

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月30日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05911

研究課題名(和文)コロイド微粒子混合系の偏析による超規則構造を用いた方向性光エネルギー移動

研究課題名(英文) Directional Photo-Excited Electronic Energy Transfer in the Super Lattice Formed by the Segregation of Colloidal Nano-Particle Mixture

研究代表者

土田 亮 (Tsuchida, Akira)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：60183076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：コロイド微粒子混合水分散液の乾燥散逸構造発現における偏析効果を用いて、超規則構造とも呼べる高次構造を自己組織的に構築し、方向性の有る光エネルギー移動の実現を実施した。ナノからマイクロオーダーのコロイド微粒子の分散液体積分率、粒子比、粒径比、粒子形状、乾燥温度、基板形状などの分散液乾燥時の条件変化で、微粒子間の偏析度を自在に制御することを実現した。これにより、系に共存する水溶性蛍光色素の任意の濃度分布が発現でき、方向性の有る光エネルギー移動が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自然界における光合成では、クロロフィルの光合成中心における方向性の有る巧みな光エネルギー移動により、効率の良い光エネルギー捕集システムが構築されている。これを真似た光エネルギー移動系が累積膜などで実現されているが、そのスケールはナノからマイクロオーダーである。本研究ではそのスケールをセンチメートル単位にまで拡大し、方向性の有る光エネルギー移動を可能とした。本研究結果の更なる応用で、高効率な太陽光エネルギー発電などの実現が可能となる。

研究成果の概要(英文)：Super-lattice, higher-order drying dissipative structures have been fabricated in a self-organizing way, using segregation of colloidal aqueous suspension mixtures. This structure enables the directional photo-excited electronic energy transfer. By the optimization of drying parameters of colloidal suspension, from nano- to micrometer in particle size, such as dispersion volume fraction, particle number ratio, particle diameter ratio, particle shape, drying temperature, substrate surface form, it is possible to control the degree of segregation at will. This causes the designed concentration gradient of co-existing aqueous fluorescent dyes in the system, and the directional photo-excited electronic energy transfer is attained by its concentration gradient.

研究分野：コロイド化学、高分子化学、光化学

キーワード：コロイド微粒子混合系 偏析 超規則構造 光エネルギー移動 乾燥散逸構造 自己組織化 コロイド結晶 合金結晶

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1)コロイド結晶とは、粒径が数十ナノメートルから数マイクロメートルのコロイド微粒子が発現するメソスコピック規則構造体である。このコロイド微粒子を異なった2種類混合すると、コロイド合金結晶を発現することができる。本研究課題申請当時、研究者はコロイド分散系における規則構造発現に関する研究を実施していた。その一連の研究によって、コロイド微粒子の偏析(セグレゲーション)効果を用いると、コロイド微粒子の超規則構造と呼ぶべき高次構造を発現できることがわかった(参考文献、及びそれらの参照文献)。

(2)コロイド結晶の結晶面間隔は光の波長領域と一致するので、そのブラッグ反射を用いることにより光の回折・干渉を制御し、様々な光学効果を起こすことができる。本研究課題申請当時、研究者は蛍光色素をドーブしたコロイド結晶のブラッグ反射を用いた光閉じ込め効果により、高効率の光エネルギー移動系の構築に成功している(参考文献、及びそれらの参照文献)。

(3)これらの成果を組み合わせることで、研究者は方向性の有る光エネルギー移動を実現できることに気付いた。この方向性の有る光エネルギー移動は、自然界においては既に植物の光合成で実現されている。植物の光合成中心における分子レベルでの巧みな方向性の有る光エネルギー移動により、効率良い光エネルギー捕集システムが構築されている。これをモデルとした光エネルギー移動系が累積膜などで実現されているが、そのエネルギー移動距離はナノからマイクロオーダーである。これは、それらの光エネルギー移動メカニズムがフェルスター(共鳴)機構によるためである。一方、我々が実現した光閉じ込め効果は、蛍光の発光・再吸収により光エネルギー移動を行うもので、その移動距離は格段に大きい。これにより、センチメートルオーダーの方向性の有る光エネルギー移動システムの構築が可能となった。

2. 研究の目的

(1)本研究課題申請時の当初の研究目的は、コロイド微粒子分散液の乾燥散逸構造により方向性の有る光エネルギー移動に適した大面積の超規則構造を発現させることである。乾燥散逸構造発現においては、分散液の対流(重力対流とマランゴニ対流)が重要な役目を果たすため、この制御が必須である。

(2)申請当初の第二の研究目的は、乾燥散逸構造に水溶性蛍光色素をドーブし、方向性の有る光エネルギー移動を実現することである。方向性の有る光エネルギー移動系構築の戦略としては、単一の蛍光色素を濃度勾配を付けて乾燥散逸構造にドーブする、または、複数の蛍光色素をそれぞれ逆の濃度勾配を付けてドーブすることである。後者の方がより高効率のエネルギー移動系を構築できるが、前者が実現できれば後者については実現がそれほど困難では無いので、研究は前者に集中することにした。

3. 研究の方法

(1)本研究で用いる乾燥散逸構造は研究者たちが開発した手法で、コロイド分散液を単に乾燥させるだけでナノ規則構造が構築できる。また、微粒子間の偏析効果を用いることで、高次の超規則構造が発現できる。具体的実験では、様々な種類のコロイド分散液をカバーガラス、時計皿、フラットシャーレの上で温度制御して乾燥させた。こうして発現した乾燥散逸構造の粒子分布を、CCD顕微鏡、共焦点顕微鏡、走査プローブ顕微鏡により定量的に測定し、構造の最適化を行った。

(2)光エネルギー移動のために、コロイド微粒子に蛍光色素をドーブした。我々が本申請研究とは別に続けてきたコロイド微粒子への色素吸着研究により、最適な色素の種類とドーブ量を決定した。乾燥散逸構造にドーブされた蛍光色素量は、CCD顕微鏡の画像解析より定量化し、方向性の有る濃度勾配が実現されていることを確認した。

4. 研究成果

(1)乾燥散逸構造の発現メカニズムを詳細に検討し、その現象のモデル化を実施した。カバーガラス上のコロイド分散液液滴乾燥の場合を、図1に示す。上が液滴断面図(右半分)、下が液滴上面図(1/4部分)である。液滴断面図を見ると、液滴表面の曲率は液滴中央部より外周部の方が大きい。このため、液滴表面からの分散媒蒸発量を半径方向の単位距離で比べると、液滴中央部より外周部の方が多くなる。これにより、液滴外周部の表面温度が中央部より低くなり、分散媒密度及び表面張力が大きくなることで液滴中央部から外周部への対流が生じる。ここで、分散媒密度差で生じるのが重力対流、表面張力差で生じるのがマランゴニ対流である。特に液滴の厚さが薄い場合、後者の寄与が約1/3にまで増加することが分かった。この両対流により、分散質であるコロイド微粒子が液滴外周に移動する。球形微粒

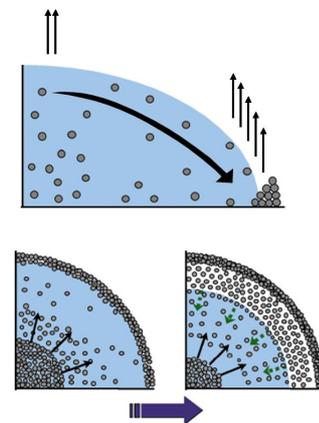


図1 乾燥散逸構造発現

子の場合その移動は迅速で微粒子は主に液滴外周部に堆積するが、異方形微粒子、または微粒子密度が大きい場合には微粒子は外周部にまで移動できず、それらの場合は液滴中央部で堆積する。

(2)粉体・粒子混合系においては、一般的に偏析効果はその粒子分布に大きく影響する。これはブラジルナッツ効果とも呼ばれ、例えばミックスマットの缶詰をよく振って開けると大きなブラジルナッツが上に、そして小さいピーナッツなどが下に分布する。その様子を模式的に図2に示す。ここで、黒色、黄色がそれぞれ密度大、小の粒子、円の大きさが粒子の粒径を示す。一般に密度が同じなら粒径の大きい粒子が、そして粒径が同じなら密度の小さい粒子がそれぞれ上に分布する。右下の図は、密度も粒径も大きい微粒子と、密度も粒径も小さい微粒子の混合系の場合で、粒径の効果と密度の効果がお互いに相殺し両粒子は混じり合う。ここに図示された様に粒子混合系では重力により粒子分布が偏り、この現象を偏析と言う。この偏析現象が、実にナノからマイクロメートルオーダーの粒径のコロイド微粒子でも発現する。乾燥散逸構造の場合、偏析は上下方向だけでなく液滴の半径方向にも起こり、この場合には小粒子または密度の小さい粒子が外周部に分布する。すなわち、この偏析を用いて微粒子の空間分布が制御可能となる。偏析度は分散液の対流に影響されるため、乾燥温度を様々に変化させる実験を行った。また、微粒子の分散液体積分率、粒子比、粒径比、粒子形状、乾燥温度、基板表面形状も変化させ実験を実施した。

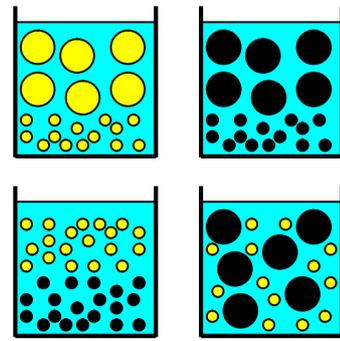


図2 微粒子の偏析効果

(3)図3の左下に、カバーガラス上で発現した150 μL のコロイド水分散液の乾燥散逸構造の上面からの CCD 顕微鏡写真を示す。分散液は、粒径約 300 nm のポリメタクリル酸メチル微粒子と、粒径約 500 nm のコロイダルシリカ微粒子の体積分率比 1:1 の混合系で、合計の体積分率は 0.03 に調整されている。なお、下の黒線は 5 mm であるので、発現した乾燥散逸構造の直径は約 1 cm であることが分かる。上の3つの図は、この散逸構造の中央部 (Center)、外周部 (Edge)、そしてその中間部 (Middle) において、走査プローブ顕微鏡により微粒子分布を観察した結果である。外周部に小粒子が偏析し、それが結晶化していることが分かる。一方中央部には大粒子が偏析し、その中間部では両者が混在している。これらの写真でそれぞれの微粒子数を数え、定量化した結果を右下の図に示す。青色が結晶化した小粒子、水色が結晶化しなかった小粒子、赤色が大粒子である。この条件では大粒子は結晶化しなかった。図より明らかとなり、分散液液滴を乾燥させるだけで偏析効果により大粒子は中央部から外周部にかけて粒子数が減少し、小粒子は中央部から外周部にかけて粒子数が増加している。どちらかの粒子に蛍光色素をドーブすると、中央部から外周部にかけて色素濃度が減少、または増加させることができる。または、異なる微粒子に別の蛍光色素をそれぞれドーブすると、逆の濃度勾配が実現できる。この蛍光色素の濃度勾配により、方向性の有る光エネルギー移動が実現可能である。

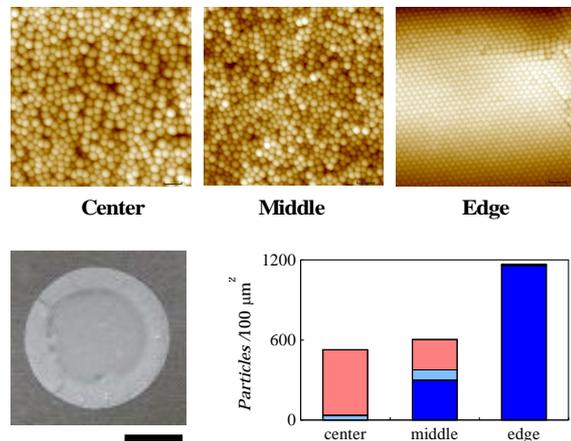


図3 乾燥散逸構造における微粒子の偏析

(4)上述の結果は全て、単分散の球形微粒子について得られたものである。それでは、球形以外の異方形微粒子の場合、どのような乾燥散逸構造が得られるのかを、タングステン酸コロイド微粒子を用い検討した。タングステン酸コロイド微粒子の光学顕微鏡写真を図4(上)に示すが、この微粒子は紡錘形をしていて、用いた微粒子は長軸が 6.6 μm 、中軸が 2.4 μm 、そして短軸 (図4(上)では奥行方向) が 75 nm である。また、この微粒子の密度は 5.5 g/cm^3 と、コロイダルシリカの 2.2 g/cm^3 、ポリメタクリル酸メチルの 1.2 g/cm^3 と比べて大変大きい。この場合、乾燥散逸構造は図3左下に示す球形微粒子の様に外周部の膜厚が大きく中央部が薄いものにならず、図4(下)に示すとおり中央部の膜厚が大きくなる。これは、異方形微粒子は液滴乾燥に伴う

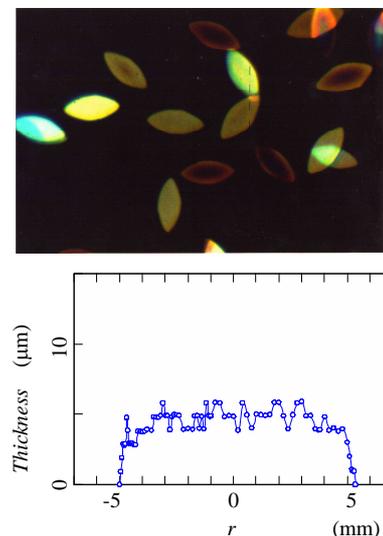


図4 タングステン酸コロイド

液対流で流されにくく、外周部にまで移動できなかったためと解釈できる。この場合、タングステン酸コロイド微粒子の密度が 5.5 g/cm^3 と大きいことも、このような乾燥散逸構造を発現した理由となるのだが、更に研究を進め、酸化チタン微粒子（立方体形、密度 5.0 g/cm^3 ）、ファインマイカ微粒子（薄膜状、密度 2.9 g/cm^3 ）でも同様な結果が得られているので、微粒子形状が乾燥散逸構造の形状に大きな影響を与えていることが推測される。

(5)以上までの研究成果により、乾燥散逸構造の形成時に偏析効果を用いることで、発現した構造の微粒子分布を制御できることが確立された。そこで次の段階として、微粒子への蛍光色素ドーピングに着手した。蛍光色素としては、メチルバイオレット、ローダミン B、ローダミン 6G など、それらの吸収色から色素の濃度分布も定量できるものを用いた。ただ、コロイド分散液へのこれらの水溶性色素導入は添加塩を加えるのと同じで、コロイド微粒子の凝集を引き起こす可能性が有る。ゆえに、色素の微粒子へのドーピング量の限界を知る必要が有る。本課題申請研究者はこれまでコロイド微粒子への色素吸着を詳細に研究し、微粒子表面への飽和吸着量についての情報を持っていたので、そのドーピング量決定は容易であった。図5に、蛍光色素（メチルバイオレット）により着色した乾燥散逸構造の拡大写真を示す（直径約 1 cm）。左図がその上面、右図が下面で、色素は構造の上面の外周部にのみ分布していることが分かる。これは、乾燥に用いたコロイド微粒子分散液が図3と同様な組成で、この場合粒径約 300 nm、密度 1.2 g/cm^3 のポリメタクリル酸メチル微粒子のみに色素着色したためである。もう一つのコロイド微粒子である粒径約 500 nm、密度 2.2 g/cm^3 のコロイダルシリカより粒径、密度とも小さいポリメタクリル酸メチル微粒子は、乾燥散逸構造の上面の外周部に分布し、蛍光色素の濃度方向性の有るドーピングが実現された。これにより、乾燥散逸構造中央部より外周上部の方が蛍光色素分子間の間隔が小さくなり（分子密度が大きくなり）、方向性の有る光エネルギー移動が可能となる。

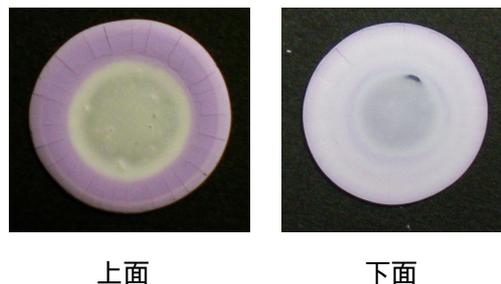


図5 乾燥散逸構造への蛍光色素着色

(6)前述の様に、我々が実現した光閉じ込め効果における光エネルギー移動メカニズムは、フェルスター（共鳴）機構によるものではなく、蛍光の発光・再吸収機構によるものである。前者のエネルギー移動距離は数マイクロメートルが限界であるのに対し、後者では実質移動距離の制限が無い。これにより、乾燥散逸構造に発現したセンチメートルオーダーの高次構造においても、方向性の有る光エネルギー移動が実現できる。図6に、カバーガラス（上段、30 mm×30 mm）、時計皿（中段、直径 70 mm、深さ 8 mm）、そしてフラットシャーレ（下段、直径 64 mm、深さ 24 mm）で発現させた乾燥散逸構造の写真を示す。左側が上面から、右側が下面からの撮影である。用いたコロイド微粒子分散液は、粒径約 150 nm のポリメタクリル酸メチル微粒子、そして粒径約 500 nm のコロイダルシリカ微粒子の体積分率 1:1 の混合物で、合計の体積分率は 0.05 としてある。カバーガラスでは 100 μm 、時計皿では 4 mL、フラットシャーレでは 5 mL を乾燥させた。着色色素はメチルバイオレットで、ポリメタクリル酸メチル微粒子に着色した。図中の白線は、上段が 1 mm、中段と下段が 1 cm である。すなわち、時計皿とフラットシャーレでは直径 5~6 cm の大面積乾燥散逸構造が発現していることが分かる。図より、カバーガラスでは外周部が盛り上がり、着色部（ポリメタクリル酸メチル微粒子であることは走査プローブ顕微鏡で確認）が上面の外周部に偏析した。時計皿では中央部の膜厚が一番大きく、着色部は外周部で半径方向上面からと下面からの同じ場所となった。フラットシャーレでは、上面の外周部と中央部が着色した。これらの結果は、以下の様に説明される。ポリメタクリル酸メチル微粒子もコロイダルシリカ微粒子も球形微粒子であるため、分散液の液対流により容易に輸送される。このため、カバーガラスでは外周部が厚くなり、シリカ微粒子に比べて小さく軽いポリメタクリル酸メチル微粒子が上面の外周部に偏析された。時計皿で乾燥させられるコロイド

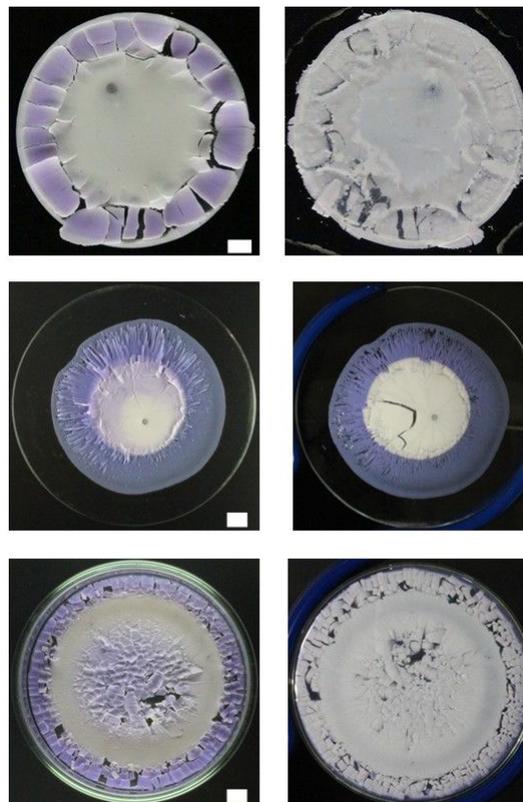


図6 大面積色素ドーピング乾燥散逸構造色

微粒子分散液は中央の液厚が一番厚いため、他二者とは違い中央部に多くの分散液が最後まで残る。このため偏析が特に効果的に働き、すべてのポリメタクリル酸メチル微粒子が外周部で析出させられたと考えられる。興味深いのはフラットシャーレに発現した乾燥散逸構造で、小さく軽いポリメタクリル酸メチル微粒子は上面の外周部と中央部に偏析した。この場合、液対流の持続距離の関係で、複数の対流がこの様な構造を発現したと考えられた。

(7)以上の結果の更なる一般化のため、酸化チタン微粒子とポリメタクリル酸メチル微粒子混合系、ファインマイカ微粒子とポリスチレンラテックス微粒子混合系でも同様な実験を行った。後者について、考察された結論を図7に示す。

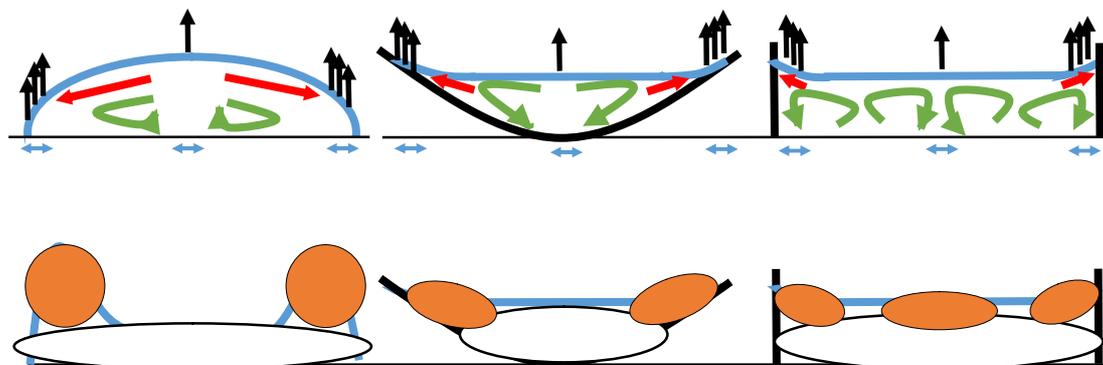


図7 ファインマイカとポリスチレンラテックス微粒子混合系における乾燥散逸構造発現

上段の図は左からそれぞれ、カバーガラス、時計皿、フラットシャーレでのコロイド微粒子分散液乾燥時の対流の様子を示す。黒矢印で示された半径方向単位長さあたりの液蒸発量はいずれも外周部が多いため、緑矢印の重力対流と赤矢印のマランゴニ対流が生じる。下段の図は上段に対応した乾燥散逸構造であるが、上の対流の結果としてポリスチレンラテックス微粒子が橙色で示された部分に偏析した。どちらの微粒子を蛍光色素着色するかにより、反対方向の方向性光エネルギー移動も実現できると考えられる。

< 引用文献 >

Sedimentation and Drying Dissipative Patterns of Binary Suspensions of Colloidal Silica Spheres Having Different Sizes. Tsuneo Okubo, Junichi Okamoto and Akira Tsuchida. *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 385–394, 2008

Sedimentation and Drying Dissipative Patterns of Ternary Mixtures of Colloidal Silica Spheres Having Different Sizes. Tsuneo Okubo, Junichi Okamoto and Akira Tsuchida. *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 941–949, 2008

Photon Trapping and the Enhancement of Electronic Excitation Energy Transfer Efficiency Caused by Colloidal Crystals. Akira Tsuchida, Yuji Ohi, Shinya Takahashi, Hiroshi Kimura and Tsuneo Okubo. *Macromol. Symposia*, **288**, 87–94, 2010.

Photon Trapping and the Enhancement of Electronic Excitation Energy Transfer Efficiency Caused by Colloidal Crystals. A. Tsuchida, Y. Ohi, S. Takahashi, H. Kimura and T. Okubo. *Proceedings of the 10th Asian Textile Conference*, G5-P-23, 1–4, 2009.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Phase Diagram of Colloidal Crystals of Poly(methyl methacrylate) Spheres in the Exhaustively Deionized Dispersion. Tsuneo Okubo, Hiroshi Kimura and Akira Tsuchida. *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **297**, 115–124, 2019.

DOI: 10.1007/s00396-018-4449-x

Suppression of the Coffee-ring Effect in a Hectorite Aqueous Dispersion. Hiroshi Kimura, Akira Tsuchida and Keiichi Kurosaka. *Powder Tech.*, 査読有, **317**, 83–88, 2017.

DOI: 10.1016/j.powtec.2017.04.038

Dish-Like Drying Patterns of the Water-Soluble Gelatin Sheet Wetted By an Aqueous Droplet. Akira Tsuchida and Tsuneo Okubo. *Colloids Surf., B: Biointerfaces*, 査読有, **140**, 481–488, 2016.

DOI:10.1016/j.colsurfb.2016.01.023

[学会発表] (計 19 件)

中島陽平・木村 浩・土田 亮・中村 浩、シリカ粒子分散系レオオプティクスの粒子濃度依存性、平成 30 年度繊維学会秋季研究発表会、2018 年

高田 裕・木村 浩・土田 亮、コロイド分散液が発現する乾燥散逸構造に対する温度効果、平

成 30 年度繊維学会秋季研究発表会、2018 年

土田 亮・豊永卓司・木村 浩・吉岡弥生、芳香族ポリアミド微粒子の乾燥散逸構造、平成 30 年度繊維学会秋季研究発表会、2018 年

高田 裕・木村 浩・土田 亮、混合系コロイド分散液の乾燥散逸構造形成に対する温度効果、平成 30 年度繊維学会年次大会、2018 年

中島陽平・木村 浩・土田 亮・中村 浩、高濃度シリカ粒子分散系のレオオプティクス、平成 30 年度繊維学会年次大会、2018 年

伊達基貴・木村 浩・土田 亮、ポリスチレンラテックスとコロイダルシリカ混合系水分散液の乾燥散逸構造に対する偏析効果、平成 29 年度繊維学会秋季研究発表会、2017 年

可児友志・木村 浩・土田 亮・黒坂恵一、電場印加時のスティーブンサイト水分散液の粘度変化に対する電場周波数依存性、平成 29 年度繊維学会秋季研究発表会、2017 年

高田 裕・木村 浩・土田 亮、異方形コロイド微粒子が発現する乾燥散逸構造: タングステン酸コロイドにおける温度効果、平成 29 年度繊維学会秋季研究発表会、2017 年

中島陽平・木村 浩・土田 亮・黒坂恵一、スメクタイト系クレイ水分散液の AC 電場下における法線応力測定、平成 29 年度繊維学会秋季研究発表会、2017 年

高田 裕・木村 浩・土田 亮、異方形タングステン酸水分散液の乾燥散逸構造に対する温度効果、第 47 回繊維学会夏季セミナー、2017 年

中島陽平・木村 浩・土田 亮・黒坂恵一、スメクタイト系クレイ水分散液の電場下での法線応力測定、第 47 回繊維学会夏季セミナー、2017 年

伊達基貴・木村 浩・土田 亮・大久保恒夫、ポリスチレンラテックス水分散液の乾燥散逸構造に対する偏析効果、平成 29 年度繊維学会年次大会、2017 年

可児友志・木村 浩・土田 亮・黒坂恵一、種々の電場波形の交流電場印加に対するスティーブンサイト水分散液の粘度変化挙動、平成 29 年度繊維学会年次大会、2017 年

若尾俊輔・土田 亮・木村 浩・大久保恒夫、シクロデキストリンと界面活性剤の包接錯体が発現する乾燥散逸構造、平成 28 年度繊維学会秋季研究発表会、2016 年

土田 亮、Electronic Excitation Energy Transfer Efficiency Enhanced by Photon Trapping in Colloidal Crystals、9th International Conference on Fiber and Polymer Biotechnology、2016 年

伊達基貴・木村 浩・土田 亮・大久保恒夫、ポリスチレンラテックス水分散液の乾燥散逸構造に対する粒径効果、第 46 回繊維学会夏季セミナー、2016 年

瀧野遼・木村 浩・土田 亮、ベントナイト水分散液の電場沈降効果に及ぼす流動条件の影響、第 46 回繊維学会夏季セミナー、2016 年

可児友志・木村 浩・土田 亮・黒坂恵一、スティーブンサイト水分散液のエレクトロレオロジー効果に対する電場の波形の影響、第 46 回繊維学会夏季セミナー、2016 年

若尾俊輔・土田 亮・木村 浩・大久保恒夫、乾燥散逸構造によるシクロデキストリンの界面活性剤の包接評価、平成 28 年度繊維学会年次大会、2016 年

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。