

令和元年6月14日現在

機関番号：17104

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14095

研究課題名(和文) ナノシート液晶を用いた角度依存がなく色可変な構造色材料の開発

研究課題名(英文) Angle-independent and color-tunable structure-color materials based on nanosheet liquid crystals

研究代表者

中戸 晃之(Nakato, Teruyuki)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10237315

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：無機層状結晶を剥離させたナノシートのコロイド液晶(無機ナノシート液晶)をベースに、色の角度依存性がなくかつ可逆的な色変化を示す構造色材料の開発を試みた。ニオブ酸やリン酸アンチモンから得られた無機ナノシート液晶は、濃度によって青から赤の構造色を示し、角度依存性もみられなかった。リン酸アンチモンナノシート液晶の構造色は、液晶に粘土ナノシートを加えることで変化した。リン酸アンチモンと粘土の濃度を変えることで、連続的な色変化を実現した。また、光ピンセットを備えた光学顕微鏡を用いることで、コロイド液晶中の個々の無機ナノシートの直接観察に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無機ナノシートは、キャパシタ、トランジスタ、ELなど様々な材料への応用が期待されている。構造色材料も期待される応用の一つで、無機ナノシートをコロイド液晶として用いることで、角度依存性の解消や色可変性の付与といった特性をもつ新たな構造色材料の開発につながる。本研究は、そのような材料をめざす基礎研究であり、無機ナノシート液晶に角度依存性がなく色可変な構造色を発現させられることを明らかにした。また、研究の過程で開発した、コロイド中の無機ナノシートを光学顕微鏡で直接観察する技術は、今後、無機ナノシートに関するあらゆる研究で利用されるであろう重要な基盤技術である。

研究成果の概要(英文)：Colloidal liquid crystals of inorganic nanosheets prepared by exfoliation of layered crystals were applied to structural color materials that show angle-independent and variable colors. Liquid crystals of niobate and antimony phosphate nanosheets were found to show angle-independent structural colors. For antimony phosphate nanosheet liquid crystals, structural color was altered by adding clay nanosheets to the colloids. The color was dependent of the concentrations of both the nanosheets. In addition, during these investigations, we developed direct real-space observation of individual colloidal nanosheets by combining optical microscope and optical tweezers.

研究分野：無機材料化学

キーワード：無機ナノシート コロイド 液晶 構造色 ニオブ酸 リン酸アンチモン 粘土 光ピンセット

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

構造色は、光の散乱(干渉)によって生じる色で、昆虫の羽根など自然界には多くみられる。構造色は、色素や顔料の色とは異なり、光の吸収・発光によらず、それゆえ、退色や劣化を起こしにくい。よって素材への応用が切望されているが、そのためには、見る角度によって色が異なる角度依存の解消と、連続かつ可逆的な色変化とが必要になる。構造色の発現には屈折率の異なる部材の周期配列が重要とされる。これは、可視光波長の構造周期をもつコロイド結晶によって実現されるが、結晶面を見る角度によって色が変わる。これに対する解として、ごく最近、名大の竹岡らが、“非晶質構造色材料”を開発し、新しい方法論を示した。この材料では、構造色の基となる周期構造を非晶質構造に内包させ、色の発現と角度依存の解消とを両立させているとみられる。これは、構造色材料の大きな進歩であり、実用化へ向けて、角度依存を解消した状態で連続かつ可逆に色変化させることが望まれる。

一方、我々は、無機層状結晶を剥離させたナノシートのコロイド液晶(無機ナノシート液晶)を研究している。無機ナノシート液晶の研究が本格化したのは2001年以降で、研究拠点は世界に数系統しかない。我々は世界な先駆者の一つとして研究を牽引してきた^{1,2}。無機ナノシート液晶は、数十~数百 nm の構造色発現可能な周期長をもち³、外場によって構造を変えられる⁴。また、液晶相と等方(非晶質)相が共存する構造を作ることもできる⁵。これらより、無機ナノシート液晶は、角度依存性がなく、しかも可逆に色変化する構造色材料に必要な性質を満たしている。無機ナノシート液晶は、コロイド結晶を用いる従来の構造色材料と比較して、(i)低濃度で液晶性示すため構造調整の幅が広い、(ii)外場への応答性が高く構造変調が容易—という利点をもつ。ともに、角度依存がなくかつ可変な構造色の発現に不可欠な性質で、無機ナノシート液晶は、これらすべてを具備する希少な物質系である。よって、本研究が成功すれば、構造色材料に無機ナノシート液晶という新たな物質群を確立できる。無機ナノシート液晶に対しても、相分離(液晶相—等方相共存)を利用した光学特性の制御という新たな観点を提供し、有望な応用の開拓につながる。

2. 研究の目的

無機ナノシート液晶に、角度依存がなくかつ色変調可能な構造色を発現させる。無機ナノシート液晶は、液晶相(規則配向相)と等方相(無秩序相)とが共存する相分離構造を容易に形成する。本研究では、この性質をもとに、液晶相を等方相に内包した構造をナノシート液晶に形成させ、角度依存のない構造色を発現させる。さらに、無機ナノシート液晶への他成分の添加や外場印加などによって、液晶の秩序構造を変化させ、構造色を変調させる。

3. 研究の方法

(1) 無機ナノシート液晶による角度依存のない構造色の発現

無機ナノシート液晶として、層状ニオブ酸塩($K_4Nb_6O_{17}$)やリン酸アンチモン($H_3Sb_3P_2O_{14}$)を水中で剥離させたナノシートのコロイドを調製した。このコロイド系について、ナノシート濃度の変化による液晶相の形成と構造色の発現を調査した。

(2) 構造色の変調

いくつかの構造色変調法を試したが、結果的に、他のナノシート成分の添加による構造色変調に成功した。具体的には、ニオブ酸やリン酸アンチモンのナノシート液晶に粘土(合成ヘクトライト)ナノシートを添加することで、色変調を行わせた。

4. 研究成果

(1) 無機ナノシート液晶による構造色の発現

① ニオブ酸ナノシート液晶

ニオブ酸ナノシート液晶は、これまで構造色の発現が報告されていなかったが、濃度 10 g L^{-1} で赤、20、30、 40 g L^{-1} で青の構造色を示した。濃度 5 g L^{-1} のときは白色であった。また、調製直後のニオブ酸ナノシートは $C_3H_7NH_3^+$ が対カチオンであるが、水透析による過剰イオンの除去や、電解質水溶液での透析による対カチオンのイオン交換(K^+ 、 $(C_4H_9)_4N^+$)によって、色の変化が見られた。これら、濃度および対カチオンを変化させた試料の反射スペクトルを図1に示す。濃度 $10\text{—}40\text{ g L}^{-1}$ の試料

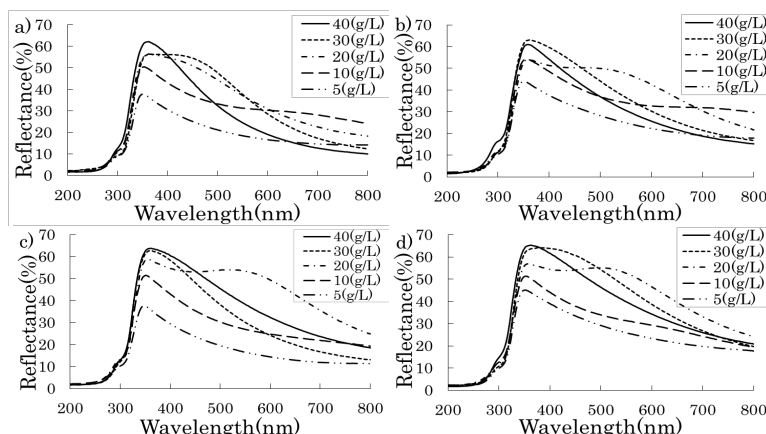


図1 ニオブ酸ナノシート液晶の反射スペクトル。(a)対カチオン $C_3H_7NH_4^+$ 、(b)対カチオン $C_3H_7NH_4^+$ のコロイドを水で透析、(c) 対カチオン K^+ 、(d)対カチオン $(C_4H_9)_4N^+$

で可視域に幅広の反射ピークが見られ、構造色を示すことと合致する。ピーク波長は、対カチオン種によらず、ナノシート濃度が高くなるほど短波長側にシフトした。ナノシートの対カチオンの種類により同じ濃度の試料でも異なるピーク波長を示しており、対カチオンによる構造色変化と合致した。また、目視観察レベルでは、構造色の角度依存性は見られなかった。

以上より、ニオブ酸ナノシート液晶の構造色を初めて確認したが、発色は鋭敏ではなく、反射スペクトルのピークも幅広だったため、以後の検討ではリン酸アンチモンナノシート液晶を主に用いた。

②リン酸アンチモンナノシート液晶

リン酸アンチモンナノシート液晶の構造色はすでに報告されている⁶。本研究では、この液晶が、既報と同様の鋭敏な発色を示すことを確認した。図2に試料の反射スペクトルを示す。図1と比べてピークは鋭く、発色の鋭敏さを裏付けている。また、ニオブ酸ナノシート液晶と同様、ナノシート濃度を高くするとピーク波長は短波長側にシフトする。また、目視観察レベルでは、構造色の角度依存性は見られなかった。

このように、リン酸アンチモンナノシート液晶は構造色材料として有望な性質をもつことを確認したが、構造色の安定性と再現性に問題が見られた。具体的には、試料調製直後の構造色が再現性を欠く上に、経時的な色調変化を示すことである。この変化を追跡したところ、調製直後から数ヶ月程度の時間をかけて、ゆっくりと色調が変化することがわかった。変化の程度は、試料濃度にもよるが、反射スペクトルで見ると50—80 nmの短波長側へのシフトであった。この結果は、リン酸アンチモンナノシートが形成するラメラ液晶の底面間隔が経時的に狭くなることを示しており、長い時間スケールでの相分離が示唆される。しかし、研究期間内に完全に解決するには至らなかった。

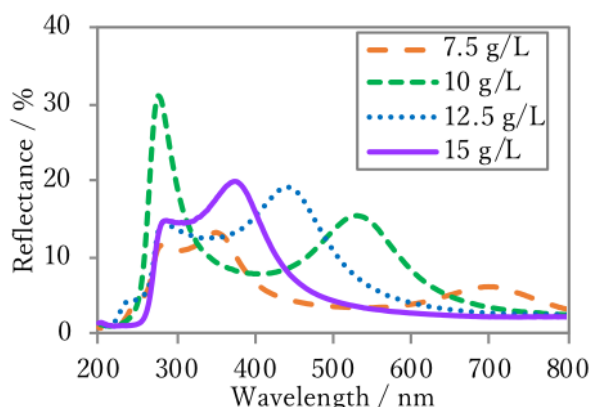


図2. リン酸アンチモンナノシート液晶の反射スペクトル

(2) 構造色の変調

リン酸アンチモンナノシート液晶に粘土ナノシートを加えることで、構造色変調を行わせた。濃度 10 g L^{-1} のリン酸アンチモンナノシートに粘土を加えた試料の反射スペクトルを図3に示す。粘土ナノシートの添加により、ピーク波長はブルーシフトしている。異なる濃度のリン酸アンチモンナノシート液晶でも同様の結果が得られた。また、目視でも構造色の色彩変化が観察された。粘土ナノシートを混合することで、リン酸アンチモンナノシートの液晶相が圧縮され、ナノシートの底面間隔が狭くなったため、と解釈できる。先に述べたように、リン酸アンチモンナノシート液晶の構造色は再現性の問題を抱えているが、本研究により、粘土ナノシート添加による構造色変調のコンセプトは実証できたと考えている。

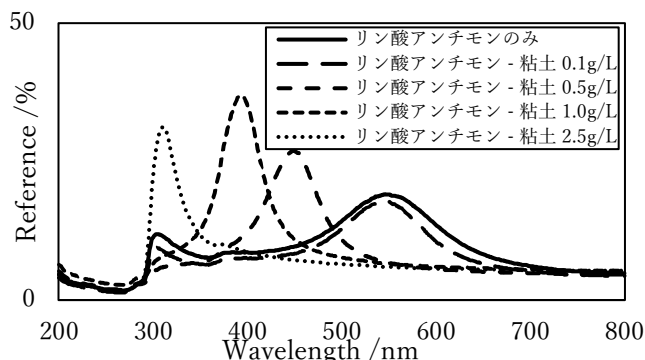


図3. リン酸アンチモンナノシート液晶 (10 g L^{-1}) に粘土ナノシートを加えたコロイドの反射スペクトル

(3) 無機ナノシートの直接観察

無機ナノシート液晶は、溶媒(水)中にナノシートが分散した系であるため、ナノシートの挙動を正しく理解するには、コロイド中にあるナノシートを直接観察することが望ましい。しかし、液中でブラウン運動している粒子をそのまま直接観察する技術はこれまで存在しなかった。本研究を進める中で、コロイド分散している個々の無機ナノシートを光学顕微鏡で直接観察する技術を開発した。光学系の最適化と光ピンセット装置の付加により、コロイド中でブラウン運動しているナノシートを直接観察するとともに、ナノシートを光ピンセットで捕捉し、その断面形状も観察した。図4にニオブ酸ナノシートの観察像を示す。それらはすべて、基本的にはシート状の形状をしている。ほぼフラットな粒子もあるが、多くは、円弧や折れ曲がりなど、何らかのひずんだ形態を示している。光ピンセットで捕捉したナノシートの断面形状観察でも、波打ち、円弧、折れ曲がりなど変形した断面形状が認められる。これまでの無機ナノシート研究では、ナノシートが平板していることが暗黙の了解であったが、この結果は、今後の無機ナノシート研究

では、ナノシートが変形していることを前提にデータを解釈し材料開発を行わなくてはならないことを示唆している。

<引用文献>

- 1 N. Miyamoto, T. Nakato, *Isr. J. Chem.* **2012**, 52, 881.
- 2 中戸晃之, 毛利恵美子, *未来材料* **2012**, 12(7), 10.
- 3 D. Yamaguchi, N. Miyamoto, T. Fujita, T. Nakato, S. Koizumi, N. Ohta, N. Yagi, T. Hashimoto, *Phys. Rev. E* **2012**, 85, 011403.
- 4 T. Nakato, K. Nakamura, Y. Shimada, Y. Shido, T. Houryu, Y. Iimura, H. Miyata, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 8934.
- 5 T. Nakato, Y. Yamashita, E. Mouri, K. Kuroda, *Soft Matter* **2014**, 10, 3161.
- 6 J.-C. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson, P. Batail, *Nature* **2001**, 413, 504.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Nakato, K. Saito, A. Ikeda, Y. Higashi, Y. Suzuki, J. Kawamata, “Optical Trapping of Inorganic Oxide Nanosheets Colloidally Dispersed in Water: Effects of Refractivity”, *Clay Sci.*, **2019**, in press, 査読有.
- ② E. Mouri, A. Irie, T. Nakato, “Electric-Alignment Immobilization of Liquid Crystalline Colloidal Nanosheets with the Aid of a Natural Organic Polymer”, *Langmuir*, **2019**, 35, 7003–7008, 査読有.
DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b00651.
- ③ T. Nakato, Y. Higashi, W. Ishitobi, T. Nagashita, M. Tominaga, Y. Suzuki, T. Iwai, J. Kawamata, “Microscope Observation of Morphology of Colloidally Dispersed Niobate Nanosheets Combined with Optical Trapping”, *Langmuir*, **2019**, 35, 5568–5573, 査読有.
DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b00356.
- ④ T. Nakato, S. Terada, T. Ishiku, S. Abe, S. Kamimura, E. Mouri, T. Ohno, “Photoinduced Electron Transfer in Semiconductor–Clay Binary Nanosheet Colloids Controlled by Clay Particles as a Turnout Switch”, *Appl. Catal. B*, **2019**, 241, 499–505, 査読有.
DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.09.047.
- ⑤ J. Zhang, K. Morisaka, T. Kumamoto, E. Mouri, T. Nakato, “Electrolyte-dependence of the Macroscopic Textures Generated in the Colloidal Liquid Crystals of Niobate Nanosheets”, *Colloids Surf. A*, **2018**, 556, 106–112, 査読有.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.08.016.
- ⑥ T. Nakato, “Electric Alignment of Liquid Crystalline Colloidal Nanosheets Prepared by Exfoliation of Layered Oxides”, *Clay Sci.*, **2017**, 21, 13–20, 査読有.
DOI: 10.11362/jsscclayscience.21.1_13.
- ⑦ T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, “Textural Diversity of Hierarchical Macroscopic Structures of Colloidal Liquid Crystalline Nanosheets Organized under Electric Fields”, *Colloids Surf. A*, **2017**, 522, 373–381, 査読有.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.092.
- ⑧ 中戸晃之, “無機ナノシートの液晶形成と機能”, *ケミカルエンジニアリング*, **2016**, 61, 821–826, 査読無.

[学会発表] (計 1 7 件)

- ① T. Nakato, “Hierarchical Organization of Inorganic Nanosheet Liquid Crystals: Internal Assembly and External Forces”, The 3rd Taiwan-Japan Workshop on Nanospace Materials, 2018.10.27 (Taipei, Taiwan). 招待講演
- ② 福元崇之, 藤森伯人, 毛利恵美子, 中戸晃之, “リン酸アンチモン–粘土 2 成分ナノシート液晶の構造色”, 日本化学会低次元系光機能材料研究会第 8 回サマーセミナー, 2018.9.21 (つくば市).
- ③ T. Nakato, “Manipulation and Assembly of Colloidal Liquid Crystalline Oxide Nanosheets with External Forces”, 5th International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites (ICNN5), 2018.8.24 (Fukuoka, Japan). 招待講演
- ④ T. Nakato, M. Tominaga, T. Iwai, Y. Suzuki, J. Kawamata, “Electric and Optical Manipulation of

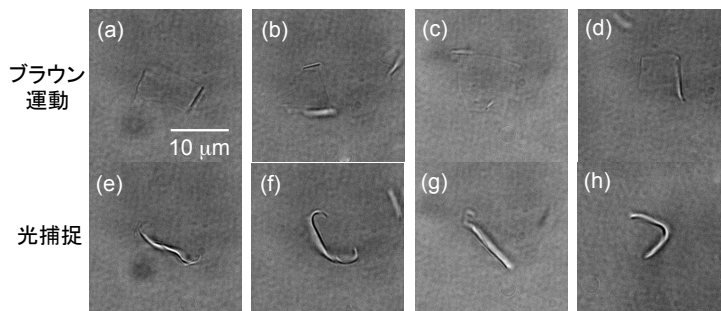


図 1. ニオブ酸ナノシートのコロイド (0.01 g L⁻¹) 中で観察されるナノシートの光学顕微鏡像。ブラウン運動しているナノシート ((a)–(d))、およびレーザー光により捕捉されたナノシート ((e)–(h))。いずれも動面のスナップショット。光捕捉下では、ナノシートがレーザー光の進行方向に配向し、顕微鏡像にはシート断面形状が観察される。

Liquid Crystalline Colloidal Oxide Nanosheets”, 3rd International Conference on Applied Mineralogy & Advanced Materials, 2018.7.25 (Bari, Italy). 基調講演

- ⑤ T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, “Organization of Diverse Macroscopic Structures in Liquid Crystalline Colloids of Exfoliated Oxide Nanosheets”, 2017 Int. Conf. on Nanospace Materials, 2017.8.26 (Shanghai, China). 招待講演
- ⑥ T. Nakato, “Hierarchical Organization of Liquid Crystalline Oxide Nanosheets”, France-Japan Workshop 2017 on Functional Nanomaterials and Soft Materials, 2017.7.24 (Orsay, Paris, France). 招待講演
- ⑦ T. Nakato, “Phase-Separated Structure of Colloidal Liquid Crystalline Binary Inorganic Nanosheets”, The 2nd Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, 2016.12.17 (Tsukuba, Japan). 招待講演

ほか 10 件

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：毛利 恵美子

ローマ字氏名：MOURI, Emiko

研究協力者氏名：藤森 伯人

ローマ字氏名：FUJIMORI, Hakuto

研究協力者氏名：福元 崇之

ローマ字氏名：FUKUMOTO, Takashi

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。