

# ナノ粒子分散系のレオロジー制御と機能性流体への応用 Viscoelastic Designs of Nanoparticle Dispersion and Their Applications for Functional Fluids

阿部 浩也・近藤 光・山中真也・内藤牧男  
Hiroya ABE, Akira KONDO, Shinya YAMANAKA, Makio NAITO

大阪大学 接合科学研究所  
Joining and Welding Research Institute, Osaka University

濃厚系のコロイド分散系は一般に非ニュートン流体であり、微視的な相互作用等に基づく多様なレオロジー特性が現れる。例えば、粒子間相互作用に応じて流動性の高いゾル状態から流動性を失った固体状のゲル状態へ転移する現象がしばしば観察される。また、コロイド分散系の微視的構造は、外部からの刺激（応力、温度、電場、磁場 etc.）によって大きく変化することがある。この場合、外部刺激によってレオロジー特性の制御が可能になる。ここでは、金属あるいはセラミックスのナノ粒子（ $< \sim 100\text{nm}$ ）を分散質とするコロイド分散系の可逆な外部刺激応答化（可逆な粘弾性変化）に関する我々の取り組みを紹介するとともに、それらの機能性流体やマイクロ成形プロセスへの応用の可能性について報告する。

## 1. 磁気粘性流体 (Magneto-Rheological fluid: MR流体)

磁気粘性流体（MR 流体）とは、外部から印加され

る磁場強度に応じて流動性の高い状態から大きな降伏応力を有するゲル状態に急速且つ連続的、可逆的に変化する機能性流体である<sup>1)</sup>。この MR 流体は電気信号によってレオロジー特性もしくは力学的な性質を容易に制御できる材料であるため、よりスマートなクラッチ/ブレーキ/ショックアブソーバーなどの開発や、“力”の情報を伝える力覚提示/ハプティックデバイスなどへの応用に期待が寄せられている。最近では MR 流体を用いた安全な人間共存型ロボットシステムの開発も進んでいる<sup>2)</sup>。

現在の MR 流体はミクロンサイズの鉄粒子（ $1 \sim 10\mu\text{m}$ ）をシリコンオイル等の潤滑油に分散させた非コロイド溶液である。これに磁場を加えると、粒子が磁場方向に配列し電極間に鎖状構造(chain structure)が形成される（図1参照）。見かけの粘弾性変化はこの鎖状構造形成に起因すると考えられている<sup>3)</sup>

MR 流体は非コロイド系ゆえに、粒子沈降によるハードなケーキ層の形成やデバイス摩耗などの問題が指摘されている。CNT やポリマーのコーティングによ

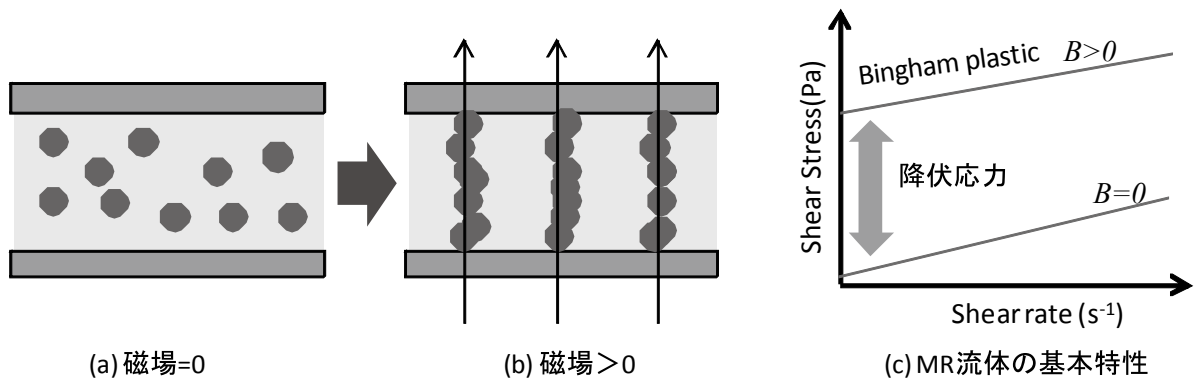


図1 MR効果発生のメカニズムよ MR 流体の基本特性

るミクロン鉄粒子の再分散性向上<sup>4,5)</sup> やチクソトロピー助剤の添加<sup>6)</sup> など、様々な改善案が提案されている。別のアプローチとして、磁性ナノ粒子を分散質とするMR流体を作製する試みがある。しかしながら、これまでのところナノ粒子分散系に有効なMR効果は観察されていない。以下ではまずナノ粒子分散系のMR流体の可能性について示し、続いて我々の最近の実験結果について報告する。

### 1.1 粒子サイズとMR効果

分散粒子サイズが数nm程度の磁性流体にMR効果はほとんど観察されないが、分散粒子サイズが1~10 $\mu\text{m}$ のMR流体では10~50kPaという大きな降伏応力が外部磁場によって誘起される<sup>7)</sup>。すなわち、MR効果は分散粒子のサイズに依存する。この関係は磁気分極した二体粒子間の双極子相互作用エネルギーと熱エネルギーの比( $\lambda$ )を用いて議論することができ、この $\lambda$ は次式で表される<sup>7,8)</sup>。

$$\lambda = \frac{4\pi\mu_0\mu_f\beta^2 a^3 H^2}{8kT}$$

ここで、 $a$ は粒子半径、 $\mu_0$ は真空の透磁率、 $\mu_f$ は溶媒の比透磁率、 $H$ は外部磁場、 $k$ はボルツマン定数、 $\beta = (\mu_p - \mu_f) / (\mu_p + 2\mu_f)$ であり $\mu_p$ は粒子の比透磁率である。磁性粒子の比透磁率は溶媒のそれに比べてはるかに大きいので、通常 $\beta \sim 1$ である。溶媒の比透磁率も $\mu_f \sim 1$ と考えてよい。また、コイル等で容易に発生可能な磁場の大きさは $H = 240 \sim 400 \text{ kA/m}$  (磁束密度 $B = 0.3 \sim 0.5 \text{ T}$ )である。

$T = 300 \text{ K}$ として、磁性流体(2a~5nm)について考えてみると、大きな印加磁場中(~0.5T)においても $\lambda$ は~1となり、鎖状形成のための閾値( $\lambda = 3^9$ )より低い。つまり、磁性流体ではブラウン運動の影響で粒子の鎖状形成が阻害される。一方、1 $\mu\text{m}$ の磁性

粒子では0.01Tでも $\lambda \gg 1$ となり、熱エネルギーよりはるかに大きな双極子相互作用によって鎖状構造が形成される。

粒子サイズが数十nm~100nmであれば、コイル等で容易に制御できる磁場強度において $\lambda > 1000$ となり、有効なMR効果が発現するとともにそのサイズ依存性は非常に小さくなると予想される。このサイズ領域のMR効果に関しては、Coナノ粒子を用いた研究報告が2例あるだけであり<sup>8,16)</sup>、十分な検証に至っていない。また、これらの文献では検討されたコロイド分散系の粒子濃度は低く(~5vol%)、誘起される降伏応力の絶対値は実用レベルに達していない。そこで、本研究ではより飽和磁化の高い鉄ナノ粒子を用いてより高濃度のコロイド分散系を調製し、そのMR効果を調べた<sup>10)</sup>。

### 1.2 鉄ナノ粒子の合成

MR効果の発現には飽和磁化の大きな粒子材料の選択も望ましい<sup>11)</sup>。鉄は室温では単体金属の中で最も飽和磁化の大きい材料(218emu/g at 300K)である。しかし、鉄は酸化しやすく、そのナノ粒子合成は一般に難しい。MR流体用としてFe(CO)<sub>5</sub>を前駆体とする鉄ナノ粒子合成が行われたが<sup>12)</sup>、報告された飽和磁化の値はマグネタイトのそれと同程度(~80emu/g)であった。合成過程で酸化されたものと推察される。我々は結晶性が高く、また大量合成が可能な合成法として、宇田らの水素アークプラズマ法<sup>13)</sup>に注目した。水素アークプラズマの解析から取り組み<sup>14,15)</sup>、現在ではラボレベルで平均粒子径が50~100nm程度の鉄ナノ粒子( $\alpha$ 相)を約60g/hの合成速度で得ている。この方法で得られる鉄ナノ粒子はほぼ球形で結晶性は高い(図2参照)。

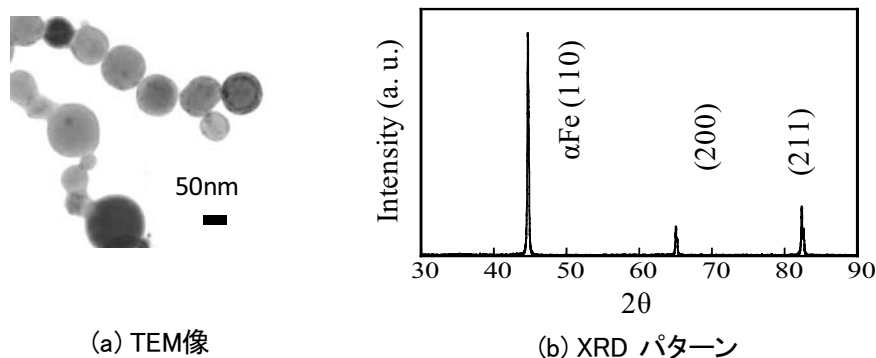


図2 アークプラズマ法で作製した鉄ナノ粒子

### 1.3 鉄ナノ粒子分散MR流体

合成した鉄ナノ粒子を大気中に取り出すと瞬時に酸化して燃えてしまう。そこで徐酸化処理<sup>13)</sup>によって極薄の酸化層を形成して表面を安定化させた。この酸化層の厚みは約2nmであり、1nm程度の凹凸を有した(図3参照)。その後、酸化層表面に形成されるOH基を反応サイトとしてシランカップリング処理を行った。表面修飾された鉄ナノ粒子は疎水性を示し、シリコンオイル中に20vol%程度まで分散させることができた。沈降試験を行ったところ、1000時間を超えても顕著な相分離は観察されなかった。なお、表面修飾後でも粒子の飽和磁化は高い値(約190emu/g)を示した。

図4に約100nmの鉄ナノ粒子のコロイド分散系(15vol%, 約60wt%)の流動曲線を示す。印加磁場の強度に応じて降伏応力が増加するとともにBingham plastic流動性を示した。降伏応力の絶対値は $B=0.5T$ で約10kPaであり、またその変化率( $B=0$ のときの降伏応力との比)は450倍を超えるなど、コロイド分散系において有効なMR効果が観察された。また、鉄ナノ粒子のサイズが約50nmのときもほぼ同様の結果が得られた。鎖状構造の形成可能な粒子サイズ、分散粒子の材質が飽和磁化の高い鉄であること、さらに上記の表面改質によって高濃度分散系が得られたことが、本コロイド分散系にMR効果が発現した要因と考えている。

最近では、このMR流体を古荘らが開発したせん断型のコンパクトMRブレーキ<sup>2)</sup>に適用し、デバイスレベルの性能評価を行っている<sup>17,18)</sup>。また、(株)栗本鐵工所はこの流体を用いたトルク伝達制御デバイスの開発に着手している。今後は鉄ナノ粒子MR流体の高性能化を進めるとともに、このMR流体の特徴を活かしたデバイス開発を進めていく予定である。

## 2. ナノ粒子分散系の直接描画技術

ナノ粒子あるいは微粒子コロイド分散系は、流動性の高いゾル状態から流動性を失った固体状のゲル状態に転移させることができる。ゲルキャスティングのように化学ゲル化剤を使用する場合<sup>19)</sup>だけでなく、分散質間の分子間力などの相互作用によって物理ゲル<sup>20)</sup>を得ることもできる。物理ゲルは、降伏応力を超える力を作用すれば塑性流動し力を除去すれば再びゲル化することも可能である(可逆なゾル-ゲル転移)。こ

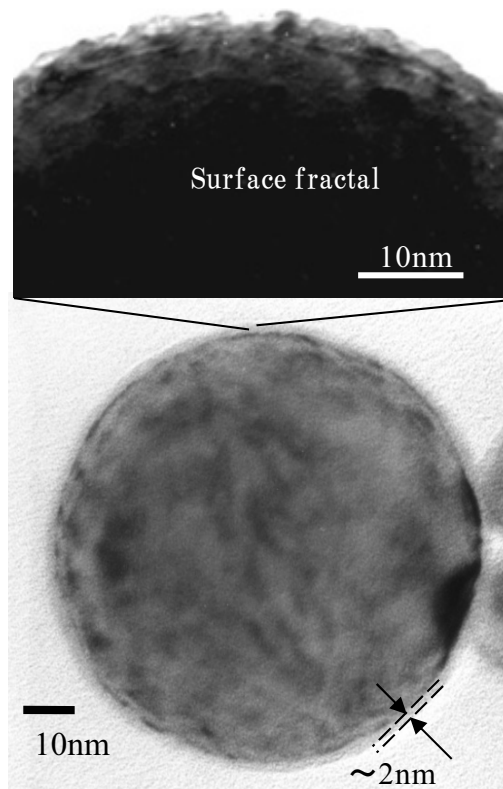


図3 徐酸化後の鉄ナノ粒子のTEM像

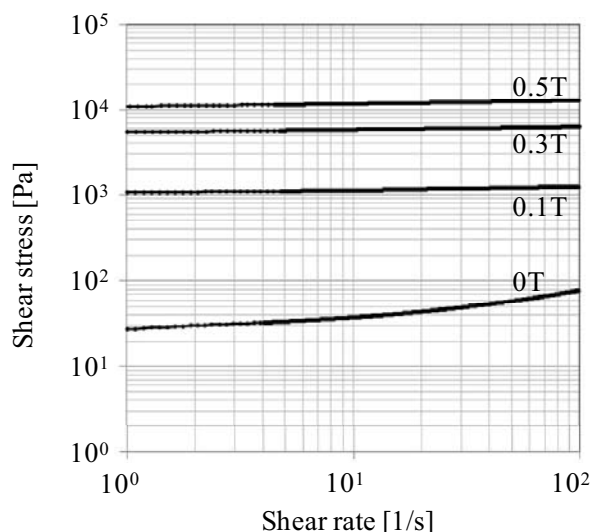
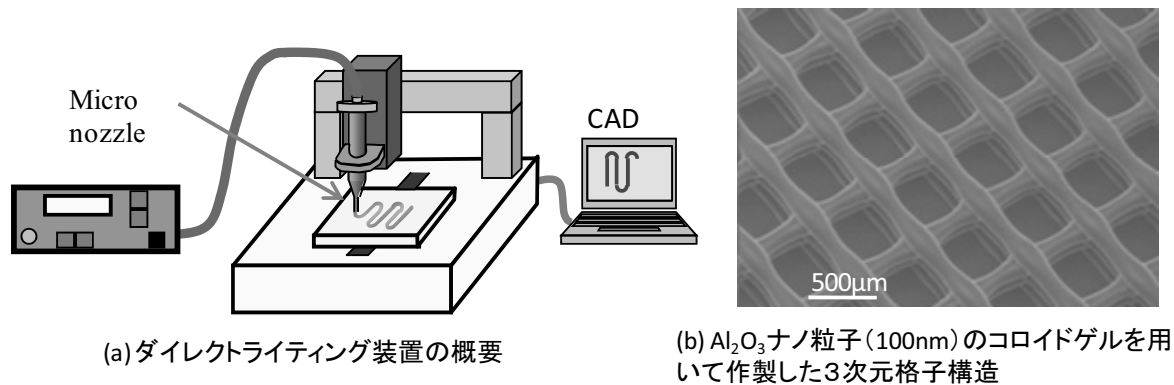


図4 磁場強度と鉄ナノ粒子分散系の流動性との関係

れはチクソトロピー性<sup>21)</sup>として知られており、塗料や接着剤の液だれ防止などに応用されている。

最近、物理ゲルとしてのコロイドあるいはナノ粒子分散系を、オンデマンドな3次元マイクロセラミック成形<sup>22)</sup>へ応用するが試みが行われている。これは



(a)ダイレクトライティング装置の概要

(b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ナノ粒子 (100nm) のコロイドゲルを用いて作製した3次元格子構造

図5 ダイレクトライティング技術

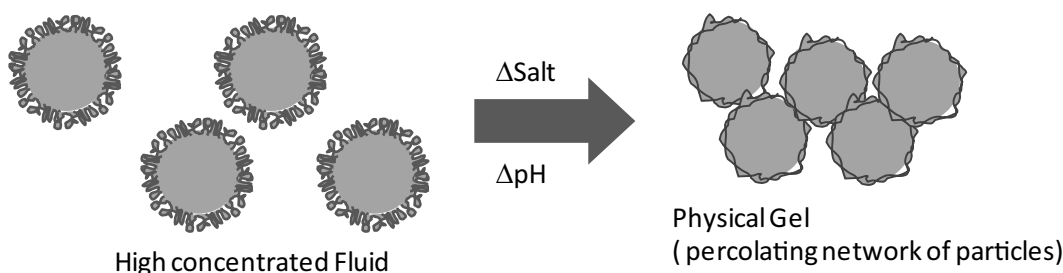


図6 コロイドゲル作製法 [22]

CAD データにしたがってマイクロノズルの移動とコロイドゲルの連続的な押し出しによって目的の3次元構造体を得る方法であり、ダイレクトライティング（直接描画）技術とも呼ばれている（図5参照）。押し出し法と呼ばれるラピッドプロトタイピング技術の一種でもある。3次元構造体は生体材料を含む様々な分野に応用できると期待される。ここではまずダイレクトライティング用コロイドゲルに関する研究動向を概観し、続いて我々のコロイドゲル調製法について紹介する。

### 2.1 ダイレクトライティング用コロイドゲル

ダイレクトライティング用コロイドゲルの作製には二つのポイントがある<sup>22-24</sup>。一つは、ノズル内で塑性流動し押し出された後は迅速に固化（再ゲル化）するような粘弾性を発現させることである。しかも3次元の直接描画を実現するためには自己支持可能なゲル強度を有していなければならない。もう一つは成形後の乾燥過程で大きな収縮やクラック発生などがないように、高濃度分散することである。また、水溶媒の利用も重要である<sup>25</sup>。これらの条件を満足するコロイドゲ

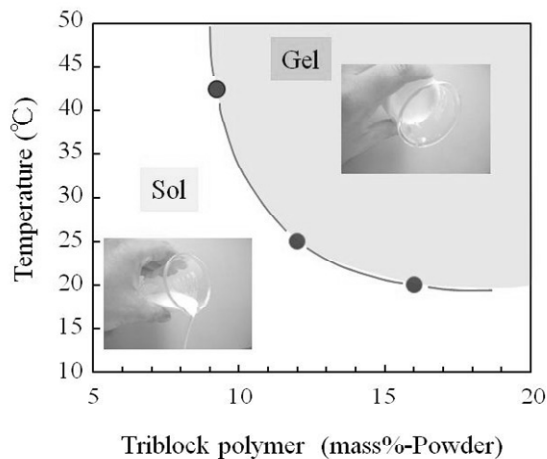


図7 アルミナ (30vol%) -PAA (1 mass%) - Triblockcopolymer の相図

ル作製として、まず高分子電解質の分散剤を用いて水中にナノ粒子を高濃度分散し、その後 pH 変化や塩添加によって高分子分散剤の solvation parameter を変化させて粒子間に強い凝集力を誘起させる方法が提案されている（図6参照）。これらの方法は有効であるが、凝集状態の大きな不均質が生じやすいことが指摘されている<sup>25</sup>。そのため、均質なゲル化を達成するた

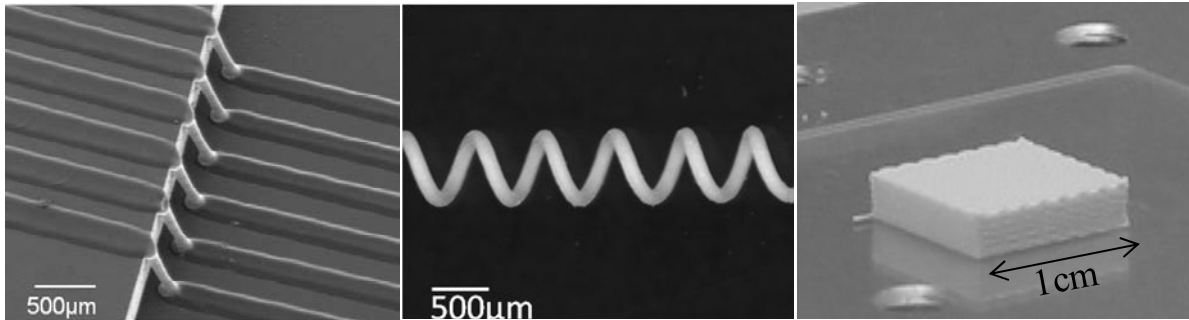


図8 ダイレクトライティングによる3次元コロイド構造体の作製例

めには、pH や塩濃度の変化を局所的ではなく、系全体に均質に行うなどのプロセス設計が必要になる。

## 2.2 トリブロックコポリマーによるコロイドゲル調製

筆者らは親水性のポリエチレンオキシド (PEO) と疎水性のポリプロピレンオキシド (PPO) からなる PEO-PPO-PEO トリブロックコポリマー (非イオン性界面活性剤) を助剤とするコロイドゲル化を検討した。この界面活性剤は水に可溶であり、低温ではゾル状態、室温付近ではゲル化する機能を有する<sup>26)</sup>。ただし、ゲル化能は電解質や他の界面活性剤 (特にアニオン性) の存在でかなり低減されることが知られており<sup>27)</sup>、セラミックス成形への検討はあまり例がない。しかしながら、我々の検討では分散剤として多用されているアニオン性の高分子電解質との併用でもゲル化する条件が見出された (図7)。また、このコロイドゲルはダイレクトライティングに求められる粘弾性も有しており、3次元構造体の直接描画も行うことができた (図5 (b), 図8)。このゾル-ゲル転移は室温付近の相変化に基づくものであり、可逆である。そのため、脱泡やマイクロシリンジへの注入はゾル状態で容易に行えるなど、ハンドリング性が著しく向上した。現在、本コロイドゲルのダイレクトライティング技術による機能材料の開発を進めている。

## 謝辞

ナノ粒子分散 MR 流体の開発では、福井工業大学・古荘先生、山形大学・菊池先生、(株)ER テック・井上氏、(株)栗本鐵工所・野間氏に、またダイレクトライティング用コロイドゲルの開発では産業技術総合研究所の明渡氏にご協力頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

## 引用文献

- 1) 山本, 中野, 日本レオロジー学会誌, 30 (2002) 83.
- 2) 古荘, 菊池, 森本, 徳田, 李, 橋本, 中川, 赤澤, 日本ロボット学会誌, 25 (2007) 867.
- 3) J.M.Ginder, L.D.Davis, L.D.Elle, *Int. J. Mod. Phys. B*, 23&24 (1996) 3293.
- 4) F.F.Fang, H.J.Choi, *J. Appl. Phys.*, 103 (2008) 07A301.
- 5) B. J. Park, K. H. Song, H. J. Choi, *Mater. Lett.*, 63, (2009) 1350.
- 6) S. T. Lim, M. S. Cho, I. B. Jang, H. J. Choi, *J. Mag. Mater.*, 282, 170/173 (2004).
- 7) E.Lemaire, A.Meunier, G.Bossis, *J. Rheol.*, 39 (1995) 1011.
- 8) M.T.Lopez-Lopez, P.Kuzhir, A.Meunier, G.Bossis, *J. Phys. Conf. Series*, 149 (2009) 012073.
- 9) Y.Lalatonne, J.Richardi, M.P.Pileni, *Nature Mater.*, 3 (2004) 121.
- 10) J.Noma, H.Abe, T.kikuchi, J.Furusho, M.Naito, *J. Mag. Mater.*, 322 (2010) 1868.
- 11) J.D.Carlson, M.R.Jolly, *MECHATRONICS*, 10 (2000) 555.
- 12) H.Srikanth, R.Hajndl, C.Chirinos, J.Sanders, A. Sampath, T.S.Sudarshan, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3503.
- 13) 大野, 宇田, 日本金属学会誌, 53, 1062 (1989) 1062.
- 14) 野間, 阿部, 内藤, 山本, 田代, 田中, 溶接学会論文集 27 (2009) 13s.
- 15) 野間, 阿部, 山本, 田中, 内藤, 粉体工学会誌, 46 (2009) 865.
- 16) A. Chaudhuri, N. M. Wereley, S. Kotha, R.

- Radhakrishnan, T. S. Sudarshan, *J. Mag. Mag. Mater.*, 293 (2005) 206.
- 17) 菊池, 大月, 古荘, 阿部, 野間, 内藤, 日本レオロジー学会誌, 38 (2010) 17.
- 18) T.Kikuchi, K.Otuki, J.Furusho, H.Abe, J.Noma, M.Naito, N.Lauzier, *Adv. Robotics*, 24 (2010) 1489.
- 19) A.C.Young, O.Omatete, M.Janney, P.Menchhofer, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1991) 612.
- 20) L.Guckler, *Mater. Chem. Phys.*, 61 (1999) 78.
- 21) 村上謙吉, “やさしいレオロジー”, 産業図書.
- 22) J.Lewis, J.Smay, J.Stuecker, J.Cersarano, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 3599.
- 23) J.Lewis, *Ad. Funct. Mater.* 16 (2006) 2193.
- 24) B.Rao, K.Krafcik, A. Morales, J.Lewis, *Ad. Mater.* 17 (2005) 289.
- 25) W.Sigmund, N.Bell, L.Bergstrom, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 1557.
- 26) 荏原, 化学工学会誌, 74巻 (2010) 335.
- 27) Lutrol F127 *Technical Information* BASF (2002).

#### Captions

- Fig. 1 Mechanism of MR effects and basic property of MR fluid
- Fig. 2 Fe nanoparticles generated under arc-plasma, a) TEM image, b) XRD pattern
- Fig. 3 TEM images of Fe nanoparticles stabilized with surface oxidation
- Fig. 4 Shear stress as a function of shear rate for Fe colloidal dispersion under applied magnetic flux density of 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5T
- Fig. 5 Direct-writing technique
- Fig. 6 Schematic illustration of the fluid to gel transition [22]
- Fig. 7 Phase diagram of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PAA-Triblock copolymer
- Fig. 8 Examples of 3D directed assembly of ceramic nanoparticles