

平成 21 年 5 月 14 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18360372  
 研究課題名（和文）制限空間内での外部印加電場の重畳を利用したコロイドナノ粒子の3次元集団構造制御  
 研究課題名（英文）Controlled Growth of 3D Colloidal Crystal in a Slit Space with DC Electric Field  
 研究代表者  
 宮原 稔 (Miyahara Minoru)  
 京都大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：60200200

研究成果の概要：スリット状制限空間と外部電場の組み合わせることにより、コロイドナノ粒子の秩序構造形成を促進する「場」を構築し、その場における粒子集団挙動を詳細に検討した。その結果、電場を印加することで、コロイド結晶は数十分程度の短時間で形成することを見出した。またシミュレーションによる理論検討から、コロイド結晶は粒子1個に働く平均力がある閾値を越えると発現し、その閾値は塩濃度に依存せず共通の値を持つことを見出した。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	12,600,000	3,780,000	16,380,000
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	15,800,000	4,740,000	20,540,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：ナノ材料，自己組織化，コロイド結晶，制限空間，直流電場，デンドリマー

## 1. 研究開始当初の背景

微粒子集合体材料は、サブミクロン粒子による光学バンドギャップやシングルナノ粒子の量子サイズ効果およびその集積による高機能化など、そのサイズと構造に応じた種々の機能が期待される。例えば、極めて一般的な素材であるシリコンも、ナノ粒子化し集積することで発光材料としての応用が可能であり、また、化学的に不活性との理解が常識であった金も、シングルナノ粒子とすれば極めて顕著なCO酸化触媒能を発揮する。

振り返れば、求める機能を実現するために、新たな元素や化合物を、利用した作り出すことに汲々としてきたのがこれまでの化学工業の歴史であった。その結果として社会が直面したのは、機能を生み出した種々の物質の、機能以外の側面からの反乱である。日々新しく世に出てくる種々の物質について、その生体や環境への影響を十分に把握しつづけるのはむしろ不可能であり、数年あるいは数十年ののちに人類への弊害をもたらすことになったものは、PCBやフロンを引くま

でもなくあまたにのぼる。こうした弊害を最小限に抑える方策は、物質自体の多様性にばかり頼るのではなく、求める機能を、サイズや集積構造で実現しようとする化学工業のあり方であり、それを支え得る構造形成の学理の構築であろう。このような観点から、微粒子集合体材料は次世代の機能材創製にとって極めて有望であり、さらに、その集団構造の制御/秩序構造化が極めて重要となる。

以上の問題意識に立ち、我々は、「場と構造制御」を全体構想に据えた研究を展開している。工業的生産を前提にする限り、その構造形成過程はまず自己組織化的であらねばならない。STM でキセノン原子を操作してIBMの文字を1 nm角に描いてみても、Natureに載りこそすれ工学的には意味がない。すなわち、マクロスケールで人間が設定可能な環境因子を操ることで、粒子群が自ら構造を形成するようにしむけることが本質的に重要となるが、この際に、粒子間にもともと存在する相互作用の利用のみというアプローチではおのずと限界があり、外的な「場」を活用することが鍵となる。さらに、コロイド系は、媒質を有するという特徴ゆえに、粒子間や場の相互作用の多様性と制御性の点でドライ系にはあり得ない優位性を持つため、構造制御の場として有効に機能すると考えられる。

以上まとめれば、本研究の全体構想は「外場の導入によるコロイドナノ粒子系の自己組織化的構造形成とその制御法の学理構築」にあり、21世紀の化学工学が持つべき重要な知識基盤の一つと考えている。

## 2. 研究の目的

上記の全体構想に立ち、申請者はこれまでに、物理化学的に inherent な相互作用をもたらす基板上、および、これに外部電位を印加した導電性基板上での、2次元的な粒子配列構造形成の解明に注力してきた。本研究で対象とするものは、機能材としての応用の観点でさらに重要な、シングルナノ領域の粒子による、制限空間という3次元的な場における構造形成とその制御である。

シングルナノ粒子は一般に極めて凝集しやすいため、何らかの保護層で修飾した上で利用することが多い。典型的には、アルカンチオールによるキャップや、界面活性剤吸着による修飾が行われているが、これらの方法では使用可能な粒子の多様性が少なく、また、保護層を含めた粒子のゼータ電位の調節も困難である。一方で、本研究が工学としての一般性を持つ成果を上げるためには、ある程度広範な条件設定が望まれよう。この点で申請者が着目したナノ粒子は、「デンドライトを粒子生成場および保護層として活用するナノ粒子」である。Crooksら[Acc. Chem. Res.,

34, 181-1920 (2001)] によれば、樹状構造を有するデンドリマ分子を用い、三級アミンの各サイトに金属イオンを定量的に配位させた上で還元することで、所望の原子数からなるナノ粒子を内部に生成させ、また樹状末端の荷電サイトによって分散安定化させることが可能である。本法によれば粒径やゼータ電位の調節が可能と考えられ、既往の金コロイドやシリカナノ粒子に加えて、本研究で用いる予定である。

また、本研究で制限空間に着目する理由は以下の通りである。ミクロン粒子の秩序構造形成法として有効な重力沈降法や移流集積法は、ナノオーダー粒子系への適用は困難である。また、基板上に配列させる吸着法では、3次元構造への拡張は難しい。これらの困難の主因は、ナノスケール粒子ゆえの、Brown運動の強さにある。この困難に対して、申請者がナノ細孔内での凝固点上昇現象との類似性に着目して得た着想は、「制限空間」と「外的電場」を組み合わせた秩序化促進効果である。すなわち、本研究は、対向する壁面への電場印加により制限空間内で重畳した特有の引力場を創出することで、荷電ナノコロイド粒子集団の構造を制御しようとするもので、集団構造を直接・間接に観測し、電場の効果と生成構造の因果を関係づけ、構造形成過程の理解に立った上で、構造制御手法の開拓を目指すものである。

## 3. 研究の方法

(1) デンドリマーを用いたナノ粒子作成  
金属イオンとしてPtイオンを用い、Dendrimer分子は、Poly(amidoamine) [PAMAM] G4-OHを用いた。実験は、100  $\mu$ M G4-OH溶液に、4.0 mM  $K_2PtCl_4$ 溶液を加え、希釈して5  $\mu$ M  $G4-OH(Pt^{2+})_x$ 溶液を調製し、紫外可視分光光度計を用いて吸収波長を測定した。すなわち、G4-OH 1分子あたりのPt原子数がxである。平衡に達した5  $\mu$ M  $G4-OH(Pt^{2+})_x$ 溶液(x=40, 20, 10, 1) 10 mlを1時間窒素ガスでバブリングした後、20 mM  $NaBH_4$ 溶液 0.8 mlを加え、2時間攪拌し、生成したPt粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。

(2) 直流電場を印加したスリット状制限空間におけるコロイド結晶生成

絶縁のため中央を幅10 mm、深さ50  $\mu$ mに削ったITO電極を、厚さ25  $\mu$ mポリエステルフィルムをスペーサーとして離して貼り合わせ、周囲をシールしたスリット状のセルを用いた。用いたサスペンションには、共に負に帯電したシリカ粒子(平均粒径296 nm, 209 nm)、PSL粒子(平均粒径219 nm)および(1)で作成したPt粒子の分散体である。また上記のサスペンションにイオン交換樹脂(Bio-Rad)を加えて脱塩しその後塩化ナトリ

ウムを  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L 加えたものも実験に用いた。

実験手法としては、サスペンションを注入した上記の装置に、同電位の面が対向するように直流電圧を印加した。電源には、電圧電流の調節が可能な直流安定化電源を用いた。内部の様子はデジタルマイクロスコプを用いて観察し、また紫外可視フォトダイオードアレイ分光光度計で結晶構造に由来する散乱スペクトルを測定した。

### (3) コロイド結晶形成過程の Brown 動力学シミュレーション

シミュレーション手法は Brown 動力学法を用いた。本法は、溶媒分子を連続体として見なし、Brown 運動を確率的な方法で取り扱う。粒子間力は DLVO 理論に基づき、van der Waals 相互作用力、Yukawa 型の静電相互作用力を設定した。シミュレーションセルは立方体で、1 辺の長さは粒子径の 30 倍に設定し、全方向に周期境界条件を課した。秩序化の判定は、配向パラメータ  $Q_l$  ( $l = 4, 6$ ) を用いた。 $Q_6$  は、液体状態では等方性から 0 付近の小さな値を取るが、結晶構造に対しては 0.5 程度の値を取ることから、秩序化の有無を判別するのに有効である。一方で、 $Q_4$  は FCC で 0.2, BCC で 0.03 など結晶構造ごとに値が異なるため、構造の判別に有効である。シミュレーションは、種々の体積分率・温度条件において、一定の脱塩速度で塩濃度を減少させ、粒子集団の挙動を追跡した。

## 4. 研究成果

(1) デンドリマーを用いたナノ粒子作成  
G4-OH 溶液における Pt イオンの配位による吸収スペクトルの経時変化を図 1 に示す。波

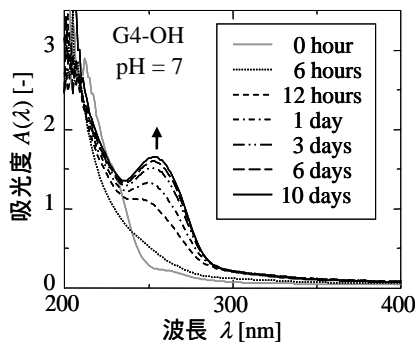


図 1 配位による吸収スペクトルの経時変化

長 250 nm 付近にピークが現れてくることがわかる。このピークは、Pt イオンと第三級アミンの相互作用によるものであり、配位平衡に達するまでに数日間という極めて長い時間を要することがわかる。また、波長 250 nm における吸光度変化が配位数に比例すると考えられ、ここから、配位率を推算した。

NaCl 濃度を変化させて吸収スペクトルを

測定し、様々な NaCl 濃度における配位率の経時変化を求めた (図 2)。以下で詳しく述べるが、実線でモデルの計算結果を示している。この配位過程では、時間と共に配位率が増加

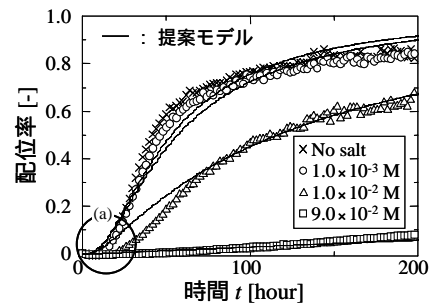
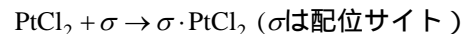
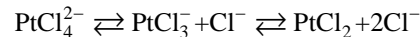


図 2 配位における塩濃度の影響

し平衡に達するが、初期の時間帯(a)の遅い立ち上がりが特徴的である。このような配位過程は Langmuir 型吸着や単一反応などの考え方では説明できない。また、NaCl 濃度が高くなるにつれ、配位速度が減少していることがわかる。Alexeev らは、 $\text{Cl}^-$  が解離した  $\text{PtCl}_2$  が最も強く配位サイトと相互作用を持っていると報告している。そこで本研究では次に示すような逐次反応で配位挙動を説明することを試みた。



このように考えて、モデル化を試みたところ、低配位率領域で良好な結果が得られた。また、配位率の高いところで実験結果とのズレが見られるが、これは、本モデルでは  $\text{PtCl}_2$  のみが配位していると仮定しているためである。実際には、 $\text{PtCl}_3^-$  等の配位による配位イオン間の静電相互作用の寄与および立体障壁により配位が阻害されると考えられる。以上の結果から、Pt イオン配位を進行させるには  $\text{Cl}^-$  の解離を促進させる必要があることが分かった。また、この解離促進は温度の上昇によってもたらされることを確認している。

こうして得られた溶液を還元して生成した Pt 粒子を TEM で観察した。平均粒径 1.4 nm、標準偏差 0.3 nm と極めて単分散のナノ粒子を生成できており、凝集することなく数ヶ月間、その単分散性を保持することが出来た。同様のアプローチは表面官能基に電荷を持つ G4.5-COO<sup>-</sup> に対しても適用可能である。pH の調整は必要であるものの、G4.5-COO<sup>-</sup> を用いても平均粒径 1.4 nm、標準偏差 0.4 nm の単分散ナノ粒子の合成を確認した。これらの成果については、現在投稿準備中である。

G4-OH 溶液における配位 Pt イオンの還元による吸収スペクトルの経時変化を測定した。その結果、Pt イオンと第三級アミンの配位を示す波長 250 nm におけるピークが減少

し、高波長領域で吸光度が増加することが分かった。このことから、配位 Pt イオンが還元されて Pt 粒子が生成していると考えられる。また、上述の配位率の推算の場合と同様に、波長 250 nm における吸光度の減少量から Pt イオンの還元率を推算することが可能である。

図 3 に様々な NaBH<sub>4</sub> 濃度における Pt イオンの還元率の経時変化を示す。図より、還元剤を大過剰に加えてもそれほど還元率に影響を与えず、低い還元率に留まっていることがわかる。これは Pt イオンの第三級アミンとの配位結合が強いことを示唆している。

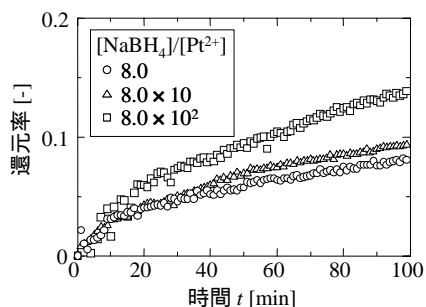


図 3 還元における還元剤濃度の影響

以上述べたように、配位特性として、塩濃度を変化させて、配位率を詳細に検討し、その結果をもとに配位過程のモデル化を試みた。NaCl 濃度が高くなるにつれ配位速度が減少した結果を基に配位モデルを構築し、実験結果との比較から本モデルの妥当性を示した。また、還元特性として、還元剤の濃度を変化させて検討を行い、第三級アミンとの配位結合が強いために配位した Pt イオンは完全には還元されていないことがわかった。さらに、生成粒子の特性として、内包された Pt 粒子は非常に単分散であり、TEM 観察より粒子内部は FCC 構造を持つこと、そして表面は乱雑な構造をとっていることが示唆された。無駄のない新規材料開発のために還元率を上げることが本手法の課題であろう。

## (2) 直流電場を印加したスリット状制限空間におけるコロイド結晶生成

装置に電圧をかけると中央の絶縁部の粒子が陽極側に集積していく様子が観察され、やがて虹彩が生じた。代表的な実験例での虹彩の様子を図 4 に示す。生じた虹彩の散乱波長を紫外可視分光光度計により測定すると Bragg 反射による干渉波長が計測できた。296 nm シリカ粒子分散体から移流集積法により均一なコロイド粒子膜を作製し、その部分の干渉波長を測定すると 645 nm であった。一方、同一のサスペンションから作製した液中虹彩部分の干渉波長を測定すると、746 nm となり長波長側にシフトしていた。すなわち、乾燥したコロイド結晶では粒子は最密充填

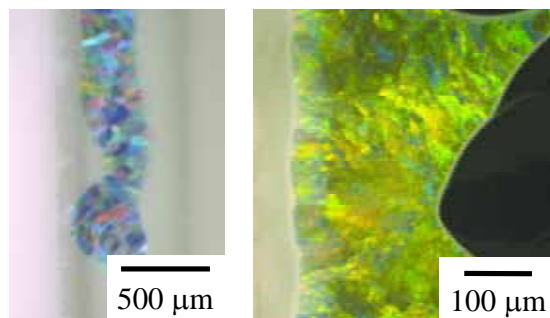


図 4 虹彩の例

構造をとっているが、虹彩部分の粒子間距離は最密充填構造より長いことが示された。

一方 219 nm PSL サスペンションを用いて作製した液中虹彩部分の干渉波長を測定すると、650 nm であった。またこのサスペンションをイオン交換樹脂を用いて脱塩したものをを用いて作製した虹彩部を測定すると 664 nm となり長波長側にシフトした。これは脱塩により電気二重層の厚さが増加したことが原因であると考えられ、コロイド結晶の粒子間距離に電気二重層の厚さが影響していることが明らかになった。

これらの散乱波長から虹彩部の体積分率を求めたところ最密充填構造の 0.74 より小さい 0.55 であったことから、形成した構造はソフトなコロイド結晶であることが明らかとなった。本手法を用いれば、短時間に初期濃度から 10 倍程度濃縮してコロイド結晶を形成することができる。また電圧印加を止めると虹彩は消滅したことから、虹彩生成の可逆性を確認した。

印加する電圧を増加させると結晶成長速度は大きくなるという結果が得られた。その一方で高電圧印加時には結晶構造は小さなドメインがたくさん集まった多結晶構造となった。原因は結晶核の生成数が高電圧の時の方が多からだと考えられる。一方で、サスペンションの塩濃度を大きくするとコロイド結晶の面積は小さくなった。これは、塩濃度が大きくなるにつれて電気二重層が薄くなり、ソフトコロイド結晶発生の原因となる電気二重層同士の反発力が働きにくくなるからであると考えられる。

粒子として、G4.5-COO<sup>-</sup> dendrimer 内に形成した Pt 粒子を用いたところ、粒子が集積する傾向は見受けられたものの、集団構造の特定までは至らなかった。シングルサイズ粒子集団の構造特定手法の確立が今後必要になると考えられる。

## (3) コロイド結晶形成過程の Brown 動力学シミュレーション

コロイド分散液を脱塩すると、電気二重層は厚くなる、つまり粒子間静電反発力の作用距離が長くなり、やがてコロイド粒子は規則



配列しコロイド結晶が形成する。図5には、脱塩過程における配向秩序パラメータ $Q_6$ の変化を種々の脱塩速度の依存性に対してプロットしたものを示した。時間とともに塩濃度は0.17 mMから減少していくが、それまでほぼ0付近であった $Q_6$ の値が0.15 mM付近で急激に立ち上がり、この塩濃度で未秩序 - 秩序相転移が生じたことが分かる。脱塩速度が小さい0.025 mM/s以下の条件では鋭い立ち上がりを示すが、速度が大きくなるにつれて立ち上がりは鈍くなり、0.2 mM/sになると明確な転移は見られなくなった。図6には0.11 mMにおける $Q_4$ 、 $Q_6$ の値を示す。脱塩速度が大きいと $Q_6$ の値は小さく結晶構造を形成できないのに対し、ゆっくりと脱塩することで $Q_4$ 、 $Q_6$ ともに増加し、FCC結晶が形成する。脱塩速度が0.25 mM/sのときは傾向が異なり、 $Q_4$ の値が小さいことから、結晶はBCC構造と判断できる。これは脱塩の過程で、構造が準安定状態でトラップされたためであると考えられる。

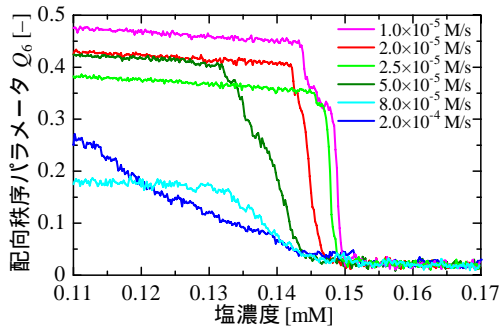


図5 脱塩過程における $Q_6$ の変化

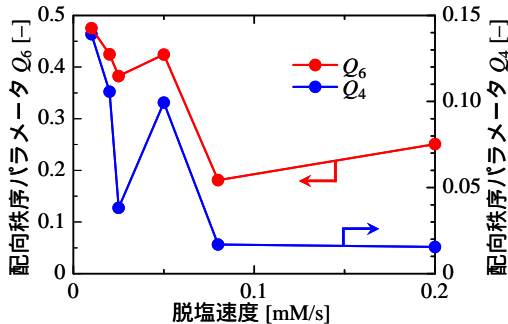


図6  $Q_4$ 、 $Q_6$ の脱塩速度依存性

コロイド結晶の形成条件について検討したところ、一つの粒子が周囲から受ける平均の力 $F_{av}$ が、ある閾値 $F^c$ を越えたときに秩序化が生じることが明らかとなった。この境界値 $F^c$ は、配向の揃った単結晶の形成に対しては、塩濃度によらずほぼ一定の値を取ることが分かった。さらに、 $F^c$ はAlder転移との相関から、*a priori*に推算可能であることを確認した。平均力の秩序化境界値 $F^c$ を用いれば、秩序構造として最密充填構造を仮定し、ある塩濃度において、一つの粒子が周りの粒子から受

ける平均力が $F^c$ となる粒子間距離を求めることで、相境界の粒子体積分率を推算できる。図7にシミュレーションから得られた相境界とモデルによる推算結果との比較を示す。併せて示したのは、粒子平均ポテンシャルが $k_B T$ となる際の粒子間距離で秩序化が起こるとするRusselのモデル[W. B. Russel et al., “Colloidal Dispersions” (1989)]である。提案モデルはRusselのモデルが塩濃度が高くなるにつれて境界の体積分率を過大評価しているのに対し、提案モデルではずれが大きく改善され、塩濃度が高い領域でも相境界を予測できていることが分かる。すなわち、提案モデルを用いることにより、コロイド結晶形成条件を定量的に予測可能であることが確認できた。本成果は現在投稿準備中である。

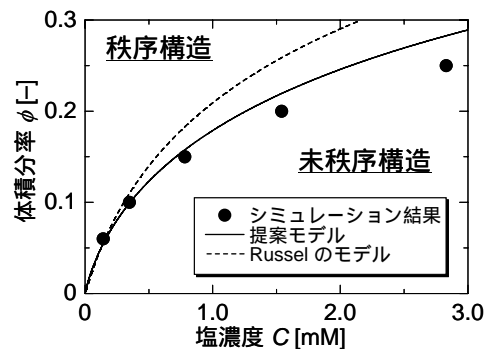


図7 秩序 - 未秩序相境界

#### (4) まとめ

以上の内容をまとめる。

- ・デンドリマーを保護剤としたナノ粒子を合成した。形成したナノ粒子の特性として、デンドリマーの種類を適切に選択することで、表面を帯電させることが可能である。
- ・スリット状の制限空間に直流電場を印加することにより、秩序構造形成の場を構築し、サイズは100 nm程度と比較的大きいものの、帯電した粒子を構築した場において、規則配列させることに成功した。
- ・Brown 動力学法を利用したシミュレーション検討により、3次元の粒子配列構造形成を支配する因子を特定し、それを基にして、秩序 - 未秩序相境界予測モデルを構築した。

以上の成果は、本研究の全体構想「外場の導入によるコロイドナノ粒子系の自己組織化的構造形成とその制御法の学理構築」に向けた基礎的知見を十分に深めたものであり、自己組織化構造の設計と制御に多大に貢献するものと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

宮原 稔・渡邊 哲, 吸着場・液膜場でのコロイド粒子の秩序構造形成・自己組織化, 表面技術, 査読無, 59, 2008, 737-742

宮原 稔・渡邊 哲, 微粒子分散系の秩序配列形成過程のシミュレーション, ケミカルエンジニアリング, 査読無, 52, 2007, 17-23

(3)連携研究者

[学会発表](計 8 件)

山本大吾・渡邊 哲・田中秀樹・宮原 稔, Dendrimerに内包された金属ナノ粒子の特性, 化学工学会第74年会, 2009.03.20, 横浜国立大学

渡邊 哲・宮原 稔, コロイドナノ粒子の秩序構造形成原理の統一的解釈, 2008年度粉体工学会秋期研究発表会, 2008.10.31, 幕張メッセ

山本大吾・渡邊 哲・宮原 稔, デンドリマー内のPtナノ粒子形成過程におけるイオン配位モデルの構築, 第40回化学工学会秋季大会, 2008.09.24, 東北大学

山内隆広・渡邊 哲・宮原 稔, 電場を用いたコロイド結晶構造制御, 2008年度粉体工学会春期研究発表会, 2008.05.20, 京大会館

山本大吾・渡邊 哲・宮原 稔, Dendrimer内でのPtイオン配位特性とナノ粒子形成, 化学工学会第73年会, 2008.03.19, 静岡大学

渡邊 哲・阿部勝也・宮原 稔, 蒸発過程における3次元コロイド結晶形成条件の検討, 第60回コロイドおよび界面化学討論会, 2007.09.21, 信州大学

山本大吾・渡邊 哲・宮原 稔, デンドリマー内での金属イオン配位特性とナノ粒子形成, 化学工学会第39回秋季大会, 2007.09.14, 北海道大学

阿部勝也・渡邊 哲・宮原 稔, 蒸発法による3次元コロイド結晶形成のブラウン動力学シミュレーション, 化学工学会第72年会, 2007.03.19, 京都大学

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

宮原 稔 (Miyahara Minoru)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 60200200

### (2)研究分担者

渡邊 哲 (Watanabe Satoshi)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 80402957