

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 8 月 9 日現在

機関番号：23903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410097

研究課題名(和文)モデル荷電コロイド系を用いた結晶化に伴う不純物排除機構の解明

研究課題名(英文)Exclusion of impurity particles in charged colloidal crystals

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：結晶の格子欠陥は、融点や電気伝導など結晶の材料特性に大きな影響を与えるため、欠陥の制御は重要な基本技術である。結晶欠陥は不純物の混入によっても生じる。これまでに様々な排除機構のモデルが提案されているが、直接観察による実証は行われていない。一方、荷電コロイド粒子が水媒体中で静電反発力により形成する「コロイド結晶」は、一粒子がその場・実時間観察可能であるため、結晶のモデル系となる。本研究では、不純物粒子を添加したコロイド系の結晶/融液界面を光学顕微鏡観察し、不純物排除の素過程における粒子の運動を検討した。また、これまで結晶構造は壁付近の観察を実施していたが、壁の形状の影響についても検討した。

研究成果の概要(英文)：Crystal defects have significant influence on properties of various materials such as melting point and electric conductivity. Therefore control the defect is quite important technique. The defect often caused by contamination due to impurity. Though many models of exclusion of impurity are proposed, it is difficult to observe that exclusion process directly. And, the colloidal crystallization has extensively been studied as models to study phase transition in general over the past few decades. Here, we report the behavior of "impurity" particles, which were added to the charged colloidal crystals. In the case of the impurity particles are much smaller than the main component, they were present in the stable area around the particles which form the crystal structure. Despite impurities were excluded from the crystals during the homogeneous crystallization, crystal grain growth, and unidirectional crystallization processes when they have larger diameter.

研究分野：コロイド科学

キーワード：コロイド コロイド結晶 結晶成長 不純物 金微粒子

## 1. 研究開始当初の背景

結晶格子欠陥は、結晶の材料特性に著しい影響を与えるため、その制御(不純物除去やドーピング)は重要な基本技術である。格子欠陥には、空孔や不純物混入などの様式が存在する。結晶材料内部の不純物拡散は長時間を要するため、不純物排除による単結晶の作成には、拡散が生じやすい結晶/融液界面での不純物排除(再結晶化、ブリッジマン法、ゾーンメルト法など)が用いられる。ただし排除過程の原子レベルでの直接観察は困難であり、電子顕微鏡、X線散乱法による構造解析や、陽電子消滅法などを用いた欠陥検出などによって研究されてきた。しかし、これらの方法では、欠陥の形成エネルギーなど、巨視的な情報しか得られなかった。

一方、荷電したコロイド粒子分散液において、粒子間に働く静電反発力が十分大きいとき、粒子は距離を隔てて規則正しく配列し、「結晶」構造を形成する。コロイド系には、構成単位である一粒子をその場・実時間観察できること、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り調節できることなどの利点があり、原子・分子系結晶のモデル系として注目を集めてきた。

原子・分子系では、温度による結晶化制御が一般的であるため、荷電コロイドにおいても温度による結晶化制御ができればモデル系として、より有用である。本申請者らは、界面活性剤の吸着の温度依存性を利用した、新規結晶化法を見出しており、標準的なコロイド粒子系であるシリカやポリスチレン粒子および、フォトニック結晶等への応用が期待される、酸化チタンや金属粒子のコロイド結晶化にも成功している。

## 2. 研究の目的

結晶の格子欠陥は、融点や電気伝導など結晶の材料特性に大きな影響を与えるため、欠陥の制御は重要である。不純物の混入によっても結晶欠陥が生じる。荷電コロイド粒子が水媒体中で静電反発力により形成する「コロイド結晶」は、一粒子がその場・実時間観察可能で、結晶のモデル系となる。これまで本申請者らは、コロイド結晶に不純物粒子を添加した、2成分系における不純物排除挙動について検討してきた。このとき、不純物粒子として、結晶を構成する粒子より粒径の大きな粒子あるいは少し小さな粒子が用いた。粒径比によって結晶の形成段階で不純物粒子が排除されたり、取り込まれることを明らかにしてきた。同時に、結晶中の欠陥を利用したリング機構や粒子の直接交換、空孔機構などによる、粒子のホッピングも観察されている。本研究では、不純物粒子として小粒径の金および銀微粒子を用いて、結晶内におけるその挙動を検討した。

また、コロイド結晶の観察は基板付近で行なう事が一般的であることから、壁の形状の影響なども合わせて検討する。

## 3. 研究の方法

一粒子観察が可能なサイズのコロイド粒子を用いて、光学顕微鏡法および分光測定により不純物粒子分布の時間変化を観察することで、不純物粒子がコロイド試料内で排除される実験条件を決定し、動画から不純物粒子の分布等を決定する。不純物粒子として小粒径の金および銀微粒子を用いた。これらは、100 nm程度の直径でもプラズモン効果により光学顕微鏡での観察が可能である。結晶内におけるその挙動を検討した。

### 顕微鏡による観察

研究用倒立顕微鏡(ECLIPSE, Ti-S, Nikon社製)を用いて粒子の直接観察を行った。対物レンズは油浸対物レンズ(100×)(Nikon社製 Plan Flour)を用いた。カメラは、ハイスピードカメラ(FASTCAM-512PCI:Photron社製)およびデジタルカメラ(Nikon社製 DS-Ri1)を用いて観察した。

共焦点レーザースキャン顕微鏡(ECLIPSE Ti+ C2)を用いて粒子の直接観察を行った。対物レンズは油浸対物レンズ(100×)(Nikon社製)を用いた。

### 荷電コロイド結晶化に対する粒子-基板間の相互作用の影響

粒子-基板間に働く相互作用として、疎水性相互作用、van der Waals(vdW)力、静電相互作用などがある。本研究では基板の形状や荷電状態が荷電コロイド結晶化に対する影響について検討した。

## 4. 研究成果

(1) 試料精製・キャラクタリゼーション:コロイド結晶格子を形成する粒子として、粒径430 nmのポリスチレン粒子(PS430)を、また不純物粒子として粒径100 nm程度の金、もしくは銀粒子を用いた。粒子は透析・イオン交換法により精製し、電気伝導度法、電気泳動電位法により粒子表面電荷数を決定した。また、動的光散乱法により粒径を測定した。

### (2) 不純物粒子の結晶格子中での運動

PS430( $\phi = 0.019$ )からなる荷電コロイド結晶中に、不純物粒子として金コロイド粒子( $\phi = 6.7 \times 10^{-5}$ )を添加した系で、金コロイド粒子が結晶格子内を動く様子が観察された。

図 1 (a)~(d)には結晶中を運動する金コロイド粒子(像内の赤丸で囲った粒子)の様子を経時的に示した。図 1 (e)ではその金コロイド粒子の動いた経路を模式図で示した。(f)では結晶中を移動する金コロイド粒子と、その周囲に存在するポリスチレン粒子の重心の軌跡を描いた。これらよりコロイド結晶を形成する粒子より不純物粒子のほうが小さく、そのサイズに大きな差異があるときは、その結晶構造を乱すことなく不純物粒子が拡散することがわかった。また、小粒子の運動中、結晶格子に点欠陥などが存在すると、そこに長時間留まることが観察された。

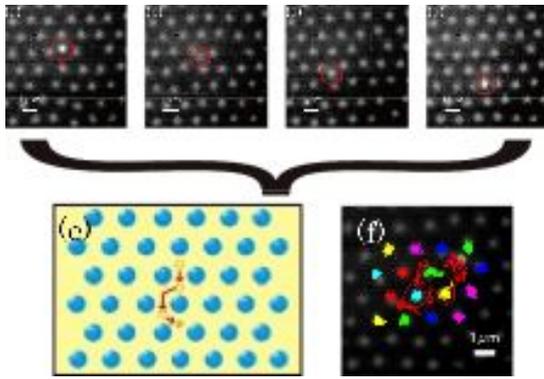


図 1. ポリスチレン粒子が形成したコロイド結晶と不純物として添加した金粒子の光学顕微鏡像 (a)  $t = 0$  ms, (b) 17 ms, (c) 33 ms, and (d) 50 ms (e) 不純物の拡散の様子の模式図 (f) ポリスチレン粒子と不純物粒子の重心の軌跡。

### (3) 不純物粒子の二次元拡散

PS430 結晶に不純物粒子として銀微粒子を添加した系について、光学顕微鏡で観察した。結晶を形成する PS430 の濃度を系統的に変化させ、その結晶内部での不純物粒子の運動をハイスピードカメラにて撮影した。それぞれの実験で、粒子数比が PS430 : 銀微粒子 = 99 : 1 となるように試料を調製した。不純物粒子の軌跡の解析により、結晶平面内での各時間における座標のデータが得られた。そこから、平均二乗変位  $\sigma^2$  を求めた。図 2 に示すように PS430 濃度が高いほど、不純物粒子の動きが制限されることがわかった。これは、PS430 の濃度が高ければ高いほど粒子間距離が短くなるため、不純物粒子が周囲の粒子から受ける静電反発力が増加したためであると考えられる。 $\phi = 0.03$  の条件下では格子間に留まった状態で動かないか、動きが極めて少ない粒子も観察された。拡散係数  $D$  は、 $\sigma^2 = 4Dt$

より求めた。種々の PS430 濃度での微粒子の  $D$  値を表に示す。

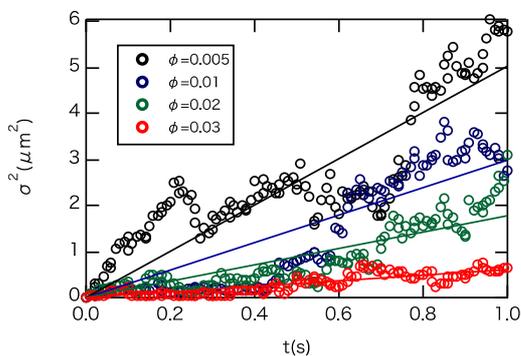


図 2 不純物として添加した Ag 粒子の平均二乗変位

表 種々のポリスチレン濃度における不純物粒子の拡散定数

	0.005	0.01	0.02	0.03
$D$ (mm <sup>2</sup> /s)	1.3	0.75	0.45	0.15

### (4) 粒子と不純物の相互作用ポテンシャルの計算

3次元空間内に PS430 粒子が  $x$  軸、 $y$  軸、 $z$  軸方向にそれぞれ 10 粒子分、 $xy$  平面に沿って FCC 構造の (111) 面が配向し、その格子間に銀微粒子が存在している状況を想定し、PS430 と銀微粒子間の相互作用ポテンシャル  $U(r)$  を以下の式から求めた。

$$\frac{U(r)}{k_B T} = \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{z_1 e_0 \cdot z_2 e_0}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{e^{\kappa a_{p1}} \cdot e^{\kappa a_{p2}}}{(1 + \kappa a_{p1})(1 + \kappa a_{p2})} \cdot \frac{e^{\kappa r}}{r}$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $z_1$  と  $a_{p1}$ 、 $z_2$  と  $a_{p2}$  はそれぞれ PS430、銀微粒子の表面電荷数及び粒子半径である。デバイの遮蔽長  $\kappa^{-1}$  については、 $1/\kappa \sim 0.3/zc^{0.5}$  (nm) と近似し、イオン濃度  $C = C_{Ag}/2 + C_{PS}/2 + C_0$  より求めた。ここで、 $C_{Ag}$ 、 $C_{PS}$  はそれぞれ銀微粒子とポリスチレン粒子の対イオン濃度を表し、 $C_0$  は塩濃度を表す。 $C_0$  については、電気伝導度測定から超純水中の炭酸イオンによる塩濃度は  $2 \times 10^{-6}$  M と見積もられた。

PS430 の体積分率 = 0.03, 0.02, 0.01 について、粒子間距離を顕微鏡画像から求めたところ、それぞれ 817 nm, 1170 nm, 1310 nm であった。それぞれ、10 粒子分の距離を異なる 10 ヶ所で測定した、平均距離を粒子間距離とした。

= 0.02 のときの相互作用ポテンシャルの一例を示す。ただし  $L = z/d_{111}$  である ( $z$  は、 $z$  軸方向の距離、 $d_{111}$  は格子面間隔)。ここでは、ガラス基板上に結晶構造の一層目 ( $L = 1$  とする) がある状況を仮定し、そこから二層目 ( $L = 2$  とする) に達するまで高さ方向に 5 つの箇所についてのポテンシャル図を示した (図 3)。ここで、 $l_{111}$  は粒子間距離である。また、等ポテンシャル面の 3 次元解析の結果から、一層目と二層目の中間の場所 ( $L = 1.5$ ) にエネルギー的に最も安定である場所が存在し、小粒子はエネルギー的に安定な場所に局在すると考えられる。

### (5) 壁面付近のコロイド結晶

図 4 に LSM 観察により得られたガラス壁面及びガラスビーズ付近のコロイド結晶の画像の 3 次元構築を示す。ガラス壁面とガラスビーズに配向していることが明らかになった。底面からの結晶の層数を  $n$  とし、 $n = 1 \sim 21$  の  $xy$  平面の画像を切り出した。得られた画像にフーリエスペクトル解析を行い、結晶のパターンを調べた。

図 5 に  $n = 1, 21$  の  $xy$  平面画像とフーリエ

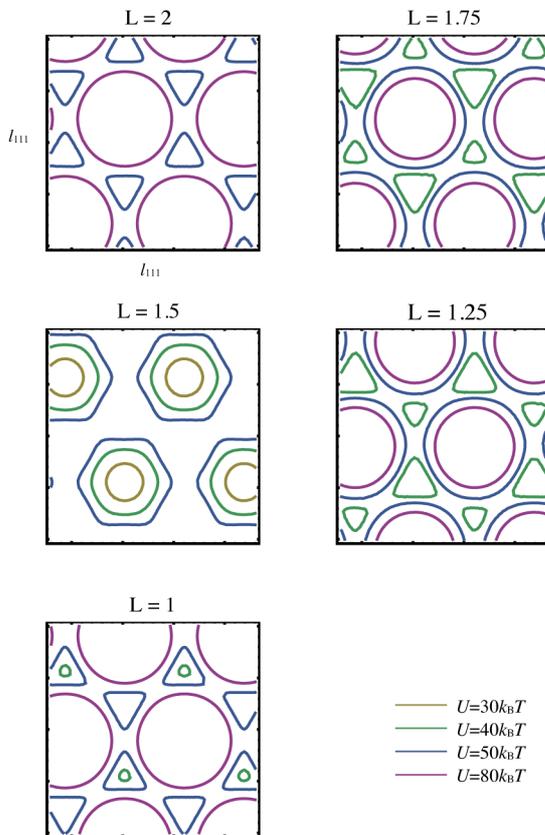


図3 相互作用ポテンシャルの2D等高線プロット

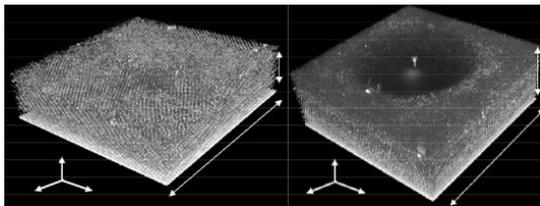


図4 平面基板上とガラスビーズ付近に形成したコロイド結晶のLSM像

スペクトル画像を示す。壁面配向した結晶画像のフーリエスペクトル解析から、6回対称のパターンが得られたため、FCC構造の(111)面が壁面に平行に配向していることが示唆された。また、ガラスビーズ付近の結晶画像のフーリエスペクトル解析より、壁面から離れた層で円形のプロファイルが得られたことから、結晶はガラスビーズに沿って配向していることが明らかになった。このように、コロイド結晶は水平な壁面だけでなく、球のような曲率をもつ壁面にも良好に配向することが明らかになった。

図6には正電荷を付与したガラス壁面を用いた際の(a)  $n = 1$ , (b)  $n = 2$ のxy平面画像およびフーリエスペクトル解析の結果を示す。負電荷の粒子と正電荷の壁面には静電引力が働くため、粒子は壁面に吸着する。1層目のフーリエスペクトル解析より、吸着した粒子は結晶とならないことがわかった。一度吸着した粒子が泳動することはなかった。このことから、粒子-壁面間の引力は粒子-粒

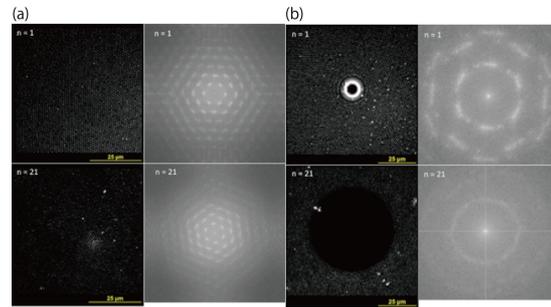


図5 基板から  $n$  層目にあるコロイド結晶像とフーリエ変換像(a)平面基板上(b)ガラスビーズ付近

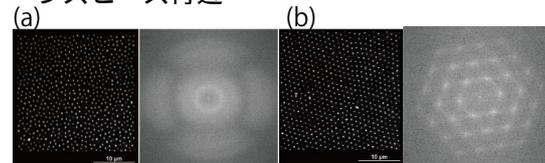


図6 プラスに荷電した平面基板から(a)1層目(b)2層目にあるコロイド結晶像とフーリエ変換像。

子間の反発力よりも十分に大きいことが考えられる。また、2層目以降は結晶構造をとることが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11件)

- (1) Y. Nakamura, M. Okachi, [A. Toyotama](#), T. Okuzono, and J. Yamanaka, Controlled Clustering in Binary Charged Colloids by Adsorption of Ionic Surfactants., *Langmuir* 査読有, **31**, 13303-13311(2015).
- (2) T. Okuzono, T. Seki, [A. Toyotama](#), and J. Yamanaka, Dynamics of Polyelectrolyte Solutions Under a Constant Gradient of Base Concentration., *Phys. Rev. E*, 査読有, **92**, 022606(2015).
- (3) C. Kakihara, [A. Toyotama](#), T. Okuzono, J. Yamanaka, K. Ito, T. Shinohara, M. Tanigawa, and I. Sogami, Structural Characterizations of Charged Colloidal Crystals., *Int. J. Microgravity Sci. Appl.* 査読有, **32** (2), 320205(2015).
- (4) A. Murakado, [A. Toyotama](#), M. Yamamoto, R. Nagano, T. Okuzono, and J. Yamanaka Thermoreversible Crystallization of Charged Colloids due to Adsorption /Desorption of Ionic Surfactants, *J. Colloid Interf. Sci.*, 査読有, **465**, 200-207(2016).
- (5) [A. Toyotama](#), T. Okuzono, and J. Yamanaka, Spontaneous Formation of Eutectic Crystal Structures in Binary and Ternary Charged Colloids due to Depletion Attraction. *Sci. Rep.* 査読有, **6**, 23292(2016). doi: 10.1038/srep23292
- (6) Y. Sugao, S. Onda, [A. Toyotama](#), Y. Takiguchi, T. Sawada, S. Hara, S.

Nishikawa, and J. Yamanaka, Gelled Colloidal Crystals as Tunable Optical Filters for Spectrophotometers., *Jpn. J. Appl. Phys.* 査読有, **55**, 087301-1-6(2016).

(7) 枯湯引力による荷電コロイドの共晶形成 豊玉彰子, 松野宏美, 小森和紀, 奥蘭透, 山中淳平, *日本結晶成長学会誌*, 査読有, **43**, 2, 71-77(2016).

(8) Y., Suzuki, Y. Hattori, J. Nozawa, S. Uda, A. Toyotama and J. Yamanaka, Adsorption, Desorption, Surface Diffusion, Lattice Defect Formation, and Kink Incorporation Processes of Particles on Growth Interfaces of Colloidal Crystals with Attractive Interactions. *Crystals* 査読有, **6**, 80(2016)  
doi:10.3390/cryst6070080

(9) T. Okuzono, K. Odai, T. Masuda, A. Toyotama, and J. Yamanaka, Numerical Study of Cluster Formation in Binary Charged Colloids., *Phys. Rev. E* 査読有, **94**, 012609(2016)

(10) 豊玉彰子, 枯湯引力による多成分荷電コロイドの共晶形成, *C&I Commun*, 査読有, **41**, 3, 29(2016).

(11) Two-Dimensional Nucleation on the Terrace of Colloidal Crystals with Added Polymers, J. Nozawa, S. Uda, S. Guo, S. Hu, A. Toyotama, J. Yamanaka, Junpei Okada, and Haruhiko Koizumi, *Langmuir* 査読有, **33** 3262-3269(2017).

〔学会発表〕(計 14 件)

1) 豊玉彰子, 松野宏美, 奥蘭透, 山中淳平, 枯湯引力によるコロイド共晶構造の自発的  
形成, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論  
会, 2015 年 9 月 12 日鹿児島大学(鹿児島)

2) 関友崇, 奥蘭透, 豊玉彰子, 山中淳平,  
不均一な塩基濃度場における荷電コロイド  
ダイナミクス, 第 66 回コロイドおよび界面  
化学討論会, 2015 年 9 月 12 日鹿児島大学  
(鹿児島)

3) 岡地真奈美, 中村友紀, 豊玉彰子, 奥蘭  
透, 山中淳平, 荷電コロイド粒子のクラス  
ター形成と構造制御, 第 66 回コロイドおよび  
界面化学討論会, 2015 年 9 月 12 日鹿児島大  
学(鹿児島)

4) 深谷奈央, 豊玉彰子, 奥蘭透, 山中淳平,  
低誘電率媒体中での荷電コロイドの分散安  
定性, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論  
会, 2015 年 9 月 12 日鹿児島大学(鹿児島)

5) 菅生行紘, 豊玉彰子, 奥蘭透, 野澤純,  
藤原耕造, 宇田聡, 山中淳平, 荷電コロイド  
結晶中の不純物粒子の拡散と欠陥, 第 45 回  
結晶成長国内会議, 2015 年 10 月 20 日北海  
道大学(北海道)

6) A. Toyotama, J. Yamanaka, T. Okuzono,  
Spontaneous Formation of Eutectic Crystal  
Structures in binary and Ternary Charged  
Colloids due to Depletion Attraction, The

18<sup>th</sup> International Conference on Crystal  
Growth and Epitaxy. 2016 年 8 月 11 日名古  
屋国際会議場(名古屋)

7) S. Nishikawa, A. Toyotama, T. Okuzono,  
J. Yamanaka, Gel immobilized colloidal  
crystals and their application for strain  
sensing, The 18<sup>th</sup> International Conference  
on Crystal Growth and Epitaxy. 2016 年 8  
月 11 日名古屋国際会議場(名古屋)

8) 豊玉彰子, 奥蘭透, 山中淳平, 枯湯引力  
によるコロイド共晶構造の形成, 第 67 回コ  
ロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月  
24 日北海道大学(北海道)

9) 西川卓, 豊玉彰子, 奥蘭透, 山中淳平,  
荷電コロイドの結晶化に対する粒子-壁面間  
の相互作用の影響, 第 67 回コロイドおよび  
界面化学討論会, 2016 年 9 月 24 日北海道大  
学(北海道)

10) 深谷奈央, 豊玉彰子, 奥蘭透, 山中淳平,  
低誘電率媒体中での荷電コロイドの分散安  
定性, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論  
会, 2016 年 9 月 24 日北海道大学(北海道)

11) 青山柚里奈, 豊玉彰子, 奥蘭透, 山中淳  
平, イオン性界面活性剤の吸着挙動を利用し  
た荷電コロイドの温度誘起結晶化, 第 67 回  
コロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月  
24 日北海道大学(北海道)

12) 佐藤直子, 豊玉彰子, 奥蘭透, 山中淳平,  
荷電高分子ヒドロゲルへの同符号荷電コロ  
イド粒子の吸着, 第 67 回コロイドおよび界  
面化学討論会, 2016 年 9 月 24 日北海道大学  
(北海道)

13) 関友崇, 豊玉彰子, 奥蘭透, 山中淳平,  
塩基拡散中の荷電コロイドダイナミクス, 第  
67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016  
年 9 月 24 日北海道大学(北海道)

14) 関友崇, 豊玉彰子, 奥蘭透, 山中淳平,  
不均一な濃度場中の荷電コロイドダイナミ  
クス, 日本物理学会 第 72 回年次大会, 2017  
年 3 月 20 日大阪大学(大阪)

〔図書〕(計 2 件)

(1) 山中淳平・奥蘭透・豊玉彰子「コロイド  
結晶固定ゲルと光学応用」ゲルテクノロ  
ジーハンドブック-機能設計・評価・シミ  
ュレーションから製造プロセス・製品化  
まで第 4 章 3 節 2014

(2) 富田友紀・豊玉彰子・奥蘭透・山中淳平  
「顕微鏡泳動法によるコロイド会合体の  
荷電解析」材料表面の親水・疎水の評価  
と制御設計 第 2 章第 9 節 (株)テクノ  
システム 2016/07/27 発行

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

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  
発明者: 豊玉彰子, 山中淳平, 奥蘭透, 宇田  
聡, 野澤純

権利者：名古屋市立大学  
種類：  
番号：特願 2014-252527  
PCT/JP2015/83862  
出願年月日：H26.12.12  
国内外の別：国内外(予定)

取得状況(計 1 件)

名称：コロイド結晶の製造方法及びコロイド結晶  
発明者：山中 淳平、豊玉 彰子、山本 政彰、  
恩田 佐智子、奥蘭 透、内田 文生  
権利者：名古屋市立大学、富士化学株式会社  
種類：  
番号：特許第 5942125 号  
取得年月日：平成 28 年 6 月 3 日  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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