

令和元年6月21日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04552

研究課題名(和文) ナノフルイドを擬似移流媒体に用いる新規自己組織化プロセスの開発

研究課題名(英文) Novel Self-Assembly Process Using Nanofluid as Quasi Convective Medium

研究代表者

宮原 稔 (Miyahara, Minoru)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：60200200

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：コロイド粒子の自己集積現象において、ナノ粒子懸濁液(ナノフルイド)が媒介することで粒子膜の規則性が向上することが知られている。本研究では、コロイド粒子膜の作製および相互作用力のin-situ測定の両面から自己集積機構の解明を試みた。その結果、最適なナノ粒子径については電気二重層を含む有効粒子径を考慮すべきこと、ナノ粒子径が大きくなるにつれて潤滑力が小さくなること、ナノフルイド中では摩擦力が軽減されることを明らかにした。以上の結果より、凝集体を形成しない適度な潤滑力が移流過程の粒子に働くこと、また摩擦の軽減により乾燥過程の粒子の移動性が向上することが、規則性向上の重要な因子となることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コロイド結晶は、微粒子が規則的に配列した集合体であり、その特異な光学特性から構造色材料などへの応用が期待されている。しかし、その作製方法は単純ではなく、簡便に、かつ大面積に作製しようとする、どうしても欠陥が生じ、それが材料の特性を損ねてしまう。本研究は、コロイド結晶の作製時に、用いる微粒子よりもさらに小さなナノ粒子を添加するだけで、欠陥を減少させられることを明らかにし、そのメカニズムについても詳細に検討した。本研究で明らかにした手法によって、より欠陥の少ない構造形成が可能になると期待される。

研究成果の概要(英文)：We fabricated colloidal films of microspheres using such a nanofluid suspension and performed in-situ measurements of the interaction forces between the microspheres in the nanofluid. The obtained results confirm that the use of the nanofluid results in a monolayer with a higher degree of order than that in the case of films formed using pure water. Further, the optimal size of the nanoparticles is determined based on the balance between their physical size and the Debye length. We also show that the lodging of the nanoparticles between the microspheres decreases both the lubrication force and the friction force between them. Thus, in this study, we show that a nanofluid can be used in the self-assembly process for improving the regularity of the fabricated colloidal particle arrays, as it inhibits the aggregation of the particles and limits the lubrication and friction forces between them.

研究分野：コロイド分散系工学

キーワード：コロイド結晶 ナノフルイド 自己組織化 移流集積法 相互作用力測定

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

コロイド粒子が規則的に配列した集合体、いわゆるコロイド結晶は、その構造の周期性に由来した特性から、構造色材料、センシング材料、分離膜などその応用に期待が集まり、盛んに研究が進められている(N. Vogel et al., Chem. Rev. 115, 6265 (2015))。さらに、コロイド結晶を鋳型として粒子間隙に異なる物質を充填した後、コロイド粒子を除去することで得られるインバースオパール構造は、完全なフォトニックバンドギャップが形成することが理論的に示されていることから、マイクロ流路や触媒担体としての用途だけでなく、光制御材料として大いに注目を集めている。このような応用展開に向けて、コロイド結晶をいかに大面積に、素早く、そして安価に形成するかが重要になるが、それを実現する有力な方法がコロイド粒子の自己組織化を利用した移流集積法である。本手法は、粒子懸濁液に浸漬した基板上に形成するメニスカスの先端部に、溶媒の蒸発によって誘起された溶媒の流れに乗せて粒子を集積し、横毛管力によって最密に配列する。簡便に構造を形成でき、かつ集積構造の面積は基板のサイズで決定されるため、形成できる面積に原理的に上限はないという利点がある。しかし一方で、乾燥時に粒子膜にひび割れ(クラック)が生じやすく、また自己組織化に立脚するゆえに周期構造内における点欠陥、線欠陥が避けられないという問題があり、それが形成するコロイド結晶の材料特性を大きく低下させていた。従って、材料特性の向上のためには、上記の要件に加えて、無欠陥でのコロイド結晶構造形成を可能とする自己組織化手法の確立が強く求められている。

このような状況を受けて、近年、手法を改良し、より良質なコロイド結晶を形成しようとする試みが行われているが、中でもコロイド懸濁液中にナノ粒子を添加し、粒径差が大きい2種類の粒子(例えば500 nmの高分子粒子と10 nmのシリカ粒子)の混合分散液を集積する方法が興味深い。この2成分コロイド分散液を基板に塗布すると、大粒子は規則的に配列し小粒子はその隙間に詰まった構造を有する粒子膜が形成し、しかも1成分系と比べて欠陥が大幅に少なく、ドメインサイズが大きい構造が得られることが報告されている(P. Kumnorkaew & J.F. Gilchrist, Langmuir 25, 6070 (2009))。得られる粒子膜は欠陥が少ないだけでなく、ナノ粒子を除去すれば非最密の規則配列構造が、大粒子を除去すればインバースオパール構造が容易に作成できるなど、本手法は発展性も大きいことから、規則構造膜形成手法として非常に有力である。しかし、その粒子配列メカニズムは、ナノ粒子が潤滑剤のような役割を果たし大粒子の再配列を促進しているのではないかという推測にとどまっているのが現状であり、構造の精密制御を目指す上で、現象の本質的な理解が求められている。

2. 研究の目的

上記の背景を受けて、本研究では、コロイド粒子の移流自己組織化現象を利用した大面積・無欠陥の規則配列粒子膜の形成手法の確立を目指す。着想のポイントは、従来の単成分溶媒に代えて、ナノ粒子が分散した懸濁液(ナノフルイド)を媒体として用いることによるコロイド粒子間の相互作用制御に立脚した、粒子膜構造設計にある。ナノフルイドの特性は懸濁するナノ粒子のサイズや濃度で多様に変化するため、原子間力顕微鏡を用いた精密な相互作用測定を通して、集積による粒子膜形成の結果と比較することで、ナノフルイド特有のコロイド粒子間相互作用力の発現機構を明らかにすることが目的である。

3. 研究の方法

3.1 コロイド粒子膜作製実験

コロイド粒子膜の作製には水平移流集積法を用いた。本手法は、Fig. 1に示すように、水平に置いた基板に対し一定の角度で傾けた板(ブレード)を設け、その間に粒子懸濁液を注入し、ブレードを水平方向に一定速度で動かすことでこの懸濁液を広げ粒子膜を作製する手法である。この時、基板と懸濁液の間にメニスカスが形成され、その先端において蒸発が促進されるため、蒸発した溶媒を補うように対流が生じる。これにより粒子はメニスカス先端に移流され、さらに先端では粒子間に横毛管力が働くことで規則的に配列される。基板にはプラズマ洗浄により親水化したカバーガラスを、ブレードにはスライドガラスをそれぞれ使い、ブレードの角度は 45° に固定した。コロイド粒子(大粒子)には粒径 $2\ \mu\text{m}$ のシリカ粒子を用いた。ナノフルイドには粒径27, 45, 90 nmのシリカ粒子の懸濁液を用い、pHとイオン濃度を水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムを用いて調整した。体積分率 $[\text{m}^3\text{-粒子}/\text{m}^3\text{-懸濁液}]$ は、コロイド粒子は0.2に、ナノ粒子は0.02にそれぞれ固定した。得られたコロイド粒子膜は、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

3.2 相互作用力の in-situ 測定

原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、探針の先に接着した粒子(コロイドプローブ)と基板との相互作用力をナノフルイド中で in-situ に測定した(Fig. 2)。コロイドプローブを基板に対し垂直方向に接近・後退させることで表面間力の距離依存性(フォースカーブ)を、また基板に一定の力で接触させた状態で水平方向に走査することで摩擦力をそれぞれ測定した。コロイドプローブ

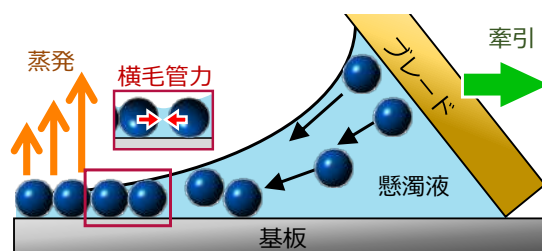


Fig. 1 水平移流集積法の概念図

は、接着剤を用いてシリカ粒子 ($D=20\ \mu\text{m}$, D は直径) をカンチレバーに接着させることで作製した。基板にはコロイド粒子膜作製実験と同じカバーガラスを用いた。フォースカーブの測定時にはコロイドプローブの接近・後退速度を $5\ \mu\text{m/s}$ に設定し、摩擦力測定時には走査速度を $10\ \mu\text{m/s}$ に、押し付け力を $200\ \text{nN}$ に設定した。

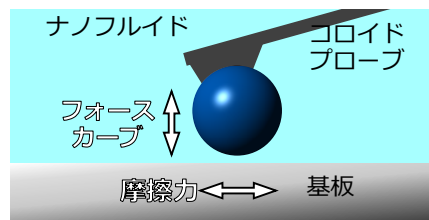


Fig. 2 AFMを用いた相互作用力の in-situ 測定

4. 研究成果

4.1 コロイド粒子膜作製実験

コロイド粒子の分散媒として、純水および種々のナノフルイドを用いた場合の集積構造の観察結果をそれぞれ Fig. 3 に示す。純水を用いた場合には空隙を有する構造となり、均一な粒子膜は作製されなかった。一方でナノフルイドを用いた場合には、ナノ粒子径が $27\ \text{nm}$ の際には、単層膜中に多層構造が入り混じる構造が形成された。ナノ粒子径が $45\ \text{nm}$ の場合には多層構造はほとんど消失し均一な粒子膜が形成され、さらに $90\ \text{nm}$ の場合には再び空隙を有する単層膜が形成された。均一膜が得られたナノ粒子径である $45\ \text{nm}$ の場合を純水を用いた結果と比較すると、欠陥や空隙が少なくなり、最密充填構造を形成している部分の面積が大幅に増加していることが分かる。さらに詳細な検討を行うために、懸濁液の pH とイオン濃度を i) pH = 10.1, イオン濃度 $70\ \text{mM}$, ii) pH = 6.3, イオン濃度 $1.2\ \text{mM}$ の二種に統一して検討を行った。Fig. 4 に示すように、ナノ粒子がない場合にはいずれの条件でも多層構造が多く形成された。この多層構造は、イオンの添加によりコロイド粒子の電気二重層が圧縮され、凝集しやすくなったことが原因と考えられる。一方ナノフルイドの場合には、i)では $90\ \text{nm}$ の場合に、ii)では $45\ \text{nm}$ の場合に最も均一な構造が得られた。この結果から、ナノフルイド中ではナノ粒子がコロイド粒子間に介在するため凝集を防ぐ効果が発現すると考えられる。さらには、i)よりイオン濃度が小さい ii)の場合、すなわち Debye 長さの大きい条件では、より小さなナノ粒子が最適となったことから、凝集を防ぐために必要なナノ粒子の大きさについては、電気二重層を含んだ粒子の有効半径を考慮する必要があると考えられる。

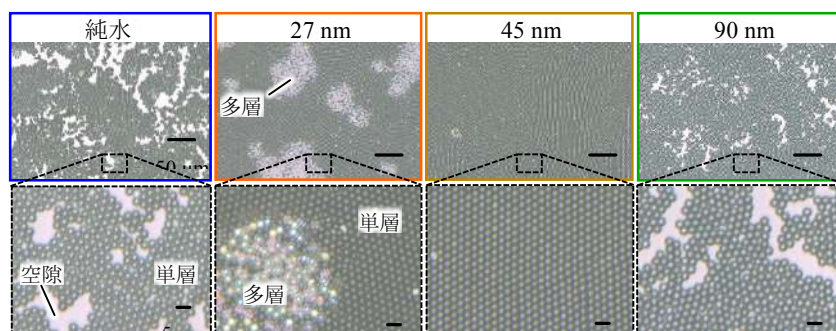


Fig. 3 ナノフルイドのナノ粒子径による粒子膜の構造の差異

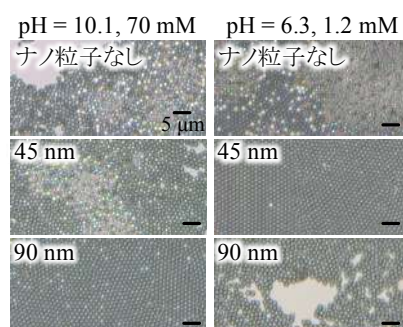


Fig. 4 pH とイオン濃度一定下での構造の差異

4.2 相互作用力の in-situ 測定

集積構造の差異を、相互作用力に基づいて解釈するために、pH = 10.1, イオン濃度 $70\ \text{mM}$ の条件でフォースカーブの測定を行った。その結果、コロイドプローブが基板に接近する際には斥力が、後退時には引力がそれぞれ基板近傍において検出された。接近・後退速度を小さくすると、これらの力は消失したため、Debye 長さが小さい系での支配的な近距離力は、コロイド粒子-基板間の流体の排出・流入に伴う抵抗力、すなわち潤滑力であると考えられる。この力についてナノ粒子径の影響を検討したところ、Fig. 5 に示すように、特に後退の際にはナノ粒子がない場合に引力が最大となり、ナノ粒子径が大きくなるにつれて引力が小さくなる傾向が顕著に検出された。これは、ナノ粒子がコロイドプローブと基板との間に介在することで直接的な接触を防ぎ、ナノ粒子径が大きい場合にはより大きな間隙が生じるために潤滑力が小さくなったためと考えられる。

また、各媒質中でコロイドプローブと基板との間の摩擦力を測定し、得られた摩擦力の頻度分布を求めたところ、Fig. 6に示すように、ナノ粒子がない場合に比べてナノフルイド中では摩擦力が軽減される結果となった。これは、ナノ粒子がコロイドプローブと基板との間に入り込み転がるためと考えられ、同時にコロイド粒子間にはナノ粒子が介在することを示す結果と考えられる。

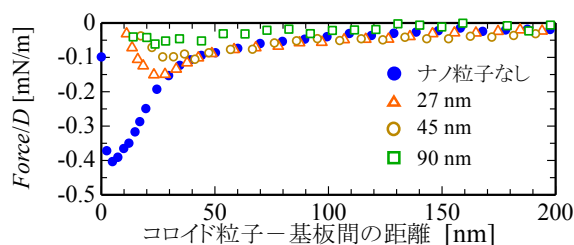


Fig. 5 コロイド粒子-基板間のフォースカーブ(後退時)

以上の in-situ 測定の結果をコロイド粒子膜作製実験の粒径の傾向と比較検討すると、フォースカーブの測定から、潤滑力に由来する引力が大きい場合には、移流過程において接近した粒子どうしは離れ難く、凝集状態を解消できないため多層構造が形成され、また引力が小さい場合には粒子どうしは容易に分散し、空隙の多い構造が形成されると考えられる。したがって、均一な粒子膜の形成には移流過程における適度な引力の発現が必要であることが示唆される。また、メニスカス先端の乾燥過程では、粒子は毛管力によって基板に押し付けられ、大きな摩擦力が作用する。摩擦力の測定から、この過程においてナノ粒子の存在に起因する摩擦力の軽減によりコロイド粒子の移動性が向上し、再配列しやすくなることが規則性向上の一因であると考えられる。

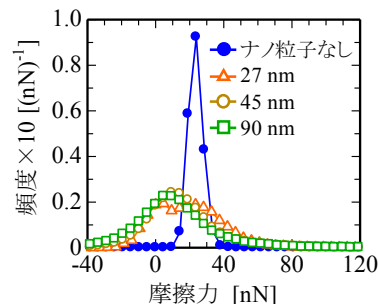


Fig. 6 コロイド粒子-基板間の摩擦力の頻度分布

4.3 まとめ

自己集積に基づくコロイド結晶の創製において、ナノフルイドが規則性を向上させる機構の解明を試みた。その結果、コロイド粒子膜作製実験では、適切なナノ粒子径ではナノ粒子がない場合に比べ大幅に規則性が向上すること、適切なナノ粒子径については電気二重層を含んだ粒子の有効半径を考慮する必要があることが分かった。一方の相互作用力の in-situ 測定では、ナノ粒子径が大きくなるにつれて潤滑力由来の引力が小さくなること、ナノフルイド中では摩擦力が軽減されることが明らかになった。さらには、相互作用力の in-situ 測定の結果を集積過程に適用することで、凝集体を形成しない適度な引力が移流過程の粒子に働くこと、摩擦力の軽減により乾燥過程の粒子の移動性が向上することが、規則性向上の重要な因子となることを見出した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

1. 清水皓平, 渡邊 哲, 宮原 稔, 移流集積法を用いた周期的コロイド堆積膜の構造制御, 粉体工学会誌, 査読有, 54, 2017, 23-26
DOI: 10.4164/sptj.54.23
2. 鈴木淳也, 新井 希, 山根佑一, 渡邊 哲, 宮原 稔, 水平型移流集積を用いたサブミクロン粒子の単層膜形成手法の検討, 粉体工学会誌, 査読有, 55, 2018, 582-587
DOI: 10.4164/sptj.55.582

[学会発表] (計 15 件)

1. 渡邊 哲, 新井 希, 宮原 稔, in-situ 相互作用力測定に基づく2成分系コロイド自己集積機構の解明, 日本化学会第99春季年会, 2019.03.16-19, 甲南大学(兵庫)
2. 新井 希, 渡邊 哲, 宮原 稔, ナノフルイドが誘起する特異な相互作用力とコロイド自己集積現象, 化学工学会第84年会, 2019.03.13-15, 芝浦工業大学(東京)
3. 國光 隼, 新井 希, 渡邊 哲, 宮原 稔, 有機溶媒中でのソフトコロイド結晶形成と秩序化境界, 第21回化学工学会学生発表会, 2019.03.02, 京都大学(京都)
4. Nozomi Arai, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara, Convective Self-Assembly and Interaction Force Measurement of Colloidal Particles in Nanofluid, 13th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces, 2018.11.21-24, Busan, Korea
5. 新井 希, 渡邊 哲, 宮原 稔, in-situ 相互作用力測定に基づくナノフルイド媒介型コロイド自己集積過程の検討, 化学工学会第50回秋季大会, 2018.09.18-20, 鹿児島大学(鹿児島)
6. Nozomi Arai, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara, On the Role of Nanofluid in Convective Self-Assembly of Colloidal Particles, 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, 2018.07.09-12, Kurashiki, Japan
7. Nozomi Arai, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara, On the Role of Nanoparticles in Binary Convective Self-Assembly, 92nd ACS Colloid & Surface Science Symposium, 2018.06.10-13, State College, USA
8. 新井 希, 渡邊 哲, 宮原 稔, ナノフルイドが媒介するコロイド粒子自己集積過程の in-situ 解析, 2017年度粉体工学会秋期研究発表会, 2017.10.10-11, インテックス大阪(大阪)
9. 渡邊 哲, 清水皓平, 宮原 稔, 移流集積による縦ストライプ型堆積膜の形成とその構造制御,

第68回コロイドおよび界面化学討論会, 2017.09.06-08, 神戸大学 (兵庫)

10. Satoshi Watanabe, Kohei Shimizu, and Minoru T. Miyahara, Convective Self-Assembly of Colloidal Particles into Patterned Structures, The 15th International Conference on Advanced Materials, 2017.08.27-09.01, Kyoto, Japan
11. Satoshi Watanabe, Kohei Shimizu, and Minoru T. Miyahara, Formation of Vertical Stripes and Hybrid Patterns of Colloidal Particles by Convective Self-Assembly, 91st ACS Colloid & Surface Science Symposium, 2017.07.09-12, New York, USA
12. Nozomi Arai, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara, Convective Self-Assembly of Colloidal Particles in a Nanofluid, 91st ACS Colloid & Surface Science Symposium, 2017.07.09-12, New York, USA
13. Kohei Shimizu, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, Controlling Periodic Structures of Colloidal Particles by Convective Self-Assembly, 12th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, 2016.11.02-05, Gotemba, Japan
14. 清水皓平, 渡邊 哲, 宮原 稔, 移流集積過程におけるメニスカス形状変化に基づいたコロイド粒子膜の構造制御, 第67回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道教育大学旭川校 (北海道)
15. 渡邊 哲, 清水皓平, 宮原 稔, メニスカス形状変化が誘起するコロイド粒子周期状堆積膜の形成, 化学工学会第48回秋季大会, 2016.09.06-08, 徳島大学 (徳島)

〔図書〕 (計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

京都大学化学工学専攻界面制御工学研究室

<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/2koza/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：渡邊 哲

ローマ字氏名：Satoshi Watanabe

所属研究機関名：京都大学

部局名：大学院工学研究科

職名：講師

研究者番号 (8桁)：80402957

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。