

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：17104

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655198

研究課題名(和文) 酸化物ナノシート液晶による無機擬似生体膜の創製

研究課題名(英文) Conversion of inorganic nanosheet liquid crystals to inorganic biomimetic membranes

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) 3,100,000 円、(間接経費) 930,000 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が形成するコロイド液晶を人工生体膜として機能させる第一歩として、ナノシートを溶媒中でピン止めして膜化させることを試みた。ニオブ酸ナノシート液晶を用い、試料洗浄の工夫、液晶ドメインの成長制御、そして重力による溶媒流と直交する方向への電場印加によって、液晶中のナノシートをピン止めさせた。今後、ドメイン成長を精密に制御すれば、ナノシートがピン止めされつつ膜状に組織された構造を構築できると考えられる。

研究成果の概要(英文)： We investigated pinning of inorganic nanosheets in a colloidal liquid crystalline state prepared by exfoliation of layered crystals in a solvent in order to convert them to fluid membranes, as a first step of constructing inorganic biomimetic membranes. Liquid crystalline niobate nanosheets were pinned in an aqueous system through careful washing of the nanosheets, growth of the liquid crystal domains, and application of an electric field in the direction perpendicular to gravity which causes sedimentation of the nanosheets. Membrane-like structures will be realized if we control the domain growth more carefully.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：無機ナノシート コロイド液晶 電場印加 コロイド粒子のピン止め ニオブ酸

### 1. 研究開始当初の背景

我々は、層状酸化物結晶を剥離させたナノシートのコロイド分散体がりオトロピック（濃度誘起）液晶性を示すことを見出し、相転移挙動や構造の評価、系の多成分多相化などを報告してきた。ナノシート液晶の特徴は柔軟な構造秩序をもつ無機ソフトマターであることで、層状結晶を利用した従来の物質系がハードマターであるのと対照的である。この特徴によって、ナノシート液晶は (i) 構造秩序をもちつつも物質移動を許容する、(ii) 弱い外場によって構造を変化させる、など、これまで無機層状結晶から誘導されてきた物質には求め得ない、特異な機能の発現が期待できる。実際、我々は最近、ナノシート液晶の電場による配向制御に成功した。

一方、これまでりオトロピック液晶として、界面活性剤などの両親媒性分子の集合体が研究されてきた。両親媒性分子によるりオトロピック液晶の材料展開としてもっとも研究が盛んなのが、擬似生体膜への応用である。それは、両親媒分子の集合体の構造が生体膜の構造と類似しているからだけでなく、集合体が示す選択的な物質透過や繊細な分子識別などの性質による。これらの性質は、膜の流動性に代表される、集合体のソフトマターとしての特性にもとづいている。したがって、ソフトマターである無機ナノシート液晶にも、同様の機能の発現、さらには擬似生体膜としての応用が期待できる。しかし、そのような研究はまったく行われていない。

### 2. 研究の目的

無機層状結晶を剥離させた超薄層（ナノシート）が形成するナノシート液晶を、生体膜類似の流動性膜として機能させる。コロイド分散したナノシートの液晶に対し、電場を印加してナノシートを配列させ、膜状の集合構造を得る。分子や粒子の透過特性を調べ、無機ナノシート液晶が膜として機能し得ることを示す。ナノシートによる流動性膜は、擬似生体膜の既往系である両親媒性分子による系と比べると、構成単位のサイズ、物性ともに大きく異なる。そのため、膜の特性は既往系とは大きく異なると予想され、将来的には無機物固有の電子機能などを付与した膜へも展開させ得る。本研究は、第一歩として、ナノシート液晶を膜として機能させることを目標とする。

### 3. 研究の方法

われわれがこれまで研究してきたニオブ酸ナノシート液晶を用い、この液晶の電場配向によって流動性の膜を作製することを試みた。我々は、ニオブ酸ナノシート液晶中で、個々のナノシートが電場と平行に配向する性質を見いだしている。そこで、ナノシートを溶媒の流れを妨げる向きに電場配向させ、溶媒中でピン止めして膜化させることを基本方針とした。本系はコロイドであるので、

ナノシートは重力による溶媒流に伴って移動する。よって、ピン止めするには、重力と垂直に電場を印加すればよい。本研究では、ITO ガラス製サンドイッチセル（試料層厚さ 100  $\mu\text{m}$ ）を作成し、これに液晶を注入して 500  $\text{V cm}^{-1}$ 、50 kHz の交流電場を印加した。電場印加のセットアップを図 1 に示す。

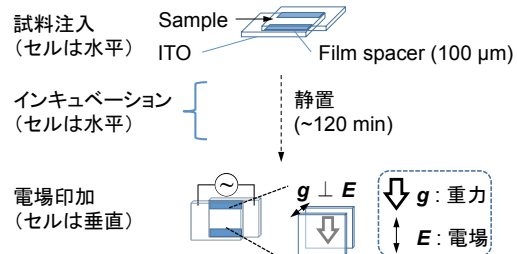


図 1. ニオブ酸ナノシート液晶のインキュベーションと電場印加のセットアップ

一方、ナノシートを重力に抵抗させるには、シートの集合状態の制御も重要であると考えられる。本研究では、この作業仮説にもとづき、シートの集合状態を変化させた種々のナノシート液晶を調製し、これに図 1 のような電場印加を行った。シートの集合状態を変化させる方法として、(i) ナノシート液晶中のドメイン成長の制御、(ii) ナノシートの精製（脱塩）方法の変化、の 2 通りを検討した。(i) は、ナノシート液晶を室温で静置（以下、この処理をインキュベーションという）することにより行った。(ii) は、層状ニオブ酸塩（ナノシートの母体結晶）を剥離させた後の洗浄方法を変化させることで行った。洗浄方法のバリエーションを図 2 に示す。

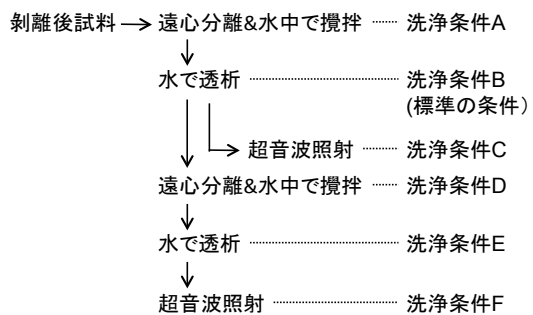


図 2. ニオブ酸ナノシート調製における剥離剤処理後の試料の洗浄方法

### 4. 研究成果

(1) ナノシート液晶への電場印加による流下制御と液晶のインキュベーションの影響  
適切に洗浄したナノシート液晶を ITO サンドイッチセルに注入し、セルを垂直に立てるとともに 2 枚の ITO 板の間に交流電場を印加する（したがって、重力と交流電場とは直交する）と、ナノシートは重力に沿って流れようとするが、電場印加によって流下が抑制される。これにより、セル内で縞状の組織構造が形成される。

ナノシート液晶が形成する典型的な縞状組織の偏光顕微鏡 (POM) 像とこのような POM 像を与えるナノシート配向の模式図とを図 3 に示す。いずれの試料も重力に沿って縞状の組織を形成している。ナノシートは複屈折を示すので、POM 像の明部がナノシートの存在場所である。よって、ナノシートが重力と平行に配向し、かつ電場にも沿って配向した図 3b のような組織構造が形成されていると結論できる。

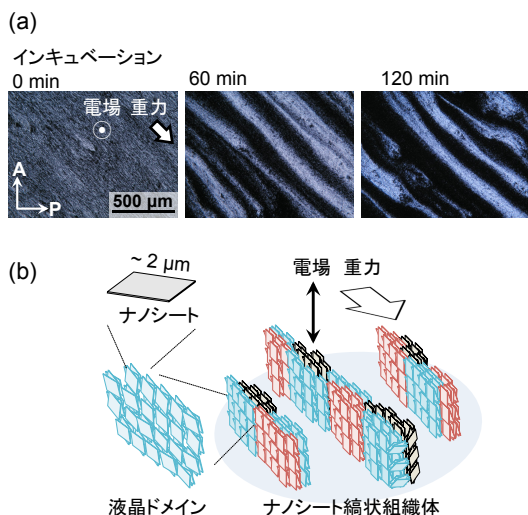


図 3. ニオブ酸ナノシート液晶をインキュベーションした後、重力と垂直な方向に電場を印加して得られる縞状組織体の (a) 偏光顕微鏡像と (b) 組織体の構造モデル。

図 3a より、インキュベーションした液晶は、太く明るい縞を示す。縞の太さはナノシートの集合の程度に関係しており、また明るさは複屈折の大きさを反映するので、やはりナノシートの集合の程度を表す。ナノシートがより集合することで、太く明るい縞を与える。したがって、インキュベーションを行うことで、ナノシートが集合すると言える。ナノシートが集合しているとは、液晶ドメインが成長していることを意味する。

一方、ナノシートが重力に沿って並んだ状態は、シートが重力によって沈降してゆく過渡的な状態であると考えられる。実際、電場を印加しないでセルを立てると、ナノシートは 1 分以内に沈降する。沈降するまでの間に縞状構造が形成される。これに対して、電場印加下で形成される縞状構造は、セルを立ててから数十分間維持される。これは、重力と直交する方向への電場印加によってナノシートの沈降が抑制されることを意味する。さらに、液晶のドメイン成長との関係を調べたところ、ドメインが小さい方が、大きい場合よりも沈降の抑制が顕著であった。これは、成長した液晶ドメインでは、ドメインの自重による沈降が起こるためと推定される。ただし、ドメイン成長の制御だけでは、ナノシートをピン止めさせることはできなかった。

以上より、ナノシート液晶への電場印加により、ナノシートの流下を抑制できることがわかった。この事実にもとづき、ドメイン内でのナノシートの集合状態を最適化した上で電場を印加すれば、ナノシートをピン止めできると考え、(2)の検討を行った。

(2) ナノシート調製時の洗浄方法に着目したナノシート集合状態の改変と電場印加によるシートのピン止め

ニオブ酸ナノシート液晶は、負の永久電荷をもつ超薄層粒子が水に分散したコロイド分散系である。よって、コロイドの安定性は基本的には DLVO 理論で説明できる。すなわち、ナノシート液晶はナノシート間の静電反発によって安定化されており、シートを取り巻く電気二重層の構造を変えるとシート間の静電相互作用も変化する。これにより、液晶ドメイン内部におけるナノシートの集合状態を変化させられると予想される。電気二重層の構造は、ナノシート近傍のイオン雰囲気を変えることで変化させられる。ナノシート近傍のイオンの存在状態は、層状ニオブ酸塩を剝離してナノシートを得るときの試料の洗浄すなわち脱塩処理の影響を受ける。よって、洗浄方法を工夫することでナノシートの集合状態を改変できると考えられる。

本研究では、このような考えにもとづき、図 2 のようにナノシート洗浄方法の異なるいくつかのナノシート液晶を調製した。洗浄方法の異なるナノシート液晶を同一の条件でインキュベートし、セルを立てて電場を印加したときの偏光顕微鏡像を図 4 に示す。未洗浄試料は、縞状の組織を示すものの、縞内部の複屈折は一樣ではなく、縞の太さも一定しない。これに標準の洗浄 (遠心分離-水への再分散-攪拌と透析の併用) を施すと、図 3a のような縞になるが、洗浄方法を変更すると、図の洗浄条件 A, C-F のような組織構造が形成され、しばしば縞ではなく涙滴状の組織構造が観察された。涙滴状組織を形成した液晶では、ナノシートの流下が縞状組織における流下と比べて遅く、洗浄条件 F の涙滴組織ではナノシートの流下がみられない。すなわち、ナノシートのピン止めが実現された。

組織構造と洗浄方法との関連を見ると、標準の方法と比べて洗浄を簡略化した試料 (未洗浄および洗浄条件 A、標準より多く洗浄を行った試料 (洗浄条件 E, F) のいずれにおいても、涙滴組織が形成された。さらに、ナノシートのピン止めは、もっとも煩雑に洗浄した試料 (洗浄条件 F) で生じた。

この結果は、洗浄の程度が適度、つまり十分に精製してあるが精製しすぎではない液晶試料において、ナノシートがピン止めされることを示している。ナノシートがピン止めされる液晶と流下する液晶の組織構造を比較すると、液晶ドメインの成長がピン止めされる液晶においてより抑制されていることがわかる。鋭敏色板を取り付けた偏光顕微鏡

で観察すると、図 3a の縞状組織（ナノシートが流下する）では、縞内部のナノシートの向きはおおむね縞に平行にそろっているが、図 4 の洗浄条件 F の涙滴状組織（ナノシートはピン止めされる）では涙滴ドメイン内でのナノシートの配向は低秩序であり、必ずしも重力方向に向いていないことがわかった。これは、ピン止めされる試料では、ドメイン内でナノシートが重力に抵抗して集合していることを示唆する結果である。すなわち、適度な脱塩処理を施したナノシート液晶中では、ナノシートの弱い凝集が起こり、これによって液晶ドメインの局所的な粘性が高まって、ドメインの成長を抑制し、同時にナノシートをピン止めする機構が推定される。

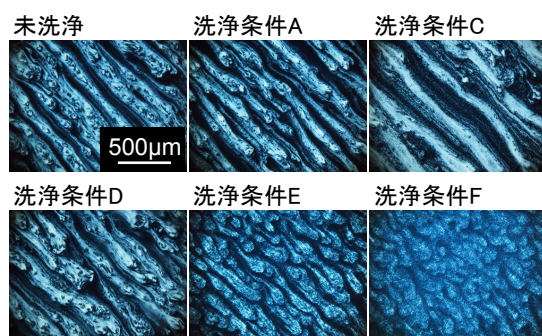


図 4. ナノシート調製時の洗浄条件が異なるニオブ酸ナノシートに、120 分のインキュベーションの後、電場を印加して得られた組織体の偏光顕微鏡像。洗浄条件は図 2 を参照。洗浄条件 B（標準の洗浄条件）によって得られる組織体の偏光顕微鏡像は図 3 参照。

### (3) 結果の総括

ニオブ酸ナノシート液晶の精製条件の工夫と液晶への電場印加とによって、液晶中のナノシートのピン止めに成功した。これにより、ナノシート液晶を擬似生体膜として機能させる第一歩を達成できた。完全な膜構造の形成には至らなかったが、ドメイン成長を精密に制御すれば、ナノシートがピン止めされつつ膜状に組織された構造を構築できると考えられる。また、試料の洗浄方法の工夫によってピン止めに達成していることから、洗浄とコロイドの状態（共存塩濃度など）との関連を定量的に記述することが今後の課題である。

### 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 2 件)

- (1) T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, M. Nakata, “Panoscopic 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

- (2) N. Miyamoto, T. Nakato, “Liquid Crystalline Inorganic Nanosheet Colloids Derived From Layered Materials”, *Isr. J. Chem.*, **2012**, *52*, 881-894. 査読有.

DOI: 10.1002/ijch.201200033

[学会発表] (計 3 件)

- (1) T. Nakato, “Nanosheet Liquid Crystals: Hierarchical Soft Structures Constructed by Inorganic Nanocrystals”, Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, March 11, 2014, Fukuoka, Japan, Invited.
- (2) T. Nakato, “Inorganic Colloid Liquid Crystals: Crossroads of Soft and Hard Matter”, Pure and Applied Chemistry International Conference 2014 (PACCON 2014), January 9, 2014, Khon Kaen, Thailand, Invited.
- (3) T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, “Liquid Crystals of Layered Materials: Nanosheet Colloids of a Layered Niobate”, 8th International Mesosstructured Materials Symposium (IMMS 2013), May 22, 2013, Awaji, Japan.

[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 5 件 (動員人数 約 260 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

#### (2) 研究分担者

なし

#### (3) 連携研究者

なし