

福岡工業大学 機関リポジトリ

FITREPO

Title	層状ペロブスカイト $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ から半導体ナノシート液晶の合成
Author(s)	島崎 浩太郎、原田 啓吾、山本 伸也、宮元 展義
Citation	福岡工業大学研究論集 第43巻2号(通巻66号) P123-P128
Issue Date	2011-2
URI	http://hdl.handle.net/11478/1309
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher

Fukuoka Institute of Technology

層状ペロブスカイト $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ からの 半導体ナノシート液晶の合成

島 崎 浩 太 朗 (工学研究科生命環境科学専攻)
原 田 啓 吾 (生命環境科学科)
山 本 伸 也 (生命環境科学科)
宮 元 展 義* (生命環境科学科)

Synthesis of semiconducting nanosheet liquid crystals from a layered perovskite $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

Kotaro SHIMASAKI (Graduate School of Engineering, Department of Life,
Environmental and Materials Science)

Keigo HARADA (Department of Life, Environmental and Materials Science)

Shinya YAMAMOTO (Department of Life, Environmental and Materials Science)

Nobuyoshi MIYAMOTO* (Department of Life, Environmental and Materials Science)

* To whom correspondence should be addressed.

Abstract

We identified the liquid crystal phase in the aqueous colloid of $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$ nanosheets, which were synthesized by exfoliation of the semiconducting layered perovskite $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$. The nanosheets were obtained in the highest yield when $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ was allowed to react with the exfoliating reagent (tetrabutylammonium; TBA^+) in the molar ratio of $\text{TBA}^+ : \text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} = 10:1$, followed by washing the sample for 6 times with water. When the nanosheet colloid (1.7wt%) was observed by crossed polarizers, the interference colors due to permanent birefringence was observed; this observation clearly confirmed the liquid crystallinity of this system. On the other hand, birefringence was not observed in the colloid of 0.4wt.%, indicating that the colloid is isotropic. In this dilute colloid, however, birefringence was temporarily observed when the nanosheet colloid was flowed. The liquid crystalline nanosheet colloid absorbed UV light with the wavelength smaller than 280nm, due to the semiconducting property of the nanosheet with the bandgap of 4.4eV.

Key words: *nanosheets, liquid crystal, layered perovskite, semiconductor*

1. 緒言

無機層状物質の剝離によって得られる無機ナノシートに関する研究は、近年目覚ましい発展を遂げている。ナノシートは1 nm程度の厚さと最大数百マイクロメートルの横幅を有する、アスペクト比が非常に大きいナノ粒子である。化学的・熱的安定性、電気的特性、磁気的特性、無機有機ナノ複合体の形成能等の多くの特徴がある¹。そのため、ナ

ノシートをボトムアップ型ナノ工学のためのナノ部品として用いて、構造の制御された多層薄膜や多孔体を合成する検討が行われている^{2,3,4}。中でも本研究で用いた $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ などの層状ペロブスカイト化合物は多彩な組成で合成可能で⁵、層の厚さが異なる一連の化合物も得ることが出来る点で特徴的である。半導体性、光触媒性、固体酸触媒性などの興味深い物性も報告されている^{1,6,7,8,9}。

一方、ナノシートを溶媒に分散した分散液において、その濃度を上昇させることにより、等方相から液晶相に明確な相転移を示すことが最近明らかにされてきた^{10,11,12}。液晶は異方的な分子等が配向した液体で、ディスプレイ等に利

用されるだけでなく様々な機能性材料への応用が検討されている。現在知られている液晶の大部分は有機物質であるが、無機物に基づく液晶では特有の電子物性や化学的安定性を活かした、より発展的な材料の創製が期待される。しかしながら、現在までに報告されている無機ナノシートの液晶はいまだ限られている (すべてを列記しても粘土鉱物 (ノントロナイト^{13,14}, フルオロヘクトライト¹⁵, フッ素四ケイ素雲母¹⁵, バイデライト¹⁶), アンチモリン酸塩¹⁷, ニオブ酸塩^{18,19}, チタン酸塩^{20,21}の7種のみである)。特に、半導体特性を持つナノシート液晶はこれまでのところ、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ^{18,19}, $\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$ ²⁰, HNb_3O_8 ¹⁸, HTiNbO_5 ¹⁸の4種類しか報告されていない。

そこで本研究では、半導体性を有する層状ペロブスカイトである $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を剥離したナノシートを高い収率で得るための合成条件を検討し、得られたナノシート分散液が明確な液晶性を示すことを明らかにした。

2. 実験

2.1. 試薬

$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の合成およびその酸処理には和光純薬工業株式会社から購入した炭酸カリウム (特級), 炭酸カルシウム (特級), 酸化ニオブ (特級), 硝酸 (特級) を用いた。 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を剥離させる為の剥離剤として東京化成工業株式会社製のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAOH; 10wt% 水溶液) を用いた。

2.2. ナノシートコロイド溶液の合成

既報²²に基づき、 K_2CO_3 と CaCO_3 と Nb_2O_5 を 1.1 : 2 : 3 のモル比で混合して電気炉 (1200°C, 12時間) で焼成し、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を合成した。 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (10g) を硝酸 (5 M, 150mL) 中で3日間攪拌し、水で洗浄することで $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を得た。得られた $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 粉末を TBAOH : $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ のモル比 = 1 : 2 または 10 : 1 となるように分散させ、室温・4日間または 60°C・7日間の条件で攪拌して反応を行った。その後、遠心分離を利用して未反応の $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ や余剰な TBAOH の除去を行うことでナノシート分散液を得た。遠心分離条件等の詳細は結果の項で述べる。

2.3. キャラクターゼーション

X線回折分析 (XRD) は株式会社島津製作所製 XRD-7000L または日本電子株式会社製 JDX-3530 を用いて、 $\text{CuK}\alpha$ 線による測定を行った。pH 測定は HORIBA 製 pH-METER F-22 で行った。またナノシート分散液を厚さ 1 mm の石英セルに入れ、クロスニコル下での目視観察および偏光顕微鏡観察 (オリンパス株式会社製 BX51) を行った。同様のセルを用いて、紫外可視吸光度計 (株式会社島津製作所製, UV-3100PC) による測定も行った。

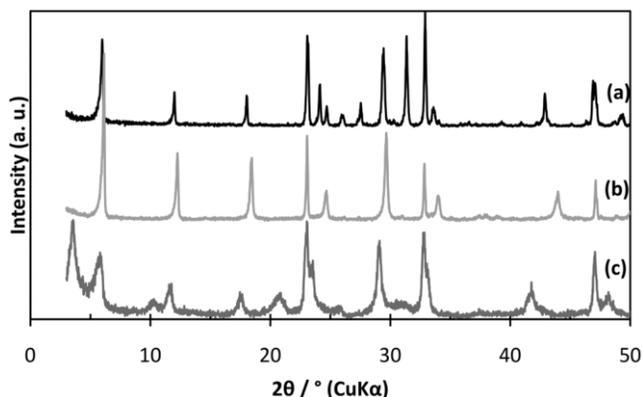


図1 層状ペロブスカイト化合物の XRD パターン：(a) $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, (b) $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, (c) 遠心分離で得られた沈殿物。

表1. $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の XRD ピークの帰属

$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$				$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$			
ピーク番号	2θ / °	d / nm	帰属面	ピーク番号	2θ / °	d / nm	帰属面
1	5.98	1.48	002	1'	6.140	1.44	001
2	12.00	0.74	004	2'	12.24	0.72	002
3	18.02	0.49	006	3'	18.46	0.48	003
4	23.08	0.39	200	4'	23.06	0.39	100
5	24.14	0.37	008	5'	24.68	0.36	004
6	24.72	0.36	203	6'	26.38	0.34	102
7	26.08	0.34	204	7'	29.70	0.30	103
8	27.54	0.32	205	8'	31.06	0.29	005
9	29.44	0.30	206	9'	32.84	0.27	110
10	30.36	0.29	0010	10'	34.08	0.26	111
11	31.36	0.29	207	11'	37.62	0.24	006
12	32.90	0.27	221	12'	38.16	0.24	113
13	33.60	0.27	208	13'	39.16	0.23	105
14	35.88	0.25	0012	14'	44.02	0.21	007
15	41.06	0.22	2011	15'	46.04	0.20	115
16	42.90	0.21	0014	16'	47.10	0.19	200
17	47.06	0.19	2013	17'	49.08	0.19	202
18	49.40	0.18	2014				

3. 結果・考察

3.1. 出発物質の合成と同定

X線回折 (XRD) により、出発物質である $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ とそのプロトン交換体である $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の同定を行った。 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の XRD パターンをそれぞれ図1 a, b に示し、各ピークの位置 (2θ), 格子面間隔 (d), 帰属面を表1に示す。全てのピークが既報²³と一致していたことから、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ および $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の合成が確認された。底面間隔は $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ でそれ

それぞれ1.48nm および1.44nm であり、層間の K^+ がサイズの小さい H^+ と交換したことを示している。

3.2. 剥離条件の検討

まずは、既報²²で $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ が剥離するとされている条件 ($\text{TBAOH} : \text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ のモル比 = 1 : 2, 室温, 4日間) で反応を行った。しかし、反応後に10000rpm, 20分の条件で分散液を遠心分離すると、上澄み液は完全に透明となつて固体成分は残存せず、また底部には未剥離の状態と思われる白色沈殿のみが得られ、ナノシートは得られなかった。遠心分離条件を4000rpm, 5分とすると、上澄み液は少し白濁し、ナノシートが残存したとは推測されたが、この場合でも投入した $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の多くが未剥離の状態で見られた。粘土鉱物や $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ の場合、底部に高濃度のナノシートを含む粘稠なゾルが得られ、ほぼ100%の収率で剥離したナノシートが得られる。本系は、これらと比べて極めて剥離しにくいということがわかる。沈殿物を乾燥して得られた粉末の XRD 測定 (図1(c)) を行ったところ、TBA が層間にインターカレートした $\text{TBA}/\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 層間化合物に帰属される底面間隔2.54nm のピークとともに、未反応の $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ に帰属される底面間隔1.52nm のピークが現れた。つまり、剥離剤である TBA^+ が十分に $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 層間に取り込まれていないことが、低いナノシート収率の原因であると考えられた。

そこで、 TBA^+ と H^+ との交換率を向上させるために、 $\text{TBAOH} : \text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ のモル比を10 : 1とし、また、より反応が進みやすいと思われる条件 (60°C, 7日間) で反応を行った。しかし反応後の分散液を遠心分離 (15000rpm, 60分) すると、やはりナノシートを含まない透明な上澄みと白色沈殿物とに完全に分離し、ナノシートは得られなかった (図2左)。一般的に、荷電したコロイド粒子は粒子間の静電反発力によって溶液中で安定に分散して存在しているが、過剰な塩が存在すると静電反発が遮蔽されて凝集し沈降することが知られている。本条件では、 TBA^+ による $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ のイオン交換率は増加したのだが、ポリアニオンであるナノシート間の静電反発力が溶液中に過剰に存在する TBAOH 塩によって遮蔽されたために、凝集・沈降したものと考えられた。

したがって、粒子沈降の原因である余剰の TBAOH を除去すれば再びナノシートが分散した状態が得られるものと考えられる。そこで遠心分離後の上澄み液を除去し、沈殿物に純水を加えて再分散させて、再び遠心分離を行った。この操作を繰り返すことで、余剰な剥離剤 (塩) が溶液相から除去されることを期待した。溶液中の TBAOH 濃度は溶液の pH と直接的に関連しているため、各プロセスでの TBAOH 濃度を評価するために、pH を測定した。その結果を表2に示す。反応直後12.82であった pH は操作を繰り返すと徐々に減少し、12回の処理後では9.37まで低下した。このことは、溶液中に存在する余剰な TBAOH 濃度が次第

に減少したことを意味している。

TBAOH 除去プロセスにおける遠心分離後の写真を図2に示す。遠心分離・上澄み除去・再分散を繰り返していくと、4回目からは沈殿と上澄みの間にナノシートが多く含まれると思われる白濁した液体の層が上層 (透明な上澄み液) と下層 (白色沈殿) の間に現れるようになった。この層は遠心分離5, 6回目の時に最も顕著に観察されたが (図2中央)、その後は再び減少に転じ、12回目では再び全てが沈殿することが分かった (図2右)。

このように、過剰な TBAOH を除去することで、期待通り、ナノシートの分散がある程度促進された。しかし除去を進めすぎると逆にナノシート収率が減少するということが分かった。この原因は、溶液中の TBAOH 濃度減少に伴いナノシート上の TBA^+ が再びプロトンと交換してしまったためであると考えられる。このように溶液中の TBAOH

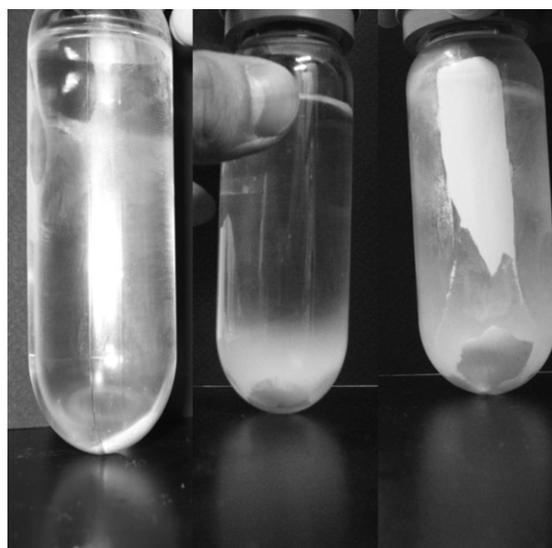


図2 遠心分離後の試料の写真。(左)：遠心分離1回目、(中央)：遠心分離6回目、(右)：遠心分離12回目

表2 遠心分離後の遠沈管の様子と上澄み液の pH 値

遠心分離回数	pH 値
1	12.82
2	12.66
3	12.46
4	12.23
5	12.04
6	11.56
7	10.93
8	10.67
9	10.33
10	10.02
11	9.68
12	9.37

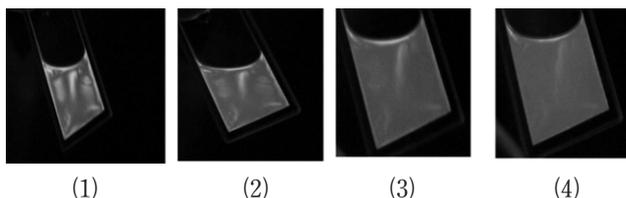


図3 ナノシートコロイド溶液のクロスニコル観察 (0.4 wt%) : (1)動かした直後, (2)10秒後, (3)30秒後, (4)1分後

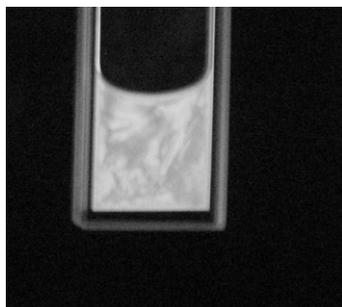


図4 ナノシートコロイド溶液 (1.7wt%) のクロスニコル観察結果。セルの厚さは1 mm, 幅は10mm。

濃度が出来るだけ低くかつ, ナノシート上の TBA^+ が出来るだけ多いという最適条件を満たすは困難であるが, 本実験では pH11.56 (遠心分離 6 回) の時がその最適条件であったと考えることが出来る。いずれにしても, 本論文で行っている方法で TBAOH を剥離剤として $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ からナノシートを高収率で得ることは, 現段階では困難であった。しかし, 層状ニオブ酸化物である $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ を剥離させる過程では, 過剰な量の剥離剤 (プロピルアンモニウム) を $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ と反応させ, その後余剰な遠心分離・上澄み除去を行うことで, ほぼ100%の収率でナノシートが得られることが確認されている。これは, ナノシート表面の疎水性や表面水酸基の酸性度の違いや, 電荷密度の違いなど多くの要因によるものと考えられる。したがって今後, 遠心分離時間や回数の最適化, $\text{TBAOH} : \text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ のモル比の最適化する, 他の剥離剤の使用, 非プロトン性極性溶媒に分散させるなどの方法によって, 剥離効率を向上できる可能性はある。

3.3. 液晶性の検討

3.2で述べたようにナノシートを高収率で得ることは難しかったのだが, 以後の実験では $\text{TBAOH} : \text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ モル比 = 1 : 2 とし 60°C , 7日間の条件で反応し, 遠心分離 (15000rpm, 60分間) を行った。その後, 再び水を加えて再分散・遠心分離 (3000rpm, 10分間) を行い, 白濁した液体の層のみを採取する方法でナノシート分散液の調製を行い, 得られた分散液を用いて液晶性の検討を行った。

まずは, コロイドの乾燥前後の重量の差を比較することで得られたナノシート分散液の濃度を決定した。濃度は0.4 wt%であった。また, 仕込み時の $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 重量を考慮す

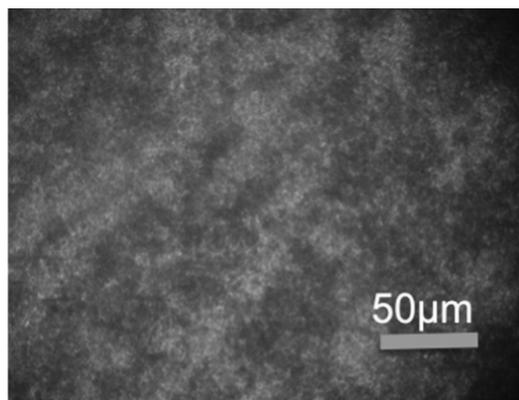


図5 ナノシートコロイド溶液 (1.7wt%) の偏光顕微鏡像

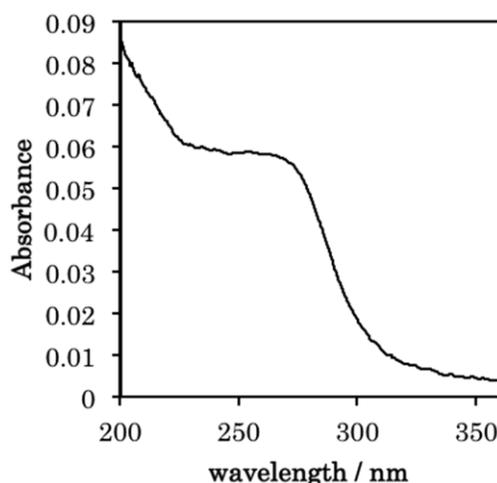


図6 希薄な $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -ナノシートコロイド溶液 ($8.7 \times 10^{-6}\text{M}$) の UV-vis スペクトル

ると, ナノシートの収率は約10%であった。

このナノシートコロイド溶液をクロスニコルによって目視観察すると, 複屈折性は確認されず, ナノシートコロイド溶液は等方相であることが分かった。しかし, 液に流動を与えると一時的な複屈折性 (流動複屈折性) が現れた (図3)。このような現象は, ナノシート分散液の濃度が液晶相転移濃度よりもわずかに低いときに, 流動によってナノシートが一時的に配向することで起こるものである。他のナノシート分散系でも同様の現象が確認されている^{15,18}。

そこでエバポレーターでナノシートコロイド溶液を1.7 wt%まで濃縮し, その液晶性を再び検討した。濃縮後のナノシートコロイド溶液をクロスニコルによって観察すると, 定常的な複屈折が明確に確認できた (図4)。さらに, 偏光顕微鏡 (クロスニコル下) でも液晶相に特有のテクスチャと干渉色が観察された (図5)。

このようにナノシート濃度が高い場合にのみ定常的な複屈折を示す液晶相が発現した。この現象はこれまでに報告された他のナノシート液晶系と同様に, 排除体積効果に立脚する Onsager の理論²⁴によって大まかに説明できる。粒子濃度が高くなると, 異方性粒子の大きな排除体積のため

に粒子の運動が相互に干渉し、系のエントロピーを損失する。このとき、系内の粒子の一部が規則的に配列すると、配列した粒子のエントロピーは低下するが、残余粒子については運動の自由度が回復するのでエントロピーは増大し、系全体としてはヘルムホルツエネルギーが減少して安定化される¹⁾。

最後に、希薄な $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -ナノシートコロイド溶液の UV-vis スペクトルを図 6 に示す。280nm 以下(4.4eV 以上)に強い吸収が表れている。この吸収はワイドバンドギャップ半導体に特有のものである。270nm での吸光度 A は 0.0568, コロイドのモル濃度 c は $8.7 \times 10^{-6}\text{M}$, セルの厚さ L は 0.1mm であるので, 270nm でのモル吸光係数 ϵ は, $\epsilon = A/(cL) = 6.5 \times 10^4 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ と算出された。今後, このモル吸光係数を用いることによりナノシートコロイド溶液の濃度決定が容易になる。

4. 結論

1.7wt.% に濃縮された半導体性の $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -ナノシートコロイド溶液を調製し, その液晶相発現を同定した。このような半導体ナノシート液晶の報告は, 世界で 5 例目である。無機ナノシート液晶は, 異方的な構造, 電子物性, 化学的安定性など高分子複合体の物性制御等の特徴を活かし発展的な材料の創製が期待されているが, 中でも層状ペロブスカイトから得られる無機ナノシート液晶は半導体性・光触媒性・固体酸触媒性等複数の物性を備えており, 非常に優れた材料として期待される。ナノシートの組成や厚みを系統的に変化させることも容易であるので, 未だ不明の点の多い異方性コロイドのモデル系として, 学術的にも重要である。

5. 謝辞

本研究の一部は日本板硝子材料工学助成会平成20年度研究助成, 日本原子力研究開発機構平成21年度黎明研究課題助成, コンソーシアム福岡研究助成平成21年度研究助成, 花王芸術・科学財団平成22年度研究助成からの支援により実施しました。ここに記して感謝いたします。

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。」シーエムシー出版, (2005)。
- (2) Abe, R., Hara, M., Kondo, J. N., Shinohara, K. D. & Tanaka, A. “Preparation of Ion-Exchangeable Thin Films of Layered Niobate $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ” *Chem. Mater* Vol. 10, pp.1647, (1998).
- (3) Miyamoto, N., Kuroda, K. & Ogawa, M. “Exfoliation and Film Preparation of a Layered Titanate,

- $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, and Intercalation of Pseudoisocyanine Dye” *J. Mater. Chem.* Vol. 14, pp.165, (2004).
- (4) Tanaka, T., Ebina, Y., Takada, K., Kurashima, K. & Sasaki, T. “Oversized Titania Nanosheet Crystallites Derived from Flux-Grown Layered Titanate Single Crystals” *Chem. Mater* Vol. 15, pp.3564, (2003).
- (5) Treacy, M. M. J., Rice, S. B., Jacobson, A. J. & Lewandowski, J. T. “Electron Microscopy Study of Delamination in Dispersions of the Perovskite-Related Layered Phases $\text{K}[\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$: Evidence for Single-Layer Formation” *Chem. Mater* Vol. 2, pp.279, (1990).
- (6) Ebina, Y., Sasaki, T., Harada, M. & Watanabe, M. “Restacked Perovskite Nanosheets and Their Pt-Loaded Materials as Photocatalysts” *Chem. Mater* Vol. 14, pp.4390, (2002).
- (7) Fang, M., Kim, C. H., Saupe, G. B., Kim, H.-N., Waraksa, C. C., Miwa, T., Fujishima, A. & Mallouk, T. E. “Layer-by-Layer Growth and Condensation Reactions of Niobate and Titanoniobate Thin Films” *J. Am. Chem. Soc* Vol. 11, pp.1526, (1999).
- (8) Ebina, Y., Sasaki, T. & Watanabe, M. “Study on Exfoliation of Layered Perovskite-Type Niobates” *Solid State Ionics* Vol. 151, pp.177, (2002).
- (9) Domen, K., Yoshiura, J., Sekine, T., Tanaka, A. & Ohnishi, T. ” *Catal. lett* Vol. 4, pp.852, (1990).
- (10) Nakato, T. & Miyamoto, N. “Liquid Crystalline Behavior and Related Properties of Colloidal Systems of Inorganic Oxide Nanosheets” *Materials* Vol. 2, pp. 1734, (2009).
- (11) 中戸晃之, 宮元展義「機能性粘土素材の最新動向: 粘土コロイドが形成する液晶とゲル」pp 299, 株式会社シーエムシー出版, (2010)。
- (12) 中戸晃之&宮元展義 “無機ナノシート分散体の液晶形成と機能” *液晶* Vol. 14, pp.108, (2010)。
- (13) Michot, L. J., Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S. S., Baravian, C., Levitz, P. & Davidson, P. “Liquid-Crystalline Aqueous Clay Suspensions” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* Vol. 103, pp.16101, (2006).
- (14) Michot, L. J., Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P. & Davidson, P. “Sol/Gel and Isotropic/Nematic Transitions in Aqueous Suspensions of Natural Nontronite Clay. Influence of Particle Anisotropy. 1. Features of the I/N Transition” *Langmuir* Vol. 24, pp.3127, (2008).
- (15) Miyamoto, N., Iijima, H., Ohkubo, H. & Yamauch, Y. “Liquid Crystal Phases in the Aqueous Colloids of Size-Controlled Fluorinated Layered Clay Mineral Nanosheets” *Chem. Commun* Vol. 46, pp.4166, (2010).

- (16) Paineau, E., Antonova, K., Baravian, C., Bihannic, I., Davidson, P., Dozov, I., Impror-Clerc, M., Levitz, P., Madsen, A., Meneau, F. & Michot, L. J. “Liquid-Crystalline Nematic Phase in Aqueous Suspensions of a Disk-Shaped Natural Beidellite Clay” *J. Phys. Chem. B* Vol. 113, pp.15858, (2009).
- (17) Gabriel, J.-C. P., Camerel, F., Lemaire, B. J., Desvaux, H., Davidson, A. & Batail, P. “Swollen Liquid-Crystalline Lamellar Phase Based on Extended Solid-Like Sheets” *Nature* Vol. 413, pp.504, (2001).
- (18) Miyamoto, N. & Nakato, T. “Liquid Crystalline Nanosheet Colloids with Controlled Particle Size Obtained by Exfoliating Single Crystal of Layered Niobate $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ” *J. Phys. Chem. B* Vol. 108, pp.6152, (2004).
- (19) Miyamoto, N. & Nakato, T. “Liquid Crystalline Nature of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ Nanosheet Sols and Their Macroscopic Alignment” *Adv. Mater.* Vol. 14, pp.1267, (2002).
- (20) Nakato, T., Yamashita, Y. & Kuroda, K. “Mesophase of Colloidally Dispersed Nanosheets Prepared by Exfoliation of Layered Titanate and Niobate” *Thin Solid Films* Vol. 495, pp.24, (2006).
- (21) Nakato, T., Miyamoto, N. & Harada, A. “Stable Liquid Crystalline Phases of Colloidally Dispersed Exfoliated Layered Niobates” *Chem. Commun*, pp.78, (2004).
- (22) Xu, F. F., Ebina, Y., Bando, Y. & Sasaki, T. “Structural Characterization of (TBA, H) $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ Nanosheets Formed by Delamination of a Precursor-Layered Perovskite” *J. Phys. Chem. B* Vol. 107, pp.9638, (2003).
- (23) Yang-Su, Park, I. & Choy, J.-H. “Exfoliation of Layered Perovskite, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, Intocolloidal Nanosheets by a Novel Chemical Process” *J. Mater. Chem.* Vol. 11, (2001).
- (24) Onsager, L. *N. Y. Acad. Sci* Vol. 51, pp.627, (1949).