

シリカ粒子とチタニア粒子の混合系における シリカコロイド結晶の重力沈降効果

京都産業大学 曾我見郁夫、愿山毅、谷川正幸、河北秀世、篠原忠臣
テイカ株式会社 岡英雄
東京工業大学 石川正道
宇宙フォーラム 木暮和美

Gravitational sedimentation effect of colloidal silica crystals in binary systems of titanium dioxide and silica particles

Ikuo Sogami, Tsuyoshi Yoshiyama, Masayuki Tanigawa, Hideyo Kawakita and Tadatomi Shinohara
Department of Physics, Kyoto Sangyo University, Kita-ku, Kyoto 603-8555
E-Mail: sinohara@cc.kyoto-su.ac.jp

Hideo Oka
Okayama Laboratory, Tayca Corporation

Masamichi Ishikawa
Department of Innovative and Engineered Materials, Tokyo Institute of Technology

Kazumi Kogure
Japan Space Forum

Abstract: Colloidal crystals can be formed of silica particles while those of titania particles are not known under the normal gravitational field, because of their high specific gravity. We found by the Kikuchi-Kossel diffraction technique that, when silica particles (diameter 170 nm; density 2.2 g/cm³) are mixed with titania particles (diameter 127 nm; density 3.9 g/cm³), colloidal crystals are formed. Colloidal crystals started out with bcc structure and changed to fcc structures after about 60 days. Transitions began from the bottom of the container. Thus, the transitions are considered to be due to gravitational sedimentation. It is significant that the crystal growth process, which has not been observed in one-component dispersions of the silica particles, was found using titania particles with a wide range of the practical applicability.

Key words; Bcc-fcc phase transition, Colloidal crystal, Laser diffraction, Kikuchi-Kossel line analysis

1. 序論

コロイド分野、特に分散系のこれまでの研究では、比較的低密度あるいは小粒径の材料を選び、あるいは粒子と分散媒の密度を一致させ得るような実験条件を選び、重力による沈降を避ける必要があった。このようにして、重力を実験パラメーターから除外して粒子間の相互作用を中心にした理解を作り上げようとしてきたわけである。他方、多方面で直接に応用されている材質には金属酸化物など高密度のものが多く、分散系の調製自体がすでに地上では不可能であった。我々は、宇宙環境利用により、地上では不可能であったこれら高密度粒子のコロイド結晶化に挑戦し、これらのコロイド結晶の実用的応用に向けての予備的知見を集積しようと研究を進めてきた。

チタニア粒子(TiO₂)のコロイド結晶化は期待されているが、チタニア粒子単独の分散液では重力沈降のため結晶化は成功していない。チタニア粒子のコロイド結晶の実用的応用例として、フォトニック結晶が挙げられる。屈折率の異なる材料が周期的に配置されるとき、それらはフォトニック

結晶として機能する[1,2]。高性能でサイズの小さい光学素子としてフォトニック結晶を利用するために、光と強く相互作用をする高屈折率の微粒子をフォトニック結晶の材料として使用する必要がある。チタニア粒子はそのような素材として最もふさわしい候補の一つである。

2. 実験

本実験[3]では、(株)日本触媒製シリカコロイド分散液シーホスターKE-E20 およびテイカ(株)製アナタース型チタニア粒子を使った。球状コロイド粒子の平均粒子直径は 170 nm, 127 nmであり、密度はそれぞれ 2.2 g/cm³と 3.9 g/cm³である。表面電荷密度はそれぞれ 0.15 μC/cm²および 0.18 μC/cm²と決定された。チタニア粒子の表面には、チタニア粒子の重さの5%の量のシリカ粒子をコーティングした。Fig.1には、そのチタニア粒子の透過型電子顕微鏡写真を示す。これらの分散液は超純水によって少なくとも1ヶ月間の透析を行った後、陽陰混合イオン交換樹脂で不純イオンを除去した。

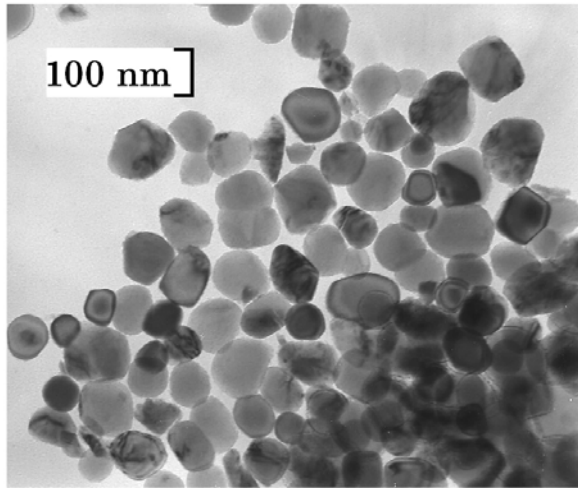


Fig.1 Transmission electron microscopy (TEM) picture of the titania particles.

このように精製した2種類のコロイド分散液を混合し、石英ガラス製キュベット(高さ45 mm; 幅10 mm; 厚さ1 mm)に移して垂直に立てて静置し、虹彩色の輝きを示したものをレーザー回折実験の試料とした。試料は3つ用意した。分散液中でのシリカ粒子とチタニア粒子の体積分率 ϕ_{si} , ϕ_{ti} は試料A ($\phi_{si} = 0.0226$, $\phi_{ti} = 0$)、試料B ($\phi_{si} = 0.0219$, $\phi_{ti} = 0.0003$)、試料C ($\phi_{si} = 0.0205$, $\phi_{ti} = 0.0007$)であった。温度は室温に保った。すべての試料でキュベットに移してから数分以内で微結晶の形成を示す輝きがキュベット全面で見られたが、時間の経過とともにキュベット上部の方から微結晶は壊れ始めた。

試料を入れたキュベットを、ゴニオメーターヘッドに直立して固定し、キュベットの広い面が入射レーザー光線(波長488 nm)に垂直になるように置く。その上に円筒カメラをかぶせ、結晶から後方への反射光線を受けるようにフィルムをセットし、菊池 コッセル線回折模様を撮影する[4,5]。撮影された写真は、円筒カメラの曲率と空気 石英ガラス間および石英ガラス 分散液間の屈折率効果のため変形する。特に、空気 分散液間の屈折率効果を補正するために、Hiltner-Krieger [6]に従って、コロイド分散液の屈折率 $n(\phi_{si}, \phi_{ti})$ を

$$n(\phi_{si}, \phi_{ti}) = n_{wa}(1 - \phi_{si} - \phi_{ti}) + n_{si}\phi_{si} + n_{ti}\phi_{ti}$$

と評価する。ここで、 n_{wa} , n_{si} , n_{ti} は水、シリカ粒子およびチタニア粒子の屈折率である($n_{wa} = 1.33$, $n_{si} = 1.47$, $n_{ti} = 2.52$)。

3. 結果と議論

試料 A、B、C の菊池 コッセル線回折像を、各試料をキュベットに移してから1日後、6日後、61日後、64日後、65日後に撮影した。写真を解析した結果、コロイド結晶の位置と格子定数および結晶構造の関係が Fig.2 のように得られた。

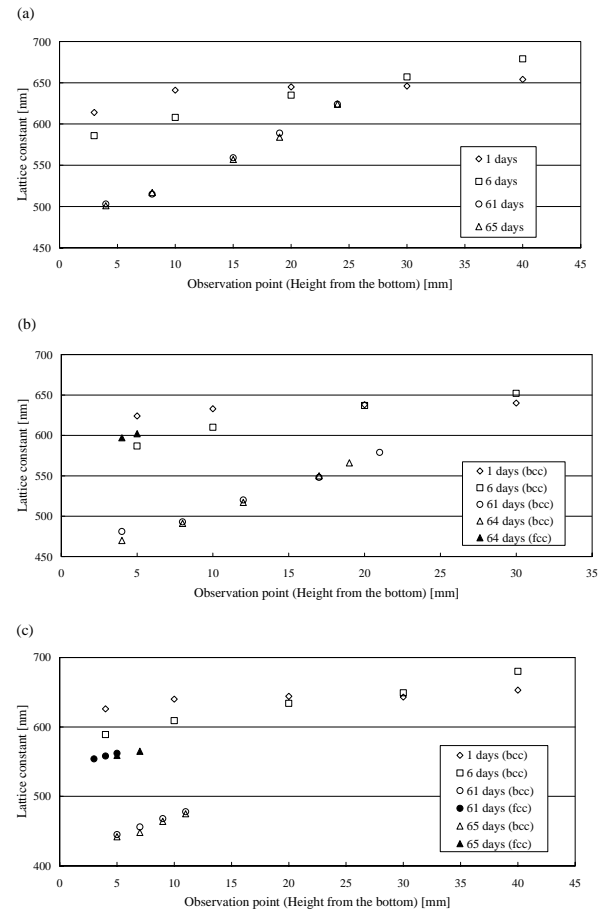


Fig.2 Lattice constant versus height for the 4 observation times: (a) sample A; (b) sample B; (c) sample C. The blanked symbols show bcc, and the filled ones fcc.

シリカ粒子単独の分散液を入れた試料Aのコロイド結晶は、観測を行った期間、体心立方格子(bcc)構造を保っていた。他方、試料Bは64日以前まで、また試料Cは61日以前まで、bcc構造だけが観測されていたが、試料Bでは64日目、また試料Cでは61日目、容器の底の方で面心立方格子(fcc)構造のコロイド結晶が発見された。コロイド結晶の成長過程で、fcc構造からbcc構造への相転移は、ラテックス粒子単独の分散液で起こるのが確認されているが[7]、今回の観測はその逆の過程を示す。また、時間が経過すると、コロイド結晶の上部で

も fcc 構造に変化した。

Fig.2 から、次の4つの注目すべき傾向を述べる
ことができる。試料BとCでは bcc-fcc 相転移が見
られたが、チタニア粒子を含まない試料Aに関し
ては観測されなかった。2つ目に、シリカ粒子と
チタニア粒子の混合系では、チタニア粒子の濃度
が高い方(試料C)が bcc-fcc 相転移は早く起こり、
重力沈降が強く働くことがわかる。3つ目に、
bcc-fcc 相転移は容器の下部から起こり始めるこ
とがわかった。2番目と3番目の傾向から、bcc-fcc
相転移の原因が重力沈降効果であると考えられる。
4つ目として、シリカ粒子とラテックス粒子の混
合系[8]との比較から、シリカ粒子とチタニア粒子
の混合系の方が bcc-fcc 相転移はゆっくり起こ
るがわかる。この意味で、シリカ チタニア混合系
はシリカ ラテックス混合系より結晶成長を追跡
するのに適した系であると言える。

電気的に安定したコロイドが bcc-fcc 相転移を
示すのはよく知られている。相転移を引き起こす
尺度となる量として、コロイド粒子の数密度、表
面電荷密度、コロイド粒子のサイズ、塩濃度など
がある。Fig.2の結果は、相転移の粒子濃度依存性
の観点で、ラテックス粒子単独の分散液での実験
結果[9]と定性的に一致している。粒子濃度が比較
的濃い分散液では、充填率が高い fcc 結晶構造を
形成する。粒子濃度が減少すると、粒子は比較的
自由に動き回れて、bcc 構造に転移する。

ここで、シリカ チタニア混合系で bcc-fcc 相転
移が起こる原因として2つの可能性を考えること
ができる。最初のケースは、シリカ粒子とチタ
ニア粒子が分離して、コロイド結晶は常にシリカ粒
子だけで形成されるということである。この場合、
チタニア粒子が妨害物となり、シリカ粒子が自由
に動き回ることができるスペースが狭くなる。チ
タニア粒子はシリカ粒子より早く沈降し、結果と
して、チタニア粒子の濃度が高くなる容器の下部
から相転移は起こる。2つ目のケースは、bcc 構造
はシリカ粒子だけで形成され、fcc 構造はシリカ粒
子とチタニア粒子の合金構造の出現を示す、とい
うものである。どちらのシナリオが正しいかを決
定する実験は進行中である。

4. 結論

本講演論文では、シリカ粒子とシリカコーティ
ングされたチタニア粒子の混合分散液でのレー
ザ一回折実験の解析結果を報告した。シリカ粒子単
独の分散液では均一な bcc 結晶化が起こる。他方、
チタニア粒子を含む混合系では不均一な結晶化が

起こり、bcc-fcc 相転移が続いて観測された。相転
移は容器の底部から始まった。チタニア粒子はシ
リカコートされているため、2種類の粒子の表面
電荷密度はほとんど等しかったが、チタニア粒子
の粒子直径はシリカ粒子よりおよそ 43 nm だけ小
さかった。また、混合分散液中のチタニア粒子の
濃度はシリカ粒子よりはるかに低かった。混合分
散液における結晶生成が不均一であるという事実
とともに、チタニア粒子の重力の沈降効果が相転
移の原因だと考えられる。

チタニア粒子単独の分散液でのコロイド結晶化
はまだ成功していない。しかしながら、シリカ粒
子単独の分散液では観測されていない結晶成長過
程が、様々な実用的応用性をもつチタニア粒子を
加えることで発見されたことには、意義がある。

我々は、軌道上実験への搭載を考慮した菊池
コッセル線回折装置の開発も行っている。回折像
をデジタルデータとして可能な限り鮮明に取り込
めること、装置を可能な限り自動化することを重
点に、装置の開発を推し進めている。

謝辞

本研究は宇宙航空研究開発機構が推進している
「平成20年度 宇宙環境利用科学委員会研究班
WG活動」の一環として行ったものである。

参考文献

- [1] Yablonovitch, E.; *Physical Review Letters*, **58**, 2059 (1987).
- [2] Joannopoulos, J.D., Meade, R.D. and Winn, J.N.; *Photonic Crystals: Modeling the Flow of Light* (Princeton University Press, New Jersey, 1995).
- [3] Shinohara, T., Sogami, I. S., Tanigawa, M., Yoshiyama, T., Yamada, H., Oka, H. and Ise, N.; *Phase Transitions*, **80**, 875 (2007).
- [4] Ise, N. and Sogami, I.S.; *Structure Formation in Solution* (Springer-Verlag, Berlin, 2005), chap.5.
- [5] 曾我見郁夫・篠原忠臣・伊藤隆将・有城正敏・谷川正幸・愿山毅・今井淳一郎・岡英雄・岸本牧・伊勢典夫; 第20回 宇宙利用シンポジウム 講演論文集, pp.246-249 (2004).
- [6] Hiltner, P.A. and Krieger, I.M.; *Journal of Physical Chemistry*, **73** 2386 (1969).
- [7] Sogami, I.S. and Yoshiyama, T.; *Phase Transitions*, **21**, 171 (1990).
- [8] Shinohara, T., Kurokawa, T., Yoshiyama, T., Itoh, T., Sogami, I.S. and Ise, N.; *Physical Review E*, **70**, 062401 (2004).
- [9] Yoshiyama, T., Sogami, I. and Ise, N.; *Physical Review Letters*, **53**, 2153 (1984).