

## コロイド結晶の生長過程と無重力実験

(岐阜大・工) 土田 亮, 大久保恒夫

一般的に、極性溶媒中におけるコロイド粒子は負に帯電し粒子の周りには電気二重層が形成される。そのために粒子間には静電的な斥力が生じ、粒子は水中で dead space を出来るだけ減らそうとする結果結晶状に配列する。このコロイド結晶は粒子間の距離が丁度光の波長と同じオーダーであるために Bragg 反射で種々の色彩で美しく輝く。コロイド結晶は全ての結晶のモデルとしても極めて重要である。我々はコロイド結晶成長について静的及び動的な光散乱、反射スペクトル測定を用いた速度論的研究を行ってきた。<sup>1-5)</sup> また我々は、コロイド系に対する様々な無重力効果について研究を進めているが、<sup>6-9)</sup> この一環として、1) シリカ粒子系、2) 合金結晶系、および3) 添加塩系における結晶成長速度解析を航空機を用いた無重力下で行った。<sup>10-16)</sup> 無重力下での結晶成長速度は、1) では約 25 % 低下し、2) では著しく加速された(最大 1.7 倍)。3) では添加塩の濃度が低いほど大きな無重力効果が観察された。コロイド結晶における電気二重層を介した静電反発力、および粒子間の協同運動によるシンクロナイゼーション効果の重要性が明らかとなった。

## 1) シリカコロイド単一系における結晶成長

比重が 1.05 と水に近いポリスチレンコロイド粒子でも、その粒径が 0.2  $\mu\text{m}$  以上になれば重力による沈降効果を受ける。コロイド結晶はその結晶弾性率が  $10^2 - 10^3$  Pa と金属の  $10^{10} - 10^{12}$  Pa に対して格段に小さく、重力や剪断力そして圧力変化により容易に破壊される。本研究では、比重が 2.2 と大きいシリカコロイドの結晶成長について、無重力下で高速反射スペクトル測定を用いた実験を行った。

使用した単分散コロイダルシリカ(触媒化成、CS-91)の平均粒径は  $110 \pm 4.5$  nm である。試料は、超透析で精製した後イオン交換樹脂(Bio-Rad, AG501-X8)により 4 年以上脱塩した。用いた超純水は Milli-Q システム(Millipore, Milli-RO Plus+Milli-Q Plus)で得た。分散液はセル中 4 ml/min の流速で 15 時間以上脱塩し、25  $^{\circ}\text{C}$  で測定した。

図1に測定装置図を示す。セルシステムは石英製光学セル(40 × 40 × 2 mm)、イオン交換樹脂カラム、そしてペリスタポンプ(Masterflex, 7524-10)から構成されている。ポンプによりコロイド分散液は最初にカラム、次に観測セルと 3-5 ml/min で循環を繰り返す。測定直前に流量を 9 ml/min に増加した。ハロゲン光源(Hayashi LA-150SX)からの光は Y 型光ファイバーによりセル表面を照射し、反射光はまた光ファイバーでマルチチャンネル分光装置(浜松ホトニクス、PMA-50)へと導かれる。CCD カメラ(Elmo, EM-102T)による近接撮影も同時に行った。

無重力実験は三菱 MU-300 型ジェット機のパラボリックフライトにより行った。

コロイド分散液を流速 9 ml/min で観測セル中を流すと結晶は破壊されるが、液流停止直後から結晶成長が始まり、その速度は反射スペクトルの Bragg ピークから定量的に求まる。高速反射スペクトル測定装置により、5 秒から 250 秒に 200 か 250 の時間分割スペクトルが測定可能である。パラボリックフライトでの無重力の最大時間は 22 秒であり、この間に液流停止後 0.5 秒前からスペクトル測定を行った。

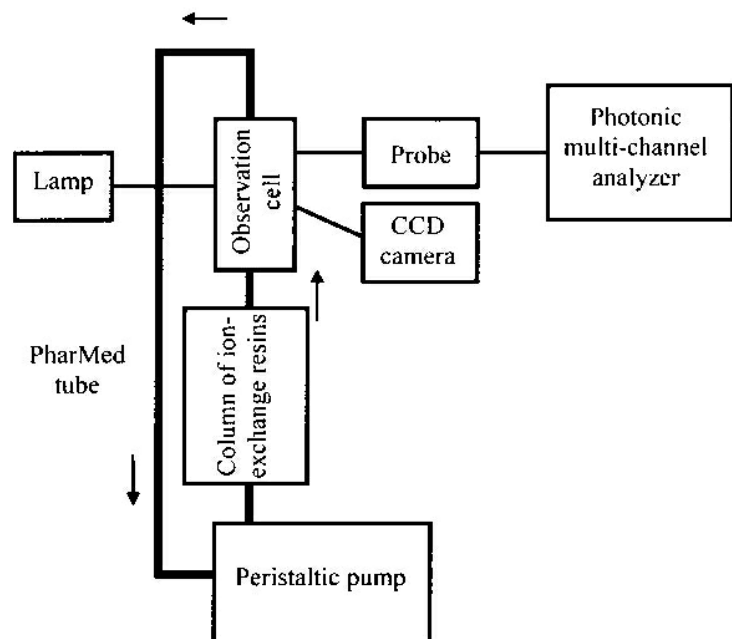


図1. 測定装置

図2は0 Gで液流停止後0, 0.5, 17.5秒後の反射スペクトルであるが、658.7と649.4 nm とにピークが見られ、単純立方格子を仮定したときの粒子間距離が655.7 nm であることから、前者はfcc結晶そして後者はbcc結晶に基づくピークと同定される。結晶成長に伴い反射ピークは短波長シフトし、これは粒子間距離の減少を意味する。ピーク強度の時間変化より、fcc結晶の成長速度の方がbcc結晶のそれよりも大きいことがわかった。前者は約5秒で成長が終了するのにに対して後者は約15秒かかっている。反射ピーク強度の三乗根プロットから、結晶成長速度  $v$  は0 G、 $\phi = 0.00185$  において  $84 \mu\text{m/s}$  と求めた。

Bragg ピークの立ち上がりの初期勾配から求まる速度係数を  $1/\phi$  に対してプロットすると、図3に示すように0 Gでも1 Gでも良い直線性が得られた。傾きは1 Gの方が大きく、 $1/\phi = 0$  における極限值は0 G、1 Gに対してそれぞれ  $0.94 \text{ s}^{-1}$  と  $1.26 \text{ s}^{-1}$  であった。この0 Gにおける結晶成長速度低下の原因は、下向け加速度並びに対流の欠如が考えられる。図におけるx切片は0 G、1 Gとも0.0011と良く一致している。これは結晶成長メカニズム自体は重力によって変わらなかったことを意味する。求めた臨界融解濃度  $\phi_c = 0.0011$  は完全に脱塩された系と比べると3 - 4倍大きい。bcc結晶に対する同様なプロットでは、効果はfcc結晶におけるほど明確ではないがやはり0 Gにおける成長速度の方が小さくなっている。x切片で表される臨界融解濃度  $\phi_c = 0.0015$  とこれもほぼ一致する。y切片から得られる極限值は0 Gと1 Gに対して  $0.38 \text{ s}^{-1}$  と  $0.43 \text{ s}^{-1}$  であり、0 Gの方が約10%小さい。

本研究で得られた無重力下での結晶成長速度の低下について、最近の我々の動的光散乱測定により、コロイド結晶に3つの動的過程が見ついている。速いモードは強く相互作用している結晶格子の粒子のBrown運動に、中間のモードは粒子とその周囲の電気二重層の競奏的揺動を、遅いモードは弾性波の進行によるものと同定されている。無重力はこのうちの前2者に影響を与えたと考えられる。

## 2) シリカ及びポリスチレンコロイド合金結晶系における結晶成長

単分散粒子の2種混合系については、合金結晶構造が連らにより研究されている。今日までに見出された超格子構造は、 $\text{AlB}_2$ 、 $\text{NaZn}_{13}$ 、 $\text{CaCu}_5$ 、 $\text{MgCu}_2$ 、 $\text{AB}_4$  等である。これらのうちいずれとなるかは、Debye 距離を含んだ有効径の比で決定される。このような系では重力下で偏析が起こる。偏析と言うのは、重力下で2種の粒子を混合すると大きい粒子が上へ、小さい粒子が下へ移動する現象である。我々はこれまで、沈降平衡化にある大きさや密度の異なる2粒子混合系について報告してきた。本研究では、ポリスチレンおよびシリカ2粒子混合による合金

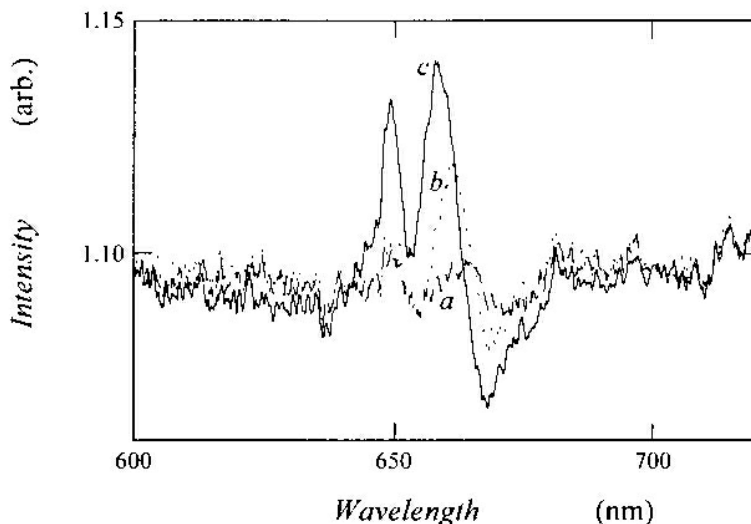


図2. コロイド結晶成長における時間分割反射スペクトル変化、25 °C、CS-91 粒子、 $\phi = 0.0045$ 、0 G、流動停止後 a: 0 s、b: 0.5 s、c: 17.5 s

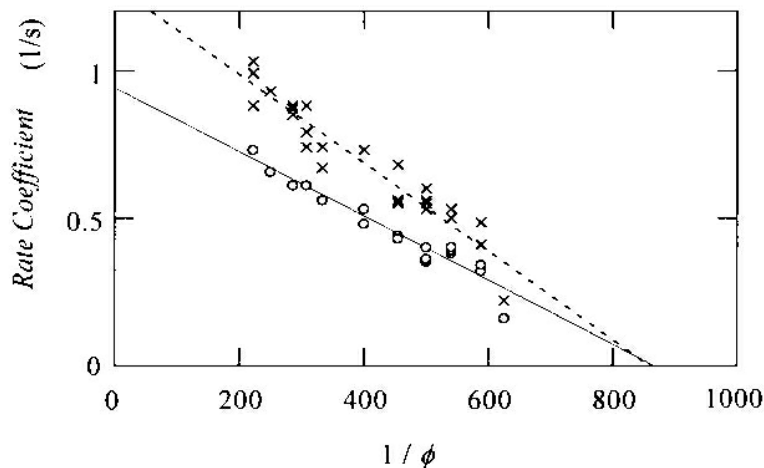


図3. コロイド結晶成長における成長速度係数の濃度の逆数に対する依存性、25 °C、CS-91 粒子、fcc 結晶、0 G (○)、1 G (×)

結晶成長について無重力効果を調べた。

単分散ポリスチレン粒子 D1W52(粒径 88 nm)と D1B76(粒径 109 nm)は Dow Chemicals 製、単分散シリカ粒子 CS-91(粒径 110 nm)と CS-121(粒径 136 nm)は触媒化成製である。これらの分散液も先に述べたとおり完全な脱塩を行い、測定に用いた装置類も前項に示したものと同様である。

図4に示した時間分割反射スペクトルにおいて、643 nmと735 nmにピークが見られる。このときの粒子濃度から計算される2次反射ピーク値は595 nmなので、短波長側の鋭いピークは結晶の2次ピークと同定される。結晶成長が進行するとともにピークの短波長シフトが見られる。これは結晶成長に従って結晶がより強固に、そして密度が高くなっていく様子を示している。短波長側のピーク強度の時間変化より、この系では波流停止後約15秒で結晶成長がほぼ完了していることがわかった。

今回は、4種類の異なった粒子の組み合わせについて結晶成長速度の検討を行った。それぞれの粒子混合系について、5種類の混合比で測定を行った。まず D1W52 + D1B76 系は、比重が同じ大小ポリスチレン粒子を混合したものある。第2は CS-91 + CS-121 系で、やはり比重が同じ大小シリカ粒子の混合系である。第3は D1B76 + CS-91 系で、粒径は両粒子ともほぼ 110 nm で同じだがポリスチレンの比重 1.05 に比べシリカの比重は 2.2 と異なっている。第4は D1B76 + CS-121 系で、より小さく軽いポリスチレン粒子(粒径 109 nm、比重 1.05)と大きく重いシリカ粒子(136 nm、2.2)の混合系である。

1 Gでの結晶成長速度係数は、いずれの2粒子混合系においても単一成分系のそれらよりも小さかった。しかし、混合比 1:1 における成長速度係数の減少は、混合比 3:1 または 1:3 の時と比べて小さかった。このことは、粒子混合系において粒子間に存在する隙間の大きさが構成粒子の粒径および混合比に密接に関連していることを意味する。0 Gにおける時間分割反射スペクトルは、スペクトルの形状、ピーク波長、そして生成した結晶のサイズとも 1 G におけるそれらと大差はなかった。これは、結晶成長のメカニズム自体は 0 G でも 1 G でも変わらなかったことを意味する。

0 G 下での結晶成長速度係数は、1 G におけるそれらと同様、混合系においては単一系より減少し、3:1 または 1:3 混合比の場合には 1:1 混合比より大きく減少した。図5に 0 G と 1 G における速度係数の比  $k_{0G} / k_{1G}$  を示す。CS-91 + CS-121 系と D1B76 + CS-91 系において特に大きな  $k_{0G} / k_{1G}$  値が得られた。前者は比重の同じシリカ同士だが粒径が異なり、後者は同じ粒径だが比重が異なる。1 G では小さい粒子または重い粒子がより沈降しやすい。しかし粒子沈降は 0 G では起こらず、均一な粒子混合が保たれ結晶成長を促進する。本研究で得られた最大の

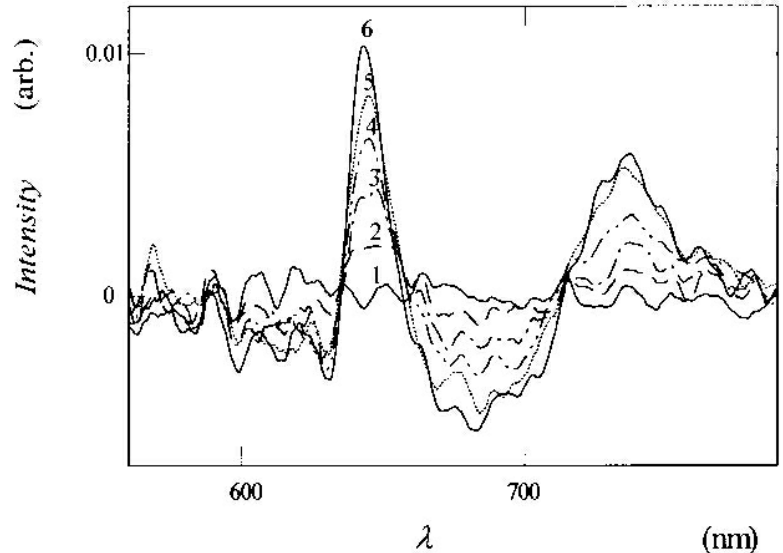


図4. 粒子混合系コロイド結晶成長における時間分割反射スペクトル変化、25 °C、1 G、D1B76 + CS-91 (1:3)、 $\phi_{total} = 0.005$ 、曲線 1:  $t = 0$  s, 2: 1.5 s, 3: 3.1 s, 4: 4.5 s, 5: 10 s, 6: 18.7 s

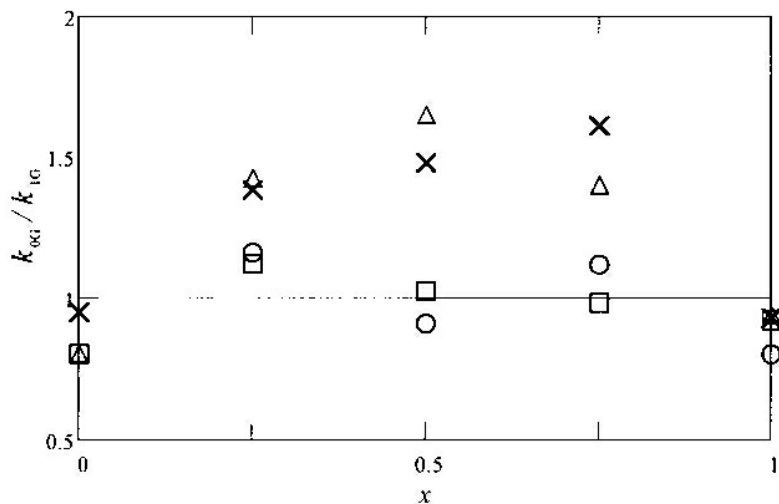


図5. 粒子混合系における結晶成長速度係数比、 $[D1W52]_{1-x} + [D1B76]_x$  (O),  $[CS-91]_{1-x} + [CS-121]_x$  (X),  $[D1B76]_{1-x} + [CS-91]_x$  (Δ),  $[D1B76]_{1-x} + [CS-121]_x$  (□), 25 °C,  $\phi_{total} = 0.005$

係数比  $k_{0G} / k_{1G}$  は約 1.7 で、無重力による加速効果は非常に顕著であった。重力による対流の消失が合金結晶生成に都合が良いといえる。この結果は、合金結晶生成において電気二重層も含めた最密充填状態が結晶構造を決めるという事を支持している。他方、D1B76 + CS-121 系と D1W52 + D1B76 系における  $k_{0G} / k_{1G}$  はほぼ 1 で、無重力効果は見られなかった。前者は小さく軽いポリスチレン粒子と大きく重いシリカ粒子の混合系であり、1 G においても粒径と比重の効果が打ち消し合っているため無重力効果が出なかったものと考えられる。後者については、両粒子ともポリスチレンで比重が 1.05 と水のそれに近く、かつそれぞれの粒径もそれほど大きくないため無重力効果が顕著な得られなかったものと考えられる。

また本研究で得られた  $k_{0G} / k_{1G}$  のうち単一粒子系における  $k_{0G} / k_{1G}$  値は 1 より小さく、0 G における結晶成長速度の減少が見られた。これは前項の我々の実験結果と良く一致する。

### 3) シリカコロイド添加塩系における結晶成長

コロイド結晶の物理化学的性質は、分散液中のイオン濃度により極めて敏感に左右される。例えば、臨界融解濃度  $\phi_c$  はイオン濃度の増加に伴って急激に増加する。ちなみにコロイド結晶の  $\phi_c$  は、イオン交換樹脂無添加、数時間樹脂と共存、3週間以上樹脂と共存によりそれぞれ 0.005、0.001 - 0.002、0.0001 - 0.0003 となる。更に、核生成および結晶成長速度は食塩添加により大きく変化する。結晶成長における 0.2 - 1.3 秒の誘導期間は塩濃度の増加とともに大きくなり、これはすなわち核生成速度の低下を意味する。結晶成長速度も塩濃度の増加とともに減少する。本研究では無重力下において、核生成および結晶成長速度に対する添加塩(食塩)の効果を検討した。

単分散シリカ粒子 CS-82(粒径 103 nm)は触媒化成製で、粒子の精製法、測定に用いた装置類は前項と同じであるが、イオン交換樹脂カラムには樹脂を詰めず単にリザーバーとして使用した。

本系の粒子濃度  $\phi = 0.04$  から計算される1次ブラッグピークの値は 592 nm であり、実測の 603 nm と良く一致する。0 G においてもスペクトル形状に特に大きな変化はなく、結晶成長機構そのものは重力によって変化していないことがわかった。反射スペクトルピークの時間変化より、0 G、1 G とも結晶成長初期に大きなピークの動きがあり、その後はほぼ一定であることが示された。測定開始の液流停止直後に約 620 nm にブロードなピークが現れ、これが直ちに 600 nm へと移動する。結晶成長初期にまず準安定な結晶が生成し、これがより強固な高密度なものに変化していく事がわかる。

反射スペクトルピーク強度の時間変化より、結晶成長に2つの段階が存在することがわかった。液流停止後数秒以内にピークの急激な立ち上がりを伴う過程があり、続いて遅い直線的な増加の過程がある。第一の過程は準安定状態からの結晶成長、第2の過程はそれらのより安定な形態への再配列と考えられる。この第2の過程は、やや高濃度の分散液においてしばしば見られる。

図6に結晶成長速度係数を塩濃度の関数としてまとめた。大記号は小記号の平均値を表す。明らかに結晶成長速度係数は塩濃度の増加に伴って減少する。これは電気二重層の厚さが減少したためである。塩濃度が低いときに、0 G での速度係数は 1 G のそれと比べて最大 16% 減少した。これは我々の以前からの結果を裏付け、この理由は既に無重力における下向加速度と対流の消失が原因と結論されている。コロイド結晶の結晶

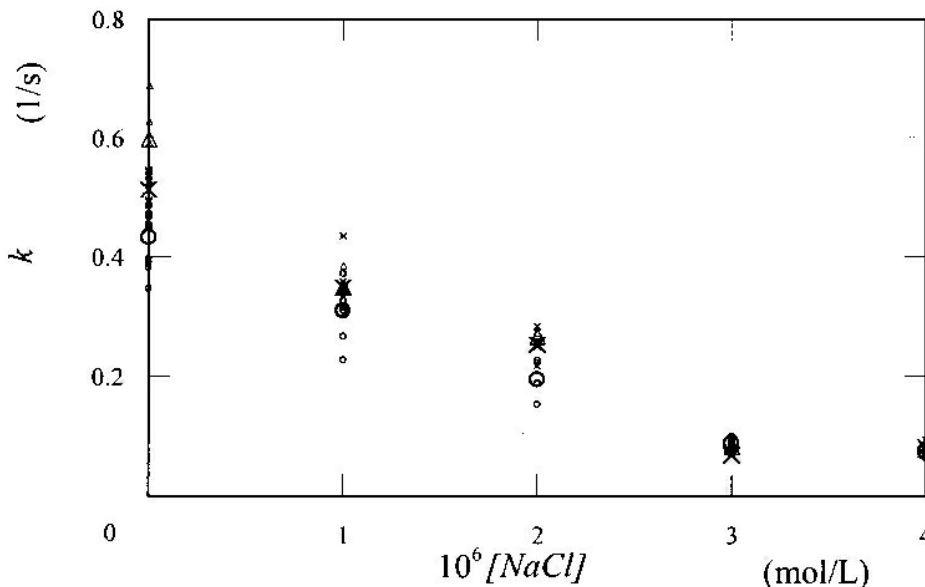


図6. 結晶成長速度係数の添加塩濃度依存性、O: 0 G、X: 1 G 地上、Δ: 1 G 飛行中、25 °C、CS-82 粒子、 $\phi = 0.04$

弾性率は非常に小さいため、航空機の飛行中の振動が結晶成長に与える影響が吟味された。図に△印で飛行中1 Gでの結晶成長速度係数を示したが、これは地上1 Gにおけるそれらより約15%大きかった。前項の脱塩系における結果で、粒子濃度が0.003以上の時にはやはり飛行中の結晶成長速度係数の増加が観測された。航空機の振動がコロイド粒子の並進拡散を促進した結果と考えられる。塩濃度 $3 \times 10^{-6}$  mol/L以上において、成長速度係数はもはや塩濃度を増加させても減少せず、重力の有無にも依存しなかった。前者の結果は既に我々が1 Gの実験で報告しているところである。

## 参考文献

- 1) Okubo, T. "Time-Resolved Analysis of a 'Crystal-Like' Structure-Forming Process of a Monodisperse Polystyrene Spheres as Studied by Rapid-Scanning Spectrophotometry" *J Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84**, 1163-1169 (1988)
- 2) Okubo, T., Okada, S. and Tsuchida, A. "Kinetic Study on the Colloidal Crystallization of Silica Spheres in the Highly Diluted and Exhaustively Deionized Suspensions as Studied by Light-Scattering and Reflection Spectroscopy" *J. Colloid Interface Sci.* **189**, 337-347 (1997)
- 3) Okubo, T. and Okada, S. "Kinetic Analyses of the Colloidal Crystallization of Silica Spheres As Studied by Reflection Spectroscopy" *J. Colloid Interface Sci.* **192**, 490-496 (1997)
- 4) Okubo, T. and Okada, S. "Kinetic Analyses of Colloidal Crystallization in Alcoholic Organic Solvents and Their Aqueous Mixtures As Studied by Reflection Spectroscopy" *J. Colloid Interface Sci.* **204**, 198-204 (1998)
- 5) Okubo, T., Tsuchida, A. and Kato, T. "Nucleation and Growth Processes in the Colloidal Crystallization of Silica Spheres in the Presence of Sodium Chloride as Studied by Reflection Spectroscopy" *Colloid Polym. Sci.* **277**, 191-196 (1999)
- 6) Okubo, T., Tsuchida, A., Kobayashi, K., Kuno, A., Morita, T., Fujishima, M. and Kohno, Y. "Kinetic Study of the Formation Reaction of Colloidal Silica Spheres in Microgravity Using Aircraft" *Colloid Polym. Sci.* **277**, 474-478 (1999)
- 7) Okubo, T., Tsuchida, A., Yoshimi, H. and Maeda, H. "Rotational Diffusion of Anisotropic-Shaped Colloidal Particles in Microgravity as Studied by the Free-Fall Experiments" *Colloid Polym. Sci.* **277**, 601-606 (1999)
- 8) Tsuchida, A., Yoshimi, H., Ohiwa, K. and Okubo, T. "Rotational Diffusion of Tungstic Acid Colloids in Microgravity Studied by Free-Fall Experiments. Effects of Sodium Chloride and Ethyl Alcohol" *Colloid Polym. Sci.* **279**, 427-433 (2001)
- 9) Okubo, T., Tsuchida, A., Yoshimi, H., Taguchi, K. and Kiriyama, S. "Rotational Diffusion of Tungstic Acid Colloids in Microgravity as Studied by Aircraft Experiments" *Colloid Polym. Sci. in press* (2001)
- 10) Okubo, T., Tsuchida, A., Okuda, T., Fujitsuna, K., Ishikawa, M., Morita, T. and Tada, T. "Kinetic Analyses of Colloidal Crystallization in Microgravity--- Aircraft Experiments ---" *Colloids Surfaces*, **A153**, 515-524 (1999)
- 11) Okubo, T., Tsuchida, A., Yoshimi, H. and Maeda, H. "Rotational Diffusion of Anisotropic-Shaped Colloidal Particles in Microgravity as Studied by Free-Fall Experiments" *Colloid Polymer Sci.*, **277**, 601-606 (1999)
- 12) Okubo, T., Tsuchida, A., Kobayashi, K., Kuno, A., Morita, T., Fujishima, M. and Kohno, Y. "Kinetic Study of the Formation Reaction of Colloidal Silica Spheres in Microgravity Using Aircraft" *Colloid Polymer Sci.*, **277**, 474-478 (1999)
- 13) Okubo, T., Tsuchida, A., Takahashi, S., Taguchi, K. and Ishikawa, M. "Kinetics of Colloidal Alloy Crystallization of Binary Mixtures of Monodispersed Polystyrene and/or Colloidal Silica Spheres Having Different Sizes and Densities in Microgravity Using Aircraft" *Colloid Polymer Sci.*, **278**, 202-210 (2000)
- 14) Tsuchida, A., Taguchi, K., Takyo, E., Yoshimi, H., Kiriyama, S., Okubo, T. and Ishikawa, M. "Microgravity Experiments on Colloidal Crystallization of Silica Spheres in the Presence of Sodium Chloride" *Colloid Polymer Sci.*, **278**, 872-877 (2000)
- 15) 土田 亮、大久保恒夫 "微小重力下におけるコロイド分散系の性質" *高分子*, **49**, 15-15 (2000)
- 16) 土田 亮、大久保恒夫 "微小重力下におけるコロイド分散液の自己組織化" *日本マイクロ重力応用学会*, **18**, 81-86 (2001)