

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 28 日現在

機関番号：23903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550160

研究課題名(和文)球面上での荷電コロイド結晶化を用いた正多面体状微粒子クラスターの構築

研究課題名(英文)Formation of regular colloidal clusters using charged colloidal crystallization on curved surfaces

研究代表者

山中 淳平 (Yamanaka, Junpei)

名古屋市立大学・薬学研究科(研究院)・教授

研究者番号：80220424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、正負電荷を持つコロイド粒子が静電力で結合し、正四面体型などに配列したクラスターを構築した。本クラスターは異方的結合性を持ち、かつ量産が可能であり、その自己集合により、新規構造の構築が期待できる。3年間の検討により、正負電荷2成分系で、孤立した正四面体状のクラスター形成条件(各成分の粒子濃度、濃度比、粒径比)を明らかにした。会合数に及ぼす電荷の影響については、計算機シミュレーションによっても検討した。また、イオン性界面活性剤の吸着を利用することで、粒子の電荷数を連続的に変化でき、会合数の調整が行えることを明らかにした。クラスター同士の集合による高次構造の作成を継続検討中である。

研究成果の概要(英文)：We examined clustering of oppositely charged binary colloidal particles. Optimum conditions were examined for the formations of tetrahedral clusters (particle size ratio, concentration ratio, charge number, etc). We also found that clustering of polystyrene (PS) and silica particles, both of which were negatively charged, could be controlled by additions of cationic surfactant cetylpyridinium chloride (CPC); Because of the absorption of the CPC molecules, the charge number of the PS and silica particles decreased with increasing CPC concentration (C_{surf}) and inverted to be positive after passing through the isoelectric point ($C_{surf} = C_{iep}$). The hydrophobic PS particles had much lower C_{iep} than that of hydrophilic silica particles. When C_{surf} was in the region between their C_{iep} 's, the PS and silica particles were charged oppositely, resulted in the clustering. Constructions of higher organizations of clusters are in progress.

研究分野：コロイド科学、物理化学

キーワード：コロイド 微粒子 クラスター クーロン引力 界面活性剤 凝集 会合体 正多面体

1. 研究開始当初の背景

粒径が 100nm~1 μ m 程度コロイド粒子を用いた新規集合構造の創製が、世界的に注目されている。例えば、ダイヤモンド型の結晶格子構造は、当該分野における目標構造の一つであり、フォトニック結晶として、入射光を閉じ込める機能を持つことが理論的に示されており（フォトニック結晶（邦訳）、J.D.Joannopoulos、コロナ社）、光・情報・通信分野の革新的材料として待望されている。また、部分構造である正四面体型のクラスターのランダム混合物も、光閉じ込め能力を持つことが予測されている（K.Edagawa et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**,13901(2008)）。

このような新規構造の構築にあたって、「異方性の結合」を示す微粒子の活用が注目されている。例えば、2半球の性質が異なる「ヤヌス粒子」や、表面を部分修飾した「パッチ粒子」（図1）の合成や、それらの分散系の相挙動が、活発に研究されている。例えば最近では、3分割ヤヌス粒子の自己集合により「カゴメ格子」も作られている（Q.Chen et al., *Nature* **469**, 381(2011)）。



図1. ヤヌス粒子（左）およびパッチ粒子（右）の模式図

（Q.Chen et al., *Nature* **469**, 381(2011)）。

しかし、これら粒子の合成にあたっては通常、平面上に粒子を一層に配列し、半球のみ金蒸着を施すなど、2次元的なプロセスが含まれる。このため、粒子の表面特性の制御が容易である反面、合成できる粒子は著しく少量で、バルク材料の作成は困難である。従って構造研究の手法は、多くの場合、光学顕微鏡観察に限定されている。マクロな特性評価や材料応用が可能なバルクの構造体を得ることが、当該分野の大きな未解決課題となっている。

2. 研究の目的

上記課題を解決するため、本研究では、異方的に結合し、かつ量産可能な新規ユニットとして、正多面体型の粒子クラスターを構築する。具体的には、正3角形からなる多面体の各頂点が粒子の中心となるように、大きさの等しい粒子を配置し、またこれら粒子を結合するために、多面体の中心に別種の粒子を設けた構造を想定している。図2に、正四面体型の模式図を示す。本クラスターは、全体として、ヤヌス粒子やパッチ粒子の1粒子と同等な、異方性の結合で自己集合し得るユニットとなる。正四面体型はダイヤモンド構造

の単位となる構造である。

3. 研究の方法

3年間の研究期間内に、クラスターの生成条件、およびそれらの自己集合により形成される構造を



図2. 正四面体型クラスター

調査することを目標とした。具体的には、次の3項目を順次検討することとした。(1) 平板上での2次元荷電コロイド結晶の作成：球面上での結晶化に先立ち、正電荷を持つガラス平板に負電荷を持つ粒子を静電吸着させ、粒子間クーロン反発による2次元結晶の生成条件を明らかにする。(2) 正多面体型クラスターの構築：正に荷電したポリスチレン系粒子と負に荷電したシリカ粒子を用いてクラスターを作成する。大規模な凝集の生成を避けることと、会合数を限定することが重要課題と想定される。(3) クラスターの自己集合による高次構造の構築：クラスターの粒子配置を化学的手法で固定したのち、クラスター同士を非クーロン力で自己集合させ、高次構造体を構築する。

上記計画に従い、(1)項を実施したのち(2)項の検討に順次着手する予定であったが、

(2)項を試験的に実施したところ、目標の一つであった四面体状の会合体が比較的容易に作製できる条件が明らかになった。このため、当初予定から若干の変更を行い、(2)項を中心に検討した。また、当初は正負のさまざまな電荷数の粒子を合成する予定であったが、別途実施していた、コロイド結晶化に関する研究で、イオン性界面活性剤の添加により電荷数コントロールが容易であることが見出され（Toyotama et al., *Chem. Mater.*, **26**, 4057 - 4059 (2014)）、本研究でも活用した。この手法により、クラスター形成を極めて容易に制御することができた。

4. 研究成果

(1) 平板上での2次元荷電コロイド結晶の作成

粒子-粒子系の相互作用の研究に先立って、粒子-平面の相互作用を検討する必要があると考え、24年度にガラス平板上での荷電コロイド結晶が生成する条件の検討を開始したが、後述のように、粒子-粒子系でも孤立系のクラスターを形成できる条件を見出し、(2)項の

検討に進んだ。なお、ガラス板状での結晶化に成功し、高分子修飾した荷電ガラス板状への粒子吸着、粒子の構造形成を検討した。

(2) 正多面体型クラスターの構築：正および負に荷電した粒子のクラスターを作成することを目的に種々検討を行い、正四面体クラスターを含む、様々なクラスターの作製に成功した。

①粒子合成、試料調製

正に荷電したポリスチレン系の粒子（4-ビニルピリジン/スチレン共重合体粒子、粒径420nm）と、負に荷電したポリスチレン粒子（390~1200nm）を用い、正四面体クラスターを含む、様々なクラスターの作製に成功した。

正に荷電した粒子は、2-ビニルピリジン、スチレンおよびジビニルベンゼンを用いて乳化重合により合成した。負に荷電した粒子として、当初はシリカ粒子を用い、その電荷をpHにより制御する予定であったが、シリカの屈折率(1.46)が媒体の水の屈折率(1.33)と近いこと、会合状態の顕微鏡観察が困難であることが明らかになった。そこで、ポリスチレン(屈折率1.59)を用いて検討した。また、一層明瞭な画像を得るために、蛍光色素を導入した粒子合成も実施した。

②クラスター生成条件の検討

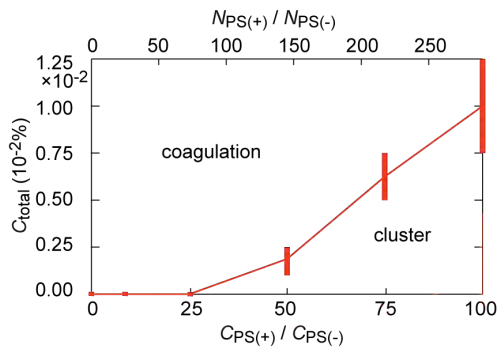


図3 孤立したクラスターの生成条件

正に荷電したポリスチレン系の粒子（4-ビニルピリジン/スチレン共重合体粒子、粒径420nm、電荷数 $Z=4700$ ）と、負に荷電したポリスチレン粒子を用い、まず観察が容易な、孤立したクラスターの形成条件を探索したところ、正負粒子の濃度が十分低く（0.01%以下）、粒子のいずれかが十分過剰（数濃度比で100倍以上程度）であれば、マクロな凝集でなく、孤立したクラスターが得られることが明らかになった（図3、負電荷粒子の粒径は380nm、 $Z=2000$ ）。縦軸は粒子の総濃度、横軸は粒子の数濃度（上）および体積濃度（下）比。）以下の実験は、混合比100で行った。

次に、負電荷粒子のサイズを390~1200nmの間で変化させ、クラスターの形状を調べた。顕微鏡写真を図4にまとめて示す。

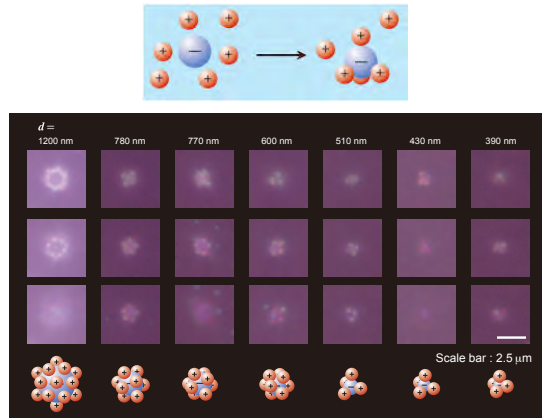


図4 クラスター形状の粒径依存性

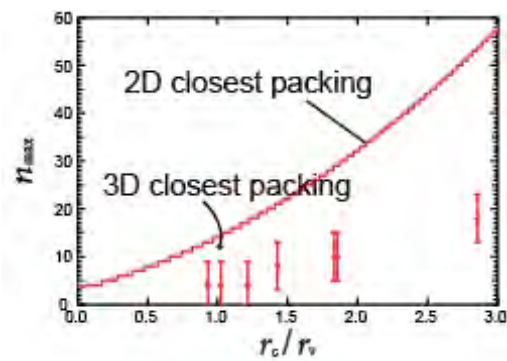


図5 最大付着粒子数の粒径依存性

また図5に、1個の負電荷粒子あたりの正電荷粒子の最大数を示す（実線は理論値）。負電荷粒子の粒径が1200nmのとき、粒子の断面あたり6~8個、粒子表面全体には、18個の正電荷が観察できた。また、780および720nmでは10個、600nmでは9個であった。510, 430, および390nmのとき、4個がテトラポッド状に付着していた。これは当初予定していた、正四面体状の会合体の生成を示すものである。

なお、粒子が接触するための幾何学的要請として、中心(C)、および付着(V)粒子の半径比 $r_c / r_v \geq 0.224$ 、また三角格子を形成するV粒子間に他の粒子が入り込まないための条件として、 $r_c / r_v \leq 0.936$ を満たす必要がある。しかし、 $r_c / r_v > 0.936$ でも正四面体が観察された。また、実験で求めた n_{max} は剛体球に対する値より小さかった。これらの挙動は、V粒子間の静電反発の影響によるものと考えられる。

以上の検討により、正多面体型クラスターの生成条件を明らかにすることができた。特にコア粒子と外部粒子の至適粒径比が明らかになった。正8, 20面体クラスターについては、会合粒子数を顕微鏡観察で確認することが困難で、蛍光色素の導入により可視化を継続検討中であるが、高次構造の形成に有用なビル

ディングブロックとなる正 4 面体型のクラスターであり、有用な知見が得られたと考えている。

③界面活性剤の添加によるクラスター形成

さらに、界面活性剤を添加して電荷を反転させる手法で、負電荷を持つ 2 種類のポリスチレン粒子からもクラスターを得た。原理を図 6 に示す。

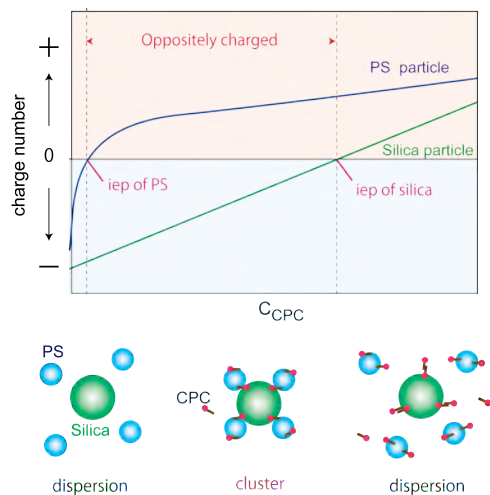


図 6 ポリスチレン+シリカコロイド 2 成分系へのカチオン性界面活性剤の添加によるクラスター形成の原理

特に、負電荷のポリスチレン (PS(-)) 粒子とシリカ粒子に、カチオン性界面活性剤 (塩化セチルピリジニウム、CPC) を添加した系について検討した。両粒子は共に負に帯電しているため、正電荷を持つ CPC の吸着により電荷数は減少し、ついには反転して負荷電となる。PS 表面は疎水性、シリカ表面は親水性であるため、界面活性剤の吸着量は PS の方が著しく大きい。したがって、図 6 に示すように、電荷がゼロとなる点 (等電点, iep) における CPC 濃度は、PS の方が十分低い。両者の iep の間では、これらの粒子は反対電荷を持つため、クラスターが形成すると考えられる。

図 7 には CPC 濃度 C_{surf} に対する、PS/シリカ系を含む様々な混合系の会合・凝集状態を示す。粒子および界面活性剤が同符号のとき、 C_{surf} によらず会合は見られなかった。粒子 2 種類が異符号のとき、 $C_{surf} = 0$ で会合していた粒子が界面活性剤濃度増加につれて未会合状態となった。2 種類の粒子が同符号で界面活性剤が異符号のとき、 C_{surf} の増加に伴って、未会合、会合、未会合状態と変化した。会合状態は界面活性剤濃度 5 ~ 100 mM の範囲内で観察された。

上述のように、このうち PS/シリカ系については特に詳細な検討を行い、 C_{surf} による会合数変化と電荷数変化が良好な対応を示すこと (図 8 および図 9) を明らかにした。

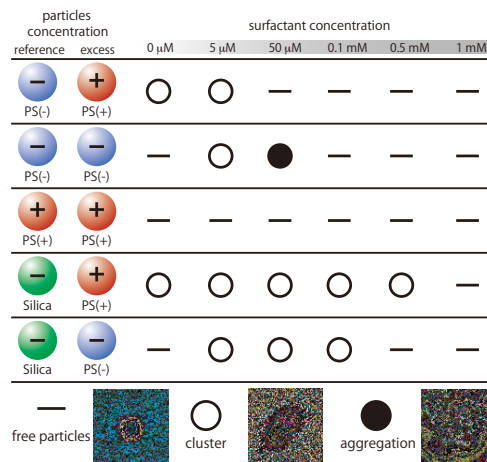


図 7 さまざまな 2 成分荷電コロイドへのカチオン性界面活性剤の添加による状態変化

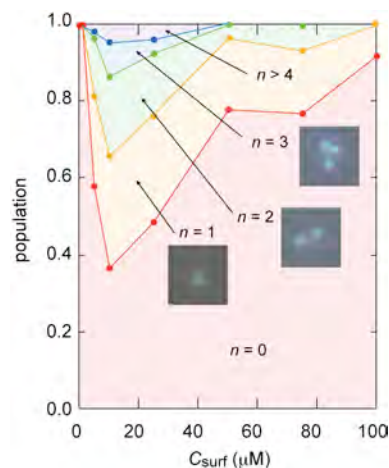


図 8 ポリスチレン/シリカ混合系への CPC 添加による会合数の変化

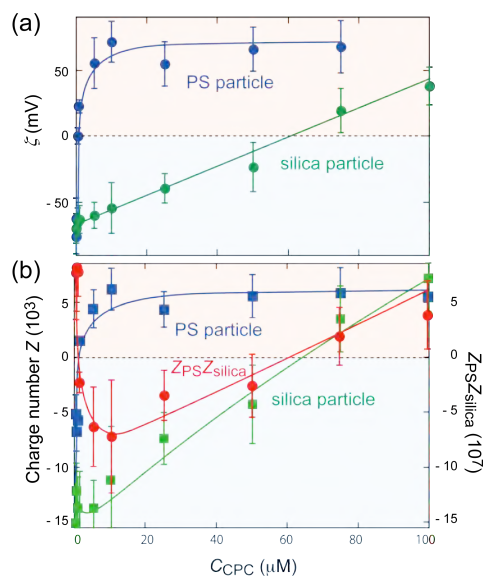


図 9 ポリスチレン/シリカ混合系への CPC 添加による (a) ゼータ電位および (b) 電荷数の変化

④クラスター形成の計算機シミュレーション

電荷数の異なる粒子の会合数について、研究分担者の奥菌らが、ランジュバン動力学を用いた計算機シミュレーションにより検討した。正負の粒子間に遮蔽されたクーロン引力（Yukawa 型ポテンシャル）が働くとして、会合数に対する電荷数比の影響を調べたところ、図 10 に示すように、最大付着粒子数は半径比を変化させると増加し、また、平均付着粒子数が最大となる過程においては、同じ直線を描くことが明らかになった。このとき付着粒子数は電荷数比+1 で増加している。すなわち、正負の粒子の会合系において、粒子電荷数の合計がゼロとなっても吸着が生じることが明らかになった。実験結果との対応を、継続して検討している。

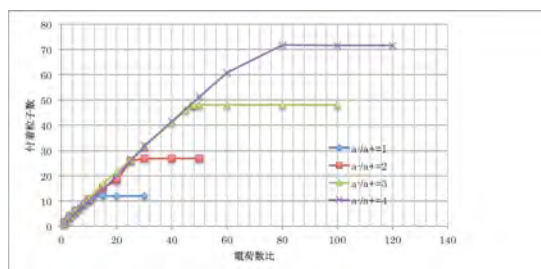


図 10 会合数の粒径依存性についての計算機シミュレーション結果

(3) クラスターの自己集合による高次構造の構築：以上の研究成果をもとに、クラスター同士を非クーロン力で自己集合させ、高次構造体を構築することを目的とし、継続検討中である。クラスターを形成した粒子配置の正確な顕微鏡観察が困難であることが課題となっており、蛍光色素を含有し、かつ粒子表面が正に帯電したポリスチレン粒子の合成におよびクラスターの観察に取り組んでいる。図 11 に一例を示す（共焦点顕微鏡による 3次元構築画像、緑：負、赤：正電荷の PS 粒子）。また、電場印加下でのクラスター泳動の顕微鏡観察を行っている。

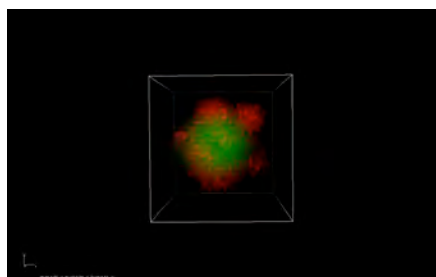


図 11 蛍光染色した正負 PS 粒子のクラスター像（共焦点顕微鏡による 3次元構築画像）

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 0 件）

下記の論文を *Langmuir* 誌に投稿予定
”Controlled Clustering in Binary Charged Colloids Using Adsorption of Ionic Surfactants”
Y. Nakamura, M. Okachi, A. Toyotama, T. Okuzono, and J. Yamanaka

〔学会発表〕（計 17 件）

〔招待講演〕

①山中淳平

コロイド結晶とその応用に関するシンポジウム「コロイド結晶研究の過去、現在、未来」物質材料研究機構、2015年3月18日（つくば）

②山中淳平

固定化コロイド結晶の光学材料への応用、JAXA（宇宙航空研究開発機構）新技術説明会、2014年10月27日（東京）

③Junpei Yamanaka

Thermally Induced Crystallization and Zone Melting of Charged Colloids
NIMS conference 2014.7.2（つくば）

④J. Yamanaka, A. Toyotama, T. Okuzono,

Thermally induced crystallization, zone-melting and refining of charged colloids, CECAM conference, The Role of Interfaces in Crystallization, 2013年5月23日（スイス・ローザンヌ）

〔一般講演〕

⑤J. Yamanaka, Y. Nakamura, A. Toyotama, T. Okuzono, Controlled crystallization and clustering of colloidal particles due to adsorption of ionic surfactant, Physics of Structural and Dynamical Hierarchy in Soft Matter, 2015年3月16日（東京）

⑥T. Okuzono, K. Odai, T. Masuda, A. Toyotama, J. Yamanaka, Numerical study of cluster formation in binary charged colloids, Physics of Structural and Dynamical Hierarchy in Soft Matter, 2015年3月16日（東京）

⑦中村友紀、岡地真奈美、豊玉彰子、奥菌透、山中淳平、荷電コロイド粒子のクラスター形成、第4回ソフトマター研究会、2015年1月7日（愛知）

⑧増田竜大、小田井香奈、奥菌透、豊玉彰子、山中淳平、反対電荷をもったコロイド粒子のクラスター形成、第4回ソフトマター研究会、

2015年1月6日(愛知)

⑨岡地真奈美、中村友紀、豊玉彰子、奥菌透、山中淳平、荷電コロイド粒子の会合構造制御、日本薬学会東海支部合同大会、2014年11月9日(静岡)

⑩岡地真奈美、中村友紀、豊玉彰子、奥菌透、山中淳平、反対電荷をもつ荷電コロイド粒子の会合体形成、第65回コロイドおよび界面化学討論会、2014年9月5日(東京)

⑪中村友紀、岡地真奈美、豊玉彰子、奥菌透、山中淳平、界面活性剤共存下での荷電コロイドクラスター形成、第65回コロイドおよび界面化学討論会 2014年9月3日(東京)

⑫岡地真奈美、中村友紀、豊玉彰子、奥菌透、山中淳平、反対電荷をもつ荷電コロイド粒子の会合体形成、第3回ソフトマター研究会 2013年12月14日(東京)

⑬中村友紀、岡地真奈美、豊玉彰子、奥菌透、山中淳平、界面活性剤共存下での荷電コロイドクラスター形成、第64回コロイドおよび界面化学討論会、2013年9月20日(愛知)

⑭大橋良章、岡地真奈美、飛永あゆみ、豊玉彰子、奥菌透、山中淳平、イオン界面活性剤を用いた荷電コロイド粒子の結晶化、第64回コロイドおよび界面化学討論会、2013年9月20日(愛知)

⑮岡地真奈美、中村友紀、豊玉彰子、奥菌透、山中淳平、反対電荷をもつ荷電コロイド粒子の会合体形成、第64回コロイドおよび界面化学討論会、2013年9月20日(愛知)

⑯ Y.Nakamura, M.Okachi, A.Toyotama, T.Okuzono, J.Yamanaka, Clustering of charged colloidal particles in the coexistence of ionic surfactants, the 27th Conference of the European Colloid and Interface Society, 2013年9月3日(ブルガリア・ソフィア)

⑰ Y. Nakamura, T. Okuzono, A. Toyotama, J. Yamanaka, Two-dimensional diffusion and self-assembly of colloidal particles on solid-liquid interfaces. 14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS2012) 2012年5月15日(仙台)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山中淳平 (YAMANAKA, Junpei)

名古屋市立大学・大学院薬学研究科・教授

研究者番号：80220424

(2) 研究分担者

奥菌透 (OKUZONO, Tohru)

名古屋市立大学・大学院薬学研究科

・准教授

研究者番号：10314725

豊玉彰子 (TOYOTAMA, Akiko)

名古屋市立大学・大学院薬学研究科・講師

研究者番号：50453072

(3) 連携研究者

該当者なし

(以上)