

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14388

研究課題名(和文) 白色と黒色の微粒子の混合分散液の泳動電着による構造色コーティング法の開発

研究課題名(英文) Development of Coating Process of Structural Color by Electrophoretic Deposition of Mixed Dispersion of White and Black Particles

研究代表者

片桐 清文 (KATAGIRI, Kiyofumi)

広島大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30432248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、白色のシリカ粒子と黒色のカーボン粒子の混合分散液を用い、泳動電着法によって微粒子集積型構造色材料をコーティング膜とする手法の開発し、その機能化を図ること目的とした。最初にアノード型の泳動電着で構造色コーティングを試み、均一な製膜が迅速に可能であり、複雑な形状の表面にも適用可能であることを明らかにした。次にカチオン性高分子電解質を用いてカソード型泳動電着による構造色コーティングを試みた。ここでは分散媒のpHの違いでコーティング膜における粒子集積状態を制御することができ、角度依存性のある構造色膜と角度依存性の小さい構造色膜を作り分けることができることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, a novel approach for creating structural color coatings from monodisperse SiO₂ particles is presented. The structural color coating films, formed from an array of SiO₂ particles with a small amount of black additive, are easily prepared by an electrophoretic deposition (EPD) technique. Structural color coatings on materials with curved surfaces and complicated shapes are also achieved by the EPD method. A cathodic EPD is much favor since metal ions elute from anodes. Therefore, structurally colored coating films were prepared by the cathodic EPD method using monodispersed SiO₂ particles, CB and polycations. The arrangement of the particle array is also controlled by pH condition of cathodic EPD. The iridescence, i.e., the angular dependence, of the structural color dramatically changes with the arrangement of the particle array.

研究分野：無機材料科学

キーワード：セラミックス 構造色 泳動電着法 シリカ粒子 薄膜

1. 研究開始当初の背景

構造色とは微細構造による光の干渉で発色する現象を指すものであり、色素とは発色のメカニズムが全く異なる点で科学的興味を持たれており、退色が起こらないため実用面でも期待されている。微粒子による構造色ではコロイド結晶によるものがよく知られている。この場合、光の反射のメカニズムが光のブラッグ反射の条件に従うので、その構造色には角度依存性が生じ、いわゆる玉虫色に見える。この遊色効果はオパールなどに見られ、装飾品などには適しているが表示素子や塗装などには不向きである。一方、自然界を見渡すと、角度依存性を示さない構造色も存在する。カワセミやツグミなどの鳥の羽の青色が代表的な例である。これらにはアモルファス状の微細構造が存在し、それに由来する干渉性の散乱が発色の起源であることが明らかにされている。連携研究者の竹岡らはこれをヒントにし、粒径の揃ったシリカ粒子を長距離秩序がなく短距離秩序のみが存在する状態で集積した「コロイドアモルファス集積体」を作製し、それが角度依存性のない構造色を呈することを見出した。この材料は、シリカ粒子のみから作製した場合は、ほとんど白色になってしまう。これは構造色を示す干渉性の光散乱のみならず、可視光の全波長領域において非干渉性の光の多重散乱が非常に強く生じるためである。その多重散乱を抑制するために、可視光領域全体に渡って光を吸収しうる黒色物質としてカーボンブラックを添加することで、鮮やかな構造色が視認可能になることも明らかにされている。

2. 研究の目的

上述のように、微粒子集積型の構造色材料は、その集積状態をコロイド結晶とすれば角度依存性のある装飾に適した色が得られ、コロイドアモルファス集積体とすれば角度依存性のない色が得られる。しかし、その作製法は、コロイド分散液から分散媒を自然蒸発させる方法が一般的であり、塗膜とするうえでは、時間も要し、また大面積への均一にコーティングすることにも困難がある。そこで本研究では、泳動電着法を活用し、構造色をコーティング膜とする手法の開発を目的とした。泳動電着法は、コロイド分散液に導電性のコーティング基材を浸漬し、これと対極との間に電場を印加することで分散液中において帯電しているコロイド粒子を電気泳動させ、コーティング基材表面に堆積させることで微粒子集積型のコーティング膜を作製する手法である。この手法では大面積かつ複雑な形状の表面にも迅速に均一なコーティングができる利点があり、自動車の塗装などで広く利用されている。南らは、ゾルーゲル法によって調製した単分散シリカ粒子の分散液を用いた泳動電着によってシリカ粒子からなる厚膜が作製可能であることを報告している。そこで本研究課題ではこの手法を応用し、シリカ粒子だけで

なく、これにカーボンブラック粒子(CB)を添加したコロイド分散液を用いて泳動電着することで構造色を呈するコーティング膜を迅速に作製することを試みた。これらを通して、構造色材料の簡便かつ迅速なコーティング技術を確立することを目指した。通常 SiO₂ 粒子は負に帯電しているため、まずはアノード型泳動電着でコーティングを試みた。ただ、アノード型電着では被塗物が金属の場合に腐食がおこる懸念がある。電着で得られる粒子堆積膜は一般的に基板と粒子、粒子間の接着力が弱く、容易に剥離してしまう欠点もあった。そこで次にカチオン性高分子電解質(ポリカチオン)を用いてカソード型電着による検討を行った。さらに従来は容易ではなかった構造色の角度依存性の制御を電着条件の調整で実現することを試みた。それぞれの方法で作製したコーティング膜の耐摩擦特性を比較し、その向上を図る検討も行った。

3. 研究の方法

水とエタノールの混合溶液(モル比 20 : 80)を分散媒として用いて電着用ゾルを調製した。シリカ粒子(粒径 200~350 nm)はゾル総量に対して 1 wt% となるように添加した。また、所定量のカーボンブラックナノ粒子(CB)を添加し、超音波照射で分散させた。アノード型電着を行う場合はこれをそのまま使い、一方、カソード型電着を行う場合は、さらにカチオン性高分子電解質(ポリカチオン)を添加して用いた。これらの電着用ゾル中に ITO 膜付きガラス基板を浸漬し、直流電圧を印加してシリカ粒子を電気泳動させ、基板の上に堆積させた。Fig. 1 に泳動電着装置の概略図を示す。得られた試料は反射角を変えて測定した反射もしくは透過スペクトルにより構造色の発色特性とその角度依存性を評価した。また、走査型電子顕微鏡(SEM)によって得られたコーティング膜の表面および断面を観察し、粒子の集積状態を評価した。断面観察においてはエポキシ樹脂を用いて膜表面を固定した後に基板を破断したうえで観察を行った。試料の耐摩擦特性は、粒度#600 の紙やすり上に 100 g の荷重をかけた試料を敷き、10 cm 摩擦する試験を数サイクル実施し、残存するコーティング膜の面積により評価した。

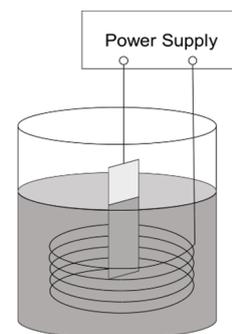


Fig. 1. Schematic representation of electrophoretic deposition device.

4. 研究成果

まず、アノード型電着による構造色コーティングの検討を行った。CBを加えず電着を行った場合、均一な塗膜は得られるが、その膜はほとんど白色であった。これに対し、CBを添加したゾルから得られる電着では鮮やかな発色が見られ、粒径 260 nm のシリカ粒子を用いた場合には緑色の塗膜となった。サイズの異なるシリカ粒子を用いることで様々な色が得られる。粒径 200 nm の SiO_2 粒子では青色、240 nm では青緑色、300 nm では赤色となった。反射スペクトルからも、粒径の約 2 倍の波長の光に干渉性の散乱が生じていることが分かり (Fig. 2)、目視観察の結果と相違ないことが確認された。

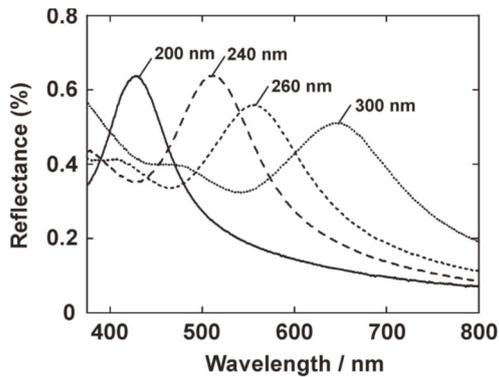


Fig. 2. Reflection spectra of the coating films prepared using SiO_2 particles with diameters of 200, 240, 260 and 300 nm on ITO-coated glass substrates via the EPD process at 50 V for 2 min.

また、この手法を用いることで平板の基材のみならず、フォークのような複雑な形状のものにも均一に構造色の塗膜をコーティングできることも分かった (Fig. 3)。

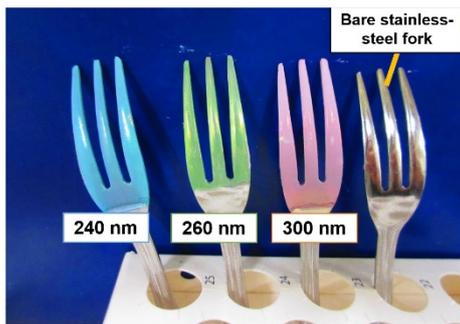


Fig. 3. Optical photographic image of the coating films prepared using SiO_2 particles with a diameter of 240, 260, and 300 nm on stainless steel forks via the EPD process. The coating sols contained 3.6×10^{-3} wt% CB.

次に、カソード電着による構造色コーティングを試みた。ポリカチオンを添加するとシリカ粒子および CB に吸着し、粒子表面電荷が正に反転し、カソード型泳動電着が可能となった。添加するポリカチオンの種類を比較検討した結果、4 級アンモニウム基を有するポ

リジアルジメチルアンモニウムクロリド (PDDA) が均一な製膜に最も適していることが分かった。Fig. 4 に pH の異なる分散媒に粒径 260 nm のシリカ粒子、CB (3.6×10^{-3} wt%) ならびに PDDA (5.9×10^{-3} wt%) を添加したゾルを用い、印加電圧 7 V、電着時間 3 分で製膜したコーティング膜の表面の SEM 写真及びそのフーリエ変換像を示す。塩基性の分散媒 (1 wt% NH_3 aq.) を用いて電着した塗膜はコロイドアモルファス集積体を形成し、一方、中性の分散媒を用いて作製した塗膜ではコロイド結晶を形成していることが分かった。これらの試料について入射角を変えて測定した透過スペクトルのピーク位置の入射角による変化を Fig. 5 に示す。塩基性分散媒を用いたものは角度によるピーク位置はほとんどシフトしないのに対し、中性分散媒を用いたものは入射角が変化するとピーク位置、すなわち視認される色が大きく変わることが分かった。したがって PDDA を用いたカソード電着において、分散媒の pH を調整することで膜における粒子の集積構造を制御することができ、角度依存性のある構造色コーティング膜と角度依存性の小さい構造色コーティング膜を作り分けることが可能であることが分かった。

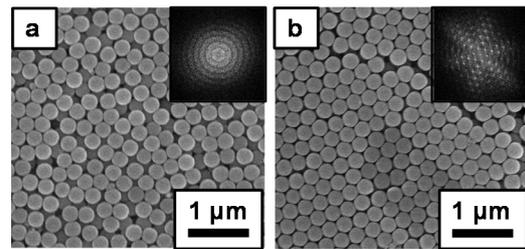


Fig. 4. Surface SEM images and FFT images of SiO_2/CB coating films prepared by cathodic EPD using PDDA as polycation. Applied voltage and EPD time were 7 V and 3 min, respectively. (a) 1 wt% aqueous ammonia solution and (b) deionized water were employed for the EPD sol.

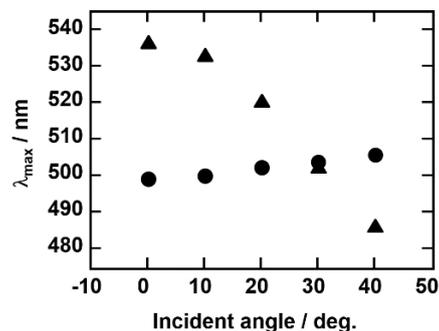


Fig. 5. The peak position, λ_{max} , of transmission spectra of the SiO_2/CB coating films prepared by cathodic EPD using PDDA as polycation as a function of incident angles relative to the surface of the films. Circles; film prepared from the basic sol (1 wt% aqueous ammonia solution), triangles; film prepared from the neutral sol (deionized water).

次に得られた膜の耐摩擦特性を評価した。アノード電着により作製したものは磨耗試験において、1度の摩擦で全ての膜が剥離してしまい、耐摩擦特性は極めて乏しかったが、PDDAを用いたカソード電着により作製したものはそれよりも耐摩擦特性の向上がみられた。すなわちPDDAが電荷を反転させる役割だけでなくバインダーとしても働いていることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

<国際論文誌>

① K. Katagiri, K. Uemura, R. Uesugi, K. Inumaru, T. Seki, Y. Takeoka, “Structurally colored coating films with tunable iridescence fabricated via cathodic electrophoretic deposition of silica particles,” *RSC Adv.*, **8**, 11776–11784 (2018). (査読有)

DOI: 10.1039/c8ra01215f

② K. Katagiri, Y. Tanaka, K. Uemura, K. Inumaru, T. Seki, Y. Takeoka, “Structural color coating films composed of an amorphous array of colloidal particles via electrophoretic deposition,” *NPG Asia Mater.*, **9**, e355 (2017). (査読有)

DOI: 10.1038/am.2017.13

③ Y. Takeoka, “Angle-independent Colored Materials Based on the Christiansen Effect Using Phase-Separated Polymer Membranes,” *Polym. J.*, **49**, 301–308 (2017). (査読有)

DOI:10.1038/pj.2016.117

<国内論文誌>

④ 片桐 清文, “白いシリカ粒子と黒いカーボン粒子からなる構造色コーティング膜,” *New Glass*, **124**, 掲載決定 (2018). (査読無)

DOI: なし

[学会発表] (計 16 件)

<国際会議>

① K. Katagiri, “Structural color coatings prepared via the electrophoretic deposition of monodispersed SiO₂ particles”, JSPM International Conference -60th Anniversary-, Kyoto University, Kyoto, Japan, 2017.

② K. Katagiri, “Structural Color Coating Films Composed of an Amorphous Array of Silica and Carbon Black Particles by Electrophoretic Deposition”, Electrophoretic Deposition VI: Fundamentals and Applications, Gyeongju, South Korea, 2017.

③ K. Katagiri, K. Uemura, Y. Tanaka, K. Inumaru, Y. Takeoka, “Structurally Colored Coating Films Composed of Monodispersed SiO₂ Particles via Electrophoretic Deposition”, The 19th

International Sol-Gel Conference, Liege, Belgium, 2017.

④ K. Katagiri, “Arrayal of black and white particles as colorful coatings by electrophoretic deposition”, 3rd International Conference NANOAPP 2017, Bled, Slovenia, 2017.

⑤ K. Katagiri, Y. Tanaka, K. Inumaru, Y. Takeoka, “Low angle dependence structural color coating films composed of an amorphous array of colloidal particles via electrophoretic deposition”, 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Lisbon, Portugal, 2017.

<国内会議>

⑥ K. Katagiri, “Robust Structural Color Coatings Prepared via Electrophoretic Deposition”, 日本化学会 第98春季年会, 船橋市, 2018年.

⑦ 上村健祐, 上杉 遼, 竹岡敬和, 打越哲郎, 片桐清文, 犬丸 啓, “耐摩擦特性を有する微粒子集積型構造色コーティング膜の泳動電着法による作製”, 第56回セラミックス基礎科学討論会, つくば市, 2018年.

⑧ 上村健祐, 竹岡敬和, 片桐清文, 犬丸 啓, “単分散 SiO₂ 粒子を用いたカソード型泳動電着による構造色コーティング膜の作製”, 第24回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国, 東広島市, 2017年.

⑨ 片桐清文, 上村健祐, 上杉 遼, 竹岡敬和, 犬丸 啓, “単分散シリカ粒子の泳動電着によって作製した構造色コーティング膜の発色特性と構造解析”, 第36回無機高分子研究討論会, 東京都新宿区, 2017年.

⑩ 上村健祐, 竹岡敬和, 片桐清文, 犬丸 啓, “SiO₂ 粒子のカソード型泳動電着による角度依存性の制御が可能な構造色コーティング”, 第7回CSJ化学フェスタ, 東京都江戸川区, 2017年.

⑪ 上村健祐, 上杉 遼, 片桐清文, 犬丸 啓, 竹岡敬和, “単分散 SiO₂ 粒子のカソード電着によって作製した構造色コーティング膜の発色特性と構造解析”, 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム, 神戸市, 2017年.

⑫ 上村健祐, 竹岡敬和, 片桐清文, 犬丸 啓, “ポリカチオンを用いた SiO₂ 粒子のカソード電着による構造色コーティング膜の作製”, 日本ゾルーゲル学会第15回討論会, 大阪市, 2017年.

⑬ 上村健祐, 田中祐樹, 竹岡敬和, 片桐清文, 犬丸 啓, “ポリカチオンを用いたカソード電着によるコロイドアモルファス型構造色コーティング膜の作製”, 第55回セラミックス基礎科学討論会, 岡山市, 2017年.

⑭ 片桐清文, “無機ナノ粒子を用いた機能性複合材料の創成と機能開拓”, 第 19 回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会, 福井市, 2016 年.

⑮ 片桐清文, 田中祐樹, 竹岡敬和, 犬丸 啓, “泳動電着法によるコロイドアモルファス型構造色コーティング”, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 旭川市, 2016 年.

⑯ 片桐清文, “液相集積プロセスによる微粒子系ハイブリッドの機能開拓”, 日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム, 東広島市, 2016 年.

[図書] (計 1 件)

① 片桐清文, ゼル-ゲルテクノロジーの最新動向 (分担執筆; 幸塚 広光 監修), シーエムシー出版, pp. 227-237, 2017 年.

[その他]

アウトリーチ活動 (計 1 件)

① おもしろワクワク化学の世界 ‘16 広島化学展 (主催: 日本化学会中国四国支部), “微粒子の不思議～乾くと色が変わる灰色絵の具と磁石で動く液体～,” 広島市こども文化科学館, 2016 年 7 月 16 日～18 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片桐 清文 (KATAGIRI, Kiyofumi)
広島大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 30432248

(2) 連携研究者

竹岡 敬和 (TAKEOKA, Yukikazu)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 20303084