

層状ペロブスカイトに基づく機能性無機ナノシート液晶の開発

研究代表者

宮元展義 福岡工業大学工学部 准教授



1. 研究の背景と達成目標

液晶は構造を有する液体であり、柔らかい機能材料（ソフトマテリアル）の代表格として盛んに研究されている。その応用はディスプレイにとどまらず、刺激に応答して機能を発現する生体類似の機能物質を創製する素材としても注目を集めている。現在知られている液晶のほとんどは、剛直な有機分子に基づくサーモトロピック液晶であるが、我々は、層状ニオブ酸塩や層状粘土鉱物などの無機層状結晶から、シート状の無機ナノ粒子に基づいた「無機ナノシート液晶」が得られることを見だし研究を進めてきた。無機ナノシートには光物性、触媒特性、電気的物性、磁氣的性質など様々な無機物特有の機能を与えることが可能である。したがって外部刺激によって制御可能な柔らかい液晶構造とナノシート機能をカップリングさせることで、新しい機能を創出できる可能性を秘めている。しかし、そのような発展的な機能創出や具体的な応用に至った顕著な例は報告されていない。

そこで、本研究では高い結晶性などから基礎的研究のモデル系として優れ、しかもバリエーションに富むさまざまな機能を有するペロブスカイトナノシート系に着目した。種々のパラメータが制御されたペロブスカイト系ナノシートコロイド液晶を合成し、詳細かつ系統的な物性・構造解析を行うことで、ナノシート液晶に関する統一的な理解を進めることを目指した。さらにナノシート液晶の構造固定化や電場応答挙動の検討により、機能材料として発展可能な物性・機能を見いだすことを目標とした。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・広い範囲で調節可能な構造周期と高い流動性をもつラメラ構造のナノシート液晶が得られた。このような特性は他の系ではほとんど実現しておらず、ナノシート液晶研究の重要なモデル系・材料としての活用が期待される。
- ・共焦点レーザー走査顕微鏡によるナノシート液晶の観察手法を確立し、ナノシートの運動、形状揺らぎ、高次構造形成などの直接観察に成功した。一方、ナノシートの厚さが液晶構造に与える影響を初めて明らかにした。これらの新手法や新知見に基づいた、コロイド科学・ナノシート化学の学術的発展が期待される。
- ・真珠光沢や、青～赤などの構造色発現する系が見いだされ、色材などへの応用の可能性が示された。
- ・交流電場印加によって、ナノシート液晶の巨視的配向や、網目状の特異なパターン形成が誘起される事を明らかにした。この現象を利用した電気光学デバイスを作成したところ、有機分子の典型的な材料と比べて約 1,000 倍の Kerr 係数 ($10^{-8} \sim 10^{-7} / \text{mV}^2$) を示し、他のナノシート系と比べても優れた性能であった。
- ・ナノシート液晶の構造を固定化した複合ゲルを得ることに成功した。このような複合ゲルは、物質吸着や力学刺激によって色が変化するセンサーや、異方的伸縮を示すソフトアクチュエーターなどへの応用が期待される。

3. 研究成果

原料粉末を混合して高温での焼成を繰り返す方法で、 $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 3-5$) の組成式を持つ一連の Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト粉末を合成し、テトラブチルアンモニウム水溶液中で攪拌することによって、液晶性のナノシートコロイド試料を得た。さらに、脱塩処理、超音波照射による平均粒径制御などを行って種々の

試料を得た。原子間力顕微鏡(AFM)、小角X線散乱(SAXS)、共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)、偏光顕微鏡(POM)などによる構造と物性の解析を行った。

AFMでは、化学組成に応じて異なる厚さ(1-3 nm程度)を持つ、完全剥離したナノシートが高い収率で得られていることが確認された。POM観察(図1a)では、強い複屈折と様々な光学組織が確認され、幅広いナノシート濃度範囲で流動性の高い液晶相が形成されることが分かった。SAXSによる構造解析では、秩序性の高いラメラ構造が同定された。構造周期は様々なパラメータによって5~200 nmという幅広い範囲で調節可能であり、他のナノシート系に比べて優れた特性と言える。また本検討によって、ナノシートの厚さが液晶の構造に与える影響も初めて明らかにされた。また各試料には美しい真珠光沢や青~赤の構造色が見いだされ(図1b)、色材やセンサーとしての応用の可能性も示唆された。一方、CLSMによるナノシートの観察手法を確立し、個々のナノシートの運動や形状の揺らぎ、高次構造形成、電場応答が直接観察された。

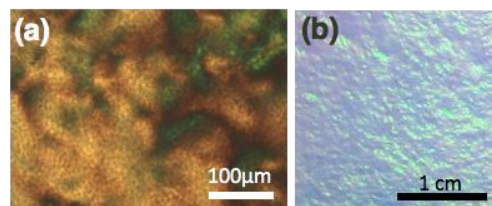


図1 (a)白色光下および(b)クロスニコル下で観察された $\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ ナノシート液晶。

本液晶コロイド系に交流電場を印加したところ、電場の方向に沿った液晶相の配向が観察され、条件によっては網目状の特異なパターン形成を誘起することも分かった。本試料を利用したカーデバイスを作成して電気光学効果を検討したところ、有機分子の典型的な材料と比べて約1,000倍のKerr係数($10^{-8}\sim 10^{-7}/\text{mV}^2$)を示す事が分かり、粘土鉱物など他の系と比べても大きな性能となった。

さらにナノシートコロイドに水溶性のアクリルアミド系モノマーと光重合開始剤を加え、紫外光照射を行う事で、ナノシート液晶の構造を固定化した複合ゲル試料を得ることに成功した。複合ゲル中には構造色や巨視的配向が保持されており、外部刺激によって構造色に変化するセンサーやソフトアクチュエーターなどへの応用が期待される。

4. 今後の展開

構造色発現、電場応答、異方性複合ゲル合成などの研究を進展させ、具体的な応用の可能性を探っていきたいと考えている。また、今回得られたナノシートコロイドについての新しい基礎的知見に基づいて、さらに様々なナノシートコロイド系を設計し最適化し詳細に解析することで、本研究の成果をソフトマテリアル、液晶、コロイド科学、複合素材、エネルギーデバイスなどの関連する分野に波及させていきたいと考えている。

5. 発表実績

- (1) Miyamoto, N.; Yamamoto, S. Functional Layered Compounds for Nanoarchitectonics, in *Supra-materials Nanoarchitectonics* (Eds.: Ariga, K., Aono, M.); Elsevier Science, **in press**.
- (2) Nakato, T.; Miyamoto, N. 「ナノシート液晶と異方性ゲル」 *ナノ空間材料ハンドブック*; NTS出版, 2016.
- (3) Guégan, R.; Sueyoshi, K.; Anraku, S.; Yamamoto, S.; Miyamoto, N. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1594
- (4) Yamamoto, S.; Ohsedo, Y.; Yamada, E.; Sonoda, K.; Mita, H.; Miyamoto, N. *Clay Sci.* **2015**, 19, 73.
- (5) Song, Y.; Iyi, N.; Hoshida, T.; Ozawa, T. C.; Ebina, Y.; Ma, R.; Miyamoto, N.; Sasaki, T. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 17068.
- (6) Kimura, T.; Shintate, M.; Miyamoto, N. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1230.
- (7) Bastakoti, B. P.; Li, Y.; Imura, M.; Miyamoto, N.; Nakato, T.; Sasaki, T.; Yamauchi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4222.
- (8) Ohsedo, Y.; Oono, M.; Saruhashi, K.; Watanabe, H.; Miyamoto, N. *RSC Advances* **2014**, 4, 44837.
- (9) Inadomi, T.; Ikeda, S.; Okumura, Y.; Kikuchi, H.; Miyamoto, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 1741.
- (10) Geng, F.; Ma, R.; Ebina, Y.; Yamauchi, Y.; Miyamoto, N.; Sasaki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5491.