

Accounts of Materials & Surface Research

Self-Assembled Structures of Colloids

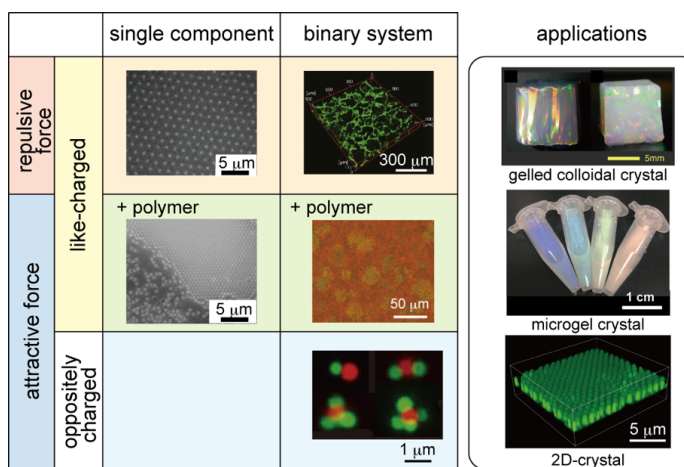
Junpei Yamanaka*, Tohru Okuzono, Akiko Toyotama

Graduate school of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University

3-1 Tanabe-dori, Mizuho-ku, Nagoya, Aichi 467-8603, Japan

yamanaka@phar.nagoya-cu.ac.jp

Structure formations in colloidal systems have attracted much attention for decades. For example, charged colloidal particles dispersed in liquid media self-assembled into 3D regular lattice, “colloidal crystal”, due to strong electrostatic interaction between the particles. Colloid + soluble polymer systems exhibit phase separation and crystallization because of the depletion force. Oppositely charged, binary colloids form regular colloidal clusters, due to an interplay of electrostatic attraction and repulsion. 2D colloidal crystal can be fabricated by electrostatic adsorption of 3D charged colloidal crystals to oppositely charged plate. These self-assembled structures can be immobilized in polymer gels and polymer resin to fabricate self-standing materials. We will also report applications of these colloidal crystals as photonic materials.



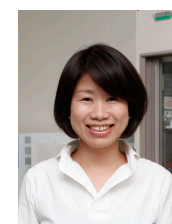
Keyword: colloidal crystal, colloidal cluster, self-assembly, optical materials

Brief Personal History of Author

Junpei Yamanaka is a Professor of Pharmaceutical Sciences at Nagoya City University. He graduated from the Department of Physics, Kanazawa University (Japan). After earning a PhD in Department of Polymer Chemistry from Kyoto University (Japan), he held the position of an Assistant Professor at Fukui University (Japan) followed by a research position in the ERATO Hashimoto Polymer Phasing Project.

Tohru Okuzono is an Associate Professor of Pharmaceutical Sciences at Nagoya City University. After earning a PhD in Physics from Kyushu University (Japan), followed by several post-doctoral stints, he worked as a Lecturer at Hiroshima University (Japan) and the University of Tokyo (Japan).

Akiko Toyotama earned her PhD in Pharmaceutical Sciences from Nagoya City University. She pursued her post-doctoral research at the National Institute of Material Sciences (Japan) on a project funded by JAXA and Sakigake-JST; she is currently employed as a Lecturer at Nagoya City University.



自己集合によるコロイド系の構造形成

山中淳平・奥蘭 透・豊玉彰子

名古屋市立大学 大学院薬学研究科

1. はじめに

コロイド粒子は、適切な条件を選ぶと分散液中で自発的に集合して、秩序構造を形成する。粒子が格子状に規則配列した「コロイド結晶」¹⁻¹²⁾はその一例であり、粒子間の静電相互作用や高分子の添加による枯渇相互作用など、様々な駆動力による結晶化が研究されている。

コロイド系には、(i)構成単位である一粒子を、光学顕微鏡でその場・実時間観察することができること、(ii)結晶化の駆動力である粒子間相互作用の大きさを広範に調節でき、原子系の高温・高圧などの条件を容易に実現できること、(iii)粒子の拡散が遅いため特性時間が長く、結晶成長などの動的過程が容易に観察できること、という特徴がある。このためコロイド系は結晶化のモデル系として研究されてきた。

多成分コロイド系では、より複雑な規則構造が生成する。正負に帯電した2成分コロイド系では、会合体(クラスター)が生成する¹¹⁾。また、粒径が異なる2種類粒子の混合系では、合金や共晶型のコロイド結晶が生成する。このようなコロイド系の規則構造は、紫外・可視・赤外光波長の構造周期を持つように設計できるため、新規光学材料として応用が期待されている⁸⁾。応用にあたっては、構造の固定化が必要であり、これまでに高分子ゲルや高分子樹脂中への固定化が報告されている。また、3次元的なコロイド結晶を基板に固定することで、2次元コロイド結晶も作成できる。

本稿では、これらのコロイド系の構造形成について、筆者らの研究を中心に紹介する。

2. 荷電コロイド結晶

分散液中で、コロイド粒子間には van der

Waals(vdW)引力が働き、その大きさが粒子の熱運動の効果を上回ると、コロイドは不安定化し、粒子は凝集する。コロイドを安定に保つために、様々な安定化手法が用いられる^{1-7,9)}。コロイド粒子表面が荷電していると、粒子間には長距離の静電反発力が働き、コロイドは安定化される。このような荷電コロイド粒子として、高分子(ポリスチレン(PS)、ポリメチルメタクリレートなど)粒子や、金属酸化物(シリカ(SiO₂)など)粒子がしばしば用いられる。前者は合成時に硫酸基(-SO₄H)やスルホン基(-SO₃H)などを表面に導入でき、また後者はヒドロキシ基(-OH)を表面に持つ。アミノ基(-NH₂)などのカチオン性の解離基も導入できる。Figure 1 に示すように、粒子表面の解離基は水などの極

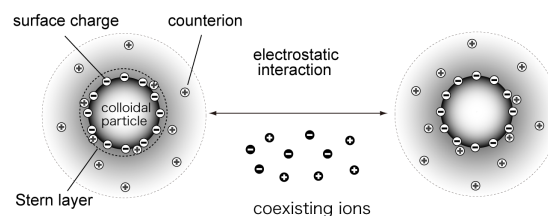


Figure 1. Charged colloidal particles.

性媒体中で解離して、対イオンと表面電荷を与える。

コロイド粒子が規則的に配列した構造は、コロイド結晶(colloidal crystal)¹⁻¹²⁾と呼ばれる。荷電粒子間には長距離の静電反発力が働くため、荷電コロイド結晶は粒子濃度が希薄な条件でも生成する。Figure 2(a)および 2(b)に、非結晶および結晶状態の荷電コロイド粒子の顕微鏡写真の一例を示す(PS粒子、直径430 nm、粒子濃度0.6および0.7体積%)。荷電コロイド系では、結晶相と非結晶相の粒子濃度は大きく変わらず、金属の凝固など、原子・分子系における融液からの結晶化に類似している。

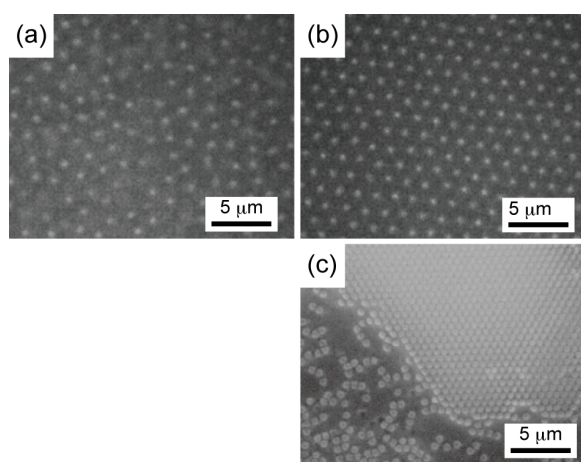


Figure 2. Arrangements of colloidal particles in aqueous dispersions. (a) and (b), disordered and ordered (crystal) states of charged colloid (polystyrene (PS) particles, 430 nm). (c) crystal structure due to depletion attraction (PS particles, 600 nm; polymer, sodium polyacrylate).

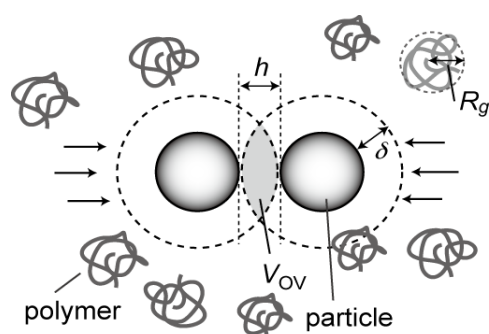


Figure 3. Schematic drawing on mechanism of depletion attraction.

3. 枯渇引力によるコロイド結晶

コロイド分散液に、コロイド粒子に吸着しない成分（線状高分子など、depletantと呼ばれる）を添加したとき、コロイド粒子間に実効的な引力（枯渇引力）が働くことが知られている¹³⁻¹⁷。適切な条件下では、枯渇引力により粒子が規則的に配列して結晶構造を形成する。Fig.2(c)に結晶構造の顕微鏡像の一例を示す（試料：PS粒子＋ポリアクリル酸ナトリウム）。またFigure 3には、枯渇引力の生成機構を模式的に示した。溶液中で広がった高分子鎖の慣性半径を R_g とすると、高分子鎖の重心は、粒子の周囲の厚さ δ (R_g と同程度)の球殻の内部に侵入することができない。粒子が十分接近して表面間距離 h が 2δ より小さいとき、粒

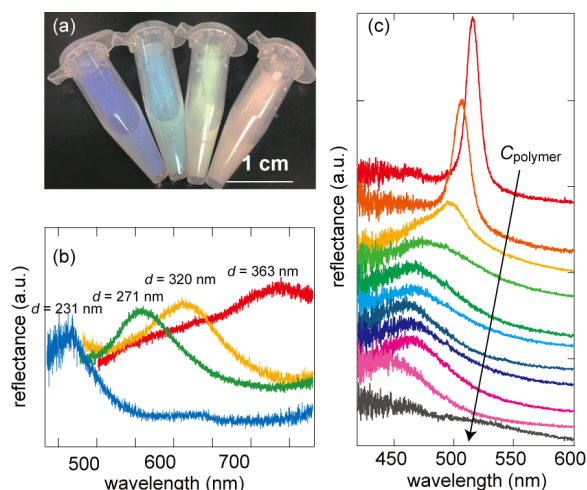


Figure 4. (a) Overviews and (b) reflection spectra of colloidal crystal of four kinds of microgel particles having various diameters d . (depletant: polyacrylamide) (c) Shift of the Bragg peaks on changing polymer concentration (0.5wt% - 0.9wt% with an interval of 0.046wt%, from bottom to top) [ref.16].

子間に高分子鎖が侵入できない領域（枯渇領域、体積 V_{ov} ）ができる。この結果、この間隙とバルク領域では高分子濃度に差が生じる。浸透圧は高分子の数濃度におよそ比例するため、枯渇領域の内外で浸透圧差が発生し、粒子間に引力（枯渇引力）が生じる。適切な条件では、粒子が接触したコロイド結晶が得られる¹⁴⁻¹⁷。引力系では、非結晶相の粒子濃度は結晶相より著しく低く、過飽和溶液からの食塩の結晶化などの、溶液成長に類似する。沈降の影響がないときは、液体中に3次元的な微結晶が分散した構造が生成する^{15,16}。

また、枯渇引力を用いて、ソフトなマイクロゲル球の結晶を作製することもできる。Figure 4(a)に示したのは、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド/アクリルアミド)共重合体系のマイクロゲルのコロイド結晶の分散液である¹⁶。ゲル球のサイズにより、様々な発色を示す分散液が得られる。Fig.4(b)には、試料の反射スペクトルも併せて示す。また、Fig.4(c)に示すように、depletantとして添加した高分子（ポリアクリルアミド）濃度の増加に伴い、回折ピーク波長が短波長側へシフトすることが明らかになった（図中上から、0.5wt% - 0.9wt%, 0.046wt%ごと）。

これは枯渴引力により、結晶中のゲル球の圧縮変形が生じた結果と考えられる。

4. 多成分系

多成分コロイドにおいても、原子・分子系に類似した相挙動が観察される。荷電コロイド結晶に、粒径や電荷数が異なる第2成分を少量添加したとき、これらは「不純物」として結晶化に伴って結晶グレイン間の領域に排除される。シリカ粒子+蛍光 PS 粒子系の観察結果の一例を、Figure 5 に示す^{18,19)}。

枯渴引力系では、2成分および3成分のポリスチレン (PS) 粒子分散系に、高分子電解質 (ポリアクリル酸) を添加した系で、共晶構造が

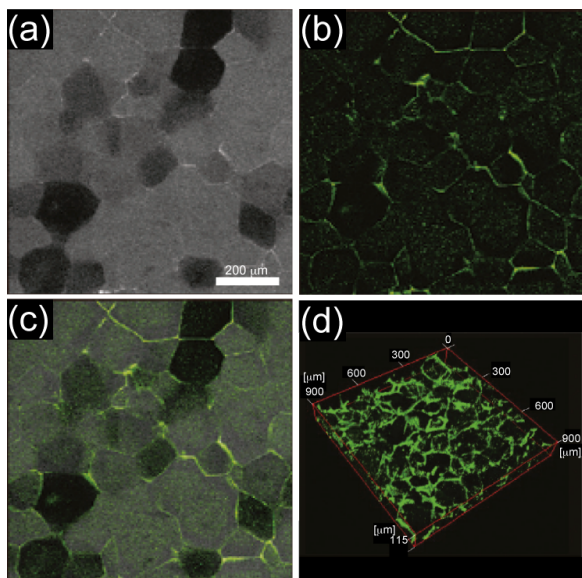


Figure 5. Exclusion of impurity (green fluorescent PS) particles in polycrystals of colloidal silica particles [refs.18,19].

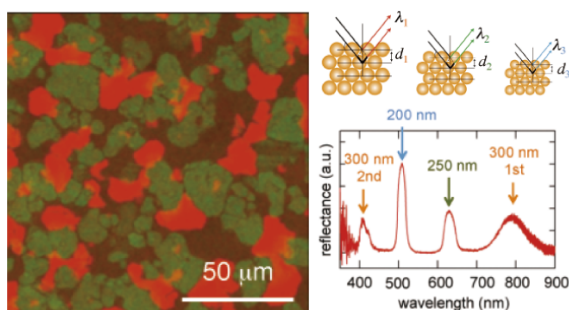


Figure 6. (Left) A micrograph of the eutectic structure formed in ternary colloid. (Right) reflection spectrum from the eutectic structure [ref.17].

生成する¹⁷⁾。Figure 6 は、粒径=約 200, 250, および 300 nm の PS 混合系で生成した、モザイク状の共晶構造 (光学顕微鏡写真) である。画像の発色は、蛍光色素ではなく、結晶による可視光の Bragg 回折に起因する。Fig.6 の右図に、反射スペクトルを示す。2成分系コロイドについて、混合比と粒子濃度を変数とした結晶化相図を決定したところ、原子・分子系の共晶相図に類似の結果が得られた。

5. 一方向結晶成長

結晶材料の用途は、結晶の品質とサイズによって著しく制限されるため、大型で高品質のコロイド結晶の作製が活発に検討されている。コロイド結晶は一般に、多数の結晶グレイン (ドメイン) からなる多結晶である。結晶化相図の結晶-液体相境界に近い条件ほどグレインサイズは大きく、また成長に長時間を要する。これは、原子系に共通して観察される挙動であり、相境界近傍ほど、結晶核生成頻度および成長速度が小さいことによる。

2項で述べたように、荷電コロイドの結晶化の駆動力は、粒子間の静電相互作用である。静電相互作用の大きさは、粒径一定のとき、

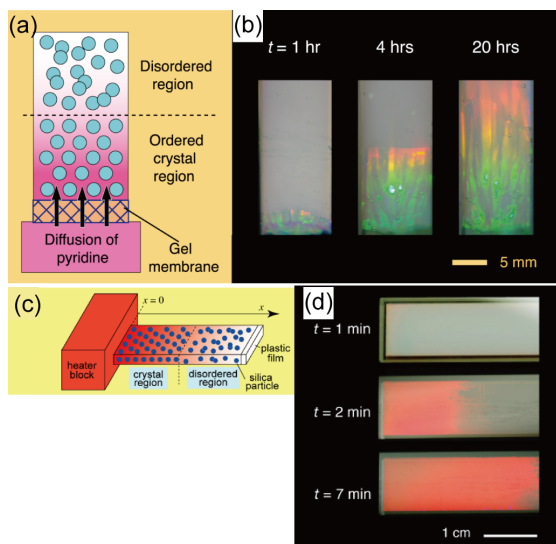


Figure 7. (a) Experimental setup and (b) overviews on unidirectional crystallization of colloidal silica due to base (pyridine) diffusion [refs.21,22]. (c) and (d) unidirectional crystallization of silica colloids in the presence of pyridine under temperature gradient [refs.24,15].

粒子の電荷数 Z 、粒子の体積分率 ϕ 、系のイオン濃度 C などのパラメーターで決定される²⁰⁾。原子系の単結晶育成では、温度勾配下での一方向凝固が用いられるが、コロイドの結晶化に対して、一般に温度 T は弱い変数である。しかし、上述の3パラメーターのいずれかに空間的な勾配を設けることで、原子系に類似した結晶成長が実現できる。また、 Z や C の温度依存性を用いることで、温度勾配下での成長が可能である。

シリカコロイド粒子の Z 値が pH により変化することを利用した一方向成長を検討した。実験装置の概念図を Figure 7(a)、成長過程の一例を Fig.7(b)に示す^{21,22)}。試料セルの一端を、半透膜を介して塩基水溶液のリザーバーに接触させ、塩基を拡散させた。シリカ粒子表面には弱酸性のシラノール基が存在する。塩基を添加しない状態でも、シラノール基は僅かに解離して($\equiv \text{Si-OH} \rightarrow \equiv \text{Si-O}^- + \text{H}^+$) 粒子表面に電荷が生じるが、電荷数は低いいため、本実験条件下ではコロイドは非結晶である。塩基の添加により電荷数が増加し、コロイド結晶が生成する。弱塩基であるピリジン(Py)をシリカコロイドに添加すると、シラノール基と反応して、粒子表面に負電荷が生じる。一方、水媒体中には非解離型の Py 分子が溶存する。Py の拡散では、この非解離型の Py が、自由な拡散種となり、シリカ粒子に電荷を与えながら拡散する。結晶化に必要な電荷数に達したところから結晶化が生じるため、結晶はリザーバー側から順に成長する。結晶のサイズや形状は、成長速度や膜の種類により変化したが、最大で $1 \times 1 \times 3 \text{ cm}^3$ に達する大型のコロイド結晶が得られた²²⁾。

しかし、本手法で得られた結晶は回折色が不均一で、連続的に変化することが明らかになった(Fig.7(b))。これは重力による沈降のほか、拡散泳動が生じている可能性が計算機シミュレーションにより明らかになった²³⁾。塩基拡散による粒子表面の酸・塩基反応で表面電荷が生じるが、塩基濃度に勾配があるため、1つの粒子の表面電荷にも勾配が生じる。これにより、粒子は塩基の拡散方向と逆向きに

泳動することが、計算機シミュレーションから結論される。

一方、Py の解離度の温度依存性を用いることで、温度勾配下での結晶成長も可能である。Py の解離度は高温ほど大きいため、適切な条件では、Py 添加シリカコロイドは昇温により結晶化する。本試料に対して温度勾配を設けることで、一方向結晶成長を検討した。実験装置の模式図と結晶成長過程の例を、Fig.7(c)および 7(d)にそれぞれ示す。熱伝導は塩基拡散と異なり、物質の移動を伴わないため、結晶成長は速く、単色反射する大型結晶が 10 分程度で得られる¹⁸⁾。

6. 正負荷電粒子の会合体形成

結晶は多数の粒子からなる規則構造であるが、10 個以下程度の、少数の粒子からなる集合・会合体(クラスター)²⁶⁻³⁰⁾についても研究が進んでいる。少数の原子・分子の会合現象は、タンパク質の複合体形成をはじめ、生体内でも広く観察される現象であり、コロイド系は会合現象のモデルとして研究されている。また、

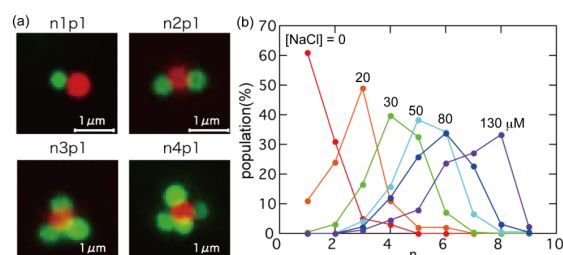


Figure 8. (a) Colloidal clusters of negatively (green) and positively (red) charged particles. (b) Salt concentration dependence on the association number (n).

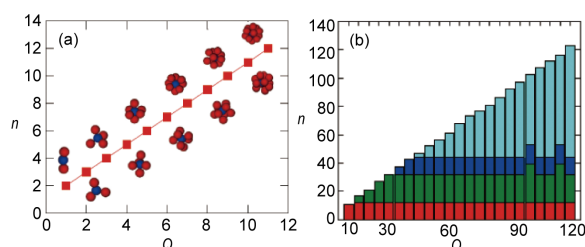


Figure 9. Numerical simulation results on the relation between n and charge ratio Q . for (a) small and (b) large values of n . In (b), the layer structures are represented by color code [ref. 30].

正四面体型など、特定の形状を持つクラスターは、ダイヤモンド格子結晶構造ほか、複雑な高次構造の構成単位として有用で、活発な研究が行われている。

正・負に帯電した粒子を用いると、静電引力によりクラスターが生成する²³⁾。我々の研究室で得たクラスターの顕微鏡写真を Figure 8(a)に示す。直径 500 nm シリカ粒子の表面に正および負電荷を導入し、それぞれ赤色および緑色の蛍光色素で着色している。系内の添加塩濃度により、会合数を制御できる。また、Figure 9 に示すように、計算機シミュレーションにより、大きさが同じ正負粒子の電荷数比 (Q)と会合数(n)の間には、関係式 $n = Q + 1$ が成り立つことが明らかになった³⁰⁾。

7. 規則構造の固定化

コロイド試料にゲル化試薬(アクリルアミド系などの高分子モノマー、多官能性の架橋剤、および光重合開始剤などの反応開始剤)を溶解させておき、コロイド結晶が生成したのち、媒体をゲル化することで、結晶構造を固定で

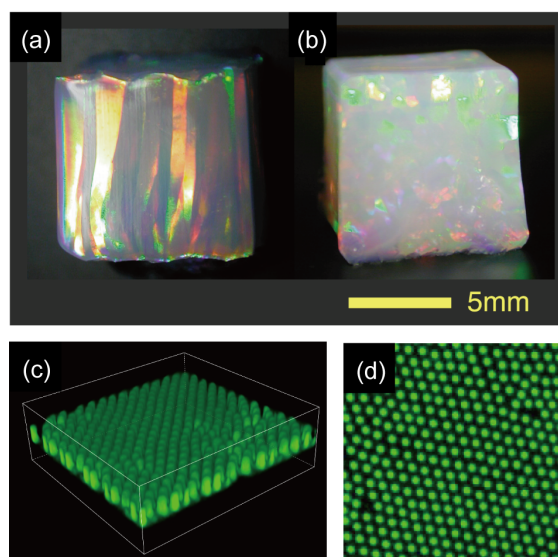


Figure 10. (a) Side view and (b) cross sectional view of gelled colloidal crystal (silica particle, diameter = 100 nm) formed by unidirectional growth [ref. 24]. (c) 2D monolayer colloidal crystal (polystyrene, diameter = 500 nm) immobilized on a glass substrate. (d) top view of the 2D crystal [ref.35].

きる。

Figure 10(a) および 10(b)に一例を示す^{24,31)}。荷電コロイドのゲル固定結晶は、粒子濃度が数体積%でも作製可能で、そのとき力学特性等にはゲルとしての特徴が大きく現れる。ゲルの変形を利用することで、Bragg 回折波長がチューニングできる光学材料として利用できる。また逆に、回折波長の変化からゲルの変形を検出できるため、センサーとして働く³¹⁻³⁴⁾。

結晶構造を二次元的に固定化する方法として、3次元コロイド結晶を基板に静電吸着させる方法を開発した³⁵⁾。Fig.10(c)および 10(d)に示したのは、負に荷電した蛍光 PS 粒子の3次元コロイド結晶を、正電荷で修飾したガラス基板に吸着させた例である。また、この方法を応用することで、より複雑な構造を基板上へ積層できることも明らかになりつつある。

8. おわりに

本稿では、コロイド系の自己集合による構造形成について、著者らの研究をまとめて報告した。コロイド粒子間の相互作用の調節により、様々な自己集合構造が生成する。また、異方性の相互作用や、多成分系を用いることで、ダイヤモンド格子など、一層複雑な構造を得ることができる。また界面への吸着を利用した二次元的な規則構造の作製も可能で、現在検討を続けている。

9. 謝辞

研究結果は、名古屋市立大学薬学部コロイド・高分子分野の学生諸氏や、共同研究者の方々との長年の共同研究の成果であり、ここに深く感謝する。

参考文献

- 1) P. Pieranski, *Contemp. Phys.* **1983**, *24*, 25-73.
- 2) W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, "Colloidal Dispersions", Cambridge University Press (1989).
- 3) A. K. Sood, *Solid State Phys.* **1991**, *45*, 1-73.
- 4) A. Gast, W. B. Russel, *Phys. Today*, **1998**, *51*,

- 24-30.
- 5) V. J. Anderson, H. N. W. Lekkerkerker, *Nature* **2002**, *416*, 811-815.,
- 6) A. Yethiraj, A. van Blaaderen, *Nature*, **2003**, *421*, 513-517.
- 7) 伊勢典夫, 曾我見郁夫, 高分子物理学, 朝倉書店 (2004).
- 8) J. H. Moon, S. Yang, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 547-574.
- 9) J. Yamanaka, T. Okuzono, A. Toyotama, Chapter 3, "Colloidal Crystal", in "Pattern Formations and Oscillatory Phenomena", S. Kinoshita ed., Elsevier, Amsterdam, (2013).
- 10) N. Vogel, M. Retsch, C.-A. Fustin, A. del Campo, and U. Jonas, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6265-6311.
- 11) V.N. Manoharan, *Science*, **2015**, *349*, 1253751-1-8.
- 12) E. Elacqua, X. Zheng, C. Shillingford, M. Liu, M. Weck, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2756-2766.
- 13) H. N. Lekkerkerker, R. Tuinier, *Colloids and the Depletion Interaction* (Springer, Netherland, (2011).
- 14) A. Kose, S. Hachisu, *J. Colloid Interface Sci.*, **1976**, *55*, 487-498.
- 15) A. Kozina, D. Sagawe, P. Díaz-Leyva, E. Bartsch, T. Palberg, *Soft Matter*, **2012**, *8*, 627-630.
- 16) Y. Sato, A. Toyotama, T. Okuzono, J. Yamanaka, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1319-1321.
- 17) A. Toyotama, T. Okuzono, J. Yamanaka, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 23292.
- 18) K. Yoshizawa, T. Okuzono, T. Koga, T. Taniji, J. Yamanaka, *Langmuir*, **2011**, *27*, 13420-13427.
- 19) K. Yoshizawa, A. Toyotama, T. Okuzono, J. Yamanaka, *Soft Matter*, **2014**, *10*, 3357-3361.
- 20) J. Yamanaka, H. Yoshida, T. Koga, N. Ise, T. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *80*, 5806-5809.
- 21) J. Yamanaka, M. Murai, Y. Iwayama, M. Yonese, K. Ito, T. Sawada, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7156-7157.
- 22) M. Murai, H. Yamada, J. Yamanaka, S. Onda, M. Yonese, K. Ito, T. Sawada, F. Uchida, Y. Ohki, *Langmuir*, **2007**, *23*, 7510-7517.
- 23) T. Seki, T. Okuzono, A. Toyotama, J. Yamanaka, *Phys. Rev. E*, **2019**, *99*, 012608-1-7.
- 24) A. Toyotama, J. Yamanaka, M. Yonese, T. Sawada, F. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3044-3045.
- 25) A. Toyotama, J. Yamanaka, M. Shinohara, S. Onda, T. Sawada, M. Yonese, F. Uchida, *Langmuir*, **2009**, *25*, 589-593.
- 26) G. Meng, G. Arkus, M. P. Brenner, V. N. Manoharan, *Science*, **2010**, *327*, 560-563.
- 27) A. F. Demirörs, J. C. P. Stiefelhagen, T. Vissers, F. Smallenburg, M. Dijkstra, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Phys. Rev. X*, **2015**, *5*, 021012-1-12.
- 28) E. Ducrot, M. He, G. Yi, D. J. Pine, *Nature Mater.*, **2017**, *16*, 652-657.
- 29) Y. Nakamura, M. Okachi, A. Toyotama, T. Okuzono, J. Yamanaka, *Langmuir*, **2015**, *31*, 13303-13311.
- 30) T. Okuzono, K. Odai, T. Masuda, A. Toyotama, J. Yamanaka, *Phys. Rev. E*, **2016**, *94*, 012609-1-9.
- 31) Y. Iwayama, J. Yamanaka, Y. Takiguchi, M. Takasaka, Kensaku Ito, T. Shinohara, T. Sawada, M. Yonese, *Langmuir*, **2003**, *19*, 977-980.,
- 32) A. Toyotama, T. Kanai, T. Sawada, J. Yamanaka, K. Ito, K. Kitamura, *Langmuir*, **2005**, *21*, 10268-10270.
- 33) Y. Sugao, S. Onda, A. Toyotama, Y. Takiguchi, T. Sawada, S. Hara, S. Nishikawa, J. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2016**, *55*, 087301-1-6.

- 34) A.Toyotama, T.Sawada, J.Yamanaka, K.Kitamura, *Langmuir*, **2006**, 22, 1952–1954.,
35) Y.Aoyama, A.Toyotama, T.Okuzono, J.Yamanaka, *Langmuir*; **2019**, 35, 9194–9201.