

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289237

研究課題名(和文)コロイド分散系における流動誘起単結晶化現象の解明と応用

研究課題名(英文)Elucidation of flow-induced single crystallization of colloidal particles and its applications

研究代表者

金井 俊光 (Kanai, Toshimitsu)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10442948

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：荷電コロイド分散系でみられる流動による大面積単結晶化現象の解明に向けて、高速度カメラを用いた観察系を作製し、流動中の粒子の直接観察を試みた。固体粒子の他に油滴やバブルの流動誘起単結晶化を目指して、マイクロ流体デバイスによる単分散サブミクロン油滴やバブルの作製を行った。また流動誘起単結晶化により得られる高品質コロイド結晶ゲルフィルムのチューニング制御や高感度化について検討し、可視光領域をカバーできることを見出した。

研究成果の概要(英文)：We set up the observation system for the movement of colloidal particles in water in order to elucidate the mechanism of the flow-induced single crystallization of colloids. We also tried to prepare monodisperse oil droplets and bubbles with submicron size through microfluidic devices. In addition, we examined control of the tuning property and enhancement of the sensitivity of the gel films containing single-crystal-like colloidal crystals prepared by the flow-induced method.

研究分野：材料工学

キーワード：コロイド結晶

1. 研究開始当初の背景

サブミクロン程度のコロイド微粒子を3次元に周期配列させた構造体であるコロイド結晶は、フォトニック結晶の一種であり、安価で大量生産可能な作製プロセスが期待できることから、フォトニック結晶の実用化材料として注目されている。これまでコロイドフォトニック結晶は、新しいレーザー、反射型ディスプレイ、化学・バイオセンサー、チューナブルフィルターなど、様々な応用例が提案されているが、多くの場合、粒子配列性が悪く、動作原理の実証にとどまっている。コロイドフォトニック結晶の実用化に向けて、大型単結晶体の作製方法の開発が重要になっている。

我々は、液体分を蒸発させる一般的なコロイド結晶作製方法とは異なり、コロイド微粒子同士が静電反発力により液体中で周期配列する、荷電コロイド結晶について研究を行ってきた。そして、多結晶の荷電コロイド結晶を、平板状のキャピラリーセル内でパルス的に流動させることにより、ほぼセル全面に渡って均一な単結晶体が得られることを見出している。さらにコロイド微粒子間を高分子ゲルで固めることにより、流動による大面積単結晶体をゲルフィルム内に固定化することに成功している。

一方で、流動による単結晶化のメカニズムに関しては完全にはわかっていないのが現状である。スペクトル測定やコッセル線解析などによる結晶構造解析は流動停止後の結晶について可能であり、これらの方法ではパルス流動中の短時間における構造変化を明らかにすることは不可能である。また得られたコロイド結晶ゲルフィルムのチューナブルフォトニック結晶としての応用に向けて、チューニング特性の制御や外部刺激に対する感度の向上が重要となっている。

2. 研究の目的

本研究では、高速度カメラを用いてパルス流動中の粒子を直接観察、撮影することにより、流動によるコロイド結晶単結晶化現象のメカニズム解明を試みる。また流動誘起単結晶化法により得られる高品質なコロイド結晶ゲルフィルムのチューニング方法の検討や高感度化研究を行う。さらにコロイド微粒子の流動誘起単結晶化現象をエマルションやバブルに応用することを目指して、マイクロ・ナノ流体デバイスを作製し、単分散なサブミクロン油滴やバブルの作製方法を開発する。

3. 研究の方法

(1) 流動誘起単結晶化現象の解明

まず流動用セルを自作し、エアーパルス流動システムへ接続する。流動中にセルが動かないように治具を用いて顕微鏡に固定する。次に市販の蛍光粒子を用いて荷電コロイド分散液を調整し、エアーパルス流動システム

を用いてセル内に流動させる。流動中の粒子の動きを高速度カメラで撮影する。得られたデータを解析し、流動による単結晶化現象を明らかにする。

(2) コロイド結晶ゲルフィルムのストップバンド波長のチューニングおよび高感度化

可視光領域でストップバンド波長をチューニングできるようにするため、コロイド微粒子の粒径や粒子濃度、ゲル化剤濃度の最適化を行う。またゲルの膨潤溶媒として、室温で蒸発しないイオン液体を選択する。コロイド結晶ゲルフィルムを一軸圧縮し、ストップバンド波長変化をイメージング分光装置により測定する。

高感度化に関しては、コロイド結晶ゲルフィルムの面内収縮を抑制することにより、厚さ方向の収縮量が増加し、ストップバンド波長の変化量が増加すると考えた。これを実証するため、ゲルフィルムを円盤状に切り取り、そのふちをワッシャーで挟むことにより固定し、挟んだ状態で外部刺激に対する感度を測定する。

(3) 単分散サブミクロン油滴およびバブルの作製

ガラスキャピラリー型デバイスおよびFIB加工によるSiデバイスを作製し、単分散油滴およびバブルの作製を試みる。粒子サイズを減少させるため、また生産性を向上させるため、流路サイズを減少させ、流体の流速を増加できるように、デバイス設計、作製を行う。単分散油滴の作製には、シリコンオイル、大豆油、ヘキサンなどを油相として用い、連続相として界面活性剤(Tween20)を添加した超純水を用いる。単分散バブルの作製には、アルゴンガスを用いる。流体の流量調整は、シリンジポンプおよびガス圧による制御方法を検討する。

4. 研究成果

(1) 流動誘起単結晶化現象の解明

幅0.9 cm、長さ7 cm、高さ0.1 mmの流路を持つ流動用セルを作製した。流路の両端に流入口、流出口を設け、流入口とエアーパルス流動システムをチューブを介して接続した。また治具を作製しパルス流動中にセルが動かないように顕微鏡に固定できた。次に、粒径、粒子濃度を変えた荷電コロイド分散液を作製し、エアーパルス流動システムを用いてセル内にパルス的に流動させ、粒子の動きを観察・撮影した。しかしながら、観察系のセットアップと荷電コロイド分散液の調整に予想以上に時間がかかり、現状では単結晶化の解明というほどの決定的な粒子の動きは撮影できていない。荷電コロイド分散液の調整には、粒径、粒子濃度の他に、粒子間の静電反発力を調整するための塩濃度の調整や屈折率マッチングの調整が必要となり、観察するための最適条件を探索するのに時間

を要したことが原因である。本研究期間内に単結晶化の解明には至っていないが、流動誘起単結晶化現象は科学的にも技術的にも重要であり、引き続き進めていきたいと考えている。

(2) コロイド結晶ゲルフィルムのストップバンド波長のチューニングおよび高感度化

ストップバンド波長を可視光領域で制御できるようにするため、粒径、粒子濃度、ゲル化剤濃度を調整し、約 620 nm にブラッグ反射波長を持つコロイド結晶ゲルフィルムを作製できた。次に親水性のイオン液体を用いて溶媒置換を行い、一軸圧縮によるブラッグ反射波長の制御を試みた。蒸気圧がほぼゼロであるイオン液体を用いることにより、一軸圧縮中の溶媒の蒸発による不安定性を解消でき、実験を行うことができた。イメージング分光測定により、直径 3 mm の円盤状試料において、面内の均一性を維持したまま約 80 nm のチューニングが可能であることがわかった。圧縮量に対して線形的にブラッグ反射波長をチューニングできることがわかった。またイオン液体の種類を変えることにより圧縮前のストップバンド波長を制御することができ、一軸圧縮と組み合わせることにより、ストップバンド波長を可視光領域にわたって制御することができた。

コロイド結晶ゲルフィルムのふちを固定し、面内収縮を抑制することにより、外部刺激に対する感度が向上することがわかった。例えば、図 1 は温度応答性を有する PNIPAM ゲルからなるコロイド結晶ゲルフィルムを作製し、フィルムを固定した場合と固定しない場合の温度に対するブラッグ反射波長変化を示している。固定することにより、ブラッグ反射波長の変化量が増加し、可視光領域をカバーできるほど、広範囲にわたって変化させることができた。

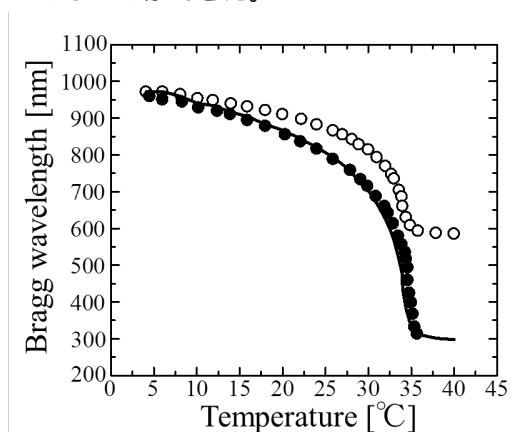


図 1 フィルムを固定した場合と固定しない場合の温度に対するブラッグ反射波長変化(○:固定した場合、●:固定しない場合)。

これまで報告されているゲル固定コロイド結晶のチューニング特性は、等方的なゲル

の収縮により等方的な結晶構造を維持した状態で起こっている。本研究では、面内方向の収縮を抑制することにより、結晶を異方的に変形させることができ、最もゲルが収縮した場合の格子面間隔を等方的に収縮した場合の半分ほどにすることができた。また面内収縮を抑制した場合、体積収縮率は減少することがわかり、屈折率の値が小さくなることがわかった。これらの要因により、高感度化が実現できることがわかった。本方法は、フィルムを挟むだけの非常に簡単な方法であり、他の刺激応答性ゲルにおいても原理的には適用できると考えられ、チューナブルコロイド結晶の高感度化に有用な方法であると言える。

(3) 単分散サブミクロン油滴およびバブルの作製

ガラスキャピラリー型デバイスでは、コレクションキャピラリー内にインジェクションキャピラリーを挿入するデバイスを考案し、インジェクションキャピラリーの先端内径を 3 μm または 0.5 μm 、コレクションキャピラリーの先端内径を 100 μm から 40 μm まで減少させたデバイスを作製できた。分散相として油相を用いる場合には、油相用のタンクを設け、圧力制御したアルゴンガスにより油相を押し出すことでデバイス内に流入できるように改良した。またガス圧に耐えられるようにデバイスの強度補強を行った。これらの装置改良により、油滴やバブルの生成速度を著しく増加することができた。特にバブル生成の場合では、一般的に報告されている値より 1 桁高い 10^5 Hz オーダーの生成量が得られた。生成されるバブルの大きさは、コレクションキャピラリーの内径を減少させることにより、単分散性を維持したまま減少させることができたが、最小でも 5 μm に留まった。油滴作製の場合においても、コレクションキャピラリーの内径が得られる油滴の大きさに大きく影響することがわかった。連続相の流量を増加させることにより、最小で 1 μm の単分散油滴が得られた。

FIB 加工による Si デバイスでは、幅 500 nm の流路の加工が可能であり、この流路を 50 本並列に並べたデバイスが作製できた。流路数を増やすことにより、生産性をさらに増加させることができた。また単分散な油滴を得ることができた。しかしながら粒径については、やはり最小で数 μm に留まり、目標とするサブミクロンサイズは実現しなかった。

そこで、油相に揮発性の高いヘキサンを溶解させ、数 μm 程度の単分散油滴を作製し、その後、ヘキサンを蒸発させることにより、微細化を試みた。ヘキサンの蒸発により油滴が小さくなり、単分散性を維持したままサブミクロンサイズまで減少できた。ヘキサンの濃度を変えることにより、最終的な油滴の大きさを制御できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

- (1) A. Nakatsuka, A. Matsuo, T. Kanai, Preparation of monodisperse solid fat microspheres in a microfluidic device, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, (accepted). 査読有
- (2) T. Kanai, M Tsuchiya, Microfluidic devices fabricated using stereolithography for preparation of monodisperse double emulsions, *Chemical Engineering Journal*, 290, 400-404 (2016). 査読有
DOI: 10.1016/j.cej.2016.01.064.
- (3) 直井優衣、矢野弘樹、澤田勉、金井俊光、ゲル固定コロイドフォトニック結晶のスペクトルチューニング、*高分子論文集*, 72, 582-589 (2015). 査読有
DOI: 10.1295/koron.2015-0034
- (4) 土屋雅季、片倉亨、金井俊光、光造形法による 3 次元マイクロ流体デバイスを用いた単分散エマルションの作製、*紛体工学会誌*, 52, 17-24 (2015). 査読有
- (5) 矢野弘樹、杉山仁美、澤田勉、金井俊光、共重合ゲルにより固定したコロイドフォトニック結晶の混合溶媒での多様なチューニング特性、*化学工学論文集*, 41, 43-47 (2015). 査読有
DOI: 10.1252/kakoronbunshu41.43
- (6) 大木智未、金井俊光、コロイドフォトニック結晶を用いた紫外線遮蔽剤の開発、*Fragrance Journal*, 420, 48-52 (2015). 査読無
- (7) H. Sugiyama, T. Sawada, H. Yano, T. Kanai, Linear thermosensitivity of gel-immobilized tunable colloidal photonic crystals, *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 6103-6106 (2013). 査読有
DOI: 10.1039/c3tc30736k
- (8) K. Ohtani, M. Tsuchiya, H. Sugiyama, T. Katakura, M. Hayakawa, T. Kanai, Surface

treatment of flow channels in microfluidic devices fabricated by stereolithography, *Journal of Oleo Science*, 63, 93-96 (2014). 査読有

DOI: 10.5650/jos.ess13132

〔学会発表〕(計 23 件)

- (1) A. Matsuo, T. Kanai, Fabrication of monodisperse microbubbles using glass capillary microfluidic devices, Pacificchem, Hawaii, USA, 2015 年 12 月 15 日~20 日.
- (2) Y. Naoi, T. Sawada, T. Kanai, Tunable colloidal photonic crystals immobilized in soft hydrogels, Hawaii, USA, 2015 年 12 月 15 日~20 日.
- (3) 松尾綾、金井俊光、ガラスキャピラリー製マイクロ流体デバイスによる単分散マイクロバブルの作製、化学工学会群馬大会、桐生市市民文化会館、2015 年 11 月 27 日~28 日.
- (4) 直井優衣、矢野弘樹、澤田勉、金井俊光、圧縮によるゲル固定コロイドフォトニック結晶のストップバンド波長制御、化学工学会群馬大会、桐生市市民文化会館、2015 年 11 月 27 日~28 日.
- (5) 松尾綾、金井俊光、ガラスキャピラリー製マイクロ流体デバイスによる単分散マイクロバブルの作製、CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2015 年 10 月 13 日~15 日.
- (6) 直井優衣、矢野弘樹、澤田勉、金井俊光、ゲル固定コロイドフォトニック結晶の広範囲にわたる線形的なストップバンドチューニング、CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2015 年 10 月 13 日~15 日.
- (7) 矢野弘樹、澤田勉、金井俊光、ゲル固定チューナブルコロイドフォトニック結晶の異方的収縮を利用した高感度化、CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2015 年 10 月 13 日~15 日.
- (8) 直井優衣、矢野弘樹、澤田勉、金井俊光、イオン液体含有ゲル固定コロイドフォトニック結晶のスペクトルチューニング、高分子学会 高分子討論会、東北大学、2015 年 9 月 15 日~17 日.
- (9) 松尾綾、金井俊光、ガラスキャピラリー型マイクロ流体デバイスによる単分散マイクロバブルの作製、化学工学会 第 80 年会、芝浦工業大学、2015 年 3 月 19 日~21 日.
- (10) 大木智未、金井俊光、コロイドフォトニック結晶の光学ストップバンドを利用した新規紫外線遮蔽剤の開発、化学工学会 第 80 年会、芝浦工業大学、2015 年 3 月 19 日~21 日.
- (11) 土屋雅季、片倉亨、金井俊光、単分散高次エマルション作製に向けた光造形法による 3 次元マイクロ流体デバイスの作製、

- 化学工学会新潟大会、新潟大学、2014年11月22日～23日。
- (12) 矢野弘樹、杉山仁美、澤田勉、金井俊光、異方的収縮を利用したチューナブルコロイドフォトニック結晶ゲルの高感度化、化学工学会新潟大会、新潟大学、2014年11月22日～23日。
- (13) 土屋雅季、片倉亨、金井俊光、光造形法によるマイクロ流体デバイスの表面処理と単分散高次エマルションの作製、第65回コロイドおよび界面化学討論会、東京理科大学、2014年9月3日～5日。
- (14) 矢野弘樹、杉山仁美、澤田勉、金井俊光、N-イソプロピルアクリルアミドおよびN-メチロールアクリルアミドからなる共重合ゲルにより固定したコロイドフォトニック結晶の水-エタノール混合溶媒でのチューニング特性、第65回コロイドおよび界面化学討論会、東京理科大学、2014年9月3日～5日。
- (15) 土屋雅季、片倉亨、金井俊光、光造形法により作製した3次元マイクロ流体デバイスによる高単分散ダブルエマルションの作製、第50回粉体工学会夏期シンポジウム、大阪アカデミア、2014年8月6日～7日。
- (16) H. Sugiyama, T. Sawada, T. Kanai, Control of thermosensitivity of gel-immobilized tunable colloidal photonic crystals, NIMS Conference 2014, Tsukuba, 2014年7月1日～3日。
- (17) M. Tsuchiya, T. Katakura, T. Kanai, Preparation of monodisperse double emulsions in 3D microfluidic devices fabricated by stereolithography, NIMS Conference 2014, Tsukuba, 2014年7月1日～3日。
- (18) M. Tsuchiya, T. Katakura, T. Kanai, Preparation of monodisperse double emulsions in microfluidic devices fabricated by stereolithography, MRS Spring Meetings & Exhibits, San Francisco, USA, 2014年4月21日～25日。
- (19) 土屋雅季、片倉亨、金井俊光、光造形法による3次元マイクロ流体デバイスを用いた単分散ダブルエマルションの作製、化学工学会第79年会、岐阜大学、2014年3月18日～20日。
- (20) 土屋雅季、大谷加奈子、片倉亨、金井俊光、光造形法による3次元マイクロ流体デバイスを用いた単分散エマルションの作製、化学工学会第19回流動化・粒子プロセスシンポジウム、桐生市市民文化会館、2013年11月28日～29日。
- (21) 杉山仁美、澤田勉、金井俊光、温度応答性コロイドフォトニック結晶ゲルのチューニング特性制御、第64回コロイドおよび界面化学討論会、名古屋工業大学、2013年9月18日～20日。
- (22) 土屋雅季、大谷加奈子、片倉亨、金井俊

光、光造形法によるマイクロ流体デバイスを用いた単分散エマルションの作製、第64回コロイドおよび界面化学討論会、名古屋工業大学、2013年9月18日～20日。

- (23) 杉山仁美、澤田勉、金井俊光、線形的な温度応答性を示すチューナブルコロイドフォトニック結晶ゲルの作製、化学工学会盛岡大会、岩手大学、2013年8月8日～9日。

〔図書〕(計 2 件)

- (1) T. Kanai,
Chapter 19: Gel-immobilized colloidal photonic crystals with tunable properties, Organic and Hybrid Photonic Crystals, *Springer*, p.431-450 (2015).
- (2) T. Kanai, Chapter 6: Tunable Colloidal Crystals Immobilized in Soft Hydrogels, Responsive Photonic Nanostructures, *RSC Publishing*, p.119-149 (2013).

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：紫外線反射材及びそれを用いた化粧材
発明者：金井俊光、大木智未
権利者：横浜国立大学
種類：特許
番号：特願 2014-216596
出願年月日：2014年10月23日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tkanailab.ynu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金井 俊光 (KANAI TOSHIMITSU)
横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：10442948