

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350107

研究課題名(和文)半導体ナノシート液晶の外場駆動による光機能性アレイの創製

研究課題名(英文)Organization of photofunctional arrays from semiconducting inorganic nanosheets under external forces

研究代表者

中戸 晃之(Nakato, Teruyuki)

九州工業大学・工学(系)研究科(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) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：ニオブ酸ナノシート液晶から、液晶ドメインを階層的に組織化したナノシートアレイを構築した。液晶のドメイン成長と、成長したドメインの外場配向という2段階プロセスによって、アレイを構築した。液晶ドメインのサイズと外場(電場、重力)の印加方向制御とによって、アレイの構造を制御した。典型的には、sub-mm以上の特徴長さを持ち、網状あるいは縞状のマクロ構造をもつナノシートアレイが得られた。これらのアレイの構造は、液晶の動的特性を反映した過渡的なものであった。縞状のナノシートアレイを用いて色素の光触媒分解を行わせたとこ、縞状に一方向配列しているナノシートの配向を反映した反応特性が得られた。

研究成果の概要(英文)：We organized macroscopic arrays from colloidal liquid crystals of niobate nanosheets through hierarchical organization of the nanosheets. The nanosheet arrays were prepared by a two-stage process which involves growth of the liquid crystalline domains and orientation of the grown domains under an electric field. The array structure was regulated by the domain size and relative directions of the electric field and gravity. Typically, net- and stripe-shaped arrays with characteristic length sub-mm were obtained. Dynamic property of the nanosheet liquid crystal endowed temporal nature with the array structures. Photocatalytic dye decomposition in the stripe-shaped nanosheet array reflected the unidirectional orientation of the nanosheets forming the stripes.

研究分野：無機材料化学

キーワード：無機工業材料 ナノ材料 層状・層間化合物 ナノシート 液晶 コロイド 光機能材料

## 1. 研究開始当初の背景

我々は、無機層状結晶を剥離させたナノシートが、コロイド状態で液晶（ナノシート液晶）となることを明らかにしてきた。ナノシートが液晶性を示すとは、ハードマターである無機層状結晶をソフトマターへ転換できることを意味する。液晶性を利用して、無機層状結晶から、(i)数十 nm 以上の大きな周期構造をもち、(ii)物質移動を許容し、(iii)比較的弱い外場によってマクロ (sub-mm ~ mm) の構造変化を誘発できるという新規な物質系を構築することが可能となる。

我々は、半導体光触媒活性を有する層状ニオブ酸 ( $K_4Nb_6O_{17}$ ) のナノシートが液晶を形成することを発見し、続いて、ニオブ酸と粘土の2種類のナノシートからなる相分離型ナノシート液晶を開発した。さらに、最近、電場印加によって液晶中のニオブ酸ナノシート配列を揃えることに成功した。これは、ソフトマター特有の手法である外場による構造制御を、ナノシート液晶に適用できることを初めて示したものである。外場印加を工夫すれば、液晶ドメイン構造の制御、さらにはドメインの集積による階層構造体、すなわち mm ~ sub-mm レベルの構造秩序をもつアレイの構築が可能になると考えられる。そして、このような構造制御により、ニオブ酸ナノシート液晶に高度な光機能を付与させられると考えられる。

一方、最近、ナノ粒子を階層的に集積したアレイの構築が、新たな光機能材料の設計手法として認められつつある。アレイには、その大きな周期構造にもとづく物質移動の制御、アレイ内部での多重反射による光の利用効率向上、さらには構造の階層性を活用した電子移動やエネルギー移動の傾斜制御など、nm レベルの単一階層のみの構造制御では不可能な、高度な機能の実現が期待される。しかし、既存のアレイ構造はコロイド結晶のレプリカや陽極酸化金属の1次元細孔構造にほぼ限られており、そのうえ、構造変化によって機能を意図的に制御できるアレイは存在しない。ニオブ酸ナノシート液晶の高次構造体は、薄片粒子を構成単位とし、しかも外場によって構造を変えられる新しい光機能アレイとなり得るもので、これまでのアレイ材料を大きく発展させられる物質系であると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、ニオブ酸ナノシート液晶から、外場の印加によって液晶ドメインを階層的に組織化した「ナノシートアレイ」を構築する。構築したアレイに、液晶の特性を利用した動的な構造変化を誘起する。さらに、ニオブ酸ナノシートの半導体光触媒活性にもとづいた光機能をアレイに発現させる。これらにより、ナノシート液晶を基盤とする高次光機能系を構築する。

具体的な到達目標としては、以下の3項目

を設定する。

(i) ニオブ酸ナノシート液晶の外場駆動を利用してアレイ構造を構築する。複数の外場を併用することで、構造の異なるナノシートアレイを作成する。

(ii) 作成したナノシートアレイの動的構造変化を実証する。

(iii) 光機能性プローブをナノシートアレイに導入し、光触媒活性なナノシートとプローブとの電子・エネルギー授受にもとづく光応答を発現させる。アレイの構造との関連を見出して、光機能性アレイとして働くことを実証する。

## 3. 研究の方法

### (1) ナノシートアレイ構造の構築

ニオブ酸ナノシート液晶へ外場を印加してナノシートに一定の配向を誘起し、アレイの構築を行わせた。その際に、外場印加などの条件を変化させることで、構造の異なるナノシートアレイの構築を試みた。

まず、構造に階層性をもたせる目的で、液晶のドメイン成長制御を行わせた。ここでドメイン成長とは、液晶を形成しているナノシートが集合して、高次の構造単位を形成することである。ドメインのサイズや形態を制御できれば、同じナノシートから異なるアレイ構造を得ることができる。ドメイン成長の制御としていくつかの方法を試みたが、結果として、液晶を室温で放置するという単純な方法が適切だった。以下、この室温放置の操作をインキュベーションと呼ぶ。

次に、インキュベーションによってドメイン成長させたニオブ酸ナノシート液晶に、外場を印加して、アレイ構造化を行わせた。ナノシート液晶の外場応答として、我々はすでに、交流電場や重力によるナノシートの配向を明らかにしている。それによれば、ナノシートはこれらの外場に対して、シート表面と外場とが平行になるよう配向する。本研究では、この成果にもとづき、ナノシート液晶に電場と重力という2種類の外場の相対方向を制御して印加することで、構造の異なるアレイを導いた。

### (2) ナノシートアレイの構造変化

(1)の方法で形成させたナノシートアレイのうち、ナノシートが一方向に配向した縞状アレイ（詳細は研究成果の項を参照）について、その構造形成・崩壊過程を精査した。これにより、ナノシート液晶のソフトマターとしての属性による構造形成ダイナミクスを評価した。

### (3) ナノシートアレイによる光触媒反応

(2)で構造形成の詳細を検討した縞状ナノシートアレイを用い、その光触媒活性を調査した。これは、アレイの構造単位であるニオブ酸ナノシートが半導体光触媒として働くことを利用して、ナノシートのアレイ化によ

る光触媒特性の制御をめざしたものである。プローブ反応として、ナノシートに吸着させた有機色素の光触媒分解を用いた。色素をナノシートに吸着させて縞状アレイを構築し、ここに縞方向と平行もしくは垂直の偏光紫外光を入射することで、入射光の偏光方向とアレイの縞方向との位置関係による反応制御の可能性を調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) ナノシートアレイの構築

本研究では、ニオブ酸ナノシート液晶からのアレイの構築を、液晶のドメイン成長と成長した液晶ドメインの外場配向との、2段階プロセスによって行った。第一段階であるドメイン成長は、液晶試料のインキュベーション（室温での静置）によって制御した。この様子は、偏光顕微鏡（POM）と蛍光顕微鏡（FOM）の観察を併せて行うことで、明らかになった。

図1に、厚さ100  $\mu\text{m}$ の薄層セルに注入したナノシート液晶のインキュベーションにともなうFOM像（グレースケール化したもの）の変化と、そのときのドメイン成長のモデル図とを示す。セル注入直後の試料は、POM観察によると複屈折を示さない。しかしFOM像（図1a）は一様な蛍光（ナノシートに吸着させた色素による）を示し、これはナノシートが視野内に均一に存在することを意味する。よってこのとき、ナノシートはセル基板と平行に配向した状態で、セル内に均一に分布している。これに対して、インキュベーション後の試料では、POM像（図1b,c）に複屈折が現れ、セル基板に平行に配向していないナノシートの存在を示す。このときFOM像は、ほぼ一様な蛍光を示すが、インキュベーション後の試料で、視野が暗線で囲われた小区画に分割されていることがわかる。この小区画が液晶ドメインで、区画を区切る暗線はドメイン境界である。POM像とFOM像とを重ねると、FOM像に見えるドメイン境界は、POM像の複屈折領域の端や領域内の欠陥線と一致する。これより、ナノシートは、ドメイン内部では、セル基板と平行に、ドメインの境界や欠陥では基板に対して傾いていることがわかる。

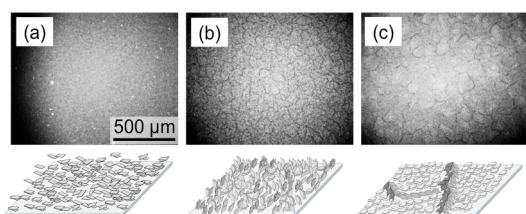


図1. ニオブ酸ナノシート液晶のインキュベーションに伴う蛍光顕微鏡像の変化; (a) 0分、(b) 60分、(c) 120分のインキュベーション; 条件は、ナノシート濃度  $5 \text{ g L}^{-1}$ 、100 mm厚サンドイッチ型ITOセル。

以上の結果から、液晶のインキュベーションによって、ナノシートが自発的に集合し、液晶ドメインが形成・成長することが明らかとなった。ドメイン面積はインキュベーション時間が長いほど大きくなっており、十分に成長したドメインは、幅100  $\mu\text{m}$ 以上にもなった。これは、ナノシート1枚（ $\sim 2 \mu\text{m}$ ）と比べて非常に大きい。また、これほどのサイズの液晶ドメインを得るのは通常の有機液晶では難しいことから、ナノシート液晶に特徴的な構造形成であると考えられる。

ドメインが成長した液晶に対して、重力と同じ方向に交流電場を印加すると、図2aに示すように、網状の組織構造をもつナノシートアレイが形成された。網目の一辺の長さはドメインのサイズと同程度である。この事実より、ナノシート液晶のインキュベーションによって一辺2 mm程度のナノシートが集積してsub-mmサイズのドメインを形成し、これが2次構造単位となって電場配向して、ドメインのサイズを反映するマクロスケールのアレイを形成するという、階層的組織化が起

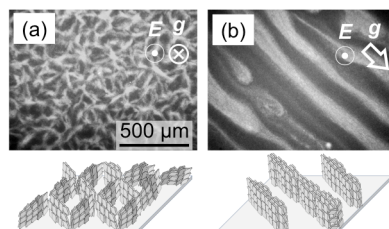


図2. 120分のインキュベーションを行ったニオブ酸ナノシート液晶へ電場印加して得られる組織体の蛍光顕微鏡像; (a)電場を重力と平行に印加、(b)電場と重力をたがいに垂直に印加;  $E$ ,  $g$  はそれぞれ電場と重力の印加方向を示す; 電場印加条件は、ナノシート濃度  $5 \text{ g L}^{-1}$ 、100 mm厚サンドイッチ型ITOセル、交流50 kHz、 $500 \text{ V cm}^{-1}$ 。

こったと考えられる。

電場を重力と垂直に印加すると、図2bのように、縞状の組織構造をもつアレイが得られた。縞は重力に沿って生じる。電場によってナノシートが基板と垂直に配向し、その上で基板の面内方向の配向が重力によって規制され、最終的にナノシートが一方に配列したと考えられる。この電場印加では、ドメインは縞の粗密に影響しており、ドメインを十分に成長させた後に配向させた試料では、ナノシートが集積して縞ができると推測される。

##### (2) 縞状ナノシートアレイの構造変化

(1)で得たナノシートアレイのうち、シートが一方に配向した縞状アレイについて、構造形成過程を精査した。試料の全体観察と光学顕微鏡による局所観察との併用により、縞状構造の変化を示し定量的に評価した。

その結果、縞状構造の形成は、基本的には、

ナノシートの沈降過程における過渡的な現象であることがわかった。ナノシート沈降時に、流動配向によってシートの一方向的な配向が達成され、電場印加前に形成される液晶ドメインのサイズが縞状構造とその形成速度に影響を及ぼすことがわかった。すなわち、沈降に伴うドメインの変形と連結によってナノシートが縞状に連なる。このとき、ナノシートはドメインの状態では沈降しつつ縞を形成する。また、沈降がさらに進行するとドメインの解離が起こり、縞が失われることがわかった。

一方、インキュベーションをしていない（ドメイン成長していない）していない試料では、沈降が遅く明瞭な縞を形成しなかったことから、縞形成にはドメイン成長が必須であることがわかった。さらに、ナノシートの沈降速度はドメインの大きさに依存し、沈降の遅い試料では縞が長時間維持された。これらより、液晶のドメイン成長によってナノシートアレイの形成と安定性を制御できることを実証した。

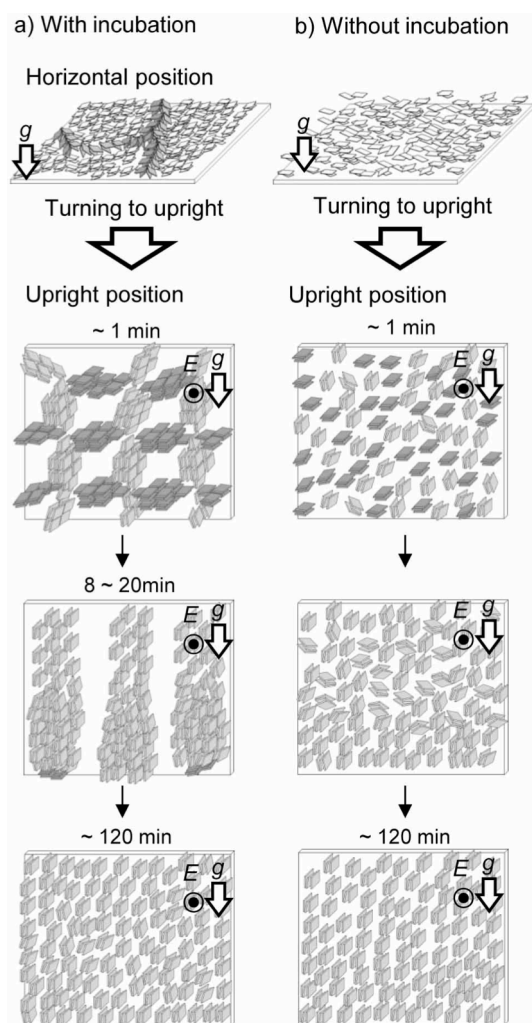


図 3. ニオブ酸ナノシート液晶における縞状アレイの形成および消失過程の模式図。(a) インキュベーションにより液晶ドメインが成長している場合、(b) インキュベーションを行わずドメインが成長していない場合。

図 3 に、縞状アレイの形成と解離の過程の模式図を示す。

### (3) 縞状ナノシートアレイによる色素の光触媒分解

(2) で詳述した、ナノシートが一方向的に配向したアレイについて、光触媒機能の検討を行った。モデル反応として、カチオン性シアニン色素 (pseudoisocyanine, PIC) の光触媒分解を行った。この色素は、負電荷を帯びたニオブ酸ナノシートに吸着する。ナノシートアレイの縞状構造が光触媒反応に与える影響を調べるため、照射光として偏光紫外光を用い、縞と平行な偏光と、縞と垂直な偏光との 2 通りの光学系で、光照射を行った。

PIC の光触媒分解は、ナノシートアレイの縞と平行な偏光を照射した場合の方が、縞と垂直な偏光を照射した場合よりも速くなった。光照射による PIC 濃度の変化を図 4 に示す。いずれの偏光方向でも、ナノシートに吸着した PIC は、光触媒的に分解された。偏光方向にかかわらず光照射の途中から反応が加速される挙動がみられるが、1 次反応速度定数で比較したところ、反応が加速する前後のいずれの場合も、アレイの縞と平行な偏光を照射したときの方が、垂直な偏光を照射したときよりも、速度定数が大きかった。

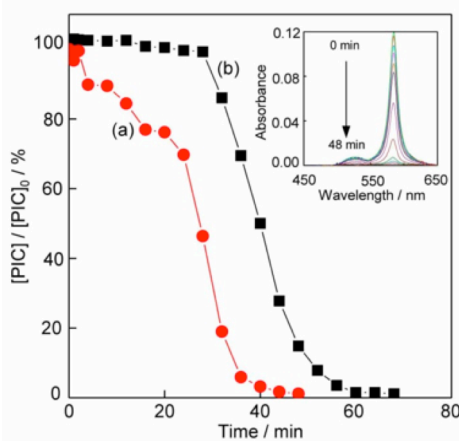


図 4. 縞状のニオブ酸ナノシートアレイ中での紫外光照射下の PIC 濃度の経時変化。縞と照射偏光が (a) 平行および (b) 垂直の場合。挿入図は、縞と平行な偏光を照射したときの可視吸収スペクトルの変化。

縞と平行な偏光を照射したときにナノシート液晶が高い光触媒を示すことは、縞を形成しているナノシートの配向と照射された紫外光の振動方向との関係を考えれば、妥当である。ニオブ酸ナノシートに紫外偏光を照射したとすると、ナノシートのエッジ方向と偏光方向が一致したときに、最も効率よく半導体ナノシートが励起されるはずである。この条件を満たす偏光の方向は、縞と平行な方向である。本実験の結果は、ナノシートが一方向的に配向したアレイのマクロ構造により、半導体ナノシートの光触媒反応が制御さ

れたことを意味する。これは、光触媒反応のような大口径の光を露光する応用において、ナノシートの方向をマクロレベルで揃えたアレイを形成させることで、新たな機能制御につながることを示す結果である。

#### (4) ニオブ酸ナノシートへの銀ナノ粒子の析出とフォトクロミズム

色素の光触媒分解以外のナノシート液晶の光機能として、ナノシートに担持した銀ナノ粒子のフォトクロミズムを調べた。本研究では、その第一段階として、アレイ化していないニオブ酸ナノシート液晶への銀ナノ粒子の光析出とフォトクロミック挙動を確認した。

ニオブ酸ナノシート液晶に銀イオンを加え、紫外光を照射すると、半導体であるニオブ酸ナノシートの励起によって生じた伝導帯電子が溶液の銀イオンを還元し、銀ナノ粒子をナノシート上に析出させた。光析出によって、吸収スペクトルに 450 nm 付近の銀ナノ粒子局在表面プラズモン (LSPR) バンドが現れ、TEM 観察と合わせて、10—30 nm 程度の粒径のナノ粒子が生成したことを確認した。

次に、銀ナノ粒子を担持したニオブ酸ナノシート液晶に > 440 nm の可視光を照射すると、銀 LSPR バンドの強度低下と数 nm の波長シフトが生じた。その後、紫外光を再度照射すると、バンドの強度が回復した。これらのスペクトル変化を図 5 に示す。これより、系にフォトクロミック特性を付与できたと結論した。フォトクロミック反応としては、

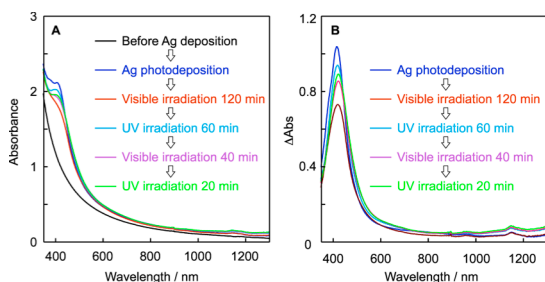


図 5. (A)ニオブ酸ナノシート液晶への銀ナノ粒子の光析出前(黒)と後(青)、および析出後のナノシート液晶へ可視光照射(橙、紫)と紫外光(水色、緑)を交互照射した後の液晶の吸収スペクトル。(B)は銀ナノ粒子析出前のスペクトルを引いた差スペクトル。

Ag/TiO<sub>2</sub>系と同様のものが考えられる。

#### 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 9 件)

- ① Y. Nono, E. Mouri, M. Nakata, T. Nakato, Flow-induced Assembly of Colloidal Liquid Crystalline Nanosheets toward Unidirec-

tional Macroscopic Structures, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press. 査読有。

<http://www.aspbs.com/jnn/>

- ② T. Nakato, S. Ishida, J. Kaneda, E. Mouri, Deposition of Plasmonic Silver Nanoparticles onto Semiconducting Oxide Nanosheets and Their Photochromic Behavior, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, in press. 査読有。

DOI: 10.2109/jcersj2.123.P9-1

- ③ 中戸晃之, “粘土粒子のマクロな集合状態にもとづく光化学反応の制御”, *粘土科学*, **2015**, 53, 59–62. 査読無。

[http://ci.nii.ac.jp/vol\\_issue/nels/AN0019997\\_2\\_ja.html](http://ci.nii.ac.jp/vol_issue/nels/AN0019997_2_ja.html)

- ④ T. Nakato, T. Fujita, E. Mouri, Synergistic Photocatalytic Hydrogen Evolution over Oxide Nanosheets Combined with Photochemically Inert Additives, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 5547–5550. 査読有。

DOI: 10.1039/c4cp06083k

- ⑤ 中戸晃之, “無機ナノシート液晶の外場配向とマクロ組織化”, *C & I Commun.*, **2014**, 39(4), 9–11. 査読無。

[http://colloid.csj.jp/news\\_letter/sub\\_guide.html](http://colloid.csj.jp/news_letter/sub_guide.html)

- ⑥ T. Nakato, Y. Yamashita, E. Mouri, K. Kuroda, Multiphase Coexistence and Destabilization of Liquid Crystalline Binary Nanosheet Colloids of Titanate and Clay, *Soft Matter*, **2014**, 10, 3161–3165. 査読有。

DOI: 10.1039/c3sm52311j

- ⑦ T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, M. Nakata, Panoramic Organization of Anisotropic Colloidal Structures from Photofunctional Inorganic Nanosheet Liquid Crystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 955–962. 査読有。

DOI: 10.1039/c3cp54140a

- ⑧ T. Nakato, S. Inoue, Y. Hiraragi, J. Sugawara, E. Mouri, H. Aritani, Decomposition of a Cyanine Dye in Binary Nanosheet Colloids of Photocatalytically Active Niobate and Inert Clay, *J. Mater. Sci.*, **2014**, 49, 915–922. 査読有。

DOI 10.1007/s00396-013-3097-4

- ⑨ T. Nakato, H. Ueda, S. Hashimoto, R. Terao, M. Kameyama, E. Mouri, Pickering Emulsions Prepared by Layered Niobate K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> Intercalated with Organic Cations and Photocatalytic Dye Decomposition in the Emulsions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 4338–4347. 査読有。

DOI: 10.1021/am300987x

[学会発表] (計 4 1 件)

- ① (依頼講演) 中戸晃之, 低次元無機粒子のマクロな凝集状態は光化学反応を制御するか, 日本化学会第 95 春季年会, 2015.3.26, 日本大学理工学部船橋キャンパス (船橋市)。

- ② (招待講演) 中戸晃之, “半導体ナノシート

液晶による光化学反応”, 山口大学と九州工業大学の光機能材料開発, 2014.12.12, 山口大学吉田キャンパス (山口市)

- ③ (招待講演) T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, Colloidal Liquid Crystals of Inorganic Nanosheets: Hierarchical Structures Toward Macroscopic Scales, 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014.8.25 Fukuoka University (Fukuoka).
- ④ (招待講演) T. Nakato, Nanosheet Liquid Crystals: Hierarchical Soft Structures Constructed by Inorganic Nanocrystals, Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, 2014.3.11 Fukuoka Institute of Technology (Fukuoka).
- ⑤ (招待講演) T. Nakato, Inorganic Colloid Liquid Crystals: Crossroads of Soft and Hard Matter, Pure and Applied Chemistry International Conference 2014, 2014.1.9, Khon Kaen (Thailand).
- ⑥ (依頼講演) 中戸晃之, “無機ナノシート液晶による動的低次元系の構築と機能”, 日本化学会低次元系光機能材料研究会第1回研究講演会, 2012.11.2, 物質・材料研究機構 (つくば市).

[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 7件 (動員人数 約 150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: 1 0 2 3 7 3 1 5

### (2) 研究分担者

毛利 恵美子 (MOURI, Emiko)  
九州工業大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 6 0 3 8 0 7 2 1

### (3) 連携研究者

山口 大輔 (YAMAGUCHI, Daisuke)  
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用  
研究部門・研究員  
研究者番号: 6 0 3 7 0 4 8 3