

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651053

研究課題名（和文） 埋包粒子可動型中空ダンベル粒子の創製とその配向制御

研究課題名（英文） Synthesis of Hollow Asymmetrical Silica Dumbbells with a Movable Inner Core and Their Orientation Control

研究代表者

長尾 大輔 (NAGAO DAISUKE)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50374963

研究成果の概要（和文）：外場印加により内包粒子の空間的配置が変化する異方性中空粒子として、球状粒子を埋包したダンベル型中空粒子を合成した。埋包した球状粒子の可動性を調べるため、シリカ球を球状の中空シリカ粒子に埋め込み、その液中での挙動を光学顕微鏡で観察した。その結果、シリカ殻で閉ざされた空間であっても、埋め込んだシリカ球がブラウン運動でできることを実証し、合成した粒子埋包型の中空ダンベル粒子が外場スイッチング材料として利用できる可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：Hollow asymmetrical silica dumbbells with a movable inner core were prepared as a model to show the control over the position of inner cores by external fields. The movability of inner cores were shown by observations in which silica spheres confined in spherical silica shell could be randomly moved by Brownian motion. These results suggest that the hollow asymmetrical dumbbells have a potential to be used as switching materials with an external field.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	0	1,400,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	360,000	2,960,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 マイクロ・ナノデバイス

キーワード：中空粒子、ダンベル粒子、電場

## 1. 研究開始当初の背景

コロイド結晶は単分散粒子の集積体であり、次世代光学素子として盛んに研究されている。コロイド結晶のフォトリックバンドギャップ(Photonic Band Gap, PBG)に関しては従来、面心立方格子構造のような最密充填構造では、いかに屈折率の高い材料を用いても完全フォトリックバンドギャップ(Perfect PBG, PPBG)が得られないことがわかっている。一方、ダイヤモンド構造（粒子充填率 34%）やパイロクロア構造（粒子充填率 37%）のよう

な非最密充填型の結晶構造の場合、ある程度屈折率の高い材料を使って結晶構造を組み上げれば、PPBG が開くことがシミュレーション結果から明らかになっていた。例えば、ダイヤモンド構造は、互いに 1/4 だけシフトした二組の fcc 構造から成っており、ダンベル粒子をビルディングブロックとしてダイヤモンド構造を組み上げれば、PPBG を有するコロイド結晶が得られると予測されていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、外場を作用させると内部粒子の空間的配置が変化する異方性中空粒子を合成し、次世代光学素子として応用可能な外場スイッチング材料を創製することを目的とした。具体的に合成を試みたのは、可動性粒子を埋め込んだダンベル型中空シリカ粒子である。さらに中空粒子の内部には磁場あるいは電場に応答する粒子を埋包することを試みた。

## 3. 研究の方法

### (1)モデル粒子を埋め込んだ球状中空粒子の合成と埋包球の可動性評価

外場印加により埋包粒子の空間的配置が変化する埋包粒子可動型中空粒子のモデル粒子として、ミクロンサイズのシリカ単一球を埋め込んだ球形中空シリカ粒子を合成した。

モデル粒子となるシリカ粒子は、シリコンアルコキシドの加水分解・縮合反応（ゾルゲル法）を利用して合成した。シリカ粒子の粒径をミクロンサイズまで増大させるため、多段階のシード重合も併用した。合成した球状シリカ粒子をコア粒子として、それをポリスチレンで被覆したコア-シェル型ポリスチレン-シリカの複合粒子をまず調製した。次いで、そのコア-シェル粒子表面を薄膜シリカで被覆することで3層構造の複合粒子を調製した。さらに中間層となるポリスチレン層を除去することで、可動性球状粒子を埋め込んだ中空シリカ粒子を合成した。

合成した中空粒子は水中に分散させ、光学顕微鏡で観察することで、シリカ単一球がシェル内の限定された空間でブラウン運動できるかを検証することにした。

### (2)可動粒子を埋包した中空ダンベル粒子の合成

ダンベル型中空シリカ粒子に対して、種々の単一球を埋め込んだ粒子を合成した。ダンベル型中空粒子に埋め込む球状粒子としては、シリカ粒子、電場応答性に優れるチタニア粒子、さらには磁場応答性を有するマグネタイト包摂シリカ粒子（磁性シリカ粒子）の3種を選定し、それぞれについて可動粒子埋包型中空ダンベル粒子を合成した。

球状のチタニア粒子は、エタノールとアセトニトリルからなる混合溶媒中でチタンアルコキシドを加水分解・縮合させることで合成した。

一方、磁性シリカ粒子は、単分散カチオン性を有するマグネタイトナノ粒子と、アニオン性を有するシリカ粒子間の静電相互作用を利用することで合成した。カチオン性のマグネタイトナノ粒子は、4級アンモニウム基を有するシランカップリング剤で同ナノ粒子を表面修飾することにより調製した。一方、

単分散なシリカ粒子は、シリコンアルコキシド重合（ゾルゲル法）により合成した。極性の異なるマグネタイトナノ粒子とシリカ粒子をヘテロ凝集させ、磁性シリカ粒子を調製した。

## 4. 研究成果

### (1)モデル粒子を埋め込んだ球状中空粒子の合成と埋包球の可動性評価

ポリマー除去法として初めに、有機溶媒によるポリマー溶出を検討した。テトラヒドロフラン(THF)でポリマーの除去を試みたところ、薄膜シリカ内のすべてのポリマーを除去することはできなかった。ポリマーの不完全除去要因として、ポリマーの有機溶媒への低い拡散性を考え、ポリスチレン表面に多孔質シリカを形成することを試みた。多孔質シリカはカチオン性界面活性剤共存下でのシリコンアルコキシドの加水分解・縮合反応により行った。その結果、多孔質シリカで被覆した3層構造粒子の中間層を有機溶媒で除去すると、中間ポリスチレン層を完全に除去できることがわかった。このようにして得られた中空粒子内に埋め込まれたシリカ球の液中分散状態を光学顕微鏡で観察したところ、球状のシリカ粒子の一部がシェル内の限定された空間でブラウン運動することを観察できた。

次いでブラウン運動できるシリカ球の割合を高めるため、高温下でのポリマー熱分解によるポリマー除去法も検討した。500°C, 4hで熱処理したところ、シリカ外殻内のポリマーをほぼ完全除去することができた。しかしながら、埋め込んだ球状シリカ粒子がシリカ殻の内壁に固着し、前述したシリカ球のブラウン運動はほとんど観察できなかった。そこで、固着したシリカ球を内壁から引き剥がすため、同中空粒子をpH10-11程度の弱塩基性溶液に浸漬した。その結果、埋包したシリカ粒子がわずかに液中で揺らぐ様子を観察できた。シリカ球の動きをさらに鮮明に観察するため、電場作用下での観察を試みた。この電場印加により、シリカ外殻が電場に応答して鎖構造を形成することを期待した。同中空粒子に1MHz程度の交流電場を印加したところ、予想したように電場印加方向に対して平行に中空粒子が鎖状構造を形成した。しかしながら、形成された粒子が電場作用下で大きく揺らいでいたため、埋包したシリカ球の相対運動を追跡することができなかった。そこで、増粘剤として外水相に高分子量の水溶性高分子を添加した状態で交流電場を印加したところ、一部の埋包シリカ球がブラウン運動する様子を明確に観察することができた。このとき約75%の埋包シリカ球がブラウン運動する様子を鮮明に観察できた。以上の実験から、中空粒子に埋め込まれた内包物

の動きを観察するのに、交流電場の印加と増粘剤の添加が有効であることを明らかにすることができた。

#### (2)可動粒子を埋包した中空ダンベル粒子の合成

既報 (D. Nagao et al., *Macromol. Rapid Commun.*, 29, 1484-1488 (2008)) を利用して、シリカ粒子、チタニア粒子、磁場応答性シリカ粒子の3種の球状粒子を埋め込んだ中空ダンベル粒子を合成した。図1にその合成手順を示す。

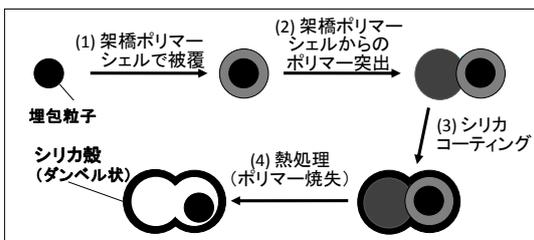


図1 可動粒子を埋包した中空ダンベル粒子の合成手順

図2は、本研究で得られた各ダンベル型中空粒子である。いずれの球状粒子を埋め込んだ場合でも、均一性の高いダンベル型中空粒子を合成できたことがわかる。4-(1)で得られた埋包粒子の可動性に関する知見を合わせて考慮すると、図2に示したダンベル型粒子の中空部に埋め込んだチタニア球あるいは磁性シリカ球は、外部電場あるいは外部磁場を使ってその空間配置を制御できると考えられる。

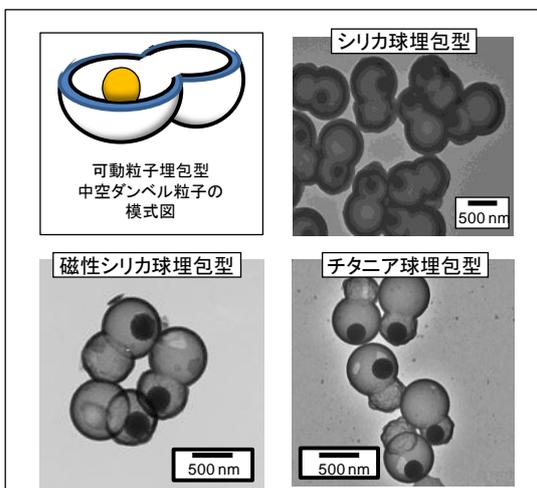


図2 合成した種々のダンベル粒子

#### 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5件)

1. Daisuke Nagao, Kanako Goto, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, "Preparation of Asymmetrically Nanoparticle-Supported,

Monodisperse Composite Dumbbells by Protruding a Smooth Polymer Bulge from Rugged Spheres," *Langmuir*, 27, 13303-13307 (2011) 査読有

2. Hiroyuki Nakabayashi, Akira Yamada, Masahiro Noba, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, Daisuke Nagao, "Electrolyte-Added One-Pot Synthesis for Producing Monodisperse, Micrometer-Sized Silica Particles up to 7  $\mu\text{m}$ ," *Langmuir*, 26, 7512-7515 (2010) 査読有
3. Daisuke Nagao, Carlos M. van Kats, Kentaro Hayasaka, Maki Sugimoto, Mikio Konno, Arnout Imhof, Alfons van Blaaderen, "Synthesis of Hollow Asymmetrical Silica Dumbbells with a Movable Inner Core," *Langmuir*, 26, 5208-5212 (2010) 査読有
4. Hideki Matsumoto, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Repetitive Heterocoagulation of Oppositely Charged Particles for Enhancement of Magnetic Nanoparticle Loading into Monodisperse Silica Particles," *Langmuir*, 26, 4207-4211 (2010) 査読有
5. Noriko Yamauchi, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Soap-free synthesis of highly monodisperse magnetic polymer particles with amphoteric initiator," *Colloid & Polymer Science*, 288, 55-61 (2010) 査読有

[学会発表] (計10件)

1. 長尾大輔, 西真理子, 岡田絢子, 石井治之, 今野幹男, 高次構造制御したビルディングブロックの調製と外場による配列構造形成, 化学工学会 第77年会, 2012年3月16日, 東京
2. 長尾大輔, 粒子組成と形態を操る液相微粒子合成, 第2回CE福島地区セミナー(化学工学会 福島化学工学懇話会), 2011年12月22日, 福島
3. 杉本真貴, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, 単分散異形複合粒子の合成と電場配向集積, 第60回高分子討論会, 2011年9月30日, 岡山
4. 岡田絢子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, 内部構造多様化のためのジングルベル型シリカ粒子合成と内包球の液中挙動観察, 第63回コロイドおよび界面化学討論会, 2011年9月8日, 京都
5. 西真理子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, 無機コア-有機シェル粒子からの異方的ポリマー成長によるロッド型複合粒子の合成, 第63回コロイドおよび界面化学討論会, 2011年9月7日, 京都
6. 杉本真貴, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹

男, 単分散異形複合粒子の合成と外場配向集積法の検討, 化学工学会第76年会, 2011年3月22日, 東京都

7. 後藤加菜子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, ソープフリー乳化重合による有機-無機複合粒子の構造異方化に関する検討, 第16回高分子ミクロスフェア討論会, 2010年11月10日, 福井県
8. 柴田信孝, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, ソープフリー乳化重合による無機ナノ粒子局所接合型複合粒子の合成, 第16回高分子ミクロスフェア討論会, 2010年11月10日, 福井県
9. 西真理子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, ロッド型有機無機複合粒子の合成について, 第16回高分子ミクロスフェア討論会, 2010年11月10日, 福井県
10. 杉本真貴, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, 異方性ビルディングブロックの調製と電場による配向集積, 化学工学会第42回秋季大会, 2010年9月6日, 京都府

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況(計0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/~mickey/>

## 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・准教授  
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: