

文章编号: 1007-2780(2025)02-0369-08

液晶相中金纳米粒子的原位合成

李辰悦¹, 苑 晓², 陈寅杰³, 张帅峰¹, 张兰英^{2*}

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 北京大学 材料科学与工程学院, 北京 100871;

3. 北京印刷学院 印刷与包装工程学院, 北京 102600)

摘要:为解决纳米粒子在液晶中的分散性问题,提高液晶相的稳定性,本文创新性地提出了一种在液晶中原位合成纳米粒子的方法。以贵金属乙酸盐为前驱体和还原剂,以液晶为模板和保护剂,控制不同条件,如反应温度、前驱体浓度等,制备了不同粒径和形态的金纳米粒子,并研究了其对液晶相转变行为和蓝相温域的影响。在液晶蓝相中原位合成了 7.0 nm 的金纳米粒子,纳米粒子分散均匀,蓝相温域拓宽了 20%。这种在液晶中原位合成纳米粒子的方法为无机纳米和有机材料复合提供了新的思路和应用。

关键词:液晶;原位合成;纳米粒子;蓝相

中图分类号: O753⁺.2 文献标识码: A doi: 10.37188/CJLCD.2024-0297 CSTR: 32172.14.CJLCD.2024-0297

In-situ synthesis of gold nanoparticles in liquid crystal phases

LI Chenyue¹, YUAN Xiao², CHEN Yinjie³, ZHANG Shuaifeng¹, ZHANG Lanying^{2*}

(1. College of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

3. School of Printing and Packaging Engineering, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: In order to solve the problem of nanoparticle dispersion in liquid crystal and improve the stability of liquid crystal phase, this paper innovatively proposed a method for in-situ synthesis of nanoparticles. Using noble metal acetate as precursor and reducing agent, liquid crystal as template and protective agent, and controlling different conditions such as reaction temperature and precursor concentration, gold nanoparticles with different particle sizes and morphologies were prepared, and their effects on liquid crystal phase transition behavior and blue phase temperature range were studied. By in-situ synthesizing 7.0 nm gold nanoparticles in the blue phase of liquid crystal, the nanoparticles are evenly dispersed and the blue phase temperature range is widened by 20%. This method of in-situ synthesis of nanoparticles in

收稿日期: 2024-09-29; 修订日期: 2024-10-31.

基金项目: 国家重点研发计划(No.2023YFB3812800); 国家自然科学基金(No.51272026, No.U22A20163)

Supported by National Key R&D Program of China (No. 2023YFB3812800); National Natural Science Foundation of China (No.51272026, No.U22A20163)

*通信联系人, E-mail: zhanglanying@pku.edu.cn

liquid crystals provides new ideas and applications for the composite of inorganic nano and organic materials.

Key words: liquid crystal; in-situ synthesis; nanoparticles; blue phase

1 引 言

将具有独特电子、光子和催化特性的纳米粒子与具有独特流动性、有序性和多重响应特性的液晶相结合,可产生具有协同特性和功能的新混合材料,因此近年来对纳米粒子复合液晶的研究越来越多^[1-2]。然而纳米粒子在液晶中存在团聚、掺杂纳米粒子的分散性和自组装性问题,并且这些液晶/纳米粒子复合方法大多涉及多个步骤,例如分离、功能化、粒子在液晶域中的掺杂^[3-6]等,如何在确保纳米粒子均匀分散的基础上,提高掺杂浓度是一个关键问题。此外,液晶中的蓝相作为一种特殊的液晶相态,其独特的自组装三维周期性结构和选择性光反射特性,在快速响应显示和自组装可调光子晶体在内的各种领域显示出极大的应用潜力,被认为是最具发展潜力的液晶光子晶体材料之一。然而,蓝相存在的温度范围较窄,限制了其广泛应用。为了解决这一问题,研究者们采用了多种方法与技术来拓宽蓝相液晶的温域,其中纳米粒子稳定蓝相是一种有效策略^[7-8]。尽管纳米粒子稳定蓝相在一定程度上解决了蓝相液晶温域的问题,但仍存在挑战,如驱动电压高、纳米粒子的分散性和表面修饰影响材料的整体性能等。

针对上述问题,不少研究学者探索了在液晶基体中原位合成纳米粒子的方法。Zadoina 等人选用液晶聚合物,在与钴配位前驱体相互作用的功能分子存在下,通过前驱体的热分解获得了磁性混合液晶复合材料,其具有介晶性,同时分散了各向异性和/或球形纳米颗粒,在环境温度下具有铁磁性^[9]。Taubert 用 Cu 离子液晶和抗坏血酸衍生物制备了 CuCl 纳米片,通过改变反应温度可以调整纳米片大小、厚度和连接性。前驱体既充当模板又充当铜源,配体在沉淀过程中不被消耗,可以重复使用^[10]。Ajay 等人使用玻璃态液晶为还原剂原位制备了回旋镖形和 V 形的金纳米粒子(GNP),其大小和形状由前驱体含量和液晶状态决定,产生了与液晶态组织相似的带状结构^[11]。Saliba 等人认为原位合成法需要尽量满足:

(1) 纳米粒子的反应不能破坏液晶相,即液晶不参与反应,尽量避免副产物;(2) 液晶分子、前驱体以及合成的纳米粒子之间存在相互作用,可以利用液晶的模板效应;(3) 可以选用高黏度的液晶,以防止纳米粒子形成过程中液晶相被快速破坏^[12]。

本文提出了一种在液晶中原位还原纳米粒子的方法,无需任何外部还原剂和稳定剂,采用热致液晶体系作为原位还原性纳米粒子的模板和保护剂,利用液晶畴的模板作用实现了在不同液晶相中纳米粒子尺寸的控制。所得纳米粒子在液晶中分散均匀,并显著提高了蓝相液晶温域。

2 实 验

2.1 实验方法

将适量乙酸盐前驱体与液晶共混,加热至不同温度(液晶处于不同相态)时进行紫外光照射,原位还原制备纳米粒子,无需任何外部还原剂和稳定剂,如图 1 所示。乙酸盐前驱体一般采用贵金属与乙酸根组成的离子化合物,乙酸根阴离子本身具有还原性^[13],在外界刺激如紫外光、电场、温度或超声波作用下能把贵金属阳离子还原成金属单质^[14-15],控制金属单质的生长即可得到纳米粒子。

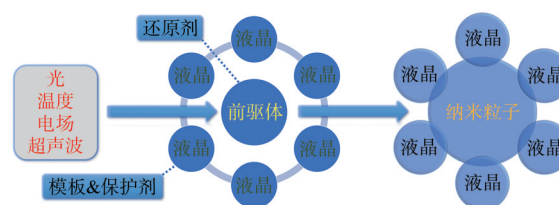


图 1 在液晶中原位合成纳米粒子的机理图

Fig. 1 Mechanism of in-situ synthesis of nanoparticles in liquid crystals

液晶是由以下材料组成的混合物(LCM,升温时的相变温度序为 SmA 32.2 °C BP 36.5 °C Iso): E7 (江苏和成液晶有限公司,熔点-10.1 °C,清亮

点 $59.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta n=0.224$, $\Delta\epsilon=11.4$, $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$), 质量分数 65%; R811 (手性化合物), 质量分数 35%。具体的实验步骤为:用乙腈(5 mL)溶解 $\text{Au}(\text{OAc})_3$ (前驱体, 0.1 mmol), 然后加入适当的液晶(1 mL), 在室温下快速搅拌混合均匀以得到原始溶液。旋转蒸发除去乙腈后, 真空条件下再室温搅拌 15 min。最后将其灌入液晶盒, 放置于热台上进行温度控制, 分别使液晶处于不同相态, 如近晶 A 相、蓝相、各向同性相并稳定时, 进行紫外光辐照。

2.2 测试方法

使用 Perkin-Elmer DSC 8000 型差示扫描量热分析仪对样品的相转变温度及相应焓变进行测定。样品置于铝质坩埚中, 测试过程中采用高纯氮气进行保护, 升降温扫描速率为 $10.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。使用带 Linkam Scientific LTS 350 型热台的 Zeiss Axio Scope A1 型偏光显微镜对混合物的液晶相类型以及相转变温度进行测定。使用 Perkin-Elmer Lambda 950 紫外可见分光光度计对样品进行光谱测试, 对液晶中原位合成的纳米粒子进行测试时, 以相同的不添加其他物质的纯液晶作为参比。将纳米粒子离心分离洗净后, 滴到铜网上, 干燥后使用 FEI Tecnai F20 场发射透射电子显微镜对纳米粒子的粒径、形貌进行表征。使用 Philips X Pert ProX 射线衍射仪对纳米粒子进行结构分析。

3 结果和讨论

3.1 反应时间对纳米粒子形成的影响

为了确保前驱体被完全还原, 我们控制紫外光强度为 $50\text{ mW}/\text{cm}^2$, 前驱体的浓度为 $0.05\text{ mol}/\text{L}$,

比较了在蓝相温域(具体实施温度为 $35.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)下原位合成金纳米粒子的紫外/可见光谱与紫外辐照时间的关系, 如图 2 所示。紫外辐照前混合物没有表面等离子体共振带, 当紫外辐照 1 h 后, 在 522 nm 附近出现胶体金的吸收带。随辐照时间增加, 等离子体带红移, 这是原始纳米簇成核和生长的明显证据^[16-18]。而当辐照时间超过 6 h 时, 由于原始纳米簇的聚集, 其等离子体带发生蓝移, 这表明在蓝相中原位合成金纳米粒子的最佳反应时间为 6 h。

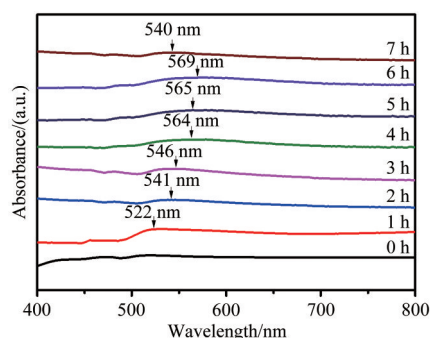


图2 不同紫外辐照时间的紫外/可见吸收光谱
Fig. 2 UV/visible absorption spectra at different UV irradiation time

对于反应 6 h 获得的金纳米粒子, 利用 X 射线衍射(XRD)对其结构进行了表征, 如图 3(a)所示, 通过与标准 PDF 卡片对比, 确定了对应于 Au 的峰位。其中 Au(111)为 38.2° , Au(200)为 44.6° , Au(220)为 64.6° , Au(311)为 77.5° 。透射电子显微镜(TEM)图片显示金纳米粒子具有良好的单分散性, 统计分析表明, 其平均粒径为 9.7 nm 左右, 如图 3(b)所示。

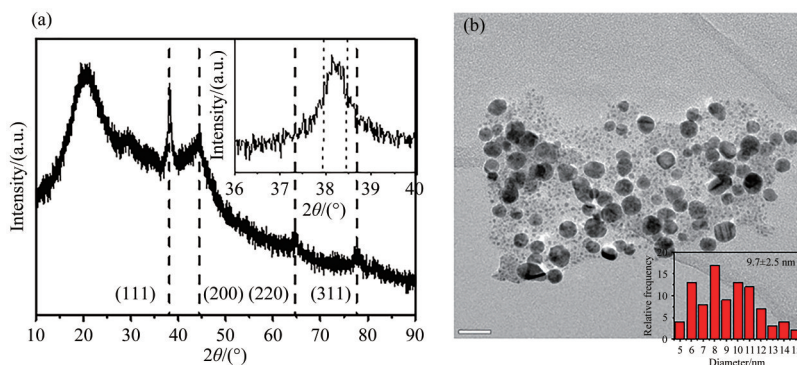


图3 液晶中原位合成金纳米粒子的 (a) XRD 及 (b) 扫描电镜图和粒径分布
Fig. 3 (a) XRD, (b) TEM and particle size distribution of in-situ synthesized GNPs in LC.

3.2 纳米粒子对液晶相转变行为的影响

纳米粒子的掺杂会显著影响液晶材料的相转变行为。我们使用差示扫描量热仪(DSC)和偏光显微镜(POM)研究并比较了混晶以及原位还原后纳米粒子掺杂混晶(控制前驱体浓度为 0.05 mol/L, 紫外辐照强度为 50 mW/cm², 辐照时间为 6 h, 温度为 35.0 °C)的相转变过程(第一次循环), 如图 4 所示。以升温为例, 混晶在 32.2 °C 时由近晶 A 相转变为蓝相, 然后在 36.5 °C 时进入各向同性相。原位还原后, 纳米粒子掺杂混晶在 30.7 °C 和 35.6 °C 处观察到的吸热峰分别对应近晶 A 相到蓝相和蓝相到各向同性相的相变。相转变过程与偏光显微镜的测试结果一致。与混晶相比, 混晶中纳米粒子的形成在一定程度上拓宽了蓝相温度区间, 表明我们通过采用原位还原的方法制备的纳米粒子能稳定液晶相。

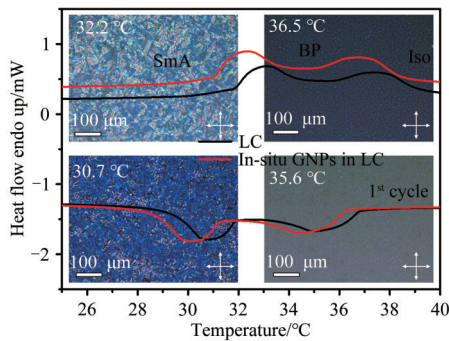


图 4 原位合成纳米粒子前后混晶的 DSC 和偏光显微镜图
Fig. 4 DSC and POM of LCM before and after in-situ synthesis of NPs

3.3 反应温度(即液晶相态)对纳米粒子形貌的影响

混晶在升降温过程中分别发展出近晶 A 相、蓝相, 并最终进入各向同性态。在不同相态时, 液晶分子具有显著不同的排列方式和有序度。近晶 A 相时分子排列最接近晶体, 有序性最高, 分子成层状排列; 蓝相时分子具有三维空间的取向有序, 而各向同性态时分子基本无序。为了研究液晶分子的排列有序性对乙酸金前驱体原位还原形成金纳米粒子形貌和分散性的影响, 我们分别选择在近晶 A 相、蓝相和各向同性相 3 个温度进行原位还原反应, 并进行对比研究。

如图 5 所示, 混晶和前驱体在还原前没有表面等离子体共振带, 而在近晶 A 相(30.0 °C)、蓝

相(35.0 °C)和各向同性相(40.0 °C)中还原后分别在 553 nm、554 nm 和 582 nm 处观察到金纳米粒子的表面等离子体共振带, 表明在 3 种环境中均形成了金纳米粒子。而在各向同性相温域进行原位还原, 峰位发生明显红移, 可能是金纳米粒子的尺寸增加或聚集所导致。

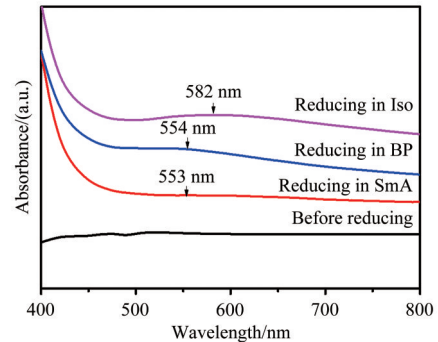


图 5 在不同液晶相中制备的金纳米粒子的表面等离子体吸收光谱

Fig. 5 Surface plasmon absorption spectra of GNPs prepared in different LC phases

通过透射电镜图分析纳米粒子的形貌, 如图 6 所示。在近晶 A 相和蓝相还原得到的金纳米粒子的粒径从 4.0 nm 增加到 5.0 nm; 而在各向同性相中进行还原时, 金纳米粒子的尺寸进一步增大到 7.0 nm。这表明在近晶 A 相中液晶分子排列有序, 黏度较大, 限制了纳米粒子的生长。随温度升高, 液晶的有序度在不断减小, 液晶作为模板对纳米粒子成核和生长的阻碍作用逐渐降低, 造成原位合成的金纳米粒子的粒径增加。此外, 我们还发现, 在蓝相中制备的金纳米粒子的尺寸较为均匀, 这可能与蓝相特殊的缺陷结构有关。

液晶的流动性和分子间的相互作用能够提供提供一个稳定的环境, 有助于分散纳米粒子, 减少聚集现象。而液晶分子的取向和排列可以改变液晶与纳米粒子之间的界面能, 进而影响纳米粒子的聚集和沉淀, 使其在液晶基体中形成有序结构^[12]。

通过偏光显微镜及 DSC, 我们总结了在不同液晶相态下原位合成金纳米粒子的液晶相变行为, 重点考察了金纳米粒子的生成对蓝相温域的影响, 如表 1 所示。与原混合液晶相比, 液晶中金纳米粒子的生成显著拓宽了蓝相的温域。其中,

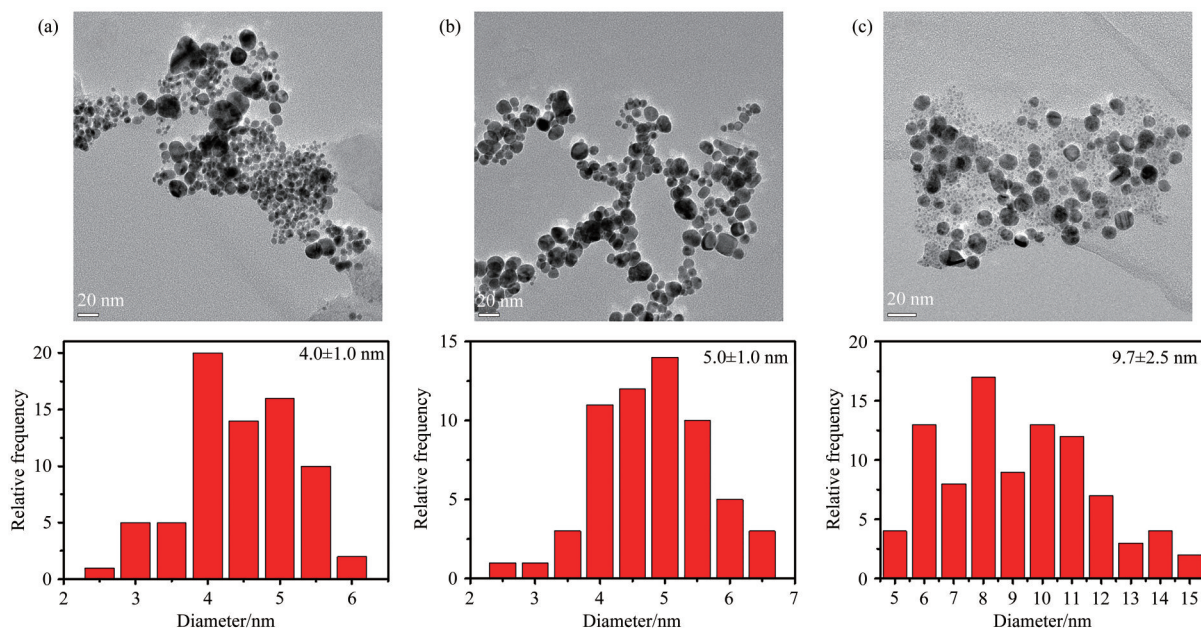


图 6 不同相温域原位合成的金纳米粒子的扫描电镜图和粒径分布。(a) 近晶 A 相; (b) 蓝相; (c) 各向同性相。
Fig. 6 SEM and particle size distribution of GNPs prepared at different phase temperature ranges. (a) SmA; (b) BP; (c) Iso.

表 1 原位合成金纳米粒子在不同掺杂浓度和不同中间相下的相行为

Tab. 1 Phase behaviour of in-situ synthesized GNPs reducing with different temperatures and mesophases

浓度/(mol·L ⁻¹)	反应前相态温度/°C			反应温度/°C	相态	反应时间/h	反应后相态温度/°C		
	Iso	BP	ΔT				Iso	BP	ΔT
/	36.5	32.2	4.3	30	SmA	6	36.4	32.2	4.2
0.01	36.8	32.2	4.3	30	SmA	6	36.6	31.7	4.9
				35	BP	6	36.8	31.7	5.1
				40	Iso	6	36.9	31.9	5.0
0.05	36.5	32.1	4.4	30	SmA	6	35.1	30.3	4.8
				35	BP	6	35.4	30.4	5.0
				40	Iso	6	35.6	30.7	4.9
0.10	36.4	32.0	4.4	30	SmA	6	34.4	29.7	4.7
				35	BP	6	34.6	29.8	4.8
				40	Iso	6	34.8	30.1	4.7

在蓝相中还还原生成金纳米粒子时,蓝相温域被拓宽至 5.1 °C(约 20%),原因可能是纳米粒子填充到蓝相的向错中,有助于自身的稳定,而蓝相的自组装结构也有利于金纳米粒子均匀分散^[19]。

3.4 前驱体浓度对纳米粒子形貌的影响

乙酸金前驱体的浓度对金纳米粒子的形貌和分散性亦有影响,如图 7 所示。在固定反应时间和反应温度的条件下,随着纳米粒子浓度的增加,表面等离子体共振带保持在 545 nm 没有发生蓝移或红移,表明均生成了稳定的纳米粒子,但峰强有所增强,可能是浓度的增大增强了纳米

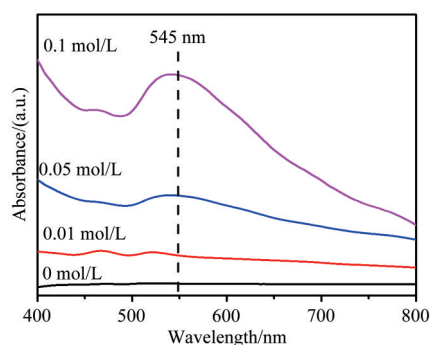


图 7 不同浓度制备的金纳米粒子的表面等离子体吸收光谱
Fig. 7 Surface plasmon absorption spectra of different concentrations of GNPs prepared in LC

粒子间的相互作用。

图 8 为原位合成的金纳米粒子随前驱体浓度变化的透射电镜图。当浓度从 0.01 mol/L 增加到 0.10 mol/L 时,合成的金纳米粒子的平均粒径

从 7.0 nm 增加到 14.2 nm。表面前驱体的浓度越高,形核(Nucleation)数量越多,利于生长,最后获得的纳米粒径越大,而金纳米粒子的分散还是较为均匀的。

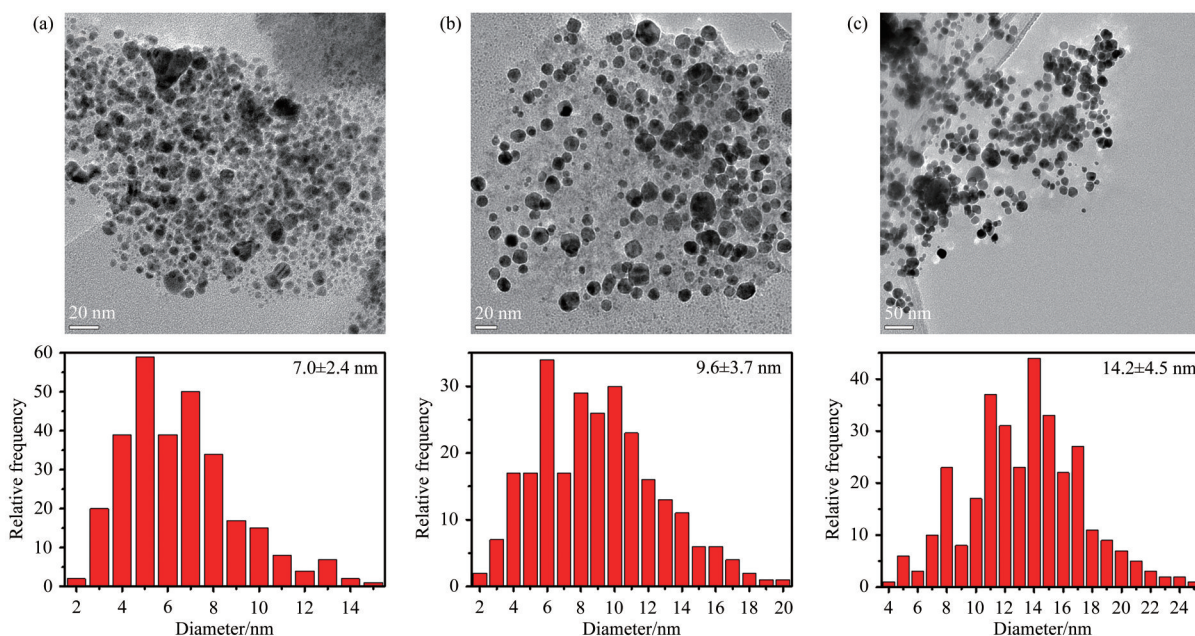


图 8 不同浓度制备的金纳米粒子的扫描电镜图和粒径分布。(a) 0.01 mol/L; (b) 0.05 mol/L; (c) 0.10 mol/L。

Fig. 8 SEM and particle size distribution of GNPs prepared with different concentrations. (a) 0.01 mol/L; (b) 0.05 mol/L; (c) 0.10 mol/L.

进一步研究了在前驱体不同浓度时,不同相态原位还原生成的纳米粒子对蓝相温域的影响,如图 9 所示。金纳米粒子浓度在 0.01 mol/L 时,蓝相温域最宽,随纳米粒子浓度的增加,蓝相温

度范围相对变窄,推测原因是小粒径的金纳米粒子更容易填充到液晶的缺陷中而稳定蓝相。

4 结 论

本文提出了一种原位合成纳米粒子的新方法,利用乙酸金前驱体自身的还原作用在液晶环境中直接合成金纳米粒子,无需使用任何外部还原剂和稳定剂。该方法制备的纳米粒子在液晶中具有良好的分散性,通过液晶的模版效应可以调控纳米粒子的尺寸和分布。对比研究了不同液晶相模版效应对纳米粒子稳定液晶蓝相温域的影响。结果表明,在蓝相温域内进行原位还原所制备的金纳米粒子平均粒径为 7.0 nm,具有最优的性能,纳米粒子掺杂浓度为 0.01% 时,蓝相温域能拓宽 20% 以上。这种在液晶中原位合成纳米粒子的方法为无机纳米和有机材料复合提供了新的思路和应用。

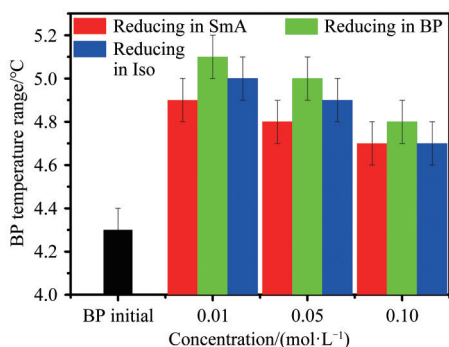


图 9 含有不同浓度前驱体的混晶在不同中间相中原位合成金纳米粒子后的蓝相温域

Fig. 9 BP temperature range of LCM containing different concentrations of precursors after in-situ synthesis of GNPs in different phases

参 考 文 献:

- [1] BISOYI H K, KUMAR S. Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(1): 306-319.
- [2] HEGMANN T, QI H, MARX V M. Nanoparticles in liquid crystals: synthesis, self-assembly, defect formation and potential applications [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2007, 17(3): 483-508.
- [3] SALIBA S, COPPEL Y, DAVIDSON P, *et al.* Liquid crystal based on hybrid zinc oxide nanoparticles [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(19): 6821-6823.
- [4] 张天翼,许军. 纳米粒子掺杂的液晶显示技术[J]. *现代显示*, 2007(3): 54-58.
ZHANG T Y, XU J. The applications of nanoparticle-doped on liquid crystal displays [J]. *Advanced Display*, 2007(3): 54-58. (in Chinese)
- [5] 葛斯佳,单周楠,邓琳琳,等. 近红外响应硫化铜纳米粒子/液晶弹性体复合材料研究[J]. *高分子学报*, 2017(10): 1633-1640.
GE S J, SHAN Z N, DENG L L, *et al.* Near-infrared-responsive copper sulfide nanoparticle/liquid crystal elastomer composites [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(10): 1633-1640. (in Chinese)
- [6] 桑景新,梁立兵,张永芳,等. 氧化镍纳米颗粒对光驱动液晶显示的影响[J]. *液晶与显示*, 2023, 38(1): 40-48.
SANG J X, LIANG L B, ZHANG Y F, *et al.* Effect of nickel oxide doping on the optically driving liquid crystal display [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2023, 38(1): 40-48. (in Chinese)
- [7] YOSHIDA H, TANAKA Y, KAWAMOTO K, *et al.* Nanoparticle-stabilized cholesteric blue phases [J]. *Applied Physics Express*, 2009, 2(12): 121501.
- [8] KARATAIRI E, ROŽIČ B, KUTNJAK Z, *et al.* Nanoparticle-induced widening of the temperature range of liquid-crystalline blue phases [J]. *Physical Review E*, 2010, 81(4 Pt 1): 041703.
- [9] ZADOINA L, SOULANTICA K, FERRERE S, *et al.* In situ synthesis of cobalt nanoparticles in functionalized liquid crystalline polymers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(19): 6988-6994.
- [10] TAUBERT A. CuCl nanoplatelets from an ionic liquid-crystal precursor [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(40): 5380-5382.
- [11] MALLIA V A, VEMULA P, JOHN G, *et al.* In situ synthesis and assembly of gold nanoparticles embedded in glass-forming liquid crystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(18): 3269-3274.
- [12] SALIBA S, COPPEL Y, ACHARD M F, *et al.* Thermotropic liquid crystals as templates for anisotropic growth of nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(50): 12032-12035.
- [13] YUAN X, YAN N, KATSYUBA S A, *et al.* A remarkable anion effect on palladium nanoparticle formation and stabilization in hydroxyl-functionalized ionic liquids [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(17): 6026-6033.
- [14] ESUMI K, SUZUKI A, AIHARA N, *et al.* Preparation of gold colloids with UV irradiation using dendrimers as stabilizer [J]. *Langmuir*, 1998, 14(12): 3157-3159.
- [15] LONG N N, VAN VU L, KIEM C D, *et al.* Synthesis and optical properties of colloidal gold nanoparticles [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 187: 012026.
- [16] YIN Z, ZHANG Y N, CHEN K, *et al.* Monodispersed bimetallic PdAg nanoparticles with twinned structures: Formation and enhancement for the methanol oxidation [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 4288.
- [17] AIHARA N, TORIGOE K, ESUMI K. Preparation and characterization of gold and silver nanoparticles in layered laponite suspensions [J]. *Langmuir*, 1998, 14(17): 4945-4949.
- [18] 董春法,成志敏,卢媛媛,等. 苦荞提取液绿色制备金纳米粒子及其抗菌性能的研究[J]. *化学研究与应用*, 2024, 36(5): 1031-1039.
DONG C F, CHENG Z M, LU Y Y, *et al.* Green synthesis of gold nanoparticles using tartary buckwheat extract and its antibacterial properties [J]. *Chemical Research and Application*, 2024, 36(5): 1031-1039. (in Chinese)

- [19] WANG L, HE W L, WANG Q, *et al.* Polymer-stabilized nanoparticle-enriched blue phase liquid crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(40): 6526-6531.

作者简介:



李辰悦,男,博士研究生,2011年于北京科技大学获得学士学位,主要研究方向为液晶及纳米粒子的制备和功能化研究。E-mail: li. rk@163. com



张兰英,女,博士,高级工程师,2006年于北京大学获得博士学位,主要研究方向为功能性液晶高分子、液晶复合材料的制备与研究。E-mail: zhanglanying@pku. edu. cn