ L の層からなるラメラ構造が、理想的な 1 次元膨潤する場合、面間隔 d は

$$d = L/\phi^{-1} \quad (1)$$

の式に従うことが知られている。 $\phi^{-1} < 100$ の範囲において、Figure 4b のプロットはこの式に従っている。直線を外挿することによって $L = 1.05$ nm の値が求まり、この値は結晶学的に予想されたナノシートの厚さとほぼ一致していた。コロイドに塩を添加すると、フロキュレーション、ゲル化(Figure 3)、底面間隔の減少(Figure 4c)などが起こった。しかしながら、これらは 10^{-2} M 以上の塩を添加した場合のみで、少量の塩添加は大きな影響を与えないことが明らかにされている。

一方 Cheng らの研究グループは最近、層状リン酸ジルコニウム α -ZrP ナノシートコロイドの液晶性について詳細な検討を行った²⁶。 α -ZrP は HPO_4 四面体が配位した ZrO_6 シートから構成されており、Figure 2c のような構造を有する。この報告では、水熱法によって α -ZrP 微粒子を合成し、反応溶液の原料濃度や反応時間によって平均粒径と粒径分布を制御している。これらの層状結晶をテトラブチルアンモニウム水溶液中に分散し、剥離することによって、平均粒径と粒径分布が様々に制御された一連の単層剥離ナノシートを得た。一連のサンプルの液晶-二相共存相転移濃度 ϕ_I と二相共存-液晶相転移濃度 ϕ_N を評価した結果が Figure 5 である。 ϕ_I 、 ϕ_N とも平均粒径の増大と共に低下している。重要な知見として、粒径分布は ϕ_I にはほとんど影響を与えない一方で、 ϕ_N に大きな影響を与えた。すなわち、粒径分布が増加すると ϕ_N が著しく増加し、二相共存の濃度域が広がることがわかった。この結果は、後に述べる理論的な予測とも合致している。粒径の影響については、次項で述べる $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 系において宮元らによって既に報告されていたが、粒径分布の影響を詳細に明らかにしたのはこの報告が初めてである。さらに Cheng らのグループでは最近、 α -ZrP 表面に感熱性の poly(*N*-isopropylacrylamide)を化学修飾することによって、温度変化によって可逆的な液晶-等方相転移が誘起される初めてのナノシート液晶系を報告している²⁷。

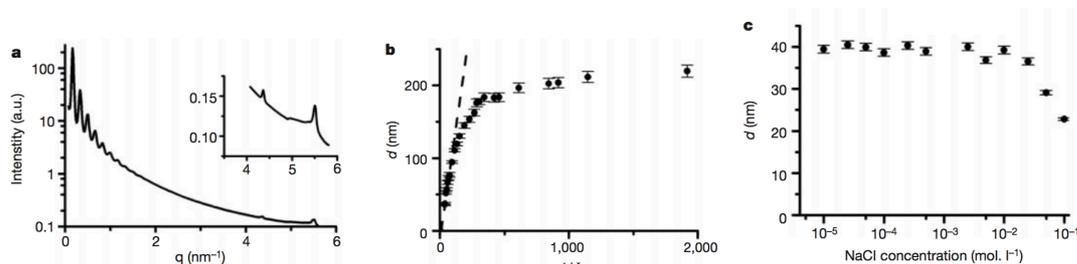


Figure 4 . Small - angle X-ray scattering (SAXS) study of the liquid crystalline anitomphosphate nanosheet colloid. (a) the SAXS pattern of the sample of 2.0 vol. %. (b) Variation of the basal spacing d with the inverse of the concentration ϕ . (c) Variation of the basal spacing d with the NaCl concentration added to the system of $\phi = 1.9$ vol. %. Reprinted with permission from the reference²⁴.

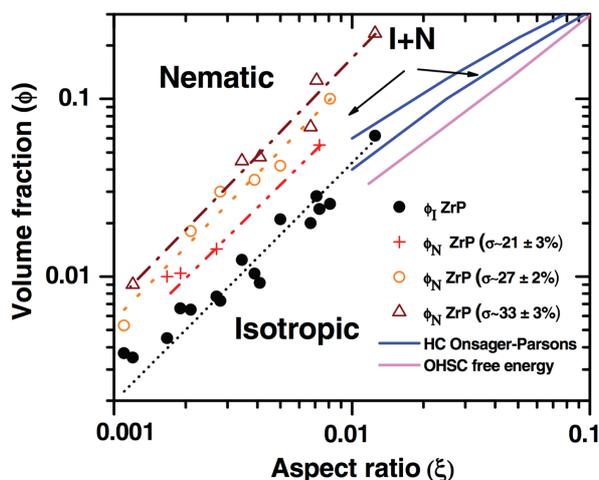


Figure 5. Comparison of the experimental ϕ_I and ϕ_N and simulation data. Log-log diagram showing power law scaling of aspect ratio for ϕ_I , i, ii, and iii = $23.1 \pm 8.1\xi^{1.36 \pm 0.10}$ and ϕ_N , i = $115.5 \pm 78.6 \xi^{1.41 \pm 0.20}$, ii = $68.6 \pm 48.3 \xi^{1.36 \pm 0.10}$ and ϕ_N , iii = $36.9 \pm 6.9 \xi^{1.32 \pm 0.04}$. Theoretical values for ϕ_I with the Onsager-Parsons theory and the OHSC free energy calculations are also shown. The lines are guides for the eye. Reprinted with permission from the reference ²⁶.

最近Wongらは α -ZrPナノシート表面に両親媒性のpolyoxyalkyleneamineを吸着させることで、吸着高分子層による立体安定化効果によってトルエン中で安定分散したナノシートコロイド系を調製した²⁸。有機溶媒分散型のナノシートコロイドは、これまでにほとんど報告されていないが、様々な無機/有機複合体など様々な応用も期待できる。この系では、Gabrielら²⁴が既に報告した $K_3Sb_3P_2O_{14}$ と同様で、最大約240nmほどの非常に大きな面間隔を有するラメラ構造を形成し、この構造に起因する構造色も観察されており、機能材料としての展開も期待される。

1.3.2. 層状遷移金属酸素酸塩

層状遷移金属酸素酸塩は頂点共有または辺共有した MO_6 八面体(M: Ti, Nb, など)と、 Na^+ や K^+ などの交換性層間カチオンから構成されており (Figure 2e-i)、半導体性、光触媒性、蛍光性などの様々な機能が特徴である。これらの機能を利用して、光デバイス^{17,29}、光触媒³⁰、光エネルギー変換³¹などへの応用研究が行われている。また高い結晶性をもつことや、様々な構造や組成の化合物を得られる事も利点である。合成は主に、原料の金属酸化物粉末を混合・焼成する固相反応によって行われる³²。フラックス法によって、cmスケールにもなる大結晶を得ることも出来る^{23,33}。

宮元と中戸は2002年、層状ニオブ酸塩の $K_4Nb_6O_{17}$ のナノシートコロイドが液晶性を発現することを報告した^{29,34}。さらに類縁の物質である $KTiNbO_5$ ³⁵、 KNb_3O_8 ³⁵、 $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4$ ³⁶系のナノシートコロイドでも液晶性を確認した。2004年には、 $K_4Nb_6O_{17}$ 系の検討でナノシートの横サイズが液晶相形成に与える影響を初めて明らかにした³⁷。この研究では、フラックス法で合成した数mmの $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶を剥離することで比較的大きなナノシートを得て、その後得られたコロイドに超音波照射を行うことでナノシートを破碎し、 $0.15 \sim 7.8 \mu m$ の範囲で平均粒径を制御した一連の試料を得た。ナノシートに含まれる液晶相の体積分率とナノシート濃度の関係を詳しく調べると、Table 1のような結果が得られ、ナノシートの平均粒径が小さいほど、等方相から液晶相への

相転移濃度が高くなることが明らかとなった。この観察結果は、後で詳しく述べる Onsager 理論による予測と大まかに一致している。この系では、さらに、コロイドが非常に低粘性であるために、流動性を持つ液晶相が非常に広い濃度範囲で得られることや、巨視的な配向制御が容易である点も特徴である。有機色素を吸着させたナノシートの液晶相を重力場で巨視的に配向させることによって、階層的な組織化構造を得られる事も報告された。

この $K_4Nb_6O_{17}$ 系については、山口らが小角散乱法による詳細な構造解析を行っている^{38,39}。Figure 6 は、平均粒径 3200 nm の $K_4Nb_6O_{17}$ ナノシートコロイドを、いくつかの中性子小角散乱および X 線小角散乱測定装置によって得られた観察結果をまとめて示したものである。プロファイル全体は、半径 R 、厚さ L の薄い円盤の形状因子 $P(q)$ と大まかに一致している。 $P(q)$ は以下の式で表される。

$$P(q) = \left(\frac{2}{q^2 R^2} \right) \left[1 - \frac{J_1(2qR)}{qR} \right] \frac{\sin^2(qL/2)}{(qL/2)^2} \quad (2)$$

ここで q は散乱ベクトル、 J_1 は 1 次ベッセル関数である。この形状因子は $L^{-1} < q < R^{-1}$ の範囲で $P(q) \sim q^{-2}$ となり、 $q < R^{-1}$ では $P(q) \sim q_0$ 、 $q > L^{-1}$ では $P(q) \sim q^{-4}$ となる。Figure 6 の実線は $L=1.6\text{nm}$ で十分に大きな R をもつ円盤について計算された $P(q)$ の理論曲線である。理論曲線は $q > 100$ では実験データと良く一致していることから、このコロイドの中には不完全に剥離した層状結晶ではなく、完全剥離して結晶学的な厚さ (1.6 nm) となったナノシートが主に存在していることが分かる。 $10^{-1} < q < 100$ の領域では、面間隔 d の規則構造に起因する複数のピークが $q/2\pi = 1/d, 2/d, 3/d \dots$ と対応する位置に現れている。このことは、液晶相を形成したナノシートコロイド中には、Onsager 理論で説明されるような配向秩序だけではなく、位置秩序 (それほど秩序性は高くないかもしれないが) が存在していることを示唆している。超小角領域 ($q < 10^{-2} \text{nm}^{-1}$) では、 $q^{-2,9}$ のべきで表される散乱が観測されている。この散乱は、2次元の物体に期待される q^{-2} の散乱に比較して過剰であり、フラクタル構造にも帰属できる。すなわち、溶媒中でのナノシートの分布が不均一となっていて自己相似的な粗密構造が存在することと対応する。フラクタル構造の存在を示唆した報告は、これまでにもいくつか報告されている^{40,45}。このような粗密構造が生じるのは、系が反発力支配となっておらず、一定の引力相互作用が存在する状況であるためと考えられる。

Table 1. Mean Lateral Sizes and the Critical Concentrations of Phase Transitions. Reprinted with permission from the reference³⁷.

ultrasonication/min	$D_m/\mu\text{m}$	$\sigma_{(\log)}/\%$	ϕ_1^a (vol/vol)	ϕ_{LC}^b (vol/vol)
0	7.8	9.2	$< 5 \times 10^{-6}$	$\sim 3 \times 10^{-3}$
10	6.2	7.7	$< 5 \times 10^{-6}$	$\sim 5 \times 10^{-3}$
50	1.9	6.8	1.9×10^{-3}	1.9×10^{-2}
90	0.38	9.5	7.3×10^{-3}	2.3×10^{-2}
180	0.15	11	1.0×10^{-2}	2.6×10^{-2}
0 (from powder)	3.6	9.8		

^a The concentration where the colloid transits from isotropic to biphasic. ^b The concentration where the colloid transits from biphasic to liquid crystalline.

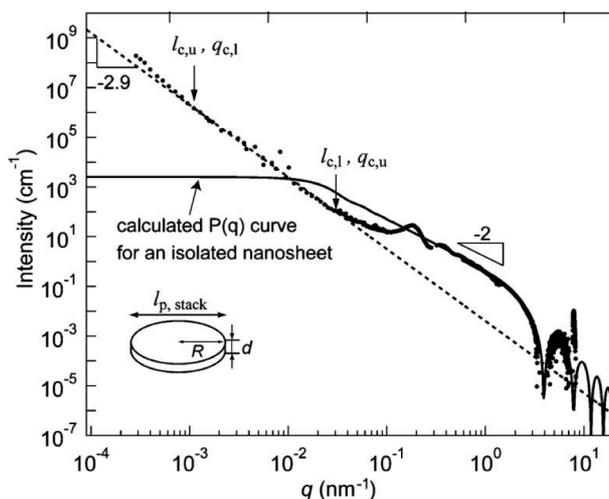


Figure 6. Analysis of the scattering profile of an aqueous dispersion of niobate nanosheets. Reprinted with permission from the reference ³⁸.

一方、宮元らは最近、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (Figure 2i) から得られるナノシートコロイドの液晶相を報告した⁴⁶。 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は $\text{M}[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ の一般組成式($\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{H}, \text{etc.}; \text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{K}, \text{Sr}, \text{etc.}; \text{B} = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{etc.}$)で表される Dion-Jacobson 型の層状ペロブスカイトの 1 種である。層状ペロブスカイトは多様な化学組成や構造をもつ一連の化合物の合成が可能であるため、系統的な基礎研究に適している。また層状ペロブスカイトは光触媒活性⁴⁸、固体酸触媒活性⁴⁹、発光特性⁵⁰などの多彩な機能性も有しており、機能性材料への応用も期待される。

1.3.3. 層状粘土鉱物

スメクタイト属の層状粘土鉱物は、非常に古くから研究されている層状化合物である。モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイトなどいくつかの種類が知られており、これらは理想化学組成や同型置換の種類によって区別されて命名されている。天然物や合成物が入手可能であるが、例えば同じ「モンモリロナイト」という名称であっても、産地や合成法によって粒径、層電荷密度、化学組成、粒子形状、層に微量に含まれる元素を含めた化学組成は千差万別であり、注意が必要である。粘土鉱物は、安全、安価、環境低負荷、豊富な資源、という特徴から、塗料や化粧品などのレオロジー改質剤、ナノコンポジット材料など、多くの工業的応用が行われている。

スメクタイト属粘土鉱物の各層は、辺共有した八面体層と、頂点共有した SiO_4 四面体層からなり、四面体層が八面体層を挟んだ構造となっている (Figure 2a)。モンモリロナイトおよびバイデライトの場合、八面体層は主に $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ から構成され、サポナイト及びヘクトライトの場合 $\text{Mg}(\text{O}, \text{OH})_6$ から構成されている。このような四面体-八面体-四面体の構造をもつことから、2:1 型粘土鉱物とも呼ばれる。四面体または八面体の金属イオンは、他の低原子価の金属イオンで一部が置換されており、この「同型置換」によって層全体が正味の負電荷を帯びている。モンモリロナイトとヘクトライトの場合は、同型置換は主に八面体層で起こり、前者では Al^{3+} を Mg^{2+} や Fe^{2+} が、後者では Mg^{2+} を Li^+ が置き換えている。バイデライトやサポナイトの場合、同型置換はおもに四面体層で起こり、 Si^{4+} を Al^{3+} が置き換えている。同型置換で生じる負電荷を補償するため、層間には Na^+ や Ca^{2+} などが存在している。層間カチオンは容易に他のカチオンとイオン交換することができ、その結果様々な層間化合物が生成したり、層剥離によってナノシートが得られたりする。一方、結晶自体は負の永久電荷を有するが、

端面には水酸基が存在し、溶液の pH に依存して正または負に荷電している。低 pH の時には、負に帯電した端面と正に帯電した面の間で引力相互作用が働き「カードハウス」構造を形成する場合もある。しかし、粘土鉱物ナノシートコロイドの pH は通常 10 前後であり、通常は端面も負に帯電している。端面が常に負に帯電しているという誤った認識が良く見受けられるので、注意が必要である。

粘土鉱物の液晶性は、Langmuir によって 1938 年に初めて報告された⁵¹。Langmuir は、カリフォルニア産ベントナイトのコロイダルゾルが複屈折テクスチャを示す事を見だし、これを液晶相であるとした。しかしながらこの観察結果はその後再現されておらず、粘土鉱物コロイドの液晶性はその後、長年、報告されていないなかった。この理由の1つは、ほとんどの粘土鉱物コロイドが、数重量%程度の比較的低い濃度で流動性を失い物理ゲルになるからである。多くの場合、液晶相転移濃度よりも低い濃度で物理ゲルへの転移が起こるため、液晶相の発現をはっきりと観察することはできなくなる。複屈折性のゲルを観察できたとしても、それが液晶相に起因する定常的な複屈折なのか、非常にゆっくり緩和する流動複屈折なのかを区別することは困難である。このような状況ではあったが、1990 年代後半、いくつかの研究グループが、複屈折性の粘土コロイドゲルを報告した。Gabriel らは 1996 年、モンモリロナイトおよびヘクトライトのゲルを慎重に観察し、一定の粘土濃度・塩濃度の範囲において、液晶相に帰属できると思われる複屈折性のゲルを得た⁵²。Mourchid らも、Laponite RD (合成ヘクトライトの一種) が 3 wt% 以上の濃度で「ネマチック液晶相を形成する」と報告している。Fossum らは合成フルオロヘクトライトのコロイドをしばらく静置することで、沈殿物、複屈折性のゲル、等方相のゾルに分離することを報告した⁵³。一方 Michot らは、モンモリロナイトコロイドが、粒子径および塩濃度によって、ゾル状態、ゲル状態、または凝集状態となり、一部では複屈折性を持つゲルが得られる事を報告した⁵⁴。しかしこれらは、流動性を失ったナノシートコロイドについての報告であり、真の液晶相であると断言できる状況ではなかった。

定常的な複屈折を示し、流動性をもった粘土鉱物系コロイドは、Michot らによって 2006 年に報告された⁵⁵⁻⁵⁷。剥離したノントロナイトナノシートは細長い形で、長軸は 2200 nm 程度で、長軸と短軸の比は 2.9 - 5.5 である。粒子径とイオン強度をパラメータとしたこの系の状態図を Figure 7 に示す。平均粒径が小さく (250 nm or 345 nm)、 10^{-3} M 以下の塩濃度のサンプルでは、0.6 - 0.7 wt% 程度のナノシート濃度において等方相から液晶相への相転移が起きている。対照的に、大きな平均粒径のサンプルではゾルゲル転移のみが観察された。SAXS によって決定された平均粒子間距離 d とナノシート濃度の関係では (Figure 8)、ナノシート濃度が高い範囲では、(1) 式の 1 次元膨潤則に従っている。一方ナノシート濃度が低い範囲では $\phi^{-1/3}$ に比例しており、等方的な膨潤が起こっていることを示している。イオン強度は、液晶相転移に大きな影響は与えないものの、非常に高いイオン強度ではフロキュレーションやゲル化を引き起こすことが明らかにされている。

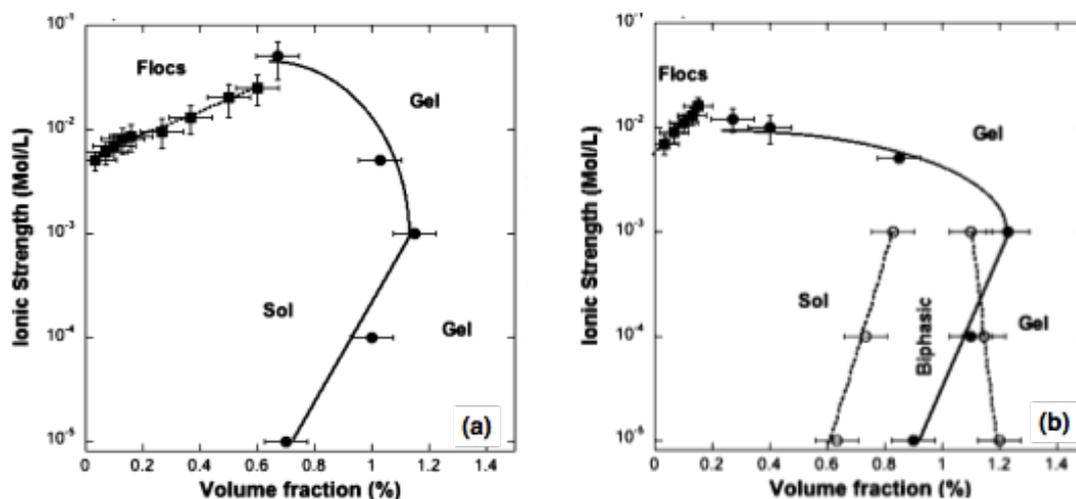


Figure 7. Phase diagram of nontronite with the average lateral size of (a) 2200 nm and (b) 250 nm. Reprinted with permission from the reference ⁵⁶.

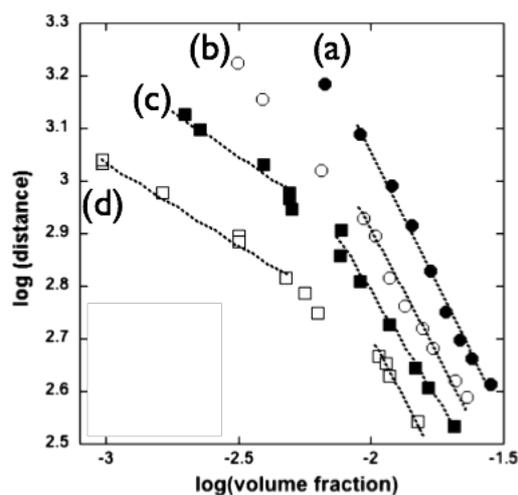


Figure 8. Evolution of the average interparticle distances as a function of the concentration and average lateral size of the nanosheets at an ionic strength of 10^{-5} M. The average sizes are (a) 2200, (b) 986, (c) 346 and (d) 250 nm, respectively. Reprinted with permission from the reference ⁵⁶.

Michot らは天然バイデライト系の液晶相形成についても報告した^{58,59}。バイデライトはノントロナイトとは違い不揃いな形であるが、ノントロナイト系と類似の液晶性を示した。さらに、いくつかの粘土鉱物系をもちいて、粘弾性測定、浸透圧測定、SAXSによる詳細な検討を進めた。その結果、ナノシート間の静電的な反発力が粘弾性と液晶性を支配しており、また流体力学的な補足効果も関与していると述べている⁵⁹⁻⁶¹。

一方宮元らは、遠心分離で精製し、超音波処理によって粒径を調整した合成フルオロヘクトライト系およびフッ素四ケイ素雲母系が、非常に流動性の高い液晶相を形成することを報告した⁶²。Figure 9 にこれらのコロイドをクロスニコル下で観察した写真を示す。粒径の大きい試料は 1.0 wt% で液晶相に起因する干渉色を伴うテクスチャを示している (Figure 8a, h)。一方、粒径の小さい試料は、1.0 wt% では流動複屈折のみを示し (Figure 8b, i)、より濃度の高い場合 (2.0 wt%) のみ (Figure 8c, j) 定常的な液晶相を示している。また、ナノシート液晶に典型的な相分離挙動を示している (Figure 8d-g)。これらの系は他の粘土鉱物系と比較して、非常に高い濃度まで流動性を保持し、様々な基礎研究や、応用に適した液晶性コロイドが得られるという点が特徴的である。この系では、7 wt% の濃度になってもゲル化は起こらない。Fossum らも合成フルオロヘクトライト系について検討しているが、クリストバライトなどと思われる不純物を多く含んだサンプルを用いており、粘性も高く、はっきりした相挙動が分からない結果となっている^{53,63}。このほか、宮元らは最近、同様の方法で精製された月布産の天然モンモリロナイトも、液晶性を示す事を明らかにしている。

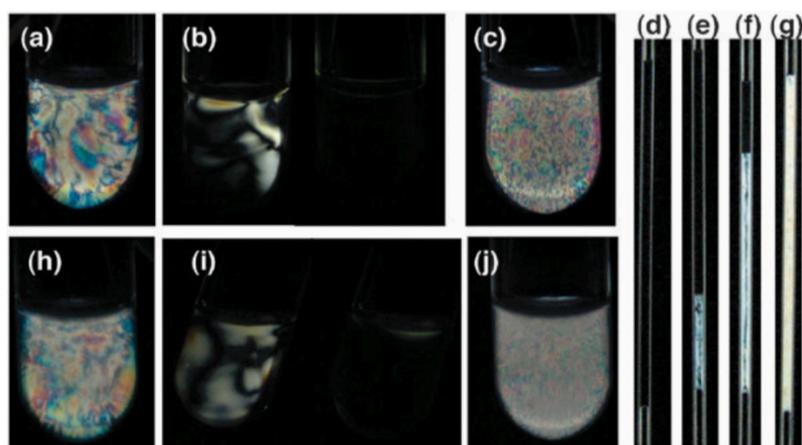


Figure 9. Observation of the (a)–(g) FHT and (h)–(j) FTSM colloids in glass tubes (10 mm or 1 mm in diameter) with crossed polarizers: the mean lateral size $D =$ (a)(d) – (g) 2.2, (b)(c) 0.35, (h) 1.3, and (i)(j) 0.16 nm and the colloid concentration $c =$ (a)(b)(h)(i) 1.0, (c)(j) 2.0, (d) 0.28, (e) 0.81, (f) 2.0, (g) 4.0 wt%. The left hand images of (b) and (i) are transient states observed just after shaking the tubes; they relax to a dark isotropic state (right hand images) in a second. The photos (a) – (c) and (h) – (j) were taken just after preparation, while (d) – (g) were taken after macroscopic phase separation of the samples to upper isotropic and lower LC phases by standing the sample for 5 h. Reprinted with permission from the reference⁶².

1.3.4. グラフェンおよび酸化グラフェン

sp^2 炭素が共有結合したハニカム構造のシートが積層したものがグラファイト（黒鉛）であり、グラファイトを完全剥離して得られる厚さ 0.3 nm の単層のナノシートはグラフェンと呼ばれる。グラフェンは、電子物性などに優れ、2010 年のノーベル物理学賞の受賞対象となったことから大きな注目を集めている。しかし、完全剥離したグラフェンを大量に得るのは未だに困難であり、多くの論文で報告されている「グラフェン」は、実際には、未剥離物を多く含む「積層グラフェン」と呼ぶべきものがほとんどである。したがって、グラフェンの液晶相についての報告は少ないが、Dan らは、塩化スルホン酸中に分散することで、かなり高い収率で剥離したグラフェンを得ることに成功したとしており、 20 g mL^{-1} の濃度でネマチック液晶に特徴的なシュリーレン組織が観察されたことを報告している⁶⁴。

グラフェンとは違い、溶媒に分散した単層の酸化グラフェンを得ることは容易であり、多くの検討が行われている。しかし、酸化グラフェンは、グラフェン表面に水酸基やカルボキシル基などが不規則に存在しており、確定的な化学構造を持っているわけではない。また、酸化グラフェンでは、グラフェンに特徴的な電気物性が失われる。後から還元処理を行う事で、ある程度回復することも可能であるが、グラフェンと同じ物性は期待できない。酸化グラフェンの液晶相は 2011 年に相次いで報告され、その後、応用展開も含めて、多くの報告がなされた。Kim らは、平均粒径が $0.75 \mu\text{m}$ から $1.65 \mu\text{m}$ の範囲で制御された、厚さ 0.8 nm の単層酸化グラフェンナノシートを得た⁶⁵。偏光顕微鏡によりネマチック相に特徴的な光学組織を観察し、フリーズドライサンプルの SEM 観察でも同様の構造がみられた(Figure 10)。粒径 $0.75 \mu\text{m}$ の系では、相転移濃度が 0.78 wt%と若干高くなった。Aboutalebi らは平均粒径が $33 \mu\text{m}$ とかなり大きい酸化グラフェン系を調製し、0.1 wt%で等方-二相共存相転移を示す事を報告している⁶⁶。Xu らは、平均粒径 $2.1 \mu\text{m}$ の酸化グラフェン系について詳しい検討をした⁶⁷。この系は、0.025 wt%以上で液晶/等方混合相、0.5%以上で液晶層となり、Onsager 理論の予測とほぼ一致していた。NaCl を加えて塩濃度を増加させると相転移濃度が増加する傾向が見られ、より高い塩濃度では凝集した。SAXS では、2.5wt%において底面間隔 63nm の緩やかなラメラ構造に帰属されるピークが観察され、一次元膨潤則から予想される面間隔とほぼ一致した。酸化グラフェンナノシートは強い蛍光性を有しており、レーザー共焦点顕微鏡による直接観察により、構造の同定が行われた (Figure 11)。

Xu らはさらに、酸化グラフェンナノシートがラメラ構造と長周期のらせんフラストレーションをもつ twist- grain- boundary 相のキラル液晶を形成することを報告した⁶⁸。ナノシートの厚さは 0.8 nm で平均粒径は $0.81 \mu\text{m}$ である。シュリーレン組織の観察により、等方相からネマチック相への相転移が 0.23 vol%で起こることが明らかとなっている。0.39 vol%以上では、コレステリック相の指紋状組織に類似した配向した鮮やかな帯状の組織が見られた。380 - 800 nm という広い波長範囲で強い円二色性シグナルが確認されたことから、酸化グラフェンナノシートのらせん状の配置が証明されたとしている。この液晶性の酸化グラフェンナノシートを、シリンジから NaOH/メタノール溶液中に注入して凝固させることで、高い機械的強度と導電性を持つファイバーの形成にも成功している。

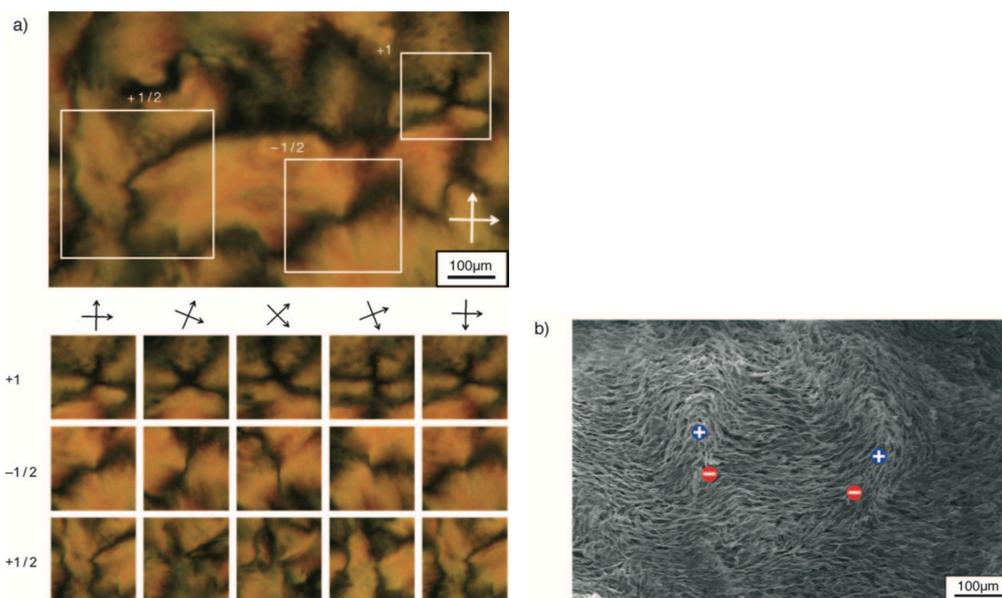


Figure 10. Disclination morphologies of graphene oxide liquid crystals. a) Typical nematic schlieren texture of a 0.3 wt % dispersion with $\pm 1/2$ disclinations and a + 1 disclination. Successive rotations of crossed polarizers accompanied the rotation of brushes at various rotating rates and directions. b) SEM image of a graphene oxide liquid crystal in a freeze-dried sample (0.5 wt %). Blue and red symbols indicate +1/2 and -1/2 disclinations, respectively. Reprinted with permission from the reference⁶⁵.

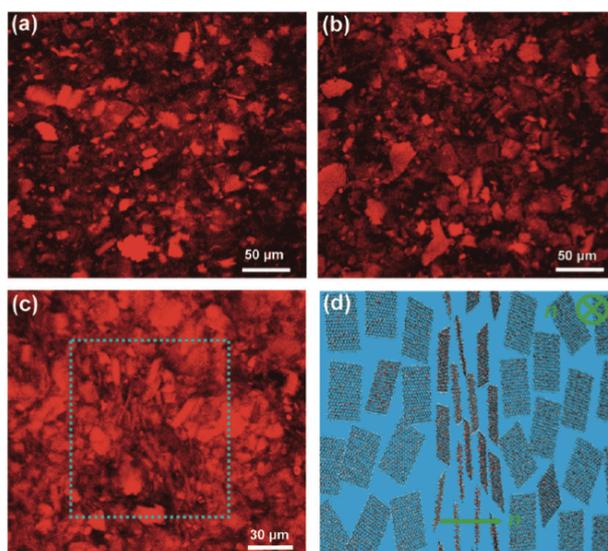


Figure 11. Real-time confocal laser microscopy inspections of GO aqueous dispersions. Their f_m 's are $2.5 \cdot 10^{-4}$ (a), $5.0 \cdot 10^{-3}$ (b), and $1 \cdot 10^{-2}$ (c). A model (d) depicts the rotation of orientation vectors (n) in (c); the arrow directs the vector (n) on the paper, and the cross indicates the one into the paper. Reprinted with permission from the reference⁶⁷

1.3.5. その他の関連する系

V_2O_5 は、層状結晶の剥離ではなく、均一な溶液からのゾルゲル法によって得られる。また形状もナノシートというよりは、細長いリボン状である。しかし、均一な厚さを持ったナノシートの一つと考えると差し支えない。そのコロイド溶液の液晶相の研究については1920年代のZocherの報告⁶⁹までさかのぼる。10年ほど前、フランスのグループが多くを検討を行い⁷⁰⁻⁷⁵、小角散乱によるネマチック相同定や、磁場や電場への応答性の検討が行われた⁷³。NMRスペクトル向けの異方性媒体としての応用も提案されている。⁷⁴

層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide:以下LDH)は、 $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][A_{n-x/n}] \cdot yH_2O$ (n はアニオンの価数)という一般組成式をもつ層状物質である。最もよく知られているのは、天然に産出する鉱物のハイドロタルサイト $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$ であるが、 M^{II} サイトにはFe、Co、Niなど、 M^{III} サイトにはFe、Mn、Vなど多種多様な金属元素を導入可能であり組成の制御性に優れている。他の多くの層状結晶とは異なり、層は正電荷を帯びている。また溶液中のマイルドな反応によって合成可能で、粒子形態や粒子径の制御性も高い。層剥離によりナノシートを得る検討も行われている⁷⁶⁻⁷⁸。しかしながら、単層のナノシートは0.5 nmと非常に薄く、異方性比の大きいナノシートを得るのは困難な場合が多い。そのためLDHの剥離ナノシートの液晶相の報告はこれまで1例もない。

しかし、未剥離のMg/Al型LDH微粒子を水に分散したコロイドについては、液晶性が複数の研究グループから報告されているので紹介する。Liuらは2003年、LDH微粒子(Mg/Al比=2、平均粒径60 nm、厚さ不明)のコロイドが27wt%以上の濃度で液晶相を発現することを報告した¹³。Wangらは、Mg/Al比=1、平均粒径130 nm、厚さ5.5 nmの系を検討した⁷⁹。10~25 wt%で液晶/等方混合相を示し、13 wt%では面間隔40 nmのラメラ構造がSAXSにより同定されている。ZhangらはMg/Al比=2、平均粒径102 nm、厚さ7.4 nmの系で、16-30 wt%の濃度範囲で液晶/等方混合相を観察し、また塩濃度の増加に伴い濃度範囲が高濃度側にシフトすることを報告している⁸⁰。一方、Mouradらは、Mg/Al比=2または1で、平均粒径が46~146 nmの範囲で制御された種々のLDH微粒子を合成したが、液晶相は観察できなかったとしている⁸¹。しかしコロイドをフリーズドライ後に、ポリイソブチレンを分散剤としてトルエンに分散した場合、液晶相が発現した。またZhuらや⁸²、Luanらは^{83,84}、LDH粒子コロイドに高分子を添加することで、多くの3相以上への相分離が観察されることなどを報告した。このように、LDH微粒子系の液晶相形成には、他のナノシート系(数%以下)と比べてかなり高い濃度を必要としているが、これは未剥離のため粒子の異方性比が小さいためである。

1.3.6. 複数種のナノシートの混合

様々な無機ナノシートを合成し、ナノシート液晶として利用できることを述べたが、複数のナノシートを混合すれば、さらに幅広いバリエーションが期待できる。中戸と宮元は、粘土鉱物ナノシート(ヘクトライト)とニオブ酸ナノシート($K_4Nb_6O_{17}$)の混合系について検討した^{85,86}。光学顕微鏡によってこれらの混合コロイドを巨視的に(sub-mmスケールで)観察すると、系は均一であった。しかし、ニオブ酸ナノシートが液晶相を形成しているコロイドにヘクトライトコロイドを加えると、液晶相がもつラメラ構造の面間隔が減少することが、中性子小角散乱によって明らかとなった⁸⁵。このことは、ヘクトライトナノシートとニオブ酸ナノシートのそれぞれがマイクロドメインを形成していることを示唆していると考えられた。このような二成分系は、機能の設計という点で興味深い。ヘクトライトナノシートはニオブ酸ナノシートに比べ

て有機分子を強く吸着することが独立した実験で明らかになっている⁸⁷。一方、ニオブ酸ナノシートは半導体的性質を持つことが知られている。ヘクトライトナノシートに電子アクセプターであるメチルビオロゲンを吸着させて、ニオブ酸ナノシートと混合することで(Figure 12)、興味深い光誘起電子移動系が構築できることがわかった^{85,86}。この系に紫外光を照射すると、ニオブ酸ナノシートが励起されて励起電子を生じ、その電子が粘土ナノシート上のメチルビオロゲンジカチオンに移動して青色のメチルビオロゲンラジカルカチオンを生じ、この電荷分離状態は極めて長い時間安定に保たれた。一方、ニオブ酸ナノシートに直接メチルビオロゲンを保持した系の電荷分離状態の寿命は極めて短かった。これは、粘土とニオブ酸がそれぞれのドメインに空間的に分離されているためであると考えられた。このようなナノシート同士の混合の他、棒状粒子と球状粒子の混合や⁸⁸、棒状粒子と板状粒子の混合によって⁸⁹、様々な秩序構造を持つ相が現れることが報告されている。ナノシートを他の形状や種類のコロイドや高分子、機能分子と複合化することによって、単独では成しえない構造形成や機能設計が期待される。

1.4. 外場による配向制御

実用的な応用や、詳細な基礎的検討を行うためには、巨視的スケールでナノシート液晶の配向を制御する事が重要となる。このような配向制御は、ナノシートコロイドにせん断、重力、電場、磁場などの外場を印加することによって実現できる。この章では、外場によってナノシート液晶の配向制御を試みた例を紹介する。

1.4.1. 等方相ナノシートコロイドの配向

まずは、等方相のナノシートコロイドに外場を印加した際の配向挙動について簡単に説明する。ナノシートのような異方的な粒子に外場を印加した場合、コロイド全体が等方状態であっても、ナノシートの配向が誘起されることは容易に想像でき、実際に古くから検討されてきた。ただし、等方相の場合では、液晶相に比べて、誘起される配向は弱く一時的である。Figure 13 に、等方的なモンモリロナイトコロイドを振り混ぜることで誘起された、一時的な複屈折を観察した様子を示す⁵⁴。この「流動複屈折」はナノシートが流動によって一時的に配向したことに起因している。流動を止めると配向は徐々に緩和して複屈折も消失する。ナノシート濃度が増加して等方-液晶相転移濃度に近づくほど、緩和時間は長くなっていく。Ramsay らによる小角散乱法による検討では、弱いせん断下の粘土ナノシート（ヘクトライトおよびモンモリロナイト）は流れの方向に沿って配向するが、強いせん断下では配向構造が破壊されることが報告されている⁹⁰。せん断誘起の配向はヘクトライトとポリエチレンオキシドの混合系や⁹¹⁻⁹³、モンモリロナイトとポリブタジエンの混合系についても報告されている⁹⁴。一方、電場によってナノシートの配向と複屈折が一時的に誘起される「電気複屈折」現象も、既に 1960 年代には見いだされている⁹⁵⁻⁹⁹。

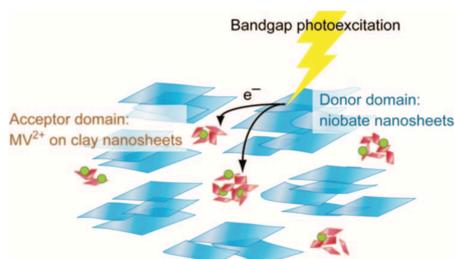


Figure 12. Schematic representation of the photoinduced electron transfer occurring in the MV/clay-niobate colloids. Reprinted with permission from the reference⁸⁶

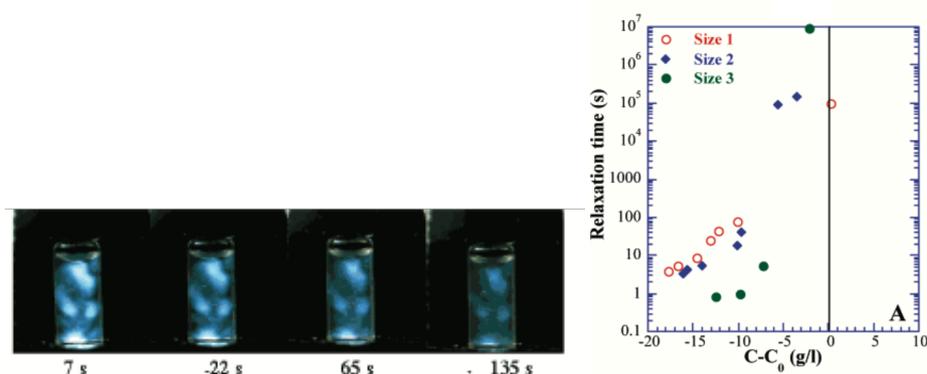


Figure 13. Flow-birefringence of montmorillonite colloid and its relaxation observed under crossed polarizers. The lower side is the evolution of the relaxation time of the birefringence with the reduced nanosheet concentration $C - C_0$, where C_0 corresponds to the sol/gel transition. Reprinted with permission from the reference⁵⁴.

1.4.2. ナノシート液晶の磁場配向

強磁性を持つナノシートは、弱い磁場によって容易に配向する。 V_2O_5 ナノリボンコロイドの液晶相は、1 T の磁場を 5 分または、0.3 T の磁場を 2 時間印加することで、単一の配向ドメインを形成することが 1997 年に報告されている (Figure 14)^{74,75,100}。さらに、組成中に Fe を含む粘土鉱物のノントロナイトが 1 T の磁場中で配向することが報告されている^{55,101}。

一方、大部分のナノシートは反磁性である。しかし強い磁場を長時間印加することによって配向が可能である。最初の報告は 2001 年の Gabriel らによるもので、 $H_3Sb_3P_2O_{14}$ 系のナノシート液晶が、18.7 T の磁場中で 50 °C、10 分の条件で配向することを報告している。粘土鉱物系では、Fossum らが、フルオロヘクトライトの複屈折性ゲル相¹⁰² の磁場配向を報告した。一方、構造中に Fe を含むものの含有量の少ないバイデライトでは、8 T、15 h の条件での配向した⁵⁸。六ニオブ酸カリウム $K_4Nb_6O_{17}$ の未剥離結晶およびその剥離ナノシートが形成した「ナノスクロール」では、約 12 T の強磁場による配向が報告された¹⁰³。このように、反磁性ナノシートの配向には強磁場が必要であるが、磁性種との複合化によって応答性を向上させることもできる。Osterloh らは、層状ペロブスカイト系ナノシート (実際には主にナノシート積層体) 表面にマグネタイトナノ粒子を表面修飾することで、 10^{-3} T 程度の弱い磁場に応答するコロイド系を報告した^{104,105}。酸化グラフェン系のナノシート液晶の配向では、0.25 T の磁場で数時間を要したが、酸化鉄ナノ粒子との複合化によって数秒で配向した⁶⁵。磁場を利用したナノシートの巨視的配向は、異方性の多孔質モノリス合成¹⁰⁰、未標識生体分子の NMR 測定を行うための異方性媒体^{24,74}、異方性ゲル合成¹⁰⁶などへの応用が報告されている。

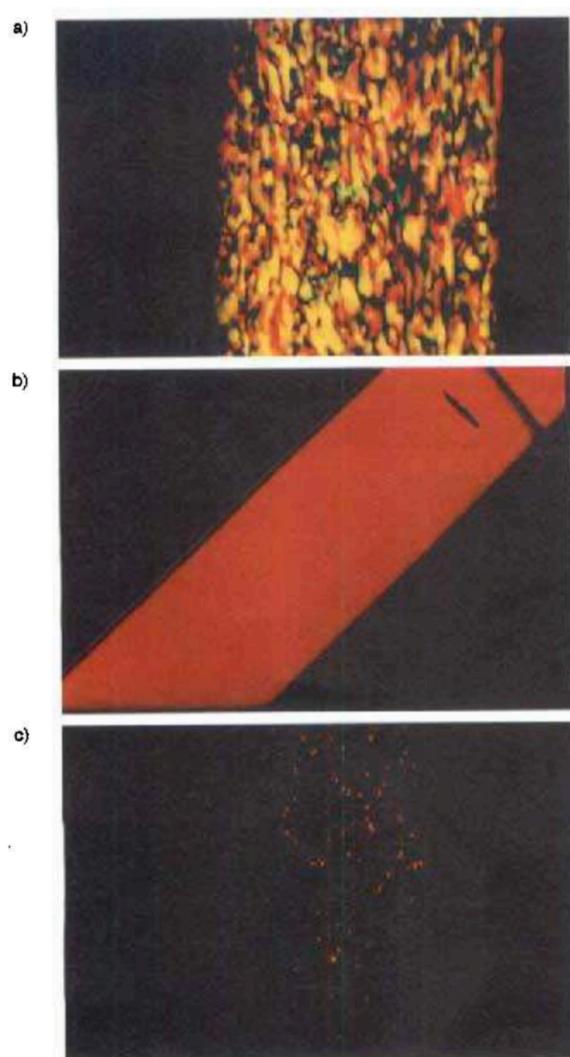


Figure 14. Texture photographs in polarized light of a $0.13 \text{ mol L}^{-1} \text{ V}_2\text{O}_5$ suspension in a flat capillary 0.1 mm thick and 1 mm wide. The axes of the polarizer and analyzer are parallel to the edges of the photographs. a) Threaded texture of an unoriented sample. b) Sample aligned in a 1 T magnetic field applied parallel to the capillary main axis. Maximum transmission. c) Sample aligned in a 1 T magnetic field applied parallel to the capillary main axis. Extinction. Reprinted with permission from the reference ⁷⁵

1.4.3. ナノシート液晶の電場配向

一方、電場によるナノシート液晶の配向制御も報告されている。電場による配向は、磁場に比べて多くのナノシート系に適用できるので、より汎用性が高い。しかし直流電場を印加するとナノシートの電気泳動が起こるため¹⁴、交流電場の印加によって配向を行う例が多い。Paineauらは粘土鉱物バイデライト系の電場応答について検討した⁵⁸。コロイド濃度 0.62 vol. %、イオン強度 10^{-4} M、平均粒径 209 nm の液晶性のサンプルを 0.2×2 mm の断面積を持つ平板状キャピラリーに導入し、500 kHz、 4×10^4 V/m の交流電場を 10 分間印加したところ、ナノシートは電場に沿って配向した。偏光顕微鏡像では数 mm にわたって一様な配向が確認された(Figure 15a,b)。SAXS(Figure 15c)では、異方的な散乱パターンが得られ、ネマチック配向因子は 0.80 と算出された。また Dozovらは、等方相状態の希薄なバイデライト系について電気光学効果を報告している¹⁰⁷。粘土鉱物の電場応答については、宮元らもフルオロヘクトライト系について報告している¹⁰⁸。

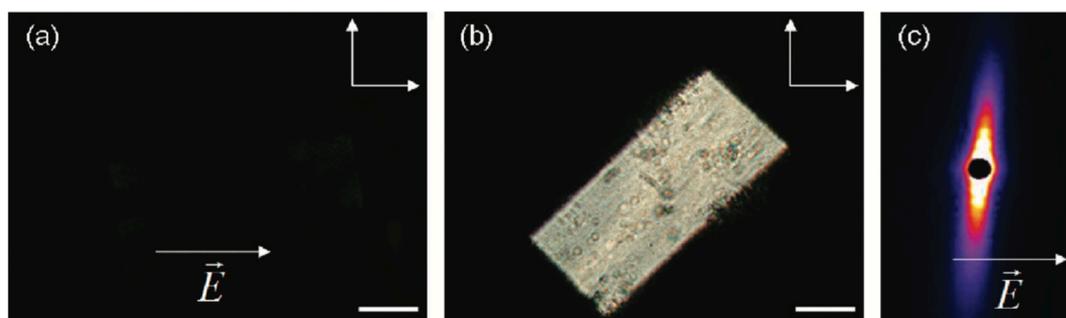


Figure 15. Optical textures in polarized light microscopy and SAXS pattern of fluid nematic samples of beidellite suspensions (ionic strength of 10^{-5} M/L and $\phi=0.61\%$) in a 1 mm cylindrical glass capillary aligned in a 4×10^4 V/m, 500 kHz electric field at (a) 0° , extinction; and (b) 45° , maximum of transmission. The crossed polarizer and analyzer are indicated by the white arrows whereas the scale bar amount to 500 μ m. (c) SAXS pattern of the beidellite suspension (ionic strength= 10^{-4} M/L; $\phi =0.52\%$) in a 1 mm cylindrical glass capillary aligned in a 4×10^4 V/m, 700 kHz horizontal electric field. Reprinted with permission from the reference⁵⁸

中戸らは、 $K_4Nb_6O_{17}$ ナノシートの電気光学応答を検討した¹⁰⁹。25 μm または 100 μm 厚のセルに導入したサンプルに 50 kHz で最大 2000 V cm^{-1} の交流電場を印加したところ、ナノシートは電場方向に沿って、すなわちセル面と垂直に配向した。平均粒径 2 μm のナノシート系では低い閾値電圧 ($< 4 \times 10^2 \text{ V cm}^{-1}$) で強い応答を見せたが、より粒径の小さいナノシートでは閾値電圧は 10^3 V cm^{-1} と高くなり、応答も弱かった。興味深いことに、電場のオンオフを繰り返すと、面内方向においても一軸配向したモノドメインが成長したことも報告されている。中戸らはさらに、重力場と電場の協奏作用による興味深い構造形成についても報告した¹¹⁰。

Shen らは、平均粒径 3.21 μm の酸化グラフェンナノシート系の電場応答について検討している^{111,112}。10 kHz, 20 V mm^{-1} の電場を印加したところ、印加電場 2 乗に比例して増加する複屈折が誘起された。このときの比例係数にあたる Kerr 係数を算出したところ、ナノシート濃度の増加とともに Kerr 係数は増加するが、ナノシート濃度が 0.06 vol% を超えると逆に減少することが分かった (Figure 16)。Kerr 係数は $1.8 \times 10^{-5} \text{ mV}^{-2}$ に達しており、有機液晶などで達成されている値に比べてかなり大きな応答を示していることが分かった。一方、系に塩を添加すると、電場応答性が大きく減少することも明らかにした。

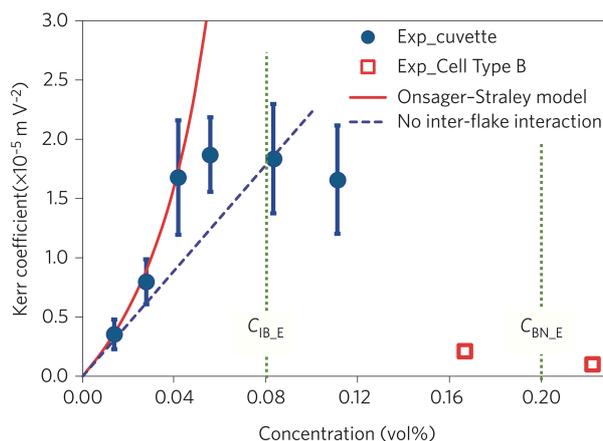


Figure 16. Extremely large Kerr coefficient and the mechanisms involved: Extremely large Kerr coefficients were measured using a cuvette filled with a GO dispersion as the sample. Below $C_{IB,E}$, the Onsager–Staley model fitted well with the experimental results, indicating that the nematic ordering interaction partially contributed to the large Kerr coefficient. Reprinted with permission from the reference¹¹¹

1.5. ナノシート/高分子複合ゲル

無機ナノシート、特に粘土鉱物系は、高分子素材の耐熱性、ガスバリア性、機械的強度などを改善するためのナノフィラーとして既に幅広く工業的に用いられている。一方最近では、医用素材やソフトアクチュエータとして応用可能な高分子ゲル（溶媒で膨潤したネットワーク型高分子）との複合化も検討された。原口らにより、2002年、合成ヘクトライトナノシートの表面が高分子鎖を多点で物理架橋することによって機械的物性が著しく改善されることが報告された^{113,114}。その後、グラフェンナノシートなどを用いた同様のコンセプトの研究が数多く報告されている¹¹⁵⁻¹¹⁹。このような複合ゲルの合成は光重合によっても行われている^{108,116,120,121}。その場合、形態制御などが容易となり、部分的な配向パターンニングも可能になる¹²¹。

上記の例は、等方相状態のナノシートコロイドを用いた例であるが、液晶相の構造を固定化した複合材料では、さらに様々な応用が期待される。宮元らは最近、無機ナノシートの液晶相構造を活かして得られる、異方的な物性をもつコンポジットゲルを初めて報告した¹²²。液晶性を示すフルオロヘクトライトナノシート、モノマー (*N*-isopropylacrylamide)、化学架橋剤の混合溶液に、反応開始剤を加え、ガラスキャピラリー管に流し込んで重合・架橋を進行させることによって、ナノシートがガラス管壁に沿って巨視的に年輪状に配向した複合ゲルが得られた。この報告では、SAXS 測定によってゲル合成過程の構造解析を行っている (Figure 17)。反応開始前、底面間隔 35 nm のラメラ構造が確認されたが、反応進行と共に面間隔は減少し、反応終了時には 10 nm となった。その後ゲルを純水中に保存して平衡膨潤状態まで巨視的に膨潤させると、面間隔も 100 nm 以上にまで増大した。これらの過程では、異方的な SAXS プロファイルは保持されていた。これらから、ナノシートの分散状態と液晶状態を保持したまま、重合が進行し、異方的な構造を持つ複合ゲルが得られる事がわかった。この構造に誘起され、屈折率異方性、弾性率異方性、物質輸送の異方性、熱誘起体積相転移挙動の異方性などの物性が表れることが明らかにされた。

しかしながら、この系で得られた年輪状の配向構造は、より詳細な物性検討や応用には不十分と考えられた。そこで宮元らはさらに、重合前の溶液に交流電場を印加して面外方向または面内方向の配向制御を行う事で、cm スケールで配向モノドメインをもつシート状のゲルを得た (Figure 18)¹⁰⁸。このゲルシートに 4 価のカチオン性色素を使って着色すると、着色パターンは安定に保持され (Figure 19a)、ゲルに光を照射すると、着色部位のみが加熱されて非対称な形状に変形（収縮）する挙動が観察された (Figure 19b)。さらに、一時的に、一定方向に膨潤してから収縮するという特異な挙動も観察された。このような挙動は、ソフトアクチュエータへの応用などに適していると考えられる。

一方、Mejia らのグループ¹²³や、相田らのグループ^{106,124}も、宮元らとほぼ同様の方法によって、異方性コンポジットゲルの合成を報告した。Mejia らは α -ZrP ナノシートとポリアクリルアミド/PNIPAm の共重合ゲルを複合化し、合成条件によって平衡膨潤率や自発的に形成される配向ドメインのサイズが制御されることを明らかにしている。相田らの報告では、チタン酸系およびニオブ酸系のナノシートを用い、磁場による配向制御を行うことによって、光学的性質や熱誘起変形挙動において、大きな異方的な物性を示すゲルが得られている。

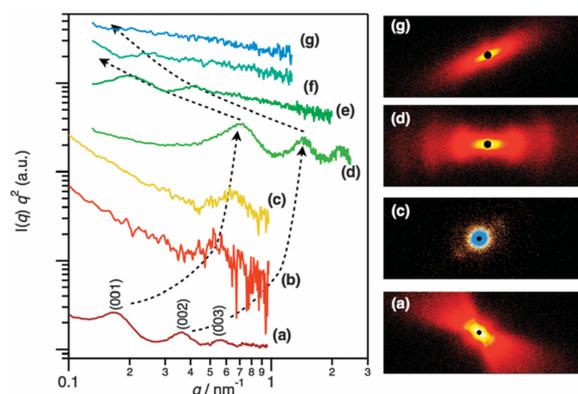


Figure 17. SAXS profiles of the F5-B0-gel system: (a) FHT – NIPA – water mixture (before polymerization), the mixture during polymerization ((b) 1 and (c) 10 min after reaction initiation), (d) as-prepared gel, and the gel swollen for (e) 15, (f) 30, and (g) 60 min in water. Reprinted with permission from the reference ¹²²

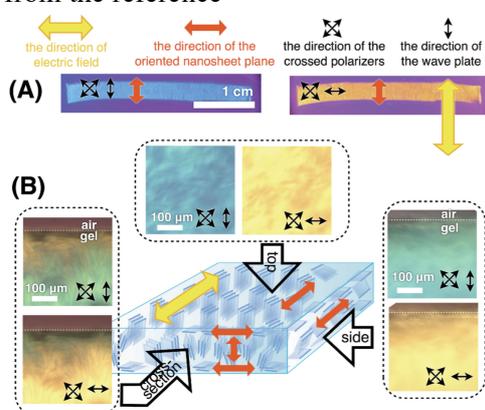


Figure 18. A)Photographs and B)microscopic images and schematic structures of the FHT/PNIPA gels containing 1wt% of FHT synthesized with in-plane electric field. The images are observed with crossed polarizers and a wave plate. Reprinted with permission from the reference ¹⁰⁸

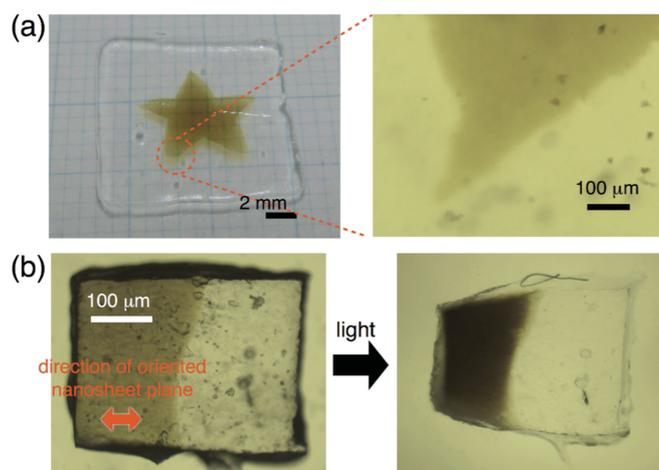


Figure 19. Patterned coloration of the FHT/PNIPA gels with TMPyP dye and its partial photoresponsive deformation: a)photograph(left) and microscopic image (right) of the gel printed with the dye pattern; b) photo-induced partial deformation of the gel partially adsorbed with the dye as observed by optical microscopy. The red arrow indicates the direction of the oriented nanosheet planes. Reprinted with permission from the reference ¹⁰⁸

1.6. 理論的側面

1.6.1. DLVO 理論

コロイド化学の古典的な理論である DLVO (Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek) 理論¹²⁵は、ナノシート系に限らず、全てのコロイド系を議論するための出発点となる。この理論では、帯電したコロイド粒子と対カチオン雲が形成する拡散電気二重層の描像で系を取り扱い、1 対のコロイド粒子のポテンシャルエネルギー V_T はファンデルワールス引力 V_A と、拡散層の重なりによる過剰浸透圧に起因する斥力 V_R の和で表される。

$$V_T = V_A + V_R \quad (3)$$

厚さ L (nm) の薄い板状粒子 2 枚が h (nm) の間隔で存在しているときの引力 V_A (J m^{-2}) は

$$V_A = -\frac{A}{12\pi} \left\{ \frac{1}{h^2} + \frac{1}{(h+2L)^2} - \frac{2}{(h+L)^2} \right\} \\ \sim \frac{A}{2\pi} \frac{L^2}{h^4} \quad (\text{if } L \ll h) \quad (4)$$

と表される。ただし A はファンデルワールス力の強さを表すハマカー定数である。一方斥力は

$$V_R = \frac{64nkT}{\kappa} \left[\tanh\left(\frac{e\psi_0}{4kT}\right) \right]^2 \exp(-\kappa h) \quad (5)$$

となる。 κ^{-1} はデバイ長と呼ばれ、イオン強度 I の関数として以下の様に表される。

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2000 N_A e^2 I}} \quad (6)$$

ϵ_r は溶媒の比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 T は温度、 k はボルツマン定数、 N_A はアボガドロ定数、 e は電気素量である。

粒子間距離 h に対して V_T をプロットした曲線は、ファンデルワールス力が支配的な h が非常に小さい位置で深い極小をとる。イオン強度 I が十分小さい場合などは、斥力が支配的となり、 V_T はある h において極大を示す。この場合は、安定なコロイド溶液となり、ナノシート間隔は理想的な 1 次元膨潤則に従うものと考えられる。イオン強度を増加させるなどして斥力が遮蔽されると V_R が減少し、 V_A とのバランスで、浅い二次極小が現れることがある。この場合、この二次極小の位置で 2 枚のナノシートがトラップされ、理想的な 1 次元膨潤則で予想されるナノシート間隔よりも狭い間隔を示す事が予想される。さらにイオン強度を増加させると、 V_T は前述の深い極小のみをもつこととなり、コロイドが沈殿、凝集することを意味する。定性的にこのような挙動は、図 8 に例示したものを含め、様々なナノシート系で実際に観察されているものである。しかし、定量的に一致することはなく、この理論の限界が示されている。

1.6.2. Onsager 理論

棒状や板状の異方性粒子コロイドの液晶相についての理論は、1949 年にはすでに、Onsager によって提唱されている²⁵。この理論では、粒子間に作用する排除体積効果によって、ネマチック相 (配向秩序のみをもち位置秩序を持たない液晶相) の形成を説明する。この理論によれば、異方性コロイドは、その濃度が増加するにつれて、等方相から、等方/液晶共存相を経て、液晶相へと状態変化するが、これは実際に観察されている挙動とほぼ一致している。Onsager 理論では、直径 D 高さ L の円柱形状の粒子

間に、ハードコア斥力のみが作用しているという単純なモデルを用いている。 $L \gg D$ であれば棒状、 $L \ll D$ であれば円盤と見なせるので、どちらの場合でも同じ理論が適用できる。異方性粒子が自由に回転している場合、その粒子は自身の実体積 $v_p (= \pi D^2 L/4)$ に比べてかなり大きな排除体積 b を占めることになる。その比は以下の様に計算される。

$$\frac{b}{V_p} = \frac{1}{V_p} \frac{1}{4} \pi D (L^2 + \frac{1}{2} (\pi + 3) DL + \frac{1}{4} \pi D^2) \quad (7)$$

$L \ll D$ 、すなわち無限に薄い板状粒子の極限では

$$\frac{b}{V_p} = \frac{\pi D}{4 L} \quad (8)$$

となり、異方性比 D/L が 100 の場合、 $b/v_p=79$ と計算される。一方、粒子が自由回転をやめて完全に配向した場合、常に $b/v_p=4$ となる。すなわち、回転エントロピーを減少させることで自由回転に必要とされる体積が減る分、周囲には並進運動できる自由体積が増加し、並進エントロピーが増加する。したがって、粒子の異方性比が大きいかつ粒子濃度が高い状況では、自由回転をやめて回転エントロピーを失っても、得られる並進エントロピーの方が大きい状況になりうる。その結果、粒子は配向してネマチック液晶相を形成する。

Onsager は、上記の理論に基づいて、等方相から等方液晶共存相への転移濃度(ϕ_I)および共存相から液晶相への転移濃度(ϕ_{LC})を数値計算しており、その結果は以下の様になる。

$$\phi_I = 3.3 \left(\frac{V_p}{b} \right) = 3.3 \left(\frac{4L}{\pi D} \right) \quad \phi_{LC} = 4.5 \left(\frac{V_p}{b} \right) = 4.5 \left(\frac{4L}{\pi D} \right) \quad (9)$$

これらの結果から明らかなように、異方性比 D/L が大きいほど、より低いコロイド濃度で液晶相に転移することがわかる。実際に、これまでに報告されている種々のナノシート系やナノプレート系について相転移濃度と D/L の関係をまとめてみると (Figure 20)、理論値と完全に一致するわけではないが、大まかには一致する傾向を示していることが分かる。

Onsager 理論は、理論的にまたはシミュレーションの手法で、様々な面で拡張されている。当初の Onsager 理論では極めて高いコロイド濃度では不正確になる。高い濃度では 3 粒子以上の多粒子間の相互作用は無視できるが、この理論では 2 粒子間の相互作用のみを考慮しているためである。多粒子間の相互作用を考慮した場合、相転移濃度の理論値はより小さくなるはずである¹²⁶。次に、粒径分布の影響である。ナノシート系では粒径分布はかなり広い場合が多く、これが大きな影響を与える。粒径に多分散性のある円盤粒子系についてモンテカルロシミュレーションを行った結果、多分散性が大きくなるほど ϕ_I と ϕ_{LC} の差が大きくなることが示されている¹²⁶。ナノシートの柔軟性も液晶性に影響を与える可能性がある。柔軟性のある長いロッドと見なせる剛直高分子の溶液系についての実験および理論研究によって、柔軟性が高いほど実効的な排除体積が減少し、液晶相転移濃度が増加することが示されている³。一方、1次元あるいは2次元の位置秩序を持った液晶相、すなわちスメクチック相やカラムナー相の発現も理論的にあるいはシミュレーションにより予言された¹²⁷。実際に Lekkerkerker らは、ベーマイト棒状粒子やギブサイト板状粒子などの理想的な実験系において、カラムナー相の発現を報告している¹⁰。ただしナノシート系では、 D/L 比が大きすぎるため、あるいは多分散性が大きすぎるために、このような系が報告されたことはない。

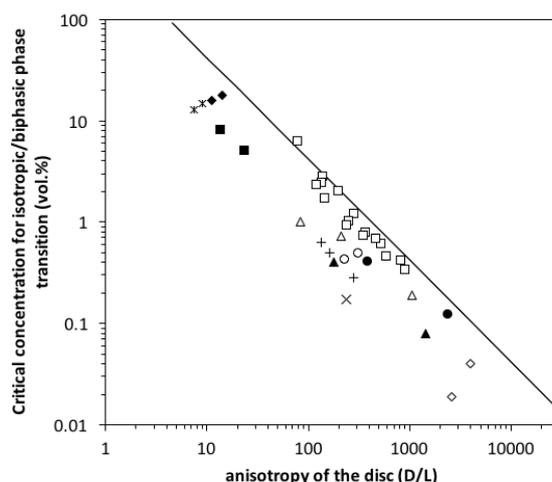


Figure 20. Anisotropy-dependence of the critical concentration for the phase transition from isotropic to isotropic/liquid crystal biphasic observed in disc-like colloidal dispersion systems: (Solid line) Onsager's theory, (\square) α -ZrP²⁶, (\triangle) $K_4Nb_6O_{17}$ ³⁷, (\times), $KCaNb_3O_{10}$ ⁴⁶, (\diamond)graphite^{67,111}, (\bullet)fluorohectorite⁶², (\blacktriangle)fluortetrasilic mica⁶², (\circ)beidelite⁵⁸, (+)nontronite⁵⁶, (\blacksquare)layered double hydroxide^{79,80}, ($*$) $Ni(OH)_2$ ^{127,134}, (\blacklozenge)Gibbsite^{10,11}.

1.6.3. その他の理論

ナノシート間の相互作用が完全な斥力のみであると仮定できるならば、Onsager 理論はナノシート液晶を理解する上で極めて適切であると言える。しかし、実際には、この理論のみでは理解出来ない現象が観察されている。まず、Onsager 理論やその拡張理論では、ネマチック相、スメクチック相、およびカラムナー相の発現を説明しているが、多くのナノシート液晶系で観察されている高い構造秩序の膨潤ラメラ構造を持つ液晶相については説明していない。しかし、ナノシート間の斥力が極めて強いならば、ネマチック相を形成したナノシートは必然的にラメラ構造となり、その面間隔は一次元の膨潤則 (式1) に従うものと予測される。

ところが、一次元の膨潤則から予測される面間隔よりもかなり小さい面間隔が観察されることが多くある。このような現象は、ナノシートコロイドにおいてナノシートが粗な部分と密な部分が共存したフラクタル的な不均一な構造を有していることと関連させることができるかもしれない。ナノシートコロイドにおける、フラクタル構造の存在は、これまで様々な研究者によって指摘されている。もしこのような不均一構造が存在するとすれば、何に起因するのか？おそらく、弱いファンデルワールス引力以外の比較的強い引力が作用していると考えるのが妥当である。枯渇相互作用は、そのような引力の起源の1つとして考えられる。枯渇相互作用とは、コロイド系により小さなコロイド粒子が添加された場合に、エントロピー的な引力を発生させる作用である。二つの大きなコロイド粒子間の距離が近づいてくると、その間の空間には小さな粒子が存在しにくくなる。その結果、大きな粒子が小さな粒子から受ける圧力は、二つの大粒子を近づける方向に強く働き、実効的に引力が働くことになる。ナノシート系は多分散性が大きいため、ラメラ構造を形成している大きなナノシート間には、共存しているより小さなナノシートからの枯渇相互作用によって引力が働いている可能性がある。

伊勢と曾我見によって提唱された同符号に電荷したコロイド粒子間の引力に関する理論は注目値する¹²⁸。この理論では、荷電コロイド粒子とその対イオン雲の間に引力を考慮することによって、同種の電荷(プラスとプラスまたはマイナスとマイナス)

をもつ粒子間に短・中距離では斥力、長距離では引力が作用するとする理論である。この理論は、古典である DLVO 理論との相違から多くの論争を呼んだが、球状粒子コロイドの構造形成や層状粘土鉱物の膨潤挙動ナノシート定量的に説明する優れたものである。Smalley らは、層状粘土鉱物バーミキュライトの単結晶が *n*-ブチルアンモニウム溶液中で膨潤する、非常に理想的な系について詳細な検討を行い、この理論による説明を行った¹²⁹。DLVO 理論に基づく計算では、二次極小から予測される面間隔は実験結果とほとんど一致しないか、極小自体が現れない。一方、伊勢-曾我見理論に基づく計算では、ポテンシャル曲線に深い二次極小が現れる。その位置はいくつかの近似を行うと以下のシンプルな式で表され、実験結果と良く一致するものであった。佐々木らのグループが報告した層状鉄チタン酸^{130,131}や層状ペロブスカイト¹³²の大膨潤挙動でも、同様の説明が可能である。

$$d_{min} = 4\chi^{-1} \quad (11)$$

ナノシートのうねりに起因する斥力項も考慮すべきかもしれない。ラメラ相における層のうねりはエントロピー的な斥力を誘起することがヘルフリッヒ相互作用として知られている。¹³³ 一般的に良く研究されている界面活性剤が形成する分子層に比べると、共有結合で結合した無機結晶であるナノシートははるかに高い弾性率を有している。しかしながら、TEM によって観察されたしわのようになり、折れ曲がった形状からも類推されるように、ナノシートは溶媒中である程度うねりをもっている。ナノシートの化学組成、層の厚さ、溶媒分子や対カチオンの存在状態などによって、ナノシート自体の弾性率は影響を受け、うねりの度合いも変わるものと考えられる。ヘルフリッヒ相互作用を考慮した場合、面間隔 d は一次元の理想膨潤挙動から以下の様なズレを生じる。

$$d = \frac{L A_s}{f A_{\perp}} \quad (12)$$

ただし、 A_s はナノシートの実面積、 A_{\perp} はしわくちやに折れ曲がったナノシートを真上から投影したときの見た目上の面積である。折れ曲がっていれば A_{\perp} は常に A_s より小さくなるので、このような折れ曲がりを考慮すれば、面間隔は予想よりも大きくなるはずである。

1.7 参考文献

- (1) Livolant, F.; Levelut, A. M.; Doucet, J.; Benoit, J. P. *Nature* **1989**, 339, 724.
- (2) Strzelecka, T. E.; Davidson, M. W.; Rill, R. L. *Nature* **1988**, 331, 457.
- (3) Sato, T.; Teramoto, A. *Adv. Polymer Sci.* **1996**, 126, 85.
- (4) Bawden, F. C.; Pirie, N. W.; Bernal, J. D.; Fankuchen, I. *Nature* **1936**, 138, 1051.
- (5) Jana, N. R.; Gearheart, L. A.; Obare, S. O.; Johnson, C. J.; Edler, K. J.; Mann, S.; Murphy, C. J. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2909.
- (6) Kajiwara, K.; Donkai, N.; Hiragi, Y.; Inagaki, H. *Makromol. Chem.*, **1986**, 187, 2883.
- (7) van Bruggen, M. P. B.; van der Kooij, F. M.; Lekkerkerker, H. N. W. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1996**, 8, 9451.
- (8) Lemaire, B. J.; Panine, P.; Gabriel, J. C. P.; Davidson, P. *Europhys. Lett.* **2002**, 69, 55.
- (9) Li, L.; Walda, J.; Manna, L.; Alivisatos, A. P. *Nano Lett.* **2002**, 2, 557.
- (10) van der Kooij, F. M.; Kassapidou, K.; Lekkerkerker, H. N. W. *Nature* **2000**, 406, 868.
- (11) van der Kooij, F. M.; Lekkerkerker, H. N. W. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7829.
- (12) Brown, A. B. D.; Ferrero, C.; Narayanan, T.; Rennie, A. R. *Eur. Phys. J. B* **1999**, 11, 481.
- (13) Liu, S.; Zhang, J.; Wang, N.; Liu, W.; Zhang, C.; Sun, D. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3240.
- (14) Sugimoto, W.; Terabayashi, O.; Murakami, Y.; Takatsu, Y. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3814.
- (15) Keller, S. W.; Kim, H.-N.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8817.
- (16) Miyamoto, N.; Kuroda, K.; Ogawa, M. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 165.
- (17) Osada, M.; Sasaki, T. *J. Mater. Chem* **2009**, 19, 2503.
- (18) Abe, R.; Shinohara, K.; Tanaka, A.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Domen, K. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2179.
- (19) Sasaki, T.; Nakano, S.; Yamauchi, S.; Watanabe, M. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 602.
- (20) Saupe, G. B.; Waraksa, C. C.; Kim, H.-N.; Han, Y. J.; Kaschak, D. M.; Skinner, D. M.; Mallouk, T. E. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1556.
- (21) Ogawa, M.; Wada, T.; Kuroda, K. *Langmuir* **1995**, 11, 4598.
- (22) Sasaki, T.; Watanabe, M.; Hashizume, H.; Yamada, H.; Nakazawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8329.
- (23) Miyamoto, N.; Yamamoto, H.; Kaito, R.; Kuroda, K. *Chem. Commun.* **2002**, 2378.
- (24) Gabriel, J.-C. P.; Camerel, F.; Lemaire, B. J.; Desvaux, H.; Davidson, P.; Batail, P. *Nature* **2001**, 413, 504.
- (25) Onsager, L. *Ann. NY Acad. Sci.* **1949**, 51, 627.
- (26) Mejia, A. F.; Chang, Y.-W.; Ng, R.; Shuai, M.; Mannan, M. S.; Cheng, Z. *Phys. Rev. E* **2012**, 85, 061708.
- (27) Wang, X.; Zhao, D.; Diaz, A.; Medina, I. B. N.; Wang, H.; Cheng, Z. *Soft Matter* **2014**, 10, 7692.
- (28) Wong, M.; Ishige, R.; Hoshino, T.; Hawkins, S.; Li, P.; Takahara, A.; Sue, H.-J. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1528.
- (29) Miyamoto, N.; Kuroda, K.; Ogawa, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4268.
- (30) Kim, B. T. W.; Hur, S. G.; Hwang, S.-J.; Park, H.; Choi, W.; Choy, J.-H. *Adv.*

- Func. Mater.* **2007**, *17*, 307.
- (31) Kaschak, D. M.; Lean, J. T.; Waraksa, C. C.; Saupe, G. B.; Usami, H.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3435.
- (32) Kestigian, M.; Leipziger, F. D.; Carter, J. R.; Garabedian, F. G. *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, *49*, 517.
- (33) Miyamoto, N.; Kuroda, K.; Ogawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6949.
- (34) Miyamoto, N.; Nakato, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1267.
- (35) Nakato, T.; Miyamoto, N.; Harada, A. *Chem. Commun.* **2004**, 78.
- (36) Nakato, T.; Yamashita, Y.; Kuroda, K. *Thin Solid Films* **2006**, *495*, 24.
- (37) Miyamoto, N.; Nakato, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6152.
- (38) Yamaguchi, D.; Miyamoto, N.; Koizumi, S.; Nakato, T.; Hashimoto, T. *Appl. Cryst.* **2007**, *40*, s101.
- (39) Yamaguchi, D.; Miyamoto, N.; Fujita, T.; Nakato, T.; Koizumi, S.; Ohta, N.; Yagi, N.; Hashimoto, T. *Phys. Rev. E* **2012**, *85*, 011403.
- (40) Bhatia, S.; Barker, J.; Mourchid, A. *Langmuir* **2003**, *19*, 532.
- (41) Kroon, M.; Vos, W. L.; Wegdam, G. H. *Phys. Rev. E* **1998**.
- (42) Pignon, F.; Magnin, A.; Piau, J.-M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *4689*, 4689.
- (43) Pignon, F.; Magnin, A.; Piau, J.-M.; Cabane, B.; Lindner, P.; Diat, O. *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, 3281.
- (44) Mourchid, A.; Delville, A.; Lambard, J.; Lécolier, E.; Levitz, P. *Langmuir* **1995**, *11*, 1942.
- (45) Morvan, M.; Espinat, D.; Lambard, J.; Zemb, T. *Colloid Surf. A* **1994**, *82*, 193.
- (46) Miyamoto, N.; Yamamoto, S.; Shimasaki, K.; Harada, K.; Yamauchi, Y. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2936.
- (47) Treacy, M. M. J.; Rice, S. B.; Jacobson, A. J.; Lewandowski, J. T. *Chem. Mater* **1990**, *2*, 279.
- (48) Ebina, Y.; Sasaki, T.; Harada, M.; Watanabe, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4390.
- (49) Takagaki, A.; Sugisawa, M.; Lu, D.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Domen, K.; Hayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5479.
- (50) Kudo, A.; Sakata, T. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15963.
- (51) Langmuir, I. *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 873.
- (52) Gabriel, J.-C. P.; Sanchez, C.; Davidson, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11139.
- (53) DiMasi, E.; Fossum, J. O.; Gog, T.; Venkataraman, C. *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 061704.
- (54) Michot, L. J.; Bihannic, I.; Porsch, K.; Maddi, S.; Baravian, C.; Mougél, J.; Levitz, P. *Langmuir* **2004**, *20*, 10829.
- (55) Michot, L. J.; Bihannic, I.; Maddi, S.; Funari, S. S.; Baravian, C.; Levitz, P.; Davidson, P. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 16101.
- (56) Michot, L. J.; Bihannic, I.; Maddi, S.; Baravian, C.; Levitz, P.; Davidson, P. *Langmuir* **2008**, *24*, 3127.
- (57) Michot, L. J.; Baravian, C.; Bihannic, I.; Maddi, S.; Moyne, C.; Duval, J. F. L.; Levitz, P.; Davidson, P. *Langmuir* **2009**, *25*, 127.
- (58) Paineau, E.; Antonova, K.; Baravian, C.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Dozov, I.; Impéror-Clerc, M.; Levitz, P.; Madsen, A.; Meneau, F.; Michot, L. J. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15858.
- (59) Paineau, E.; Michot, L. J.; Bihannic, I.; Baravian, C. *Langmuir* **2011**, *27*, 7806.
- (60) Paineau, E.; Bihannic, I.; Baravian, C.; Philippe, A.-M.; Davidson, P.; Levitz, P.;

- Funari, S. e. S.; Rochas, C.; Michot, L. J. *Langmuir* **2011**, *27*, 5562.
- (61) Baravian, C.; Michot, L. J.; Paineau, E.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Pior-Clerc, M. I.; Belamie, E.; Levitz, P. *Europhys. Lett.* **2010**, *60*, 36005.
- (62) Miyamoto, N.; Iijima, H.; Ohkubo, H.; Yamauchi, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4166.
- (63) Hemmen, H.; Ringdal, N. I.; Azevedo, E. N. D.; Engelsberg, M.; Hansen, E. L.; Meheust, Y.; Fossum, J. O.; Knudsen, K. D. *Langmuir* **2009**, *25*, 12507.
- (64) Dan, B.; Behabtu, N.; Martinez, A.; Evans, J. S.; Kosynkin, D. V.; Tour, J. M.; Pasquali, M.; Smalyukh, I. I. *Soft Matter* **2011**, *7*, 11154.
- (65) Kim, J. E.; Han, T. H.; Lee, S. H.; Kim, J. Y.; Ahn, C. W.; Yun, J. M.; Kim, S. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3043.
- (66) Aboutalebi, S. H.; Gudarzi, M. M.; Zheng, Q. B.; Kim, J.-K. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2978.
- (67) Xu, Z.; Gao, C. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2908.
- (68) Xu, Z.; Gao, C. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 571.
- (69) Zocher, V. H. *Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *147*, 91.
- (70) Davidson, P.; Garreau, A.; Livage, J. *Liquid Crystals* **1994**, *16*, 905.
- (71) Davidson, P.; Bourgaux, C.; Schouffet, L.; Sergot, P.; Williams, C.; Livage, J. *J. Phys. II France* **1995**, *5*, 1577.
- (72) Pelletier, O.; Bourgaux, C.; Diat, O.; Davidson, P.; Livage, J. *Eur. Phys. J. B* **1999**, *12*, 541.
- (73) Lamarque-Forget, S.; Pelletier, O.; Dozov, I.; Davidson, P.; Martinot-Lagarde, P.; Livage, J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1267.
- (74) Desvaux, H.; Gabriel, J.-C. P.; Berthault, P.; Camerel, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 373.
- (75) Commeinhes, X.; Davidson, P.; Bourgaux, C.; Livage, J. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 900.
- (76) Iyi, N.; Ebina, Y.; Sasaki, T. *J. Mater. Chem* **2011**, *21*, 8085.
- (77) Iyi, N.; Ebina, Y.; Sasaki, T. *Langmuir* **2008**, *24*, 5591.
- (78) Adachi-Pagano, M.; Forano, C.; Besse, J.-P. *Chem. Commun.* **2000**, 91.
- (79) Wang, N.; Liu, S.; Zhang, J.; Wu, Z.; Chen, J.; Sun, D. *Soft Matter* **2005**, *1*, 428.
- (80) Zhang, J.; Luan, L.; Zhu, W.; Liu, S.; Sun, D. *Langmuir* **2007**, *23*, 5331.
- (81) Mourad, M. C. D.; Devid, E. J.; Schooneveld, M. M. v.; Vonk, C.; Lekkerkerker, H. N. W. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10142.
- (82) Zhu, W.; Sun, D.; Liu, S.; Wang, N.; Zhang, J.; Luan, L. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2007**, *301*, 106.
- (83) Luan, L.; Liu, S.; Sun, D. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1462.
- (84) Luan, L.; Li, W.; Liu, S.; Sun, D. *Langmuir* **2009**, *25*, 6349.
- (85) Miyamoto, N.; Yamada, Y.; Koizumi, S.; Nakato, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4123.
- (86) Nakato, T.; Yamada, Y.; Miyamoto, N. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 1323.
- (87) Miyamoto, N.; Nakato, T. *Langmuir* **2003**, *19*, 8057.
- (88) Adams, M.; Dogic, Z.; Keller, S. L.; Fraden, S. *Nature* **1998**, *393*, 349.
- (89) Wensink, H. H.; Vroege, G. J.; Lekkerkerker, H. N. W. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7319.
- (90) Ramsay, J. D. F.; Swanton, S. W.; Bunce, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3919.

- (91) Schmidt, G.; Nakatani, A. I.; Han, C. C. *Rheol. Acta* **2002**, *41*, 45.
- (92) Schmidt, G.; Nakatani, A. I.; Butler, P. D.; Han, C. C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4725.
- (93) Schmidt, G.; Nakatani, A. I.; Butler, P. D.; Karim, A.; Han, C. C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7219.
- (94) Wang, X.; Gao, Y.; Mao, K.; Xue, G.; Chen, T.; Zhu, J.; Li, B.; Sun, P.; Jin, Q.; Ding, D. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6653.
- (95) Shah, M. J.; Thompson, D. C.; Hart, C. M. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 1170.
- (96) Shah, M. J. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2215.
- (97) Sasai, R.; Ikuta, N.; Yamaoka, K. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 17266.
- (98) Sasai, R.; Yamaoka, K. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17754.
- (99) Yamaoka, K.; Sasai, R.; Ikuta, N. *Chem. Lett.* **1994**, 563.
- (100) Camerel, F.; Gabriel, J.-C. P.; Batail, P. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 377.
- (101) Porion, P.; Faugere, A. M.; Michot, L. J.; Paineau, E.; Delville, A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14253.
- (102) Azevedo, E. N. d.; Engelsberg, M.; Fossum, J. O.; Souza, R. E. d. *Langmuir* **2007**, *23*, 5100.
- (103) Eguchi, M.; Angelone, M. S.; Yennawar, H. P.; Mallouk, T. E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11280.
- (104) Osterloh, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6248.
- (105) Kim, J. Y.; Osterloh, F. E.; Hiramatsu, H.; Dumas, R. K.; Liu, K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11151.
- (106) Liu, M.; Ishida, Y.; Ebina, Y.; Sasaki, T.; Hikima, T.; Takata, M.; Aida, T. *Nature* **2015**, *517*, 68.
- (107) Dozov, I.; Paineau, E.; Davidson, P.; Antonova, K.; Baravian, C.; Bihannic, I.; Michot, L. J. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 7751.
- (108) Inadomi, T.; Ikeda, S.; Okumura, Y.; Kikuchi, H.; Miyamoto, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1741.
- (109) Nakato, T.; Nakamura, K.; Shimada, Y.; Shido, Y.; Houryu, T.; Iimura, Y.; Miyata, H. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8934.
- (110) Nakato, T.; Nono, Y.; Mouri, E.; Nakata, M. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2014**, *16*, 955.
- (111) Shen, T.-Z.; Hong, S.-H.; Song, J.-K. *Nature Mater.* **2014**, *13*, 394.
- (112) Hong, S.-H.; Shen, T.-Z.; Song, J.-K. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 26304–26312.
- (113) Murata, K.; Haraguchi, K. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3385.
- (114) Haraguchi, K.; Li, H.-J.; SONG, L.; Murata, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6973.
- (115) Ma, X.; Li, Y.; Wang, W.; Ji, Q.; Xi, Y. *Eur. Polymer J.* **2013**, *49*, 389.
- (116) Liu, M.; Ishida, Y.; Ebina, Y.; Sasaki, T.; Aida, T. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2029.
- (117) Liu, J.; Song, G.; He, C.; Wang, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1002–1007.
- (118) Fan, J.; Shi, Z.; Lian, M.; Li, H.; Yin, J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7433.
- (119) Shen, J.; Yan, B.; Li, T.; Long, Y.; Li, N.; Ye, M. *Soft Matter* **2012**, *8*, 1831.
- (120) Haraguchi, K.; Takada, T. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4294.
- (121) Paineau, E.; Dozov, I.; Bihannic, I.; Baravian, C.; Krapf, M.-E. M.; Philippe, A.-M.; Rouziere, S. A. h.; Michot, L. J.; Davidson, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces*

2012, 4, 4296.

(122) Miyamoto, N.; Shintate, M.; Ikeda, S.; Hoshida, Y.; Yamauchi, Y.; Motokawa, R.; Annaka, M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1082.

(123) Mejia, A. F.; Ng, R.; Nguyen, P.; Shuai, M.; Acosta, H. Y.; Mannan, M. S.; Cheng, Z. *Soft Matter* **2013**, 9, 10257.

(124) Kim, Y. S.; Liu, M.; Ishida, Y.; Ebina, Y.; Osada, M.; Sasaki, T.; Hikima, T.; Takata, M.; Aida, T. *Nature Mater.* **2015**, 14, 1002.

(125) Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*; Elsevier: Amsterdam, 1948.

(126) Bates, M.; Frenkel, D. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6553.

(127) Brown, A. B. D.; Ferrero, C.; Narayanan, T.; Rennie, A. R. *Eur. Phys. J. B* **1999**, 11, 481.

(128) Ise, N.; Sogami, I. S. *Structure Formation in Solution - Ionic Polymers and Colloidal Particles*; Springer, 2005.

(129) Smalley, M. *Clay swelling and colloid stability*; CRC Press, 2006.

(130) Geng, F.; Ma, R.; Ebina, Y.; Yamauchi, Y.; Miyamoto, N.; Sasaki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5491.

(131) Geng, F.; Ma, R.; Nakamura, A.; Akatsuka, K.; Ebina, Y.; Yamauchi, Y.; Miyamoto, N.; Tateyama, Y.; Sasaki, T. *Nature Commun.* **2013**, 4, 1632.

(132) Song, Y.; Iyi, N.; Hoshida, T.; Ozawa, T. C.; Ebina, Y.; Ma, R.; Miyamoto, N.; Sasaki, T. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 17068.

(133) Helfrich, W. *Naturforsch.* **1978**, 33a, 305.

(134) Brown, A. B. D.; Clarke, S. M.; Rennie, A. R. *Langmuir* **1998**, 14, 3192.

第2章
層状ペロブスカイト
 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシート液晶の
合成

2.1. 緒言

コロイド粒子の自己組織化は、精密かつ簡易にメソスコピックスケールの構造を制御する方法として進化し、注目されている^{1,2}。特に、板状粒子は、多様な異方性構造に組織化することが可能である³⁻⁷。板状粒子の一種である無機ナノシートは、層状物質を剥離して得られ⁸⁻¹³、無機物特有の機能性を有し、異方性と低コストな点から注目されており、ナノチューブ¹⁴、ナノ構造ヘテロフィルム¹⁵や多孔質材料¹⁶⁻¹⁸などのナノ機能材料を得るための応用研究がされている。

緩く制御されたメソスケール構造を有するナノシートコロイドの液晶 (LC) 相は最近いくつかの研究者によって注目されている¹⁹⁻²⁵。横方向サイズとナノシートの濃度の制御された $K_4Nb_6O_{17}$ ナノシートコロイド液晶を用いた系統的な研究では²⁶、液晶層の形成が、基本的には排除体積効果に基づくオンサーガーの理論²⁷によって説明されることを明らかにされた。一方、無機ナノシート液晶の応用として、光エネルギー貯蔵のためのスマートコロイド²⁸、二次元核磁気共鳴分析のための異方性媒体¹⁹、異方性材料の鑄型²⁹としての報告がある。

しかし、ナノシートコロイドの液晶相の基本的な知見は未だに不足している。粘土鉱物系において、ゾル - ゲル遷移によって液晶相の発現が妨げられることがある^{25,30}。ナノシート液晶の等方-液晶相転移臨界濃度は、理論値よりも低く観測されることが多い³¹。幾つかのナノシート液晶系で、膨潤ラメラ構造が形成されたことが報告されているが^{19,32,33}、理論的な説明はまだ確立されていない。液晶相の形成は、異方性のコロイド系で理論的に驚くべきことではないが、高収率で完全に剥離したナノシートコロイド得ることは難しく、新規ナノシート液晶材料の合成は容易ではない。

以上のことを踏まえ、我々は一般組成式 $M[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ で示される Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイトに注目した。ここで M はカリウム、ナトリウム、プロトンなどの層間カチオン、 A サイト B サイトには様々な金属イオンが導入でき^{34,35}、組成および構造の変化により、層の厚さや電荷の違うナノシートを合成できる。これらの特徴はナノシート液晶の基本的な体系的研究のために有用である。さらに、この層状ペロブスカイトは光触媒³⁶、固体酸触媒³⁷、発光材料³⁸などとして応用できる豊富な機能を有している。このような機能に富んだ層状ペロブスカイトナノシートであるが、未だに液晶相の報告はない。そこで本研究では、Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイトナノシート $Ca_2Nb_3O_{10}$ のコロイドを従来の方法により合成し、その後濃縮することによって、この系がメソスケール構造の液晶相を発現すること明らかにした。

2.2.実験方法

既報^{34,36,39,40}と同様の方法により $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を固相合成により合成した。 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 粉末 10g を HNO_3 水溶液中 (11M、200mL) で3日間攪拌し $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を得た。その後遠心分離によって硝酸の洗浄を行った。得られた $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 粉末を $\text{TBAOH} : \text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ のモル比 = 2 : 1 となるように分散させ、60°Cで4日間攪拌して反応を行った。その後、遠心分離により未反応の $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ や余剰な TBAOH の除去を行うことにより単層剥離した $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートコロイド分散液を得た。その後エバポレーターにより 2.03 wt%まで濃縮し、以降はこのサンプルに純水を加え、種々の濃度のサンプルを調製した。

2.3.結果・考察

広角 X 線散乱 (WAXS) により、層状ペロブスカイトが濃縮されたコロイド溶液中において単層剥離していることを確認した。一般的にナノシートの剥離確認には透過型電子顕微鏡か原子間力顕微鏡が用いられるが、WAXS であれば、溶媒に分散したナノシートの大部分が剥離していることを容易に確認することができる^{36,40}。

Fig.1 は、ナノシートコロイド (2.03 wt%) の WAXS プロファイルを示す。 $q < 10 \text{ nm}^{-1}$ の範囲の散乱プロファイル $I(q)$ は、(1) に示す板状粒子 (厚さ $L=1.2 \text{ nm}$ で、半径 $R=370 \text{ nm}$) の理論的な散乱プロファイル[26]³³ と (Fig.1、破線) と一致している。

$$I(q) = \left(\frac{2}{q^2 R^2} \right) \left[1 - \frac{J_1(2qR)}{qR} \right] \frac{\sin^2(qL/2)}{(qL/2)^2} \quad (1)$$

ここで、 q は散乱ベクトルであり、 J_1 は、一次ベッセル関数である。 $q > 10 \text{ nm}^{-1}$ の範囲では、ペロブスカイトナノシート内部の結晶構造に起因してこの理論曲線から外れる。この範囲の $q = 16.2 \text{ nm}^{-1}$ と 22.9 nm^{-1} の強いピークは、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートの面内結晶の (100) 面と (110) 面に起因している。

2.03 wt% のコロイドの偏光顕微鏡では、ナノシート液晶の複屈折による強い干渉色が観察された (Fig. 2A)。1.09 wt% (Fig. 2b) と 0.81 wt% (Fig. 2c) の系を観察すると、濃度の減少に伴い複屈折は減少し、0.43 wt% 以下では複屈折は確認されなかった。しかし、0.43 wt% 以下では流動複屈折のみが確認された。この流動複屈折は、一般的に等方—液晶相転移濃度付近において確認されることが知られており、この付近の濃度が等方—液晶相転移濃度であると思われる。

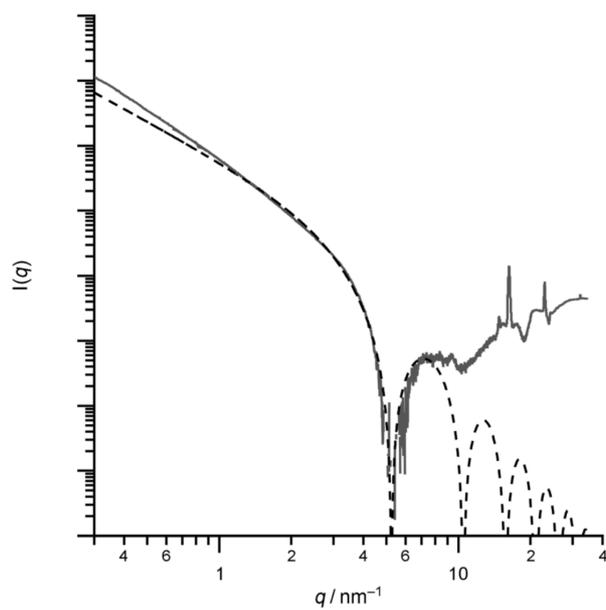


Figure 1. WAXS profiles of $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$ nanosheets colloids of 2.03 wt. %.

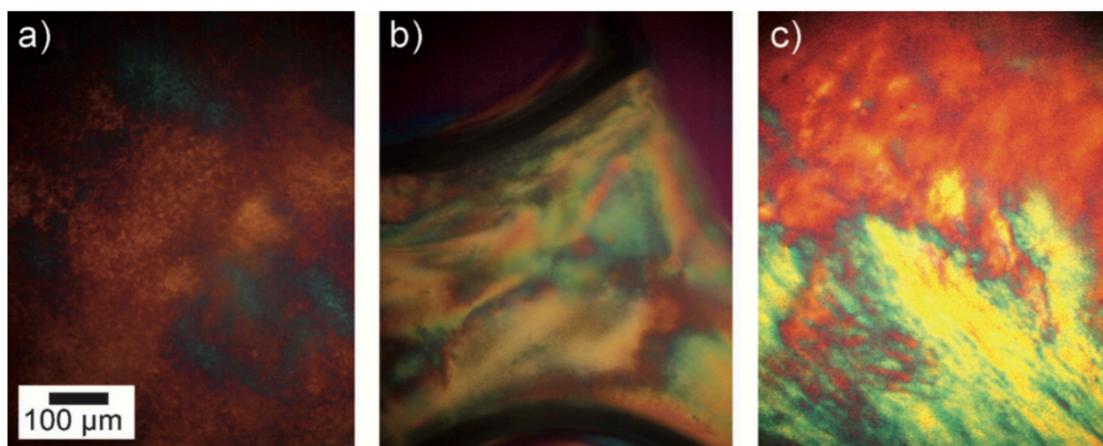


Figure 2. Polarized microscope images of the liquid-crystal phases of $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$ nanosheets colloids. The nanosheets concentrations are a) 0.81, b) 1.09, and c) 2.03 wt. %.

等方-液晶相転移濃度を定量的に評価するために、ナノシートコロイドの相分離挙動を検討した。0.43 wt%以上のナノシートコロイド分散液をガラスキャピラリー（内径0.85 mm）に封入し、24時間静置すると、下部に液晶相、上部に等方相が明確に分離した。このように観察された相分離挙動は、等方相と液晶相の二相混合状態となっているナノシートコロイドで一般的に観察されるものである^{7,19,23-26}。分離した液晶相では、ナノシートは回転を制御され、等方相よりも高い密度で分散している。このため、液晶相と等方相が分離する。Fig.3は液晶相の体積分率を、ナノシート濃度に対してプロットしたものである。0.43 wt%以下では、液晶相が観察されないが、0.43 wt%以上では二相混合状態になり液晶相分率が直線的に増加している。この結果から、等方-液晶相転移臨界濃度が0.43 wt%と決定された。この結果は偏光顕微鏡観察の結果と一致していた。

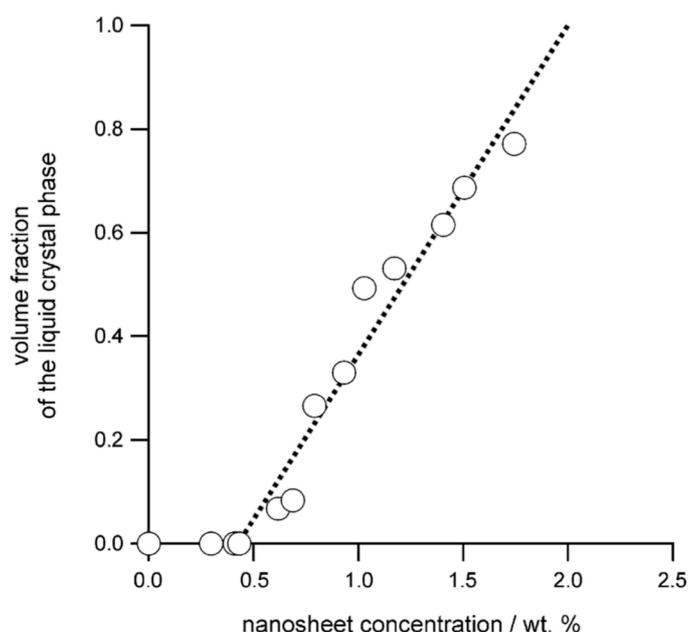


Figure 3. The volume fraction of the LC phase in the $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$ nanosheets colloid as the function of nanosheet concentration.

次に、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行うことで、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートの液晶相中でのラメラ構造の存在を確認した。Fig. 4 の右側は二次元 SAXS プロファイルを示す。ナノシートコロイド 2.03 wt%(Fig. 4a)の系では強い異方性のプロファイルを示した。一次元プロファイルにおいては $q = 0.196, 0.301, 0.409 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 32.1, 20.9, 15.4 \text{ nm}$) においてピークが確認され、高い構造秩序を有していることを示し。d 値の比は約 0.50 : 0.33 : 0.25 となっており、これらのピークは 64 nm の基底間隔の膨潤層状構造の (002)、(003)、(004)の反射ピークと帰属できる。さらにこの試料に純水を加え、1.62 wt% (Fig. 4b)、1.22 wt%(Fig. 4c)に希釈するとピーク強度は減少し、帰属される底面間隔はそれぞれ 73 nm、85 nm と増大した。さらに希釈し 0.82 wt%とした場合ではピークは観察されず (Fig. 4 d) に、二次元プロファイルからは弱い異方性が確認された。これは弱い配向秩序のみを有しているおり、ラメラ構造を有していないことを示している。

本系の底面間隔は報告されている粘土鉱物ナノシート³²と $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ³³の底面間隔比べると非常に大きい。理想的な一次元膨潤を形成していると考えると本系の 2.03wt%では 283nm となりかなり小さくなる。他の系においてもこの一次元膨潤の理想値と異なる結果が得られていることは報告されており、これは、ナノシート間の相互作用によりナノシートが不均一な分布^{32,33}をしていることで説明ができる。SAXS のピークの広さは構造規則性がそれほど高くないことを示していることから不均一な分布をしていることが推測される。

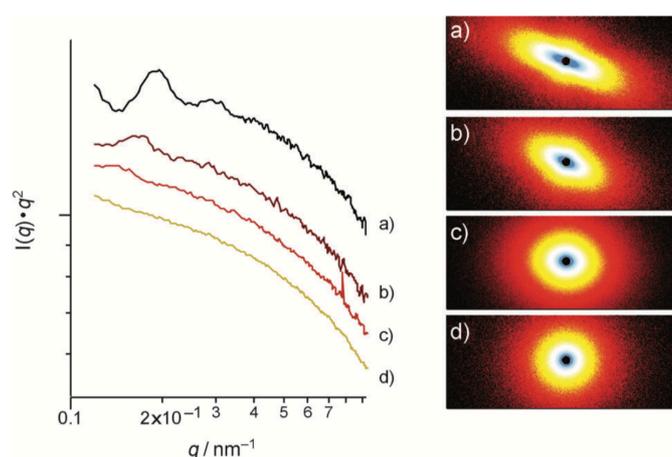


Figure 4. SAXS profiles of the liquid crystal phase of $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ nanosheets colloids. The nanosheet concentrations are: a) 2.03, b) 1.62, c) 1.22, and d) 0.81 wt. %. The images on the right side are the “raw” 2-dimensional SAXS profiles.

2.3. 結論

剥離によって得られた層状ペロブスカイト $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシート分散液の等方ー液晶相転移濃度を定量的に明らかにした。液晶相は SAXS によりメソスケールのラメラ構造を有していることが明らかになった。この研究を発端として、今後は様々な組成、層の厚さ、横サイズ、対カチオン、及びナノシートコロイドの液晶層の系統的な検討を行うことで、液晶相の構造と性質を制御するための要因が解明されることが期待される。

2.5 参考文献

- (1) Leunissen, M. E.; Christova, C. G.; Hynnine, A.-P.; Royall, C. P.; Campbell, A. I.; Imhof, A.; Dijkstra, M.; Roij, R. v.; Blaaderen, A. v. *Nature* **2005**, *437*, 235.
- (2) Adams, M.; Dogic, Z.; Keller, S. L.; Fraden, S. *Nature* **1998**, *393*, 349.
- (3) Li, L.; Walda, J.; Manna, L.; Alivisatos, A. P. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 557.
- (4) Dessombz, A.; Chiche, D.; Davidson, P.; Panine, P.; Chane, C.; Jolivet, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*.
- (5) Liu, S.; Zhang, J.; Wang, N.; Liu, W.; Zhang, C.; Sun, D. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3240.
- (6) Osterloh, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6248.
- (7) van der Kooij, F. M.; Kassapidou, K.; Lekkerkerker, H. N. W. *Nature* **2000**, *406*, 868.
- (8) Miyamoto, N.; Yamamoto, H.; Kaito, R.; Kuroda, K. *Chem. Commun.* **2002**, 2378.
- (9) Sugimoto, W.; Iwata, H.; Yasunaga, Y.; Murakami, Y.; Takasu, Y. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4226.
- (10) Sugimoto, W.; Iwata, H.; Yasunaga, Y.; Murakami, Y.; Takasu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4092.
- (11) Sakai, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5851.
- (12) Sasaki, T.; Watanabe, M.; Hashizume, H.; Yamada, H.; Nakazawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8329.
- (13) Schaak, R. E.; Mallouk, T. E. *Chem. Commun.* **2002**, 2002, 706.
- (14) Ma, R.; Bando, Y.; Sasaki, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2115.
- (15) Keller, S. W.; Kim, H.-N.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8817.
- (16) Sasaki, T.; Nakano, S.; Yamauchi, S.; Watanabe, M. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 602.
- (17) Kim, B. T. W.; Hur, S. G.; Hwang, S.-J.; Park, H.; Choi, W.; Choy, J.-H. *Adv.*

- Func. Mater.* **2007**, *17*, 307.
- (18) Kim, T. W.; Hwang, S.-J.; Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Park, H.; Choi, W.; Choy, J.-H. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 539.
- (19) Gabriel, J.-C. P.; Camerel, F.; Lemaire, B. J.; Desvaux, H.; Davidson, P.; Batail, P. *Nature* **2001**, *413*, 504.
- (20) Nakato, T.; Miyamoto, N.; Harada, A. *Chem. Commun.* **2004**, 78.
- (21) Miyamoto, N.; Nakato, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1267.
- (22) Ringdal, N. I.; Fonseca, D. M.; Hansen, E. L.; Hemmen, H.; Fossum, J. O. *Phys. Rev. E* **2010**, *81*, 041702.
- (23) Michot, L. J.; Bihannic, I.; Maddi, S.; Funari, S. S.; Baravian, C.; Levitz, P.; Davidson, P. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 16101.
- (24) Paineau, E.; Antonova, K.; Baravian, C.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Dozov, I.; Impéror-Clerc, M.; Levitz, P.; Madsen, A.; Meneau, F.; Michot, L. J. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15858.
- (25) Michot, L. J.; Bihannic, I.; Maddi, S.; Baravian, C.; Levitz, P.; Davidson, P. *Langmuir* **2008**, *24*, 3127.
- (26) Miyamoto, N.; Nakato, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6152.
- (27) Onsager, L. *Ann. NY Acad. Sci.* **1949**, *51*, 627.
- (28) Miyamoto, N.; Yamada, Y.; Koizumi, S.; Nakato, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4123.
- (29) Camerel, F.; Gabriel, J.-C. P.; Batail, P. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 377.
- (30) Gabriel, J.-C. P.; Sanchez, C.; Davidson, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11139.
- (31) Miyamoto, N.; Kuroda, K.; Ogawa, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4268.
- (32) Miyamoto, N.; Iijima, H.; Ohkubo, H.; Yamauchi, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4166.
- (33) Yamaguchi, D.; Miyamoto, N.; Koizumi, S.; Nakato, T.; Hashimoto, T. *Appl. Cryst.* **2007**, *40*, s101.
- (34) Treacy, M. M. J.; Rice, S. B.; Jacobson, A. J.; Lewandowski, J. T. *Chem. Mater* **1990**, *2*, 279.
- (35) Schaak, R. E.; Mallouk, T. E. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1455.
- (36) Ebina, Y.; Sasaki, T.; Harada, M.; Watanabe, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4390.
- (37) Takagaki, A.; Sugisawa, M.; Lu, D.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Domen, K.; Hayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5479.

- (38) Kudo, A.; Sakata, T. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15963.
- (39) Xu, F. F.; Ebina, Y.; Bando, Y.; Sasaki, T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9638.
- (40) Schaak, R. E.; Mallouk, T. E. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2513.

第3章

厚さの異なる層状ペロブスカイト ナノシート液晶の液晶相

3.1. 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¹⁾。無機ナノシートのコロイド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²⁾。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³⁾。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⁴⁾。現在ナノシート液晶は10種類程度報告されているが、ナノシートの種類によっても液晶構造は異なっている。中でも層状アンチモリン酸系では200 nm以上の底面間隔かつ高い構造秩序の膨潤ラメラ構造⁵⁾を形成し、白色光下で構造色を示す。構造色をもつナノシートは、色剤やセンサー等への応用も可能で興味深い。

様々な応用に向けて、ナノシート液晶の構造や特性を制御することは重要だが、その為の因子は、ナノシートの化学組成や電荷密度、厚さなど、様々なものが考えられる。また形成のメカニズムについてもまだまだ不明な点が多く、さらなる基礎研究が必要である。そこで我々は、第2章で述べたように、1つの理想的なモデル系として $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ の組成式を持つDion - Jacobson型層状ペロブスカイトに着目し、その一種である $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 系のナノシートコロイドが液晶性を示すことを明らかにした。この系は、光触媒活性等の様々な機能を有している事が知られており、応用面からも興味深い物質系である。

本章では、第2章で検討した系を拡張し、 $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 3 - 5$)の組成式を持つ一連のDion-Jacobson型層状ペロブスカイト(Figure 1b)³⁴⁾を用いた詳細な検討について述べる。層の厚みが段階的に異なる一連のナノシートを用いることで、ナノシート厚みが、ナノシート液晶の構造や相挙動などの挙動に与える影響を世界で初めて実験的に明らかにした。さらに、基礎的な検討結果をもとに系の最適化を行ったところ、これまでにまだ数例しか報告のない構造色を発現する液晶相が得られた。

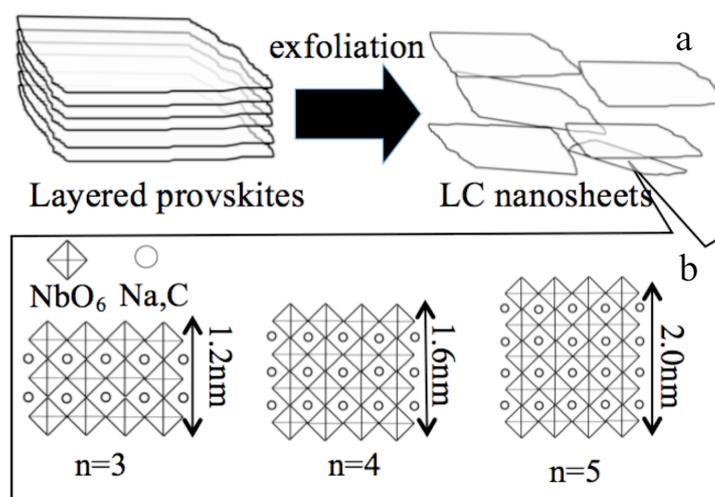


Figure.1. Schematic models for the formation of LC nanosheets of layered perovskites with varied thickness.

3.2. 実験方法

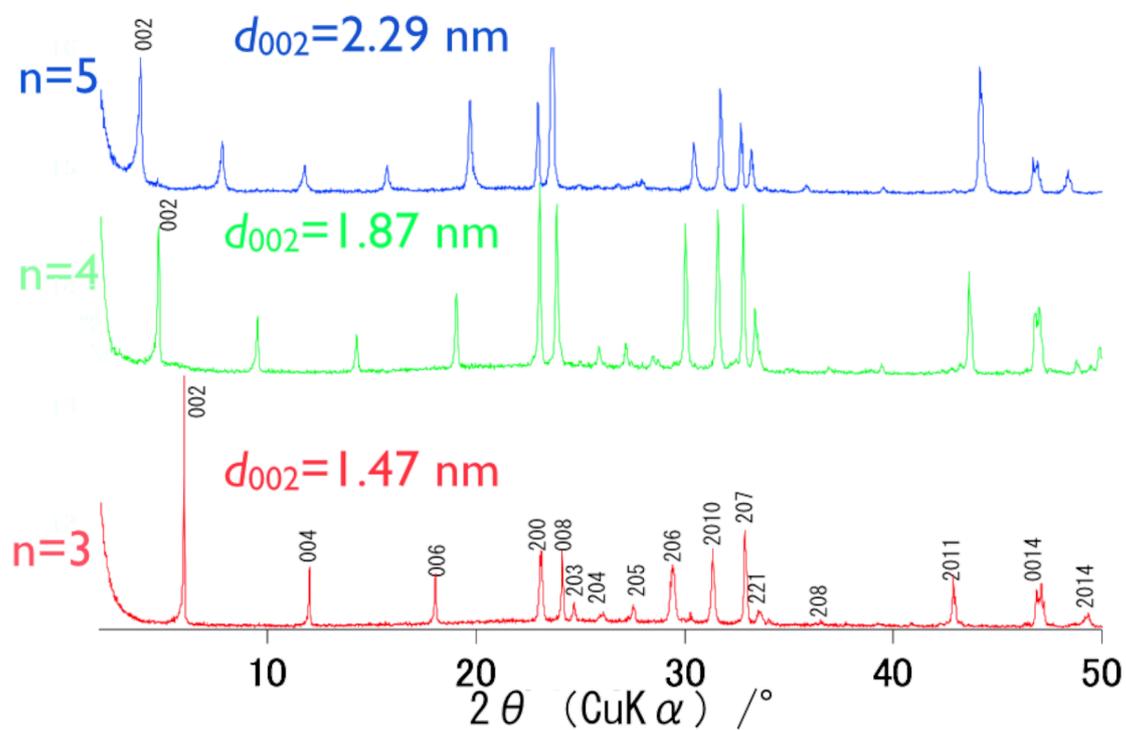
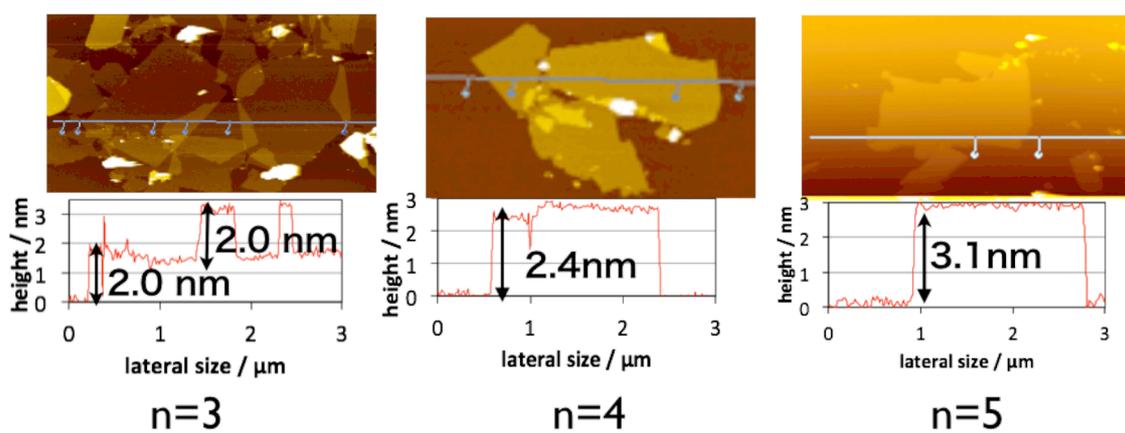
既報⁶⁾に基づき $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 3, 4, 5$) 粉末をそれぞれ合成した。まず NaNbO_3 の合成を行った。炭酸ナトリウムと五酸化ニオブをモル比 1 : 1 にて瑪瑙乳鉢で混合し、白金ルツボにて 1200 度で 12 時間合成を行った。そして、第 2 章で説明した $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と、得られた NaNbO_3 それぞれ table 1 に示すモル比にて混合し、1300 度で 24 時間焼成を行い、XRD にて合成確認を行った。これらの粉末を酸処理後、テトラブチルアンモニウム水酸化物 (TBAOH) との反応によりナノシートコロイドを得た。得られたナノシートコロイドは剥離剤である TBAOH が過剰に入ったコロイドであるために、TBAOH の影響を少なくするために過剰な TBAOH の除去を行った。15000rpm で一時間遠心分離を行い、コロイドを沈降させ、上澄みを除去し、純水を加え攪拌する、という操作を 5 回繰り返すことにより過剰な TBAOH を除去した試料を得た。得られた試料は原子間力顕微鏡 (AFM) により剥離確認を行い、偏光顕微鏡、目視のクロスニコル観察、小角 X 線散乱 (SAXS) によってナノシートコロイドの等方 - 液晶相転移挙動及び構造の評価を行った。

3.3. 結果・考察

3.3.1. 合成されたナノシートの粒径と厚さ

得られた $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 3, 4, 5$)粉末のXRD測定ではそれぞれ1.47 nm、1.87 nm、2.29 nmの底面間隔の層状構造に帰属されるピークが観察された (Figure 2)。他のピークも既報⁶⁾と一致しており、目的の層状物質が単相で合成できている事がわかった。層状物質の剥離確認をAFMで行ったところ(Figure 2)、 $n = 3$ では2.0 nm、 $n = 4$ では2.4 nm、 $n = 5$ では3.1 nmという均一の厚さのナノシートが多数観察され、未剥離と思われる厚さの大きな粒子は観察されなかった。これらのことから、分散液中のナノシートは単層に剥離している事がわかった。ナノシート厚さは n の増加とともに増加していた。しかし結晶学的に予想される厚みは、1.2, 1.6, 2.1 nmであり、観測された値の方がやや大きい。一般的にナノシートのAFMでの測定は基板と試料の間に水分子や、剥離剤が挟み込まれることがあり、本測定で得られた厚みは剥離したナノシートと基板の間にTBAイオンが存在していると考えれば結晶学的な厚みと等しいことが想定される。

次に、ナノシートの横サイズの評価を行った。AFM像から多数のナノシートの横方向サイズを計測して平均サイズを求めたところ、 $n=3,4,5$ の系でそれぞれ1.3, 1.5、1.4 μm と、ほぼ同様の値であった。平均粒径はDLSによる測定も行った。その結果、 $n = 3$ では567 nm, $n = 4$ では636 nm, $n = 5$ では760 nmとなり、AFMからの結果よりも若干小さいが、すべての系がほぼ同様の値であるという傾向は同様であった。AFM結果との相違がみられる理由は、ナノシートの厚さが非常に薄く、完全な板状粒子としての振る舞いをしておらず、紙のようにしなり回転しているために起こったと考えられる。

Figure 2 X-ray diffraction patterns of layered perovskite ($n = 3 - 5$).Figure 3 Atomic force microscope images of the perovskite nanosheets ($n = 3 - 5$).

3.3.2.未洗浄のナノシートコロイドの検討

得られたナノシートコロイド(0.2 - 0.8 Vol%)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、液晶特有のテクスチャが確認された (Figure 4)。また目視でコロイドを観察すると縞模様が確認された。しかし、0.1 Vol%では定常的な複屈折が確認されず流動複屈折のみが確認された。したがって、全ての系で等方相から等方/液晶二相共存状態への相転移濃度は0.1~0.2 Vol%であると考えられた。Onsager理論では⁹、以下の式に従って異方性コロイドの液晶相転移濃度が予測される。

$$\phi_l = 3.3 \frac{4L}{\pi D} \quad \text{式 (1)}$$

この式に基づいて算出された相転移濃度の理論値は、n=3,4,5の系でそれぞれ0.39, 0.45および0.60 vol%となった。理論値の方が実験値よりもやや大きいのが、これは他のナノシート液晶系でも一般的に観察されている現象である^{10 11}。(1)式の根拠となるOnsager理論では、粒径や形状の分布等が考慮されていないが、これらを考慮すると、理論値が低濃度側にシフトし実験系との差が少なくなることがわかっている。

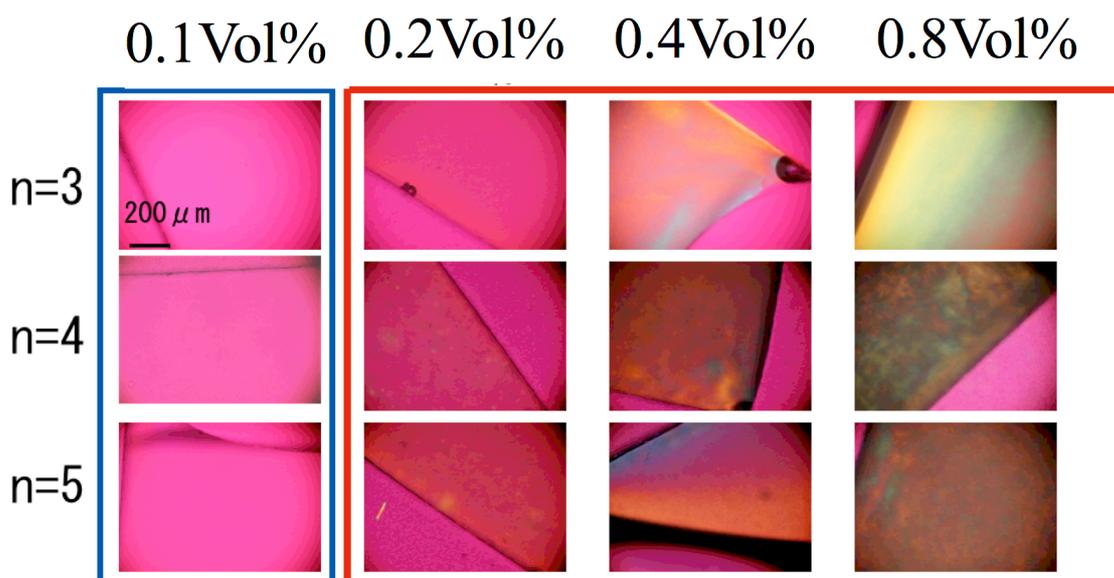


Figure 4 Polarizing microscope images of the perovskite nanosheet colloids.

次に $n = 4$ の系でSAXSによる構造解析を行った。ナノシート濃度1.63 vol%では底面間隔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(Figure 5a)。溶液内で全てのナノシートの重心点が、時間平均として、等間隔に配置されていると考え、重心点間の距離 d_{theo} は以下の式で求められ、この d_{theo} が観測される面間隔と対応していると考えられる。

$$d_{theo} = \left(\frac{\pi D^2 L}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \phi^{-\frac{1}{3}} \quad \text{式 (2)}$$

ただし、 D はナノシートの 粒径、 L はナノシートの厚み、 Φ はナノシートの体積分率濃度である。ここで本系について、 $D = 1300$ nm、 $L = 1.6$ nm、 $\Phi = 1.63$ vol% として d_{theo} を計算すると114 nmとなり、実験結果の7.5 nmと比べ非常に大きい。この原因は、溶液中のナノシートが等間隔で配置されていない事を意味する。通常、溶液中のナノシートは、ナノシート自体が持つ負電荷に起因する斥力によって安定に分散していると考えられる。しかし、DLVO理論⁷⁾によれば、過剰な塩の存在により粒子間斥力が弱まる事が知られている。Figure 5aに示したナノシートコロイド中には合成の際に添加したTBA+イオンが過剰に存在しており、バルク塩濃度は 10^{-2} M程度となっている。このため、ナノシート間の斥力が遮蔽され、底面間隔が狭くなっていると考えられた。

3.3.3.バルク塩濃度の影響

そこで、過剰なTBA+イオンを除去する洗浄操作を行い、塩濃度の影響を検討した。試料の遠心分離、上澄み除去、純水の再添加を洗浄の1プロセスとし、5回の洗浄操作を行った。各回の試料をSAXSにより測定したところ、底面間隔は洗浄前の7.5 nmから122 nmまで大きく増大した (Figure 5 b - f)。洗浄4回目以降では、底面間隔の増大は見られず、更に6回以上の洗浄を繰り返すと、コロイドは不安定化し凝集しやすくなった。剥離状態を安定化させるのに必要なTBA+イオンまでもが除去された為だと考えられる。 $n = 3, 5$ の系においても5回洗浄を行う事でバルク相のTBA+が除去され、底面間隔が最大となり更に安定なコロイドが得られた。

このように、余剰のTBA+を除去することによってナノシート間の相互作用を最適化されることが示されたが、より定量的な情報を得るため、5回の洗浄を行った試料に一定量のTBA+を添加した試料を調製し、SAXSによる検討を行った。Figure 6に層状ペロブスカイトナノシート $n=3, 5$ の系の底面間隔 d をTBAの滴下量でプロットしたものを示す。滴下量が 5.0×10^{-4} Mを越えるまでは底面間隔の大きな減少が見られないが、 1.0×10^{-3} Mを越えると大きく面間隔が減少した。面間隔の減少はTBA+イオンが静電的反発を遮蔽し、ナノシー

ト間の斥力が弱くなったためだと考えられる。さらにこの結果は洗浄操作によりTBA⁺イオンが除去され、ほぼ影響を与えていない試料が得られていることを示している。

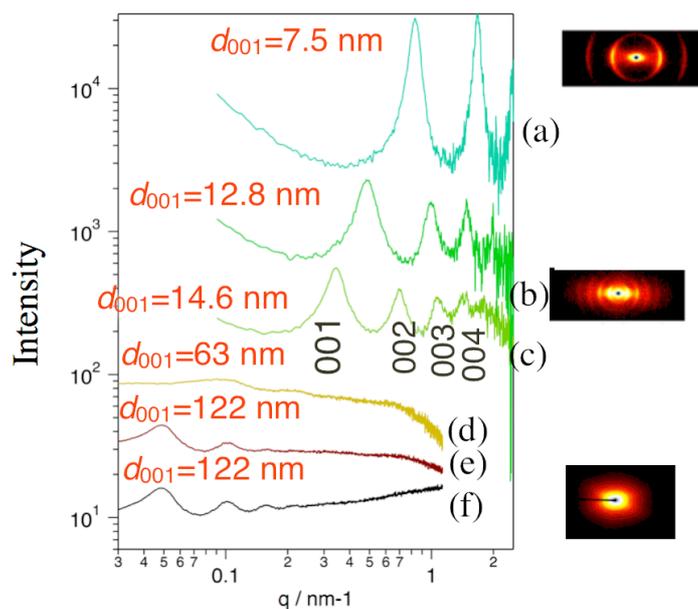


Figure 5 SAXS patterns of the (a)as-prepared and (b) - (f) washed perovskite nanosheet colloids ($n = 4$ $\Phi = 1.63$ Vol%). The samples were washed (b)1, (c)2, (d)3, (e)4, and (f)5 times.

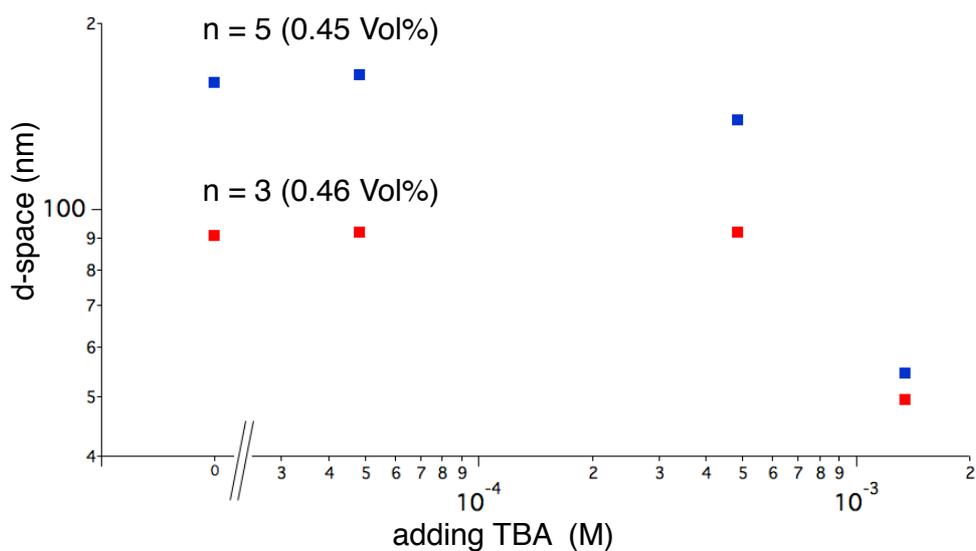


Figure.6 The TBA⁺ adding conc. dependence of the SAXS patterns of the perovskite nanosheet colloids ($n = 3, 5$) washed 5 times.

3.3.4. ナノシート厚さの影響

前項で述べたように、洗浄を5回行ったサンプルでは、ナノシート間の斥力が最大化され、底面間隔が最大の値をとることがわかった。以降この条件で調製したサンプルについて、更なる検討を行った。

Figure 7にナノシート濃度0.02 ~ 0.95 Vol%の洗浄後のサンプル (n = 4) のSAXSパターンを示す。ナノシート濃度の増加とともに底面間隔は減少し、ピーク強度が低下している。これはナノシートの個数密度の減少により、構造の秩序性が低下した為だと考えている。n = 3 (Figure 8)、およびn = 5 (Figure 9)の系についても同様の測定を行ったが、やはり類似の傾向が見られた。これらの測定結果から、底面間隔とナノシート濃度の関係を得た (Figure 10)。底面間隔の対数とナノシート濃度の対数はほぼ直線関係になっており、以下の式でaとbをパラメータとしてフィッティングを行った所、傾きbはすべて約-0.33となった。Fitting結果は図中に実線で示した。

$$d = a\phi^b \quad (2)$$

この傾きの値は、式1とほぼ一致している事から、本系ではナノシートが溶媒中で均一分散していると考えられた。

一方Figure 10からは、ナノシート厚みnが大きい程、d値が大きくなる傾向が明らかである。他の条件が全て同じだとすると、d値がナノシート厚さLの1/3乗に比例する事が、式1から予想されるため、このような傾向が見られたといえる。しかし、実測されたnの違いによるd値の違いは、式1から予想された違いよりも2倍程度大きいことから、ナノシートの厚みが、式1で想定される以上にd値に影響を与えているものと推測される。ナノシート厚みが薄くなるとナノシートの剛性が下がるため、完全な2次元の板状形態を維持しにくくなり、排除体積の減少や斥力相互作用の減少のために液晶形成能が低下するためではないかと考えている。実際にそれを示すかのように、AFMで観察された平均粒径はn = 5の系が一番小さいにもかかわらず、DLSではnが増すに連れて大きくなっていることがわかる。

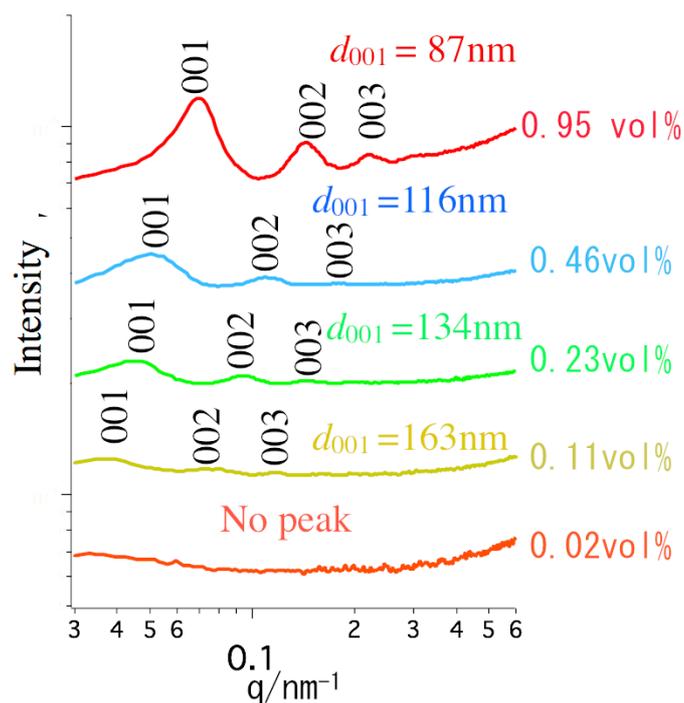


Figure 7 The nanosheet conc. dependence of the SAXS patterns of the perovskite nanosheet colloids ($n=4$) washed 5 times.

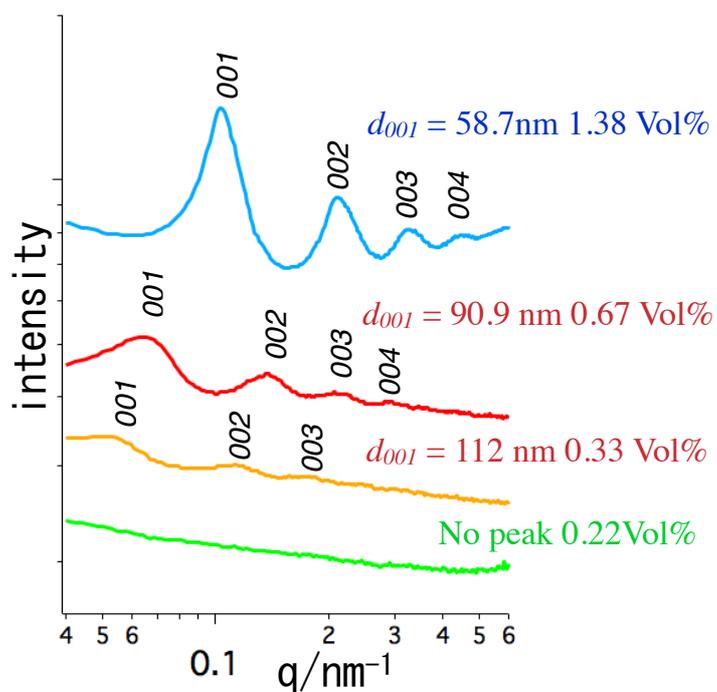


Figure. 8 The nanosheet conc. dependence of the SAXS patterns of the perovskite nanosheet colloids ($n=3$) washed 5 times.

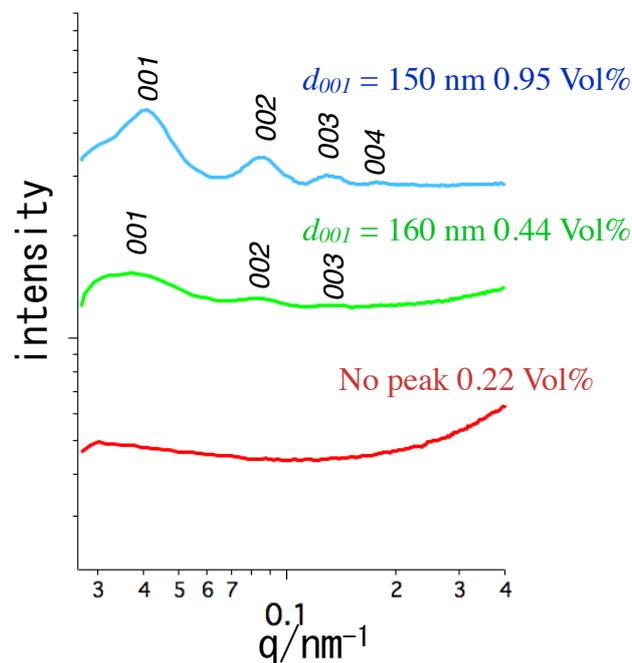


Figure. 9 The nanosheet conc. dependence of the SAXS patterns of the perovskite nanosheet colloids ($n = 5$) washed 5 times.

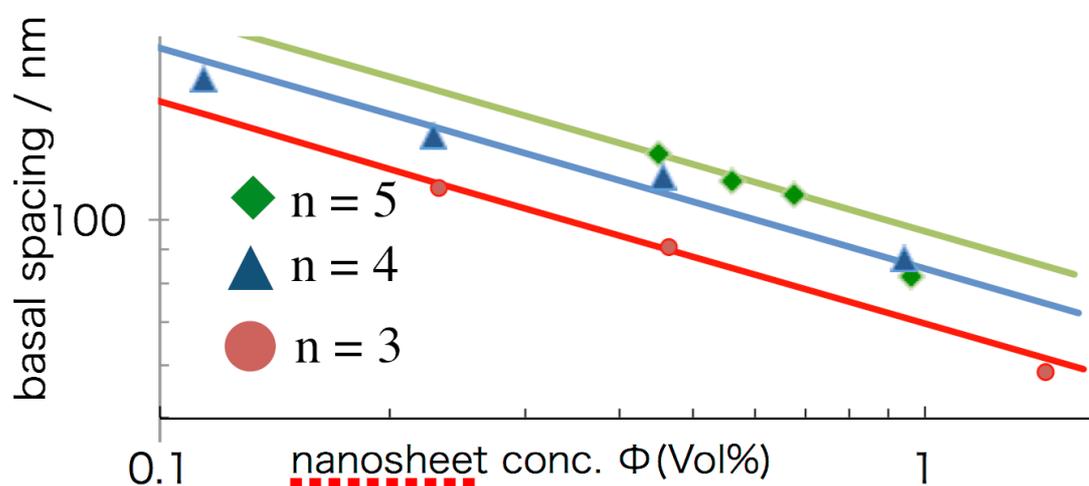


Figure. 10 The basal spacing of the washed perovskites nanosheet colloids ($n = 3 - 5$) as the function of the nanosheets conc. The solid lines are fitting lines.

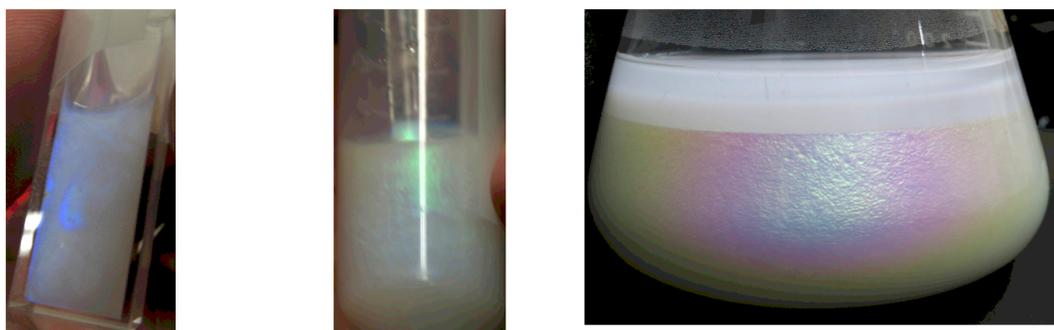
3.3.5. 構造色

洗浄後の試料は底面間隔の増大により白色光下で構造色が確認された。この現象は洗浄前には確認されなかった。 $n = 3$, $\Phi = 1.4 \text{ vol\%}$ の系では青色、 $n = 4$, $\Phi = 0.95 \text{ vol\%}$ の系では緑色、 $n = 5$, $\Phi = 0.96 \text{ vol\%}$ の系では赤色～青緑色の構造色が確認された(Figure 11)。

一般的に規則構造から発現する構造色は光の回折によって説明され、最大反射波長は以下に示すブラッグの式により説明される。

$$n\lambda = 2d\sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2(\theta)} \quad (3)$$

ただし d は底面間隔、 n_{eff} は屈折率、 θ は観測角、 λ は最大反射波長である。しかし、 $r = 1.33$ (水の屈折率)、 $d = 150 \text{ nm}$ 、 $\theta = 90^\circ$ として $n = 5$ の系を考えると最大反射波長は 410 nm となり、観察された色彩と一致しない。そこで、多層薄膜構造モデル⁸⁾に基づくスペクトル計算を試みた。ナノシートの屈折率は 2.5 、水の屈折率を 1.33 とし、厚さ 2.0 nm のナノシート層と厚さ 150 nm の水相が交互に 7 層積層した構造を仮定して、理論計算を行ったところ、観察された色と対応する理論反射スペクトルが得られた(Figure 12)。



$n = 3, \Phi = 1.4 \text{ Vol\%}$ $n = 4, \Phi = 0.95 \text{ Vol\%}$ $n = 5, \Phi = 0.96 \text{ Vol\%}$

Figure 11 Structural colors of the nanosheet colloids observed under white illumination.

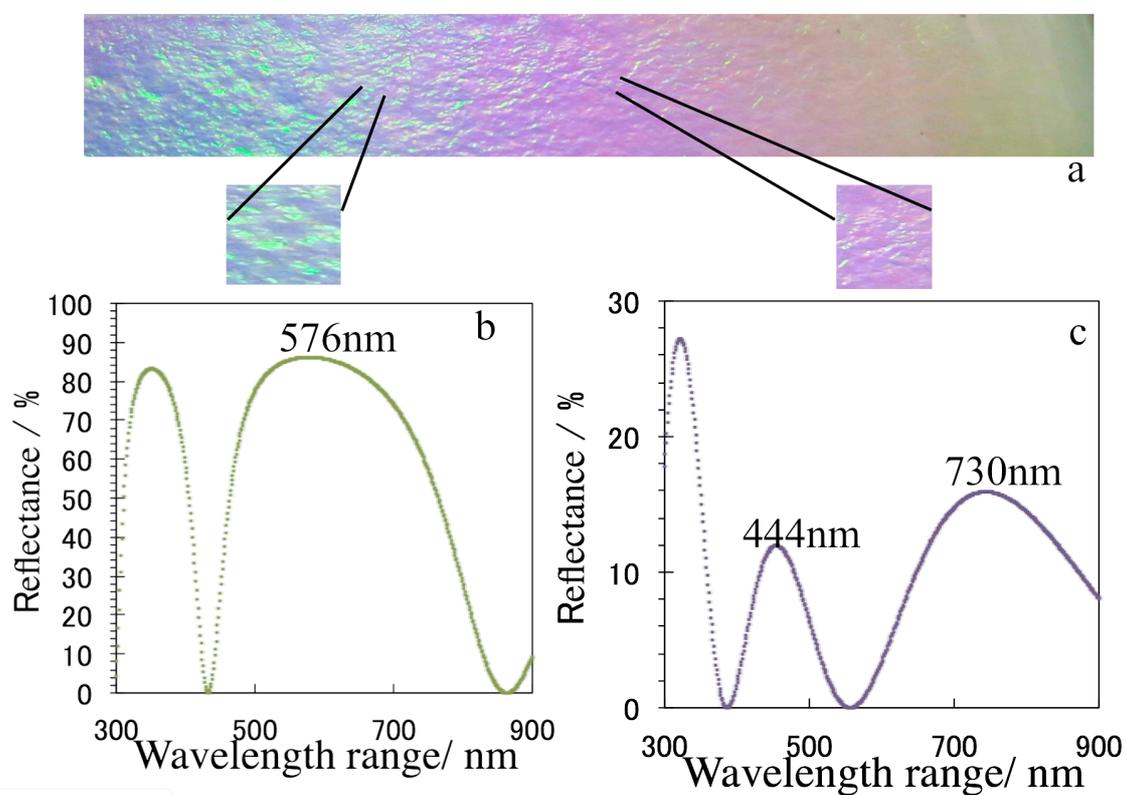


Figure 12 (a)Enlarged image of the perovskite nanosheet colloid ($n = 5, \Phi = 0.96 \text{ vol.}\%$) and the (b)(c)theoretical reflection spectra calculated based on the multi-layer structure model for the observation angles θ of (b) 80° and (c) 40° .

3.4. 結論

厚さの段階的に異なる層状ペロブスカイトナノシート液晶の合成に成功し、ナノシート濃度の減少、塩濃度の減少、ナノシート厚みの増大とともに底面間隔が増大する事が明らかとなった。ナノシートの厚みが液晶相形成に与える影響を明らかにしたのは本研究が初めてであり、基礎科学的に重要な成果である。この知見を活かしてさらなる検討を進めることによってナノシート液晶に関する包括的な理解が進み、複合機能材料創製などの応用展開が可能になるものと考えられる。また、底面間隔が非常に大きく、高い構造秩序性をもったラメラ構造の液晶相が形成された場合、多層薄膜構造による構造色が発現した。ナノシートの構造は外部からの物質添加によって容易に変化するので、微量の物質を構造色変化によって検出するセンサーなどとしての応用も期待される。

3.5. 参考文献

- (1)黒田一幸, 佐々木高義 編, "無機ナノシートの科学と応用", 株式会社シーエムシー出版, 東京, 2005.
- (2)Nakato, T., Miyamoto, N. & Harada, A. Chem. Commun. 78-79 2004.
- (3)Miyamoto, N. & Nakato, T. Israel J. Chem. 2012, 52, 881.
- (4)Miyamoto, N. & Nakato, T. J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 6152.
- (5)J.-C. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson, P. Batail, Nature, 2001, 413, 504.
- (6)F. F. Xu, Y. Ebina, Y. Bando, T. Sasaki, J. Phys. Chem. B., 2003, 107, 9638.
- (7)J. N. Israelachvili, "分子間力と表面力", 朝倉書店, 1996.
- (8)木下修一, "生物ナノフォトニクス-構造色入門", 朝倉書店, 2010
- (9) Onsager, L. Ann. NY Acad. Sci. 1949, 51, 627.
- (10) Miyamoto, N.; Nakato, T. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 6152.
- (11) Mejia, A. F.; Chang, Y.-W.; Ng, R.; Shuai, M.; Mannan, M. S.; Cheng, Z. Phys. Rev. E 2012, 85, 061708.

第4章

構造色を示すナノシートコロイドの可視スペクトル測定

4.1. 緒言

層状結晶の剥離によって得られる無機ナノシートは、母結晶の結晶構造に由来する約1 nmの均一な厚さと最大数百 μm にもおよぶ横方向のサイズ¹を有する異方性ナノ粒子である。ナノシートは極めて大きな異方性に起因する物性や、さまざまな化学組成の材料を得ることのできる多様性などの多くの特徴を持ち、ヘテロ構造を持つ薄膜²や多孔質材料³などの機能性ナノ材料を合成するために用いられてきた。

一方、最近では、ナノシートが水に分散したコロイドがソフトマテリアルや複雑液体として注目されている^{4,6}。特に、ナノシートが溶媒中で自発的に配向することによって形成される液晶状態は極めて興味深い。このような液晶相では、ナノシートが単に配向するだけではなく、数nmから最大数百nmにおよぶ巨大な面間隔を持つ膨潤ラメラ構造が形成されることもある⁷。液晶相は、ナノシートの重量分率1 wt%以下という極めて低い濃度でも形成されるため、この液晶は流動性が高い。また、通常の有機分子に基づく液晶と比較すると、液晶を形成する単位物質（メソゲン）自体が桁違いに大きいため、自発的に形成される配向ドメインも大きくなり、また外場による配向も容易である。また、有機物の液晶と異なり、無機物由来の電気物性や磁性などの機能を容易に付与できる上、有機分子や有機高分子との複合化によって、様々な機能性ナノ複合体を得ることができるというメリットがある。実際、宮元らは異方的な物質輸送特性などを持つナノシート液晶/高分子複合ゲルを最近報告した⁸。

第2章でDion-Jacobson型層状ペロブスカイトの一種である $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ のナノシートコロイドが液晶性を示す事を報告した⁹。第3章ではさらに展開し、類縁化合物である $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3-5$)の液晶性と膨潤ラメラ構造についても報告した。その過程において、 $\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ が100 nm以上の非常に大きな面間隔をもつラメラ構造を形成し、そのような構造に起因する構造色を発現することを見いだしている。ナノシート液晶における構造色発色は、原理的には容易に予測される現象であるが、実際の報告は極めて少なく詳細な検討も行われていない^{7,10}。そこで本章では、絶対反射率測定が可能な紫外可視分光器を用いて、層状ペロブスカイト系ナノシート液晶の構造色を定量的に把握することを試みた。絶対率反射装置であれば、透過率でなく反射スペクトルを測定することができ、反射により観察された色の測定が可能である。

4.2. 実験方法

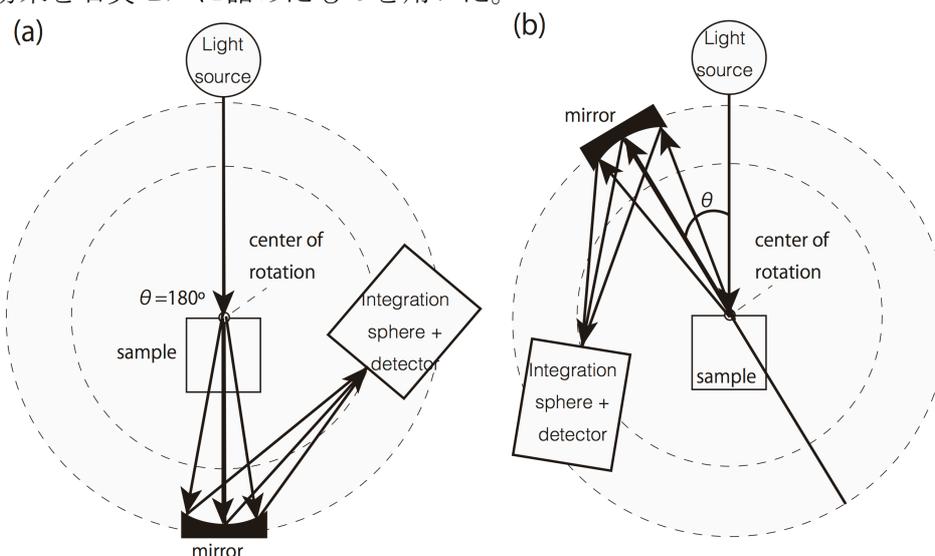
4.2.1. サンプル調整

既報¹⁾に従い合成した層状ペロブスカイト $\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ をテトラブチルアンモニウム水酸化物水溶液中に分散し、室温で1週間振盪した。その後、遠心分離(1500 rpm, 1 h)により、未剥離の沈殿物と剥離したナノシートコロイドの上澄みに分離した。その後、上澄み液を遠心分離(15000 rpm, 1 h)により上澄みを除去することで、剥離ナノシートの濃縮されたゾルを得た。このゾルに純粋を加えて攪拌し再度遠心分離をして上澄みを除去する操作を5回行うことで、余剰のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを除去し、6.5wt%に濃度調整したナノシートコロイドをサンプルとした。

4.2.2. キャラクターゼーション

得られたサンプルを光路長 1cm の石英セルに入れ、蛍光灯の白色光下で観察した。紫外可視分光光度計(日本分光 V-650)に絶対反射率測定ユニット(日本分光 ARSV732)を備え付けて、このセルに入れたサンプルの反射スペクトル測定を行った。装置の光学系を Scheme 1 に示す。本光学系では、サンプルセルの表面の1点を回転中心として、サンプルセルと検出部が独立に回転するようになっている。検出部については、光源からの入射光と検出部方向のなす角を θ とすると、 $\theta = 10^\circ \sim 180^\circ$ までの範囲で角度を設定可能である。破線に従い設定可能となっている。検出部はミラー、積分球、および検出器から構成されており、反射光は、ミラーを介して積分球に入射し検出器に達する。ミラーと積分球を用いた光学系になっているため、積分球への反射光のスペクトルが測定される。ミラーと検出器は、Scheme 1 中の点線に沿って回転するが、回転中心から検出部までの光学配置は常に変わらない。

今回の測定では、サンプル面と垂直に光源からの光が入射するように、サンプル角度は固定した。ダーク測定では、積分球の入り口を黒紙で塞いで測定を行った。次に黒紙を取り除き、 $\theta = 180^\circ$ に設定して (Scheme 1a) サンプル部に何も設置しない状態で、検出部にプローブ光をそのまま入射させてベースライン測定を行った。その後、 $\theta = 10^\circ$ (Scheme 1b) として、リファレンスサンプルおよび、各サンプルの測定を行った。リファレンスサンプルとしては、可視波長領域で高い絶対反射率を持つ硫酸バリウム粉末を石英セルに詰めたものを用いた。



Scheme 1. The setup diagram for absolute reflectance measuring device. (a)Base line measuring($\theta = 180^\circ$), (b)Sample measuring($\theta = 10^\circ$)

4.3. 結果・考察

サンプルの反射スペクトル $R(\lambda)$ スペクトルは、ダーク、ベースライン、およびサンプルを測定した各信号強度スペクトルである $I_D(\lambda)$ 、 $I_B(\lambda)$ および $I_S(\lambda)$ から以下のようにして得られた。まずダーク測定では、検出器への光を遮断し、検出器自体の特性や自然放射線等に起因する信号 $I_D(\lambda)$ を得た。次に、Scheme 1aのセットアップで試料部に何も設置せず測定することで、全入射光を検出部に入射させ、ベースラインスペクトル $I_B(\lambda)$ を得た。最後に、Scheme 1bのセットアップで、サンプルの測定により $I_S(\lambda)$ を得た。これらのデータから、サンプルの反射スペクトル $R(\lambda)$ (%)は以下のように求められた。

$$R(\lambda) = (I_S(\lambda) - I_D(\lambda)) / (I_B(\lambda) - I_D(\lambda)) \times 100$$

上記の方法に従って、 $\theta = 10^\circ$ として、各サンプルの測定を行った。まず、リフレンス用サンプルとして硫酸バリウム粉末を石英セルに充填して測定した。Figure. 1aに結果を示す。可視光領域ではほぼ一定の1%程度の反射率を示し、紫外光領域では反射率の減少が見られた。石英セルのみを測定した場合も、300 nm以下で反射率の減少が見られている(Figure.1c)。一方、石英セルを用いず、硫酸バリウム粉末のみを測定した場合では紫外光領域の反射率減少は見られなかった。従って、この紫外光領域での反射率減少はセル由来であると考えられた。

次に、薄い赤色の構造色を呈するナノシートコロイドの測定を行った。Fig. 1bに示したとおり、370nmと703nmにピークが見られ、270nmに極小を有した。703 nmのピークは、今回測定対象としている構造色由来のピークと考えられた。一方、270 nmの極小は、半導体であるペロブスカイトナノシートのバンドギャップ由来の吸収によるものと考えられた。また370 nmのピークは270 nmの極小が存在するために現れた見かけ上のピークと考えられた。このことは、ナノシートコロイドの紫外可視スペクトルを透過光学系(Scheme 1a)で測定により確認された (Figure. 2)。スペクトル全体では、コロイドの光散乱に由来して、短波長側に向かって透過率が単調に減少しているが、300 nm付近からは急激に透過率が減少していた。より希薄なコロイド系(Fig. 2a, 2b)では、透過率の極小(吸収ピーク)が270 nmに現れた。

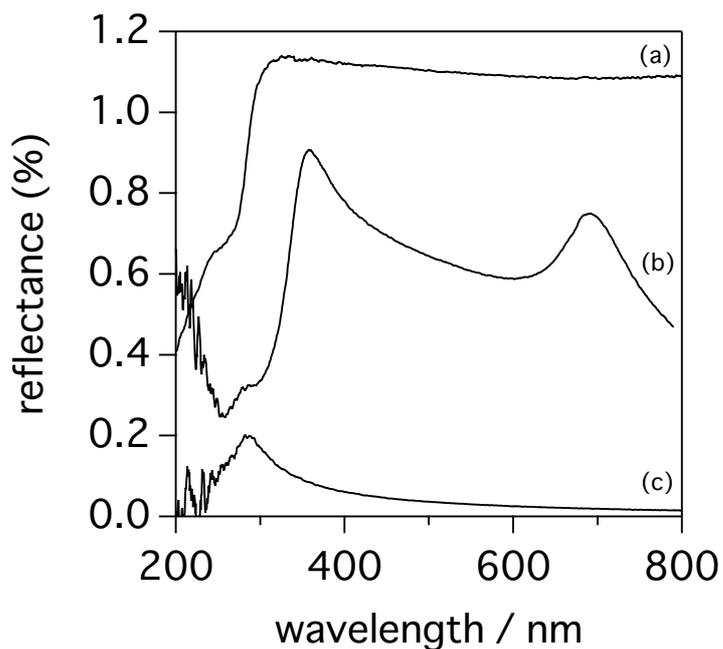


Figure. 1. Reflection spectrum of the reference sample and nanosheets colloid sample. (a) barium sulfate powder in Quartz cell, (b) Nanosheets colloids in Quartz cell, (c) water in Quartz cell.

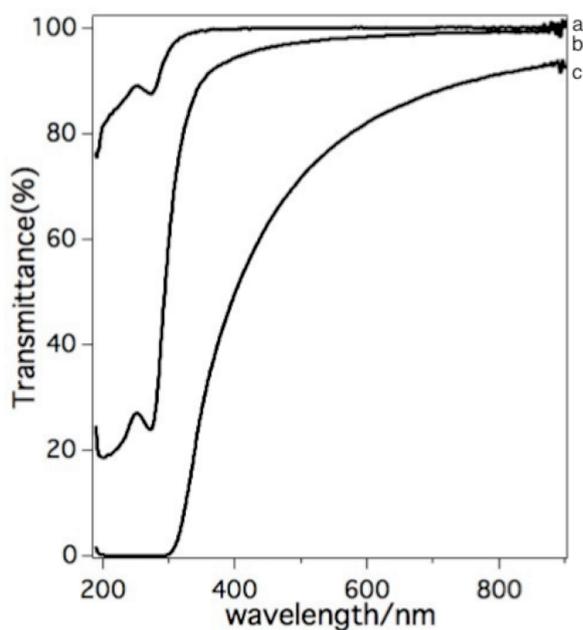


Figure. 2. Transmission spectrum of the nanosheets colloid in quartz cell (a: 1.7×10^{-4} wt%, b: 1.7×10^{-3} wt%, c: 2.0×10^{-2} wt%)

4.4. 結論

白色光下で構造色が観察されるナノシート液晶のスペクトル測定に成功した。今後この方法を用いることによって、各パラメータ（ナノシートの濃度、種類、塩濃度等）が異なるさまざまなナノシートコロイドと構造色の関連を定量的に評価していくことができるものと考えられる。これらの基礎知見を積み重ねることによって、ナノシート液晶の構造色を活用した新しい色材やセンサーなどへの応用展開が期待される。

4.5 参考文献

- (1) Miyamoto, N.; Yamamoto, H.; Kaito, R.; Kuroda, K. *Chem. Commun.* **2002**, 2378.
- (2) Sasaki, T.; Ebina, Y.; Tanaka, T.; Harada, M.; Watanabe, M.; Decher, G. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4661.
- (3) Bastakoti, B. P.; Li, Y.; Imura, M.; Miyamoto, N.; Nakato, T.; Sasaki, T.; Yamauchi, Y. *Angew Chem Int Ed* **2015**, *54*, 4222.
- (4) Nakato, T.; Miyamoto, N. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1245.
- (5) Miyamoto, N.; Yamada, Y.; Koizumi, S.; Nakato, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4123.
- (6) Miyamoto, N.; Nakato, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1267.
- (7) Gabriel, J.-C. P.; Camerel, F.; Lemaire, B. J.; Desvaux, H.; Davidson, P.; Batail, P. *Nature* **2001**, *413*, 504.
- (8) Inadomi, T.; Ikeda, S.; Okumura, Y.; Kikuchi, H.; Miyamoto, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1741.
- (9) Miyamoto, N.; Yamamoto, S.; Shimasaki, K.; Harada, K.; Yamauchi, Y. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2936.
- (10) Wong, M.; Ishige, R.; Hoshino, T.; Hawkins, S.; Li, P.; Takahara, A.; Sue, H.-J. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1528.
- (11) Li, B. W.; Osada, M.; Ebina, Y.; Ozawa, T. C.; Ma, R.; Sasaki, T. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 182903.

第5章

フルオロヘクトライト コロイドの液晶性と構造色

5.1. 緒言

無機層状物質の剥離により無機ナノシートが合成される。現在報告されているナノシート液晶はニオブ酸塩^{1,2}、層状ペロブスカイト³、フルオロヘクトライト⁴など層状金属酸化物や層状粘土鉱物などの10種類程度である。さらに、この中で層状金属酸化物のリン酸アンチモン⁵と鉄チタン酸塩⁶のナノシート液晶は底面間隔200 nmを超える大きなラメラ構造を有しており、構造色を示すことが報告されている。構造色を示す材料は色材としての応用以外にも、構造変化に伴う色調変化を利用した物質検出などの応用も期待できナノシート液晶を広く応用できる可能性を秘めている。しかし、第3章で報告した層状ペロブスカイトナノシートを含む、上記の構造色を示す材料は高温での合成や、高分子による修飾が必要であり、合成にかかる手間やコストも問題である。

そこで我々は層状粘土鉱物に注目した。層状粘土鉱物は低温合成が可能であり、合成コストも安く、さらに安全な材料として知られている。この層状粘土鉱物由来のナノシート液晶はフルオロヘクトライト、ベイドライト、ノントリナイトなどが報告されているが、どれも面間隔が狭く、構造色の発現が報告されていない。我々はこの中のフルオロヘクトライトについて検討を行ってきた⁴。しかし報告したFHTの溶液中には分散剤としてポリリン酸が入っていることが明らかとなっている。さらにナノシート液晶は高分子の添加によりラメラ構造の面間隔が狭くなる結果も得られている。以上を踏まえると、FHTコロイド溶液中のポリリン酸を除去したナノシート液晶は構造色の発現が起こることが期待される。ここでもし層状粘土鉱物において構造色の発現ができるのであれば、環境低負荷で安全で安いコロイドの構造色材料としてのナノシート液晶の発展が期待できる。そこで本研究ではポリリン酸が入っていない試料においての液晶相の観察と小角X線散乱による構造解析を行った。

5.2. 実験方法

5.2.1 サンプル調製

既報とほぼ同様の方法によってフルオロヘクトライトナノシートコロイド分散液を得た。トピー工業提供のフルオロヘクトライトコロイド（分散剤を含まない試供品）を遠心分離し、不純物と上澄みを除去しナノシートコロイドを得た。フルオロヘクトライトコロイドは遠心分離により上澄みと不純物を除去することにより得られた。

このコロイドは粘性のある液体であり、白濁とした溶液であった。得られたコロイドの一部を乾燥機により乾燥し、乾燥前後の重量比からコロイドのナノシート濃度を求めたところ8.1 wt%であった。その後ナノシート濃度を2 wt%に調整し、超音波照射を9 h, 24 h, 48 h行うことにより、溶液中のナノシートコロイドの粒径制御を行った。その後、

遠心分離と上澄み除去することで、3.5 - 4.5 wt%の比較的濃度の高いstockを調整し、測定・観察の際には、これらの濃厚なコロイドを純水で希釈して各測定を行った。

5.2.2. キャラクターゼーション

ナノシート分散液を0.001 wt%に希釈して雲母基板上に滴下・乾燥させ、原子間力顕微鏡 (AFM, SII Nano Technology Inc, Nanocute) により観察した。0.1 wt%に希釈した各試料について動的光散乱 (大塚電子DLS8000) により粒径分布測定を行った。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BL11ビームラインおよび、理学 NANO-VIEWERを用いて行った。測定には、アセテート膜でシールした厚さ1 mmのステンレスセルを用いた。キャピラリー管に種々の粒径・濃度のナノシート分散液を封入し、180 時間静置することで液晶相と等方相に分離する。このときの液晶相の割合により、液晶相の相分離挙動を詳しく観察し、液晶相転移濃度の同定も行った。紫外可視分光装置(日本分光V-650)に絶対反射率測定装置 (日本分光ARSV-732) をオプションとして用いて、構造色を示す各コロイド試料の反射スペクトル測定を行った。

5.3. 結果

5.3.1. 剥離確認と粒径評価

本研究で用いた各試料中での、ナノシートの剥離確認と粒径分布評価をAFMおよび動的光散乱法によりおこなった。まず、超音波処理を行っていないフルオロヘクトライトコロイドを雲母基板の上に乾燥キャストしてAFMにより観察した(Figure 1a)。数十 μ 数の横サイズと、ほぼ1 nmの様な厚さの板状結晶が観察された。複数の板状結晶を観察した場合でも、厚さはすべて1 nmで、複数層の積層体や未剥離の不純物は確認できなかった(Figure 1b)。以上のことから、各試料中に、未剥離のフルオロヘクトライトや不純物は含まれておらず、完全に剥離したナノシートのみが含まれていることが明らかとなった。

次に、超音波処理時間の異なる各サンプルについて、動的光散乱法によって、平均粒径の評価を行った。Figure 2に、各サンプルのDLS測定結果を示す。超音波処理を経たナノシートの粒径分布はlogarithmic Gaussianに従うことが報告されている⁷⁾ので、DLS結果をlogarithmic Gaussianでfittingして各試料の平均粒径Dを算出した。超音波処理時間0h, 9h, 24h, 48hと長くなると、平均粒径Dはそれぞれ、1.7 μ m, 0.78 μ m, 0.61 μ m, 0.14 μ mと減少した。

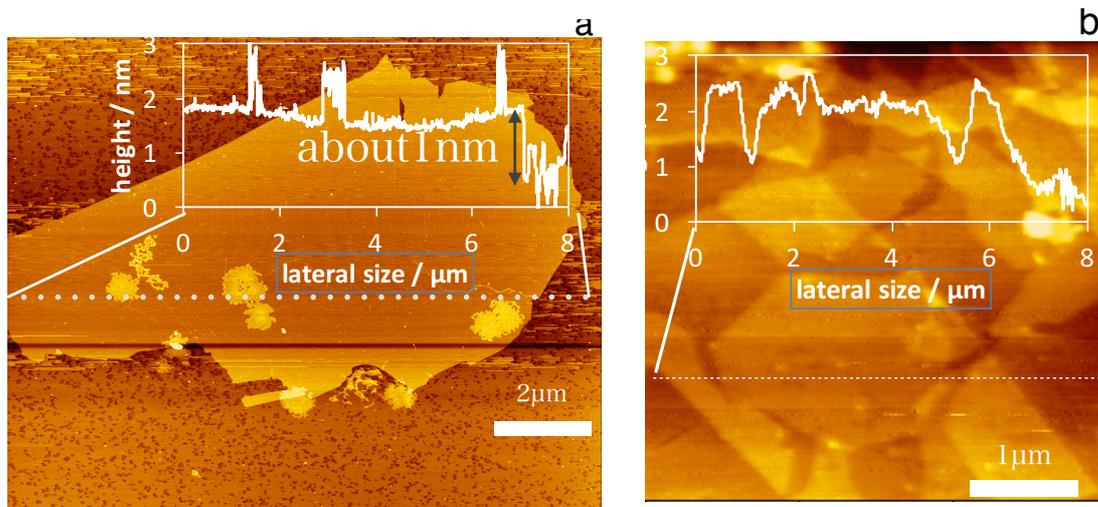


Figure.1 Atomic force microscope images of the FHT nanosheets.

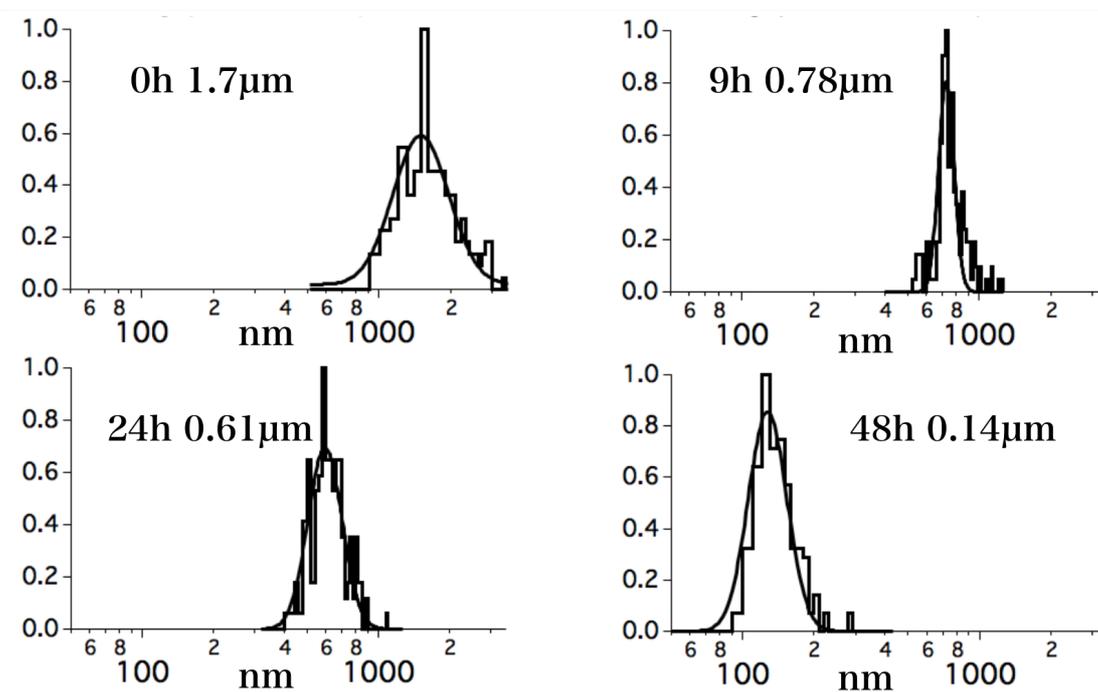


Figure.2 DLS profile of different particle size of FHT nanosheets colloidal

5.3.2. 液晶相転移挙動

偏光顕微鏡観察により、各系での液晶相の発現を確認した(Figure 3)。平均粒径 $0.14\ \mu\text{m}$ のFHTコロイドでは、ナノシート濃度 $0.4\ \text{Vol}\%$ 以下では定常的な複屈折は確認されなかったが、 $0.8\ \text{Vol}\%$ 以上ではネマチック相に見られる特徴的な定常的な複屈折が確認され、濃度上昇と共に複屈折が強くなった。平均粒径が $1.7\ \mu\text{m}$, $0.78\ \mu\text{m}$, $0.61\ \mu\text{m}$ の試料では、 $0.08\ \text{Vol}\%$ 以上から定常的な複屈折が確認され、複屈折光は濃度と平均粒径ともに増大した。

液晶相の相転移挙動を定量的に検討するために、相分離挙動の観察を行った⁷。二相共存状態になっているサンプルをキャピラリー管に封入し180時間静置すると、明確な界面を伴って密度の高いLC相と密度の低いI相に相分離した。コロイドの全体の体積を a 、液晶相の割合を b とし、 b/a を液晶相の割合としてFigure 4にプロットした。平均粒径 $0.14\ \mu\text{m}$ の系(Figure 4d)では、 $0.48\ \text{Vol}\%$ 未満では液晶相が見られなかったが、 $0.48\ \text{Vol}\%$ 以上では液晶相が現れ、濃度の増大とともに液晶相の割合がほぼ直線的に増大した。一方、粒径がより大きい試料(Figure 4a-c)では同じナノシート濃度での液晶相の割合が増加する傾向が見られた。ただし、ナノシート粒径が大きくなるとナノシート自体の沈降による影響が顕著となり、プロットの直線性は悪くなっている。直線性のよい部分のデータを用いた外挿によって、等方 - 二相共存相転移濃度 ϕ_1 および、粒径 D 、とオンサーガーによる理論値 ϕ_{theo} ともにTable 1に示す。ナノシート粒子径の増加と共に液晶相転移濃度が低下する傾向が明らかである。

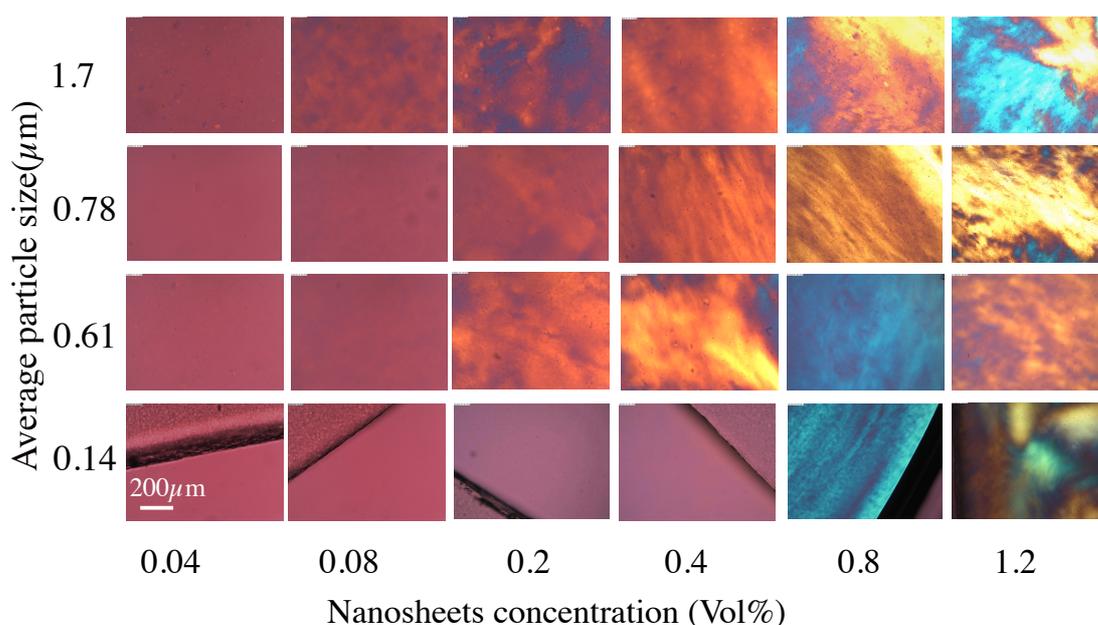


Figure 3 Polarizing microscope images of the FHT nanosheet colloids.

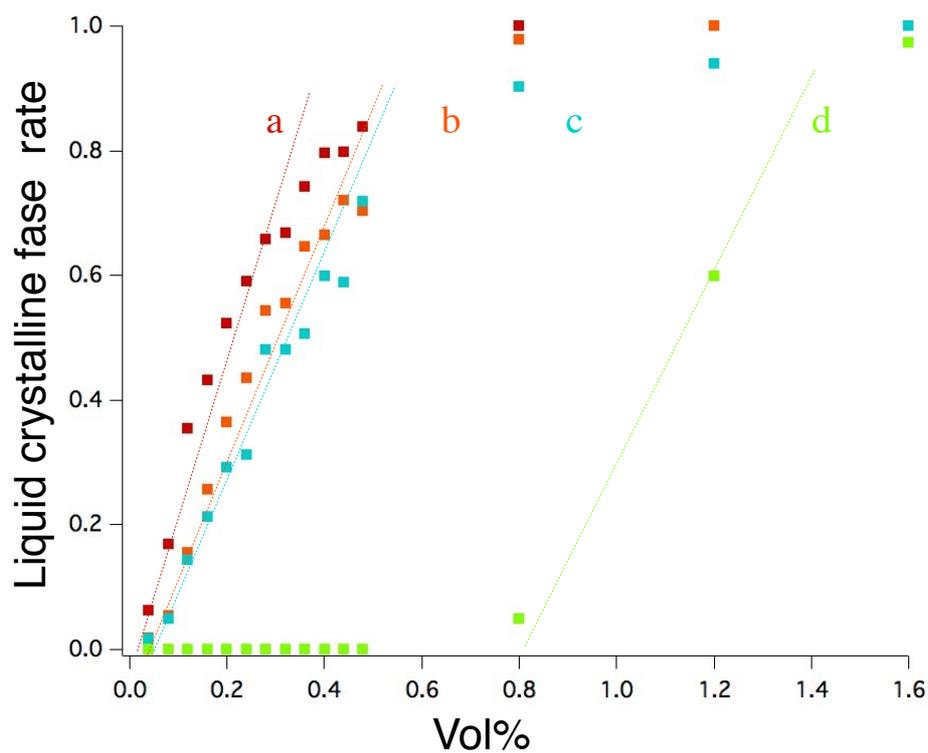


Figure 4 The volume fraction of the LC phase in the FHT nanosheets colloid as the function of nanosheet concentration.

Table. 1 Onsager theory concentration, Measured value of volume fraction of the LC phase and average particle size of Each Ultrasonication time FHT nanosheets colloidal

ultrasonication time/min	Average particle size $D_m/\mu\text{m}$	$\Phi_1(\text{vol}\%)$	$\Phi_{1\text{theo}}(\text{vol}\%)$
0	1.7	0.052	0.24
540	0.78	0.073	0.54
1440	0.61	0.075	0.69
2880	0.14	0.1	3.0

5.3.3. SAXS

SAXSを用いて、各サンプルの構造解析を行った。まずは平均粒径 $0.61\ \mu\text{m}$ のサンプルを用いて、ナノシート濃度の影響を検討した(Figure 5)。濃度 $0.48\ \text{Vol}\%$ では底面間隔 $122\ \text{nm}$ に帰属されるラメラ構造のピークが4次ピークまで確認された。さらに純水を加え、 $0.32, 0.2\ \text{Vol}\%$ までナノシート濃度を希釈すると、底面間隔はそれぞれ 154 および $200\ \text{nm}$ まで増大した(Figure 5)。しかし構造秩序性をみると、 $0.32\ \text{Vol}\%$ では4次ピークが確認されず、さらにピークも弱くブロードになっていることから、濃度低下とともに底面間隔は増大するが構造秩序性は低下していることが明らかとなった。

次に、ナノシート濃度 $0.48\ \text{Vol}\%$ のサンプルを用いて、ナノシート粒径が構造に与える影響を検討した(Figure 6)。平均粒径 $0.14\ \mu\text{m}$ の系では底面間隔 $102\ \text{nm}$ のラメラ構造に帰属される $001, 002, 003, 004$ 面のピークが確認され非常に構造秩序性の高いラメラ構造を有していることが明らかとなった。平均粒径が $0.61, 0.78, 1.7\ \mu\text{m}$ と増大すると、底面間隔は $122, 133, 200\ \text{nm}$ と増大する傾向が明らかとなった。さらに構造秩序性について見ると、平均粒径が $0.78\ \mu\text{m}$ と $0.61\ \mu\text{m}$ の試料ではピークがはっきりと出ており、非常に高い構造秩序性を有していることが明らかとなった。

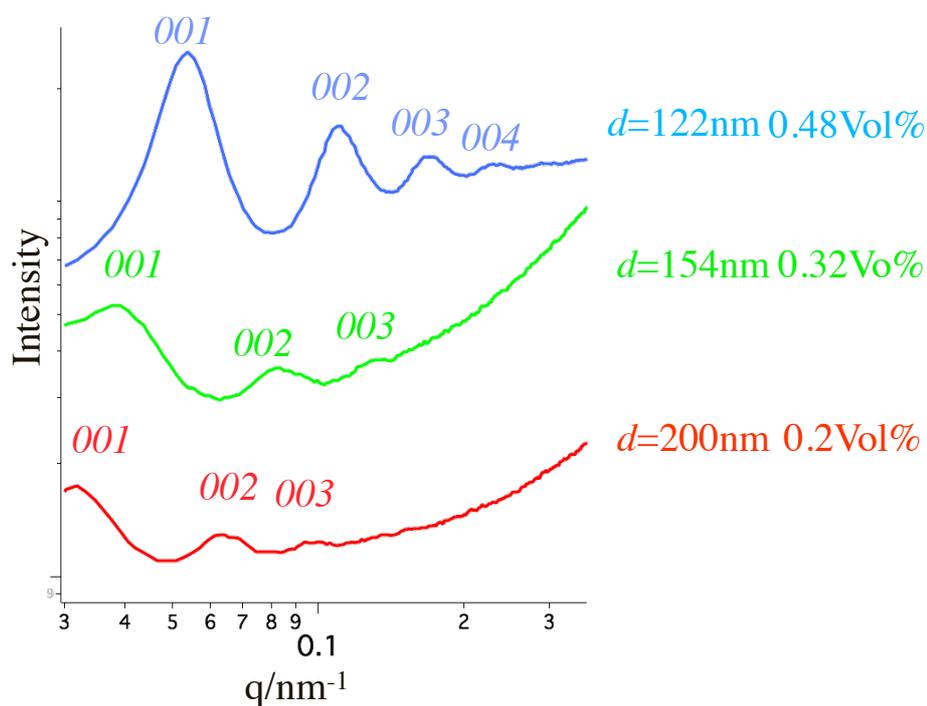


Figure 5 The nanosheet conc. dependence of the SAXS patterns of the FHT nanosheet colloids of ave particle size of $0.61\mu\text{m}$.

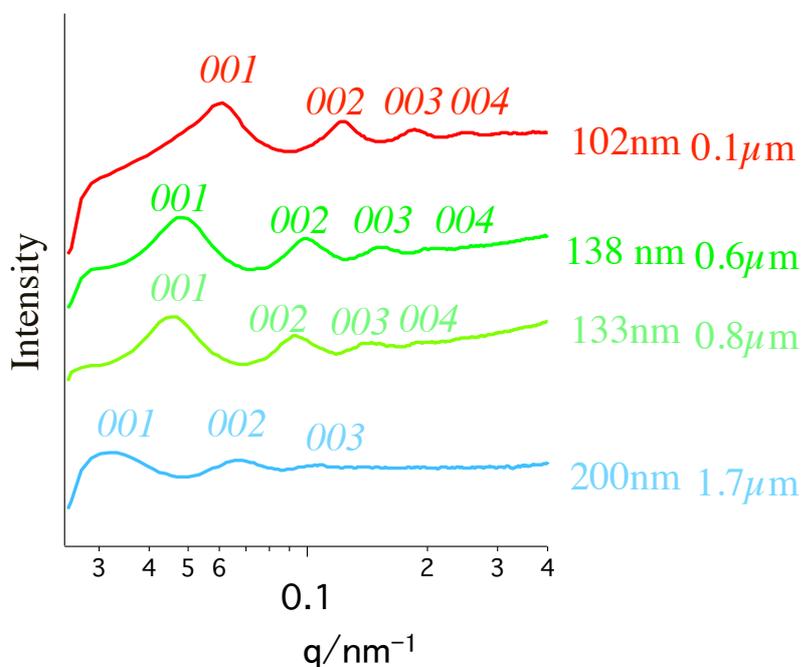


Figure 6. SAXS profile for different lateral sizes of concentration at 0.48 Vol%.

5.3.4. 構造色観察

得られたナノシート分散体を白色光下にて観察したところ様々な構造色が観察された(Figure 7)。平均粒径 $0.61 \mu\text{m}$ の試料では $0.36 \text{ Vol}\%$ において淡い青色の構造色が観察され、濃度上昇とともに濃い青色が観察された。さらにこの構造色は濃度上昇とともに構造色が短波長側へとシフトして行った。一方、平均粒径が $0.14 \mu\text{m}$ と小さいサンプルでは、濃度によらず構造色は観察されなかった。

構造色を持つサンプルの絶対反射スペクトル測定を行った結果、目視により観察された色と対応するスペクトルが得られた(Figure 10)。平均粒径 $0.61 \mu\text{m}$ 、ナノシート濃度 $0.48, 0.32, 0.2 \text{ Vol}\%$ の青、緑、赤色の構造色を示すサンプルを測定した。まずナノシート濃度 $0.2 \text{ Vol}\%$ では(Figure 8a)、 325 nm (紫外) と 650 nm (赤色) に緩やかなピークを示した。ナノシート濃度 $0.32 \text{ Vol}\%$ (Figure 8b)、 $0.48 \text{ Vol}\%$ (Figure 8c)では 527 nm (緑色)および 411 nm (青色) にピークが観察された。一方、構造色を示さない平均粒径 $0.14 \mu\text{m}$ 、 $0.8 \text{ Vol}\%$ のサンプルでは、可視光領域にピークが観察されず、 190 nm において強いピークを示した。さらに純水を加え、 $0.6, 0.4, 0.2 \text{ Vol}\%$ に希釈すると濃度減少に伴いピークが消失した (Figure.9)。

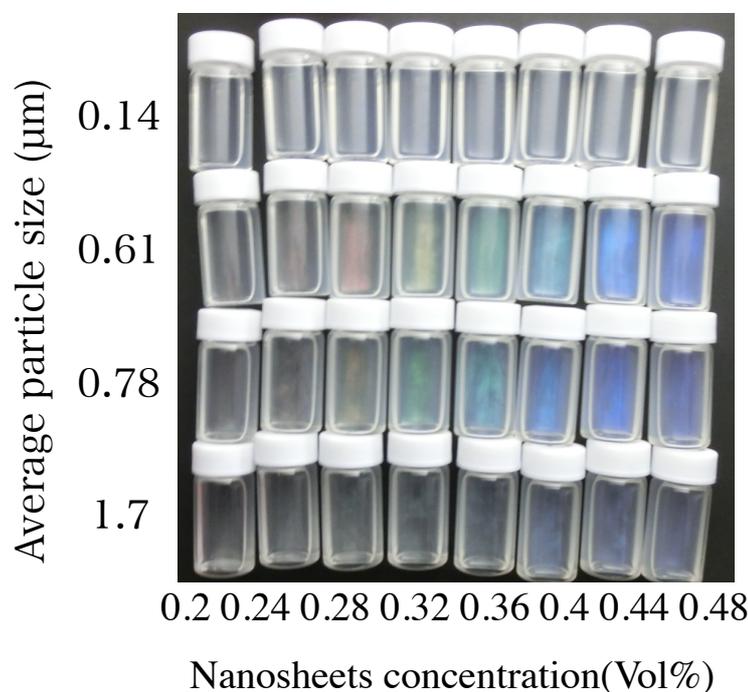


Figure 7. FHT nanosheets of Structural colors on observation under white illumination.

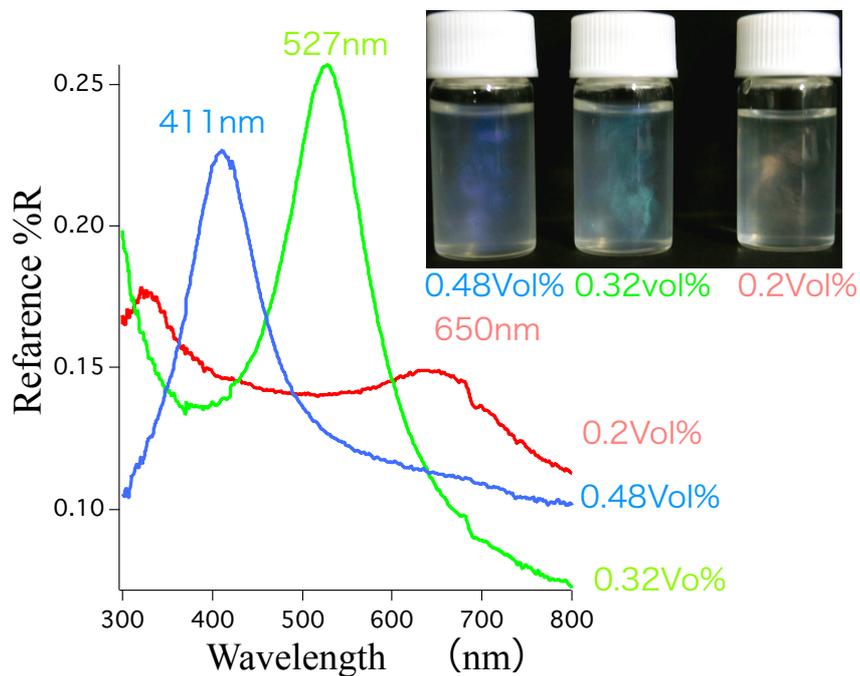


Figure 8. structural color and Reflection spectrum of FHT nanosheets of Ave. particle size of $0.61 \mu\text{m}$

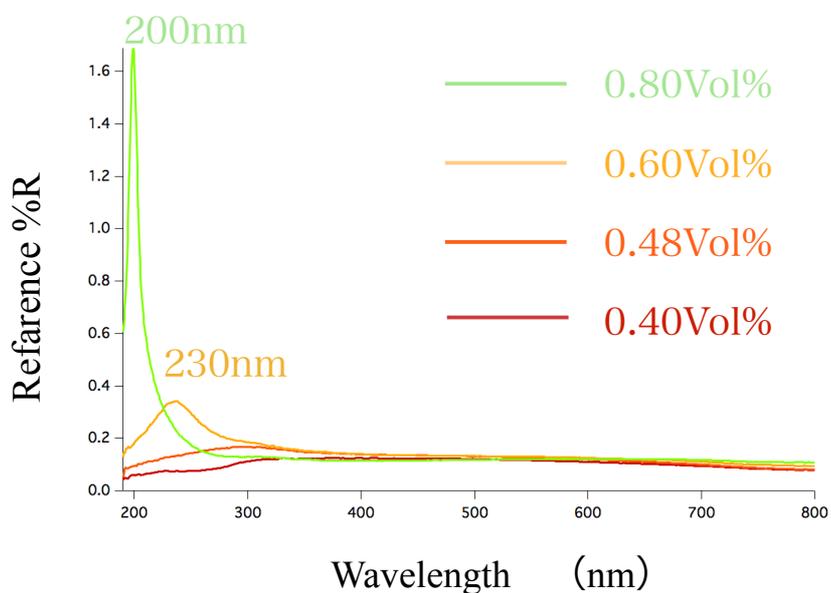


Figure 9. Reflection spectrum of FHT nanosheets of Ave. particle size of $0.14 \mu\text{m}$

5.4. 考察

5.4.1. 液晶相転移挙動

平均粒径の増大に伴い液晶相転移濃度が減少する挙動が観察されていたが(Table 1)、この傾向自体は、オンサーガーの理論の予測と一致している⁸。Table1に示したように傾向としてはオンサーガー理論と一致するような傾向が見られたが比較するとやや高い値が得られた。これはオンサーガーの式では単分散系で考えられており、本系は粒子にばらつきのある多分散系の系でありこの結果は粒子の多分散性によるものと考えられる。実際に過去そのような報告もある⁹。

5.4.2. SAXSと構造色

粒径の増大と濃度の減少により得られた面間隔は増大した。粒径の増大による面間隔の増大は、溶液中の粒子の実効体積の増加により面間隔の増大が起きたと考えられる。

SAXSで得られた面間隔と構造色の反射スペクトルを考えると、面間隔の増大とともに反射スペクトル波長は大きくなっていることがわかる。これはラメラ構造が構造色に大きく関わっていることを示している。しかし平均粒径0.14 μm の系では底面間隔は0.48 Vol%では102 nmと非常に大きく、さらに低濃度域では面間隔が増大し構造色が確認されてもおかしくはない。実際にこのサンプルを観察しても構造色は確認されていないが、反射スペクトルからは紫外域において強いピークを示す。さらに低濃度域であれば面間隔は増大し、さらに長波長の構造色が観察されることも考えられるが、実際には構造色は確認されず、反射スペクトルからは紫外域のピークが得られた。これは、0.40 Vol%以下では液晶相が形成されずにラメラ構造が消失し構造色が発現しないと推測される。

5.4.3. 構造色の測定

そこで、得られた面間隔で構造色の計算を試みた。もし、本系の構造色がラメラ構造によって引き起こされているのであれば、ブラッグの式で説明ができるはずである。平均粒径0.61 μm のFHTナノシートコロイドの0.2 Vol %の時の構造色を以下に示すブラッグの式で計算した。

$$n\lambda = 2d\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2(\theta)}$$

(d: spacing n: refractive index 色がラメラ構造によって引き起こされているの λ : wavelength for maximum of reflection n_{eff} : Refractive index of the medium)

dは200 nm、波長が最大となるようにsin(最大となるよ0とし、系はほぼ水であるために屈折率を1.33で考えると、反射波長は532 nmとなり一致しない。ラメラ構造の面間隔を

用いて計算しても一致しないことから、本系は単純なブラッグの式で説明できる構造色ではない。

5.5. 結論

本研究で明らかとなったFHTナノシート液晶の構造色は今まで報告されているナノシート液晶の中でも非常に珍しい粘土鉱物由来のナノシートの構造色である。単純なラメラ構造の面間隔で説明できる構造色ではなく、安価な色材だけでなく、低環境負荷な吸着剤やセンサーなどの応用も期待出来るナノシート液晶である。

5.6. 参考文献

- (1) Miyamoto, N.; Nakato, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1267.
- (2) Miyamoto, N.; Kuroda, K.; Ogawa, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4268.
- (3) Miyamoto, N.; Yamamoto, S.; Shimasaki, K.; Harada, K.; Yamauchi, Y. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2936.
- (4) Miyamoto, N.; Iijima, H.; Ohkubo, H.; Yamauchi, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4166.
- (5) Gabriel, J.-C. P.; Camerel, F.; Lemaire, B. J.; Desvaux, H.; Davidson, P.; Batail, P. *Nature* **2001**, *413*, 504.
- (6) Wong, M.; Ishige, R.; Hoshino, T.; Hawkins, S.; Li, P.; Takahara, A.; Sue, H.-J. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1528.
- (7) Miyamoto, N.; Nakato, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6152.
- (8) Onsager, L. *Ann. NY Acad. Sci.* **1949**, *51*, 627.
- (9) Miyamoto, N.; Yamada, Y.; Koizumi, S.; Nakato, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4123.

第6章

フルオロヘクトライトナノシート液晶コロイド中における
酢酸菌のセルロースの培養

6.1. 緒言

有益な生細胞を、大規模かつ制御された方法で生産する技術を開発することは、今後の持続可能な社会発展を支える上で注目をされている。例えば、必要な生細胞や生体組織を作成することは、再生医療における医療の進歩に貢献できる¹。生細胞を大量生産するにあたり、3次元培地で細胞培養する流動法が、生細胞の安定供給のために必要とされている。その課題の一つであるヒト多能性幹細胞の凝集と浮遊保持するための技術は大辻らにより検討された²。

最適な細胞培養条件を得るために、細胞培養容器の特性を変えた検討の結果、容器の性質に応じて異なる結果が得られた。容器の性質により細胞の選択的な分化をもたらす、生細胞は、外部刺激や形状、培養容器の弾性など、そのような環境に対応する傾向があることが示された^{3,4}。ヒト間葉系幹細胞の選択的分化の様々な規則的パターンに与える材料の培養容器の影響は Song ら⁵によって示された。Engler ら⁶と他のグループ⁷は、培養容器の弾性の影響を検討し、細胞の分化状態が容器の弾性率に強く依存することが示された。これらの研究結果は、目標生細胞の適切な培養容器を設計することにより生細胞の制御された培養が可能になることを示唆している。

これらの考えを元に行われた基礎的検討では、液体培地中での3次元培養技術にも適用することが可能である。3次元培地中での均一な細胞培養では、3次元的な細胞集積体が得られるため、大変興味深い。既に、固体または粘性液体状態の3次元培地がいくつか市販されている^{8,9}。液体状態の3次元培地は溶液プロセスに応用できるので、大量培養に利用できる可能性がある。異方性の液体型3次元培地が得られれば、均質な環境とは異なる、制御された規則構造をもつ環境によって、生細胞の培養を制御する可能性を広げられると思われる。

ここで我々は新しい異方性3D培地として粘土ナノシート液晶コロイドを提案する。層状物質の剥離により得られる無機ナノシートは新しい機能性材料の開発を目的として検討されている¹⁰。ナノシートの持つ非常に異方性の大きな形状（横幅最大100 μm 、厚さ数nm）により溶液中で自発的に配向し、異方性液晶相が形成される¹¹。そのような性質をもつ粘土無機ナノシート液晶は数種類報告されており^{12,13}、チタン酸塩¹⁴、ペロブスカイト¹⁵、ニオブ酸^{16,17}が報告されている。

さらに最近、無機ナノシートの物理的及び化学的特性の新しい応用として、特異的な光化学反応により¹⁸異方性膨潤と脱膨潤を起こす機能性ヒドロゲルの報告がされた^{19,20}。

そこで本章では、ナノシート液晶の新しい応用を切り開く研究の1つとして、粘土鉱物フルオロヘクトライトナノシート液晶コロイドの存在下で酢酸菌の培養を試みた。酢酸菌は、セルロース繊維（バクテリアセルロース）または食品と複合材料としてよく知られているヒドロゲルナタデココまたは、セルロース繊維を生成することでよく知られている。Gluconacetobacter Xylinus 由来のバクテリアセルロースは、高性能ポリマー複合体²¹及び、生体材料に適用される優れた機械的強度を有する複合材料ヒドロゲルのための新たな材料とみなされている^{22,23}。液晶相での微生物の培養は生体材料の特性を向上させるための異方性を有し、生体材料と無機ナノシート液晶の複合材料の機械的強度の上昇するための方法として有望である。

6.2. 実験方法

試薬は D (+) - グルコース (和光純薬)、クエン酸 (和光純薬)、硫酸マグネシウム・7水和物 (和光純薬)、酵母エキス (和光純薬)、リン酸水素二ナトリウム (関東化学)、ペプトン (関東化学)、ポリペプトン (和光純薬) を精製せずに用いた。フルオロヘクトライトナノシート (FHT) コロイドは既報に従い¹³ トピー工業提供の NHTB2 ゴルを遠心分離により不純物を除去したものを用いた。乾燥酢酸菌は製品技術評価技術機構提供の *Gluconacetobacter Xylinus* NBRC 3288 を用いた。900ml の蒸留水にペプトン 5g、D (+) - グルコース 20g、クエン酸 1.15 g、イーストエキス 20g、リン酸水素二ナトリウム 2.7g を溶解させバクテリアの培養のための *Hestrin-Schramm* 標準培地 (SH 培地)¹ を得た。D (+) - グルコース 1.5g、イーストエキス 1.5g、硫酸マグネシウム七水和物 0.3g、ペプトン 5g を蒸留水 300mL に溶解させ、オートクレーブで 20 分間 120°C で培地を滅菌した。冷却後、提供された乾燥バクテリアを培地に添加し、30°C の振盪インキュベーター中で 3 日間培養した。培養した酢酸菌を用いてナノシートとバクテリアの複合材料を合成した。SH-培地にナノシートを 0-4 wt% 分散させ、20 分間 120°C にてオートクレーブで滅菌した。その後、液体培地 1ml を加え、10 日間 30°C で培養し、バクテリアセルロース/ナノシート複合材料を得た。培養前後の混合物は偏光顕微鏡とクロスニコルにより観察した。培養後の生成物を凍結乾燥し、走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

6.3. 結果・考察

最初に、液晶性ナノシートのコロイドと細菌の適合性を検討した。SH-培地はバクテリアセルロースの生産培養のために必要であるが、培地の成分の中の、特に塩は、ナノシートのコロイドの液晶相の安定性に影響を与える可能性がある。一般に塩の添加はコロイド粒子間の二重層反発の遮蔽を起し、コロイドの凝集または構造の変化を起す原因になる。Figure1 に SH 培地に FHT (4wt%) を添加した POM 像を示す。液晶相の複屈折を示す様々な色の干渉色が観察された。FHT コロイドの凝集物は見られず、高濃度の SH 培地に分散した FHT コロイドも同様の結果を示した (Fig. 1b)。以上より FHT ナノシートのコロイドの分散性及び液晶相は、SH-培地でも保持されていることがわかる。

さらに SH 培地で液晶相の形成を確認するために、FHT/ SH 培地コロイドの相分離挙動を検討した。種々の FHT 濃度のコロイドをガラスキャピラリー内に封入し、24 時間静置した。クロスニコルにより (Figure. 2a,b) 下段の液晶相 (明) と上段の等方相 (暗) に明確に分離した分散液を観察した。Figure2c にまとめたようにナノシートの体積分率の増加に伴い液晶相も増加した。この現象はすべてのナノシート液晶の系において一般的である²⁵。したがって、SH 培地は分散性と FHT ナノシートコロイドの液晶相に影響を及ぼさないことが確認された。

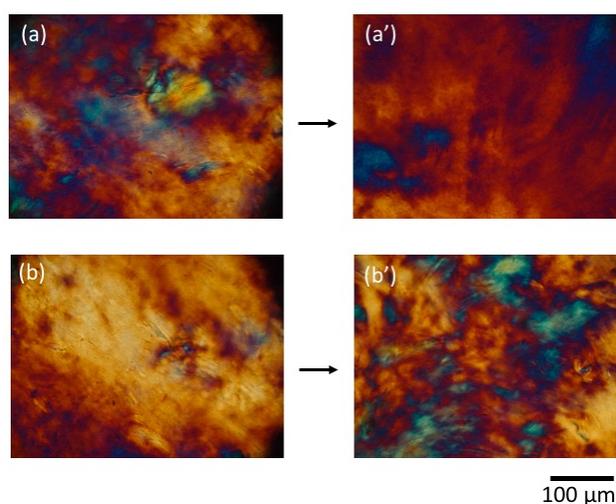


Figure. 1 The polarized optical microscope images of the fluorohectorite/SH-medium mixtures (a)(b) before and (a')(b') after cultivation of the acetic bacteria observed with crossed polarizers and a waveplate. The fluorohectorite concentration is (a) 2.0 and (b) 4.0 wt%.

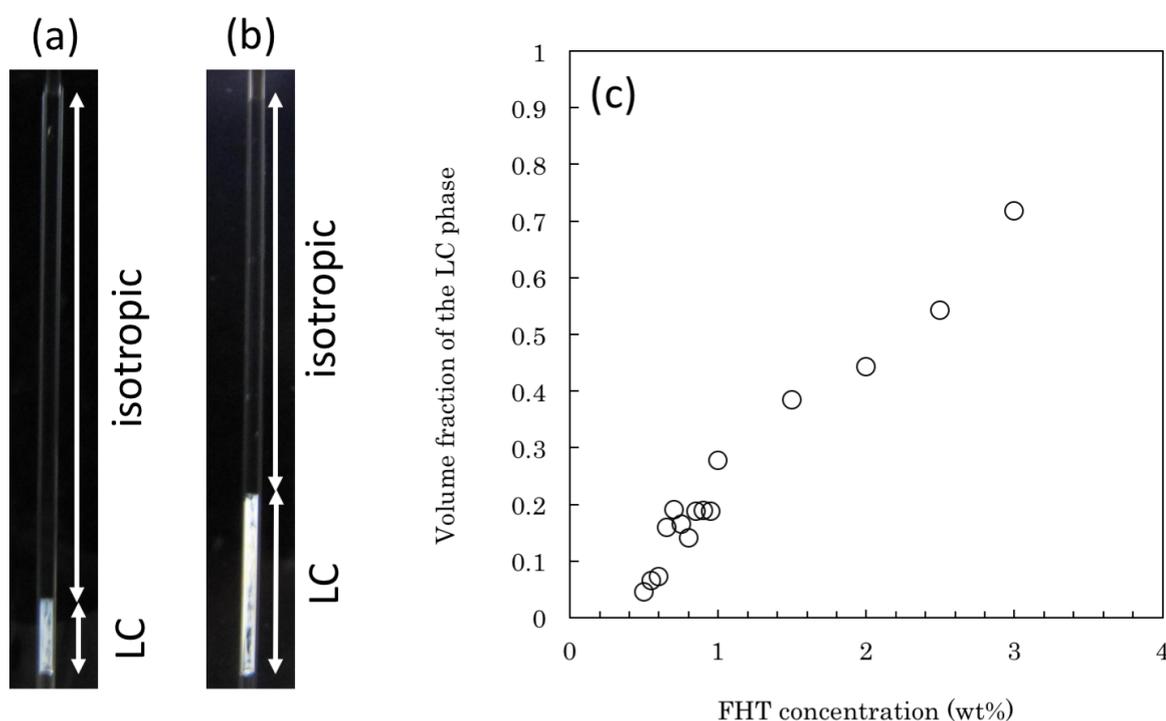


Figure. 2 The photographs (a)(b) of the phase-separated fluorohectorite/SH-medium colloid after standing for 24 h in a capillary tube observed with crossed polarizers. The fluorohectorite concentration is (a) 0.75 and (b) 1.5 wt %. The diagram (c) is the relationship between the nanosheet concentration and the volume fraction of the liquid crystal as determined from the the observation of the phase separation behavior for the samples with varied fluorohectorite concentration.

上述の FHT と SH 培地の混合物において、酢酸菌が正常に培養され、バクテリアセルロース繊維/ナノシート複合体の形成を生じた。培養する前のサンプルは、流体のゾルであった。しかし、培養した試料は、培地中のバクテリアセルロース繊維の合成を示し、加えた FHT の量に応じてゲルもしくは、強い粘性のゾルだった。Fig3a は FHT の 1.0wt% で培養して得られたゲル試料の写真を示す。我々の実験系では、FHT 濃度 0.7~1.0wt% の範囲内においてゲル試料を得た。対照的に FHT 濃度が 1.0 wt% 以上 0.7 wt% 未満である場合には粘性ゾルを得た。

Figure.3B と 3C に、培養後の凍結乾燥サンプルの SEM 像を示す。FHT ナノシートコロイド単相には見られない多くの繊維状の像が観察された。これらの繊維状の像は、バクテリアによって生産されたセルロース繊維であることは明らかである。バクテリア培養後においても FHT ナノシートの液晶相が保持されることは注目に値する。これは偏光顕微鏡像からも明らかになっており、10 日間の培養前後においても類似の複屈折のテクスチャが観察された(Fig. 1a' , b')。

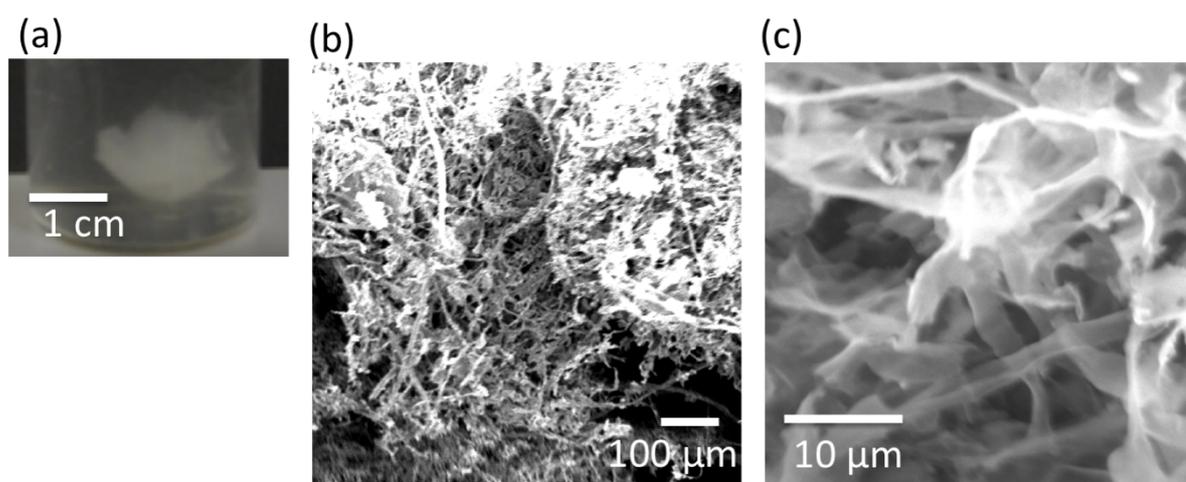


Figure. 3 (a) The photograph and (b)(c)scanning electron microscopy images of the samples after cultivation of acetic acid bacteria in the presence of (a) 1.0 wt% and (b)(c) 0.9 wt% of the liquid crystalline fluorohectorite nanosheets.

6.4. 結論

FHT ナノシート液晶の存在下の SH 培地で培養した酢酸菌が生産したセルロースによりバクテリアセルロース/ナノシート複合材料は合成された。培養前後において FHT ナノシートは培地中で安定的に分散し、液晶状態は培養後も保持されていた。ナノシート濃度などの培養条件の最適化により、液晶相の巨視的順序が起因する制御された構造を持つ優れた機械的特性を有する医療材料や機能性ソフトマターに適した複合材料が得られることを期待している。

6.5. 参考文献

- (1) Eds. Meyer, U., Meyer, T., Handschel, J., and Wiesmann, H.P, **2009**.
- (2) Otsuji, T.G., Bin, J., Yoshimura, A., Tomura, M., Tateyama, D., Minami, I., Yoshikawa, Y., Aiba, K., Heuser, J.E., Nishino, T., Hasegawa, K., and Nakatsuji, N. *Stem Cell Reports*, **2014**, 2, 734.
- (3) Little, L., Healy, K.E., and Schaffer, D. *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 1787.
- (4) Higuchi, A., Ling, Q.-D., Chang, Y., Hsu, S.-T., Umezawa, A. *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 3297.
- (5) Song, W., Lu, H., Kawazoe, N., and Chen, G. *Langmuir*, **2011**, 27, 6155.
- (6) Engler, A.J., Shamik, S., Sweeney, H.L., and Discher, D.E. *Cell*, **2006**, 126, 677.
- (7) Dalby, M.J., Gadegaard, N., Tare, R., Andar, A., Riehle, M.O., Herzyk, P., Wilkinson, C.D.W., and Oreffo, R.O.C. *Nature Mater.*, **2007**, 6, 997.
- (8) Pampaloni, F., Emmanuel G. Reynaud, E.G., and Stelzer E.H.K. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2007**, 8, 839.
- (9) Page, H., Flood, P., and Reynaud, E.G. *Cell Tissue Res.* **2013**, 352, 123.
- (10) Osada, M. and Sasaki, T. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 210.
- (11) Miyamoto, N. and Nakato, T. *Israel J. Chem.* **2012**, 52, 881.
- (12) Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S.S., Baravian, C., Levitz, P., and Davidson, P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, 44, 16101.
- (13) Miyamoto, N., Iijima, H., Ohkubo, H., and Yamauchi, Y. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4166.
- (14) Nakato, T., Yamashita, Y., and Kuroda, K. *Thin Solid Films*, **2006**, 495, 24.
- (15) Miyamoto, N., Yamamoto, S., Shimasaki, K., Harada, K., and Yamauchi, Y. *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 2936.
- (16) Miyamoto, N., Yamamoto, H., Kaito R., and Kuroda, K. *Chem. Commun.* **2002**, 2378.
- (17) Miyamoto, N. and Nakato, T. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1267–1270.
- (18) Miyamoto, N., Yamada, Y., Koizumi, S., and Nakato, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4123–4127.
- (19) Miyamoto, N., Shintate, M., Ikeda, S., Hoshida, Y., Yamauchi, Y., Motokawa, R., and Annaka, M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1082.
- (20) Inadomi, T., Ikeda, S., Okumura, Y., Kikuchi, H., and Miyamoto, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 1741.
- (21) Eds. Kalia, S., Kaith, B.S., Kaur, I. *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites Green Chemistry and Technology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2011**.
- (22) Nakayama, A., Kakugo, A., Gong, J.P., Osada, Y., Takai, T., Erata, T., and Kawano, S. *Advanced Functional Materials*, **2004**, 14, 1124.
- (23) Hagiwara, Y., Putra, A., Kakugo, A., Furukawa, H., and Gong, J. P. *Cellulose*, **2010**, 17, 93.
- (24) Hestrin, S.; Schramm, M. *Biochem. J.* **1954**, 58, 345.
- (25) Miyamoto, N. and Nakato, T. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 6152-6159.

第7章 結論

本研究では、層状ペロブスカイトおよび層状粘土鉱物フルオロヘクトライトのナノシートコロイドを新しい異方性コロイドやナノシート液晶系のモデル系として提起し、その詳しい検討を行うことで、これまで明らかになっていなかったナノシート液晶に関する基礎科学的に重要な知見を得た。さらに、構造色材料や細胞培地として、ナノシート液晶を工学的に応用していくための新しい指針を示した。

ナノシート液晶の形成メカニズムと構造制御の観点では、ナノシートの厚さの影響を初めて明らかにしたことが、最も重要な成果である。ナノシートの厚さが増大するとともにラメラ構造の面間隔が増大する結果が得られた。これは、ペロブスカイトナノシートが溶媒中で、厚みの増大とともに剛直となり、ナノシートが理想的な二次元粒子としての振る舞いに近づくからであると考えられた。この成果は、厚さの異なる一連のナノシートが得られるという、今回新しく開拓したペロブスカイト系の特徴を活かすことで実現したものである。ペロブスカイト系は、多彩な組成の制御やそれに伴う物性制御も可能であり、ナノシート液晶のさらなる基礎検討を行うためのモデル系として、今後さらに重要な貢献ができるものと考えられる。一方、ナノシートの粒径や塩濃度が液晶性に与える影響については、過去に僅か数例の実験系で示されているのみであったが、今回の一連の統括的な実験によって、これまでの結果を支持する結果が得られた。これまでに提唱されてきたメカニズムを確認するための重要な貢献であると考えている。

一方、ナノシート液晶を工学的に応用する観点では、層状ペロブスカイトおよびフルオロヘクトライトの双方で確認された構造色の発現が、重要な成果としてあげられる。詳細な基礎的検討で得られた知見に基づいて、系を最適化することによって、これらが実現された。構造色を発現するナノシート液晶は、これまで僅か2例しか報告されておらず、非常に貴重な新規物質系を開拓できた点は重要である。とくに安価で豊富な天然資源である層状粘土鉱物系での構造色発現は、本報告が世界初であり特筆すべき成果と言える。今後、色材、物質センサー、工学デバイスなど、さまざまな応用が期待される。さらに、粒径制御によって構造色の制御が可能であった点が明らかとなったが、これも初の報告となり、工業応用の観点のみならず、基礎科学的な意味でも重要である。

最後に、新しい応用検討として、フルオロヘクトライトナノシート液晶が、細胞培養を行うための異方性培地として応用可能であることを初めて示した。ナノシート液晶中で細胞培養を行った例はこれまでほとんど報告されておらず、重要な意味を持つ成果である。今後、ナノシート濃度や培地成分などの培養条件の最適化によって、液晶相の構造を反映して優れた機械的特性と特別な機能を有する複合材料が得られることが期待される。このような材料は、医療材料などの機能性ソフトマテリアルとして非常に適していると考えられる。さらに、本系のような、異方的に制御可能な3次元培地での細胞培養は、再生医療などの分野で強く求められているものであり、この分野での応用展開も期待される。

謝辞

本論文は、指導教官の宮元展義准教授のご指導の元作成できました。研究だけでなく、公私共々お世話になり多大なる感謝しかありません。宮元准教授の元で研究ができ本当によかったです。研究者としての思想だけでなく、組織での立ち回りなども勉強させていただける研究室で本当によかったです。また6年間ともに研究室を過ごしてくださいました皆様、公私共々お世話になりました。特に新立盛生様には6年間常にお世話になったことをここに記して感謝とさせていただきます。

本研究でのシンクロトロン光 SAXS 測定には、佐賀シンクロトロン光センターの守屋博士、石地博士、村上博士のご協力があり測定ができて感謝申し上げます。さらに物質材料研究機構の佐々木高義教授、山内悠輔教授、海老名保男博士、井出裕介博士、九州工業大学の中戸晃之教授、毛利恵美子助教、九州大学の犬背戸豊博士、山口大学の川俣純教授、鈴木康孝助教、オルレアン大学のレジス・グガン准教授、福岡工業大学の北山幹人教授、三田肇教授、藤岡寛之教授など様々な方々に助言をしていただき感謝します。この場を借りて謝辞を申し上げます。

最後に、無茶をしても壊れにくい体に産んで、ここまで育ててくれた両親、ご飯やお風呂のサポートをしてくれた家族の皆様、本当にありがとうございました。