

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630276

研究課題名(和文) マイクロ流体デバイスを用いた単分散中空セラミックス微粒子の作製

研究課題名(英文) Preparation of monodisperse ceramic hollow particles through microfluidic devices

研究代表者

金井 俊光 (Toshimitsu, Kanai)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10442948

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ流体技術により、鋳型微粒子を用いることなく、直接、単分散中空セラミックス微粒子を作製する新しい方法を検討した。まず、ダブルエマルジョン形成用マイクロ流体デバイスを作製し、諸条件を最適化することによりバブルを内包したカプセルの作製に成功した。次に、得られたカプセルを乾燥、焼成することで、単分散な中空セラミックス微粒子が得られることを見出した。

研究成果の概要(英文)：A new method for preparation of monodisperse ceramic hollow particles through microfluidic devices was examined. Firstly, monodisperse aqueous droplets containing bubbles were prepared in the device. Then, we found that the monodisperse ceramic hollow particles could be formed by drying and sintering the droplets under the optimized conditions.

研究分野：材料工学

キーワード：セラミックス粒子 中空粒子 マイクロ流体デバイス

1. 研究開始当初の背景

空気を内包した中空セラミックス微粒子は、断熱材や多孔体、フォトニック結晶の材料として利用でき、注目されている。特に粒径の揃った単分散中空微粒子は、これらを高充填、高配列させることができ、重要である。一般的な中空セラミックス微粒子の作製方法は、ポリスチレン微粒子などのポリマー微粒子をコア粒子に用い、その表面にセラミックス層をゾル・ゲル法などでコーティングし、その後、焼成によりポリマー微粒子を除去することで行われている。しかしながらこのような従来法では、まずポリマー微粒子を用意する必要があり、特に単分散中空微粒子を作製するには高価な単分散ポリマー微粒子が必要になる。また中空微粒子の大きさを変えるには、対応する大きさのポリマー微粒子を新たに作製する必要がある。さらに従来法では高価なポリマー微粒子を焼成・除去してしまう使い捨てのため、コストや手間がかかる。低エネルギー化や低環境負荷の観点からもポリマー微粒子を使わない新しい作製方法の開発が望まれている。

我々はこれまで、複数の流路を組み合わせたマイクロ流体デバイスを作製し、高分子のゲル化剤溶液をシェル部分の原料液体として用いることで、シェル部分が高分子ゲルの単分散カプセルの作製に成功している。本研究では、シェル部分の原料液体としてシリカナノ粒子の水分散液を用い、コア部分には空気を用い、これらをマイクロ流体デバイス内に流動させることで、空気コア-水分散液シェルをもつ単分散エマルションドロップを作製した。その後、乾燥、焼成を行うことで、セラミックスシェルをもつ単分散中空微粒子の作製を試みた。

2. 研究の目的

本研究では、マイクロ流体技術により、鋳型微粒子を用いることなく、直接、単分散中空セラミックス微粒子を作製する新しい方法を開発することを目的とする。エマルションやバブルを安定化させるための界面活性剤の濃度、流路の内径、流体の流量などの作製条件を検討し、単分散中空セラミックス微粒子の形成条件を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ダブルエマルション形成用マイクロ流体デバイスの作製

マイクロピペットプラー、マイクロフォーシを用いて、ガラスキャピラリーをテーパ加工し、これらを組み合わせて、図1に示すダブルエマルション形成用マイクロ流体デバイスを作製する。得られるエマルションのサイズは、流路の内径により調節できるため、コアドロップ用の内側流路の内径を1~50 μm の範囲で、シェル用の真ん中の流路の内径を

20~200 μm の範囲で変えた複数のデバイスを作製する。

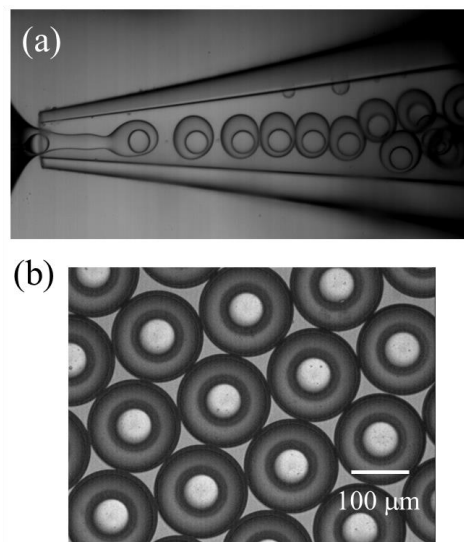


図1 (a) ダブルエマルション形成用マイクロ流体デバイス。(b) 得られるダブルエマルション例。

(2) マイクロ流体デバイスを用いた単分散空気コア-水分散液シェルの作製

市販のシリカナノ粒子の水分散液（日産化学工業）に、空気コア形状を安定化させるための界面活性剤(Tween 20)を添加し、よく攪拌する。これをマイクロ流体デバイスの真ん中の流路にシリンジポンプを用いて流動させる。水分散液シェル形状を安定化させるために、連続相となるPDMSオイル(50 cSt)に界面活性剤(DC-749)を添加し、これを外側の流路からシリンジポンプを用いて流動させる。コアとなる空気は一番内側の流路にシリンジポンプを用いて流動させる。3つの流体の流量をシリンジポンプで制御して流動させ、空気コア-水分散液シェルからなるエマルションを作製する。エマルション形成過程を高速度カメラで撮影し、シリカの粒子濃度、界面活性剤濃度、3流体の流量、流路の内径を変えることにより、安定な空気内包エマルション形成条件とエマルションサイズの制御範囲を明らかにする。

(3) 乾燥・焼成による単分散中空セラミックス微粒子の作製とその評価

単分散中空セラミックス粒子の作製工程を図2に示す。得られた安定な空気内包エマルションを60 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に入れ、シェル内の水分を蒸発させる。その後、微粒子をPDMSオイルから取り出し、400~500 $^{\circ}\text{C}$ で焼成し、シリカシェル微粒子を作製する。得られた中空シリカ微粒子をSEM観察し、中空微粒子形状が維持できるシリカの粒子濃度、乾燥条件、焼成条件などを明らかにする。

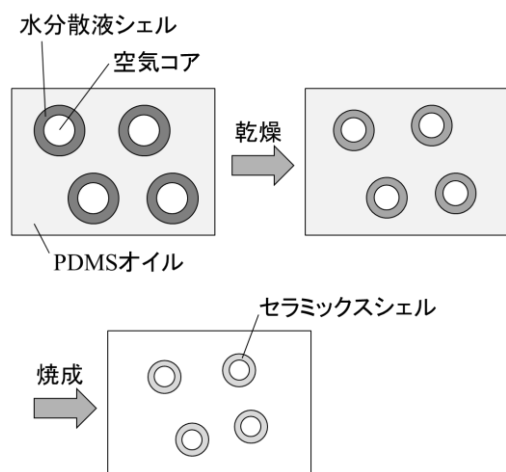


図2 単分散中空セラミックス粒子の作製プロセス。

4. 研究成果

(1) マイクロ流体デバイスを用いた単分散空気コア - 水分散液シェルの作製

作製条件を検討することにより、バブルを内包したエマルジョンを形成することができた。例えば、図3には空気を 10 mL/h、水相を 0.5 mL/h、油相を 2 mL/h でデバイス内に流入させた際に高速度カメラで撮影したエマルジョン形成過程を示す。流量を調整することにより、黒く撮影されるバブルが水分散液に 1 つずつ内包され、コア - シェル構造を形成しているのがわかる。また流路内でバブルが放出されることなく、安定にカプセル化された。

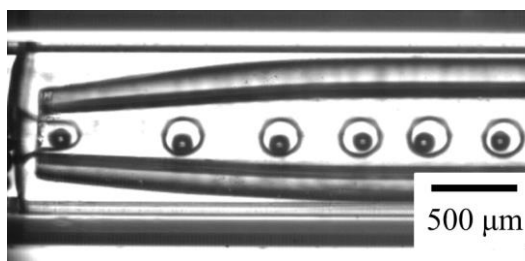


図3 エマルジョン形成過程。

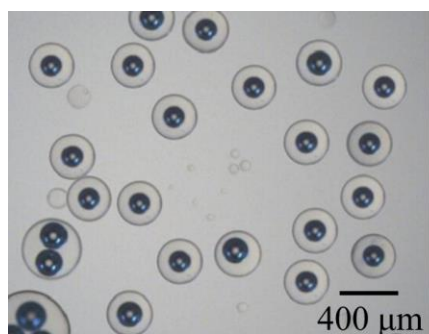


図4 回収後のバブル内包エマルジョンの写真。

得られたバブル内包エマルジョンをスライドガラス上に回収した。図4には、その時の写真を示す。多くのカプセルが単核を維持しており、コア、シェルともに大きさの揃った単分散性を有していることがわかる。また、この状態でもバブルが放出したり、シェルが破裂することはなく、30分程度は安定であった。

(2) 乾燥・焼成による単分散中空セラミックス微粒子の作製とその評価

本試料を 60°C の恒温槽に入れ 10 分間乾燥させた後の試料と、その後電気炉により 500°C で 1 時間焼成した後の写真を図5に示す。60°C の乾燥によりバブルを放出することなくシェル内の水分を蒸発することができた。500°C での焼成では、図5 (b) に示すように、亀裂が生じた粒子も存在した。焼成条件については、更なる検討が必要となった。表1には各プロセスでのコアおよびシェルの粒径とその CV 値を示している。採取後と比較して、60°C の乾燥後では粒径が大きくなり、また CV 値も大きくなった。これは内包した空気が過熱により膨張したことによると考えられる。焼成後では粒径と CV 値は乾燥後とあまり変わらなかった。

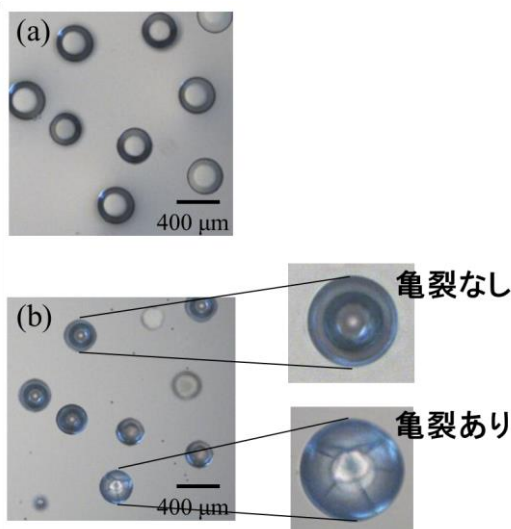


図5 (a) 60°C、10 分の乾燥後の写真。(b) 500°C、1 時間の焼成後の写真。

表1 各プロセスにおけるコアおよびシェルの大きさと CV 値

	採取後	乾燥後	焼成後
コア			
粒径	147 μm	174 μm	188 μm
CV値	3.1 %	5.8 %	5.6 %
シェル			
粒径	320 μm	270 μm	266 μm
CV値	1.8 %	6.3 %	6.2 %

亀裂のない粒子については、様々な角度から光学顕微鏡観察を行うことにより、バブルが内包されていることを確認した（図6）。

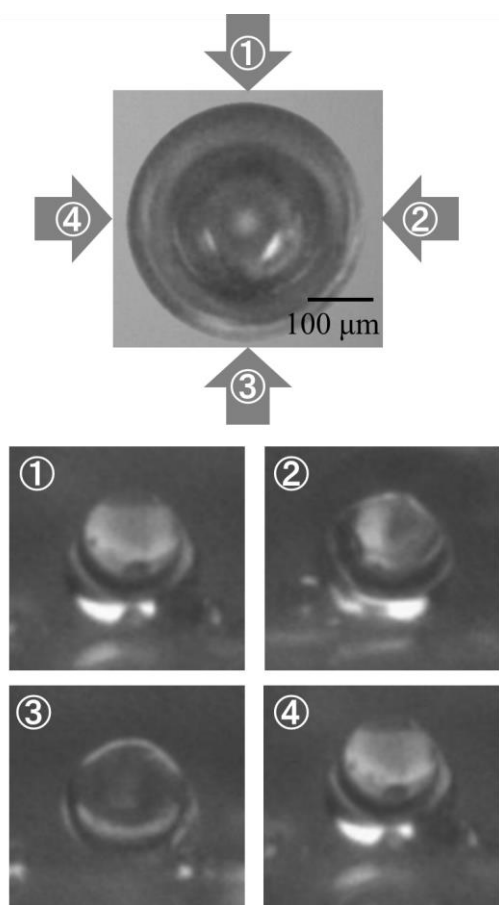


図6 様々な角度から撮影した光学顕微鏡画像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計2件）

- 1) 土屋雅季、片倉亨、金井俊光、“光造形法による3次元マイクロ流体デバイスを用いた単分散エマルションの作製,” 粉体工学会誌、査読有、52, 17-24 (2015).
- 2) K. Ohtani, M. Tsuchiya, H. Sugiyama, T. Katakura, M. Hayakawa, T. Kanai, “Surface treatment of flow channels in microfluidic devices fabricated by stereolithography,” Journal of Oleo Science, 査読有, 63, 93-96 (2014).
DOI: 10.5650/jos.ess13132

〔学会発表〕（計9件）

- 1) 松尾綾、金井俊光、ガラスキャピラリー型マイクロ流体デバイスによる単分散マイクロバブルの作製、化学工学会第80年会、芝浦工業大学、2015年3月20日。
- 2) 土屋雅季、片倉亨、金井俊光、単分散高次エマルション作製に向けた光造形法による3次元マイクロ流体デバイスの作製、化学工学会新潟大会、新潟大学、2014年11月22日。

- 3) 土屋雅季、片倉亨、金井俊光、光造形法によるマイクロ流体デバイスの表面処理と単分散高次エマルションの作製、第65回コロイドおよび界面化学討論会、東京理科大学、2014年9月5日。
- 4) 土屋雅季、片倉亨、金井俊光、光造形法により作製した3次元マイクロ流体デバイスによる高単分散ダブルエマルションの作製、第50回粉体工学会夏期シンポジウム、大阪アカデミア、2014年8月6日。
- 5) Masaki Tsuchiya, Toru Katakura, Toshimitsu Kanai, Preparation of monodisperse double emulsions in 3D microfluidic devices fabricated by stereolithography, NIMS Conference 2014, Tsukuba, July 2, 2014.
- 6) Masaki Tsuchiya, Toru Katakura, Toshimitsu Kanai, Preparation of monodisperse double emulsions in microfluidic devices fabricated by stereolithography, 2014 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, April 22, 2014.
- 7) 土屋雅季、片倉亨、金井俊光、光造形法による3次元マイクロ流体デバイスを用いた単分散ダブルエマルションの作製、化学工学会第79年会、岐阜大学、2014年3月20日。
- 8) 土屋雅季、片倉亨、金井俊光、光造形法による3次元マイクロ流体デバイスを用いた単分散エマルションの作製、第19回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム、桐生市市民文化会館、2013年11月28日。
- 9) 土屋雅季、片倉亨、金井俊光、光造形法によるマイクロ流体デバイスを用いた単分散エマルションの作製、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。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tkanailab.ynu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

金井 俊光 (KANAI TOSHIMITSU)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10442948