

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 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：2013～2014

課題番号：25600001

研究課題名(和文)中空粒子内微小空間の高次構造アクティブ制御による新機能の創出

研究課題名(英文)Creation of new functions by actively controlling location of an anisotropic sphere in confinement of hollow particles

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文): 微粒子を規則的に並べたコロイド結晶の作製においては、球形粒子だけでなく非球形粒子を規則配列させることも求められている。これに対して本研究では、球状の中空粒子の内部において非球形粒子を合成し、同球状粒子を規則的に配列させる新たな手法を提案した。本法により内包された非球形粒子は中空粒子内を自由に動くことができるという特徴も有するため、今後は中空部内における各非球形粒子の位置を外部場によって制御することも期待される。

研究成果の概要(英文): In fabrication of colloidal crystals, where spherical particles have been regularly assembled as building blocks, assemblies of anisotropic particles are also highly required. The present study proposed a novel method to fabricate the assemblies of anisotropic particles. The proposed method consists of preparation of anisotropic particles in spherical hollow particles and self-assembling of the hollow particles containing the anisotropic particles. An interesting feature is that the anisotropic particles can be freely moved in the confinement of spherical shell, which expects control over positions of anisotropic particles in the confinement by external fields.

研究分野：材料化学工学

キーワード：ナノ材料 中空粒子 外場

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、粒子の大きさが揃った単分散微粒子の合成プロセスについて検討し、同微粒子をビルディングブロックとした様々な機能性材料合成プロセスを研究開始当初に開発していた。開発プロセスの最大の特徴は、異種材料を複合化して新たな複合粒子を合成する過程で、粒子の大きさを揃えるだけでなく、粒子形態も同時に制御できる点にある。本プロセスにより、異種材料を複合化した非球形の粒子（異形粒子）を単分散な状態で合成することができるようになった。

このような基盤技術を背景に本研究では、粒径が均一な単分散粒子に特異的に見られる自己組織化現象を活用して、異形粒子を集積させる新たなプロセスを提案することにした。

2. 研究の目的

本研究では、配向状態をアクティブに制御できる異形粒子を球形中空粒子内で合成し、それを新たな機能性ビルディングブロックとして活用することを目的とした。異形粒子としてはサブミクロンサイズのロッド型粒子に着目し、それを球状の中空粒子に動ける状態で埋め込むことを狙った。さらに同中空粒子をビルディングブロックとした粒子規則配列体の作製も検討することにした。

3. 研究の方法

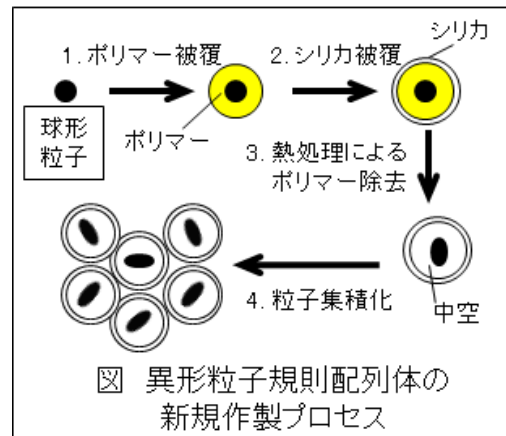
初めに非球形粒子（具体的にはロッド型粒子）を球形化できるポリマー被覆プロセスを検討することにした。引き続き、球形化したロッド型粒子の外表面をシリカで薄く被覆した後の中空化プロセスおよび配列化プロセスの最適化を行うとともに、ロッド型粒子の可動性を保持するため、中空化プロセスにおいてロッド型粒子のシリカ内殻への固着を防止するプロセスも検討することにした。

4. 研究成果

研究当初は、異形粒子をポリマーで被覆することで球形化できる重合法を検討していた。しかしながら、その検討過程において、ポリマー被覆した球形コア粒子をさらにシリカで被覆した後に 500 程度の高温で熱処理すると、合成条件によってはシリカ殻に残された球状コア粒子が異形化することを新たに見出した。このとき最外殻となるシリカ粒子は、右上図に示すように球形を維持していた。

このコア粒子の選択的な異形化現象をさらに検討するため、種々の合成条件で調製した多層コア-シェル粒子を熱処理する実験を行った。その結果、コア粒子合成過程の合成溶媒組成が、熱処理過程のコア粒子変形に強く影響を及ぼすことを明らかにした。

多層コア-シェル粒子は、熱処理過程でも本来の単分散性、すなわち粒径均一性が維持されることから、粒子規則配列体（コロイド



結晶)のビルディングブロックとしても利用できる。この単分散性を使い、非球形コア内包型中空粒子をビルディングブロックとした2次元規則配列体を作製した。作製した粒子配列体には弱アルカリ処理を施し、内包された非球形コアが各中空部内で自由に動けるようにした。この可動性非球形コア内包型のコロイド結晶に交流電場を印加したところ、特定の印加周波数を使えばシェル空間でのコア粒子の運動を制御できることを光学顕微鏡による直接観察により明らかにした。

非球形粒子を集積させてコロイド結晶を作製する場合は従来、液晶分子のように電場等の外場を作用させた状態で集積させることが行われていた。しかしながら、このような粒子集積プロセスでは、非球形粒子の相対的な位置が固定化されてしまうため、集積させた粒子の空間的な配置を後から動かすことはできない。これに対して本研究では、同球状中空粒子を集積させた後でも内包された非球形コアはシェル内を自由に動けるため、粒子を集積させた後でも外部場によってその配置を制御することができる。以上述べたように、本研究により外部場応答型コロイド結晶の新しい合成法を提案することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

Takeshi Sakamoto, Daisuke Nagao, Masahiro Noba, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, "Dispersed-nanoparticle loading synthesis for monodisperse Au-titania composite particles and their crystallization for highly active UV and visible photocatalysts," *Langmuir*, 査読有, 30, **2014**, 7244-7250.

DOI: 10.1021/la5012499

Haruyuki Ishii, Motohiro Ishii, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Advanced synthesis for monodisperse polymer nanoparticles in aqueous media with sub-millimolar surfactants," *Polymer*, 査読有, 55, **2014**, 2772-2779.

DOI: 10.1016/j.polymer.2014.04.011

Mikio Konno, Daisuke Nagao,

“Monodisperse polymer particles,” *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 査読有, 2014, 1-26.

DOI: 10.1002/0471440264.pst617

Takahiro Nakao, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Synthesis of monodisperse composite poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels incorporating dispersive Pt nanoparticles with high contents,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 査読有, 446, **2014**, 134-138.

DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.049

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

Kazuhiro Shibuya, Daisuke Nagao, 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

Ayako Okada, Daisuke Nagao, 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

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

Daisuke Nagao, Hiroyuki Nakabayashi, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “A unified mechanism to quantitatively understand silica particle formation from tetraethyl orthosilicate in batch and semi-batch processes,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 査読有, 394, **2013**, 63-68.

DOI: 10.1016/j.jcis.2012.12.001

〔学会発表〕(計 29 件)

- (1) 塚本貴之、石井治之、長尾大輔、今野幹男、二成分ナノ粒子の自己組織化による金ナノ構造材料の作製、化学工学会第 17 回学生発表会(八戸大会)、2015 年 3 月 7 日、八戸工業高等専門学校(青森県・八戸市)
- (2) Cika Suwabe, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, Preparation of sonication-resistant heterocoagulates

composed of a polymeric sphere and silica nanoparticle, 11th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces, 2014 年 11 月 6 日, Jeju (Korea)

- (3) Kanako Watanabe, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, Synthesis of yolk/shell particles incorporating an oxide sphere for its position to be electrically controlled in the shell compartment, 11th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces, 2014 年 11 月 6 日, Jeju (Korea)
- (4) Kenta Yamada, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, Creation of non-close-packed structures of multicomponent colloidal crystals by self-assembling inorganic-organic composite particles, 11th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces, 2014 年 11 月 6 日, Jeju (Korea)
- (5) 石井治之、石井幹大、長尾大輔、今野幹男、界面活性剤微量添加乳化重合法による 50nm 以下単分散ポリマー粒子の合成2、第 18 回高分子ミクロスフェア討論会、2014 年 11 月 6 日、福井大学(福井県・福井市)
- (6) 桑崎直人、石井治之、長尾大輔、今野幹男、界面活性剤微量添加乳化重合法による 50nm 以下単分散ポリマー粒子の合成1、第 18 回高分子ミクロスフェア討論会、2014 年 11 月 6 日、福井大学(福井県・福井市)
- (7) 高橋駿斗、石井治之、長尾大輔、今野幹男、外場を利用した異形ポリマー複合粒子の集積構造制御、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 26 日、長崎大学(長崎県・長崎市)
- (8) 石井治之、石井幹大、長尾大輔、今野幹男、界面活性剤微量添加による単分散ラテックスナノ粒子の合成、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24 日、長崎大学(長崎県・長崎市)
- (9) 渡部花奈子、石井治之、長尾大輔、今野幹男、中空シリカ内に埋め込んだ可動性サブミクロン粒子の外場による配置制御、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24 日、長崎大学(長崎県・長崎市)
- (10) 長尾大輔、山田健太、石井治之、今野幹男、異種・異径粒子規則配列体を利用した非最密充填コロイド結晶の創製、化学系学協会東北大会、2014 年 9 月 21 日、山形大学(山形県・米沢市)
- (11) 石井治之、桑崎直人、長尾大輔、今野幹男、Sub-50nm 単分散ポリマー粒子合成のための添加剤低減プロセスの開発、化学系学協会東北大会、2014 年 9 月 21 日、山形大学(山形県・米沢市)
- (12) 桑崎直人、石井治之、長尾大輔、今野幹男、粒径 50nm 以下の単分散ポリマーナノ粒子の合成、化学工学会第 46 回秋季大会、2014 年 9 月 18 日、九州大学(福岡

- 県・福岡市)
- (13) 諏訪部千佳、石井治之、長尾大輔、今野幹男、重合性シランカップリング剤二回添加による単分散ポリマー粒子への無機ナノ粒子固定化、化学工学会第46回秋季大会、2014年9月18日、九州大学(福岡県・福岡市)
- (14) 山田健太、石井治之、長尾大輔、今野幹男、ナノ粒子流体中での粒子配列制御を利用した非最密充填コロイド結晶の創製、化学工学会第46回秋季大会、2014年9月18日、九州大学(福岡県・福岡市)
- (15) 渡部花奈子、石井治之、長尾大輔、今野幹男、電場応答性コア粒子内包型サブミクロンサイズYolk/shell粒子の合成、化学工学会第46回秋季大会、2014年9月18日、九州大学(福岡県・福岡市)
- (16) 高橋駿斗、石井治之、長尾大輔、今野幹男、ナノ粒子流体を利用した異形複合粒子の集積構造制御に関する研究、化学工学会第46回秋季大会、2014年9月17日、九州大学(福岡県・福岡市)
- (17) Daisuke Nagao, Kazuhiro Shibuya, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, Environmentally Adaptable Synthesis of Micron-Sized, Monodisperse Polymer Particles in Soap-Free Emulsion Polymerization, 78th Prague Meeting on Macromolecules, 2014年7月21日、Praha (Czech Republic)
- (18) Daisuke Nagao, Ayako Okada, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, Synthesis of Hollow Particles Containing a Movable Inner Core for Reconfiguration of Cores by External Fields, 78th Prague Meeting on Macromolecules, 2014年7月21日、Praha (Czech Republic)
- (19) Haruyuki Ishii, Motohiro Ishii, Daisuke Nagao, Mikio Konno, Monodisperse Polymer Nanoparticle Production in Aqueous Media with Sub-Millimolar Surfactants, 78th Prague Meeting on Macromolecules, 2014年7月21日、Praha (Czech Republic)
- (20) 長尾大輔、澁谷和洋、石井治之、今野幹男、ソープフリー乳化重合によるマイクロ単分散ポリマー粒子の高純度合成、化学工学会第79年会、2014年3月19日、岐阜大学(岐阜県・岐阜市)
- (21) 山田健太、石井治之、長尾大輔、今野幹男、有機・無機からなる異径粒子の自己組織化を利用した新しい非最密充填構造形成、化学工学会第79年会、2014年3月19日、岐阜大学(岐阜県・岐阜市)
- (22) 山田健太、石井治之、長尾大輔、今野幹男、2成分粒子の自己組織化による非最密充填構造形成、第14回宮城化学工学懇話会先端研究発表会、2014年3月4日、東北大学(宮城県・仙台市)
- (23) Motohiro Ishii, Haruyuki Ishii, Daisuke

- Nagao, Mikio Konno, Synthesis of nanometer-sized, monodisperse polymer particles in aqueous polymerization with addition of tiny amount of surfactants, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013年9月30日、東北大学(宮城県・仙台市)
- (24) 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, 2013年9月30日、東北大学(宮城県・仙台市)
- (25) Daisuke Nagao, Ayako Okada, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, 46th Biennial Meeting of the German Colloid Society, 2013年9月23日、(Paderborn・Germany)
- (26) 長尾大輔、中林浩之、石井治之、今野幹男、ゾル-ゲル法におけるシリカ粒子形成モデルの定量的検討、第64回コロイドおよび界面化学討論会、2013年9月20日、名古屋工業大学(愛知県・名古屋市)
- (27) 坂本岳史、石井治之、長尾大輔、今野幹男、金属ナノ粒子担持型単分散結晶性チタニア光触媒粒子の合成、化学工学会第45回秋季大会、2013年9月17日、岡山大学(岡山県・岡山市)
- (28) 石井幹大、石井治之、長尾大輔、今野幹男、水相析出重合への界面活性剤微量添加によるナノサイズの単分散ポリマー粒子合成、化学工学会第45回秋季大会、2013年9月17日、岡山大学(岡山県・岡山市)
- (29) 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、化学工学会第45回秋季大会、2013年9月17日、岡山大学(岡山県・岡山市)

〔図書〕(計2件)

長尾大輔、今野幹男、株式会社 エヌ・ティー・エス ゲルテクノロジーハンドブック、ゾル-ゲル反応を利用した単分散粒子の合成、2014、443-447

長尾大輔、情報機構 樹脂材料の高耐熱化と設計・開発技術、耐熱性・高屈折率ナノコンポジット透明薄膜の作製、2013、41-47

〔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