

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：17104

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620195

研究課題名(和文)無機ナノシート液晶を用いる新奇な偏光発光材料の開発

研究課題名(英文)Development of novel materials for polarized emission based on inorganic 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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：層状ニオブ酸を剥離させて得られるナノシートが形成するコロイド液晶に対し、ナノシートが一方方向に配向したマクロ組織構造を作成し、これを非偏光性発光色素の担体に用いて、色素の発光を偏光化させた。ナノシートの一方方向配向は、適切な電解質水溶液で透析処理したナノシート液晶で達成された。一方方向配向を達成するためのナノシート液晶の電気伝導度とpH範囲を明らかにした。一方方向配向させた液晶にルテニウム錯体を担持して発光挙動を調べたところ、ナノシートの配向方向と平行な偏光で励起したときに強い発光が得られた。これより偏光発光性が実証され、発光異方性 $R = 0.23$ が得られた。

研究成果の概要(英文)：Colloidal liquid crystals of niobate nanosheets obtained by exfoliation of layered niobate formed a macroscopically organized structure with a unidirectional nanosheet alignment, and the macroscopic structure was utilized as a support of fluorescent dye for polarized emission. The unidirectional nanosheet alignment was achieved if the sample was dialyzed with an appropriate electrolyte solution. The electric conductivity and pH of the samples for the unidirectional alignment was elucidated. Ruthenium bipyridine complex, a nonpolarized fluorescent dye, was introduced to the unidirectionally aligned nanosheet liquid crystal. The dye showed intense emission by the excitation with the light polarized in parallel to the nanosheets, demonstrating polarized emission of the supported dye. The emission anisotropy R was estimated as 0.23.

研究分野：無機材料化学

キーワード：無機工業材料 層状・層間化合物 無機ナノシート コロイド 液晶 偏光発光

1. 研究開始当初の背景

偏光発光は、特定の方向にのみ振動する光(偏光)を発する現象で、表示素子への応用が期待されている。偏光発光材料の開発では、発光色素の配向制御が重要で(これにより、発光の方向が限定されて偏光となる)、配向制御用の担体に色素を固定させる。これまで、有機低分子液晶へのドーブ、配向高分子への結合、LB膜の形成などが行われてきた。しかし、これらの方法では、色素を担体(液晶やLB膜分子など)へ安定に分散もしくは結合させる必要がある。そのため複雑な分子設計と合成を必要とし、色素の利用可能性が大きく制約される。また、偏光発光体を画素として駆動する応用には向いていない。なぜなら、液晶へのドーブでは液晶相と色素との結合が弱く、色素が相分離し、高分子やLB膜では担体が固体で画素として駆動させられないからである。

一方、我々は、層状結晶を剝離させたナノシートのコロイドが液晶性を示すことを見出した。この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3系統しかなく、我々は国内唯一のグループとして研究を牽引してきた(総説として *Isr. J. Chem.*, **2012**, 52, 881, *未来材料*, 2012, 12(7), 10)。相挙動や構造評価など基礎的知見に加え、電場による配向制御(*J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 8934)など応用につながる性質も明らかにしてきた。ナノシート液晶は結晶性無機粒子(ナノシート)を構成単位とし、その粒子はしばしば永久電荷をもつ。これを偏光発光色素の担体に用いることで、有機系材料が抱える欠点を解消した新しい偏光発光材料を作成できると考えられる。

2. 研究の目的

ナノシート液晶に発光色素を担持し、従来の有機系担体への色素担持では困難な偏光発光特性を発現させる。その上で、素子応用へ向けての基本特性を明らかにする。具体的には、ナノシート液晶として、我々が研究してきたニオブ酸ナノシート液晶を用い、分子設計を行わない任意の色素をモデル色素として担持させる。ニオブ酸ナノシート液晶は、粒径の大きなナノシートが得られ、かつロバスタ性が高いため、色素の担体として適切である。ナノシート液晶に担持させることによる色素の偏光発光性の発現を実証し、ナノシートの結晶性を利用した色素の規則配向による高い偏光発光性を実現する。さらに、色素担持したナノシート液晶を外場駆動させ、表示素子の画素としての基本特性を示す。

3. 研究の方法

(1) ナノシート液晶のマクロ方向組織化

ナノシート液晶を担体に用いて任意の色素に偏光発光性をもたせるには、ナノシートの配列をマクロスケールで一方向に揃える必要がある。我々はすでに、ドメイン成長と

外場配向という2段階プロセスを用いることで、ニオブ酸ナノシート液晶のマクロ組織化を達成できることを明らかにしている。このプロセスは、まず、ナノシート液晶を室温下で放置する単純な方法によって、液晶内にドメインを成長させる。これは、幅数 μm のナノシートが液晶中で集積し、幅 $100 \mu\text{m}$ 以上の集合体を形成する現象である。次に、ドメインを形成させた液晶に交流電場を印加することで、 sub-mm 以上の長さで特徴づけられるマクロ構造を形成させる。このとき、電場と重力を互いに垂直に印加すると、マクロスケールの縞状の組織体が得られる。組織体内部ではナノシートが一方向に配向しており、縞の長さは mm レベルに達する。

本研究では、この縞状構造体を偏光発光に応用することを考えたが、構造形成の再現性が問題となった。そこで、まず、縞状構造の形成条件を明らかにする検討を行った。ナノシート液晶が水系の分散コロイドであることから、共存電解質濃度や pH と構造形成との関係性を調べた。ナノシート液晶を適当な濃度の種々の電解質水溶液で透析し、縞状構造形成を行わせるとともに、液晶の電気伝導度と pH を調べ、構造形成に与えるこれらの因子の影響を解明することをめざした。

(2) ナノシート液晶のマクロ方向組織体による色素の担持と偏光発光性

発光色素としてトリスピリジルルテニウム錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)を担持したニオブ酸ナノシート液晶に縞状の一方向構造体を形成させ、発光スペクトルを測定した。励起側と発光(検出器)側に偏光子を設置し、素子の向きを液晶試料の縞の方向に対して変化させてスペクトルを測定することで、発光の偏光特性を評価した。

4. 研究成果

(1) ニオブ酸ナノシート液晶のマクロ方向組織体形成の制御因子

ニオブ酸ナノシート液晶を種々の電解質水溶液で透析した後、ドメイン成長および重力と垂直方向からの電場印加を行い、得られる組織構造を調べた。図1に、いくつかの典型的な組織構造の偏光顕微鏡(POM)像を示す。POM像の明部にナノシートドメインが存在している。

透析条件(電解質の種類や濃度)によって、縞状構造のほかに、涙滴状、斑状などの組織構造が得られる。また、縞状構造の中にも、POM像の明暗が少ない均一な縞が 1 mm 以上にわたって連続しているものと、縞にPOM像の暗部で示される不均一性が包含されているものが存在する。これらは、ナノシート配向の一方向性と関係しており、涙滴状、斑状などの構造ではナノシートは一方向配向していないのに対し、縞状構造では一方向配向している。さらに、縞の均一性が高いほど、より揃った一方向配向になっている。一

方、斑状構造では、一方向配向をもたらすナノシートの流動がほとんど起こっていないと考えられる。

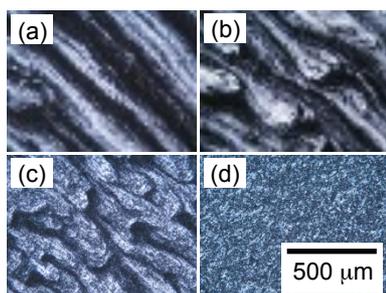


図 1. ドメイン成長させたニオブ酸ナノシート液晶 (5 g L^{-1}) に電場を重力と垂直に印加したときに形成される組織構造の POM 像. (a) 均一性の高い縞状構造 (ナノシートは一方向配向), (b) 均一性の低い縞状構造, (c) 涙滴構造, (d) 斑状 (非流動性) 構造.

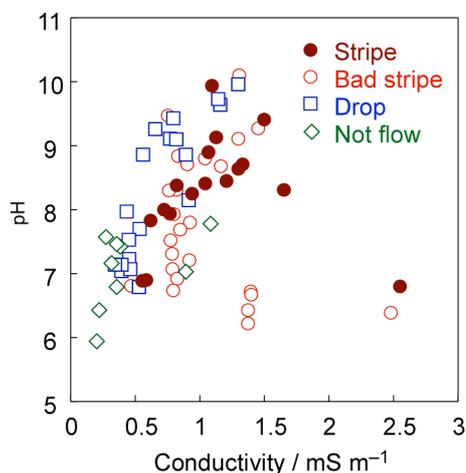


図 2. ニオブ酸ナノシート液晶 (5 g L^{-1}) の電気伝導度 (0.1 g L^{-1} に希釈して測定した値) と pH の関係. ドメイン成長させた後に電場を重力と垂直に印加したときに形成される組織構造 (縞状構造, 均一性の低い縞状構造, 涙滴構造, 斑状 (非流動性) 構造) ごとに色分けして示す.

高い偏光発光性の発現には、ナノシートの配向が一方向的より揃っていることが望ましいので、そのような配向が得られる透析液の条件を検討した。図 1 および他の試料の構造観察を総合して、縞状構造の形成は、電解質の種類と濃度とによって一義的に決定されているわけではないことがわかった。よって、液晶 (コロイド) の電気伝導度と pH を測定し、縞状構造形成との関連を調べた。図 2 に、試料の電気伝導度 (ナノシート濃度 0.1 g L^{-1} に試料を希釈してから測定した値) と pH との関係を示す。図 2 より、高い縞状構造ができる条件は、おおむね電気伝導度が $0.5\text{--}1.5 \text{ mS m}^{-1}$ で、pH が $8\text{--}9$ であることが分かる。

調製した試料がこの範囲の値を示すかどうかは、透析液中の電解質種類や濃度のほかに、剥離させた試料の洗浄の程度のばらつきにも関係があることがわかった。一方、pH が高くなると涙滴構造が、電気伝導度が低いと斑状 (非流動性) 構造が得られやすい。これらの構造形成挙動を示す明確な原因は不明であるが、本研究では、当初目的である偏光発光性の発現を優先させ、調製した均一性の高い縞状組織体を担体とする非偏光発光性色素の発光の偏光化を検討した。

(2) ナノシート液晶一方向組織体による色素の偏光発光

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ は球形色素であり、それ自体は偏光発光性を示さない。これをナノシート液晶に導入し、縞状構造にしたがって一方向担持させ、発光に偏光性をもたせることを試みた。分光光度計の励起側と発光 (検出器) 側に設置した偏光子の向きによる発光強度の変化

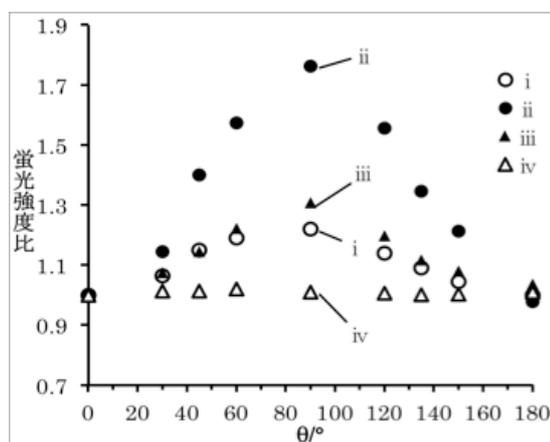


図 3. 一方向配向させたニオブ酸ナノシート液晶に担持した $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の偏光発光特性.

をまとめた結果を図 3 に示す。図の縦軸は発光強度比であり、偏光子の偏光方向が水平 (縞と垂直) のときの偏光子角度を 0° (180°)、発光強度を 1 とし、偏光子角度の変化に伴う発光強度の変化をプロットしている。プロット (i)(ii) は発光の偏光性を調べる測定で、(i) は非偏光で励起し、検出器に手前に設置した偏光子の角度を変化させて発光強度を調べたもの、(ii) は試料の縞と平行の向きの偏光で試料を励起し、検出器側の偏光子の角度を変化させて発光強度を調べたものである。(iii) は発光側を非偏光とする (発光自体の偏光性は問わない) が、偏光で励起したときの発光の強度変化を励起偏光の角度に対してプロットしている。(iv) は、励起光を試料の縞と垂直な向きとし、検出器側の偏光子の角度を変化させて発光強度を調べたものである。

図 3(i)(iii) より、ナノシート液晶の縞状構造体に吸着した $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ は、縞と平行方向の励起光を選択的に吸収し、発光していることがわかる。また (i) から、縞と垂直 (非平行)

な励起光を非選択的に吸収していることもわかる。このことは、(iv)の縞と垂直な偏光で励起した場合に、発光の偏光子角度依存が見られいことと対応する。

一方、(ii)の測定は、(i)(iii)の測定とくらべて、発光強度の偏光子角度依存性が大きくなった。これより、ナノシート液晶の縞状構造体に吸着した $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ は、縞と平行な励起光成分を最も選択的に吸収し、発光することがわかった。この測定結果にもとづき、下式により、発光異方性 R を求めることができる。

$$R = (I_{VV} - G \cdot I_{VH}) / (I_{VV} + 2G \cdot I_{VH})$$

ここで、 I_{VV} は励起光が V 方向（縞と平行）の偏光、発光の検出方向も V 方向のときの発光強度比、 I_{VH} は励起光が V 方向の偏光に対し発光の検出方向が H 方向（縞と垂直）のときの発光強度比、 G は、 H 方向の光で励起したときに V 方向で観測される発光強度比 I_{HV} とし、 H 方向の光で励起したときに H 方向で観測される発光強度比を I_{HH} とすると $G = I_{HV} / I_{HH}$ と求められる。これらより、本試料では、 $R = 0.23$ と求められた。

以上より、本研究により、ナノシート液晶を巨視的に一方向配向させることで、色素の発光の偏光化媒体として機能することが実証された。また、一方向配向の実現に必要なパラメータを経験的に明らかにすることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① T. Nakato, M. Shimizu, H. Edakubo, E. Mouri, “Photoinduced Electron Transfer between Semiconducting Nanosheets and Acceptor Molecules in the Presence of Colloidal Clay Particles”, *Appl. Clay Sci.*, **2016**, in press. 査読有.
DOI: 10.1016/j.clay.2016.03.007.
- ② T. Nakato, Y. Nakano, E. Mouri, “Effects of Sol–Gel Transition of Clay Colloids on the Spectroscopic Behavior of Cationic Dye Adsorbed on the Clay Particles”, *Appl. Clay Sci.*, **2015**, *118*, 29–37. 査読有.
DOI: 10.1016/j.clay.2015.08.032.
- ③ T. Nakato, S. Ishida, J. Kaneda, and E. Mouri, “Deposition of Plasmonic Silver Nanoparticles onto Semiconducting Oxide Nanosheets and Their Photochromic Behavior”, *J. Ceram Soc. Jpn.*, **2015**, *123*, 809–812. 査読有.
DOI: 10.2109/jcersj2.123.P9-1.

[学会発表] (計 1 3 件)

- ① 【招待講演】 T. Nakato, “Inorganic Nanosheet Liquid Crystals: Toward Hierarchical Macroscopic Soft Structures”,

Pure and Applied Chemistry International Conference 2016, 2016.2.10 (Bangkok, Thailand).

- ② 【招待講演】 T. Nakato, “Nanosheet Liquid Crystals: Hierarchically Structured Inorganic Soft Matter”, KYUTECH–VISTEC Joint Workshop on “Nanosheets and Related Materials”, 2016.1.9 (Kitakyushu, Japan).
- ③ T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, “Macroscopic Hierarchical Structures of Liquid Crystalline Inorganic Nanosheets”, Pacificchem 2015, 2015.12.18 (Honolulu, U.S.A.).
- ④ 【招待講演】 中戸晃之, “酸化ナノシートを利用したソフト階層構造の組織化と機能”, 石油学会第 32 回九州・沖縄支部講演会, 2015.10.23 (北九州学術研究都市産学連携センター, 北九州市).
- ⑤ T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, “Macroscopic Hierarchical Structures Organized by Liquid Crystalline Inorganic Nanosheets under Electric Field”, 29th European Colloid and Interface Science Conference (ECIS 2015), 2015.9.7 (Bordeaux, France).
- ⑥ T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, “Hierarchical “Nano-to-Macro” Organization of Oxide Nanosheets Based on Their Colloidal Liquid Crystalline Behavior”, Euroclay 2015, 2015.7.10 (Edinburgh, U. K.).
- ⑦ T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, “Hierarchical Organization of Macroscopic Metaspaces from Liquid Crystalline Inorganic Nanosheets”, International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015 (ZMPC 2015), 2015.6.29 (Sapporo, Japan).
- ⑧ Jie Zhang, K. Morisaka, Y. Nono, E. Mouri, T. Nakato, “Effects of the Electric Conductivity on the Formation of the Hierarchical Structures in the Colloid Liquid Crystals of the Niobate Nanosheets under Electric Field”, 第 52 回化学関連支部合同九州大会, 2015.6.27 (北九州国際会議場, 北九州市).

[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]

ナノシート液晶に関するアウトリーチ活動 4 件 (動員人数 約 80 名)

6. 研究組織

(1) 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