

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656384

研究課題名(和文) 外部力学場による微粒子規則集積体の高速作製と配列機構の解明

研究課題名(英文) Fabrication Technique for Close-Packed Structures of Spherical Silica Particles Under Various External Fields

研究代表者

武藤 浩行 (Muto, Hiroyuki)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20293756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：単分散微粒子を二次元または三次元的に規則配列させた粒子集積体は、フォトニック結晶として知られており、光学、光電子デバイス、センサー材料、等の様々な分野における応用が期待されている。欠陥の少ない大寸法の集積体を短時間に作製する技術が確立されているとは言いがたい。しかしながら、欠陥の少ない大寸法の集積体を短時間に作製する技術が確立されているとは言いがたい。

研究成果の概要(英文)：The structures containing 2D and 3D ordering of nano/micrometer-sized monodisperse particles have several key applications in materials science and engineering. The study on the geometrical packing / arrangement of such particles has been growing to one of the most attractive research fields in recent years. In order to overcome various a difficulty in conventional studies, novel technique to fabricate 2D close-packed structures was developed in this study. It was effective to apply the superimposed electric field to solvent-suspended monodisperse silica particles on a substrate for fabricating the close-packed structure. Formation mechanisms and processes of ordered structure were also discussed in this study.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：単分散微粒子 規則配列構造 シリカ フォトニック結晶

1. 研究開始当初の背景

単分散微粒子を二次元または三次元的に規則配列させた粒子集積体は、フォトニック結晶として知られており、光学、光電子デバイス、センサー材料、等の様々な分野における応用が期待されている。これに関連した集積化プロセス技術は、新規デバイスの創製のみにとどまらず、既存の材料開発へも大きな影響を与える次世代材料科学におけるキーテクノロジーになりえると考えられる。これまで粒子集積体の作製プロセスとして、粒子の自然沈降、遠心沈降、電気泳動、等の様々な手法が提案されている。特に、サスペンション中に分散させた微粒子を溶媒の液架橋力、また、濃度勾配をうまく利用して平面のみならず、立体的に配列させる技術等、画期的な試みが行われ成功を収めている。しかし、欠陥の少ない大寸法の集積体を短時間に作製する技術が確立されているとはいえない。特に、粒子配列中に形成する欠陥がドメイン構造として集積体中に残留しており、これを効果的に除去することは困難であり、精力的な研究の継続が必要である。

既往の研究の多くは、物理化学的な発想に基づき行われており、力学的外場を利用した周期構造体の作製に関する研究は皆無である。集積過程で一度導入された線、面欠陥は物理化学的手法では除去することは困難であり、効果的にこれら欠陥を除去するためには、力学的刺激が有効である。身近な例として箱にボール等を詰める際に、振動させる(箱を揺する)と効率よく最密に充填されることは経験的に良くわかっている通りである。従って粒子集合体に力学場が作用した際の粒子の運動を熟知し、これを効果的に応用することができれば更なる大寸法集積体の作製が可能である。微粒子が規則的に配列していく機構を明らかにする事が作製プロセスを検討するために重要になる。

2. 研究の目的

単分散微粒子の二次元、三次元規則配列粒子集積体を、効率よく作製する手法を確立する。デバイス等への実用化を意識して、サブミクロン(300~1000nm)の微粒子を数十 μm^3 サイズで規則配列させる手法を開発することを目的とする。特に、短時間での大寸法稠密構造体作製を目指し、重畳電場による機械的外部刺激を用いる新規な作製装置を提案する。最適条件を検討するために、個別要素法を用いた各種力学刺激における単分散微粒子の運動のコンピューターシミュレーションを行い、効率よく目的材料を作製するための指針を確立する。

3. 研究の方法

(1) 数値計算：周期配列作製に関する研究は、国内のみならず国外でも活発であり、多くの研究が行われている。しかしながら、粒子集合体の配列過程を物理的(学問的)に記述し

たものは非常に少ない。この理由は、先に示したように、粒子集合体の力学的な取扱いにおいて、古典的な連続体力学の範疇を越えており、よって、物理をベースとした定量的概念が発展し得なかったためである。これまでの集積体作製に関する研究においては、作製した後のサンプルの観察は行われるが、いかにして粒子が配列していったか、配列過程を調査し、その機構を考察するような研究例は皆無に等しい。そこで本研究では、

- ・どのようにすれば規則配列を達成できるか
- ・どのような形成機構で、規則的に配列していくか

を、定量的に取り扱う研究が重要であると考へ、個別要素法を駆使して、規則配列過程の粒子の運動を定量化することで集積メカニズムを調査し、これに基づく知見から集積体を作製した。

微粒子集合体に内在する欠陥(図1)に対して力学刺激を効率よく付与することで除去することができれば実用に足るような大寸法の完全周期配列粒子集合体(フォトニック結晶)を得ることができる。しかしながら、

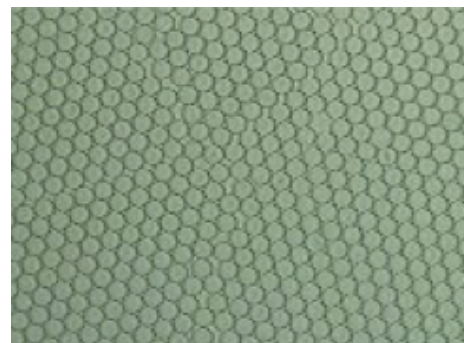


図1 単分散微粒子の自己集積体に観察される線欠陥の一例

粒子集合体に力学刺激が作用する場合の粒子運動は、既存の材料力学の範疇を超えた、複雑で独特な挙動を示すため、既存の連続体力学では、構成粒子個々の動きを的確に記述することは困難であり、新たな概念を導入する必要がある。そこで、本研究では、実験のみならず、個々の粒子を離散的に取り扱うことが可能な個別要素法を用いたシミュレーションを行い、微粒子集合体中に形成された欠陥を除去するための最適な力学刺激を検討した。

(2) 二次元集積体の作製：二次元集積体作製の直流・交流重畳電場負荷装置を制作した。セルの両端に電場負荷のための電極を設置し、直流電場により、微粒子を方向に電気泳動させることで、電極周辺に集積構造を作製する。これまでの予備試験の結果では、図1に示すように、局所的な領域において規則集積構造を作製できることが示されているが、広範囲において線欠陥が導入されており、直流電場による泳動では、これらの欠陥を除去

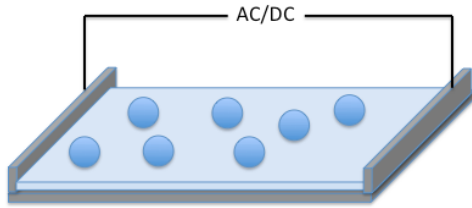


図2 直流・交流重畳電場を付加するための集積構造体作製セル

することは不可能であった。そこで、本研究では、直流電場で粒子を流動させた後、これに交流電場を重畳させることで、個々の粒子に動的な振動エネルギーを付与し、粒子グループの回転、並進運動を誘起させ、欠陥除去の効果を検討した(図2)。欠陥除去過程は、

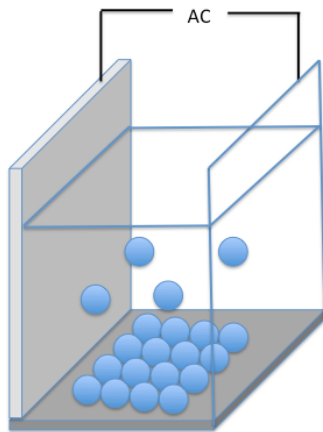


図3 交流電場を利用した三次元規則集積体作製

セル上部に垂直に設置した CCD カメラでその場観察しながら配列過程を調査した。

(3) 三次元集積体の作製：これまでに、三次元集積体作製において、溶媒を満たしたセル中に微粒子を堆積させて、この際に、セルに直接、機械的な振動を与えることで、サスペンション中の微粒子に振動を付与しながら集積体を作製してきた。自然沈降のみでは乱雑な配列であったのに対して、広範囲な三次元集積体が得られることが分かっている。本申請では、二次元集積体作製において得られた知見に基づき、微粒子が自然沈降する際に、沈降方向に対して直交するような交流電場(図3)を印加して、各微粒子に運動エネルギーを付与することで、交流電場と粒子配列度の関係、粒子径で規格化した振幅と粒子配列度の関係等を厳密に調査した。

4. 研究成果

(1) 規則配列形成メカニズム

二次元集積体作製に関する新規な手法を提案、及び、個別要素法による数値計算を行い集積機構に関して重要な知見を与えること

ができた。サスペンション中に分散させた微粒子を基板上に展開し、力学的な刺激を付与することで効率よく線欠陥を除去することができることを、個別要素法により詳細に再現することに成功した。図1に示すような欠陥は、局所的に規則配列した粒子グループの回転運動(図4(a))、並進運動(図4(b))を活性化させるような外力を付与することで高速に大面積の規則集積構造を得ることができる。更に、粒子表面に高い電荷密度を付与しておくことで、直流・交流重畳電場を印加し、図4の回転、並進をより活性化できることが示されており、数値計算によりこれらの知見を得ることができた。

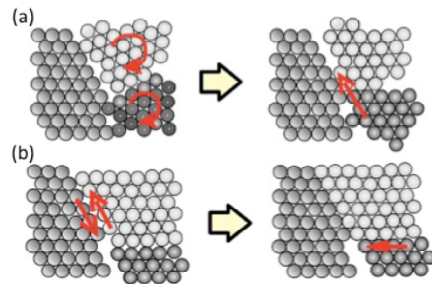


図4 欠陥除去のための素過程。(a)：粒子グループの回転運動、(b)：並進運動

(2) 二次元重畳電場の付与による規則配列体の作製：図2に示す自作の装置を用いることで極めて高速に微粒子を泳動させつつ残存する欠陥を除去できることが示された。得られた規則配列集合体を図5に示す。

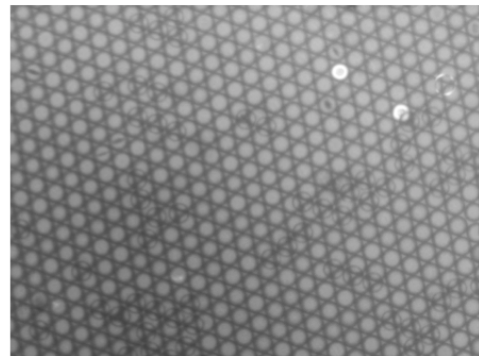


図5 直流-交流重畳電場を利用して作製した二次元規則集積体作製

図のように電場を利用した手法では効果的に大規模な規則構造を得ることができる。

(3) 交流電場を付与した三次元規則配列構造の創製：図3に示すような装置を用いて三次元構造を作製した。一対の電極を有するセル中に単分散微粒子を含むサスペンションをいれ、重力による自然沈降中に図中の左右方向に交流電場を付与することで水平方向に単振動した微粒子がセル底面に体積していく。この過程で、位置エネルギーが最も安定な位置に堆積しながら集合体を形成して

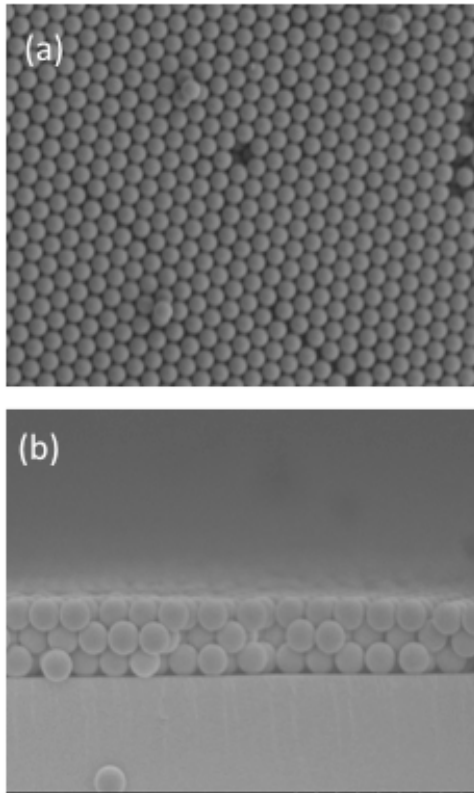


図6 交流電場を付与した自然沈降による三次元規則集積構造体の詳細 (a): 上面から、(b): 断面からの観察

いく。この結果、従来の自然沈降のみの場合と比較して極めて効果的に最密充填構造を有する集積体を形成することができた。一例を図6に示す。

図6 (a)は三次元集積体の上部から、(b)は、断面からの観察結果であり。振動の付与により精密は規則配列構造が形成されていることが分かる。集積体の大きさは、用いるセルのサイズ、および、サスペンション中の添加粒子密度により調整が可能であり、実用レベルでの大寸法規則集積体も作製可能であることが確認されている。

また、本研究では、規則配列構造の形成機構を議論するために、相対的に粒径の大きな単分散粒子を用いているが、二次元、および三次元集積体に対して約600nm程度まで微細なシリカ粒子に対しても、ここで報告したような規則構造を得ることが分かっており、実用的な手法であると判断することができる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計2件)

- ① Warapong Krengvirat, Srimala Sreekantan, Ahmad-Fauzi Mohd Noor, Go Kawamura, Hiroyuki Muto and Atsunori Matsuda, Single-step growth of carbon and potassium-embedded TiO₂ nanotube arrays for efficient photoelectrochemical hydrogen generation, *Electrochimica Acta*, 査読有、

89, pp. 585-593

- ② Wai Kian Tan, Khairunisak Abdul Razak, Zainovia Lockman, Go Kawamura, Hiroyuki Muto and A. Matsuda, Optical Properties of Two-Dimensional ZnO Nanosheets Formed by Hot-Water Treatment of Zn Foils, *Solid State Communications*, 査読有、162, pp. 43-47

〔学会発表〕 (計3件)

- ① 武藤浩行・加藤知嗣・羽切教雄・河村 剛・松田厚範、単分散微粒子を原料とした多孔質セラミックスの作製、無機マテリアル学会第126回講演会
- ② 武藤浩行・福島周佑・天野堯仁・羽切教雄・河村 剛・松田厚範、各種外場を駆動力とした単分散微粒子の規則配列構造の作製と配列機構、日本ゾルゲル学会第11回討論会
- ③ 天野堯仁・Phuc Huu Huy Nguyen・河村 剛・松田厚範、武藤浩行、表面修飾した単分散微粒子を用いた規則配列構造の作製、日本セラミックス協会平成25年度学術研究発表会

〔図書〕 (計1件)

- ① 武藤浩行、単分散微粒子の規則配列デザイン、ゾルゲル法の最新応用と展望、シーエムシー出版、2014、186

〔その他〕

ホームページ等

<http://ion.ee.tut.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武藤浩行 (MUTO Hiroyuki)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20293756