

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：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651112

研究課題名(和文) 外部場応答性微粒子工学の創成に関する研究

研究課題名(英文) Advanced engineering for colloidal particles responsive to combined external fields

研究代表者

今野 幹男 (KONNO, Mikio)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40125547

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：外部場に応答するコロイド溶液を機能性流体として利用するため、種々の外場応答性微粒子を合成し、その外場作用下での集積挙動を調べた。従来、機能性流体は球状粒子を中心に研究が進められていたが、本研究では形状異方性のある異形粒子を対象に粒子集積状態を観察した。外部場として電場と磁場を用いたところ、異形粒子は球状粒子には見られない多様な集積構造を示し、電場と磁場を同時に印加する等の外部場の種類や印加方向によっては、その集積構造がさらに多様化することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Colloidal particles responsive to external fields such as electric and magnetic fields were prepared to develop novel functional fluid responsive external fields. Assemblies of anisotropically shaped composite particles under the external fields were observed with an optical microscope. The anisotropy in shapes of composite particles caused new structures of particle assemblies. A combined application of electric and magnetic field was also effective for creating novel structures of the particle assemblies.

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 ナノ構造科学

キーワード：ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは長年にわたり複合粒子の合成手法について検討し、様々な無機/有機複合粒子を合成してきた。合成した複合粒子の中には、電場や磁場に対して強い応答性を示す粒径分布の均一な微粒子も含まれており、外部場印加下において分散媒中での粒子集積状態を観察することも行ってきた。外部場として電場あるいは磁場を印加したときの構造形成についての研究は当時行われ始めていたが、磁場と電場の両者を作用させた研究はほとんど報告されていない状況にあった。また、粒子懸濁液に電場あるいは磁場を作用させた流体のレオロジー挙動については Electrorheology (ER) あるいは Magnetorheology (MR) としての研究はあるが、両者が同時に作用したときの挙動については十分に検討されていなかった。電場と磁場の印加効果を同時に利用すれば、新しいレオロジー特性を有する流体を開発できるのではないかと考え、本研究に着手するに至った。従来 MR 流体では多量の界面活性剤を用い、また ER 流体では有機溶媒が主に使用されてきた。これに対し、研究代表者らが作製する粒子は界面活性剤を添加しない純粋な水溶媒への分散が可能で、新規レオロジー流体として応用に加えて、バイオや医療等の他分野への応用の可能性もある。外部場応答性粒子は、診療、診断分析用担体やマーカーあるいは迅速分離の目的に使用することができ、従来は分離目的のため磁性粒子が主に利用されてきた。しかしながら、高誘電率物質を内包した複合粒子を利用した予備実験では、微粒子は水溶媒中で強い電場応答性を示し、電場による分離もが速やかに行える可能性を示した。このような予備検討をもとに本研究では、水中に分散した複合粒子に外部場を印加し、その外部場作用下での集積状態を評価することにした。

2. 研究の目的

水溶媒中で電場と磁場の両者に対して強い応答性を示す微粒子を創製することができれば、新規レオロジー流体のようにソフトマテリアルとして、あるいは診療、診断、バイオテクノロジーにおける分離、分析やマーカーなどへの多様な応用展開が期待できる。本研究では、研究代表者らがこれまでに開発してきた異種材料を複合化する技術を適用して、電場と磁場に応答する微粒子を合成するとともに、その基本特性として外部場印加時における微粒子の構造形成能を光学顕微鏡で直接観察することを主な目的とした。

3. 研究の方法

(1) 分散媒の誘電率が粒子集積挙動に及ぼす影響

本研究では水中に分散する複合粒子の外場応答性を調べることを主としているが、ここでは予備検討として、分散媒の誘電率が異形粒子の集積挙動に及ぼす影響を光学顕微鏡観察で調べた。

(2) 電場と磁場を同時印加した条件での異形粒子の集積挙動観察

2種類の外部場を同時に作用させた状態で複合粒子がどのような集積構造をするかを光学顕微鏡で直接観察した。外部場応答性粒子として、磁性マグネタイトを内包した異形複合粒子を合成し、その水分散液を対象として粒子の集積状態を観察した。

(3) 電場印加下の電極近傍における異形粒子の配向状態の観察

電場応答性の高い単分散な異形複合粒子を合成し、その電極近傍付近の交流電場応答性を水分散系で調べた。

4. 研究成果

(1) 分散媒の誘電率が粒子集積挙動に及ぼす影響

ダンベル型異形粒子分散系に交流電場を印加したときに生じる粒子鎖状構造について調べた。これまでは水のように誘電率の高い分散媒を中心に検討し、異形粒子の鎖状構造に強い周波数依存性があることを明らかにしてきたが、ここでは種々の誘電率を有する粒子分散媒を調製し、各分散媒における電場応答性の周波数依存性を調べた。具体的には、エタノールとポリジメチルシロキサン(シリコンオイル)を任意割合で混合し、種々の誘電率を有する溶液に異形粒子を分散させて、そこに交流電場を印加した。その結果、電場周波数によって粒子鎖状構造を変化させるには、異形粒子を誘電率の高い媒体に分散させる必要があることを明確にした。

(2) 電場と磁場を同時印加した条件での異形粒子の集積挙動観察

観察した異形複合粒子は、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段階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段階目の重合では、同コアシェル粒子からポリスチレン(PSt)球を突出させ、3段階目の重合では、2段階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。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連球複合粒子にまず1MHz程度の交流電場を印加した。電場を印加し始めると、3連球複合粒子の長軸が電場印加方向に対して平行になるように配向

した。電場を印加し続けると、その配向した（長軸配向した）複合粒子が鎖状に集積する様子を確認できた。一方、磁場を印加したところ、次第に3連球複合粒子が集まっていく様子が見られた。その際、磁場応答部位、すなわち3連球構造の真ん中の部位が互いに接した鎖状構造を磁場印加方向と平行に形成する挙動（近接構造）が見られた。

さらに、前述の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を断続的に印加すると、3連球複合粒子が磁場印加の有無に応じて近接/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）電場印加下の電極近傍における異形粒子の配向状態の観察

電場印加状態の電極基板表面近傍における異形複合粒子の集積状態を光学顕微鏡で観察した。その際、前項までに検討した粒子濃度よりも高い濃度で観察を行った。異形粒子としては、ダンベル型のものを合成し、ダンベル構造の一方の部位に、電場応答性に優れたチタニア球を埋め込んだ異形粒子の集積状態を観察した。

合成したダンベル型複合粒子に電場強度25-125 V/mm、周波数1 kHz - 1 MHzの交流電場を印加したところ、低電場・低周波数で電極基板上に2次元集積する傾向を示し、高電場・高周波数では基板に対して垂直方向に配向集積する傾向が強まることを見出した。その配向集積が観察できる電場強度・周波数帯域はシリカ球を内包型のダンベル複合粒子よりも、チタニア球内包ダンベル複合粒子で広く、チタニア成分を異形粒子の構成要素に取り込むことの優位性を光学顕微鏡による粒子集積状態観察で明確に示すことができた。また、配向集積するダンベル複合粒子の数は系内のイオン強度の影響を強く受け、微量な電解質添加により多くのダンベル複合粒子が配向集積することを明らかにした。高い粒子濃度条件では、電場印加と同一方向の光透過性についても調べた。その結果、高い誘電性を示すチタニア球内包型ダンベル複合粒子が分散する系では、シリカ球内包型ダンベル複合粒子よりも、電場に対して俊敏に光の透過性が変化することを示し、表示デバイスとしての応用の可能性を示唆することができた。

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8件)

1. Yu Sakurai, Daisuke Nagao, 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

2. Nobutaka Shibata, Daisuke Nagao, 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
3. Ayako Okada, Daisuke Nagao, 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
4. Daisuke Nagao, 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
5. 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
6. 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
7. 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
8. 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

〔学会発表〕(計8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. 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
4. 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," 化学工学第78年会, 大阪大学, 2013年3月18日
5. 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回化学工学学生会発表会米沢大会, 山形大学・米沢, 2013年3月2日
6. 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
7. 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
8. 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

〔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

今野 幹男 (KONNO, MIKIO)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 40125547

(2)研究分担者

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

石井 治之 (ISHII, HARUYUKI)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 80565820

(3)連携研究者

()

研究者番号: