

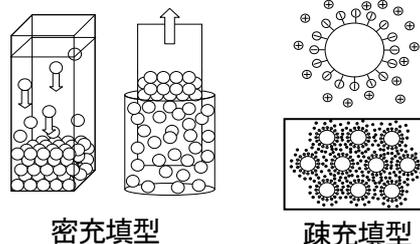
ディビジョン番号	15
ディビジョン名	コロイド・界面化学

大項目	2. 微粒子分散系
中項目	2-1. サスペンション
小項目	2-1-1. コロイド結晶

概要（200字以内）

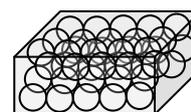
サブミクロンサイズの単分散コロイド粒子を結晶状に配列させて、密充填型または疎充填型コロイド結晶を作製し、光学素子や多孔質材料として応用する研究が盛んに行われている。センチメートルサイズの単結晶や、機能性材料を粒子間に充填したインバースオパールが作製され、フォトニック結晶や燃料電池用電極、電気二重層キャパシター、触媒担体、微量原子・分子検出センサー等への応用が期待されている。

課題としては、新規材料による単分散微粒子の合成や、結晶格子種の多様化があげられる。



密充填型

疎充填型



インバースオパール

現状と最前線

一般に、直径が $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 程度の微粒子が格子状に配列した状態をコロイド結晶と呼び、粒子表面が接触して配列した密充填型結晶と粒子表面間に空隙が存在する疎充填型結晶の、二つに分類することができる。前者は、液体中に分散した粒子の沈降または分散媒の蒸発により、粒子が濃縮される過程で自発的に配列する現象を利用する。分散液を完全に乾燥することで、固形物として結晶を得ることができる。後者は、水中に於ける荷電粒子間の静電相互作用等により、粒子が自発的に配列する現象を利用する。粒子濃度の増加、分散液中のイオン強度の低下、あるいは粒子表面電荷量の増加によって粒子間相互作用を強くすると、分散液中で粒子が浮遊した状態で配列する。粒子が結晶状に配列することによって、電磁波を回折したり単位体積当たりの粒子表面積が飛躍的に増大するという新たな特性が発現する。これらの特性を利用して、光学素子や多孔質材料などの新機能材料が開発されている。

可視光の波長程度の周期性で屈折率が変化する材料をフォトニック結晶と呼び、特定波長の光をBragg反射したり、進行速度をゼロに近づけるなど、特異な光学特性を有する。コロイド結晶はフォトニック結晶の有望な作製法として注目されている。色素の発光波長の光をBragg反射するコロイド結晶で色素層を挟んでレーザー発光させたり、コロイド結晶に入射した特定波長の光の速度を低下させることに成功したという報告がなされている。また、疎充填型コロイド結晶分散液を高分子ゲルで固化し、変形してBragg反射波長を変調した例が報告された。

密充填型コロイド結晶の粒子間隙に別の材料を充填し、粒子を除去する方法で、多孔質材料を作製する方法がある。有機微粒子コロイド結晶に、ゾルーゲル法等で無機酸化物を充填し、有機溶媒で粒子を溶解したり、焼成して粒子を除去する方法が提案された。カーボンを充填して多孔質電極や電気二重層キャパシターを作製し、高い性能が得られたという報告もある。

密充填型では、主に格子面の積層順序が乱れた六方稠密 (rhcp) 格子や面心立方 (fcc) 格子が形成され、疎充填型では、rhcp、fccに加えて体心立方 (bcc) 格子が形成される。また、大きさの異なる粒子を混合することで、合金構造を形成することもできる。ただし、従来の方法で作製した何れの型の結晶も格子欠陥を含んでおり、結晶粒のサイズが最大でミリメートル程度であった。近年、より高い機能を発現する目的で、大型単結晶作製技術の開発が進められた。大型単結晶作製の要となるのは、微粒子直径の単分散化技術と粒子配列技術である。

一般に、コロイド結晶を形成するには、粒子の直径のバラツキがおよそ 10%以下である必要がある。コロイド結晶の作製によく用いられるポリスチレン (PSt)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 微粒子や、シリカ (SiO_2) 微粒子は、それぞれ無乳化剤乳化重合法、ゾルーゲル法によって、この条件を満足する微粒子が容易に調製できる。しかし、これら以外の材料でバラツキが 10%以下の単分散微粒子を調製する方法が確立していない。

結晶欠陥の少ない粒子配列法として、単分散微粒子分散液中に基板を浸漬し、一定速度で引き上げる際、メニスカス部で起こる分散媒の蒸発を利用して密充填型コロイド結晶を作製する方法や、2平板間に分散液を導入し、平板周辺部から分散媒が蒸発する際に粒子が配列する方法が提案された。これらの方法により、波長幅の比較的狭い光を Bragg 反射する薄膜型コロイド結晶が得られた。分散液中で粒子が沈降することを利用する方法では、粒子が特定の結晶面状に配列するよう、容器の底面に微細加工を施す方法が報告された。疎充填型の場合、分散液を流動させて、器壁近傍で発生するせん断力を利用し、粒子を配列させる方法がある。この方法により、センチメートルサイズの領域で結晶格子の方向が揃った薄膜型コロイド結晶が得られた。微結晶の集合体を形成する分散液を流動して結晶を破壊し、流動停止後に器壁近傍で不均一核生成を行い、成長させる方法でも単色光を Bragg 反射する薄膜型コロイド結晶が得られた。また、容器内の局所でコロイド結晶形成条件を満たして結晶核を形成し、結晶化領域を徐々に広げて、一方向に結晶を成長させる方法で、3次元方向にセンチメートルサイズのコロイド結晶が得られたという報告がなされた。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
超単分散化 (バラツキ 1%程度)、材料の多様化 (TiO_2 , ZnS 等)
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
新規格子構造 (bcc、fcc 以外)、光導波路・光回路の作製 (不純物準位の導入)

キーワード

単分散微粒子、フォトニック結晶、多孔質材料

(執筆者：伊藤研策)