

(京大工) ○(学)山内隆広・(正)渡邊 哲・(正)宮原 稔*

【緒言】

コロイド結晶とはサブミクロンサイズ粒子の規則配列構造体であり、可視光付近の波長をBragg回折することから、フォトニック結晶やセンサーをはじめ、構造色を用いた色材などその用途は多岐に亘り、近年盛んに研究開発がなされている。コロイド結晶は2種類に大別できるが、本研究で着目しているのは、電気二重層に由来する反発力によって液中において粒子同士が非接触で配列した、荷電安定系の「ソフトな」コロイド結晶である。これは粒子同士が点接触し最密充填構造をとったコロイド結晶に比べて、粒子間隔が広いことが特徴である。ソフトコロイド結晶の形成は、一般には非常に時間がかかるため、その応用に向けて大きな課題となっている。

本研究では、直流電場とスリット空間を組み合わせた構造形成の「場」を創製することにより、短時間に大面積のソフトコロイド結晶を作製することを試みた。さらに印加電圧がドメイン構造に与える影響について検討した。

【実験】

実験装置として、中央を幅3 mm 削って絶縁したITO電極を厚さ25 μm ポリエステルフィルムをスペーサーとして貼り合わせ、内部にサスペンションを注入して周囲をシールドしたスリット状のセルを用いた(Fig. 1)。用いるサスペンションは、全て負に帯電した粒径200 nm, 300 nm, 500 nmのシリカ粒子、および粒径200 nmのPSL粒子分散体である。

同電位の面が対向するようにセルに直流電圧を印加し、デジタルマイクロスコープを用いてコロイド結晶形成の様子を観察した。さらに紫外可視分光光度計を用いて結晶部分の反射スペクトルを測定した。

【結果と考察】

実験装置に直流電圧を印加すると陰極側の粒子が陽極側に集積していく様子が観察され、やがて陽極部にBragg反射に由来すると考えられる構造色が発現した(Fig. 2)。

粒径300 nmのシリカ粒子を用いて実験を行い、紫外可視分光光度計により構造色部分の干渉波長を測定した。本手法を用いて形成した構造色部の干渉波長は、移流集積法により作製した均一膜での干渉波長より長波長側にシフトしていることがわかった(Fig. 3)。ここで均一(乾燥)膜では粒子が最密充填構造($\phi = 0.74$)をとっているものとして、本手法による構造色部の体積分率を計算すると¹⁾、最密充填より小さいことから、形成した構造は粒子同士が非接触に配列したソフトなコロイド結晶であることが明らかとなった。また電圧印加を停止して、超音波振動を用いると結晶が消滅し、結晶形成は可逆的であった。このことか

らも本手法で作製した結晶がソフトコロイド結晶であることが確認できる。

一方で重力沈降により自然に形成されたソフトコロイド結晶と、本手法で作製した結晶の体積分率を比較すると、本手法では重力沈降に比べてかなり高い体積分率で荷電コロイド粒子を集積することが可能であることがわかった。すなわち本手法を用いることで、重力沈降や脱塩といった従来の方法では困難であった高密度のソフトコロイド結晶を作製可能である。さらにPSL粒子を用いてもシリカ粒子と同様のコロイド結晶が形成することを確認しており、本手法は荷電コロイド粒子であれば、粒子種によらず適用可能であると考えられる。



Fig. 2 発現した構造色

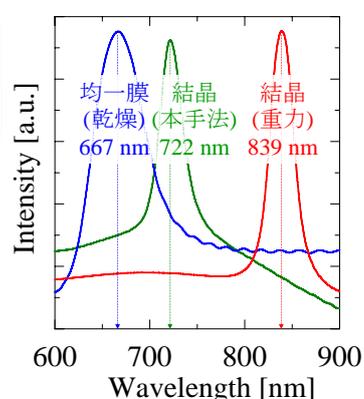


Fig. 3 反射スペクトルデータ

コロイド結晶の配向を調べるためにガラス基板に平行な結晶面での2次元の干渉を調べた。水平面から45度の角度をつけ、結晶部を水平面に対して回転させて反射スペクトルを測定したところ²⁾、60度おきに干渉のピークが発現した。このことから、結晶表面は60度の対称性を持っており、すなわち六方最密充填構造をとるfcc構造(111)面であることがわかった。

印加電圧が、結晶構造へ与える影響を検討した。予め高電圧を印加して短時間にコロイド結晶を作製し(Fig. 4A)、その後印加する電圧値を低くすると、以降に形成する結晶のドメインサイズが変化した(Fig. 4B)。このことより印加電圧の制御により結晶のドメインサイズを制御可能であることが明らかとなった。

【参考文献】

- 1) J. W. Goodwin et al., *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1580
- 2) T. Kanai et al., *Langmuir* **2003**, *19*, 1984

Fax: 075-383-2652 E-mail: miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp