

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
奨励研究助成 成果報告書

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
理事長 殿

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

2025 年 10 月 23 日

氏名 伊藤 峻一郎

所属 京都大学 大学院工学研究科

職位 助教

1. 申請研究の題目

「粉体化」した液体金属を用いたリキッドマーブルの創出と機能開拓

2. 研究の目的

ガリウムとインジウムからなる共晶混合物 (EGaIn) は融点が室温以下の、いわゆる液体金属の一種である。この物質は高い電気・熱伝導性などの金属由来の性質と、液体としての柔軟性・流動性を併せ持つ材料として、ウェアラブル素子などへの応用が進められている。ここで研究代表者はごく最近、液体金属微粒子に表面処理を施すことで、あたかも粉体であるかのように取り扱う技術を確認した。この粉体を用いると、応力などの刺激に応答して導電性が誘起・変化させられることを明らかにしている。

他方、リキッドマーブルとは、 μL オーダーの液滴の周囲が微粒子で覆われて安定化されており液滴同士が互いに融合することなく基板上を転がして移動できる状態のものを指す。通常、内部液として水系液体、安定化剤としてポリマーやシリカなどの疎水性微粒子が用いられ、マイクロサイズの反応容器 (マイクロリアクター) としての利用などが検討されている。そこで本研究では、上述の粉体化液体金属 (PLM) を安定化剤とする、液体金属粒子により被覆されたリキッドマーブルという新規複合材料の作成手法を確認することで、PLM の刺激応答性を利用した機能性材料としての応用を目的として研究を実施した。

3. 研究の内容

申請者の開発した従来法を用いて調製した PLM を用いて、PLM によって被覆された oil-in-water 液滴の作成に取り組み、PLM がリキッドマーブル作成に有用であることを実証した。

さらに、得られた PLM 被覆リキッドマーブルの機能材料応用を志向して、内部液を重合可能な基質とすることにより、PLM 被覆ポリマービーズの作成に取り組んだ。得られた被覆ビーズは力学的刺激に応答して導電性を付与可能であることを示した。さらに、表面被覆膜が内部との物質輸送能も維持していることを利用し、有機溶剤への浸漬に伴って導電性が変化する応答性材料への利用も検討した。

4. 研究の成果と結論、今後の課題

まず、次の従来手法により PLM の調製を行った。ガリウムとインジウムを重量比 75.5:24.5 で混合し、200 °C のホットプレート上で終夜静置することで EGaIn のバルク金属を得た。20 mL ガラスバイアルに、液体金属の表面修飾剤 (1-ドデカンチオール) の 0.3 M エタノール溶液を 10 mL 量り入れ、窒素ガスを 20 分間通して脱気した。ここに 1.0 g の EGaIn をシリンジ針で添加し、超音波洗浄機 (Branson 1510) で 3 時間超音波照射した。得られた EGaIn 微粒子の分散液を遠心分離管に移し、1500 rpm で 5 分間遠心分離して上澄を取り除き、5 mL のエタノールで再分散させる操

作を3回繰り返した。その後、同様の操作で溶媒をベンゼン(5 mL)に置換し、液体窒素で凍結させたものを凍結乾燥させることでPLMを灰色粉末として得た。

PLM をシャーレに張った水面上に静かに展開すると、水面に浮遊することがわかった。さらに、クロロホルム等の水より比重の大きい疎水性液体を添加すると油滴の表面をPLMが覆った oil-in-water 液滴が沈降し、PLM によって被覆されたリキッドマールを作成可能であることが示された(図1)。

PLM 被覆リキッドマールの機能材料応用を志向して、内部液を光重合可能な基質とすることにより、PLM 被覆ポリマービーズの作成に取り組んだ(図2)。水面上に展開した PLM に、比重 1.1 g/mL の疎水性モノマーであるアクリル酸フェノキシエチル、架橋剤(ヘキサメチレンジアクリレート)、光開始剤(1-ベンゾイルシクロヘキサノール)を 30:1:0.01 の物質質量比で混合した溶液を 0.18 mL 添加し、PLM 被覆モノマー液滴を作成した。ここに 365 nm の紫外光を 15 分間照射することによって内部液を光硬化させ、水中からとりだして、PLM 被覆ポリマービーズを得た。

得られたビーズ表面の SEM 画像観察により、ビーズ上の液体金属微粒子はマイクロメートルオーダーの一次粒子形状を保っていることが確認された。一次粒子表面は数ナノメートルオーダーの酸化被膜と有機表面修飾剤で覆われているため、電気的には絶縁されており、ビーズ作成初期においては導電性を示さなかった。一方、作成後のビーズをガラスバイアル中で振盪することにより、一次粒子同士の融合がおこり、導電性を得ることがわかった。SEM 観察によって、振盪後にバルク EGaIn ドメインが形成されていることが確認された。他方、振盪後においても一次粒子が融合していない領域も確認された。これは、局所的な形状の不均一性から壁面との衝突を回避した領域であると推測される。

振盪後の粒子の導電性の刺激応答性を調査するため、ITO 基板で挟んだ微粒子をトルエンに浸漬した際の電流量変化を測定した。その結果、トルエン浸漬直後から直ちに導電性が低下し、約 4 分間で導電性がほとんど見られなくなることがわかった。さらに、この粒子をトルエンから取り出したところ、導電性が徐々に回復するものが見られた。このような導電性変化は、トルエン浸漬と乾燥によって内部ビーズが膨潤・収縮し、導電経路の破断と再形成が起こったことに由来すると考えられる。別途作成した PLM で被覆していないポリマービーズを EGaIn バルクに浸けて完全に金属で被覆したビーズでは上記の応答性が見られなかったことから、PLM 被覆ビーズ上の一次粒子が残存している領域が、内部との物質輸送を担保していることが示唆された。今後、応答性の向上や内部との物質輸送能を利用した電気化学反応などへの展開を進める。

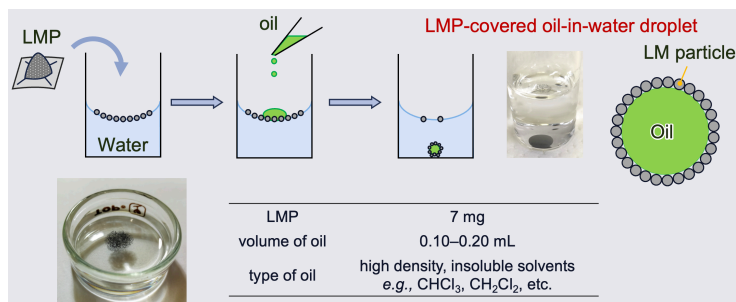


図1. PLM 被覆 oil-in-water 液滴の作成。

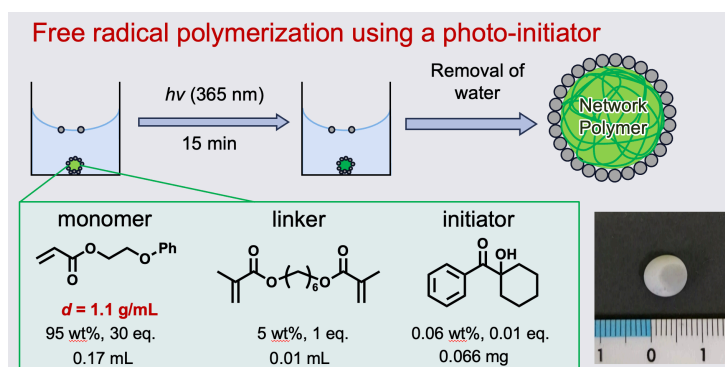


図2. PLM 被覆ポリマービーズの作成。

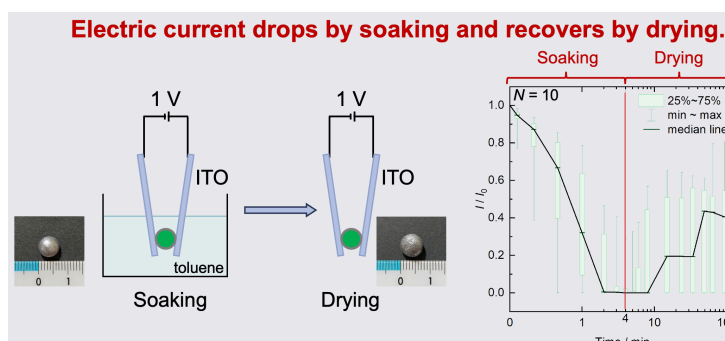


図3. PLM 被覆ポリマービーズの溶剤浸漬による導電性変化。

5. 成果の価値

5-1. 学術的価値

PLM の疎水性表面を利用した oil-in-water 液滴を経由することにより、液体金属微粒子を被覆材とするリキッドマーズが作成可能であることを初めて実証した。さらに、表面被覆状態においても内部での光開始重合や溶媒分子の浸潤などが可能であり、PLM 被覆粒子が反応場や物質輸送材料、応答材料などへと応用展開が期待される結果を得た。

5-2. 社会的価値

本研究を通して、PLM 被覆粒子が微小反応空間や環境応答性材料を提供する足場として有望であることを示した。このような材料はハイスループットな物質合成や環境センシングなどに有用であり、医薬品・材料開発や環境問題の解決に資する要素技術になり得ると期待される。

6. 研究成果

上記の研究結果について、英文原著論文を執筆中であり、2025 年中に投稿を予定している。

以上