

学位被授与者氏名	加藤 利喜 (KATO Riki)
学位の名称	博士 (工学)
学位番号	博 (一) 第61号
学位授与年月日	2021年3月20日
論文題目	Control of liquid crystallinity and rheological property of clay mineral nanosheet colloids by adding biopolymer and organic molecules
論文題目 (英訳または和訳)	生体高分子および有機化合物の添加による粘土鉱物ナノシートコロイドの液晶性と粘弾性の制御
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 三田 肇 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准教授 朱 世杰 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)	異方的な形状を有する粒子のコロイド分散系では、一定以上の粒子濃度になると、粒子が自発的に配向し液晶相を形成する。このような液晶はライオトロピック液晶と総称され、液晶ディスプレイなどに利用されている液晶（有機分子に基づくサーモトロピック液晶）とは異なる応用展開も期待されている。中でも厚さ約1nm、横幅数μmという極薄板状の無機ナノシートは、その極めて大きなアスペクト比のために、1 wt%以下濃度で液晶相を形成する特異な系であり「無機ナノシート液晶」として研究が行われてきた。無機ナノシート液晶は、ガスバリア能や高機械強度をもつ複合素材や、圧力を検知する構造色材料をはじめ、幅広い応用検討も行われている。応用展開に向けて、用途に応じて液晶構造や粘弾性を精密制御することが望まれている。このような背景の中、本論文では、ナノシートが水に分散したコロイド系に有機化合物や液晶性の生体高分子を添加することにより、液晶性やその構造、また粘弾性などの特性を効果的に制御できることを明らかにした。 本論文は全7章によって構成される。 第1章では、本研究の背景と目的について述べている。まず、液晶相を形成するナノシートについての概要について、またその構造制御や、複合材料合成への応用例について概説している。 第2章では、ナノシートが水/N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)の混合溶媒中で形成する液晶相について小角X線散乱とレオメーターを用いて検討した。その結果、混合溶媒中においても従来の水系とほぼ同様の液晶相が得られ、疎水性高分子との複合体合成などに応用可能であることがわかった。一方DMF比率が高い場合、水系に比べ粘性やナノシート間平均距離が増加する傾向があることがわかった。 第3章では、カルボニル化合物の添加によるナノシートコロイドの粘弾性制御について検討した。高いナノシート濃度範囲であっても、特定のカルボニル化合物の添加によってゲル化を抑制し、粘性を大きく減少させることに成功した。 第4章では、モンモリロナイトナノシートコロイドが構造欠陥のほとんど無いcmスケールの液晶ドメインを自発形成することを見だし、この特異な挙動がコロイドの粘弾性と関連することを明らかにした。また、この液晶中でN-イソプロピルアクリルアミドを重合することで、極めて均一な構造と高い機械強度を持つナノシート/高分子複合ゲルが得られた。 第5章では、ナノシート/セルロースナノファイバーの混合系が形成する液晶系を検討した。等方相となっている低濃度のナノシートコロイドに、ごく僅かなセルロースナノファイバーを添加することで、極めて秩序性の高い構造を持つ液晶が得られた。さらにその構造を固定化することで、高い強度と透明性をもつ複合材料を得る事に成功した。 第6章では、ナノシートとモータータンパク質であるチューブリンの複合系について検討した。チューブリンはナノシートの存在下、温度の変化に応答して半剛直生体高分子である微小管を可逆的に形成し、微小管の生成に伴ってナノシートの液晶構造が可逆的変化することがわかった。 第7章では、本学位論文についての結論を述べている。

論文内容の要旨 (英文)	A colloidal dispersion of anisotropic particles forms liquid crystal phases at higher particle concentration due to spontaneous orientation of the particles. This type of liquid crystals are classified as lyotropic liquid crystals and are distinguished from organic thermotropic liquid crystals widely used in display applications. Among them, "nanosheet liquid crystals" is composed of ultrathin plate-shaped nanosheets with high aspect ratio (~1nm thickness and several μm width); they form liquid crystal phase at exceptionally low concentration less than 1 wt%. Many applications of nanosheet liquid crystals are expected such as fabrication of nanocomposite material with good mechanical and gas-barrier properties and mechanochromic structural color materials. For the future applications, control of liquid crystal structure and rheological property are strongly desired. In this situation, this thesis demonstrates that the structure and rheological property of the nanosheet liquid crystal is effectively controllable by adding organic molecules and biopolymers. This thesis is composed of 7 chapters as follows. In Chapter 1, background of this thesis is described. Overview of liquid crystalline nanosheet materials, including structural control and applications for composite materials fabrication are reviewed. In Chapter 2, liquid crystal phase of clay nanosheets dispersed in water/<i>N,N</i>-dimethylformamide (DMF) mixture solution is investigated by using small angle X-ray scattering and rheometer. The liquid crystal phase similar to conventional water system was obtained in the mixed solvent, leading to future application for fabrication of hydrophobic polymer/nanosheet composites. With the increase of DMF concentration, viscosity and nanosheet-nanosheet distance tended to increase compared to water system. Chapter 3 demonstrates control of rheological property of nanosheet colloid by adding carbonyl compounds. Even at high nanosheet concentration, some kinds of carbonyl compounds inhibited gelation and the viscosity was largely decreased. In Chapter 4, montmorillonite nanosheets colloid was found to form defect-free liquid crystal domain of cm-scale and this behavior was related to rheological property of the colloid. Furthermore, uniformly orientated nanosheet/polymer composite gel with high mechanical strength was obtained by in-situ polymerization of <i>N</i>-isopropylacrylamide in this liquid crystalline nanosheet colloid. In Chapter 5, liquid crystalline colloid mixture system of nanosheet and cellulose nanofiber was investigated. When very small amount of cellulose nanofiber was added to isotropic nanosheet colloid, liquid crystal phase with very high structural order was obtained. The composite materials with high transmittance and mechanical property were successfully obtained from the colloidal mixture. In Chapter 6, the mixture of motor protein tubulin with nanosheet was investigated. Tubulin reversibly formed microtubules in the presence of nanosheets as triggered by temperature change, resulting in reversible structural change of the liquid crystal phase of the nanosheets. Chapter 7 shows conclusions of this thesis.
論文審査結果	異方的な形状を有する粒子のコロイド分散系では、一定以上の粒子濃度になると、粒子が自発的に配向し液晶相を形成する。その中でも厚さ約 1nm、横幅数 μm という極薄板状のナノシートは、その極めて大きなアスペクト比のために、僅か 1 wt% 以下であっても液晶相を形成する。その液晶相を高分子と複合化すると力学的強度などが向上した、優れた機能性材料が得られる。このような応用には、用途に応じて液晶構造や粘弾性を精密制御することが望まれる。また、外部刺激への応答性を付与できれば、さらに魅力的な材料の創出が期待される。このような背景の中、本論文では、ナノシートコロイド系に有機溶媒、有機化合物、液晶性半剛直生体高分子を添加することで、液晶形成挙動やその微構造や粘弾性特性を制御し、また外場刺激応答性を付与する事に成功した。 本論文は全 7 章によって構成される。第 1 章では、本論文の背景について述べて

	いる。液晶相を形成するナノシートについての概論のあと、液晶構造やその物性制御についての既往研究や、応用例について概説している。第2章では、ナノシートが水/有機溶媒の混合溶媒中で安定な液晶相を形成することを明らかにし、その特性について詳しい検討を行った。第3章では、カルボニル化合物の添加によってナノシートコロイドの粘弾性が効果的に制御できることを明らかにした。第4章では、モンモリロナイトナノシートコロイドが構造欠陥のほとんど無い cm スケールの液晶を自発形成することを見だし、この特異な挙動がコロイドの粘弾性と関連することを明らかにした。また、この液晶相を固定化したナノシート/高分子複合ゲルが極めて高い機械強度を示すことを明らかにした。第5章では、ナノシート/セルロースナノファイバー液晶混合系が形成する高秩序の液晶構造を明らかにし、その構造を利用した材料合成を検討した。第6章では、温度によって長さが変わる半剛直生体高分子である微小管の機能を利用して、温度に応答するナノシートの液晶の構築に成功した。第7章では、本学位論文の結論を述べている。 以上のように本論文では、生体高分子や有機化合物を加えることでナノシートが形成する液晶性と粘弾性を制御することができた。特に弾性率を制御によって液晶欠陥構造の数を減少することが明らかになったのはコロイド系液晶では初めてであり、他のナノシート液晶系にも適応することができれば、更なる機能性材料創成や工学的応用が期待される。また、生体エネルギーを利用したナノシートの液晶構造の制御は全く新しい系であり、モータータンパク質と協働することができれば、アクチュエータへの応用も期待される。 これらの成果は、学術論文5編（第1著者1編）、国際会議12件、紀要1件などとして発表され、国際的な評価を受けている。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。 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。 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。
主な研究業績	参考論文 10 編 1 冊 （査読付き論文 5 編） 1. “Liquid Crystalline Colloidal Mixture of Nanosheets and Rods with Dynamically Variable Length” ACS Omega, Vol. 3, No. 11, pp.14869-14874 (2018) Authors : Riki Kato, Akira Kakugo, Kazuhiro Shikinaka, Yutaka Ohsedo, Arif Md. Kabir, Nobuyoshi Miyamoto 2. “Design and phase transition behavior of siloxane-based monomeric liquid crystals bearing cholesteryl mesogenic groups” Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 886, No. 15 pp.34-39 (2019) Authors : Kaito Katsuki, Kosuke Kaneko, Kimiyoshi Kaneko, Riki Kato, Nobuyoshi Miyamoto, Tomonori Hanasaki 3. “High Virus Removal by Self-Organized Nanostructured 2D Liquid-Crystalline Smectic Membranes for Water Treatment” Small, Vol. 16, No. 23, pp.2001721-2001725 (2020) Authors : Daniel Kuo, Miaomiao Liu, K. R. Sunil Kumar, Kazuma Hamaguchi, Kian Ping Gan, Takeshi Sakamoto, Takafumi Ogawa, Riki Kato, Nobuyoshi Miyamoto, Hiroki Nada, Masahiro, Kimura, Masahiro Henmi, Hiroyuki, Katayama, Takashi Kato

4. “Structure-regulated tough elastomer of liquid crystalline inorganic nanosheets/polyurethane nanocomposite”
Materials Sciences, Vol.2, pp.1035-1042, (2021)
Authors : Toki Morooka, Yutaka Ohseido, Riki Kato and Nobuyoshi Miyamoto
 5. “Perovskite Nanosheet Hydrogels with Mechanochromic Structural Color”
Angewante Chemie International Edition, accepted for publication. (2021)
Wenqi Yang, Shinya Yamamoto, Keiichiro Sueyoshi, Takumi Inadomi, Riki Kato, Nobuyoshi Miyamoto
- (査読なし総説論文 1 編)
6. 「無機ナノシート の多彩な機能と応用」
科学と工業、91 巻、4 号、pp.85-95 (2017)
著者：宮元 展義、加藤 利喜
- (国際学会論文 4 編)
7. “Huge Orientation Liquid Crystalline Domain of Montmorillonite Nanosheet Dispersed Solution” Riki Kato, Nobuyoshi Miyamoto, West Japan Nanosheet Society Summer Camp 2018, August, 2018, Nagasaki, Japan
 8. “Thermoresponsive Liquid Crystal Phase of Mixture Solution of Nanosheets and Biomolecular Microtubules” Riki Kato, Akira Kakugo, Kazuhiro Shikinaka, Nobuyoshi Miyamoto, The 2nd FIT-ME Symposium, August, 2018, Fukuoka Institute of Technology, Japan
 9. “Liquid crystal structure of liquid crystallinity Inorganic and organic colloidal mixture system” Riki Kato, Nobuyoshi Miyamoto, Workshop on Soft and Nano Materials Orchestrated with Wisdom from Japan 2019, January, 2019, Hokkaido, Japan
 10. ”Liquid crystal phase of clay nanosheet dispersed in H₂O / *N, N*-dimethylformamide solution” Riki Kato, Ryo Iwashita, Nobuyoshi Miyamoto, Euro clay 2019, July, 2019, Paris, France