

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02059

研究課題名（和文）流動が誘起する液晶圧電効果のメカニズム解明と発電デバイスの開発

研究課題名（英文）Elucidation of the mechanism of liquid crystal piezoelectric effect induced by flow and development of power generation devices

研究代表者

蝶野 成臣（Chono, Shigeomi）

高知工科大学・システム工学群・教授

研究者番号：20155328

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：分子動力学計算によって、分子のアスペクト比、温度、せん断速度の影響を定量化すると同時に、連続体力学計算も行った結果、せん断面内で回転運動していた一部の液晶分子が、トルクを受けることである閾値以上のせん断歪みを受けると、そのトルクを下げるためにせん断面外に配向することを見出した。この面外配向現象が圧電効果の発現に関連していると推測した。

Leslie-Ericksen理論を用いて、粘弾性係数と発生せん断力の関係を数値計算によって調べた。L-E理論には、液晶分子の姿勢に依存する粘弾性係数が9個ある。この中で、圧電特性に支配的なものを見出すことによって、圧電特性に優れた新規液晶の合成を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々の周囲には、微小ではあるが未利用なエネルギーが多数存在しており、これらを電気エネルギーに変換できる新技術の創出と、高効率変換が可能な新しい物質の創製が求められている。

液晶は弾性率が低い柔らかい物質「ソフトマター」であり、巨視的には通常の液体のように振る舞うが、微視的には結晶の異方性を有しているため、圧電効果が発現すると予想される。つまり、省資源・省エネルギー化に貢献するだけでなく、電力供給が困難な環境下で、センサー等の電子デバイスのユビキタス自立電源としても期待される。応用形態としては、軸受けの潤滑剤として用いる軸受け発電や、歩行や車両の踏圧で発電する発電床を想定している。

研究成果の概要（英文）： From molecular dynamics simulations to quantify the effects of molecular aspect ratio, temperature, and shear rate, as well as continuum mechanics simulations, it was found that some liquid crystal molecules that were in rotational motion in the shear plane oriented outside the shear plane to reduce their torque when they were subjected to shear strain above a threshold value. We assumed that this out-of-plane orientation behavior is related to the onset of the piezoelectric effect.

Using the Leslie-Ericksen theory, the relationship between the viscoelastic coefficients and the induced shear force was studied numerically. The L-E theory has nine viscoelastic coefficients that depend on the posture of the liquid crystal molecules. By finding out a coefficient that is dominant in piezoelectric properties, we attempted to synthesize a new liquid crystal with excellent piezoelectric properties.

研究分野：流体工学

キーワード：液晶 非ニュートン流体力学 圧電効果 MEMS

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々の周囲には、微小ではあるが未利用なエネルギーが多数存在しており、これらを電気エネルギーに変換できる新技術の創出と、高効率変換が可能な新しい物質の創製が求められている。これは、文部科学省が平成 27 年度に決定した 4 件の戦略目標の一つでもある。一定の成果が達成されれば、省資源・省エネルギー化に貢献するだけでなく、電力供給が困難な環境下で、センサー等の電子デバイスのコピキタス自立電源としても期待される。

本研究課題の中核をなす「液晶」は、棒状または円盤状の分子からなり、弾性率が低い柔らかい物質「ソフトマター」である。巨視的には通常の液体のように振る舞うが(図 1) 微視的には結晶の異方性を有している。蝶野成臣(代表者)と辻知宏(分担者)は液晶に対して力学的側面からアプローチすることで、アクチュエータを開発してきた。その開発途中で、アクチュエータの逆現象、すなわち圧電効果について着想した。つまり、液晶は結晶の性質を一部有するのだから、圧電効果を発現すると推測した。過去の文献を調査したところ、液晶の圧電効果は 1969 年に既に見出されていた(R.B. Meyer, Piezoelectric effects in liquid crystals, Physical Review Letters, 22, 918-921 (1969))。しかし過去の研究は全て静的な場合、すなわち 2 枚の平板間に液晶を充填し、図 2 のように平板角度を分子形状に適合させた場合に限定されており、流動を扱った研究は皆無であった。液晶は流れる固体なので、その応用が静的状態に限定されていることは、液晶本来の長所を活かし切れていない。申請者が想定している具体的な応用形態は、以下である。

- 軸受け発電・・・液晶を軸受けの潤滑剤として用いる(主にせん断ひずみ)
- 発電床・・・歩行や車両の踏圧で発電する液体状床材として用いる(主に伸長ひずみ)

流動は液晶の圧電効果を誘起するの否か、もし誘起するならその大きさはどの程度なのかについて予備実験を行った。図 3 のように、電極と配向膜を塗膜した 2 枚のガラス平板間(大きさ 20mm×20mm、ギャップ 0.5mm)に液晶を充填し、可動状態にある上部平板をゆっくりと牽引したところ、図 4 のように最大約 70mV の電位差を得た(申請者はこれを動的圧電効果と呼んでいる)。圧電効果の発現に流動が有効であることは見出したが、発生電圧はパルス状で発生時間が短いので、発電を念頭に置いて評価した場合、実用化レベルには達していない。

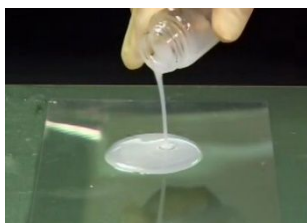


図1 市販の液晶

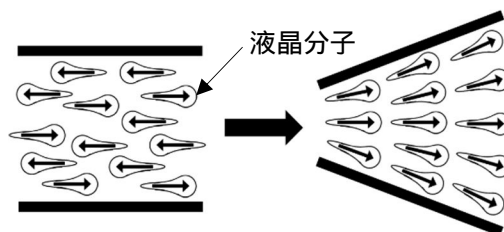


図2(a) 巨視的に無極性 図2(b) 巨視的に分極

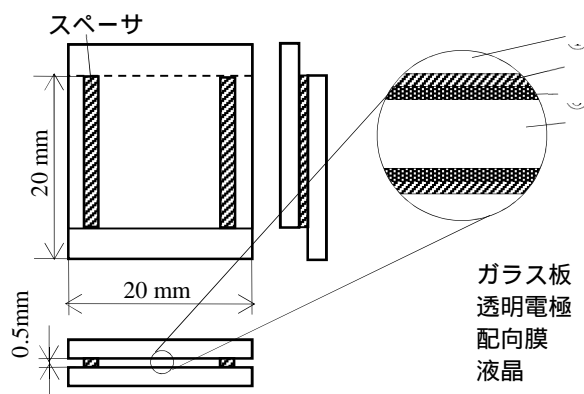


図3 予備実験セル

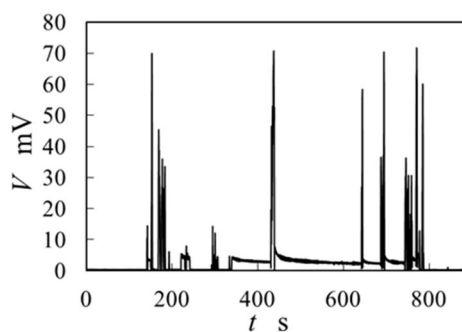


図4 液晶によって発生する電圧

2. 研究の目的

以下 4 点が解決すべき問いである。

- 何故、発生電圧は連続的でなくパルス状なのか
- 何故、その発生は図 4 のようにランダムなのか
- そもそも動的圧電効果は何故発現するのか
- そして、発生頻度の増加を図るにはどうすればよいか

上記の問いを解決するため、液晶の動的圧電効果の発現メカニズムを解明し、それに立脚して液晶発電に関する基盤技術を構築することが本研究の目的である。

液晶分子は一般に永久双極子を有するので微視的には分極しているが、分子配向の対称性(図2(a)において左右の向きが均等である)によって巨視的には無極性である。前述したようにMeyerは、図2(b)のように液晶を封入する容器形状を液晶分子の形状に適合させれば、この配向の対称性が破れて巨視的に分極し、圧電効果を発現するという考えを提唱している。しかしながらこの提案は、蝶野・辻が予備実験で見出した動的圧電効果(図4)を説明できない。図3の実験セルを使って、上部平板の牽引中に顕微鏡観察したところ、欠陥構造が観察された(図5)。材料工学における欠陥・転位とのアナロジーから、申請者は、この欠陥構造が分子配向の対称性を破る因子であると推測した。すなわち、静的圧電効果では容器形状の変更という外的因子が対称性を破るが、これとは対照的に動的圧電効果では、欠陥の発生という内的因子が対称性を破って巨視的分極を誘発するトリガーになるとの仮説を立てた。図4の電圧のランダムな発生や、図5の不規則な縞模様から、現状では欠陥の発生は時空間的に偶発的であることは明らかである。

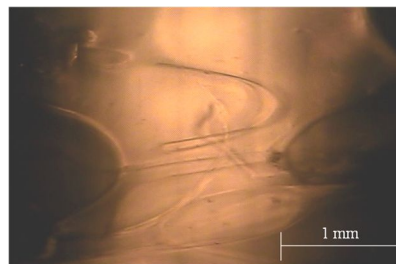


図5 可視化実験

3. 研究の方法

概略については以下のとおりである。

- 上記の仮説を検証し、液晶の動的圧電効果の発現メカニズムを解明する。そのため、永久双極子を有する棒状分子の分子動力学(MD)計算と、欠陥発生と電圧発生の同時性に関する精密実験を行う。その結果に基づいて、効果的な液晶圧電効果を提案する。
- より大きな圧電効果を実現するために、圧電特性に優れた液晶の創製に挑戦する。そこで、有機合成化学が専門の西脇永敏が分担者として参画し、分子設計と合成を担当する。

研究代表者と分担者の役割を示しながら研究計画を詳述する。

MD計算による配向の対称性が破れるメカニズムの解明(辻・蝶野)

液晶の流動に関するこれまでの知見から、配向の対称性を破ると推測している欠陥の発生は、トルクを受けてせん断面で回転していた一部の液晶分子が、ある閾値以上のせん断歪みを受けると、トルクを下げるためにせん断面外に配向することに起因していると考えている。この挙動の検証には、構成式を用いた連続体力学は不適用で、分子レベルによるMD計算が必須である。計算には、液晶挙動の計算で広範囲に用いられているGay-Berneポテンシャル(J.G. Gay and B.J. Berne, Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential, J. Chem. Phys. **74**, 3316-3319 (1981))を用いる。

具体的計算として、分子形状、分子間力、温度、分子の双極子および誘電分極値をパラメータとする。

二重円筒間の偏光観察と電位差測定(蝶野・大学院生)

予備実験で行った2平板の治具では長時間の測定が困難なので、治具を二重円筒に変更して、偏光観察と電位差測定を同時に行い、欠陥発生と巨視的分極の因果関係を探索する。二重円筒は外径5mmの内筒と内径6mmの外筒(石英ガラス管)を同心状に組み合わせた構成で、外筒を固定して内筒をモータ(現有設備)で回転させて、円筒間の液晶にせん断を印加する仕組みとなっている。電位差測定のために、両円筒の表面にはスパッタリング装置で電極を蒸着する。

ポイントとなる実験方法を以下に述べる。

- 円筒の広範囲を同時観察できるように、広視野角レンズを備えた高速度カメラを2台対向して設置して詳細観察を行う。
- 壁面の分子の配向が系全体の配向状態を決定するので、この配向角を変化させる。具体的には、配向膜ポリイミドをスピンコートで塗膜し焼成した後、その膜面を布で擦るラビング処理を施して分子を所定の方向に配向させる。

回転速度を広範囲に変化させて、欠陥発生を偏光観察し、同時に円筒間に発生する電位差をナノボルトメータで測定する。とりわけ、欠陥発生と電位差との同時性について詳細に調査し、動的圧電効果を最大化する回転速度と壁面の分子の配向角を提案する。

圧電特性に優れた液晶の合成とその評価(西脇・蝶野・大学院生)

現存する液晶は約40万種類にのぼるが、液晶の応用がこれまでディスプレイに限定されてきたので、光学特性には優れているが圧電特性に適した液晶は皆無である。流動が誘起する圧電効果に最適な分子形状や誘電異方性の大きさを同定して分子設計を行い、それに基づいて触媒を用いて試薬をクロスカップリング反応させて化学合成する。合成された単一物質では所望の特性を発現できない場合は、数種類のブレンド調整も視野に入れて液晶開発を行う予定である。

西脇によって合成された液晶の粘度、弾性定数、圧電係数を蝶野が測定し、測定値を上記の分子設計にフィードバックする。粘度の測定には電場印加装置を具備した粘度計で、弾性定数は市販の実験用セルを用いて、電場強度と偏光顕微鏡観察による配向状態の関係から求める。圧電係数は粘度計を用いて、せん断を印加して電位差を測定する。

二重円筒実験装置の改良と実験(蝶野・大学院生)

せん断印加実験が一段落すれば、X-Yステージで外筒を水平方向に微小変位させ内筒に対して

偏心させることで、せん断ひずみと伸長ひずみを同時に印加できるように装置を改良する。伸長ひずみ印加デバイスを新たに製作するよりも時間とコストの両面で節約できる。回転速度と偏心量を制御して、せん断と伸長の印加割合をコントロールできる。

4. 研究成果

分子動力学 (MD) 計算によって、分子のアスペクト比、温度、せん断速度の影響を定量化するとともに、連続体力学計算も行った結果、せん断面内で回転運動していた一部の液晶分子が、トルクを受けてある閾値以上のせん断歪みを受けると、そのトルクを下げるためにせん断面外に配向することを見出した。この面外配向現象が圧電効果の発現に関連していると推察した。

自作した実験装置を用いて、配向角を変化させながら実験を行った。回転速度を広範囲に変化させて、欠陥発生を偏光観察し、同時に円筒間に発生する電位差をナノボルトメータで測定した。とりわけ、欠陥発生と電位差との同時性について詳細に調査した。

連続体理論 (Leslie-Ericksen 理論) を用いて、粘弾性係数と発生せん断力の関係を数値計算によって調べた。L-E 理論には、液晶分子の姿勢に依存する粘弾性係数が 9 個 (粘性係数 6 個と弾性定数 3 個) ある。この中で、圧電特性に支配的なものを見出すことによって、圧電特性に優れた新規液晶の合成を試みた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Tsuji Tomohiro, Chono Shigeomi	4. 巻 318
2. 論文標題 Development of micromotors using the backflow effect of liquid crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators A: Physical	6. 最初と最後の頁 112386 ~ 112386
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.sna.2020.112386	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kento Iwai, Haruka Yamauchi, Soichi Yokoyama, Nagatoshi Nishiwaki	4. 巻 54
2. 論文標題 FeCl ₃ -promoted facile synthesis of multiply arylated nicotinonitriles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 2480-2486
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1731-9464	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Asahara Haruyasu, Bonkohara Atsushi, Takagi Masaya, Iwai Kento, Ito Akitaka, Yoshioka Kotaro, Tani Shinki, Umezu Kazuto, Nishiwaki Nagatoshi	4. 巻 20
2. 論文標題 Development of a synthetic equivalent of α -dicarboxylic acetic acid leading to unnatural amino acid derivatives via tetrafunctionalized methanes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 2282 ~ 2292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ob02482e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Iwai Kento, Mukaijo Yusuke, Asahara Haruyasu, Nishiwaki Nagatoshi	4. 巻 20
2. 論文標題 A new approach to 10-arylated 5-H-dibenzo-f-azepines using syn-selective hydrohalogenation of ethynylaniline	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 5543 ~ 5550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2OB00950A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mejia Jose Eduardo, Tsuji Tomohiro, Chono Shigeomi	4. 巻 349
2. 論文標題 Capture of microscale objects using the smectic?isotropic phase interfacial force for soft-manipulation devices	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators A: Physical	6. 最初と最後の頁 113985 ~ 113985
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.sna.2022.113985	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Iwai Kento, Hikasa Akari, Yoshioka Kotaro, Tani Shinki, Umezu Kazuto, Nishiwaki Nagatoshi	4. 巻 88
2. 論文標題 Synthesis of Bis(functionalized) Aminals via Successive Nucleophilic Amidation and Amination	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2207 ~ 2213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.2c02647	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 石本真輝、辻知宏、蝶野成臣
2. 発表標題 スメクティック液晶のせん断流れの2次元分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 日本機械学会 年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤原励、辻知宏、蝶野成臣
2. 発表標題 ネマティック液晶の管内流れにおける分子配向挙動の数値解析
3. 学会等名 日本流体力学会 年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 蝶野成臣
2. 発表標題 液晶を用いたマイクロ機械要素の開発
3. 学会等名 日本機械学会 流体工学部門講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 蝶野成臣
2. 発表標題 液晶の流れに関する雑駁なお話
3. 学会等名 日本機械学会流体工学部門 複雑流体研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 天野愉心、辻知宏、蝶野成臣
2. 発表標題 液晶ポリマーの流動分子配向挙動と成形物内の分子配向分布の数値解析
3. 学会等名 日本機械学会 年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鬼丸直也、辻知宏、蝶野成臣
2. 発表標題 アンカリング条件が流動によって誘起される分子配向欠陥構造に及ぼす影響
3. 学会等名 日本流体力学会 年会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shigeomi Chono and Tomohiro Tsuji
2. 発表標題 Application of liquid crystals to mechanical engineering
3. 学会等名 International Display Workshops (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松永悠萌香、辻知宏、蝶野成臣
2. 発表標題 液晶の粘度測定時における分子配向欠陥構造の発生
3. 学会等名 日本機械学会中国四国学生会 第53回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 天野愉心、辻知宏、蝶野成臣
2. 発表標題 せん断流れによって誘起される液晶ポリマーの分子配向挙動の数値シミュレーション
3. 学会等名 日本機械学会中国四国支部 第61期総会・講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鬼丸直也、辻知宏、蝶野成臣
2. 発表標題 ネマティック液晶の2重円筒間せん断流れにおける分子配向場の非定常挙動の数値シミュレーション
3. 学会等名 日本機械学会中国四国支部 第61期総会・講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	辻 知宏 (Tsuji Tomohiro) (60309721)	高知工科大学・システム工学群・教授 (26402)	
研究 分担者	西脇 永敏 (Nishiwaki Nagatoshi) (30237763)	高知工科大学・環境理工学群・教授 (26402)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------