

電荷誘起結晶化によるコロイド結晶成長 Crystal Growth in Colloids Due to Charge Induced Crystallization

山中 淳平^{1*}

YAMANAKA, Junpei^{1*}

¹ 名古屋市立大学大学院 薬学研究科

¹Nagoya City University, Graduate School of Pharmaceutical Sciences

はじめに

荷電したコロイド微粒子の分散液において、粒子間に十分強い静電相互作用が働くとき、コロイド粒子は bcc または fcc 格子状に規則配列して結晶状構造を形成する [1]。静電相互作用は長距離に及ぶため、荷電コロイド結晶は一般に非最密充填型で、粒子間の距離は粒径の数倍にも達する。本講演では、pH により表面電荷数が調節可能なシリカコロイドの電荷誘起結晶化、およびこれに基づく pH 勾配・温度勾配下での一方向結晶成長について報告する。

電荷誘起結晶化 [2]

シリカ粒子表面には弱酸性のシラノール基 (Si-OH) が存在するが、pH が増すとシラノール基の解離度が増加するため、粒子の表面電荷数は大きくなる。適切な条件下では、pH 増加により粒子間の静電相互作用が十分強くなり、シリカコロイドが結晶化することを見出した。粒径約 100nm の荷電シリカ粒子希薄分散液 (2% 体積%) を対象とし、強塩基 NaOH を添加することで電荷数を調整し、電荷数・粒子濃度・イオン強度をパラメーターとする荷電コロイド系の結晶化相図を決定した。

塩基拡散による結晶成長 [3]

シリカコロイドに半透膜介して塩基 (弱塩基ピリジンなど) を拡散させると、電荷誘起結晶化により、コロイド結晶が一方向に成長することを見出した。本手法により、3 次元的に cm サイズの単結晶も構築可能であった。結晶成長曲線はシリカとピリジンの吸着平衡を考慮した拡散方程式により、よく説明できた。

加熱による結晶成長 [4]

コロイド系の結晶化に対する温度の影響は一般に小さいが、昇温により解離度が増加する塩基 (ピリジンなど) をシリカコロイドに添加した系では、加熱による電荷誘起結晶化によってコロイド結晶が生成する。また、このコロイド系に対して温度勾配を設けることで、一方向結晶成長も可能であった。本手法は、原子系の単結晶育成 (Bridgman 法など) で用いられる温度勾配下での一方向凝固を、コロイド系に適用したものである。さらに、ベルチェ素子等を用いてコロイド結晶を局所的に冷却・融解し、かつ冷却帯を移動させることで、帯域融解法も適用できた。これにより、mm サイズの微結晶を出発物質として、cm サイズの大型結晶を作成できた。

参考文献

- [1] 山中淳平・豊玉彰子、日本結晶成長学会誌 36, 76 (2009).
- [2] J.Yamanaka, H.Yoshida, T.Koga, N.Ise, T.Hashimoto, Phys. Rev. Lett. 80, 5806 (1998).
- [3] J.Yamanaka, M.Murai, Y.Iwayama, M.Yonese, K.Ito, T.Sawada, J. Am. Chem. Soc. 126, 7156 (2004); M. Murai et al., Langmuir 23, 7510 (2007).
- [4] A. Toyotama, J. Yamanaka, M. Yonese, T.Sawada, F.Uchida, J. Am. Chem.Soc. 129, 3044 (2007); Langmuir 25, 589 (2009); A. Toyotama, J.Yamanaka, Langmuir 27, 1569 (2011).

キーワード: コロイド, 荷電コロイド粒子, コロイド結晶, 結晶成長, 固液界面, シリカ粒子

Keywords: colloid, charged colloidal particle, colloidal crystal, crystal growth, solid liquid interface, silica particle