

令和 3 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17H03404

研究課題名（和文）磁性ナノクラスター流体のレオロジカルな刺激応答化とソフト・ロボティクスへの展開

研究課題名（英文）Rheological stimuli responses of magnetic nanocluster fluids for soft-robotics

研究代表者

阿部 浩也（Abe, Hiroya）

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：50346136

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：磁性ナノ粒子が接合・集積した構造体（以下、磁性ナノクラスター）の合成法および磁性ナノクラスターが分散したコロイド分散系の磁気粘性(MR)流体としての可能性を調べた。還元加水分解によるマグネタイト磁性ナノクラスターの合成法を開発するとともに、磁性ナノクラスターの構造制御によって超常磁性ライクな磁気特性を示すことを明らかにした。さらに、磁性ナノクラスター粒子のコロイド分散系にMR効果が発現することを明らかにしたことから、ソフト・ロボティクス応用の可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではマグネタイト磁性ナノクラスターのシンプルでスケーラブルな合成法を開発した。これはナノ粒子の構造体を自己組織的に構築するための方法論であり、他の金属酸化物ナノクラスターの合成および機能探索に応用できる可能性もある。磁性ナノクラスターが液中に分散した流体材料は磁場刺激（磁場強度）に応じて、流動性からゲル状の固体までそのレオロジー特性が大きく変化した（磁気粘性効果）。室温で等温可逆的に流動特性が大きく変化する材料は人間共存型ロボット等のソフト・ロボティクス分野に展開できるものと期待される。

研究成果の概要（英文）： We have investigated a synthetic method for magnetic nanoparticles which are bonded and integrated (hereinafter referred to as magnetic nanocluster), and a colloidal dispersion system in which magnetic nanoclusters are dispersed as a magnetorheological (MR) fluid. Magnetite magnetic nanoclusters were successfully synthesized by the developed reductive hydrolysis method. They were also clarified to be exhibited superparamagnetic-like magnetic properties by controlling the structure of magnetic nanoclusters. Furthermore, it was revealed that the colloidal dispersion system of magnetite magnetic nanoclusters exhibited the MR effect, suggesting the possibility of soft-robotics application.

研究分野：無機材料プロセス

キーワード：磁性粒子 コロイド マグネタイト 磁気粘性効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

磁気粘性 (MR) 流体は機能性流体の一つとして知られている。オイル中に約 $10\mu\text{m}$ 径の磁性粒子 (非コロイド粒子) を分散させた流体材料であり、磁場強度に応じて、液体から流動性を失ったゲル状の固体まで、そのレオロジー特性が大きく変化する。この現象は磁場の向きに沿って配向した粒子鎖に起因する。磁場強度が増大した場合、多くの粒子鎖が形成され、それらが絡み合っただけでなくなり、流動性を失ってゲル化する (図 1(a)参照)。

MR 流体のレオロジカルな刺激応答性は、人の力触感を伝える装置や人間共存型ロボットなどのソフト・ロボティクスに応用できると期待されている。従来の MR 流体は分散粒子がマイクロサイズのため、粒子沈降や残留磁化による特性劣化等が大きな課題となっている。

磁性粒子のナノ粒子化は沈降抑制のための一つのアプローチである。また、ナノ粒子はある臨界サイズ以下で超常磁性となるので、残留磁化の問題も解決できると考えられる。例えば、代表的な磁性材料の一つであるマグネタイト (Fe_3O_4) は $\sim 30\text{nm}$ 以下で超常磁性体となる。一方、磁性粒子がこのサイズにまで小さくなると、磁気分極した二体粒子間の双極子相互作用エネルギーも熱エネルギー ($k_B T$) 程度以下に小さくなり、粒子に等方的に作用するブラウン運動の影響が無視できなくなる。そのため、MR 効果に必要な強固な粒子鎖の形成が困難になる。磁性粒子のナノ粒子化のみでは従来課題を解決できない。

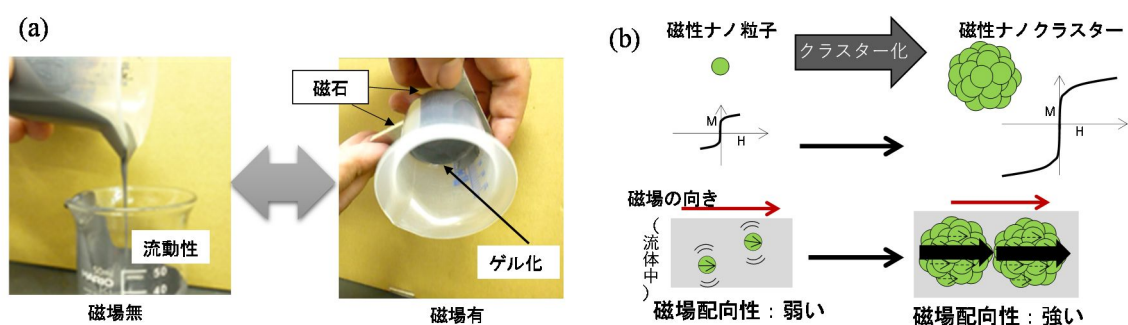


図 1 (a) MR 流体の挙動 (無磁場下では流動性、磁場下では固化)、(b) 本研究の着想 (磁性ナノクラスター)

2. 研究の目的

本課題では磁性ナノ粒子を接合・集積をしたコロイド粒子 (以下、磁性ナノクラスター) を合成すれば、MR 効果を発現できるかもしれないと着想した (図 1(b)参照)。磁性ナノクラスターを構成する各ナノ粒子 (超常磁性粒子) の磁気モーメントが揃う、すなわちより大きな磁気双極子間相互作用が働くからである。そこで、本研究では本提案の検証を行うことを目的に、以下を実施した。

- [1] 磁性ナノクラスターの合成法の開発
- [2] 磁性ナノクラスター流体の磁場によるレオロジカルな刺激応答性
- [3] 磁性ナノクラスターの応用

3. 研究の方法

[1] 磁性ナノクラスターの合成法の開発

マグネタイト (Fe_3O_4) の磁性ナノナノクラスター合成法を開発する。ここでは磁性ナノナノクラスターのサイズ (直径) を $100\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ とした。先行研究によると、磁性粒子のサイズが 100nm 以上の場合に強固な粒子鎖が形成されるためである。また、 $\sim 1\mu\text{m}$ はコロイド粒子の上限である。

Fe_3O_4 合成には共沈法や酸化加水分解法が知られているが、還元加水分解による合成を試みた。後述するように、この方法によって磁性ナノナノクラスターが得られることを明らかにした。なお、本実験では界面活性剤やテンプレート等の合成助剤は一切していない。

[2] 磁性ナノクラスター流体の磁場によるレオロジカルな刺激応答性

MR 流体の理論によると、ゲル化の指標の一つである降伏応力は、磁場下で生じた粒子鎖 1 本の張力と粒子鎖数の積に比例する。粒子鎖 1 本の張力は磁性粒子のサイズに依存するため、[1] で実施する磁性ナノクラスターサイズの達成が重要となる。また、粒子鎖数はスケーリング則によると固体濃度に比例する。したがって、磁性ナノクラスターの高濃度化も必要になる。そこで、本研究では磁性ナノナノクラスターを $10\text{vol}\%$ 分散したコロイド分散系を作製し、磁場下でレオロジー測定を行った。後述するように、磁性ナノナノクラスター流体に MR 効果が発現することを明らかにした。

[3] 磁性ナノクラスターの応用

本研究で開発した合成法で得られた微粒子の応用について調査した。後述するように、ソフト・ロボティクス以外にもセンシング材料としての可能性を見出した。

4. 研究成果

[1] 磁性ナノクラスターの合成法の開発

鉄酸化物の合成には原料として、水等の極性溶媒に可溶性な $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が一般に使用される。 Fe_3O_4 は Fe^{2+} と Fe^{3+} の両方を含む混合原子価の酸化物であるため、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ から Fe_3O_4 を合成するためには、 Fe^{3+} を一部の還元する必要がある。最初の実験として、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を極性および還元溶媒であるエチレングリコール (EG) に可溶させた溶液の熟成 (160 ~ 180 °C、12 ~ 24 時間) を試みた。しかし、粒子状の生成物は得られなかった。

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が溶解した EG 溶液は強酸性を示した。そこで、加水分解促進の観点から塩基である酢酸カリウム (KOAc) を添加してから同様の実験を行った (図 2(a))。その結果、180 °C、24 時間の熟成条件では、平均粒径 550nm の球状粒子が得られ (図 2(b))、この試料の XRD パターンから Fe_3O_4 と同定された。また、磁化曲線にはヒステリシスほとんど観察されなかった (図 2(d))。

この球状粒子はサイズが 5nm 程度のナノ結晶から成り、球状に集積・接合したクラスター構造を有した (図 2(e))。約 5nm 径の Fe_3O_4 は超常磁性を示すが、それらが球状に集積・接合した構造体も超常磁性的な挙動を示した。ナノ結晶サイズと磁化特性 (室温) との関係性を調べた結果、平均ナノ結晶サイズが 10nm 以下の場合に磁性ナノクラスターの磁気特性が超常磁性的な振る舞いを示した。

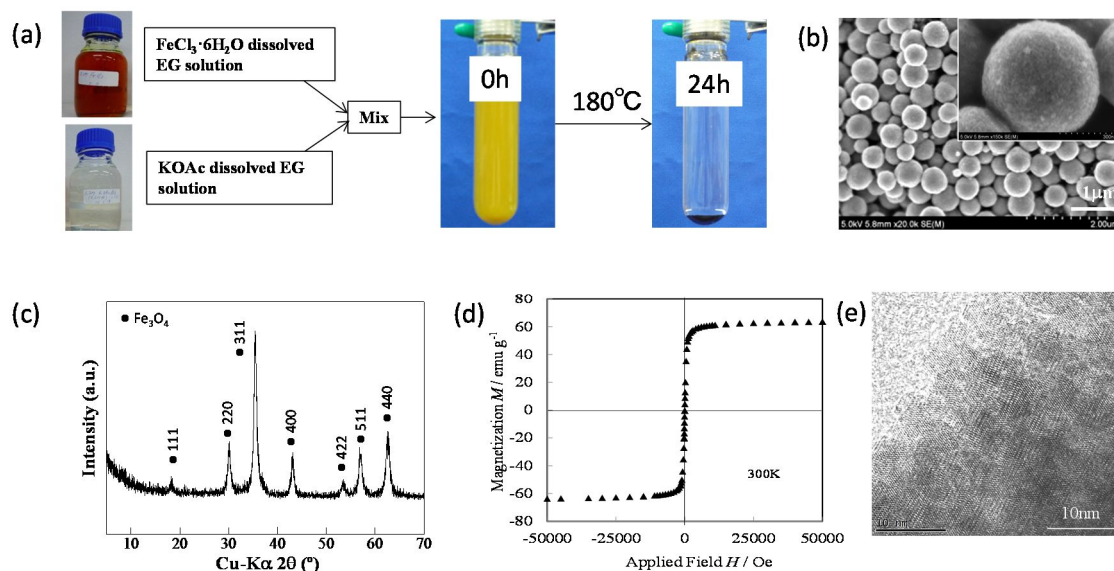


図 2 (a) 合成プロセスの概要、(b) 合成試料の SEM 写真、(c) 合成試料の XRD パターン、(d) 合成試料の室温での磁化曲線、(e) 合成試料 (球状粒子) の端部の高分解能 TEM 写真

上記の反応は H_2O の存在が鍵となる。無水 FeCl_3 の EG 溶液に KOAc を加えた場合、黄色い沈殿物が成長した (図 3(a), (b), (e))。この沈殿物は鉄(III)化合物である。この試料に水を加えて振とうしてから (図 3(c), (f))、熟成を行うと黒い球状の Fe_3O_4 磁性ナノクラスターが得られた。この実験から Fe_3O_4 磁性ナノクラスターの形成メカニズムを以下のように考察した。

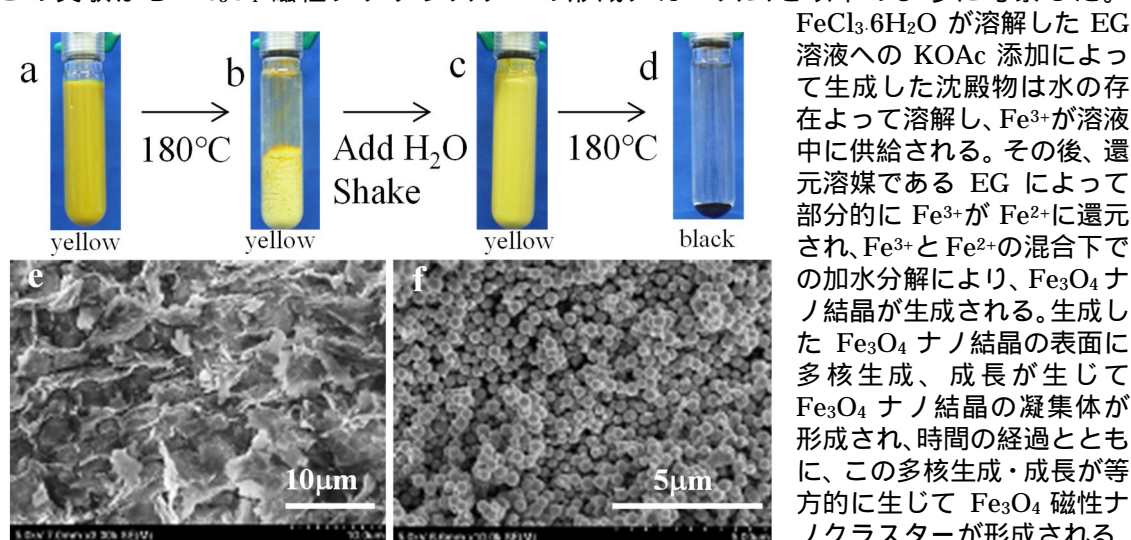


図 3 各ステップでの容器の外観写真 (a) FeCl_3 と KOAc の EG 溶液を室温で混ぜた直後、(b) 180 °C 2 時間の熟成後 (a の試料) (c) 水を (b) に加えて攪拌した直後、(d) 180 °C 24 時間の熟成後 (c の試料) (e) SEM 写真 (b の試料) (f) SEM 写真 (d の試料)。

FeCl₃·6H₂O が溶解した EG 溶液への KOAc 添加によって生成した沈殿物（鉄(III)化合物）から、Fe₃O₄ 磁性ナノクラスターが合成された。そこで、別の難溶性の鉄(III)化合物を用いて、同様の実験を試みた。その結果、市販のゲータイト粒子（α-FeOOH）を水/EG 混合溶液中で加熱熟成（200°C）することにより、球状の Fe₃O₄ 磁性ナノクラスターが合成された（図 4(a)）。さらに、水濃度によって粒子の形状が制御できた。水濃度 9% では球状の磁性ナノクラスターが（図 4(b)）、12% では 8 面体粒子が得られた（図 4(c)）。これはシンプルでスケーラブルな方法である。本研究ではこの方法を用いて MR 流体の作製に必要な磁性ナノクラスターを大量に合成した。

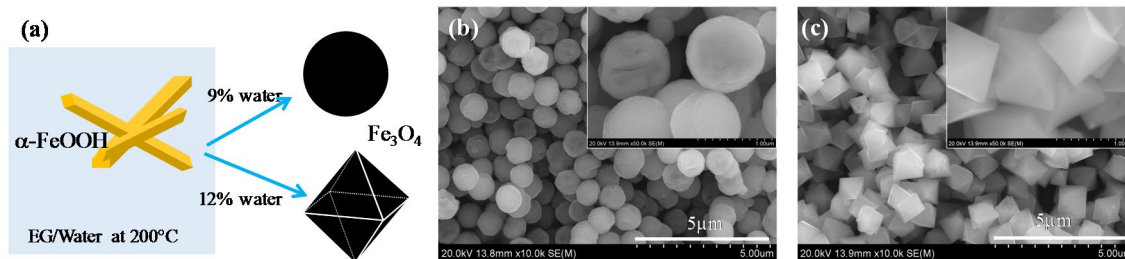


図 4 (a) 水 / EG 混合溶液中での α-FeOOH の溶解と Fe₃O₄ 析出、(b) 球状 Fe₃O₄ 磁性ナノクラスターの SEM 写真、(c) 8 面体 Fe₃O₄ 粒子の SEM 写真

[2] 磁性ナノクラスター流体の磁場によるレオロジカルな刺激応答性

球状 Fe₃O₄ 磁性ナノクラスターを EG 中に高濃度に分散させてコロイド分散系 (10 vol%) を調製し、磁場印加下でレオロジー特性（流動曲線、動的粘弾性）を測定した。流動曲線は磁場の増大に伴ってせん断応力が顕著に増加し、ビンガム流動を示した。その増加率は、降伏せん断応力で比較した場合、磁場を印加しない場合（B=0T）と比べて磁場印加時（0.1T）では約 100 倍であった（図 5 (a)）。明確な磁場誘起レオロジーが観察されたことから、Fe₃O₄ 磁性ナノクラスターの粒子鎖が形成していると推測された。また、比較的大きな降伏応力が得られたことから、磁化した 2 粒子間の双極子相互作用エネルギーは熱エネルギー（ブラウン運動）よりも十分大きいことが示唆された。図 5 (b) に磁場印加によってゲル化した場合のせん断弾性率依存性（G'）を示す。G' が 30 Pa 以下の G' はほぼ平坦であり、これは線形粘弾性領域を表す。この領域の G' はコロイド内で磁場によって形成した磁性粒子構造体の強度を直接反映している。

本研究では 8 面体粒子の MR 効果についても調べた。その結果、10 vol% および 0.3T までの範囲では、球状 Fe₃O₄ 磁性ナノクラスター流体の MR 効果とほぼ同程度であった。しかし、それらを超える範囲では有意な差が観察された。MR に及ぼす多面体粒子効果の詳細については今後の課題である。

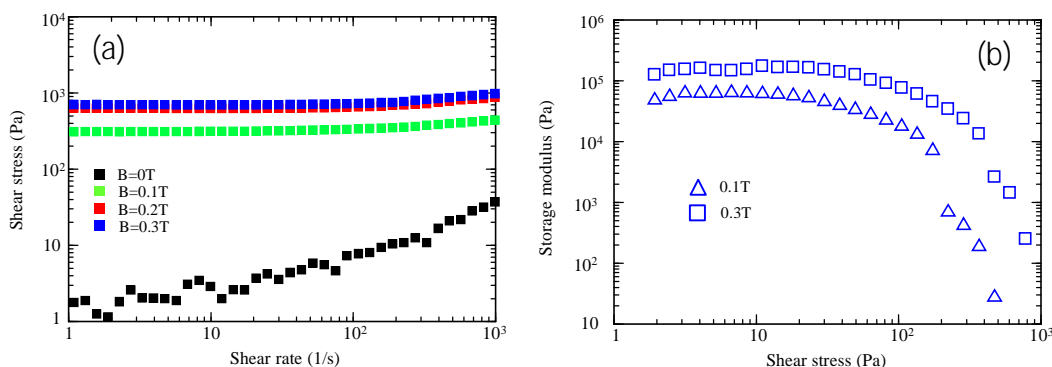


図 5 (a) 球状粒子を含む Fe₃O₄ コロイド分散液（10 vol%）の磁場下での流動曲線、(b) 同コロイド分散液の貯蔵弾性率とせん断応力の関係

[3] 磁性ナノクラスターの応用

上述したように、磁性ナノクラスター流体に MR 効果が発現したことから、ソフトロボティク応用の可能性が示唆された。現在、民間企業等と共に磁場刺激による硬軟ソフトマテリアル開発を進めている。本研究で合成した Fe₃O₄ 粒子の応用に関して、別の可能性も調査した。ベトナム科学技術アカデミー / 材料研究所との国際共同研究では、8 面体粒子とグラフェン等との複合化により、環境モニタリングに有望な電気化学センサーの開発に成功した。また、国内の共同研究では、球状の磁性ナノクラスターを鋳型として用いて同心円状に p-n 接合を形成し、KFM によりヘテロ接合界面で形成される電位障壁を可視化することに成功した。この成果は今後の高感度ガスセンシング設計指針と成り得る。

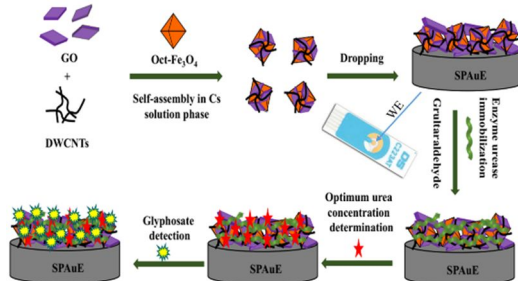


図 6 本研究の Fe₃O₄ 粒子を用いた電気化学複合電極の作製

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 H. Abe, T. Naka, K. Sato, Y. Suzuki, M. Nakako	4. 巻 15
2. 論文標題 Shape-Controlled Syntheses of Magnetite Microparticles and Their Magnetorheology	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Science	6. 最初と最後の頁 3617-1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms20153617	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 H.Abe, K.Kuruma, T.Murakami, T.Talahashi, K.sato, T.Naka, Y.Suzuki	4. 巻 479
2. 論文標題 Magnetite nanocrystal clusters transformed from ferric precursor and their colloidal magnetorheology	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1757-899X/479/1/012043	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 T. Naka, J. Valenta, J. Prchal, V. Sechovsk, H. Ab, T. Nakane, M. Nakayama and T.Uchikoshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Chemical and physical pressure effects in the A-site spinel antiferromagnets CoM ₂ O ₄ (M = Al, Co, and Rh)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Research Express	6. 最初と最後の頁 056105-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2053-1591/ab924f	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 C. Sakaguchi, Y. Nara, T. Hashishin, H. Abe, M. Matsuda, S. Tsurekawa, H. Kubota	4. 巻 10
2. 論文標題 Direct observation of potential phase at joining interface between p-MgO and n-MgFe ₂ O ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 17055 -7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-73849-9	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 C. T. Thanh, N. H. Binh, P. N. D. Duoc, V. T. Thu, P. V. Trinh, N. N. An, N. V. Tu, N. V. Tuyen, N. V. Quynh, V. C. Tu, B. T. P. Thao, P. D. Thang, H. Abe, N. V. Chuc	4. 巻 20 March
2. 論文標題 Electrochemical Sensor Based on Reduced Graphene Oxide/Double-Walled Carbon Nanotubes/Octahedral Fe ₃ O ₄ /Chitosan Composite for Glyphosate Detection	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00128-021-03179-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 阿部浩也	4. 巻 72
2. 論文標題 多様なインク設計と微粒子アセンブリ	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 生産と技術	6. 最初と最後の頁 23-25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 17件)

1. 発表者名 H. Abe, K. Sato, Y. Susuki, T. Naka
2. 発表標題 Magnetite Mesocrystals Synthesized through Reductive Hydrolysis and their Magnetorheology
3. 学会等名 XVI ECerS Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Abe, K. Sato, Y. Suzuki, T. Naka, M. Nakano
2. 発表標題 Synthesis of Faceted Magnetite Microparticles and Their Magnetorheology
3. 学会等名 The 16th International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Abe, Y. Yamanaka, M. Osada
2. 発表標題 Isotropic and Anisotropic Crystalline Growth of Magnetite Nanostructures in Polyols
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Abe
2. 発表標題 Octahedral Magnetite Microparticles Synthesized by Polyol Method and Their Effect on Magnetorheology
3. 学会等名 The 17th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions (ERM 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroya Abe
2. 発表標題 Solvent-free direct deposition of ceramic components for energy application
3. 学会等名 14th International ceramic Congress (CIMTEC 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroya Abe
2. 発表標題 Direct colloidal writing of three-dimensional ceramic green structures
3. 学会等名 The 71st IIV ANNUAL ASSEMBLY (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Abe, . Sato, T. Naka, Y. Suzuki
2. 発表標題 Magnetite mesocrystallization in ethylene glycol mediated synthesis
3. 学会等名 The 3rd international symposium on creation of life innovation materials for interdisciplinary and international researcher development (iLIM-3) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroya Abe
2. 発表標題 Spherical Magnetite Mesocrystallization under Reductive Solvothermal Condition
3. 学会等名 Workshop on Advanced Inorganic Materials (WAIM 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroya Abe
2. 発表標題 Synthetic Strategy for Secondary Structures of Ferrite Nanocrystals
3. 学会等名 The 10th International Conference on Microwave Materials and their Applications 2018 (MMA 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroya Abe
2. 発表標題 Mesocrystallization from Sparingly Soluble Compound under Reductive Hydrothermal Condition
3. 学会等名 14th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XIV) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroya Abe
2. 発表標題 Magnetite nanocrystal clusters transformed from ferric precursor and their colloidal magnetorheology
3. 学会等名 The 3rd International Conference on New Material and Chemical Industry (NMCi 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroya Abe
2. 発表標題 Synthesis and Applications of Magnetite Mesocrystals
3. 学会等名 4th International Conference on Nanojoining and Microjoining 2018 (NMJ2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroya Abe
2. 発表標題 Synthesis of Colloidal Magnetorheological Fluid for Passive Haptic Interface
3. 学会等名 Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technology (CICMT2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroya Abe
2. 発表標題 Magnetorheological Nano-Fluids as Soft Joining Materials for Soft Robotics
3. 学会等名 70th IIR Annual Assembly and International Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroya Abe
2. 発表標題 Synthesis and characterizations of colloidal magnetorheological fluid for soft-robotics
3. 学会等名 Workshop on Advanced Inorganic Materials (WAIM 2017), (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroya Abe, Kazuyoshi Sato, Yoshikazu Suzuki, Takashi Naka
2. 発表標題 Synthesis of Spherical Magnetic Nanoclusters and their Magnetorheological Effect
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017 (ICMaSS2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 阿部 浩也
2. 発表標題 ナノ粒子分散系の刺激応答化とソフトな材料開発
3. 学会等名 セラミックスナノ材料、インテグレーション研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroya Abe
2. 発表標題 Synthesis of nanocomposite particles and colloidal additive manufacturing for SOFC
3. 学会等名 Virtual 45th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites 2021, Webinar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroya Abe
2. 発表標題 Stimuli Responsive Rheology of Suspensions for 3D Printing and Soft Robotics
3. 学会等名 Smart MADE 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 磁性粒子及びその製造方法	発明者 阿部 浩也、來間和男	権利者 大阪大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-172761	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/index.jsp

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	菊池 武士 (Kikuchi Takehito) (10372137)	大分大学・理工学部・教授 (17501)	
研究分担者	名嘉 節 (Naka Takashi) (30344089)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主席研究員 (82108)	

6. 研究組織（つづき）

	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	鈴木 義和 (Suzuki Yoshikazu) (40357281)	筑波大学・数理物質系・准教授 (12102)	

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		
ベトナム	ベトナム科学技術アカデミー/材料研究所		