

平成22年 5月21日現在

研究種目：若手研究（A）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19685017  
 研究課題名（和文） ナノ粒子液晶化によるアクティブデバイスの創製  
 研究課題名（英文） Development of Active Devices by Introduction of Liquid-Crystallinity into Inorganic Nanoparticles  
 研究代表者  
 蟹江 澄志（KANIE KIYOSHI）  
 東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
 研究者番号：60302767

研究成果の概要（和文）：有機無機ハイブリッド化により A) ロッド状の単分散金ナノ粒子あるいは B) ディスク状単分散磁性ナノ粒子を液晶化し、その応答性を評価した。ロッド状の単分散金ナノ粒子では、アルカンチオール部位を有するトリフェニレン系液晶とハイブリッド化を行った。ディスク状単分散磁性ナノ粒子の液晶化では、末端カルボキシル基を有する有機液晶を出発物質として用いて磁性酸化鉄ナノ粒子を合成した。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we focused on introduction of thermotropic liquid-crystallinity into rod-type gold nanoparticles and disk-type iron oxide nanoparticles by the hybridization of organic liquid crystal molecules. In the case of gold nanorod, we have investigated that hybridization of the nanorods with thiol-substituted triphenylene molecules. On the other hand, we have prepared iron-oxide magnetic nanoparticles by the thermal decomposition method in the presence of organic liquid crystals with a carboxylic acid moiety.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
2008年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2009年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	19,400,000	5,820,000	25,220,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：液晶材料・素子

## 1. 研究開始当初の背景

自己集合・組織化を活用したボトムアップ型ナノテクノロジーは、その容易さ故に機能性材料開発の強力な手段である。本申請課題では、有機無機ハイブリッド化により A) ロ

ッド状の単分散金ナノ粒子あるいは B) ディスク状単分散磁性ナノ粒子を液晶化することでナノ粒子に自己集合・組織性を与え、ナノ組織構造を有するサーモトロピック液晶性有機無機ハイブリッド材料を創製する

ことを目的とする。さらに得られたハイブリッドに電場・磁場・光・温度応答性を付与してあらたな複合応答性アクティブデバイスの開発を行う。研究代表者はこれまでに取り組んできた基礎的研究において、“ゲルゾル法” (T. Sugimoto, *Monodispersed Particles*, Elsevier, Amsterdam, 2001) により得られる針状の単分散  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子とアミノ基を有する有機液晶を混合・ハイブリッド化すると酸化チタンナノ粒子がサーモトロピック液晶状態を示すことを見出し、あらたな機能性材料として“有機無機ハイブリッド液晶”を開発した。本研究は、ナノ粒子のサーモトロピック液晶化に成功したはじめての例である (K. Kanie, T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (35), 10518 (2003)). さらに本系を拡張し、単分散酸化鉄ナノ粒子とリン酸基を有する有機液晶とのハイブリッドから、サーモトロピックネマチックあるいはキュービック液晶性を示す“有機無機ハイブリッド液晶”の開発に成功した (K. Kanie, A. Muramatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (33), 11578 (2005)). いずれも単独では自己集合性や配向性のない静的なナノ粒子に対して動的な性質を与えることを可能にした唯一の先駆的な研究である。しかしながら、得られた“有機無機ハイブリッド液晶”に電場や磁場などへの応答性を付与することは未だ成功していないのが現状である。

## 2. 研究の目的

本研究では、電場・磁場応答性の付与を念頭に、有機無機ハイブリッド液晶のナノ組織構造を適切にデザインし、電場・磁場や他の刺激に対して独立・協調的に高速応答する有機無機ハイブリッド液晶性アクティブデバイスを創製する。本研究では、無機ナノ粒子として A) 金ナノロッド および B) 磁性ナノディスク に着目し、それぞれ次に示すデザインの基に複合応答性ハイブリッド材料を構築・デバイス化を行う。A) の金ナノロッドとディスコチック液晶との複合化による Hexagonal-in-Hexagonal ハイブリッドの構築では、研究代表者は、Hexagonal-in-Hexagonal 構造からなるカラムナール液晶相の構築に着想した。この際、用いるトリフェニレン液晶は、“ずり”あるいは磁場により一軸配向した状態となる。この性質を活用し、Hexagonal-in-Hexagonal 構造をマクロレベルで一軸配向させ、カラムに対して垂直・水平方向での金ナノロッドの表面プラズモン共鳴およびトリフェニレン液晶の光導電性変化を評価する。さらに、トリフェニレン分子の磁場配向性を活用することにより、表面プラズモン共鳴および光伝導性の磁場による ON-OFF 制御を実現し、あらたなナノデバイスを創製する。金ナノロ

ッドの表面プラズモン共鳴波長は、そのアスペクト比を制御することで紫外-可視-近赤外レベルで任意に制御できる。この性質を活用すれば、特定波長の光の透過・遮断制御が可能であり、その実現を目指す。

B) の磁性ナノディスクと棒状有機液晶とのハイブリッド化による電場・磁場複合応答性アクティブデバイスの創製では、棒状有機液晶の電場応答性をナノ粒子の駆動力として活用するためのデザインとして、研究代表者は、磁性ナノディスクとのハイブリッド化に着目した。磁性ナノディスク状粒子はきわめて最近、その合成法がはじめて報告された (A. P. Alivisatos et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1675 (2006)). 本研究では、この磁性ナノディスクを用いて液晶性ハイブリッドを構築する。ハイブリッド化は、研究代表者の基盤技術を用いて行う。

## 3. 研究の方法

金ナノロッドとトリフェニレンのハイブリッド化により Hexagonal-in-Hexagonal 構造を形成する際、トリフェニレン系液晶分子の分子サイズは 2-4 nm 程度であることから、金ナノロッドの短軸方向の粒径を 2-4 nm 程度に厳密に制御することが必須である。同時に、特定の電磁波を透過・遮断するには、金ナノロッドの厳密なアスペクト比制御が必要である。そこで、El-Sayed らの金ナノロッド作製法 (M. A. El-Sayed et al, *Chem. Mater.*, **15**, 1957 (2003)) を参考に、単分散性に優れた金ナノロッドを調製する。また、Jana らにより報告された金ナノロッド精製法 (N. R. Jana et al, *Chem. Commun.*, **2003**, 1950) を併用することで球状金ナノ粒子を除去、高純度金ナノロッドを得る。また、金ナノロッド表面に SH 基を有する円盤状液晶を修飾する手法としては、i) 還元雰囲気下、金ナノロッドと円盤状液晶のトルエン溶液等から徐々に溶媒を常圧蒸留で留去する手法、ii) 溶媒抽出による金ナノロッドの界面活性剤分散液からの界面活性剤-液晶交換反応を用いる手法などを検討する。得られるハイブリッドは、排除限界分子量 107 の分取用 GPC にて精製し、粒度分布をそろえると共に未修飾のトリフェニレン系液晶や不純物を徹底的に除去する。

磁性ナノディスクの合成では、Alivisatos らの手法を参考に酸化鉄磁性ナノ粒子を錯体熱分解法により合成する。この際、粒子成長を制御してディスク粒径を制御する。ナノディスクに表面修飾する有機液晶としては、現有のアミノ基・カルボキシル基・アルコキシシリル基・リン酸基・フォスファチジルコリン部位を有するフッ素系有機液晶を用いる。磁性ナノディスクと有機液晶とのハイブリッド化は、研究代表者のこれまでの知

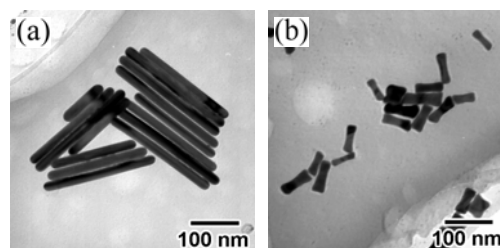
見を基に表面吸着あるいはシランカップリングにより行う。シランカップリングに際しては、あらかじめ Blaaderen らの手法 (A. van Blaaderen, *Langmuir*, **19**, 6693 (2003)) により粒子表面を薄くシリカコートすることで効率を高める。

得られたハイブリッドの液晶性ナノ組織構造を現有の偏光顕微鏡, 温度可変超小角 X 線散乱装置, 温度可変広角 X 線回折装置, 示差走査熱量分析装置, 動的粘弾性測定装置, TEM, SEM, AFM などにより詳細に調べる。金ナノロッドハイブリッドでは, 金ナノロッドに対する円盤状液晶の被覆率を種々変化させて Hexagonal-in-Hexagonal 構造形成の条件を探索する。必要に応じて, チオール部位を持たないトリフェニレン系液晶を混合する。Hexagonal-in-Hexagonal 構造の形成を確立したのちは, 石英やガラス基板上にポリドメイン配向した状態で磁場を印加し, 磁場下においてモノドメイン配向となる磁場強度・温度・アニール条件を探索する。さらには, シェアリング・磁場配向・液晶配向膜などにより石英基板上に金ナノロッド・トリフェニレン液晶ハイブリッドを垂直・水平にモノドメイン配向させる条件を見出す。この状態において, UV-vis, 偏光・非偏光 IR, 遠赤・中赤・近赤外吸収測定などにより, 配向状態の違いによる電磁波透過・遮断効果性能の動的変化を評価する。さらにトリフェニレン部位の光導電性についても精査すると共に, 電気抵抗の異方性についても評価する。一方で, 金ナノロッドの光形態転移現象を活用して, 光刺激による機能制御に関する知見を得る。磁性ナノディスクハイブリッドでは, 自作した磁場電場同時印加顕微鏡観察用加熱ステージを用いてハイブリッドの電場・磁場・温度に対する応答性を観察すると共に, そのナノ組織構造変化を超小角 X 線散乱装置により測定・解析する。さらに He-Ne レーザー透過光強度変化を時間分解測定することにより, 各刺激に対する応答速度を測定し, デバイスとしての有用性を精査する。

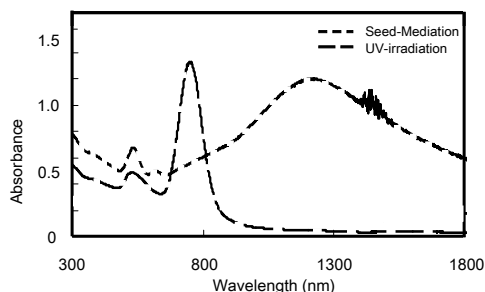
#### 4. 研究成果

金ナノ粒子液晶化のための金ナノロッドの合成では, 当初の目的通り, 粒径, アスペクト比を制御しつつ効率的に金ナノ粒子を得ることに成功した。得られた金ナノロッドの TEM 写真を Figure 1 に示す。また, 得られた金ナノロッドの UV-NIR 測定を行ったその結果を Figure 2 に示す。表面プラズモン効果により, 750 nm, 1280 nm 付近に吸収を示す金ナノロッドが得られることがわかった。しかしながら, この際用いた界面活性剤を金ナノ粒子表面から除去することが極めて困難であることが判明し, 後のチオー

ルとのハイブリッド化の妨げとなることが明らかとなった。そこであらたに, 表面にカルボキシル基を有する球状金ナノ粒子に着目し, その液晶化を試みた。その結果, アミノ基を有する有機液晶とのハイブリッド化により, 液晶性の付与に成功したと共に, 得られたハイブリッド熱的に構造変化することを見出し, アクティブデバイス創製の基盤技術を確立した。一方, 磁性酸化鉄ナノ粒子の液晶化では, 参考とした先行論文に誤りがあったことから, 当初目的とした磁性ナノディスクを調製することが困難であることが判明した。現在, 磁性半導体にターゲットを変更し, そのハイブリッド化および外場に対する応答性付与に関する研究を遂行している。磁性ナノディスク液晶化の検討では, 今後の研究推進にあたって必要となる基盤技術の確立にむけて, 重要な知見を得ることができた。



**Figure 1.** TEM images of gold nanorods obtained by: (a) seed-mediation; (b) UV-irradiation.



**Figure 2.** UV-NIR spectra of Au seeds and nanorods shown in Figure 1.

#### 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 12 件)

1. Atsushi Sugie, Tomomi Hatta, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Atsunori Mori, Synthesis of Thiol-capped Gold Nanoparticles with Organometallic Reagents as a New Class of Reducing

Agent, Chemistry Letters, 査読有り, 38(6), 562-563 (2009).

2. Takafumi Sasaki, Masafumi Nakaya, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Amino Acid Assisted Hydrothermal Synthesis of In(OH)<sub>3</sub> Nanoparticles Controlled in Size and Shape, Materials Transactions, 査読有り, 50(12), 2808-2812 (2009).

3. Atsushi Sugie, Takashi Somete, Masaki Matsubara, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Atsunori Mori, Generation of Gold Nanoparticles via Direct Thiol-Capping with THP-Protected Thiols without Deprotection, 査読有り, Synlett, 15, 2453-2456 (2009).

4. Atsushi Sugie, Takashi Somete, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Atsunori Mori, Triethylsilane as a Mild and Efficient Reducing Agent for the Preparation of Alkanethiol-capped Gold Nanoparticles, 査読有り, Chemical Communications, 2008 (33), 3882-3884 (2008).

5. Yosuke Endo, Takafumi Sasaki, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Direct Preparation and Size Control of Highly Crystalline Cubic ITO Nanoparticles in a Concentrated Solution System, 査読有り, Chemistry Letters, 37(12), 1278-1279 (2008).

6. Kiyoshi Kanie, Hiroshi Sakai, Atsushi Muramatsu, Junji Tani, Hirofumi Takahashi, Synthesis of Bismuth Sodium Titanate Fine Particles with Different Shapes by the Gel-Sol Method, 査読有り, Materials Transactions, 48(8), 2174-2178 (2007).

7. Katsuya Inoue, Sang-Koo Kwon, Ken'ichi Kimijima, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki, Yoshio Waseda, Analysis of Iron Oxyhydroxides and Oxides Converted from Green Rust in Aqueous Solution, 査読有り, ISIJ International, 47(3), 453-457 (2007).

8. 蟹江澄志, 村松淳司, 有機無機ハイブリッド液晶: 微粒子液晶化による機能性マテリアルの創製に向けて, 査読有り, 液晶, 11(1), 54-62 (2007).

[学会発表] (計 43 件)

1. Masaki Matsubara, Kiyoshi Kanie, Xiangbing Zeng, Feng Liu, Hiroshi Nakamura, Atsushi Muramatsu, Goran Ungar, Organic-Inorganic Hybrid Liquid Crystals: Hybridization of CO<sub>2</sub>H-Substituted Spherical Monodispersed Gold Nanoparticles with Organic Liquid-crystalline Dendrons with

an Amino-Group, The 3rd Asian Conference on Colloid and Interface Science, Korea, Jeju, 2009年10月11日

2. Kiyoshi Kanie, Organic-Inorganic Hybrid Liquid Crystals: Innovation towards "Suprahybrid Material" by Utilization of Size- and Shape-Controlled Inorganic Nanoparticles, 11th International Conference on Advanced Materials, Brazil, Rio de Janeiro 2009年9月25日

3. 蟹江澄志, 松原正樹, 中村 浩, Zeng Xiangbing, Liu Feng, Ungar Goran, 村松淳司, 有機デンドロン修飾単分散金ナノ粒子からなる液晶性超格子の形成: デンドロンの世代の効果, 2009年日本液晶学会討論会, 日本, 東京, 2009年9月13日

4. 蟹江澄志, ナノ粒子液晶化によるアクティブデバイスの創製に向けて, 第2回超分子若手懇談会, 日本, 山口, 2009年7月10日

5. 蟹江澄志, 単分散球状金ナノ粒子と有機デンドロンの複合化による液晶性有機無機ハイブリッド超格子の開発, 第13回液晶化学研究会シンポジウム, 日本, 神奈川, 2009年5月12日

6. Kiyoshi Kanie, Masaki Matsubara, Atsushi Muramatsu, Hiroshi Nakamura, Goran Ungar, Organic-Inorganic Hybrid Cubic Liquid Crystals: Hybridization of Amino-Substituted Dendrons with Surface-Modified Monodisperse Gold Nanoparticles, First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, France, Tours, 2009年3月17日

7. 蟹江澄志, ナノ粒子液晶化によるナノ組織構造形成, 第17回3次元ナノ・マイクロ構造研究会, 日本, 大阪, 2008年10月14日

8. Kiyoshi Kanie, Shun Hatayama, Junji Sekiguchi, Masaki Matsubara, Atsushi Muramatsu, Organic-Inorganic Hybrid Liquid Crystals: Innovation towards "Suprahybrid Material", 22nd International Liquid Crystal Conference, Korea, Jeju 2008年7月1日

9. Kiyoshi Kanie, Organic-Inorganic Hybrid Liquid Crystals: Toward the Development of "Suprahybrid" Materials, Asian International Symposium 2008, 日本, 東京, 2008年3月27日

10. Kiyoshi Kanie, Shun Hatayama, Hiroshi Nakamura, Atsushi Muramatsu, Organic-Inorganic Hybrid Liquid Crystals: Induction of Thermotropic Liquid-Crystallinity into Disk-Shaped Iron Oxide Magnetic Nanoparticles, 2007 Materials Research Society Fall Meeting,

USA, Boston, 2007年12月1日

11. 蟹江澄志, 中村 浩, 松原正樹, 村松淳司, 有機無機ハイブリッド液晶: 単分散球状金ナノ粒子とアミノ基を有する液晶性デンドロンとの複合化, 第60回コロイドおよび界面化学討論会, 日本, 長野, 2007年9月21日

12. 蟹江澄志, 畑山 峻, 中村 浩, 村松淳司, 有機無機ハイブリッド液晶: 単分散球状金ナノ粒子と有機デンドロンとの複合化, 2007年日本液晶学会討論会, 日本, 長野, 2007年9月13日

[図書] (計10件)

1. 蟹江澄志, 究極のかたちをつくる ー粉が織り成す次世代モノづくりー, 様々なかたちの粒子がもたらす機能, 日刊工業新聞社, 29-37 (2009.5).

2. Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, *Advances in materials research* 13: Nanohybridization of Organic-inorganic Materials, (Atsushi Muramatsu and Tokuji Miyashita, eds.), Organic-Inorganic Hybrid Liquid Crystals: Innovation Toward "Suprahybrid Material", Springer, 41-52 (2009).

3. Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Liquid-Crystalline Inorganic Nano- and Fine-Particles, Elsevier, 509-515 (2007).

4. 村松淳司, 蟹江澄志, ゴルゲル法および有機無機ハイブリッド材料ー構造制御・高性能化とその応用ー, 技術情報協会, 378-390 (2007).

[その他]

ホームページ等

<http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/db/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

蟹江 澄志 (KANIE KIYOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 60302767

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: