

準安定液体状態から成長したコロイド結晶の成長機構

(富山大院理工) ○伊藤 研策・本橋 武朋

＜緒言＞ サブミクロンサイズの荷電コロイド粒子は、分散液中の粒子濃度や表面電荷量およびイオン強度が特定の条件範囲にあるときコロイド結晶を形成し、それ以外の条件では非結晶状態になることが知られている。当研究室は、粒子濃度や表面電荷数、イオン強度を軸として作成した状態図上に、分散液調製直後は非結晶状態であるにもかかわらず、一定の誘導期間後に結晶核が形成され、結晶核が成長して分散液全体が結晶化する領域が存在することを見出した。また、この領域から成長したコロイド結晶が、センチメートルサイズにまで成長することが明らかとなった。成長過程の特徴から、分散液が「準安定状態」にあるのではないかと推察した。本研究では、直径約 100 nm のシリカおよびポリスチレン粒子分散液を用いて「準安定状態」から成長したコロイド結晶の成長機構を調査した。

＜実験＞ 精製したシリカ (SiO_2) 粒子分散液 (KE-W10、直径 120 ± 32 nm、日本触媒) に NaOH 水溶液を混合して準安定状態に調製し、溶存二酸化炭素を除去する目的で脱気・窒素置換を行って、結晶成長過程を観察した。また、ポリスチレン (PSt) 粒子分散液 (直径 128 ± 18 nm) に NaCl 水溶液を混合して、同様に結晶成長過程を観察した。PSt 粒子分散液には、粒子の沈降を抑制する目的で重水を混合した。成長したコロイド結晶の構造は、反射コッセル線測定法により行った。

＜結果・考察＞ 分散液調製直後に分散液全体に微結晶が生じた領域を「結晶領域 (solid)」とし、白濁したままの領域を「非結晶領域 (liquid)」とした。一定の誘導期間後に白濁した分散液の一部に結晶核が形成され、その後結晶核が分散液全体に成長した領域を「準安定領域 (metastable liquid)」とした。 SiO_2 粒子分散液の状態図を Figure1 に示す。「非結晶領域」では、170 時間以上経過しても結晶が形成されなかった。「準安定領域」では、数時間程度の誘導期間後に、気液界面に結晶核が多数形成され、各結晶核が鉛直下方に向かって成長を開始した。数 $100 \mu\text{m}$ ～数 mm の幅を持つ多数の柱状結晶がほぼ同じ速度で成長し、ある程度成長した後、セル底部にも結晶核が出現して鉛直上方へ柱状結晶が成長した。上下両方向に成長した柱状結晶が衝突して、分散液全体が結晶化した状態で成長が停止した。平行に成長した柱状結晶群の中のひとつの柱状結晶がセル幅いっぱいに広がって、センチメートルサイズの結晶に成長する様子も観測された。気液界面に結晶核ができたのは、分散媒の蒸発によりメニスカスに粒子が濃縮されたためであると考えられたため、密閉セル中で「準安定領域」の分散液を観察した結果、170 時間経過しても結晶核は形成されず、分散液は白濁したままだった。この結果から、気液界面における不均一結晶核形成により臨界サイズ以上の結晶核が形成されたときのみ、分散液全体が結晶化することが確認できた。コッセル線解析の結果、成長した結晶格子が大きく歪んでいることが明らかとなった。また、ポリスチレン粒子分散液の「準安定領域」が存在することが確認できた。

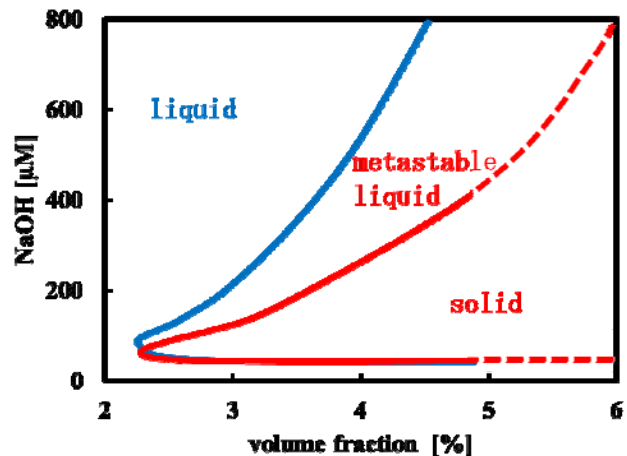


Figure 1 State diagram of SiO_2 particle dispersions.

Growth mechanism of colloidal crystals from metastable colloidal liquids

K. ITO, T. MOTOHASHI (Univ. of Toyama, itoh@eng.u-toyama.ac.jp)

The boundary region between solid and liquid state of charge-stabilized colloidal dispersions was identified as metastable liquid state. Colloidal crystals grew over the whole dispersion only when nuclei were formed. Otherwise, the dispersions stayed in liquid state.