様　式　C－19、F－19、Z－19　(共通)

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 26 年　 5 月 20 日現在

機関番号：11301
研究種目：若手研究(A)
研究期間：2011～2013
課題番号：23681020

研究課題名（和文）外場作用下での異形粒子配向集積による非最密充填型新規コロイド結晶の創製

研究課題名（英文）Creation of non-close-packed colloidal crystals by assemblies of anisotropically shaped particles under 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）・准教授

研究者番号：50374963

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　21,600,000円、（間接経費）　6,480,000円

研究成果の概要（和文）：新たな光学特性を発現するコロイド結晶を創製するため、形状異方性を有する微粒子（異形粒子）を溶液の重合反応により合成し、その微粒子をビルディングブロックとして集積させた。異形粒子の合成過程では電場、磁場等の外場に応答する無機材料を、異形粒子の主成分となるポリマーと複合化し、外場印加によって異形粒子の配向状態が変化するようにした。異形粒子内に外場応答性に優れる無機材料成分を局所的に配置することで、異形粒子を配向させた状態で集積させる手法を見出した。また、外場応答性の可動粒子を内包した中空粒子が非最密充填構造のコロイド結晶の作製、さらには外場による内部構造制御に有効であることを実証した。

研究成果の概要（英文）：Anisotropically shaped composite particles were prepared in wet chemical processes for creating new types of colloidal crystals. The preparation of anisotropic composite particles were performed by incorporating inorganic components into polymers that are main components of composite particles. The inorganic components incorporated were used as materials responsive to external fields such as electric and magnetic fields. Localization of the inorganic components in the composite particles could assemble the composite particles with their directed orientation. Hollow particles incorporating a movable core could be a new type of building block to create non-close packed colloidal crystals responsive to external fields.

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　ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料

１．研究開始当初の背景

磁性、蛍光などの機能を有する機能性微粒子を集積させたコロイド結晶が盛んに研究されている。しかしながら、それらのコロイド結晶から発現する機能は従来、Bragg 反射等の限られたものであった。発現する機能が限定される大きな要因として、粒子集積体を構成するビルディングブロックの多くが球形粒子であることが挙げられる。同じ大きさの球形粒子を集積させても、それらの多くは面心立方格子(FCC)構造のような単純な最密充填構造を形成する。FCC に代表されるこのような最密充填構造に関しては、従来のシミュレーション計算から、いかに屈折率の高い最密充填体であっても、次世代光デバイスに必要とされる完全フォトニックバンドギャプ（Perfect Photonic Band Gap, PPBG）が得られないことが示されている (Xia *et al.*, *Adv. Mater.* 13, 409 (2001))。それに対しダイヤモンド構造 (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コロイド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により明らかになっていた(Ngo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 88, 241920 (2006))。さらに、これらの非最密充填構造を鋳型とするインバース体（逆ダイヤモンド構造や逆パイロクロア構造）を作製できれば、鋳型として用いた微粒子材料より低い屈折率で PPBG が開くことも指摘されていた(Hynninen *et al.*, *Nat. Mater.* 6, 202 (2007))。このような背景から本研究では、ダンベル型（同じ大きさの球体が互いに接した構造）の異形粒子を合成し、その集積体から新たな光機能を発現させることを狙った。異形粒子の合成は、既報（D. Nagao *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 29, 1484 (2008)）による合成手法を基盤とした。具体的には、賦形性に富む有機ポリマーと、多彩な機能発現が期待できる無機材料の両者を複合化して異形粒子を合成した。電場や磁場等の外場に応答する無機成分を有機ポリマーと複合化すれば、外場応答性の異形粒子が得られる。この異形粒子に対して多様な外場を印加することで、異形粒子の配向制御と集積化を同時に行うことにした。

２．研究の目的

ダンベル型粒子のように形状異方性のある粒子（異形粒子）を合成し、その異形粒子をビルディングブロックとしてコロイド結晶を組み上げことで、非最密充填型のコロイド結晶を創製することを目的とした。異形粒子の合成は、賦形性に富む有機ポリマーと、多彩な機能発現が期待できる無機材料の複合化により行い、粒子を合成する過程で粒子形状も制御する。具体的には、外場に俊敏に応答する無機材料を有機ポリマーと複合化させた異形粒子を調製する。このような外場応答性の異形複合粒子を利用することで、外場作用下で両粒子を集積させて、従来作製が困難な非最密充填型のコロイド結晶をビルトアッププロセスにより構築する。これにより球形粒子のみの集積では成し得ない新たな機能を創発し、光学デバイスの基幹材料としての応用の可能性を検討する。

３．研究の方法

（１）交流電場印加による異形複合粒子の配向集積

電場応答性の高い単分散な複合粒子を合成し、その交流電場応答性を調べた。

（２）電場＋磁場を併用した異形粒子配向状態のスイッチング

粒子配向状態を制御しながら集積させる手法を検討するため、電場と磁場の両者に応答する異形複合粒子を合成し、その電場応答性、磁場応答性、さらには電場＋磁場応答性を調べた。

（３）可動性コア-シェル粒子を利用した非最密充填構造のコロイド結晶作製

非最密充填構造のコロイド結晶を作製するため、内部に空隙を導入した単分散粒子を合成した。この単分散粒子は、外場に応答するコアが、シリカシェル内に埋め込まれた構造であり、印加する外場によってコアの位置を変えられるところに大きな特徴がある。

４．研究成果

（１）交流電場印加による異形複合粒子の配向集積

電場応答性の高い異形粒子として、ポリマーを主成分とするダンベル型の異形複合粒子を合成した。このダンベル型複合粒子の特徴は、ダンベル構造の一方の部位に球状のチタニアが埋め込まれている点である。したがって、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察すると、大きさのほぼ等しい２つの球が連なった構造をしているが、内部構造を調べることが可能な透過型電子顕微鏡で観察すると、組成の異なる２つの球が連なった構造であることがわかる。

このチタニア内包型ダンベル複合粒子の水分散液に種々の周波数の交流電場を印加して、複合粒子の集積状態を光学顕微鏡で直接観察した。その結果、MHz オーダーの高周波数帯域においては、ダンベル粒子が長軸を電場方向に向けて鎖状構造を形成した。一方、kHz オーダーの低い周波数帯域においてダンベル粒子は、チタニア内包部位を互いに接触させ、かつ印加電場に対して垂直な状態で鎖状構造を形成することがわかった。

このような異形複合粒子の集積状態は、異形粒子を構成する各部位同士の相互作用だけでなく、異形粒子の形状に依存する外場へ

の配向力によって大きく変化する。チタニア球を埋め込んだダンベル複合粒子が印加電場に対して垂直に配向集積したのは、チタニア埋包部位間の強い相互作用が支配的に働いたためと考えることができる。

（2）電場＋磁場を併用した異形粒子配向状態のスイッチング

外場の ON/OFF により粒子の集積状態が可逆的に変化する新規異形複合粒子を合成した。この粒子は３つの球が連なった三連球構造であり、磁場応答性のマグネタイトナノ粒子を取り込んだ球状シリカ粒子をコア粒子とした３段階シード重合により合成した。１段目の重合では同コア粒子の周囲にポリメタクリル酸メチル(PMMA)シェルを形成し、２段目の重合では､同コア-シェル粒子からポリスチレン(PSt)球を突出させ、３段目の重合では、２段目の重合で突出した PSt 球とは対極の位置に第二の PSt 球を突出させた。３段目の重合において第二の PSt 球を突出させるには、２段目の重合において突出させる第一の PSt 球の大きさが重要な因子となることを種々の重合実験から実証した。これらの３段階のシード重合により、磁場応答部位を３連球構造の中心に配した異形複合粒子を合成することができた。

合成した磁場応答性３連球複合粒子に交流電場（1 MHz 程度）を印加したところ、３連球の長軸が電場印加方向に対して平行になるように複合粒子が配向（長軸配向構造)、その配向した複合粒子が鎖状に集積する様子を光学顕微鏡で観察することができた。一方、磁場を印加したところ、複合粒子中の磁場応答部位が互いに接した鎖状構造を磁場印加方向に対して形成する挙動（近接構造）が見られた。さらに、交流電場を印加した状態で、電場印加方向と同一方向に対して磁場印加 ON/OFF すると、３連球複合粒子が ON/OFF に応じて近接/長軸配向の構造変化をすることを見出した。これらの集積挙動観察から、粒子鎖長が集積構造変化とともに可逆的に伸び縮みすることを明らかにした。

（3）可動性コア-シェル粒子を利用した非最密充填構造のコロイド結晶作製

非最密充填構造のコロイド結晶の新たな作製法を探索するため、内部に空隙を導入した卵型の単分散粒子を合成した。本粒子は、シリカ殻が形成する中空構造内に電場と磁場の両者に応答する球状粒子（コア粒子）を埋め込んだ点に特徴があり、この外場応答性コア粒子のシリカ殻内での位置を外場印加によって制御することを期待し、その単分散粒子を合成した。

同卵型粒子を水中に分散させて、光学顕微鏡で観察したところ、シェルが固定された状態でも、シェルが形成する閉空間において埋め込んだコア粒子がブラウン運動する様子が明確に認められた。この卵型粒子をビルディングブロックとして２次元のコロイド結晶を作製し、そこに種々の外場を印加したところ、外磁場の ON/OFF によってコア粒子の位置をシェル内で操作できることがわかった。具体的には、卵型粒子の水分散液に交流電場を印加すると、印加電場方向に対して卵型粒子が鎖状構造を形成するが、その鎖状構造体に磁場印加も追加したところ、鎖状構造体内でコア粒子が互いに近づくことを示した。

このようにコロイド結晶のビルディングブロック自体に空隙を導入し、そのビルディングブロックを集積させることで新規構造を有するコロイド結晶が作製でき、かつその内部構造を外場印加によって変えられることを実証した。

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 11 件）

1. Takahiro Nakao, <u>Daisuke Nagao</u>, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Synthesis of monodisperse composite poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels incorporating dispersive Pt nanoparticles with high contents,” *Colloids and Surfaces A*, 査読有, 446 (2014) 134-138.
   DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.049
2. Kazuhiro Shibuya, <u>Daisuke Nagao</u>, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Advanced soap-free emulsion polymerization for highly pure, micron-sized, monodisperse polymer particles,” *Polymer*, 査読有, 55 (2014) 535-539.
   DOI: 10.1016/j.polymer.2013.12.039
3. Yu Sakurai, <u>Daisuke Nagao</u>, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Miniaturization of anisotropic composite particles incorporating a silica particle smaller than 100 nm,” *Colloid and Polymer Science*, 査読有, 292 (2014) 449-454.
   DOI: 10.1007/s00396-013-3090-y
4. Nobutaka Shibata, <u>Daisuke Nagao</u>, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Preparation of various Janus composite particles with two components differently combined,” *Colloid and Polymer Science*, 査読有, 291 (2013) 137-142.
   DOI: 10.1007/s00396-012-2687-x
5. Ayako Okada, <u>Daisuke Nagao</u>, Takuya Ueno, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Colloidal Polarization of Yolk/Shell Particles by Reconfiguration of Inner Cores Responsive to an External Magnetic Field,” *Langmuir*, 査読有, 29 (2013) 9004-9009.
   DOI: 10.1021/la401646t
6. <u>Daisuke Nagao</u>, Tatsuya Ohta, Haruyuki

Ishii, Arnout Imhof, Mikio Konno, "Novel mini-reactor of silicone oil droplets for synthesis of morphology-controlled polymer particles," *Langmuir*, 査読有, 28 (2012) 17642-17646.
DOI: 10.1021/la304348g
7. Mariko Nishi, Daisuke Nagao, Kentaro Hayasaka, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, "Magnetoresponsive, Anisotropic Composite Particles Reversibly Changing Their Chain Lengths by a Combined External Field," *Soft Matter*, 査読有, 8 (2012) 11152-11155.
DOI: 10.1039/C2SM26285A
8. Tatsuya Ohta, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, "Preparation of oil-containing, polymeric particles having a single depression with various shapes," *Soft Matter*, 査読有, 8 (2012) 4652-4658.
DOI: 10.1039/C2SM07109F
9. Daisuke Nagao, Maki Sugimoto, Ayako Okada, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, Arnout Imhof, Alfons van Blaaderen, "Directed Orientation of Asymmetric Composite Dumbbells by Electric Field Induced Assembly," *Langmuir*, 査読有, 28 (2012) 6546-6550.
DOI: 10.1021/la204493m
10. Ayako Okada, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, "Direct Observation of Micron-Sized Silica Rattles to Demonstrate Movability of Inner Spheres in the Silica Compartment Suspended in Aqueous Media", *Soft Matter*, 査読有, 8 (2012) 3442-3445.
DOI: 10.1039/C2SM06946F
11. 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*, 査読有, 27 (2011) 13303-13307.
DOI: 10.1021/la202968f

〔学会発表〕（計 15 件）

1. Hayato Takahashi, Haruyuki Ishii, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Electric field induced self-assemblies of organic-inorganic composite particles with dumbbell shape," International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 仙台・東北大学, 2013 年 9 月 30 日
2. Daisuke Nagao, Ayako Okada, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, "Synthesis of Yolk/Shell Particles and Their Reconfiguration of Inner Cores under External Fields," 46th Biennial Meeting of the German Colloid Society, ドイツ・パーダーボルン, 2013 年 9 月 24 日
3. 石井治之，太田達哉，金栗幸宏，長尾大輔，今野幹男，" 単分散シリコーン油滴を利用した異形ポリマー粒子合成法の開発，" 第 64 回コロイドおよび界面化学討論会，名古屋工業大学, 2013 年 9 月 20 日
4. 高橋駿斗，石井治之，長尾大輔，今野幹男，" 有機-無機複合異形粒子の電場印加による集積構造制御，" 化学工学第 45 回秋季大会，東北大学，2013 年 9 月 17 日
5. 長尾大輔，岡田絢子，石井治之，今野幹男，" 可動性コア/シェル型粒子への外場印加による配列構造制御，" 化学工学会第 78 年会，大阪大学，2013 年 3 月 18 日
6. 高橋駿斗，石井治之，長尾大輔，今野幹男，" 有機・無機複合異形粒子の電場による集積構造制御，" 第 15 回化学工学会学生発表会米沢大会，山形大学・米沢，2013 年 3 月 2 日
7. 仲尾卓治，石井治之，長尾大輔，今野幹男，" 温度応答性を有する異形ポリマー粒子の合成，" 化学工学第 44 回秋季大会，東北大学，2012 年 9 月 21 日
8. 櫻井悠，石井治之，長尾大輔，今野幹男，" 無機ナノコアとポリマーからなる異方性複合粒子の合成，" 化学工学第 44 回秋季大会，化学工学第 44 回秋季大会，東北大学，2012 年 9 月 20 日
9. 忠成斗，石井治之，長尾大輔，今野幹男，" 電場印加を利用した異方性粒子の電極上への配向集積，" 化学工学第44回秋季大会，東北大学，2012 年 9 月 20 日
10. D. Nagao, K. Hayasaka, M. Sugimoto, M. Konno, "Asymmetric Composite Dumbbells to be Oriented and Assembled by External Fields," International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS2012), Sendai, 2012 年 5 月 14 日
11. 長尾大輔, 西眞理子, 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, 工学院大学, 2012 年 3 月 16 日
12. 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）, 福島県いわき市, 2011 年 12 月 22 日
13. 長尾大輔, 杉本真貴, 石井治之, 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, 岡山大学, 2011 年 9 月 30 日
14. 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, 京都大学, 2011 年 9 月 8 日
15. 西眞理子, 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, 京都大学, 2011 年 9 月 7 日

〔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〕
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
なし

(3)連携研究者
なし