

令和 6 年 6 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01637

研究課題名（和文）磁性コロイドの外場応答ジャミング・ライク転移と硬軟プログラミング材料の創製

研究課題名（英文）Magnetic colloids with external field-responsive jamming-like transition for hard-soft programming materials

研究代表者

阿部 浩也（Abe, Hiroya）

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：50346136

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,200,000円

研究成果の概要（和文）：人間共存型ロボットの開発には、硬さと柔らかさの両方を兼ね備え、状況に応じて硬軟が等温可逆的に変化する材料が求められている。この候補材料として、多面体磁性粒子を機能発現の要素とする濃厚系磁性コロイドの開発に取り組んだ。この磁性コロイドは無磁場下では流動性を示し「柔らかさ」を呈する。一方、磁場を印加すると磁性粒子が一斉に磁場の向きに配列しようとするが、粒子濃度が高いため多面体粒子同士が絡み合っただけで動けなくなり、磁性コロイドが固化する。このときの「硬さ」は粒子濃度、粒子の多面体形状および磁場強度に依存した。この磁性コロイド材料に、人が感じる硬軟をプログラムできる可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

硬さと柔らかさの両方を兼ね備え、状況に応じて硬軟が変化する材料は、人間共存型ロボットをはじめとして様々な応用が期待される。この候補材料として、磁性粒子が分散したコロイドの可能性を調べた。申請者らの先行研究では、この材料は磁場を印加すると固化する性質を有する。本研究では、磁性コロイド中の磁性粒子の様々な性質に着目して、これらの性質と「硬さ」、「柔らかさ」との関係を明らかにするとともに、人が感じる硬軟をプログラムできる視点から評価した。

研究成果の概要（英文）： For the development of human-friendly robots, smart materials that combine both hardness and softness, and whose hardness and softness change isothermally and reversibly depending on the situation, are required. As a candidate material, we have studied on the development of a concentrated colloid with polyhedral magnetic particles. Under no magnetic field, the magnetic colloids showed fluidity and exhibited "softness". On the other hand, when a magnetic field was applied, the magnetic colloid to solidified. The "hardness" of the magnetic colloid depended on the particle concentration, the polyhedral shape of the particles, and the magnetic field strength. The magnetic colloidal material showed the possibility to be programmed to be hard or soft as perceived by humans.

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 硬軟材料

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超高齢化社会に直面する日本において、ソフト・ロボティクスに代表される人間共存型ロボット技術へのニーズが高まっている。硬さと柔らかさの調和を目指したロボット技術であり、QOL (Quality Of Life)を高めた介護や福祉ロボットなどの開発が期待されている。

材料の柔らかさは人の動きや適応に役立ち、硬さは支えや保護に役立つ。人間共存型ロボット技術の開発には、硬さと柔らかさの両方を兼ね備え、状況に応じて室温で硬軟が変化する材料が求められている。最近の注目技術は粉体の非平衡相転移の利用である。固体粒子の集合体である粉体は低密度では容易に流動するが、密度がある臨界値を超えると粒子同士が絡み合うとともに粒子摩擦が高まってランダム配置のまま固化する。これをジャミング転移といい、非平衡物理学におけるトピックの一つでもある。しかし、真空制御系のため、システムの大型化や硬軟の高速な制御性に課題がある。

ジャミング転移はコロイド分散系でも生じる。粒子濃度がある閾値(~60vol%)を超えると、粒子同士の絡み合いと粒子摩擦によってコロイドが流動性を失うために固化する。磁性粒子が分散する磁性コロイドでは磁場によってジャミング転移に似た現象が生じる。これを本提案ではジャミング・ライク転移と呼ぶ。磁性粒子が一斉に磁場配向しようとするが、粒子濃度が高いと、ジャミング転移と同様に粒子同士が絡み合うためである。真空装置を使わなくても制御できるため、メカトロニクスに整合できる高速な硬軟応答が期待できると考えた。

2. 研究の目的

人間共存型ロボットの開発には、硬さと柔らかさの両方を兼ね備え、状況に応じて硬軟が等温可逆的に変化する材料が求められている。この候補材料として、磁性粒子を機能発現の要素とする濃厚系磁性コロイドの開発に取り組む。この磁性コロイドは無磁場下では流動性を示し「柔らかさ」を呈する。一方、磁場を印加すると磁性粒子が一斉に磁場の向きに配列しようとするが、粒子濃度が高いため多面体粒子同士が絡み合って動けなくなり、磁性コロイドが固化する(ジャミング・ライク転移)。このときの「硬さ」は粒子濃度、磁場強度、粒子形状に依存すると考えられる。本研究ではこれらのパラメータと「硬さ」との関係性を明らかにするとともに、人が感じる硬軟をプログラムできる視点からコロイドを評価する。

3. 研究の方法

本研究では以下の3項目についての研究を実施した。

[1] 磁性粒子の形状制御と合成の効率化

ここでは Fe_3O_4 の粒子合成を行った。固体前駆体($-\text{FeOOH}$)を水と混和したポリオール中で合成するというシンプルな方法である。申請者らのオリジナルな合成法である。水/ポリオールの配合比、温度、時間等による形状制御を試みた。また、磁性コロイドを作製するためには少なくとも合成量 50g/バッチが必要である。そこで、合成の効率化のための方法論も検討した。さらに、ハイエントロピー酸化物の磁性粒子についても合成および磁気物性を調べた。

[2] 磁性コロイドの作製と磁場誘起固化現象に関する実験

申請者らのコロイドプロセス技術に関する知識に基づいて濃厚系の磁性コロイドを作製する。続いて磁性コロイドを、磁場をせん断面に垂直に印加しながらレオメーターで測定する(図1)。静磁場下での流動曲線や動的粘弾性の測定が可能になり、固化したときの物性値(降伏せん断応力)を評価できる。硬化性樹脂を分散媒とする磁性コロイドも作製する。

[3] 磁性コロイドの硬軟評価

本研究では室温で可逆的な硬軟制御性を磁性コロイドで実現することを目指す。これは遠隔操作への応用も期待される。人の感じる硬さ(or 柔らかさ)の範囲は皮膚から骨までであり、剛性率にして $\sim 10^5\text{Pa}$ から $\sim 10^{10}\text{Pa}$ までである。つまり約5桁に渡って「硬さ」を変化できる材料が求められる。剛性率を測定することで、硬軟制御性を評価する。

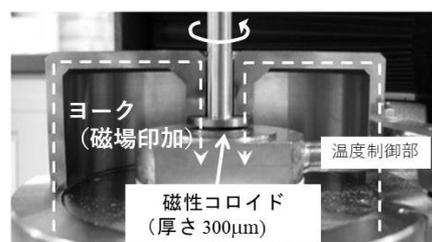


図1 静磁場下でのレオロジー特性評価装置の概観。流動曲線の測定および動的粘弾性の測定を行う。

4. 研究成果

[1] 磁性粒子の形状制御と合成の効率化

水/ポリオール混合溶媒中での溶解・析出現象により、ゲータイト($-\text{FeOOH}$)からマグネタイト(Fe_3O_4)を合成した。水/ポリオールの配合比、ポリオールの種類、温度、時間によって、球、8面体、20面体、50面体の形状を制御できた。8面体は Fe_3O_4 (空間群: $\text{Fd-}3\text{m}$)の平衡形である(表面エネルギーの低い面で囲まれた多面体)。特筆すべき点は、サイズ(約 $1\mu\text{m}$)や磁気特性(飽和磁化 約 80emu/g)はほぼ変わらずに、粒子形状のみが変化した単相の Fe_3O_4 粒子が得られた点である(図2)。これにより、磁性コロイド系ジャミング・ライク転移の粒子形状効果を調べることができる。8面体粒子は{111}ファセットで囲まれている。 Fe_3O_4 は $\langle 111 \rangle$ 方

位が磁化容易軸である。そのため、これらの粒子は外部磁場の向きに{111}面同士が接するように粒子配向すると予想される。下記[2]では、磁性コロイドの磁場誘起固化現象における 8 面体形状の効果調べた。

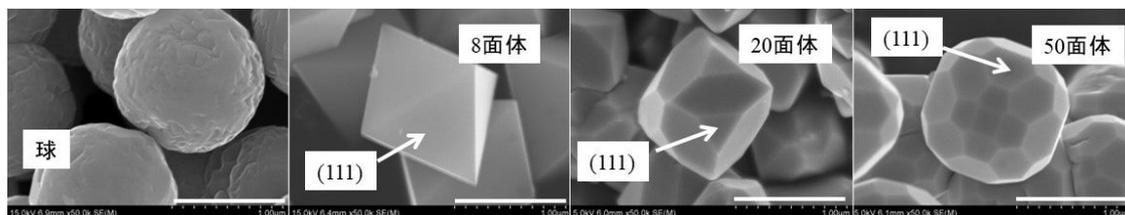


図 2 本研究で合成した Fe_3O_4 微粒子。 Fe_3O_4 は<111>が磁化容易軸のため磁場下では{111}面同士の接合が予想される (scale bar: 1 μm)。

本研究ではさらにハイエントロピーの磁性酸化物粒子の合成も試みた。近年、ハイエントロピー合金に代表されるように、多元素の高い混合状態を機能発現の要素とする材料開発が進んでいる。非金属系(酸化物など)に適用され、陽イオンサイトに5種類の金属イオンが高い混合状態で導入された酸化物も報告されている。一方、溶液に溶解した数種類以上の金属イオンからボトムアップ的に多元素の高い混合状態を有するハイエントロピー化合物の形成は一般に難しい。しかし、本研究では水とポリオールとの混合溶媒中では均質な析出が可能となることを見出し、5種類の3d遷移金属イオンが陽イオンサイトにランダムに配置したハイエントロピー層状水酸化物ナノシートを合成した(図3)。このナノシート材料は色素吸着性に優れ、また酸素発生反応(OER)用の触媒材料としての可能性も示唆された。

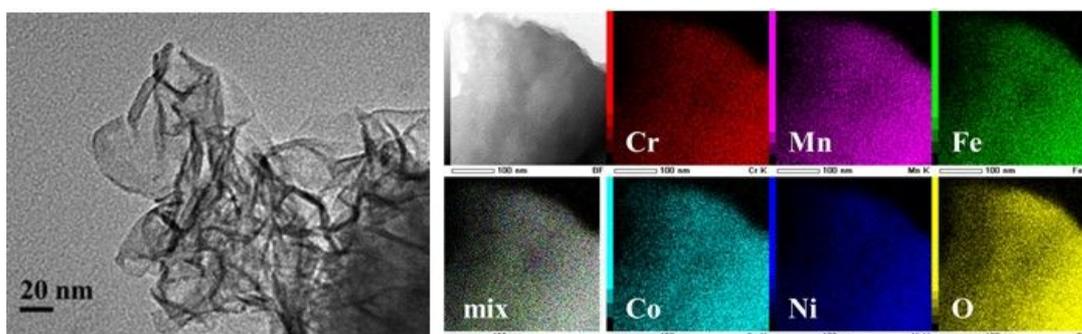


図 3 本研究で合成したハイエントロピー層状水酸化物ナノシート。(左)TEM像、(右)STEM-EDS分析

このナノシートを大気中で焼成すると、フェリ磁性を示すハイエントロピー・スピネルナノ粒子が得られた。200 $^{\circ}\text{C}$ ・2h以上の焼成で、スピネル相が生成し、600 $^{\circ}\text{C}$ ・2h以上で単相のスピネルナノ粒子となった。200、600、1000 $^{\circ}\text{C}$ で2h焼成したときの直流磁化曲線(測定温度 at 2, 300K)を図4に示す。300Kでは軟磁性体となることから、磁性コロイドに使用できる。しかし、飽和磁化は低い値を示したため、本研究では使用しなかった。別の応用として、半導体ガスセンサーとしての評価を進めた結果、CoCrFeMnZnの組み合わせでは H_2S に対する選択性を示すことが明らかとなった。また、5元素の中で一つをアルカリ土類金属に置換して得られた析出物を焼成すると(焼成温度 800 $^{\circ}\text{C}$)、岩塩構造のHE酸化物ナノ粒子が得られた。

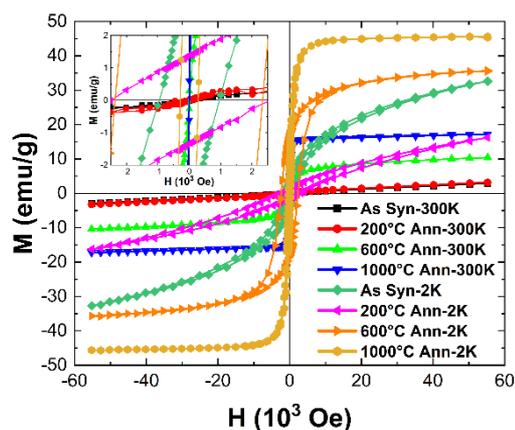


図 4 本研究で合成したハイエントロピー・スピネルナノ粒子の直流磁化曲線

[2] 磁性コロイドの作製と磁場誘起固化現象に関する実験

磁性粒子が分散する磁性コロイドでは磁場によってジャミング転移に似た現象が生じる(本研究ではジャミング・ライク転移と呼ぶ)。磁性粒子が一斉に磁場配向しようとするが、粒子濃度が高いと、ジャミング転移と同様に粒子同士が絡み合うためである(図5(a))。このとき磁性粒子に作用する異方的な力(磁気双極子相互作用)が等方的な力(熱ゆらぎ/ブラウン運動)よりも上回り、粒子が強固に物理接合したからみ合いが生じる必要がある。本研究で合成したサイズが1 μm 程度の磁性粒子を、高濃度(10vol%)でコロイド分散した場合、磁場下で明確な降伏応力を有する固化現象(ジャミング・ライク転移)を観察した(図5(b))。すなわち、このサイズの磁性粒子は磁場下で磁気双極子相互作用が等方的な熱ゆらぎよりも上回り、磁性粒子が強固に物理接合している。

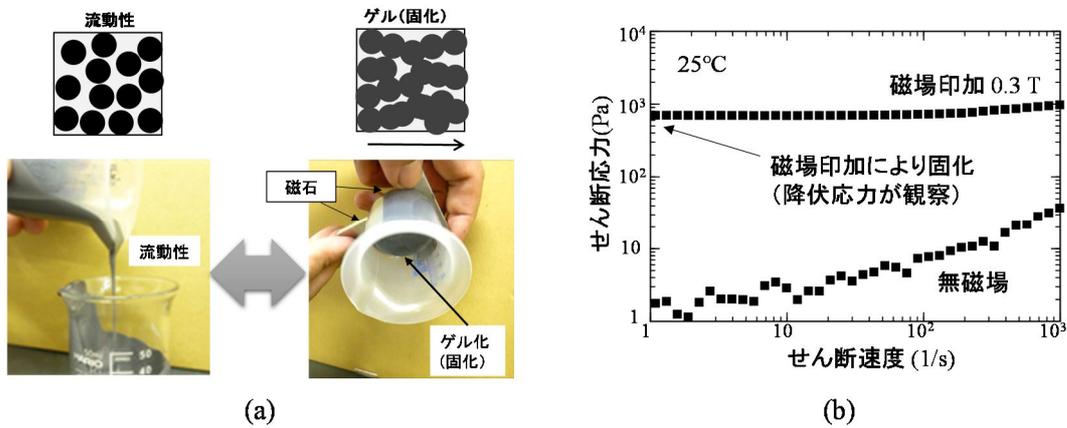


図5 (a) 磁性コロイドの磁場誘起固化現象、(b) 磁性コロイドの磁場下での流動曲線

続いて、磁性コロイドの磁場誘起固化現象に及ぼす粒子径形状の効果調べた。磁場下での粒子接合を球の点接触から多面体の面接触にすれば粒子の接触面積が増加するため粒子間の摩擦がより大きくなり、結果として降伏せん断降伏応力の増大を予想した。この検証実験のため、本研究では球状と8面体の磁性粒子を用いた。前述したように、8面体粒子ではファセット面同士が接するように粒子配向するため、面接触が実現できる。

図6に高濃度(26vol%)にコロイド分散させた磁性コロイドの印加磁場と降伏せん断応力の関係を示す。8面体粒子の磁性コロイドの方が球状のそれよりも高いせん断応力が観察された。特に、高い磁場下(0.5T)で有意な増加が観察された。8面体粒子のファセット面同士が接する粒子鎖の形成には高磁場下が必要であると推察された。

これまでに光や電子物性、触媒などの分野で、ナノ粒子やマイクロ粒子の形状に起因した機能発現が報告されている。本研究は新に、力学物性制御においても粒子形状の重要性を示すものである。

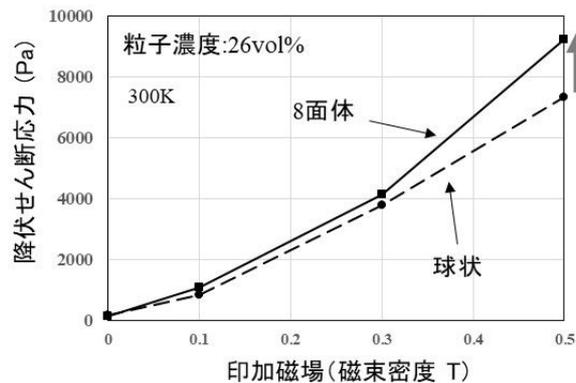


図6 磁性コロイドの印加磁場と降伏せん断応力との関係

[3] 磁性コロイドの硬軟評価

図1に示した装置を用いて動的粘弾性を測定し、その特性から剛性率を評価した。その結果、本研究で作製した磁性コロイドの剛性率は約 10^5 Pa (at 0.3T) であった。粒子形状の効果が観察されたが、剛性率の大幅な向上には至らなかった。人の感じる硬さの最大は骨の剛性率($\sim 10^{10}$ Pa)である。そこで、装置の工夫によって剛性率の向上を試みた。せん断型と呼ばれるデバイスではディスク面積およびディスク枚数を増やすことで剛性率を大幅に増大することが可能である。本研究では研究協力者らによって、磁性コロイドを封入したせん断型デバイスを作製し、力触感デバイスを実現した。今後は、映像情報と連動しながら、力の情報をプログラミングして提示する、硬軟プログラミングのデモ機を作製する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 T.Naka, T.Nakane, S.Ishii, M.Nakayama, A.Ohmura, F.Ishikawa, A.de Visser, H. Abe, T. Uchikoshi	4. 巻 103
2. 論文標題 Cluster glass transition and relaxation in the random spinel CoGa ₂ O ₄	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 224408-1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.224408	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 F.Li, G-J.Zhang, H.Abe	4. 巻 9
2. 論文標題 Low-temperature synthesis of high-entropy (Mg _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Cu _{0.2} Zn _{0.2})O nanoparticles via polyol process	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Open Ceramics	6. 最初と最後の頁 100223-1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.oceram.2022.100223	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 該当する
1. 著者名 T.NAKAJIMA, H.ABE, Y.SUZUKI	4. 巻 130
2. 論文標題 Effect of transition metal oxides addition on the color tone of Bi ₄ V ₂ O ₁₁ -based red pigments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 236-242
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.21151	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 Li Fei, Sun Shi-Kuan, Chen Yinjuan, Naka Takashi, Hashishin Takeshi, Maruyama Jun, Abe Hiroya	4. 巻 4
2. 論文標題 Bottom-up synthesis of 2D layered high-entropy transition metal hydroxides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 2468 ~ 2478
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NA00871D	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 該当する

1. 著者名 Naka T, Nakane T, Valenta J, Mamiya H, Ishii S, Nakayama M, Abe H, Togashi T, Uchikoshi T	4. 巻 6
2. 論文標題 Slow spin dynamics in a CoM2O4 A-site spinel (M=Al, Ga, and Rh)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics Communications	6. 最初と最後の頁 055001 ~ 055001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2399-6528/ac6931	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 該当する

1. 著者名 Hashishin Takeshi, Taniguchi Haruka, Li Fei, Abe Hiroya	4. 巻 22
2. 論文標題 Useful High-Entropy Source on Spinel Oxides for Gas Detection	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 4233 ~ 4233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s22114233	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 Li Fei, Zhang Guo-Jun, Abe Hiroya	4. 巻 42
2. 論文標題 Sintering of high-entropy nanoparticles obtained by polyol process: A case study of (La _{0.2} Y _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Gd _{0.2}) ₂ Ce ₂ O ₇ -	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 7538 ~ 7545
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.09.023	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 Li Fei, Kannari Naokatsu, Maruyama Jun, Sato Kazuyoshi, Abe Hiroya	4. 巻 447
2. 論文標題 Defective multi-element hydroxides nanosheets for rapid removal of anionic organic dyes from water and oxygen evolution reaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials	6. 最初と最後の頁 130803 ~ 130803
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jhazmat.2023.130803	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, 李 飛, 佐藤 和好	4. 巻 11
2. 論文標題 ダイレクトライティングのためのナノ・マイクロ粒子合成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 スマートプロセス学会誌	6. 最初と最後の頁 148-152
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 -

1. 著者名 Naka T, Valenta J, Nakane T, Ishii S, Nakayama M, Mamiya H, Takehana K, Tsujii N, Imanaka Y, Matsushita Y, Abe H, Uchikoshi T, Yusa H	4. 巻 36
2. 論文標題 Phase transitions and slow spin dynamics of slightly inverted A-site spinel CoAl ₂ -xGaxO ₄	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 125801 ~ 125801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ad12fc	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 該当する

1. 著者名 Li Fei, Yoshida Kanako, Van Chuc Nguyen, Osada Minoru, Abe Hiroya	4. 巻 14
2. 論文標題 Understanding the role of solvents in bottom-up synthesis of multi-element hydroxides	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 75 ~ 82
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ra07344k	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9件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 阿部浩也
2. 発表標題 複合粒子アセンブリ による多孔体の微構造制御とその機能
3. 学会等名 第135回溶接学会・マイクロ接合研究委員会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H.Abe and F.Li
2. 発表標題 Metal oxide nano/microparticles designed in modified polyol process and their applications
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS) 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H.Abe and F.Li
2. 発表標題 Facile Syntheses of Ceramics Nanoparticles for Direct Ink Writing
3. 学会等名 46th International conference and exposition on advanced ceramics and composites (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿部 浩也, 李 飛
2. 発表標題 ポリオールプロセスによる(水)酸化物粒子の構造多様性/多元素化設計
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム(2022年度), 徳島(2022.9.14-16)(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿部浩也
2. 発表標題 磁性コロイドの分散構造と磁場応答レオロジー
3. 学会等名 低温工学・超電導学会「時空間変調磁場の制御と応用に関する調査研究会」(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Abe
2. 発表標題 Bottom-up synthesis of 2D multi-element hydroxides and their applications
3. 学会等名 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture(DEJI2MA 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 阿部浩也
2. 発表標題 磁性粒子の合成・分散制御と磁気粘性効果
3. 学会等名 JFPS機能性流体FPSのフロンティア展開に関する第4回研究委員 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 F. Li, H. Abe
2. 発表標題 Polyol-Derived Layered High-Entropy Nanomaterials and Their Applications
3. 学会等名 The 15th Pacific RIM conference of ceramics societies (PACRIM 15) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 F. Li, H. Abe
2. 発表標題 Sintering Behavior of High Entropy A2B2O7 Oxide Nanoparticles Synthesized by Polyol Process
3. 学会等名 The 15th Pacific RIM conference of ceramics societies (PACRIM 15) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 阿部浩也 (分担執筆)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 436
3. 書名 分散系のレオロジー	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/</p>
--

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	名嘉 節 (Nak 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)	
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)	
研究分担者	佐藤 和好 (Sato Kazuyoshi) (40437299)	群馬大学・大学院理工学府・准教授 (12301)	

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
---------	---------