

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360332

研究課題名(和文) 粘弾性コロイドのダイレクトライティングによる3次元ナノ粒子自由集積

研究課題名(英文) Direct-writing of viscoelastic nanoparticle colloids
for three-dimensional solid freeforming

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

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子の液中分散インクを用いて、シンプルでフレキシブルな3次元ナノ粒子成形プロセスの開発を試みた。微視的相互作用等に基づく粘弾性制御によりインクを物理ゲル化することで、マイクロノズルからのインクの連続輸送とインク同士の接合・積層化が可能になり、3次元のナノ粒子集合構造を直接描画(ダイレクトライティング)することができた。ここでは主にセラミックスや金属などの機能性無機ナノ粒子のインク調製を行った。

研究成果の概要(英文)：Simple and flexible assembly patterning of nanoparticles has been investigated using colloidal nanoparticle inks. The nanoparticle inks were physically gelled by controlling surface forces of dispersing phases. The gelled inks enabled layer-by-layer assembly through their deposition, and thereby three-dimensional structures can be directly fabricated. In this study, inks containing functional inorganic nanoparticles such as ceramics or metals were mainly prepared.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	12,800,000	3,840,000	16,640,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：コロイド、ナノ粒子、粘弾性、アセンブリ、3次元構造、セラミックス

1. 研究開始当初の背景

ナノテク技術の振興により、ナノ粒子の合成技術は飛躍的に進歩し、多種多様なナノ粒子を扱えるようになった。インクジェット配線技術に見られるように、ナノ粒子を用いることで材料・デバイス製造におけるエネルギー効率や資源利用効率等が抜本的に改善されると期待されている。通常、ナノ粒子は溶媒中に良分散されて(インク化)、低粘性な

液体として用いられる。

一方、ナノ粒子の濃度が高い場合は粒子間の微視的相互作用に基づいて、粘弾性が大きく変化する。つまり、インクは液体の性質だけでなく半固体のゲル状態など、様々なレオロジー特性を現す。もしインクの弾性的な性質を活用できれば、インク(コロイド)をビルディングブロックとする3次元ナノ粒子集合体の直接描画が可能になる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、必要な量のナノ粒子を目的の3次元空間に集積可能な、低環境負荷のナノ粒子自由集積技術の開発を行う。具体的には粘弾性コロイド化したナノ粒子のマイクロノズルからの連続的な輸送によって、3次元の複雑な構造の直接描画（ダイレクトライティング）を試みる。

3. 研究の方法

直接描画用インクの調製には二つのポイントがある。一つは、ノズル内で塑性流動し押し出された後は迅速に固化（再ゲル化）するようなレオロジーを発現させることである。しかも3次元の直接描画を実現するためには自己支持可能なゲル強度を有していなければならない。もう一つは直接描画後の乾燥過程で大きな収縮やクラック発生などがないように、高濃度分散することである。代表的な金属酸化物ナノ粒子や金属ナノ粒子をモデルナノ粒子として、液中ナノ粒子間の相互作用とコロイド安定性およびインクレオロジーとの関係を明らかにし、広範な粘弾性制御が可能なインク調製技術を確立する。3次元描画ロボットを用いて、マイクロノズルからのインクの連続輸送とインク同士の接合・積層化による3次元直接描画を試みるとともに、本技術の特徴的な3次元構造の機能探索も行う。また、ゲル化インクを用いない直接描画技術や他の外部刺激応答インクの可能性についても試みる。

4. 研究成果

(1) 粒子間力制御によるインク調製

フリー高分子による枯渇効果を利用して、ナノ粒子同士を系全体にパーコレートさせることにより、インクの物理ゲル化に成功した。ゲル化インクの降伏応力は粒子濃度 (ϕ) が 20vol%以上で指数関数的に増大し、 $\phi > 30\text{vol}\%$ において直接描画に十分な降伏応力が得られた (図1)。

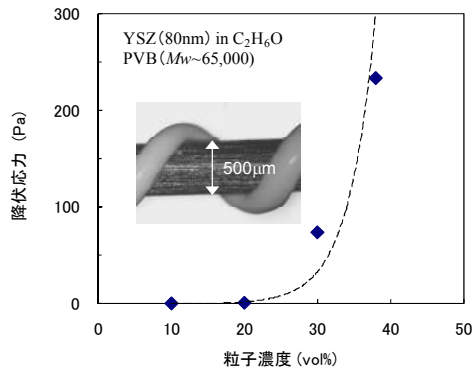


図1 PVB (3mass%) をフリーポリマーとして添加したときの粒子濃度と降伏応力の関係

(2) 温度応答ポリマーによるインク調製

親水性のポリエチレンオキシド (PEO) と疎水性のポリプロピレンオキシド (PPO) からなる PEO-PPO-PEO トリブロックコポリマー (非イオン性界面活性剤) を用いたインクの物理ゲル化を検討した。この界面活性剤は水に可溶であり、低温ではゾル状態、室温付近ではゲル化する機能を有する。ただし、ゲル化能は電解質や他の界面活性剤 (特にアニオン性) の存在で影響されることが知られており、これまで無機ナノ粒子との共存下で用いられることはなかった。しかしながら、今回の検討によって、分散剤として多用されているアニオン性的高分子電解質との併用でもゲル化条件が見出された (図2)。このゲル化状態は熱力学的に安定であり、長時間にわたって安定にインクの直接描画を可能にした。

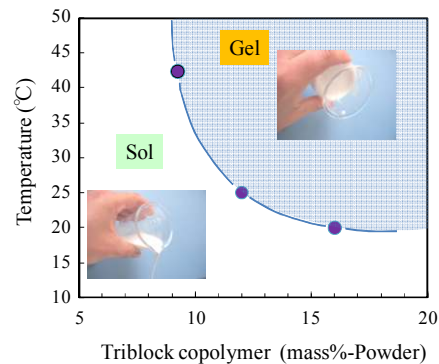


図2 PEO-PP0-PEO トリブロックコポリマーを用いたゾル-ゲル転移: ($\text{Al}_2\text{O}_3/100\text{nm}$, 30vol%, 分散剤 PAA)

(3) 直接描画による3次元自由成形

(2)の方法で、室温付近でゲル化したインクのせん断弾性率が高いことから ($> 2,000\text{Pa}$ 、図3)、ゲル化インクが自重によって大きくたわむことはなく、空中配線も可能になる。実際、マイクロノズルからのインクの連続輸送とインク同士の接合・積層化によって、3次元の周期構造 (図4) が直接描画できた。また、高アスペクト比の構造体 (図5) も多段積層化によって得られた。

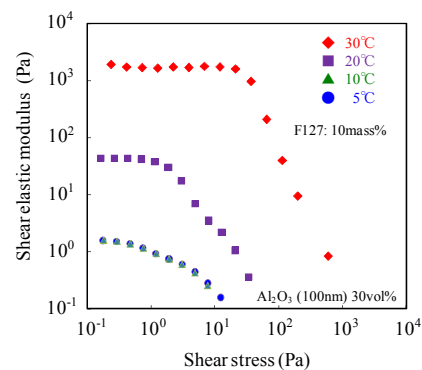


図3 せん断弾性率-せん断応力の関係

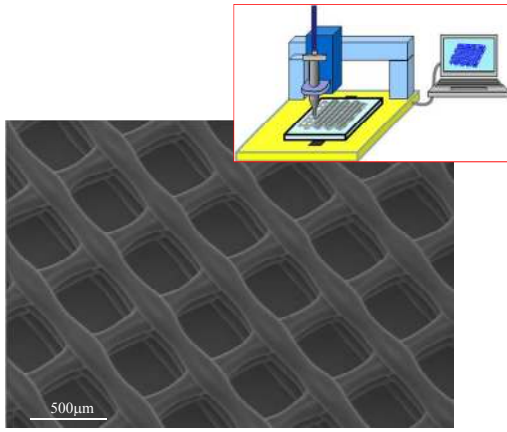


図4 3次元周期構造体の作製例 (Al₂O₃ 100nm)

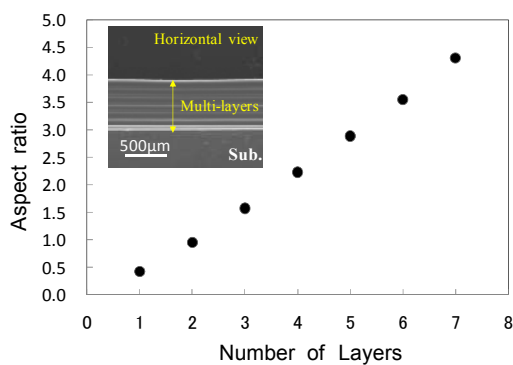


図5 アスペクト比制御 (Al₂O₃ 100nm)

(4) 3次元セラミックス (焼結体) の作製

直接描画した3次元構造体の焼成について検討した。直接描画成形と続く乾燥過程で成形体に導入された不均質は焼結により拡大した。特に直接描画後の乾燥収縮の影響が大きかった。そこで、ナノ粒子分散インクの高濃度化によって乾燥収縮率を低減することで、目的の焼結体作製を可能にした(図6)。本技術はセラミックス生体スキャホールドなど、オンデマンド性の高い3次元部材製造への応用が期待される。

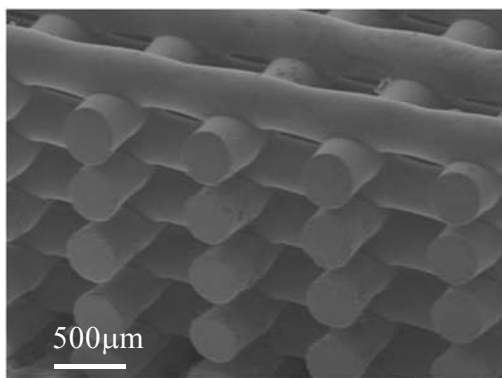


図6 アルミナの3次元構造体 (sintered at 1450°C)

(5) 高気効率アノード支持型 SOFC の作製

(2)~(4)の成果を活用して、高気効率アノード支持型 SOFC の作製を行った。アノード支持型 SOFC はアノード電極で SOFC を支持する構造である。オーム損の高い電解質層を薄膜化できる利点があり、低温作動型の SOFC 構造として期待されている。一方、アノードは燃料のガス拡散層も兼ねるので、気効径や気効率も重要な構造的要素となる。本研究では、テープ成形法とダイレクトライティング技術を用いて、3次元多孔性アノード (気効率~60%、気孔径~250µm) を有する SOFC の試作 (図7) と発電試験 (図8) を行った。この試作では電解質膜と3次元周期構造の共焼成を行った。3次元多孔アノード上の緻密層 (YSZ) が電解質層として機能することを確認し (開放端電圧~1.1V: anode for H₂+3%H₂O, cathode for dry air)、またセルの最大出力密度は約 1.1W/cm²であった。この3次元多孔構造は濃度過電圧の抑制に有効であることが示唆された。

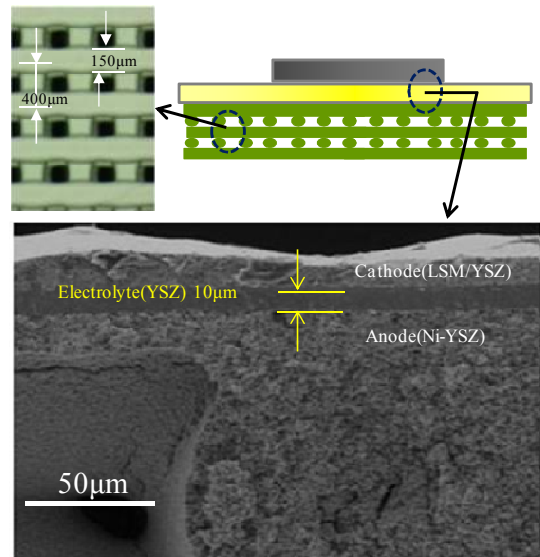


図7 試作したアノード支持型 SOFC の断面 SOFC

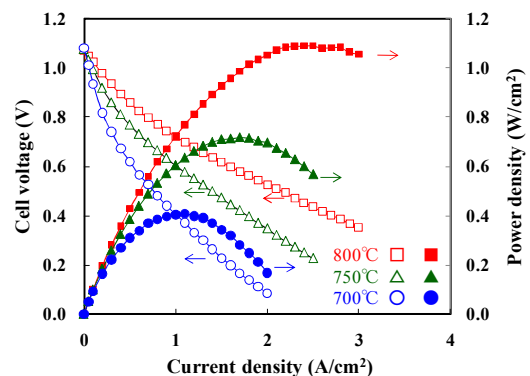


図8 アノード支持型 SOFC (図7) の発電特性

(6) 溶媒中ゲル化によるマイクロ成形

低粘度なナノ粒子分散インクを別の溶媒中でゲル化させることにより、フレキシブルな3次元マイクロ成形が可能であることを新たに見出した。このゲル化現象はインク溶媒が別の溶媒中への拡散（インク溶媒除去）に伴う粒子間力によって生じる。例えば、セラミックスナノ粒子をエタノール中に分散したインクをマイクロノズルから水溶媒中に注入することでマイクロコイルなど、フレキシブルなマイクロ構造体の作製に成功した（図9、図10）。

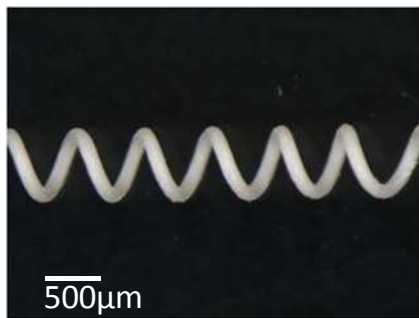


図9 マイクロコイル成形 (YSZ:80nm)

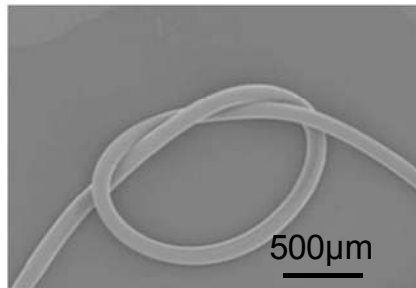


図10 フレキシブルな溶媒中ゲル化インク

(7) 外部刺激応答インクの合成

電気信号によってインクのレオロジー特性もしくは力学的な性質を容易に制御できれば、よりスマートなクラッチ/ブレーキ/ショックアブソーバーなどの開発や、“力”の情報を伝える力覚提示/ハプティックデバイスなどへの応用、安全な人間共存型ロボットシステムの開発などが期待される。

本研究ではインクレオロジーを、外部から印加される磁場や電場の強度に応じて、流動性の高い状態から大きな降伏応力を有するゲル状態に急速且つ連続的、可逆的に制御できる磁気粘性流体 (MR 流体) の合成に成功した。従来技術では分散磁性粒子サイズが $> 1\mu\text{m}$ であったが、本研究では 100nm 程度で実現した。

磁場下でコロイド磁性粒子が配向するた

めには、磁気分極した二体粒子間の双極子相互作用エネルギーが熱エネルギーより十分大きくなくてはならない。この関係は室温 (300k) で、また工学的に興味のある磁束密度の範囲内 ($B < \sim 0.5\text{T}$) で、粒子径が数十 $\sim 100\text{nm}$ であれば十分に達成される。本研究ではアークプラズマ法により合成した球状鉄ナノ粒子 ($\sim 100\text{nm}$) の分散系において、ナノ粒子の磁場配向 (at $B=0.1\text{T}$) を観察した。さらに、鉄ナノ粒子の高濃度系 (20vol%) を調製したところ、ナノ粒子分散系で初めて実用レベルの MR 効果を観察した (図11)。

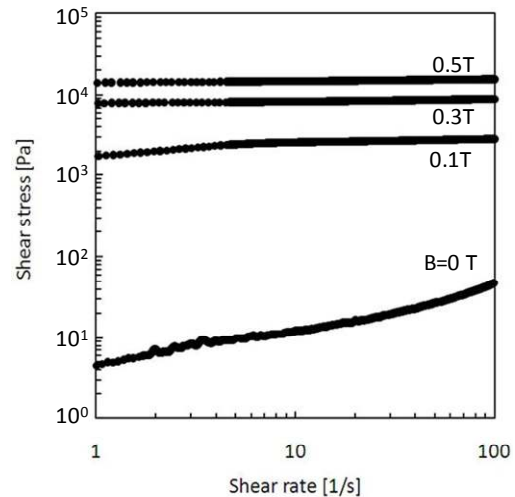


図11 磁性ナノ粒子分散液のMR効果(Fe:100nm, 20vol% in oil)

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12件)

- ① H. Xu, Z. Tan, H. Abe, M. Naito, “Microcapsule assembly of single-walled carbon nanotubes from spray-dried hollow microspheres”, J. Ceram. Soc. Jpn., **199**, 180-184 (2011) 査読有
- ② H. Xu, H. Abe, M. Naito, Y. Fukumori, H. Ichikawa, S. Endoh, K. Hata, “Efficient dispersing and shortening of super-growth carbon nanotubes by ultrasonic treatment with ceramic balls and surfactants”, Adv. Powder Technol., **21**, 268-272 (2010) 査読有
- ③ K. Sato, T. Kinoshita, H. Abe, “Fine-microstructure Mediated Efficient Hydrogen Oxidation in Ni/YSZ Anode Fabricated from Novel Co-precipitation Derived

- Nanocomposites”, Fuel Cells, **10**, 320-324 (2010) 査読有
- ④ K. Sato, T. Kinoshita, H. Abe, ” Performance and durability of nanostructured (La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.98}MnO₃/yttria-stabilized zirconia cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, J. Power Sources, **195**, 4114-4118 (2010) 査読有
- ⑤ J. Noma, H. Abe, T. Kikuchi, J. Furusho, M. Naito, ”Magnetorheology of colloidal dispersion containing Fe nanoparticles synthesized by the arc-plasma method”, J. Mag. Mag. Mater., **322**, 1868-1872(2010) 査読有
- ⑥ C. Takai, T. Hotta, S. Shiozaki, Y. Boonsongrit, H. Abe, ”Unique porous microspheres with dense core and a porous layer prepared by a novel S/O/W emulsion technique”, Chem. Comm. 5533-5535 (2009) 査読有
- ⑦ K. Sato, G. Okamoto, MN. Naito, H. Abe, ”NiO/YSZ Nanocomposite Particles Synthesized via Co-precipitation Method for Electrochemically Active Ni/YSZ Anode”, J. Power Sources, 193, 185-188 (2009) 査読有
- ⑧ K. Sato, H. Abe, T. Misono, K. Murata, T. Fukui, M. Naito, ”Enhanced electrochemical activity and long-term stability of Ni-YSZ anode derived from NiO-YSZ interdispersed composite particles”, J. Euro. Ceram. Soc., **29**, 1119-1124 (2009) 査読有
- ⑨ J. Noma, H. Abe, M. Naito, K. Yamamoto, S. Tashiro, M. Tanaka, ”Influence of Hydrogen Induced Thermal Pinch on Nanoparticle Formation in Arc Plasma”, 溶接学会論文集、27, 13s-16s (2009) 査読有
- ⑩ H. Xu, H. Abe, M. Naito, H. Ichikawa, Y. Fukumori, S. Endoh, ”Immobilization of highly-dispersed single-walled carbon nanotubes in biocompatible and water-soluble solid matrix”, **116**, 965-968 (2008) 査読有
- ⑪ J. Noma, H. Abe, K. Takenaka, Y. Setsuhara, M. Naito, ”Mechanical milling with capacitively coupled plasma for surface modification of particulate materials”, **202**, 965-968(2008) 査読有
- ⑫ B. Yaowalak, H. Abe, K. Sato, M. Naito, M. Yoshimura, H. Ichikawa, Y. Fukumori, ”Controlled release of bovine serum albumin from hydroxyapatite

microspheres for protein delivery system”, Mater. Sci. Eng. B, **148**, 162-165 (2008) 査読有

[学会発表] (計3件)

- ① H. Abe, ”Direct Colloidal Joining and Co-firing for Anode-Supported SOFCs”, Materials Science & Technology (MS&T) 2010, Houston, USA, (2010. 10. 21)
- ② H. Abe, ”Nanoparticle Inks for Direct-Writing of Ceramic Components”, 6th Inter. Conf. on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies (CICMT 2010), Chiba, Japan, (2010. 04. 19)
- ③ H. Abe, ”Surface/Interface Engineering of Metallic Nanoparticles for Functional Hybrid Fluid”, HyMap2008, Pusan, Korea, (2008. 10. 27)

[図書] (計1件)

- ① 阿部浩也、譚振権、“入門粉体材料設計”、第1章 1.5 節 p.50-58、日刊工業新聞社 (2011)

[その他]

ホームページ等

<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

野城 清 (NOGI KIYOSHI)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：40029335

(H20 まで分担者として参画)

(3) 研究分担者

桐原 聡秀 (KIRIHARA SOSHU)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：40362587

(4) 研究分担者

佐藤 和好 (SATO KAZUYOSHI)

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：40437299

(H21 まで分担者として参画)