

令和 4 年 9 月 2 日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2017～2021

課題番号：17H06467

研究課題名（和文）界面活性剤を用いた多連続多孔質構造の形成

研究課題名（英文）Synthesis of polycontinuous porous structure using surfactants

研究代表者

高見 誠一（Takami, Seiichi）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：40311550

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 84,600,000円

研究成果の概要（和文）：セラミックスナノ粒子の分散液を調製し、これよりミリメートルサイズの枠上で極小曲面を形成した後に乾燥して、セラミックス極小曲面を形成するという手法を開発した。形成したセラミックス極小曲面は、YSZナノ粒子を用いた場合には97.6 wt%という極めて高い濃度でセラミックスナノ粒子を含むと同時に、直径1 mmのヘリコイド構造をとっている。枠形状を変えることで、様々な極小曲面の形状をとるセラミックス膜の形成にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した極小曲面の形状を有したセラミックスナノコンポジット薄膜の形成手法は、数学が予測・設計する様々な極小曲面の構造を材料科学において実現する手段となる。これより、材料科学の研究者が持つ先入観を排した数学者の発想に基づく材料合成を可能とした。また、この手法の開発とともに数学、特に幾何解析学との連携を通じ、数学者の考える概念に対応する物質・材料を用いた研究の提案に至った。

研究成果の概要（英文）：In this research, we developed a method to prepare ceramic films as a minimal surface by drying ceramics dispersion liquid spanned on a micrometer-size frame. Prepared ceramics films contained 97.6 wt% YSZ nanoparticles with a helicoid structure. We also prepared different minimal surfaces by designing frame structure.

研究分野：化学工学

キーワード：極小曲面 ナノコンポジット薄膜 セラミックスナノ粒子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

本研究の開始時点において、数学と材料科学の間では、材料科学において得られた結果の解析・解釈に数学を活用するという形や、目的とする機能を有する構造を最適化するため数学に基づいた議論を行うなどという形で連携が進められてきた。これは、材料科学から数学へのアプローチとも言えるが、その逆となる数学から材料科学へのアプローチ、例えば、数学より予測をされた構造を材料科学の手法を用いて実現するというアプローチは多くなかった。その1つの例は、 sp^2 結合のように平面上で 120° ずつ角度をなす3方向への結合手を有する基本構造より3次元的な K4 構造を形成できるという数学の発想に対し、分子を構成単位として K4 構造を実現したという研究であるが、この他にも数学からの発想を実現できる実験的手法があれば、数学と材料科学との連携が一層進み、材料科学のみでは思いつかない材料・構造の実現につながると期待される。

一方、セラミックスは耐熱性・耐薬品性などの性質を持ち、触媒及び触媒担体や機械部品などとして利用されてきた。その利用にはセラミックスの形状を目的に合わせて加工する必要があり、これまでは切削加工や粉体からの圧縮成形などが行われてきた。しかし、これらの手法は、数ミリメートル程度以上の大きさの加工を対象としており、これより小さなスケールの構造を作成することは困難であった。近年発達が著しい3Dプリンターを用いる場合でも、セラミックスを対象とする場合は同様であり、これらの手法と異なるセラミックスの構造形成手法が期待されていた。

2. 研究の目的

研究開始時の以上のような議論と背景の下、本研究では、極小曲面の形状を持つセラミックスナノコンジット薄膜の形成手法の開発に取り組んだ。極小曲面とは、枠上に張られた曲面のうち極小の面積を持つものであり、例えば枠上に張られた石けん膜は極小曲面の形状を持つ。枠の形状を決めれば、数学より極小曲面の形状を予測することが可能であり、複雑な形状を持つ枠を形成できれば、ミリメートルサイズの微小な枠であっても、同様のスケールで複雑な極小曲面を実現可能である。また、極小曲面を張るために用いる溶液としてセラミックスナノ粒子の分散液を利用すれば、極小曲面を形成後に乾燥することで、同じ形状を持つセラミックスナノコンジット薄膜の形成が可能となろう。そこで本研究では、小さなサイズの枠を作成し、セラミックスナノ粒子の分散液を用いて枠上に極小曲面を張り、これを乾燥することで極小曲面の形状を有するセラミックスナノコンジット薄膜を形成する手法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

3 - 1 ナノ粒子分散液の調製

以下に示すようにイットリウム安定化ジルコニア (YSZ) ナノ粒子分散液を調製した。0.04 - 0.20 M のプロピルガレート水溶液を調製し、1.0 M の NaOH 水溶液を滴下して pH を 9.9 に制御後、YSZ ナノ粒子を分散させた。分散液中の YSZ ナノ粒子の濃度は 9.97 ~ 61.9 wt% とした。TiO₂ ナノ分散液の調製では、セチルトリアミンアンモニウムブロミド (CTAB) を蒸留水ないし蒸留水とエタノールの混合溶媒に溶解させ、この溶液に TiO₂ ナノ粒子を分散させて分散液中の TiO₂ ナノ粒子の濃度が 15 ~ 45 wt% となるようにした。TiO₂ ナノ分散液では、さらに 0.995 ~ 5.01 wt% のポリビニルアルコール (PVP) を添加した。

3 - 2 極小曲面を張る枠の作成

本研究では、直径 0.1 mm のステンレス細線を加工し、コイル状の枠を形成した。コイルの直径は 1 mm であり、ピッチ角度を 10° とした。全長は 5.5 mm である。さらに、3Dプリンターを用いることで、図1に示すヘリコイド、Enneper 曲面を形成するための枠を形成した。

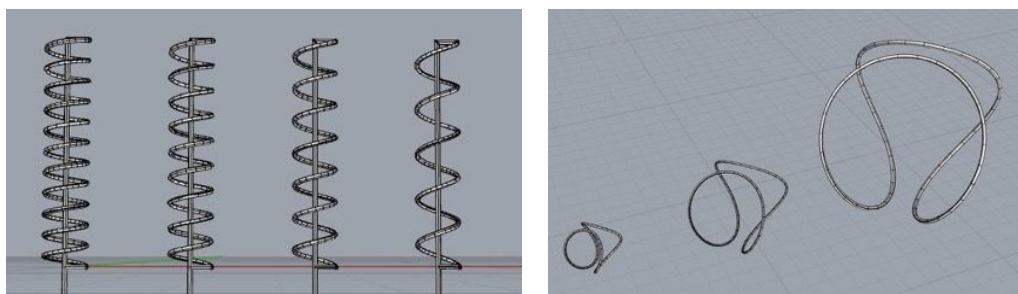


図1 ヘリコイドおよび Enneper 曲面状の枠構造

3 - 3 ナノコンポジット膜の形成と分散液の物性評価

以上の手順で作成した枠構造を分散液に浸して引き上げた後、室温にて自然乾燥させることでナノコンポジット膜の形成を試み、膜生成の可否を判断した。さらに、膜生成の可否に分散液の物性が与える影響を評価するため、以下のように分散液の物性評価を行なった。

分散液の表面張力は Wilhelmy 法で行なった。また、粘度は EMS 粘度計を用いて評価した。分散液中におけるナノ粒子の分散性については、動的光散乱法を用いて希薄溶液中の凝集径を評価することで、実際に用いた濃厚分散液中における凝集状態の傾向を推測した。

4 . 研究成果

4 - 1 YSZ ナノコンポジット膜の形成

ステンレス製ヘリコイド状枠を用いて YSZ ナノコンポジット膜の形成を試みた中で、乾燥後に極小曲面形状の YSZ ナノコンポジット膜の作成に成功した例を図 2 に示す。これより、極小曲面形状のナノコンポジット膜を形成可能であることが明らかとなった。

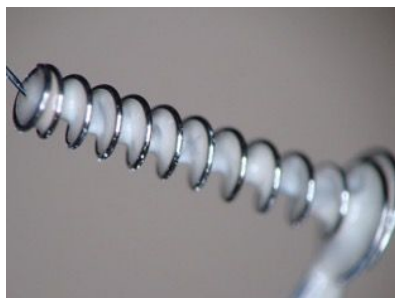


図 2 YSZ を用いたヘリコイド状枠へのナノコンポジット膜の作成

ここに示したナノコンポジット膜中の粒子濃度は 97.6 wt% であり、本研究で開発した手法により非常に高いナノ粒子濃度を持つナノコンポジット薄膜を極小曲面として形成できることを確認した。同様の分散液条件を用いることで、図 3 に示すように異なる枠形状でもナノコンポジット極小曲面を形成することに成功した。



図 3 ナノコンポジット Enneper, 高次数 Enneper 曲面

このように YSZ ナノ粒子の分散液からナノコンポジット極小曲面が形成できることが明らかとなったが、極小曲面を形成可能な条件を明らかにするため、YSZ 濃度、プロピルガレートの濃度を変えつつステンレス製ヘリコイド上への成膜を試みた。その結果を表 1 に示す。

表 1 YSZ ナノコンポジット極小曲面の形成可能な条件

		Propyl gallate [M]				
		0.040	0.080	0.12	0.16	0.20
YSZ [wt%]	10	×	×	×	×	×
	20	×	×	×	×	×
	30	×	×	×	×	×
	40	×	×	■	×	×
	50	×	■	■	■	■
	60	×	■	■	■	■

表 1 より、YSZ 粒子濃度が高く、さらに界面活性剤濃度が 0.080 M 以上の条件で目的形状に

近い膜の作成ができることが明らかとなった。この傾向は、粒子濃度は濃い方が望ましく、また、界面活性剤の濃度には最適条件が存在することを示している。濃度については、乾燥後にクラックなどが生じず、連続膜を形成するために高い濃度の YSZ ナノ粒子が含まれる必要があることを示していると考察できる。また、界面活性剤の濃度については、表面張力・粘度の測定結果より、粒子分散液の表面張力・粘度が界面活性剤の濃度に応じて変化し、その最適値としてこの枠に対しては 0.12 M という濃度が最適であったと考える。

本研究では、さらに枠の形状が膜の作成可否に及ぼす影響を考慮するため、ヘリコイド状枠のピッチを変えた枠を 3D プリンターで作成し、これを用いて膜の作成の可否を調べた。その結果を表 2 と表 3 に示す。

表 2 5 巻ヘリコイド状枠を用いた YSZ ナノコンポジット極小曲面の形成条件

	Propyl gallate [M]				
	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20
YSZ [wt%]	20	×	×	×	×
	30	×	×		
	40	×			
	50	×			
	60				

表 3 11 巻ヘリコイド状枠を用いた YSZ ナノコンポジット極小曲面の形成条件

	Propyl gallate [M]				
	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20
YSZ [wt%]	20	×	×	×	×
	30	×	×	×	×
	40	×	×	×	×
	50	×	×	×	×
	60	×	×		×

これより、ピッチが広い方が極小曲面のナノコンポジット膜を作成しやすいことが明らかとなった。これは、ピッチが狭いと枠中に多くの分散液が滞留するため乾燥後に過剰量のナノ粒子が枠上に残り、ヘリコイドの形状を取らないためと考える。

4 - 2 TiO₂ ナノコンポジット膜の形

上記と同様に、TiO₂ ナノ粒子を用いて様々な両親媒性物質存在下でナノコンポジット膜の作成を試みたが、膜の作成が困難であるため、PVA、PVP などのポリマーを加えた分散液を用いた極小曲面の形成を試みた。その結果を図 4 に示す。



図 4 ヘリコイド状枠を用いた TiO₂ ナノコンポジット極小曲面の作成

溶媒が全て揮発したと仮定すると、乾燥後の膜中の粒子濃度は 85 wt% となり、YSZ ナノコンポジット同様に高い粒子濃度を実現した。膜が形成可能な条件を評価した所、表 4 に示すように、

ポリマー濃度が 3 wt%かつ粒子濃度 20 ~ 30 wt%での条件でヘリコイド状極小曲面の形成に成功した。

表 4 TiO₂ 極小曲面の形成可能な条件

		部分けん化型 PVA [wt%]				
		1	2	3	4	5
TiO ₂ [wt%]	20	×	■	■	■	■
	25	×	■	■	■	■
	30	×	■	■	■	■
	35	×	■	■	×	×
	40	×	■	×	×	×
	45	■	×	×	×	×

ここで用いた分散液の粘性および表面張力を測定した結果より、TiO₂ ナノ粒子の濃度が高くなると分散液の粘度が高くなるため、枠中に留まる分散液の量が多くなり、乾燥時にヘリコイド状極小曲面を形成しないと考える。また、ポリマー濃度が低い条件でTiO₂ ナノコンポジット膜が形成されないのは、乾燥時に亀裂が進展していくためである。

さらに、枠形状がコンポジット膜形成に与える影響を評価するためヘリコイドの巻き数を変えた枠上への形成の可否を評価した結果、YSZ ナノコンポジット膜と同様に、巻き数が小さくピッチが大きいほどナノコンポジット膜の形成が容易であることが明らかとなった。これも、ピッチが大きいと枠内部に留まる分散液の量が小さいことからナノコンポジット膜の形成が容易になると考える。

4 - 3 まとめ

数学より提案される構造を材料科学において実現する手法の1つとして、極小曲面の形状を有したセラミックスナノコンポジット薄膜の形成を提案し、その形成手法の開発を行った。具体的には、セラミックスナノ粒子の分散液を調製し、これを用いてミリメートルサイズの枠上に極小曲面を形成した後に乾燥して、セラミックスナノコンポジット薄膜を極小曲面の形状で形成することに成功した。

形成されたセラミックスナノコンポジット薄膜は、YSZ ナノ粒子の場合には 97.6 wt% という極めて高い濃度でセラミックスナノ粒子を含んでおり、新しいセラミック加工・成形手法を開発したと言っても過言ではない。数学に基づく枠形状の設計により極小曲面の形状をある程度自由に変えることも可能であり、数学が提案する材料構造の形成を実現する材料合成手法を新たに実現できたと考える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takezawa Kengo, Lu Jinfeng, Numako Chiya, Takami Seiichi	4. 巻 23
2. 論文標題 One-step solvothermal synthesis and growth mechanism of well-crystallized Ga_2O_3 nanoparticles in isopropanol	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 6567 ~ 6573
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ce00728a	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 Hao Xiaodong, Chen Chunlin, Saito Mitsuhiro, Yin Deqiang, Inoue Kazutoshi, Takami Seiichi, Adschiri Tadafumi, Ikuhara Yuichi	4. 巻 14
2. 論文標題 Direct Imaging for Single Molecular Chain of Surfactant on CeO_2 Nanocrystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 1801093 ~ 1801093
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.201801093	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 Litwinowicz Andrzej-Alexander, Takami Seiichi, Asahina Shunsuke, Hao Xiaodong, Yoko Akira, Seong Gimyeong, Tomai Takaaki, Adschiri Tadafumi	4. 巻 21
2. 論文標題 Formation dynamics of mesocrystals composed of organically modified CeO_2 nanoparticles: analogy to a particle formation model	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 3836 ~ 3843
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CE00473D	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 Taira Toshiaki, Yanagimoto Takaya, Sakai Kenichi, Sakai Hideki, Imura Tomohiro	4. 巻 11
2. 論文標題 $\text{Au}(\text{NHC})$ -, $\text{Ag}(\text{NHC})$ -, and $\text{Pd}(\text{NHC})$ -coordination-driven diverse self-assembly of an N-heterocyclic carbene-based amphiphile	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 17865 ~ 17870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA02719K	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10件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 竹澤 健悟, 高見 誠一
2. 発表標題 イソプロパノール中における -Ga203ナノ粒子のソルボサーマル合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤公星, 山本尚武, 高見誠一
2. 発表標題 水溶性原料を用いた酸化ハフニウムナノ結晶の連続水熱合成
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Noriaki Yoshihara, Rikuto Takai, Seiichi Takami
2. 発表標題 Production of ZrO ₂ nanocomposite films as a minimal surface
3. 学会等名 International Conference on Discrete Geometric Analysis for Materials Design (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高見誠一, 高井陸斗, 吉原明典
2. 発表標題 セラミックスナノコンポジット極小曲面薄膜の合成
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高見誠一
2. 発表標題 セラミックスナノコンポジット極小曲面薄膜の合成
3. 学会等名 日本物理学会 第 76 回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Seiichi Takami
2. 発表標題 Fabrication of micrometer-size complicated nanocomposite film structures designed by mathematics
3. 学会等名 Polymers and networks via topology and entanglement (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seiichi Takami
2. 発表標題 Challenge with mathematics to fabricate microstructures using minimal surfaces
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Rikuto Takai, Seiichi Takami
2. 発表標題 Preparation of ZrO ₂ Nanocomposite Film using Minimal Surface as Template
3. 学会等名 PACRIM13 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高井陸斗、高見誠一
2. 発表標題 極小曲面を利用したナノ・マイクロ構造の形成
3. 学会等名 ナノ学会第16回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高見誠一
2. 発表標題 数学との連携に基づく極小曲面を利用したナノ・マイクロ構造への挑戦
3. 学会等名 第11回 物性科学領域横断研究会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	遠藤 明 (Endo Akira) (30356604)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・部門長 (82626)	

	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 協力者	平 敏彰 (Taira Toshiaki)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・主任研究員 (82626)	

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