

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286019

研究課題名(和文) 内包粒子の規則配列構造を外場制御できる新規中空コロイド結晶の作製と機能創出

研究課題名(英文) Fabrication of functional colloidal crystals containing movable inner cores with their locations controlled by external fields

研究代表者

長尾 大輔 (Nagao, Daisuke)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50374963

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,000,000円

研究成果の概要(和文)：金ナノ粒子間で生じる表面増強ラマン散乱の強度が近接する粒子間距離に強く依存することが知られるように、微粒子界面が関わる特性を機能として利用するには、粒子の分散・凝集状態を精密に制御することが求められる。しかしながら、液中で分散安定な粒子はその状態を維持し続け、一方、不安定化した粒子は凝集し続ける傾向があるため、数個単位の粒子の分散・凝集制御は一般に困難である。これに対して研究代表者は、可動性コア粒子を内包した中空粒子配列体を作製し、粒子数個が関わる粒子間距離を交流電場等の外場によって可逆的に制御できることを、配列体内に埋め込んだコア粒子の挙動と空間配置を直接観察することで実証した。

研究成果の概要(英文)：The field strength in surface enhanced Raman scattering between plasmonic nanoparticles strongly depends on distances between the nanoparticles. Precise control over dispersion-aggregation of particles in a suspension is required to apply the intrinsic surface properties of particles to functional devices. Since unstable particles in a suspension generally aggregate to form large aggregates, it is very difficult to handle aggregates composed of a small number of particles. In the present work where hollow type colloidal crystals incorporating movable cores were fabricated, direct observations of the movable core with an optical microscope experimentally proved that the distance between particles incorporated in the colloidal crystal could be reversibly controlled by application of external field such as AC electric field.

研究分野：材料化学工学

キーワード：ナノ粒子 中空粒子 規則配列 可動

1. 研究開始当初の背景

複合材料に関する従来研究では、例えばコアとなる材料を異種材料で単に被覆する、あるいは2種以上の異なる材料を均一に混ぜあわせる等の複合化法を採用する研究が多かった。しかしながら、これらの手法では各構成材料が本来有する機能が損なわれた状態で複合化される場合もあり、目的とする機能を複合材料から十分に引き出せないこともある。コア-シェル型複合粒子を例に取れば、コア粒子間の凝集防止やコア粒子の劣化抑制(酸化防止など)を目的として従来のコア粒子は、シリカなど化学的安定性の高い材料で被覆されてきたが、コアを直接コーティングする手法では、異種材料が直接コア表面と接するため、コア表面での触媒活性、あるいはコア表面近傍の分極状態などが大きく変化し、複合化しても期待したような機能が十分に発現しないことが多く見られていた。

2. 研究の目的

研究開始当初の背景に鑑み本研究では、図1に示すように、中空構造内に埋め込まれた可動性の粒子(Yolk/Shell型複合粒子)をサブマイクロメーターオーダーで合成し、同粒子を集積化することで、新規な中空コロイド結晶(これ以後、Yolk/Shell型コロイド結晶)を作製する。中空構造に埋め込む材料としては、サブミクロンサイズのシリカ粒子だけでなく、電場応答性に優れるチタニア粒子、金ナノ粒子等も検討し、印加する外場の周波数や強度に応じて埋め込んだ材料がランダム分布構造を示したり、あるいは規則配列構造を示したりするような、スイッチング機能を有する新規機能性材料の開発につなげることを目的とした。

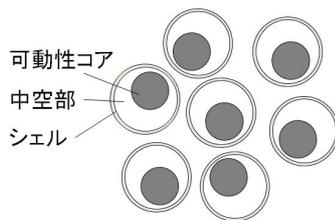


図1 Yolk/Shell型粒子の概念図

3. 研究の方法

可動性コアを内包する新規コロイド結晶の作製手法を確立するため、内包コアの可動性を確保しつつ、粒径が均一な(単分散な)Yolk/Shell型複合粒子を合成できるプロセス(具体的にはハードテンプレート法)の検討と、合成した複合粒子を規則配列させることができる自己組織化法の両者を検討することにした。

粒子合成には、ソープリー乳化重合とゾルゲル法(金属アルコキシド重合)を中心とした液相反応プロセスを活用した。無機コアを有機ポリマーで被覆する過程では、無機コアの表面をシランカップリング剤で表面修

飾し、両材料の親和性を高めるようにした。また、ハードテンプレート法による中空構造形成過程においては、有機ポリマー除去のための焼成プロセスまたはポリマー溶出プロセスにおいて、外殻が変形せず中空部が維持されるシェル厚についても合わせて調べた。

4. 研究成果

初めに、シリカコアを内包した単分散Yolk/Shell型複合粒子を合成した。室温で乾燥させたYolk/Shell粒子内のコアはシェル内壁に固着し、内包コアがシェル内で動く型複合粒子は得られなかった。これに対して、高温条件を保った状態で乾燥させた型複合粒子の集積体は、内包コアの可動性が完全に損なわれることなく、Yolk/Shell型粒子集積体から水を滴下すれば、内包コアが再び動き出す様子が見られた。このときシリカコアは、外殻シェルが形成する閉ざされた空間をブラウン運動(ランダム運動)していた。

この可動性シリカコアを内包したYolk/Shell型複合粒子の二次元集積体に対して交流電場を印加したところ、閉空間内のコア運動が印加電場の周波数に強く依存することがわかった。すなわちMHz程度の周波数帯域の交流電場を印加しても内包コアの運動に大きな変化は見られなかったが、kHz程度の周波数帯域の電場を印加すると、内包コアの運動に大きな変化が見られた。具体的には、閉空間内のコアが電場強度の増大とともに、ブラウン運動から異方的ブラウン運動(印加電場方向に対して垂直な運動)、さらに強い電場を印加するとブラウン運動が著しく抑制され、コアがシェル空間内の中央部に留まる傾向が見られた。ブラウン運動 異方的ブラウン運動 抑制ブラウン運動の遷移は、いずれも可逆的に起こり、外部から印加する電場強度によってコロイド結晶の内部構造を可逆的に変えられることを見出した。ブラウン運動は一般に液中に離散状態で分散する微小粒子に見られ、その運動はランダムである。一方、本研究で作製したYolk/Shell型コロイド結晶内部では、外殻が形成する微視的空間でコアがランダム運動し、かつコロイド結晶全体では同ランダム運動が秩序的に構造化されており、ブラウン運動という無秩序運動を一つの材料内で秩序化できたことに新規性がある。

二次元配列体で確認できた「無秩序運動の秩序化」を3次元空間に拡張するため、Yolk/Shell型コロイド結晶の多層化も試みた。自然沈降法により作製した3次元Yolk/Shell型コロイド結晶に可視光を照射し、反射スペクトルを測定したところ、入射角によってピーク波長が変化するスペクトルが得られた。Braggの反射式を用いて検出ピーク波長を調べたところ、3次元Yolk/Shell型コロイド結晶を構成する材料の屈折率、中空部の体積、面間隔を考慮することで、入射角に依存する実測反射ピーク波長を表現することができ

た。これらの結果から、入射角に依存する反射ピークは、中空内に閉じ込められたコアに由来することを特定することができた。

チタニアコアを内包した Yolk/Shell 型複合粒子の合成では、新たな異形粒子の合成プロセスを提案することができた。具体的には、シリカ外殻で覆われたコア - シェル粒子 (アモルファスな球状無機コアを有機ポリマーシェルで被覆した粒子) の熱処理過程では、球状無機コアが等方的に収縮して結晶化するのではなく、異方的に変形しながら結晶化することを明らかにした。これにより、異形粒子を内包した Yolk/Shell 型複合粒子の新しい合成法を提案することができた。従来、異方性粒子の規則配列化には、電場や磁場など外場を利用したものが多く報告されているが、今回作製した異形粒子内包 Yolk/Shell 型複合粒子を利用すれば、異形粒子の構造秩序化も容易となり、異形粒子由来の配向性を高次利用した新しい機能性材料開発につながることも可能である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 13 件)

- (1) Kanako Watanabe, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, Arnout Imhof, Alfons van Blaaderen, Daisuke Nagao, "Yolk/shell colloidal crystals incorporating movable cores with their motion controlled by an external electric field," *Langmuir*, 査読有, 33, 2017, 296 - 302.
DOI:10.1021/acs.langmuir.6b03116
- (2) Haruyuki Ishii, Shunsuke Kawai, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Phosphor-free silica-coating of monodisperse cores for dual functionalization with luminescent and mesoporous shell," *Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有, 241, 2017, 366 - 371.
DOI:10.1016/j.micromeso.2016.12.014
- (3) Kenta Yamada, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, "Optimized thermal treatment for preparation of double inverse opals incorporating movable cores," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 査読有, 50, 2017, 64 - 67.
DOI:10.1252/jcej.16we146
- (4) Chika Suwabe, Noriko Yamauchi, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, "Low-temperature synthesis of water-dispersible magnetic composite particles with high monodispersity," *Colloid and Polymer Science*, 査読有, 294, 2016, 2079 - 2085.
DOI:10.1007/s00396-016-3971-y
- (5) Kanji Kadowaki, Haruyuki Ishii, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Imprinting dimples on narrowly dispersed polymeric spheres by heterocoagulation between hard polymer particles and soft oil droplets," *Langmuir*, 査読有, 32, 2016, 11600 - 11605.
DOI:10.1021/acs.langmuir.6b02688
- (6) Haruyuki Ishii, Shunsuke Kawai, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Synthesis of phosphor-free luminescent, monodisperse, mesoporous silica nanoparticles in the co-presence of double- and single-chain cationic surfactants," *Advanced Powder Technology*, 査読有, 27, 2016, 448 - 453.
DOI:10.1016/j.appt.2016.01.010
- (7) Haruyuki Ishii, Naoto Kuwasaki, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Environmentally adaptable pathway to emulsion polymerization for monodisperse polymer nanoparticle synthesis," *Polymer*, 査読有, 77, 2015, 64 - 69.
DOI:10.1016/j.polymer.2015.09.002
- (8) Hayato Takahashi, Daisuke Nagao, Kanako Watanabe, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, "Magnetic field aligned assembly of nonmagnetic composite dumbbells in nanoparticle-based aqueous ferrofluid," *Langmuir*, 査読有, 31, 2015, 5590 - 5595.
DOI:10.1021/acs.langmuir.5b00737
- (9) Kanako Watanabe, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, "Rattle-type colloidal crystals composed of spherical hollow particles containing an anisotropic, movable core," *Langmuir*, 査読有, 31, 2015, 5306 - 5310.
DOI:10.1021/acs.langmuir.5b01148
- (10) Kenta Yamada, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, "Fabrication of double inverse opals via binary colloidal crystals of inorganic-organic core-shell particles and inorganic nanoparticles" *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 査読有, 48, 2015, 933 - 936.
DOI:10.1252/jcej.15we047
- (11) Chika Suwabe, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, "Chemical bonding heterocoagulation of nanoparticles onto polymeric spheres by two-step addition of polymerizable coupling agent," *Colloid and Polymer Science*, 査読有, 293,

2015, 2095 - 2100.

DOI:10.1007/s00396-015-3603-y

- (12) Mikio Konno, Daisuke Nagao, "Monodisperse polymer particles," Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 査読有, 4th Edition, 2014, 1 - 26
DOI: 10.1002/0471440264.pst617
- (13) Haruyuki Ishii, Motohiro Ishii, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Advanced synthesis for monodisperse polymer nanoparticles in aqueous media with sub-millimolar surfactants," Polymer, 査読有, 55, 2014, 2772 - 2779.
DOI:10.1016/j.polymer.2014.04.011

〔学会発表〕(計 24 件)

- (1) 小濱奈月, 石井治之, 今野幹男, 長尾大輔, "磁場応答特性向上のための磁性複合粒子の液中分散性制御," 化学工学会第 82 年会, 芝浦工業大学(東京都・江東区), 2017 年 3 月 6 - 8 日
- (2) 八幡あゆみ, 石井治之, 今野幹男, 長尾大輔, "単分散粒子を鋳型としたポリマーインバースオパール作製のプロセスについて," 化学工学会第 82 年会, 芝浦工業大学(東京都・江東区), 2017 年 3 月 6 - 8 日
- (3) 重田望, 石井治之, 長尾大輔, "ナノ粒子担持状態を制御可能なポリマー層形成プロセスに関する検討," 第 19 回化学工学会学生発表会【東日本】, 東京農工大学(東京都・小金井市), 2017 年 3 月 4 日
- (4) 田島優衣, 門脇侃志, 石井治之, 今野幹男, 長尾大輔, "重合性シリコン油滴とのヘテロ凝集を利用したポリマー粒子表面の凹凸制御," 第 19 回高分子ミクロスフェア討論会, 千葉大学(千葉県・千葉市), 2016 年 11 月 7 - 9 日
- (5) Y. Tajima, H. Ishii, M. Konno, D. Nagao, "Synthesis of golf ball-like particles using monodisperse oil droplets," 12th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, Gotemba Kogen Resort Toki No Sumika(Shizuoka・Gotenbashi), 2016 年 11 月 2 - 4 日
- (6) 田島優衣, 石井治之, 今野幹男, 長尾大輔, "シリコン油滴を利用したヘテロ凝集による粒子表面凹凸制御," 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島大学(徳島県・徳島市), 2016 年 9 月 6 - 8 日
- (7) 奈良光展, 石井治之, 今野幹男, 長尾大輔, "メソポーラスシリカ粒子の単分散化と細孔径制御," 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島大学(徳島県・徳島市), 2016 年 9 月 6 - 8 日
- (8) 田島優衣, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, "ソープフリー乳化重合を利用した単分散ポリマーナノ粒子の高純度合成," 化学工学会第 81 年会, 関西大学(大阪府・吹田市), 2016 年 3 月 13 - 15 日
- (9) 田中恵理, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, "可動性コアを内包した 3 次元中空粒子配列体の作製," 化学工学会第 81 年会, 関西大学(大阪府・吹田市), 2016 年 3 月 13 - 15 日
- (10) D. Nagao, M. Konno, "Synthesis of highly monodisperse composite particles for field-induced colloidal assembly," The 5th Asian Symposium on Emulsion Polymerization and Functional Polymeric Microspheres, Jinji Lake Shilla Hotel (China), 2015 年 10 月 24 - 27 日
- (11) 渡部花奈子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, "非球形コアを内包した球形中空シリカ粒子の合成," 第 64 回高分子討論会, 東北大学(宮城県・仙台市), 2015 年 9 月 15 - 17 日
- (12) 門脇侃志, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, "シリコン油滴とポリマー粒子のヘテロ凝集を利用したゴルフボール型粒子の合成," 化学工学会第 47 回秋季大会, 北海道大学(北海道・札幌市), 2015 年 9 月 9 - 11 日
- (13) 桑崎直人, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, "水相析出重合へのイオン性界面活性剤微量添加による単分散ポリマーナノ粒子の合成," 化学工学会第 47 回秋季大会, 北海道大学(北海道・札幌市), 2015 年 9 月 9 - 11 日
- (14) 諏訪部千佳, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, "単分散ポリマー小粒子への磁場応答性付与のためのヘテロ凝集とシリカ被覆," 化学工学会第 47 回秋季大会, 北海道大学(北海道・札幌市), 2015 年 9 月 9 - 11 日
- (15) 山田健太, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, "2 成分粒子の自己組織化を利用した可動体内包型コロイド結晶の作製," 化学工学会第 47 回秋季大会, 北海道大学(北海道・札幌市), 2015 年 9 月 9 - 11 日
- (16) 渡部花奈子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, "電場応答性コア内包型中空粒子の構造制御に関する検討," 化学工学会第 47 回秋季大会, 北海道大学(北海道・札幌市), 2015 年 9 月 9 - 11 日
- (17) D. Nagao, M. Konno, "Electric and magnetic field assisted self-assembly of monodisperse composite particles: Finding new assembled structures of colloidal building blocks," 5th International Colloids Conference, The Netherlands (Amsterdam), 2015 年 6 月 21 - 24 日
- (18) K. Watanabe, D. Nagao, H. Ishii, M.

- Konno, "Synthesis of submicron-sized yolk/shell particles for rattle-type colloidal crystals," 5th International Colloids Conference, The Netherlands (Amsterdam), 2015年6月21 - 24日
- (19) C. Suwabe, D. Nagao, H. Ishii, M. Konno, "Preparation of raspberry particles firmly fixing inorganic nanoparticles onto polymer particles," 5th International Colloids Conference, The Netherlands (Amsterdam), 2015年6月21 - 24日
- (20) K. Yamada, D. Nagao, H. Ishii, M. Konno, "Fabrication of regularly arranged hollow architectures compartmentalized by nanoparticle walls," 5th International Colloids Conference, The Netherlands (Amsterdam), 2015年6月21 - 24日
- (21) K. Yamada, D. Nagao, H. Ishii, M. Konno, "Creation of non-close-packed structures of multicomponent colloidal crystals by self-assembling inorganic-organic composite particles," 11th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces, Jeju Grand Hotel (Korea), 2014年11月6日
- (22) 河合駿介, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, "単分散粒子をコアとした多孔性発光シリカ粒子合成に関する研究," 化学工学会第46回秋季大会, 九州大学(福岡県・福岡市), 2014年9月18日
- (23) 山田健太, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, "ナノ粒子流体中での粒子配列制御を利用した非最密充填コロイド結晶の創製," 化学工学会第46回秋季大会, 九州大学(福岡県・福岡市), 2014年9月18日
- (24) D. Nagao, A. Okada, H. Ishii, M. Konno, "Synthesis of Hollow Particles Containing a Movable Inner Core for Reconfiguration of Cores by External Fields," 78th Prague Meeting on Macromolecules, Academy of Sciences of the Czech Republic (Prague), 2014年7月21日

〔図書〕(計1件)

- (1) 長尾大輔, 今野幹男, 株式会社エヌ・ティー・エス, ゲルテクノロジーハンドブック, 2014, 443-447

〔産業財産権〕

出願状況(計4件)

名称: 磁性体複合粒子およびその製造方法、並びに免疫測定用粒子
 発明者: 長尾大輔、石井治之、小濱奈月、後藤昌大、上山俊彦
 権利者: 国立大学法人東北大学、DOWA エレク

トロニクス株式会社

種類: 特許
 番号: 特願 2017-028302
 出願年月日: 2017年2月17日
 国内外の別: 国内

名称: 磁性体複合粒子およびその製造方法、並びに免疫測定用粒子
 発明者: 長尾大輔、今野幹男、石井治之
 権利者: 国立大学法人東北大学、DOWA エレク
 トロニクス株式会社
 種類: 特許
 番号: 特願 2016-171157
 出願年月日: 2016年9月1日
 国内外の別: 国内

名称: 光学素子、光学素子を用いたデバイスおよび光学素子の製造方法
 発明者: 長尾大輔、今野幹男、渡部花奈子
 権利者: 国立大学法人東北大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2016-098658
 出願年月日: 2016年5月17日
 国内外の別: 国内

名称: コアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法
 発明者: 今野幹男、長尾大輔、石井治之、菅野新
 権利者: 国立大学法人東北大学、株式会社ダイセル
 種類: 特許
 番号: 特願 2016-030260
 出願年月日: 2016年2月19日
 国内外の別: 国内

取得状況(計 件)

名称:
 発明者:
 権利者:
 種類:
 番号:
 取得年月日:
 国内外の別:

〔その他〕
 ホームページ等
<http://www.che.tohoku.ac.jp/~mpe/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長尾 大輔 (NAGAO, DAISUKE)
 東北大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号: 50374963

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者 ()

研究者番号：

(4)研究協力者 ()