

不均一核生成静電相互作用型コロイド結晶の 構造安定性に及ぼす基材表面の効果

(福井大・CN 推進本部) ○廣垣和正、水野美紀、辻野翼、渡邊誠也、東佑太、田畑功

【緒言】構造色は光の波長程度の微細な構造により特定波長の光が反射されて発現する。人工的に発現させる方法としてコロイド結晶の構築があり、基材表面に構築して固定すれば構造色を付与できる。静電相互作用型コロイド結晶は水中でコロイド粒子が電気二重層を介して規則配列したものであり、ブラッグの法則に従い光を選択的に反射する。コロイド分散液は基材表面で不均一核を生成して結晶化する。基材表面の特性により表面近傍の粒子の運動性を変えることで、不均一核から生成したコロイド結晶の構造や特性を制御できると考えた。本研究では、基板表面官能基が不均一核生成した静電相互作用型コロイド結晶の構造安定性に及ぼす影響を調べた。

【実験】ガラス基板 2 枚の間に厚さ 0.1 mm のパッキンを挟み、サンドイッチセルを作製した。ガラスは硫酸中に浸漬して表面をシラノール基とした負電荷基板と、3-アミノプロピルトリエトキシシラン溶液を用いたゾルゲル法によりアミノ基を導入した APS 基板を用いた。セル内に結晶化条件を満たしたシリカ粒子水分散液 (粒径 100 nm) を注入し、せん断力で結晶を融解させてから流動を停止した。停止後、時間経過毎にセルに対して入射角 0°, 検出角 0°で相対反射スペクトルを測定し、結晶の成長過程を光学顕微鏡で観察した。結晶が成長しきった後、セルの温度を上昇させ、相対反射スペクトルのピーク強度の低下から結晶の融点を測定した。また基盤によるコロイド粒子の束縛の程度を評価するため、コロイド分散液をガラス基板に 10 μ L 滴下し、自然乾燥させて堆積型コロイド結晶を形成した。堆積型コロイド結晶を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子の規則配列の状態を評価した。

【結果と考察】各基板上に形成したコロイド結晶の反射スペクトルを図 1, 2 に示す。負電荷基板上では、513 nm 付近にピークが見られ、その後、523 nm 付近に二つ目のピークが現れた。静電相互作用型コロイド結晶の格子構造は一般的に bcc か fcc となり、短波長側のピークは bcc、長波長側のピークは fcc に由来する。APS 基板上では 513 nm 付近に bcc 由来の単一のピークが現れた。APS 基板上の結晶は負電荷基板上の結晶と比べて融解点が高く、またオストワルド熟成が抑制され、基材表面のアミノ基による結晶格子の安定化が確認された。負電荷基板上では bcc が形成され成長過程での圧縮を経て一部が fcc へと転移し、結晶格子が不均化するのに対し、APS 基板上では形成された bcc が基板表面近傍で粒子の静電的束縛により安定化されるため fcc への転移が抑制され単一の格子構造をとることが示唆された。異なる pH のコロイド分散液を用い、各基板上で形成した静電相互作用型コロイド結晶の融点を図 3 に示す。pH4.5-5.5 で pH の低下に伴い、APS 基板上で融点が上昇した。体積型コロイド結晶の形成において、カチオン性アミノ基を導入した APS 基板上で、シラノール基により負に荷電したシリカ粒子が静電相互作用により束縛される。コロイド分散液が乾燥する際に粒子間に働く横毛管力が阻害され、堆積型コロイド結晶の結晶化度が低下し、安定な六角形規則配列 (fcc) より準安定な四角形規則配列 (bcc) を取る傾向が強くなる。pH4.5-5.5 で pH の低下に伴い APS 基板上で結晶化度が低下し、pH4.5-5.5 で pH 低下に伴い各基板とも四角形規則配列が増加した。この傾向は APS 基板上で顕著であり、pH 低下と共に APS 基板表面のアミノ基のカチオン化が進み、シリカ粒子の束縛が増大した。コロイド分散液の pH 低下による静電相互作用型コロイド結晶の融点上昇と基材表面のコロイド粒子の束縛の増大が同様の傾向を示し、融点上昇が基材表面のアミノ基の解離による粒子束縛の程度により決まることが示唆された。基材に粒子と反対の電荷を持つ官能基をパターンニングし、基材上に一様にコロイド結晶を形成した後、昇温してパターン上外の結晶を融解させれば、構造色による模様が描ける。コロイド分散液の液性により融点制御が可能となり、構造色捺染や光回路形成、光スイッチなどへの応用が期待できる。

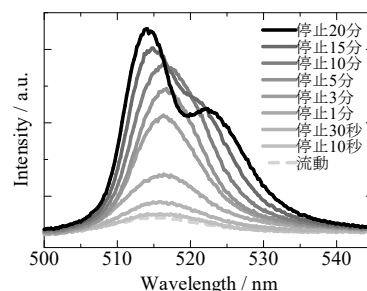


図 1 正電荷基板表面で結晶化させたシリカ粒子水分散液の反射スペクトル

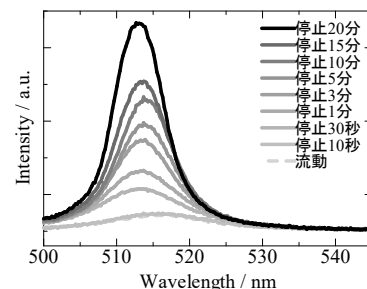


図 2 正電荷基板表面で結晶化させたシリカ粒子水分散液の反射スペクトル

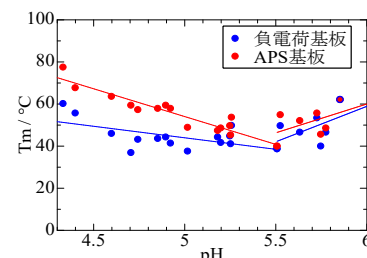


図 3 各基板上での静電相互作用型コロイド結晶の融点と pH の関係