

# 研 究 報 告 書

## 「コロイド結晶の構造制御と新規波長選択光学材料の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研 究 者: 豊玉 彰子

### 1. 研究のねらい

サブミクロンサイズで粒径の揃ったコロイド粒子は、粒子間に働く相互作用を適切に制御することで、2D および3D 結晶などの秩序構造を自発的に形成する。多成分コロイド系では、より複雑な秩序構造の形成が期待される。本研究では、2成分系を中心に、粒子間相互作用の制御による多成分コロイド系の秩序構造形成を研究する。粒子間力は、主として「枯渇引力」を対象とする。枯渇引力とは、多成分混合系において粒子間に生じる力である。すなわち、単一成分のコロイド分散系に、高分子やサイズの異なる添加物を導入した際、コロイド粒子の間隙が十分狭ければ、これらの添加物は間隙内に存在することができず、したがって、これらのコロイド粒子から離れたバルクとの間に密度差、即ち浸透圧差が生じ、粒子間に引力が働くことになる。この他に粒子間に働く力には、粒子表面電荷による静電相互作用や、ファンデルワールス力があるが、本研究では、枯渇引力を主体として、これら複数の力を適切に組み合わせることで、粒子間力を調整する。

コロイド系には、(1)構成単位である一粒子をその場・実時間観察できること、(2)粒子間相互作用の種類が多様で、その大きさが広範囲にわたって調節できること、(3)拡散時間などの特性時間が長く、結晶化のダイナミクスの検討が容易なこと、などの利点があるため、原子・分子系の有用なモデル系となり得る。具体的には、高分子微粒子や金属酸化物粒子等を用い、光学顕微鏡法および分光光度法を中心に、構造とその形成過程を評価する。

コロイドサイズの空間周期(数 100 nm から数  $\mu\text{m}$ )を持つ秩序構造は、対応する波長の電磁波と相互作用することから、フォトニック材料などの新規材料として世界的に注目される。本研究で作成したコロイド構造体は、種々の高分子樹脂等を用いて固定することができ、また、高分子粒子以外のさまざまな多成分粒子系にも拡張可能であるため、組み合わせの自由度も大きく、新規材料の構築が期待される。

### 2. 研究成果

#### (1)概要

本研究では、主に下記の3項目について、新規知見を得た。

(i) 枯渇引力による多成分コロイド系の共晶構造の発見: 線状の高分子電解質を荷電コロイド多成分系に添加した系(媒体は水)で、枯渇引力が十分強いとき、粒径の異なる2成分および3成分コロイド系が共晶構造(各々の成分のみからなる微結晶が、混在した構造)を形成することを見出した。光学顕微鏡を用いたその場観察により、コロイド共晶構造は、多成分コロイドが粒子サイズごとに自発的に分かれる分級過程を伴う結晶化によって形成されることを明らかにした。また、2成分系コロイドの相図を決定した。得られた相図は原子の共晶系のものと類似していた。

(ii) コロイド2成分混合系を用いた枯渇引力の可視化：共焦点レーザー顕微鏡を用いたその場・実時間観察により、添加粒子の空間分布を実測して統計的に解析し、世界で初めて浸透圧分布を可視化することに成功した。

(iii) 新規材料系への応用：本研究で作成した構造体を高分子樹脂等で固定し、新規材料として特性評価を行った。本研究で開発した構造形成手法は、さまざまな多成分粒子系に拡張可能で、新規材料への応用が期待される。本構造を用いることで、回折ピーク波長やピークの数、回折強度の制御が可能であり、コロイド材料の光学特性のデザインに役立つと期待される。

本研究で検討した共晶構造に類似する構造は、金属、高分子ブレンド、タンパク溶液など、多くの多成分混合系で観察されているが、研究分野によって、分配、相分離、排除体積効果等の異なる観点から研究されている。しかし、いずれの挙動も形成原理およびその構造に共通点があり、統一的な理解が望ましいと思われる、この点で、本研究成果の活用が期待される。

## (2) 詳細

### (i) 枯渇引力による多成分コロイド系の共晶構造の発見

コロイド粒子に対して非吸着性の成分(depletant)を系に添加することで枯渇引力が生じる。depletant には、線状高分子がしばしば利用される。枯渇引力の発生機構を図1に模式的に示す。本稿で述べる実験では depletant として高分子電解質を添加しており、模式図にも高分子電解質を用いた例を示している。コロイド粒子間の距離が溶存する高分子鎖の拡がり(慣性半径の2倍)より小さいとき、高分子は粒子間の間隙(depletion 領域)に侵入できない。その結果、depletion 領域と、こ

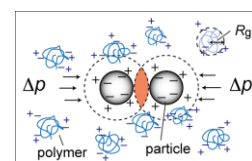


図1. 枯渇引力の模式図

この領域から離れたバルクにおける高分子濃度は異なり、浸透圧(溶質濃度におよそ比例)の差  $\Delta \pi$  が生じる。すなわち粒子間に引力(枯渇引力)が生じることになる。コロイド粒子および添加した高分子の濃度が十分大きいとき、枯渇引力によってコロイド粒子が高濃度に集積し、結晶化が観察されることがある。粒子間に静電反発が働く荷電コロイドを用いた場合も、 $\Delta \pi$  が十分大きいとき枯渇引力で結晶化する。イオン性高分子のポリアクリル酸ナトリウム(NaPAA、分子量820KDa)を添加した系で実験を行なった。粒子間には、静電斥力、枯渇引力とファンデルワールス引力が作用する。粒子間に働く2体間相互作用ポテンシャルを、静電気力、ファンデルワールス力、枯渇引力のポテンシャルの和として求めた。今回の実験条件では、ポリスチレン(PS)粒子間には正味として引力が働く。なおNaPAAとPS粒子はそれぞれ多くの対イオンを持っているが、これが系の浸透圧を上げていることも考えられる。

粒径の異なるコロイド粒子を混合した2成分系の相図を作成した。直径600nmのPS600と直径500nmのG500の2成分系コロイドに

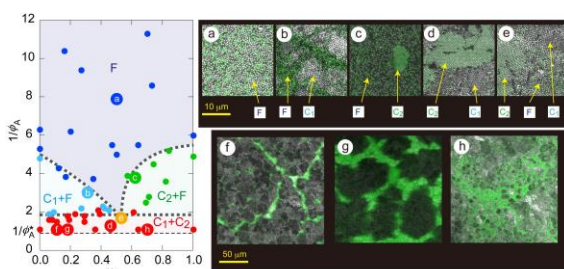


図2. コロイド2成分系の結晶化相図

NaPAAを添加した系の相図を、共焦点レーザースキャン顕微鏡(LSM)観察により決定した。コロイド試料は、体積分率  $\phi = 0.02$  程度の希薄状態で調製するが、粒子は容器底に沈降し結晶化が生じる。試料は全て反射モードと蛍光モードで観察して、2種類の粒子を区別した。PS600 と G500、それぞれの成分の面積分率  $\phi_{A1}$  と  $\phi_{A2}$  は顕微鏡像から決定した。相図を図2に示す。通常、原子系の相図は各成分濃度と温度の関係で決定される。コロイドの相挙動は温度変化に敏感ではないため、 $T$ の代わりに、粒子の占める面積分率  $1/\phi_A (= \phi_{A1} + \phi_{A2})$  の値を縦軸に、G500の面積分率  $x_2$ を横軸とした。相図中の各条件における顕微鏡像の一例をa~hに示す。高倍の像a~eでは、一粒子がそれぞれ観察され、コロイドが液体、結晶、共存、共晶構造を形成していることが観察できた。また、低倍の像からは、混合比に応じた共晶構造が観察できた。共晶構造は  $1/\phi_A \leq 2$  ( $\phi_A = 0.5$ )において、ほぼ全ての2成分系において観察され、共晶点が、 $(1/\phi_A, x_2) = (1.7, 0.53)$ で観察できた。 $\phi_A$ の値は、最密条件で0.91である( $1/\phi_A = 1.1$ )。つまり、今の $\phi_A$ では粒子は静電反発により互いに接していないことがわかる。この相図は、原子の共晶系に類似しており、多成分コロイドの共晶形成が普遍的な性質であることがわかる。

以上の成果は、*Scientific reports* 誌(Toyotama et al., 2016)に発表した。

#### (ii) コロイド2成分混合系を用いた枯渇引力の可視化

結晶化の主たる駆動力である枯渇引力のポテンシャルについて、種々の理論が提案されているが、その実験的な検証は間接的なものに留まっており、また本研究で用いているイオン性の depletant についての理論はあまり検討されていない。しかし、構造形成機構の理解のためにポテンシャル曲線の情報が重要である。ここでは、depletant 分布を可視化することで、ポテンシャルを評価した。線状高分子を用いると、コンホメーション変化を考慮する必要があり、また可視化に困難が予想されるため、第2成分のコロイド微粒子を depletant として用いた。赤色蛍光色素を導入した粒径 105 nm の PS 粒子を合成し、粒径 1000 nm および 780 nm の PS コロイドにそれぞれ添加したところ、両者とも結晶化した。これにより、粒子-粒子系において枯渇引力による結晶化に成功、つまり、よりモデルに近い系での実験が可能になった。実際に depletant として用いた粒子の空間分布を検討した。depletant 粒子は蛍光修飾されており、顕微鏡像における輝度の分布が、そのまま空間分布となり得る。そこで、LSM によるその場実時間観察から、さまざまな間隔の粒子のペアについて、粒子間における蛍光強度分布  $I(H)$ を測定した。結果を図3に示す。ここで、 $H$  は表面間距離で、2粒子の中心を原点としている。 $H$  増加によって、 $I(H)$ が増加し、その後一定値に達する。この一定値は、バルクの  $I(H)$ すなわち浸透圧に相当する。300 nm 未満ではほぼ蛍光強度はゼロであり、静電反発により、depletant 粒子は粒子間に侵入出来ず、強い枯渇引力効果を示すことが明らかになった。対象として蛍光低分子である FITC(フルオレセインイソチオシアナート)のコロイド粒子中の空間分布を同様に検討したが、depletant に粒子を使った場合に比べて、一定値に達するまでの距離が明らかに小さかった。以上により、depletant 粒子の空間分布による枯渇引力の可視化に成功した。引き続き、論文作成のために検討中である。

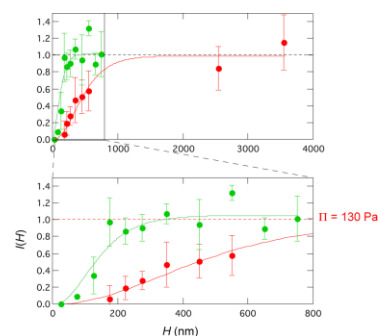


図 3. 粒子間輝度  $I(H)$ の粒子間距離  $H$  依存性

(iii) 新規材料経の応用：

上記の検討で得られた共晶構造をヒドロゲルにより固定化した。これにより、自立材料として取り出すことができた。図 4(a)は上下反転したゲルの概観である。粒子は沈降して結晶化するので、濃度の高い部分が生じていることが観察できる。光学顕微鏡によりゲル固定した共晶構造を観察した(b)。また、電子顕微鏡により結晶成長途中の像(c)と共晶構造(d)を観察した。今後、さまざまな粒子系について、材料の応用について検討する。

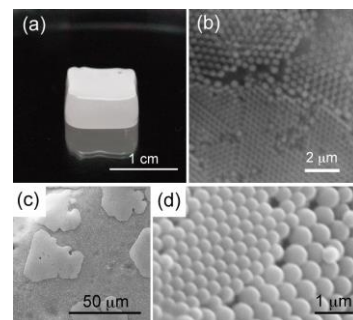


図 4. コロイド共晶構造を固定した  
高分子ゲル



### 3. 今後の展開

本研究を通じて、多成分コロイド系の構造形成に関して新規な知見が集積出来たほか、解析、実験技術が開発できた。相互作用(枯渇引力)の可視化は、コロイド科学の関連領域に、新しい展開のきっかけを提供でき、この点は評価できる。今後も継続して発展させたい。

本研究で検討した共晶構造に類似する構造は、金属、高分子ブレンド、タンパク溶液など、多くの多成分混合系で観察されているが、研究分野によって、分配、相分離、排除体積効果等の異なる観点から研究されている。しかし、いずれの挙動も形成原理およびその構造に共通点があり、統一的な理解が望ましく、この点で、本研究成果の活用が期待される。

コロイド系には、(1)構成単位である一粒子をその場・実時間観察できること、(2)粒子間相互作用の種類が多様で、その大きさが広範囲にわたって調節できること、(3)拡散時間などの特性時間が長く、結晶化のダイナミクスの検討が容易なこと、などの利点があり、今後も学術的な検討モデル系として研究を継続・展開したい。

また、新規な構造は新規な機能に繋がるため、構造の材料応用についても並行して検討したい。近年、ダイヤモンド結晶構造やジャイロイド構造体が昆虫の構造色組織に発見されるなど、自己組織化による複雑構造が生物でも次々と発見されている。形成機構は十分明らかではないが、メラニン色素の集合対形成など、枯渇引力で説明できることが報告されているものもある。コロイド系の多成分の研究が新規構造の構築と作製原理に活用されることが期待される。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

本プロジェクトでは、多成分コロイド系の共晶形成の機構と構造の明確化、得られた構造の自立材料化、および新機能発現の探索を目指して研究を行った。多成分コロイド系の共晶形成の機構と構造形成に関して、他のさまざまな研究分野で観察される現象(相分離、分級、分配、排除体積効果)と共通する現象を、コロイド科学、ソフトマターの科学の立場から明らかにしており、関係する分野にも波及効果が期待される。

さらに、構造形成の基本となる相互作用(枯渇引力)について、初めて可視化することに成功し、コロイド科学の基礎分野に貢献できたと考える。

材料応用についても、新規な構造体が作成でき、事業化にむけた検討を開始し、今後市場に出る可能性もあり、さらなる社会的インパクトに繋げたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

枯渇引力の有効利用によるコロイド共晶の構造制御、二元相図の作成、枯渇引力の可視化など、コロイド研究分野での基礎学理の構築に一定の寄与があり、世界にアピールする成果が得られ、基礎と応用の面での研究進捗が認められます。

研究の進め方として、自分の研究テーマに閉じている印象を受けました。一連の有機・無機粒子の合成やシミュレーションの専門家との共同研究、学会、論文発表による積極的な成果

の発信等を通して、研究のスコープを大きく広げる努力も必要です。

社会・経済への波及効果については未知数ですが、コロイド共晶の構造制御は実用的にも重要な課題であり、本研究の成果がその基礎概念に繋がれば波及効果は大きいと思われます。今回のモデル実験での成果を実用材料へと展開するシナリオの構築が必要な時期であり、コロイド共晶で何ができるのかを考え、基礎研究で得られた知見を産業界での実材料へ活かして欲しいと思います。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |  |
|--|
| 1. A. Toyotama, T. Okuzono, and J. Yamanaka<br>Spontaneous Formation of Eutectic Crystal Structures in Binary and Ternary Charged Colloids due to Depletion Attraction.<br><i>Sci. Rep.</i> <b>6</b> , 23292(2016)   |
| 2. 枯渇引力による荷電コロイドの共晶形成<br>豊玉彰子, 松野宏美, 小森和紀, 奥蘭透, 山中淳平<br><i>日本結晶成長学会誌</i> , <b>43</b> , 2, 71-77(2016).   |
| 3. Y., Suzuki, Y. Hattori, J. Nozawa, S. Uda, A. Toyotama and J. Yamanaka<br>Adsorption, Desorption, Surface Diffusion, Lattice Defect Formation, and Kink Incorporation Processes of Particles on Growth Interfaces of Colloidal Crystals with Attractive Interactions<br><i>Crystals</i> , <b>6</b> , 80(2016) |
| 4. 豊玉彰子<br>枯渇引力による多成分荷電コロイドの共晶形成<br><i>C&amp;I Commun</i> , <b>41</b> , 3, 29(2016).   |
| 5. J. Nozawa, S. Uda, S. Guo, S. Hu, A. Toyotama, J., Yamanaka, J. Okada, and H. Koizumi<br>Two-Dimensional Nucleation on the Terrace of Colloidal Crystals with Added Polymers<br><i>Langmuir</i> <b>33</b> 3262-3269(2017).  |

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

1.

発 明 者: 豊玉彰子、山中淳平、奥蘭透、宇田聡、野澤純

発明の名称: コロイド共晶、コロイド共晶固化体、及びそれらの製造方法

出 願 人: 公立大学法人名古屋市立大学

出 願 日: H26.12.12

出 願 番 号: 2014-252527

2. 上記に関して PCT 出願

### (2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- ・ 2016 年度 マイクログラビティ応用学会論文賞
- ・ 科学新聞(2017 年3月17日)大学記事の中で研究紹介