

学位被授与者氏名	山本 伸也 (Shinya Yamamoto)
学位の名称	博士 (工学)
学位番号	博 (一) 第 4 5 号
学位授与年月日	平成 2 8 年 3 月 2 0 日
論文題目	層状ペロブスカイト系および粘土鉱物系ナノシートコロイドの液晶相とその応用
論文題目 (英訳または和訳)	Liquid Crystal Phases of Nanosheet Colloids of Layered Perovskites and Clay Minerals and Their Applications
論文審査委員	論文審査委員会 委員主査 : 福岡工業大学大学院物質生産システム工学専攻准教授 宮元 展義 同審査委員: 福岡工業大学大学院物質生産システム工学専攻教授 北山 幹人 同審査委員: 福岡工業大学大学院物質生産システム工学専攻教授 三田 肇 同審査委員: 福岡工業大学大学院知能情報システム工学専攻教授 藤岡 寛之
論文審査機関	福岡工業大学大学院工学研究科
論文内容の要旨 (和文)	<p>異方性無機粒子の一種である無機ナノシートが溶媒中で配向し、メソスケールの構造を形成した「無機ナノシート液晶」に、最近注目が集まっている。今現在 10 種ほどの無機ナノシート液晶が報告され、異方性ゲルや光学デバイスへの応用も期待されている。無機ナノシート液晶の形成機構に目を向けると、配向秩序をもつネマチック液晶相に関してはオンサーガー理論にて大まかに説明されるが、位置秩序を持つラメラ相の形成については明らかになっておらず、その精密制御は難しい。ナノシート液晶の構造に影響を与える因子としては、厚み、塩濃度、粒径、対イオンなど様々考えられるが、その詳細は未だ明らかになっていない。これらは、異方性コロイド全般にかかわる学術的な課題であり、また新材料へ応用していくための課題でもある。このような課題を解決するには、理想的なモデル系を用いた系統的かつ詳細な検討が必要である。</p> <p>そこで本研究では、構造や組成の制御が可能で機能性にも富む層状ペロブスカイトを理想的なモデル系と位置づけ、様々なパラメータを制御した一連サンプルを用いた検討を行った。また層状粘土鉱物フルオロヘクトライト系を用いた詳細な検討も行った。これらの検討から、ナノシートの厚さなども含めた様々な因子が、液晶形成やその構造に与える影響を明らかにした。さらにこれらの系が、構造色材料や細胞培養を行うための異方性培地としても応用可能であることを示した。</p> <p>本論文は全 7 章で構成されている。</p> <p>第 1 章は序論である。ナノシート液晶の既往研究や関連する理論について説明しながら、本研究の意義と目的について明らかにしている。</p> <p>第 2 章では、層状ペロブスカイトの一種である $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を単層剥離したナノシートコロイドが液晶相を形成することを初めて明らかにした。この系では 0.5wt%以上の濃度で液晶相を発現し、小角 X 線散乱 (SAXS) から膨潤ラメラ構造を有していることが明らかとなった。</p> <p>第 3 章では、2 章で得られた物質系を拡張し、厚さの異なる一連の層状ペロブスカイト $\text{KCa}_2\text{NaN}_3\text{NbnO}_{3n+1}$ ($n=3,4,5$) を合成し、その液晶相の相挙動や構造について詳細な検討を行った。その結果、ナノシート厚さの増大とともにラメラ構造の面間隔が増大する傾向を明らかにした。ナノシート厚さの影響を明らかにしたのは、この報告が世界初となる。塩濃度またはナノシート濃度の減少とともにラメラ構造の底面間隔が増大する挙動も確認された。さらにいくつかの試料では真珠のような構造色が発現する興味深い現象が見られた。</p> <p>第 4 章では、第 3 章で発現した様な層状ペロブスカイトナノシートコロイドの構造色を定量的に評価するための測定法を確立した。実際に構造色を発現したサンプルの測定を行うと、目視で観察されている色と一致し、今後の詳細な基礎検討や、材料開発に向けた検討での活用が期待された。</p> <p>第 5 章では、層状粘土鉱物フルオロヘクトライト (FHT) の液晶相について、詳細な検討を行った。この系は既に液晶相の形成が報告されていたが、ナノシート濃度、粒径、塩濃度をパラメータとして液晶としての挙動をはじめとして統括的に明らかにした。さらに、すべての可視光範囲で制御可能な、構造色の発現に成功した。</p> <p>第 6 章では、ここまでの検討で基礎的な知見が明らかになってきたナノシート液晶の</p>

	<p>応用例を示すため、ナノシート液晶中での酢酸菌の培養を試みた。FHT ナノシート液晶は細胞培養のための培地成分を加えても安定で、今回用いた菌に対しても無害であった。酢酸菌は液晶中でセルロースを生産し、液晶構造を維持したバクテリアセルロース/ナノシート複合材料が得られた。</p> <p>第7章では本論文の主要な結果を要約し、今後の展望と、研究課題について述べている。</p>
<p>論文内容の要旨 (英文)</p>	<p>Inorganic nanosheets, that are kinds of anisotropic inorganic particle, are oriented in solvent and form liquid crystal phases. Recently, this "inorganic nanosheet liquid crystals" are attracting keen interest. At present, inorganic about 10 nanosheets liquid crystals are reported and the applications for anisotropic gel and optical devices are expected. As focusing on the formation mechanism of inorganic nanosheets liquid crystals, Onsager theory roughly explains the mechanism for the formation of nematic liquid crystals that have only orientation ordering. However, the mechanism for the formation of lamellar phase with the positional order is not clear and the system is difficult to be controlled. Although we can propose the thickness, the salt concentration, the particle size, and the counter-ion as the factors affecting the structure of the nanosheets liquid crystals, details are still to be clarified. This problems is generally important for the academic research field of anisotropic colloids as well as for engineering for new advanced materials. To solve the problem, systematic and detailed studies with new ideal model systems is strongly desired.</p> <p>In this study, by utilizing the layered perovskite with controllable structure, composition, and rich functions as an ideal model system, a series of samples with controlled parameters were investigated in detail. The detailed study of layered clay mineral fluorohectorite system was also conducted. Through these studies, the impact of the factors such as nanosheet thickness on the structure and formation of liquid crystal was clarified. Further, these systems were shown to be applicable for structural color and anisotropic medium for cell culture.</p> <p>This paper is organized by 7 chapters.</p> <p>Chapter 1 is the general introduction of this thesis. The background of nanosheet liquid crystals is explained to show significance and purpose of the present study.</p> <p>In Chapter 2, it was clarified that the layered perovskite $KCa_2Nb_3O_{10}$ is exfoliated into single layers to form liquid crystal phase. In this system, a liquid crystal phase was found at above 0.5 wt% and small angle X-ray scattering (SAXS) characterized the formation of the swollen lamellar structure.</p> <p>In Chapter 3, by extending the system of Chapter 2, a series of layered perovskite $KCa_2Nan-3NbnO_{3n+1}$ ($n = 3, 4, 5$) with varied layer thickness were synthesized and the phase behavior and structure of the liquid crystal phases were investigated in detail. It was clarified that the basal spacing of the lamellar structure increases with increasing layer thickness. This is the first report that clarified the effect of the layer thickness. Some of the samples showed pearl-like structural colors which also depends on the layer thickness.</p> <p>In Chapter 4, the experimental setup was established for quantitatively evaluate the structural color of the nanosheet colloid such as the one described in the previous chapter. When the sample with the structural color is measured, the spectrum that corresponds to the color observed by naked-eye was obtained. This setup will be applicable for fundamental studies and the application studies to develop functional materials.</p> <p>Chapter 5 shows the detailed study of the liquid crystal phase of layered clay mineral fluorohectorite (FHT). Although the liquid crystal phase of FHT was already reported, the behavior of the FHT colloid as the liquid crystal was for the first time revealed as the functions of nanosheet concentration, nanosheet size, and salt concentration. As the result of optimization, control of the structural colors over whole the wavelength range was successful</p> <p>In Chapter 6, as the examples of the engineering applications of the nanosheet liquid crystal materials developed in the previous chapters, cultivation of acetic acid bacteria in the nanosheet liquid crystals is demonstrated. FHT nanosheet liquid crystals were stable after addition of the culture medium and were atoxic for the bacteria. The bacteria produced cellulose in the liquid crystal phase and the bacterial cellulose / nanosheet composite material with liquid crystal structure was obtained.</p> <p>Chapter 7 summarizes the main results of this paper, and describes future perspectives and</p>

	problems.
論文審査結果	<p>層状物質の剥離によって得られる無機ナノシートのコロイド分散系の液晶は、異方性コロイドのモデル系として、また無機材料の機能と液晶の柔軟な構造を併せ持った新しい機能材料として注目を集めている。しかしながら、その研究は未だ初期の段階であり、利用できるマテリアルの種類は少なく、基礎的な知見も不足し、形成メカニズムも不明な点が多い。本学位論文では、構造や組成の制御が可能で機能性にも富む層状ペロブスカイトに着目し、この層状物質から新しい一連の新しい液晶材料を合成し、その基礎検討を行った。また層状粘土鉱物フルオロヘクトライトから得られるナノシート液晶についての詳細な基礎検討も行った。これらの検討から、ナノシートの厚さなどの様々な因子が液晶形成やその構造に与える影響を詳細に明らかにしている。さらにこれらの材料を利用した応用検討で、構造色材料や、細胞培養を行うための培地として利用出来る事を実証した。</p> <p>論文は全7章で構成されている。第1章の序論では、ナノシート液晶の既往研究や関連する理論について説明しながら、本研究の意義と目的について明らかにしている。第2章から第4章では、厚さの異なる一連の層状ペロブスカイト $KCa_2NaN-3NbnO_{3n+1}$ ($n=3, 4, 5$) を合成し、その液晶相の相挙動、構造、構造色について詳細な検討を行っている。ナノシート厚さの増大とともにラメラ構造の面間隔が増大する傾向が明らかにされたのは、特筆すべき成果である。また塩濃度減少やナノシート濃度上昇とともにラメラ構造の底面間隔が増大する挙動も確認された。さらにいくつかの試料では構造色が発現した。反射スペクトルにより構造色を定量評価し、構造色を制御する因子を明らかにした。第5章では、層状粘土鉱物フルオロヘクトライト (FHT) の液晶相について、ナノシート濃度、粒径、塩濃度をパラメータとした検討を行い、液晶としての挙動を統括的に明らかにした。さらに、すべての可視光範囲で制御可能な、構造色の発現に成功した。第6章では、ナノシート液晶が細胞培養のための異方性培地としての応用可能であることを明らかにした。FHT ナノシート液晶は細胞培養のための培地成分を加えても安定で今回用いた菌に対しても無害であった。酢酸菌は液晶中でセルロースを生産し、液晶構造を維持したバクテリアセルロース/ナノシート複合材料が得られた。第7章では本論文の主要な結果を要約し、今後の展望と、研究課題について述べている。</p> <p>以上のように、本論文では、ナノシート液晶の基礎的理解と工学的応用を進めるために有効な新しい物質系を開拓し、多くの基礎的知見を明らかにし、また新しい分野への応用可能性を実証した。これらの成果は、無機化学やコロイド化学などの分野での学術的な発展のみならず、ナノシート液晶を利用した新しい機能性材料創成などに大きく貢献するものである。これらの成果は、学術論文4編（第1著者1編）、国際会議11件、特許申請1件などとして発表され、国際的な評価を受けている。</p> <p>学位審査委員会は、上記に鑑み、この論文が博士（工学）の学位に適格であると判定した。</p> <p>学位論文公聴会においては、論文内容に関連する種々の工学的及び技術的な質問があったが、いずれも適切な回答を行うことができた。また公聴会後の最終試験においては、学位論文に関連する分野の学識を有し、今後研究を進めていくための研究能力を備えていることが判明した。</p> <p>以上の結果から、学位審査委員会はこの論文が博士（工学）の学位に適格であると判定した。</p>
主な研究業績	<p>参考論文 16 編、＜追加論文＞掲載決定論文 2 編 1 冊</p> <p>査読付き論文 2 編</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Nobuyoshi Miyamoto, Shinya Yamamoto, Kotaro Shimasaki, Keigo Harada, and Yusuke Yamauchi. “Inorganic Liquid Crystal Comprised of Colloidal Semiconductor Nanosheets of Layered Perovskite $KCa_2Nb_3O_{10}$.” Chem. Asian J. 6, 2036-2939, 2011 2. S. Yamamoto, Y. Ohsedo, E. Yamada, K. Sonoda, H. Mita, N. Miyamoto, “Cultivation of Cellulose-Producing Bacteria in the Nanosheet Liquid Crystal of

Na-fluorohectorite." Clay Sci. 19, 73 - 77, 2015

国際会議 11 件

1. Nobuyoshi Miyamoto, Shinya Yamamoto, Yasuo Ebina, and Takayoshi Sasaki: "Liquid crystalline colloids of layered perovskite nanosheets with varied layer thickness" International Association of Colloid and Interface Scientists, May 2012, (oral) (査読無し)
2. Nobuyoshi Miyamoto, Tatsuya Oku, Atsushi Miharaya, Shinya Yamamoto, Hideyasu Tanaka, and Takashi Onoe: "Liquid Crystalline Non-Aqueous Colloidal Dispersions of Clay Mineral Nanosheets And Their Rheology" International Liquid Crystal Conference (ILCC2012), Aug. 2012, (poster) (査読無し)
3. S. Yamamoto, Y. Ebina, T. Sasaki, and N. Miyamoto: "Sub- μm Scale Lamellar Structure and Structural Colors in the Inorganic Nanosheet Liquid Crystals of Layered Perovskites $\text{KCa}_2\text{Na}_{3-n}\text{NbnO}_{3n+1}$ ($n = 3, 4$ and 5)", International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM2012), Sept. 2012, (poster) (査読無し)
4. S. Yamamoto, Y. Ebina, T. Sasaki, and N. Miyamoto: "Liquid crystal phases of layered perovskite nanosheets with varied layer thickness ", 17th International Symposium on Intercalation (ISIC2013), May, 2013, (poster) (査読無し)
5. Shinya Yamamoto, Nobuyoshi Miyamoto "Structural colors in the liquid crystalline nanosheet colloids of fluorohectorite" Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, March, 2014, Fukuoka Institute of Technology, Fukuoka, Japan(査読無し)
6. Kohei Omori, Shinya Yamamoto, Nobuyoshi Miyamoto "The Liquid Crystal Phase of Layered Double Hydroxide Nanosheet Colloid" Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, March, 2014, Fukuoka Institute of Technology, Fukuoka, Japan (poster)(査読無し) (査読無し)
7. Nobuyoshi Miyamoto, Shinya Yamamoto, Atsushi Miharaya "Dispersibility in solvents, liquid crystal phase, and structural color of fluorohectorite clay colloid ion-exchanged with organic cations" EMRS, may, 2014, Lille (France) (査読無し)
8. Shinya Yamamoto, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Nobuyoshi Miyamoto "Liquid crystal phases of layered perovskite nanosheets with varied layer thickness" the 8th Mini-Symposium on Liquids (MSL) , July, 2014, Okayama University (査読無し)
9. Shinya Yamamoto, Nobuyoshi Miyamoto, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki "Nanosheet liquid crystals with structural colors" International Union of Materials Research Societies - The International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA), August, 2014, Fukuoka University. (査読無し)
10. Shinya Yamamoto and Nobuyoshi Miyamoto "Fluorohectorite Nanosheet Colloid With Structural Color and Liquid Crystal Phase" ECIS2015, Sept. 2015, Bordeaux(査読無し)
11. Shinya Yamamoto, Nobuyoshi Miyamoto, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki "Structural colors in the liquid crystalline nanosheet colloids of a layered clay

and layered niobates" Pacificchem2015, Honolulu, USA(査読無し)

特許申請 1 件

1. 宮元展義、山本 伸也、三原屋淳史「無機ナノシート分散液、及び無機ナノシート分散液の製造方法」出願番号 018987(2014 年)

紀要 2 編

1. “層状ペロブスカイト $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ からの半導体ナノシート液晶の合成”
福岡工業大学エレクトロニクス研究所所報, 第 43 巻 (2011 年)
Authors: 島崎 浩太朗, 原田 啓吾, 山本 伸也, 宮元 展義
2. “構造色を示すナノシートコロイドの可視スペクトル測定”,
福岡工業大学エレクトロニクス研究所所報, 第 32 巻(2015 年)
Authors: 山本 伸也、 宮元 展義

<追加論文>

1. "R. Guégan, K. Sueyoshi, S. Anraku, S. Yamamoto, N. Miyamoto. "Sandwich organization of non-ionic surfactant liquid crystalline phases as induced by large inorganic $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ nanosheets." Chem. Commun. 52, 1594 - 1597, 2016
2. “宮元展義、山本伸也” 無機ナノシート液晶：2次元無機高分子が自発形成する組織化構造” 高分子論文集掲載決定

印刷中論文 0 編 0 冊