

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月24日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651123

研究課題名（和文） 液晶内包シリカナノ粒子の研究

研究課題名（英文） Studies on liquid crystal encapsulated silica nanoparticles

研究代表者

清水 洋 (SHIMIZU YO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・研究グループ長

研究者番号：40357223

研究成果の概要（和文）：コアシェル法並びにストローバー法にて室温ネマチック液晶 5CB（4-ペンチル-4'-シアノビフェニル）をシリカナノ粒子内に固定する調製法及び界面活性剤を用いて 5CB を中空シリカナノ粒子内に固定する調製法を研究し約 3.5wt%の 5CB を内包する 90nm から 400nm 径の中空シリカナノ粒子を調製することに成功した。5CB の光吸収極大のシフト及び発光極大のシフトなどの液晶性分子のナノ空間閉じ込め系における振る舞いとして新たな知見を得た。一方、5CB 注入（体積充填率 70%）したより大きな空間を持つ中空シリカマイクロカプセル（平均粒径 2.4 μ m、平均細孔径 9nm、平均中空率：約 70vol%）の調製に成功、光学的異方性の確認及び複雑化する 5CB の熱相転移挙動等ミクロンサイズの中空空間の閉じ込め系では多様な分子集合状況の共存の可能性が示された。また、このシリコンオイル分散系を ITO ガラスに挟んで直交ニコル下偏光顕微鏡観察すると電場のオン・オフに伴う弱い明るさの変化が認められ個々の粒子中の 5CB が電場配向する可能性が確認された。詳細は今後の検討によるが、本研究によりネマチック液晶詰め込み系中空シリカの異なる粒子径の組み合わせによって、光散乱が電場により制御できる新たな材料の可能性を見出したと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The methodology to fabricate a silica nano-particles encapsulating a room-temperature nematic liquid crystal (5CB: 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl) was studied. The core-shell and Stöber methods were tried and so small amount of 5CB was encapsulated. However, a method by use of surfactant molecules successfully give a 5CB-encapsulated silica nano-particles of which diameter is 90 ~ 400 nm and ca. 3.5 wt% of 5CB is encapsulated. New knowledge as properties in confined liquid crystals was found such as remarkable shifts in absorption and luminescent spectra. On the other hand, the larger sized silica capsules of which averaged diameter is 2.4 μ m were prepared to inject 5CB into the inner pore (ca. 70 vol%) and the injection under reduced pressure successfully provide 5CB-encapsulated silica (ca. 70 vol% of the inner space is occupied by 5CB). Characteristic properties derived from the injected liquid crystal were obtained to give an optical anisotropy and complicated phase transitions, indicating different types of molecular orders are present. The 5CB-encapsulated silica microcapsules were sandwiched by two ITO-coated glass plates and a tiny change of brightness was detected under applied bias. The detailed studies are under progress. In this research project, it was shown that the combination of hollow silica with different diameters may realize a possibility to control the photo-diffraction with applied electric field.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノカプセル、液晶、シリカ、閉じ込め系

1. 研究開始当初の背景

液晶媒体中の化学反応がその配向構造をテンプレートとして様々な周期的ナノ空間構造を無機化合物に形成させ、その空孔を化学的修飾による高効率触媒創製やコントロールリリースに関する研究等ナノ空間を利用する研究は盛況に実施されている。一方、フラットパネルディスプレイでは、2ミクロン程度の液晶薄膜を透明電極基板に挟み、基板表面処理により分子配向方位を制御、かつ電場印加により配向方位を変化させ光透過をオンオフ可能という動的動作を原理としている。ディスプレイの省エネ化や軽量化に関して、ネマチック液晶をポリマーに分散した polymer dispersed にネマチック液晶を充填した数十～数ナノメートルの制御されたナノ粒子の研究はほとんど例を見ない。

2. 研究の目的

ネマチック液晶を内包したシリカナノ粒子を調製する手法を確立し、閉じ込め系における液晶分子の振る舞いを明らかにすることにより、新たなディスプレイ用材料としての可能性を明らかにする。

3. 研究の方法

Core shell 法及び Stöber 法により形成されるシリカナノ粒子に 4-pentyl-4'-cyano-biphenyl 等の典型的な室温ネマチック液晶を閉じ込める実験を系統的に進める。種々の条件で液晶含有シリカナノ粒子の調製を行

い。分光手法を用いて液晶物質内包のチェックを行った後、粒度分布測定のみならず SEM 及び TEM を用いた粒子の直接観察を行って液晶物質内包の状況を調べる。更に、示差走査熱量計 (DSC) 及び加熱ステージ付き偏光顕微鏡によりシリカナノ粒子内に閉じ込められた液晶物質の熱相転移温度、転移エンタルピー及び転移エントロピー並びに液晶物質の示す光学組織の観察を行って、内包された液晶物質の相転移温度及び配向の変化を調べる。最終的にはポリマーに分散させた液晶内包シリカナノ粒子に電極を取り付けて印加電場下の光学組織変化を観察、内包前の液晶の持つ特性の変化を調べることにより電場による光学機能駆動の確認を行う。

4. 研究成果

1) 5CB 液晶分子を内包したシリカナノ粒子の調製

(1) ストーパー法では、5CB 液晶分子を溶解したエタノールと水の比を 4:1 としてテトラエチルオルソシリケート (TEOS) の加水分解により、5CB 液晶分子内包シリカナノ粒子を調製したが、液晶分子が結晶格子内に固定されていることにより可動性が阻害される可能性があった。一方、(2) コアシェル法では、粒子径 40nm の金微粒子をコアとしてその表面に 5CB 液晶分子を吸着させ、その周りにシリカシェル層を形成させたが、ほぼ 100%近い 5CB 液晶分子の CN 基が吸着した金微粒子表面はほとんど疎水性となるため、金微粒子を溶解するために加えたシアン化ナトリウムの

Table 1 Mean diameter of 5CB@ SiO₂-1 (red) and 5CB@ SiO₂-2 (blue) dispersed in water

| Mean diameter | |
|--------------------------|---------------------------|
| SiO ₂ -1(red) | SiO ₂ -2(blue) |
| 77±9nm(64%) | 130±16nm(61%) |
| 227±26nm(36%) | 346±42nm(39%) |

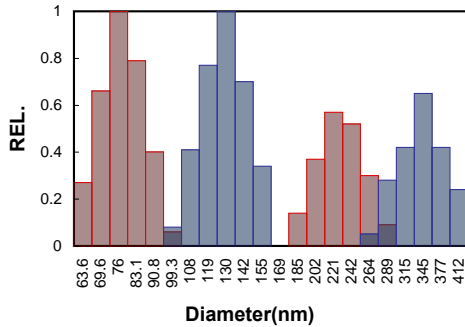


Fig. 1 Size distribution of 5CB@ SiO₂-1 (red) and 5CB@ SiO₂-2 (blue) dispersed in water.

吸着が阻害され、金微粒子コアを溶解することができなかつた。そこで、(3)界面活性剤を用いた新しい調製法により 5CB 液晶分子を多く取り込みかつ可動性が期待できた。界面活性剤としてセチルトリメチルアミノブロマイド(CTAB)を用いて、5CB 液晶分子をその疎水性部に取り込んで可溶化した後、その外部の親水性部にシリケートを静電的に吸着させて、重縮合を行いシリカシェルを形成させた。

臨界ミセル濃度の CTAB ミセル中に 5CB 液晶分子を取り込んだ後、シリケートを加えて 3-4 日間室温で攪拌した後、透析膜または限外ろ過を行い未反応物を取り除いた (5CB@ SiO₂-1)。さらに、シリケートを加えること

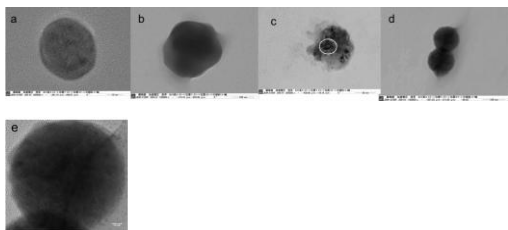


Fig. 2 Typical TEM images of 5CB @ SiO₂-1 (a-d) and extended image (e) of (d).

Table 2 Observed *d*-value of Fig. 2(a,c,e)

| Image | <i>d</i> -value | |
|-------|-----------------|--------------------------|
| | obsd. | ref. (SiO ₂) |
| (e) | 3.54Å | 3.27Å (101) |
| | 4.73Å | 4.58Å (100) |
| (a) | 2.70Å | 2.45Å (110) |
| (c) | 14.7Å | ? |

でシリカ層の厚みを増大させた (5CB@ SiO₂-2)。その後、同試料を限外ろ過した (5CB@ SiO₂-u)。

5CB 内包シリカナノカプセルの動的光散乱法 (NICOMP) を用いた粒度分布測定結果を図 1 に示す。シリケートをさらに加えることで、サイズ分布が同様にシフトした。

図 2a-d に見られるように、粒子径が約 120nm (d) の粒子が確認できた。この中で、(c)、(d) の粒子には、結晶性であることを示す面間隔が X 線回折測定で観測された (Table 2)。また、画像 (c) 系では一致しなかつた。一方、5CB の X 線結晶回折データはなかつたため、類似の構造の 4-cyano-4'-n-pentyloxybiphenyl (PDF NO. 030-1680) の *d* 値では、12.2Å, 10.3Å, 9.5Å があり、今回観測された 14.7Å に近い値であった。

5CB の光吸収及び蛍光スペクトルを図 3 に示す。5CB は、ミセル中 284nm からシリカナノカプセル中、水中 275nm へと吸収ピークがブルーシフトした。蛍光は、ミセル中 339nm からシリカナノカプセル中、水中 351nm へと蛍光ピークがレッドシフトした。ガラス

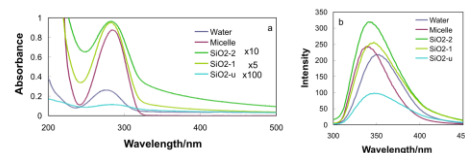


Fig. 3 Absorption (a) and fluorescence (b) spectra of 5CB @ SiO₂ dispersed in water. Water:5CB in water, Micelle: 5CB in CTAB micelle, SiO₂-1: 5CB@ SiO₂, SiO₂-2: extended growth of SiO₂-1, SiO₂-u: washed SiO₂-2 by ultrafiltration (YM-100 membrane).

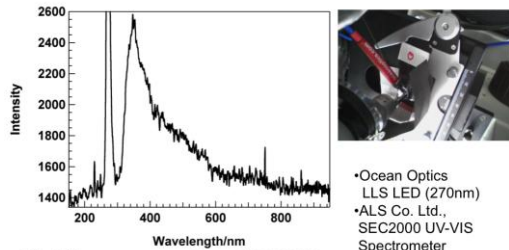


Fig.4 Fluorescence spectrum of 5CB@ SiO₂ on glass plate

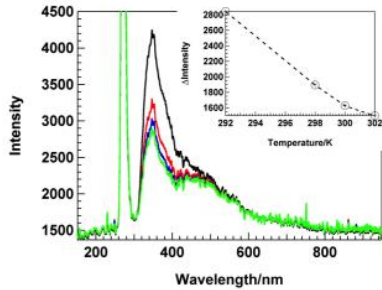


Fig.5 Fluorescence spectra of 5CB @ SiO₂ at various temperatures.

Table 3 Absorption and fluorescence peaks of 5CB in various environments.

| Sample | Peak _{abs.} /nm | Peak _{fluor.} /nm |
|---------------------|--------------------------|----------------------------|
| Water | 275 | 351 |
| Micelle | 284 | 339 |
| SiO ₂ -1 | 281 | 345 |
| SiO ₂ -2 | 283 | 342 |
| SiO ₂ -u | 284 | 349 |

板上での蛍光スペクトル（図4）とその温度変化では、ガラス板上に塗布乾燥した 5CB@ SiO₂ は、270nm 励起で 350nm に蛍光ピークを示した。302K で蛍光強度が半分程度まで減少したことから（図5）シリカナノカプセル内の 5CB 液晶分子の環境に変化が起こったと考えられた。このシリカナノカプセルは紫外・可視吸収スペクトル及び熱天秤測定の結果から 3.6wt% の 5CB を内包することが示唆された。DSC 測定では相転移を確認出来なかったが、図6に示すように光学顕微鏡を用いた透過光による 5CB@ SiO₂ 粉末の観察では、309K と 292K での画像強度に変化が見られたことから、5CB はシリカナノカプセル内で相変化を起こすことが示唆された。

以上の結果から、光散乱法による粒度分布測定により 77nm, 227nm に平均粒子径をもつ

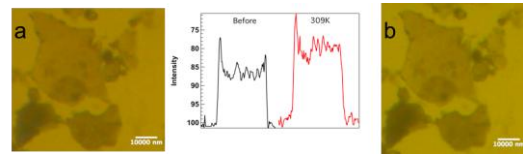


Fig. 6 Optical microscope images of 5CB @ SiO₂ at 292K (a) and 309K

(b). Intermediate figure shows the intensity of their images.

5CB 内包シリカナノカプセルが調製できた。また、シリケートのさらなる添加により 2 種類のサイズ分布が両者ともシフトしたことから均一にシリカ層が形成された。TEM 観察では、面間隔の測定値からシリカの存在と 5CB の可能性が示唆された。図5の 5CB@ SiO₂ の蛍光ピーク強度は、温度上昇によって低下したことから、シリカナノカプセル内部の 5CB の環境に変化が生じたことが示された。

（結論）

界面活性剤 CTAB を使用することにより水に分散させた 5CB 液晶分子を効率よく CTAB ミセル内に取り込み、静電的に結合したシリケートの加水分解による重縮合によりミセルの外側にシリカシェルを形成させることができた。5CB 液晶分子は、環境の違いによって異なる蛍光を示し、シリカナノカプセルに内包されていることを示した。温度変化による蛍光強度の減少及び透過光の変化から、5CB の相変化がシリカナノカプセル内部でも起こることが示唆された。

2) シリカマイクロカプセルへの 5CB 注入による液晶内包シリカ粒子の調製と物性

液晶を内包したシリカナノカプセルの調製では十分に液晶分子が充填された状態を作り出すことが予想以上に挑戦的であることが示唆されてきたことから、既に確立されている中空シリカ粒子（シリカマイクロカプセル）への 5CB の外部からの注入による充填を試みた。

(実験)

研究分担者による既報 (M. Fujiwara et al., *Chem. Mater.*, 2004, 16, 5420.) 記載の手順で合成したシリカマイクロカプセル (平均粒径 3.9 μm 、平均内径 3.12 μm 、平均細孔径 9 nm) をナス型フラスコに計り取り、50°C のオイルバス中で真空ポンプにより減圧した。減圧状態を保ち予め減圧脱気した 5CB をシリンジを用いて注入した。そのまま 1 時間放置した後、温度をゆっくり室温に戻し、アルゴン雰囲気とした。

得られた試料を一定量のヘキサンで洗浄後 TGA 及び紫外・可視吸収スペクトルによって 5CB の内包量を決定した。減圧度 0.1 torr において 86 vol% 及の充填率となった。減圧度 0.6 torr では 37 vol% となったことから、減圧度が 0.1 torr 以下の条件では中空部の 80% 以上を 5CB で満たすことが可能であることが示唆された。ちなみに市販のナノ細孔を有するアルミナシート (細孔はアルミナシート面に垂直に空いている) で同様の実験を行った結果、開口端からの一方向の注入となるアルミナシート (減圧度 1.0 torr でも 100% 近い充填が可能) に比べて球状粒子については注入の困難性が伴うことを確認している。

得られた 5CB 内包シリカ粒子を顕微鏡で観察したところ、5CB 注入を行う前のシリカカプセルではクロスニコル下完全な暗視野となるが、5CB を内包したカプセルではオープンニコル条件の顕微鏡像 (図 7 a) が、クロスニコル下複屈折に伴う光透過が弱いが確認できた (図 7 b)。このことからカプセル内部に 5CB が注入されていることが裏付けられた。

一方、示差走査熱量 (DSC) 測定では図 8 a に示す様に 5CB の熱相転移 (融点 24°C、透明点 32°C) はほとんど見えなくなる。ネマチック液晶の閉じ込め系では主として融点が低

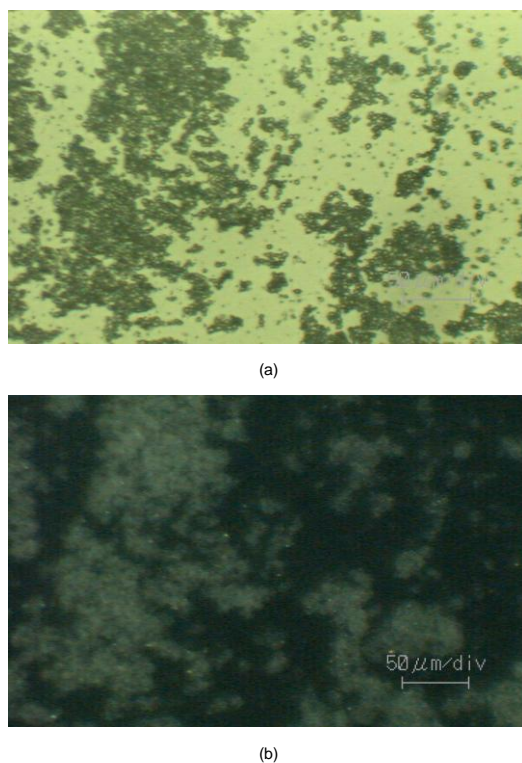
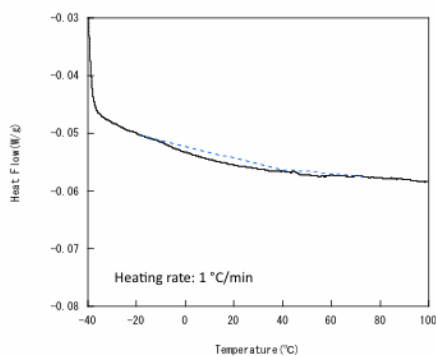
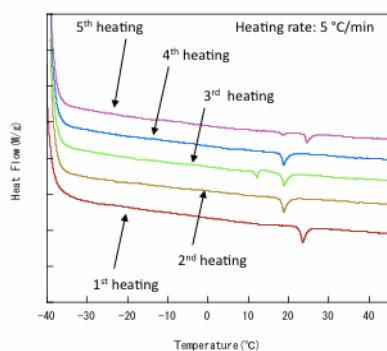


Fig. 7 Optical views of 5CB-injected silica microcapsules under (a) opened nicol and (b) crossed nicol conditions in microscopic observations.

下することが報告されているが相転移が不明瞭になることは報告されていない。一方、5CB 充填率が 25vol% の試料では図 8 b のように融点の低下が明瞭に検出されるが透明点は不明瞭となった。更に、複数の不安定結晶の形成に由来すると考えられる複数の融点が不安定な再現性を伴って認められる。これは、カプセル内壁にアンカリングされた 5CB の近傍で本来の結晶では無く、内壁との相互作用より熱的に不安定化した結晶が形成されたことによると解釈される。透明点は転移エンタルピーが 10^{-1} kJ/mol 程度の極めて小さな熱量変化を示す相転移であり、閉じ込め系として不安定化したネマチックドメインが存在した場合、相転移温度の幅広化により DSC では検出が困難となっていると考えることができる。現状、86%内包の場合室温付近



(a)



(b)

Fig.8 DSC curves of (a) Silica microcapsule with 86 vol% of 5CB and (b) with 25 vol% of 5CB.

でどの程度がネマチック液晶化しているか不明であるが、最後に初期的実験として 5CB 内包シリカマイクロカプセルをシリコングリースに混ぜ、2枚のITOガラスで挟んだセルを作成し、電場 (1.5 V) を印加したところ肉眼による観察ではあるがクロスニコル下極めて弱い明暗の変化が認められた。このことはカプセル内部の5CBは室温でネマチック液晶相をまだ維持していることを示唆している可能性があり、今後定量的な評価を行う。

(結論)

表面にナノスケールの細孔を持つ中空のシリカマイクロカプセルは、減圧法により 80 vol%を越える高い体積分率で室温ネマチック液晶 5CB を注入することが可能であることが判った。現在まで液晶を注入した逆オパール構造の電場による光透過制御の報告が既

にあるが、その充填率は明確にされていない。しかし、ミクロンサイズの液晶の閉じ込め系において融点の低下と複数の融点が見られる場合が見出され、形成される単結晶的なドメインのサイズとその結晶構造が再現性を持つためにはより精密な制御過程を検討する必要があることが判った。

(総合結論)

本研究によって、室温ネマチック液晶を内包したシリカナノ粒子の調製が可能であることが判った。十分な液晶量の確保には更なる検討が必要である。充填量とその熱相転移への影響について『ナノ空間の閉じ込め系』として現在ある理論的研究アプローチの結果との考察が必要であるが、一方、化学的手法により、中空内壁の表面状態の制御がどの程度の液晶性維持を可能にするのか、また「閉じ込め」系において液晶性を安定に形成し、電場応答が可能な新たな液晶性化合物の分子設計に関する研究が今後新たな研究分野となると考えられる。

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)

[学会発表] (計3件)

- ① 新妻章一、三好弘一、倉科昌、金崎英二、「5CB 液晶分子を内包したシリカナノカプセルの調製とその分光特性」、日本化学会第96春季年会、2013年3月26日、立命大草津、ポスタ
- ② 清水 洋、樋口由美、今井勝一、塩川久美、藤原正浩、「減圧下における中空シリカマイクロカプセルへの5CBの注入」、2012日本液晶学会討論会、日本液晶学会、2012年9月5日、千葉、ポスタ
- ③ 清水 洋、宮本紘治、塩川久美・藤原正浩、「ネマチック液晶を内包させたシリカマイクロカプセルの調製」、日本化学会第92春季年会、2012年3月25日、慶応大日吉、口頭

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 洋 (SHIMIZU YO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタ
スエネルギー研究部門・ナノ機能合成グルー
プ・研究グループ長

研究者番号：40357223

(2) 研究分担者

三好 弘一 (MIYOSHI HIROKAZU)

徳島大学・学内共同利用施設等・教授

研究者番号：90229906

(3) 研究分担者

藤原正浩 (FUJIWARA MASAHIRO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタ
スエネルギー研究部門・ナノ機能合成グルー
プ・上級主任研究員

研究者番号：90357921