

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18948

研究課題名（和文）変形自在なマクロ分子集合体をテンプレートとするトップダウン・ナノアセンブリ

研究課題名（英文）Top-down nanoassembly using deformable macroscale molecular aggregation as template

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） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブやグラフェン等の無機ナノ粒子の2次元および3次元集積パターンを設計通りに描く技術として、有機分子集合体を柔らかい鋳型（テンプレート）とする方法を提案し、本研究にて実証した。界面活性剤分子が水中で自己組織化した分子集合体や貧溶媒下で相分離した高分子集合体の変形自在で柔軟なテンプレートとして機能することを明らかにし、トップダウン的に決められた集積パターンに無機ナノ材料を直接描画した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノテクノロジー技術の振興により、カーボンナノチューブを含め多種多様なナノ粒子が合成されている。こうしたナノ粒子をデバイスや機能材料に応用するためには、マクロスケールなレベルにまで接合・集積させると同時に、任意のパターンに加工しなければならない。本研究では、汎用の3Dプリンタのようなシンプルな方式にて、ナノ粒子をCAD等で設計した2次元あるいは3次元の集積パターンに描画する方法論を提案し、実証した。

研究成果の概要（英文）：As a technique to draw 2D and 3D integrated patterns of inorganic nanoparticles such as carbon nanotubes and graphene, we proposed a method of using organic molecular aggregates as a soft template and demonstrated it in this study. It was revealed that molecular aggregates in which surfactant molecules self-assembled in water and a polymer aggregate in which phase separation occurred in a poor solvent had deformable and flexible functions and were used as the templates. A top-down determined integration patterns of inorganic nanoparticles were successfully drawn by our proposed method.

研究分野：無機材料合成、コロイドプロセッシング、環境エネルギー材料開発

キーワード：ナノ粒子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日本をはじめ世界中でアディティブマニュファクチャリング技術(積層造形法)の注目度が高まっている。積層造形法とは、CADのデジタルデータに基づいて材料を一層ずつ重ねて、立体オブジェクトを作製する技術である。光造形や熱溶解積層など、様々な方式がある。最近では、金属やセラミックスなどの積層造形技術の研究開発が広く行われている。この潮流の前には、ナノテクノロジー技術の研究開発が盛んに行われ、多種多様なナノ粒子が合成された。ナノ粒子をデバイスや機能材料に応用するためには、マクロスケールなレベルにまで接合・集積させると同時に、任意のパターンに加工しなければならない。もし積層造形法がナノ粒子に適用可能ならば、トップダウン的に設計した任意の二次元あるいは三次元の構造体にナノ粒子を接合・集積できるだろう。しかし、ナノ粒子は凝集し易いなど、ハンドリング性に難があるため、積層造形を行うことは一般に難しい。

2. 研究の目的

変形自在なマクロ分子集合体を用いて、無機ナノ材料の集積パターンをトップダウン的に加工するプロセス技術を提案、検証する。マクロ分子集合体とは、ここでは有機分子が液相中で相分離して形成されたマクロな構造体である。有機分子の集合体は柔軟性を示すため、外力によって容易に形状が変化する。このマクロ分子集合体を変形自在なテンプレートとして用いる。種々の方法により析出したマクロ分子集合体を無機ナノ粒子と複合化し、2次元/3次元パターンをトップダウン的に直接描画する。続いて、マクロ分子集合体のみを除去し、ナノ粒子から成る集積パターンを得る。以上のプロセスコンセプトを検証する。

3. 研究の方法

無機ナノ粒子が分散したインクをマイクロノズルからの直接描画(ダイレクト・インク・ライティング)によって2次元/3次元パターンを構築する(Fig.1)。このときインクには柔軟に形状が変形する機能が求められる。このインク機能とダイレクトライティング法が相まって、任意の形状の2次元/3次元テンプレートが得られ、インク溶媒の乾燥および有機分子の除去を経て無機ナノ粒子の2次元/3次元集積パターンが得られる。本研究では、このインク開発にマクロ分子集合体を使う。

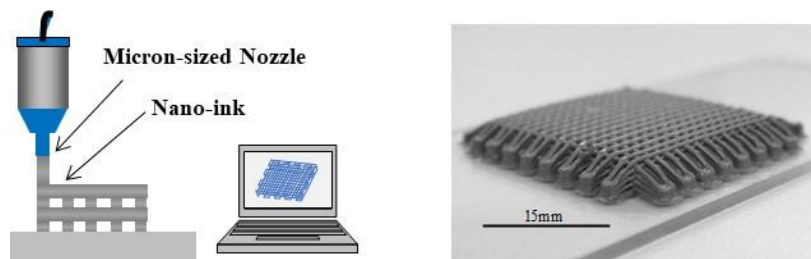


Fig.1 Schematic illustration of direct ink writing technique (left). An optical image of 3D periodic structure deposited using direct ink writing technique (right).

3-1 界面活性剤分子を用いるインク設計

界面活性剤分子の自己組織化によるインク設計法を考案した。水中でミセル化した界面活性剤分子の自己組織現象を利用する。まず界面活性剤分子の自己組織化によりファイバー状のマクロ分子集合体(リオトロピック液晶)を形成する。リオトロピック液晶が配列した方向にカーボンナノチューブが配向することが報告されており、このマクロ分子集合体にあらかじめナノ材料を挿入(ドーピング)することができる。このナノ材料とマクロ分子集合体からなるナノインクをトップダウン的な手法で直接描画した場合、ナノ材料/マクロ分子集合体は二次元/三次元パターンに変形し、且つ微視的にはナノ材料が配列する可能性がある(Fig.2)。さらに、溶媒とマクロ分子集合体を除去すれば、配列したナノ材料が分子間力によって配向凝集し、3次元パターンに集積されると予想した。

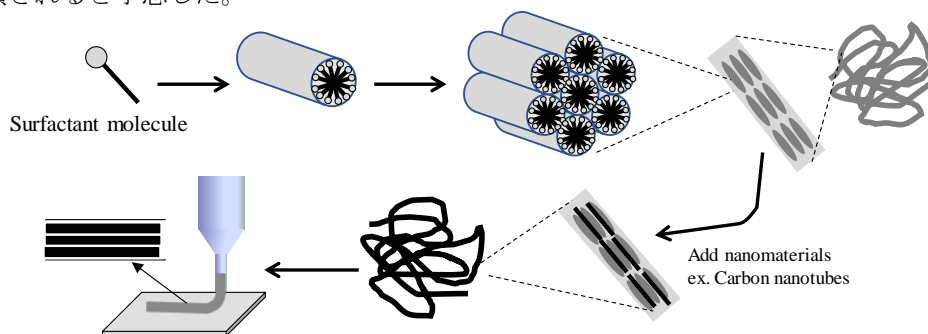


Fig. 2 A proposed top-down nanoassembly by direct ink writing of a surfactant-based ink

3-2 高分子を用いるインク設計

高分子を良溶媒(非水系溶媒)に溶解し、貧溶媒となる水に滴下すると自発的に細分化されて、高分子のナノあるいはマイクロ粒子が生成される。この方法は様々な分野で応用されている。本研究では、この原理はナノインクのトップダウン的直接描画にも応用可能であると考えた。ナノ粒子と高分子を溶解したインクを水中に入れた場合、インク中の良溶媒が水へと拡散するが、それに伴い高分子とナノ粒子も界面付近に移動する。このとき、溶解した高分子の方がナノ粒子よりも拡散しやすいので、貧溶媒である水に先に到達し析出する。すなわち、高分子集合体のコーティング層がインク表面に形成される。これにより、水中でインクの二次元/三次元パターンが形成でき、最終的にナノ粒子が集積されると予想した。

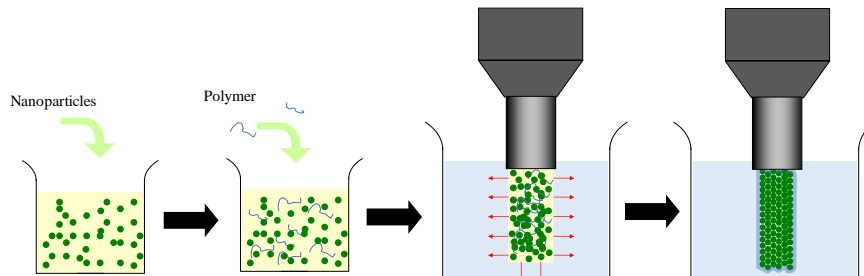


Fig. 3 A proposed top-down nanoassembly by direct ink writing of a polymer-based ink

4. 研究成果

本研究では前節で示した二つの可能性を実験により検証した。

4-1 異方性ナノ粒子のトップダウンナノアセンブリ

異方性ナノ粒子としてカーボンナノチューブ(CNT)を選択し、その配向集積パターンを Fig.2 に示す方法によって試みた。界面活性剤分子にデオキシコール酸ナトリウム (SDC: Sodium Deoxycholate) を用いた。水への添加量が 20wt%以上では有機ファイバー(リオトロピック液晶)が自己組織的に形成する(Fig.3(a))。SDCはCNT分散機能も有する(Fig.3(b))。SDC由来の有機ファイバーにCNTを分散させると、水系ゲル化が生じた(Fig.3(c))。このゲルは変形能があり、マイクロノズルからの連続的な押し出しによって容易に形状を付与できた。一例として螺旋状パターンを示す(Fig.3(d))。SDCを除去することにより、CNTの配向パターンが得られた(Fig.3(e))。このCNTパターンの導電率は $55 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度であった。グラフェンについても直接描画によって集積パターンを得ることができた。以上より、CADが描いた通りにパターンニングするオンデマンド性とナノ粒子の配向集積の両立を可能にするプロセスコンセプトを実証した。

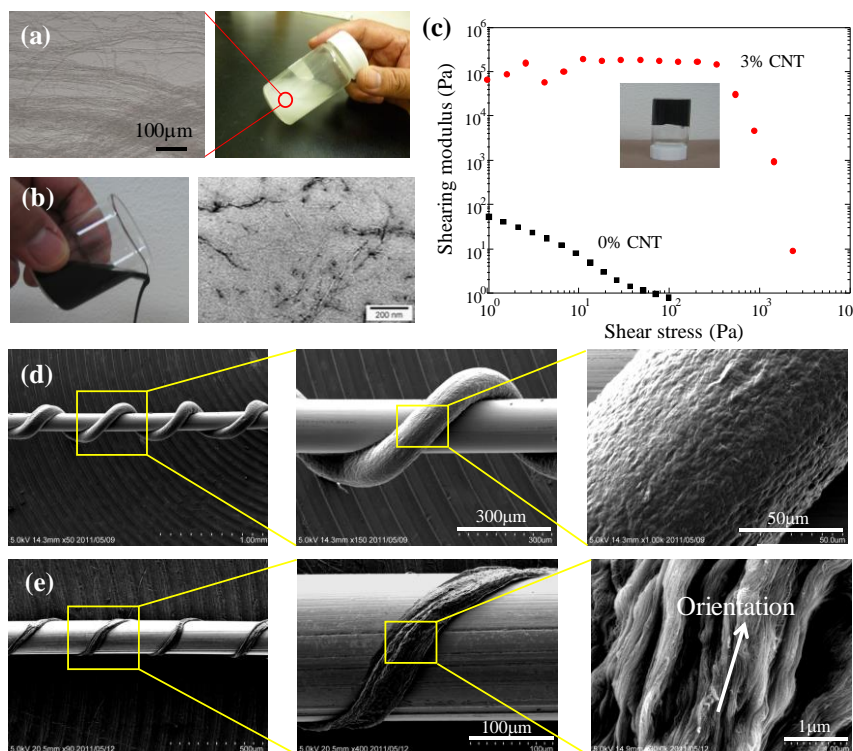


Fig.3 (a) SDC solution (23wt%). (b) SDC-assisted CNT aqueous colloid, (c) Shearing modulus as a function of shear stress for CNT (3wr%)/SDC(23wt%) and SDC(23wt%). CNT (3wr%)/SDC(23wt%) was gelled. (d) Helical coil pattern fabricated by direct-writing of CNT/SDC gel. (e) CNT helical coil pattern after SDC removing.

4-2 ナノ粒子の水中トップダウンナノアセンブリ

高分子としてポリビニルブチラール(PVB)を、その良溶媒にエタノール、貧溶媒に水を用いて Fig.3 の検証実験を行った。まず金属酸化物ナノ粒子 (Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ): $d \sim 80\text{nm}$) をエタノール中に分散剤を使って高濃度に分散させ (30vol%)、その後 PVB (3wt%) を添加した。得られたインクを用いて、マイクロノズルからの連続的な水中への押し出しによって、螺旋状のパターンを描くことができた。その後、脱脂および焼結過程を経て緻密な YSZ のマイクロコイルが得られた(Fig.4(a), (b))。PVB の添加量は個数濃度で比較すると、YSZ ナノ粒子の数よりも約 450 倍多い。水中で析出した PVB をコーティング層とするためにはこの個数比が少なくとも 100 以上は必要であった。また、このときゲル化も生じた。一方、PVB を添加しない場合はインクと水は相互拡散するため、直接描画はできなかった。以上より、Fig.2 で示したプロセスコンセプトを実証した。さらに、自発的な構造制御も試みた。乾燥過程の制御により、マイクロコイル内に自発的に 1 次元気孔構造が形成された(Fig.5 (c))。また、貧溶媒の条件設定によっては自発的に多孔質化する現象も見出された(Fig.5 (d) (e))。これらは時間軸を加えた積層造形法、すなわち 4D プリント技術としての可能性が示唆された。

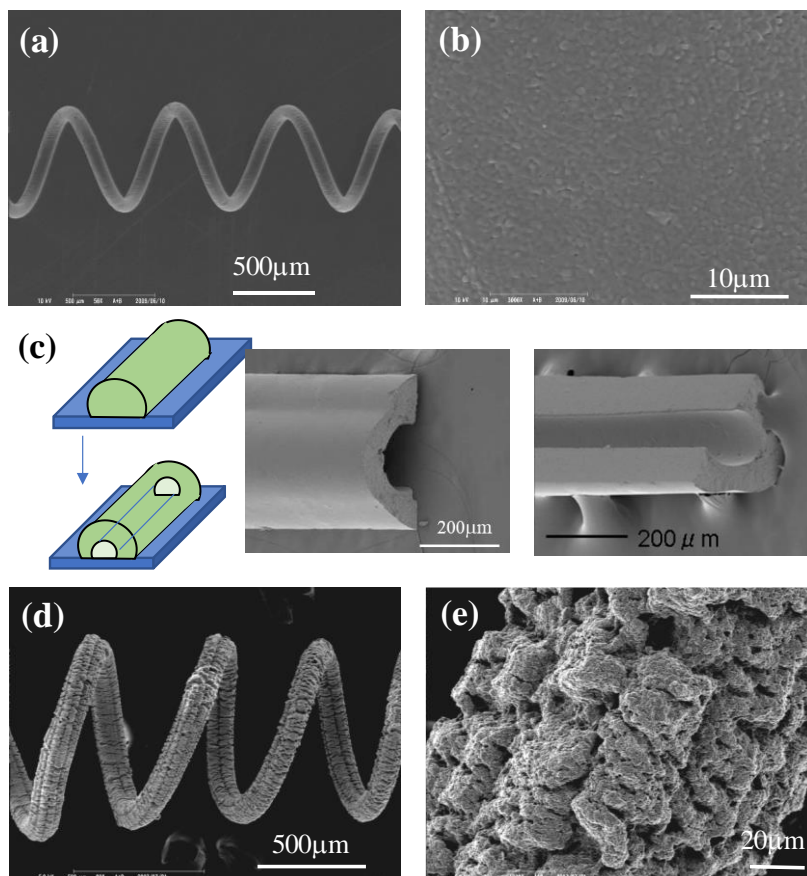


Fig.5 (a) The sintered coil structure of YSZ. (b) Magnified image of the surface of the sintered coil structure. (c) 1D channel structure left in half-cylinder structure under controlled drying. (d) Porous coil structure. (e) Magnified image of the surface of the porous coil structure.

4-3 その他

CNT 配向集積体の導電率の向上を目的に、還元剤フリーな貴金属ナノ粒子の合成法や貴金属コーティング技術も開発した。今後 CNT 配向集積体に複合化する予定である。

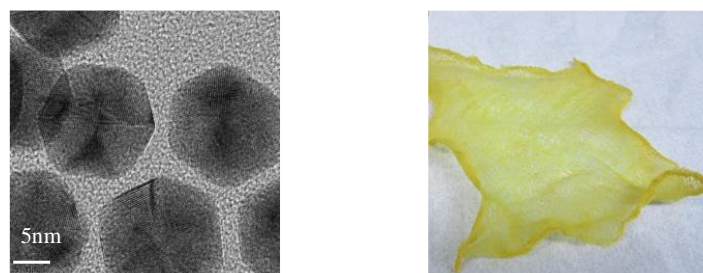


Fig. 6 Au nanoparticles (left). Ag nanoparticle-coated cellulose (right).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Abe, A. Kondo and K. Sato	4. 巻 2
2. 論文標題 Free-polymer-induced Gelation of Non-aqueous Colloids for Direct Ink Writing	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ceramics in Modern Technologies	6. 最初と最後の頁 99-103
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.29272/cmt.2018.0016	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 -

1. 著者名 阿部浩也	4. 巻 9
2. 論文標題 ダイレクト・ライティングによる3Dセラミックス成形	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 スマートプロセス学会誌	6. 最初と最後の頁 印刷中
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10件（うち招待講演 6件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 阿部 浩也
2. 発表標題 コロイド分散系のレオロジー制御と機能流体化
3. 学会等名 スマートプロセス学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿部 浩也
2. 発表標題 ナノ粒子の液中分散とコロイドプロセッシング
3. 学会等名 第124回マイクロ接合研究委員会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿部 浩也
2. 発表標題 微粒子設計と材料開発
3. 学会等名 日本フルードパワーシステム学会 (J F P S) 「機能性流体フルードパワーシステムに関する研究委員会」 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Abe and K. Yoshida
2. 発表標題 Surfactant-Assisted Reductant-Free Synthesis of Metal Nanoparticles
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-4) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Abe and K. Yoshida
2. 発表標題 Surfactant Induced Reductant-Free Synthesis of Silver Nanoparticles in Hydrothermal Condition
3. 学会等名 The 57th European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology (EHPRG2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Abe
2. 発表標題 Design of colloidal particles for solvent-free 3D deposition
3. 学会等名 The 72nd IIW Annual Assembly (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Abe
2. 発表標題 Rheological controls of slurry for direct-writing of 3D green structures
3. 学会等名 44th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites conference (ICACC 2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿部浩也
2. 発表標題 ダイレクトライティングによるナノ粒子の3次元積層造形
3. 学会等名 第29回傾斜機能材料シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Abe
2. 発表標題 Slurry Designs for Directed Colloidal Assembly of 3D Ceramics Structures
3. 学会等名 The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Abe
2. 発表標題 Creation of secondary structures of nanoparticles and their collective properties
3. 学会等名 Invited lecture at "Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts" (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 金属微粒子分散体及びその製造方法	発明者 阿部浩也、柳下定寛	権利者 大阪大学、第一 稀元素化学工業 (株)
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-125298	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 金属微粒子成膜体の製造方法及び金属被覆材	発明者 阿部浩也、柳下定寛	権利者 大阪大学、第一 稀元素化学工業 (株)
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-125299	出願年 2019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
---------------------------	-----------------------	----