

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420703

研究課題名(和文) ナノ粒子分散マグネトロロジー流体の創製と可逆な機能性接合

研究課題名(英文) Development of nanoparticle-dispersed magnetorheological fluids for reversible and functional joining

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：アークプラズマ法によりバルク鉄をナノ粒子化するとともに、耐酸化性と液中分散安定性を高めた表面改質により、オイルを溶媒とする高濃度の磁性コロイドを合成した。このFeナノ粒子分散磁性コロイドに、これまでの磁性コロイドの中では最も高いマグネトロロジー(MR)効果を観察した。MR効果とは磁場下で流動性が液体からゲルに等温可逆的に変化する現象である。さらに、この磁性コロイドを用いた流体デバイスに、人の感触を模倣する機能(ハプティックインターフェース)の可能性を見出し、ソフトな機能性接合材料としての応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：A high concentration magnetic colloid was synthesized by dispersing Fe nanoparticles in oil phase. The Fe nanoparticles were synthesized from a bulk Fe by arc plasma method, and were surface-modified to enhance oxidation resistance and dispersion stability. The highest magnetorheological (MR) effect among magnetic colloids was observed in this magnetic colloid. MR effect is a phenomenon in which the fluidity changes isothermally reversibly from a liquid to a gel under a magnetic field. In addition, we have found a function to mimic human feeling (haptic interface) for a fluidic device using the magnetic colloid, and it is expected to be applied as a soft material with reversible joining function.

研究分野：無機材料科学

キーワード：磁気粘性効果 コロイド ナノ粒子 レオロジー

### 1. 研究開始当初の背景

マグネトロロジー (MR) 流体は機能性流体の一つとして知られる。これはシリコンなどの潤滑オイル中に約 10 $\mu\text{m}$  径を有する強磁性金属粒子 (主に Fe) を分散させた非コロイド溶液であり、磁場強度に応じて、液体から流動性を失ったゲルまで、そのレオロジー特性が大きく変化する特徴を有する。

MR 流体の可変なレオロジー挙動は、感触などの力の情報を伝えるハプティックデバイス、人工関節、安全な人間共存型ロボット等に応用できると期待されている。しかし、従来の MR 流体はミクロンサイズゆえに (非コロイド系) 粒子沈降や部材磨耗等が大きな問題となっている。そのため、コロイド系であるナノ粒子分散 MR 流体の開発が基礎および応用の両面から重要な研究課題となっている。

MR 効果は磁場下での分散粒子の鎖状構造化に起因する。磁場下で多くの粒子鎖が形成されれば、溶媒はその間に捕捉されて、系全体として流動性を失ったゲルになる。単純な粒子鎖モデルでは、このゲル (固体) の強度は粒子鎖一本の張力と鎖数の積に比例し、それぞれは粒子間の磁気的双極子相互作用力と固体濃度で決まる。この指針に基づいて、非コロイド系では、飽和磁化の高い Fe 粒子を選定し、その高濃度化が図られている。

コロイド系では、ナノ粒子に作用する熱揺らぎ (ブラウン運動) と粒子表面間の分子間力の影響が無視できなくなる。前者は鎖状構造化を弱め、また後者は粒子凝集をもたらして実効的な鎖数を減少させる。両者ともに、MR 効果にマイナス因子となる。例えば、磁性コロイドとして有名な磁性流体には MR 効果がほとんど観察されないが、これは前者の影響のためである。ナノ粒子分散系に MR 効果を発現するためには、これらの相互作用を考慮した磁性ナノ粒子のデザイン (飽和磁化、サイズ、界面設計等) が必要になる。しかし、その試みは国内外でほとんど見られない。

### 2. 研究の目的

磁性ナノ粒子のデザイン (コア・シェル型 Fe ナノ粒子の構造制御) によるナノ粒子の分散性と磁気的相互作用力の飛躍的向上を図るとともに、磁場下でナノ粒子の独立分散状態から 3 次元網目構造 (溶媒の捕捉) への変化を誘起して、液体からゲルに等温可逆的に転移する MR 流体の創製を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) Fe ナノ粒子の合成

MR 流体には飽和磁化の高い材料が望まれる。Fe は室温で単体金属の中で最も飽和磁化の高い材料である。そこで、本研究ではアークプラズマ法 (図 1) により Fe ナノ粒子を合成した。この方法は不活性ガス中で物質をアーク加熱にて蒸発させ、その後急速に冷却させてナノ粒子を生成するものであり、純金属のナノ粒子化に適している。また、分子性が

スの導入と非対称アークプラズマによって大量合成が可能になることも既に見出している。

#### (2) Fe ナノ粒子の界面設計

MR 流体の溶媒はシリコンオイル等の非極性溶媒である。非極性溶媒中では電気二重層等の界面設計は難しいため、別の分散安定化が求められる。本研究では、物理・化学的な界面設計を提案・実証した (図 2)。まず、合成直後の Fe ナノ粒子に Ar+2%O<sub>2</sub> 雰囲気下で凹凸のある酸化表面を形成した。表面ラフネスは  $\sim 2\text{nm}$  である。表面ラフネスは粒子表面間のファンデルワールス引力を低減する効果がある。続いて、オイルと相溶性のある低分子脂肪酸の吸着、あるいはシランカップリング処理を行って表面を疎水化し、オイルとの濡れ性を向上させる。本界面設計により、10vol% 以上の高濃度化を可能にした。沈降試験を行ったところ、1000 時間を超えても顕著な相分離は観察されなかった。また、表面改質後でも粒子の飽和磁化は高い値 ( $\sim 190\text{emu/g}$ ) を示した。

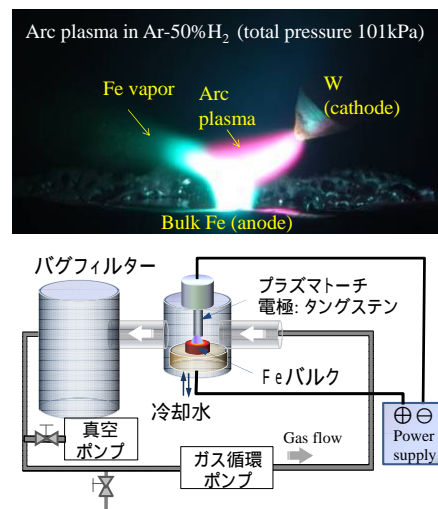


図 1 Fe ナノ粒子合成中のアークプラズマ発生部 (上) と装置の概略図 (下)

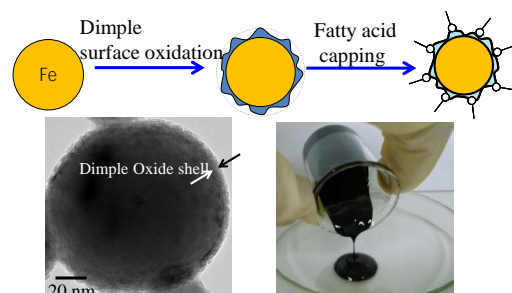


図 2 本研究の 2 段階表面改質法

#### (3) MR 効果の測定・可視化

磁場をせん断面に垂直に印加できる装置をレオメーターに組み込んで、磁場下での流動曲線や動的粘弾性を測定した。

磁場下における溶媒中ナノ粒子の配向性を評価するために、間接的な可視化を試みた。一定磁場で溶媒を除去しながら、配向した磁性ナノ粒子を基板上に分子間力で固定化させた。その後、SEM 観察を実施した。

#### (4) 磁性ナノ粒子の液相合成法

磁性ナノ粒子の単分散性を高めるために、種々の合成法の検討を進めた。気相法（アークプラズマ法）に加えて、液相法も調査した。

### 4. 研究成果

#### (1) Fe ナノ粒子分散コロイドの MR 効果

アークプラズマ法によって平均径 105nm の Fe ナノ粒子を合成し、続く 2 段階表面改質法によって Fe ナノ粒子分散コロイド (10vol%) を作製した。その流動曲線は印加した磁束密度の大きさに伴って大きく変化するとともに、明確なせん断降伏応力を示した (Bingham plastic 流動、図 3)。その降伏応力の大きさは、同一の固体濃度において、ミクロンサイズの粒子を分散させた MR 流体とほぼ同程度であった。本ナノ粒子系においても、磁場印加下で粒子鎖が形成されたためである (図 4)。

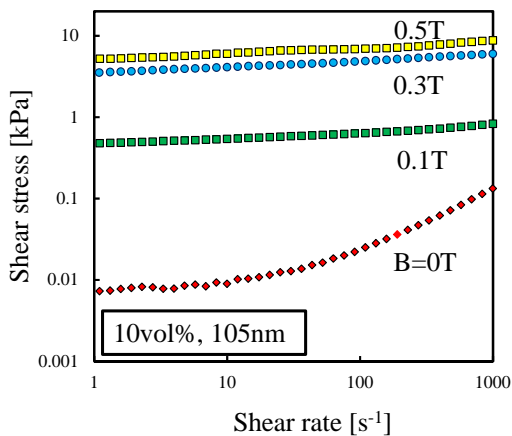


図 3 Fe ナノ粒子分散コロイドの磁場印加流動曲線

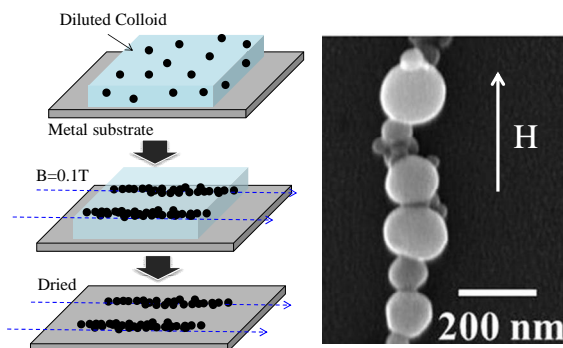


図 4 磁場印加下で固定化した Fe ナノ粒子鎖 (左) とその SEM 像 (右)

#### (2) 粒子サイズと MR 効果

磁性流体用粒子 (約 10nm)、ミクロン径の Fe 粒子 (約 8 $\mu$ m) および本研究の Fe ナノ粒子 (約 100nm) を用いて、10vol% の分散系を調製し、磁束密度  $B=0.5T$  下で流動曲線を測定した。流動曲線から求めたせん断降伏応力と平均径の関係を図 5 に示す。MR 効果の発現には、少なくとも約 100nm 以上のサイズを有する磁性粒子が必要である。

本実験結果、すなわち MR 効果のサイズ依存性は、異方的な磁気的相互作用と熱揺らぎに基づく等方的な相互作用を考慮した単純な議論で説明できる。磁気分極した二体粒子間の双極子相互作用エネルギーは粒子体積 (粒子半径の 3 乗) に比例する。ゆえに、この相互作用エネルギーと熱揺らぎ ( $k_B T$ ) との比は粒子径の関数になる。10nm の場合 (磁性流体用の磁性粒子サイズ)、この比は  $\leq 1$  となり、熱揺らぎ (ブラウン運動) の影響で粒子鎖の形成が阻まれる。一方、100nm ではこの比が  $> 1000$  となり、粒子鎖の形成に十分な磁気双極子相互作用力が発現する。

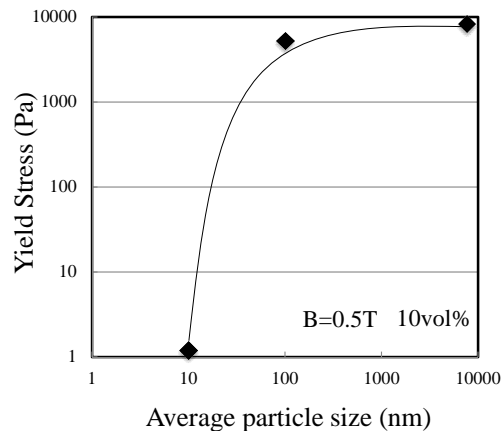


図 5 平均粒子径と磁場印加時の降伏応力との関係

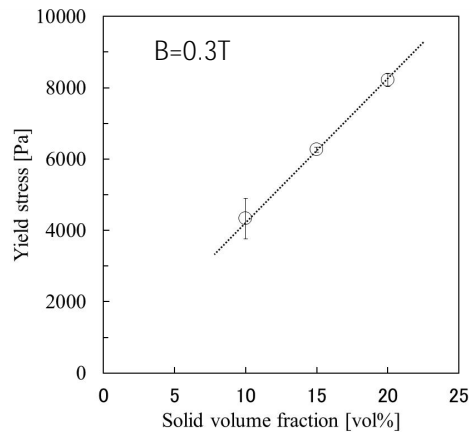


図 6 固体濃度と磁場印加時の降伏応力との関係

#### (3) ナノ粒子分散 MR 流体の高性能化

MR 流体をメカトロニクス分野に応用する場合、高いせん断降伏応力が求められる。粒

子鎖モデルでは、磁場印加でゲル化した場合のせん断降伏応力は粒子鎖の数の積に比例する。粒子鎖は濃度に比例するため、結果として、降伏応力は濃度に比例する。したがって、本研究では高濃度化による MR 流体の高性能化を進めた。

Fe ナノ粒子の2段階表面改質法によって少なくとも 20vol% までの高濃度化を達成し、せん断降伏応力は固体濃度に比例した (図 6)。また、20vol% の降伏応力は、報告されている磁性コロイド分散系の中で最も高い。メカトロニクスへの応用には少なくとも 10kPa の降伏応力が必要であるが、本研究では、15vol%、 $B=0.5T$  の場合に、 $>10kPa$  であった。その変化率 ( $B=0T$  のときの降伏応力との比) も重要なパラメータであり、その値は約 500 であった。この値も、我々の知る限り、磁性ナノ粒子の分散系の中では最も高い。

本研究の MR 流体では、磁場誘起のせん断降伏応力は印加磁束密度のべき乗 ( $n=1.3$ ) に比例する (図 7)。粒子の鎖状モデルでは印加磁束密度が低い場合に、 $n=1.5$  に比例することが知られており、本研究の値はモデルと良い一致を示した。

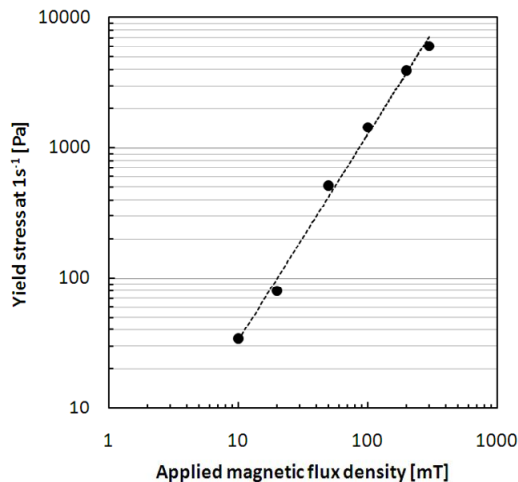


図 7 印加磁場とせん断降伏応力との関係

本研究で作製した Fe ナノ粒子分散 MR 流体に、比較的大きな MR 効果が観察された理由は、Fe ナノ粒子のサイズが鎖状形成に必要な条件を満たすこと、Fe の飽和磁化が高いこと、さらに高濃度分散の流体であることによる。

この流体は均質なため (ほとんど相分離しないため) 従来の流体と比べて、レオロジーの安定性が高いことが特徴ある。これは MR 流体デバイスを作製した場合に、性能の安定性を向上させることにつながると期待される。

#### (4) 単分散性 MR 用ナノ粒子の合成

アークプラズマ法は結晶性、磁気特性、合成速度に優れているが、得られるナノ粒子の粒子径分布幅は狭くはない。一方、種々の液

相法では、金属あるいは金属酸化物の単分散性の高い粒子が得られている。しかし、そのほとんどが数十 nm 以下であり、MR 流体に好適なサイズ ( $>100nm$ ) ではない。

本研究で検討した結果、多価アルコールを用いたソルボサーマル法によって、単分散性の高い  $Fe_3O_4$  (平均粒子径 $\sim 200nm$ ) を合成することができた。具体的には、塩基の存在下 ( $NaOAc$  or  $KOAc$ ) で  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  をエチレングルコールで熟成 ( $180^\circ C \cdot 24h$ ) させた。テンプレートや界面活性剤等は使用していない。今後は本方法のメカニズムを解明するとともに、コロイド化およびその MR 効果について明らかにする予定である。

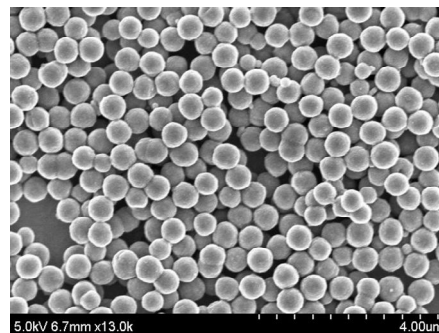


図 8 ソルボサーマル法によって合成した  $Fe_3O_4$  (平均粒子径 $\sim 200nm$ )

#### (5) その他

本研究のナノ粒子分散 MR 流体を用いてせん断モード型 MR 流体デバイスを試作した (図 9)。二つの円盤の間に MR 流体を入れ、磁場を加えたとき、MR 流体が固化 (ゲル化) するため二枚の円盤が接合される、すなわちクラッチになる。機械的なクラッチと比べて、流体で満たされているためダンパーとしても働く。それゆえ、極めて単純な構造ではあるが、振動が抑制されて静かな動力伝達も可能になる。

本研究ではこの MR 流体デバイスに磁場を制御することによって、柔らかさや硬さなどの感触伝達機能、すなわち力覚提示としての可能性を見出している。

今後はナノ粒子分散 MR 流体の性能向上を進めるとともに、ロボット・メカトロニクス分野への応用展開も目指していく。

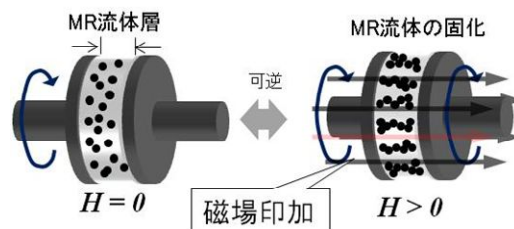


図 9 せん断モード型 MR 流体デバイスの概略図

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- (1) 阿部浩也、近藤光、内藤牧男、コロイドゲルのダイレクトライティング、セラミックス、セラミックス、Vol. 49, 2014, pp.872-874, 査読無
- (2) Shinya Yamanak, Takahiro Oiso, Yoshokazu Kuga, Hiroya Abe and Makio Naito, Transaction of JWRI, Vol.43, 2014, pp. 45-47, 査読無
- (3) Hiroya Abe, Akira Kondo, Makio Naito and Masayuki Yamaguchi, Transaction of JWRI, Vol.44, 2015, pp. 9-12, 査読無
- (4) Jean-Christopher Valmalette, Zhenquan Tan, Hiroya Abe and Satoshi Ohara, Raman scattering of linear chain of strongly coupled Ag nanoparticles on SWCNTs, Scientific reports, Vol.4, 2014, 5238/01-08, 査読有、DOI: 10.1038/srep05238

〔学会発表〕(計7件)

- (1) Nobuhiro Kai, Kazuo Kuruma, Akira Kondo, Hiroya Abe and Makio Naito, Novel Co-Precipitation Route to Synthesize NiO-ScSZ Nanocomposite for Solid Oxide Fuel Cells, IUMRS-ICA2014, August 24-30, 2014, Fukuoka, Japan
- (2) Zhenquan Tan, Satoshi Ohara, Hiroya Abe and Makio Naito, Carbon nanotubes based hydrogel materials: preparation, characterization and applications, The 5th ICCCI, July 7-10, Kurashiki, Japan
- (3) 野間淳一、上嶋優矢、赤岩修一、福井武久、中野政身、阿部浩也、鉄ナノ粒子を用いたMR流体の調製と触覚デバイスへの応用、化学工学会群馬大会 2015、2015年11月28日、桐生
- (4) 阿部浩也、粒子複合化と材料開発、2016年度粉体工学会春季研究発表会、2016年5月17日、京都(招待講演)
- (5) 阿部浩也、山中真也、野間淳一、ナノ粒子分散マグネトロロジー流体の開発、第34回日本ロボット学会学術講演会、2016年9月8日、山形大学(招待講演)
- (6) 野間淳一、和賀美音、曾田悠城、野々村美舟宗、阿部功、菊池武士、阿部浩也、中野政身、ナノMR流体のハプティクス分野への応用、第34回日本ロボット学会学術講演会、2016年9月8日、山形大学
- (7) Hiroya Abe, Kazuo Kuruma, Kazuyoshi Sato, Takasi Naka, Yoshikazu Suzuki, Spherically Self-Assembled Magnetite Nanocrystals for Magnetorheological Fluid, The 1st International Symposium on Creation of Life

Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development(iLIM-1), October 17-18, Osaka, Japan

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)  
取得状況(計0件)

〔その他〕

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

## 6. 研究組織

- (1)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
- (2)研究分担者  
無し
- (3)連携研究者  
無し
- (4)研究協力者  
野間 淳一(NOMA Jun-ichi)  
(株)栗本鐵工所・技術開発室