

令和 3 年 6 月 28 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01721

研究課題名(和文)コロイド分散系におけるコロイドアモルファスの構造解析と大面積センサー材料の作製

研究課題名(英文)Structural analysis of amorphous structure of charged colloids and fabrication of large-area sensors

研究代表者

金井 俊光 (Kanai, Toshimitsu)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10442948

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：荷電コロイド分散系において、粒子濃度vs.塩濃度の相図を作成し、コロイドアモルファスの形成条件を明らかにした。またアモルファス構造とスペクトル特性や色彩との関係を明らかにした。さらに角度依存性がなく均一な色彩を呈するゲル固定コロイドアモルファスの作製に成功した。ゲル固定コロイドアモルファスの溶媒置換、光重合プロセスにより、溶媒を含まないコロイドアモルファス樹脂フィルムの作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単分散コロイド粒子の短距離秩序構造体であるコロイドアモルファスは、角度依存性の少ない構造色を示し、色褪せしづらい新しい色材や外部変化を色変化から簡便に計測できるセンサーへの応用が期待されている。本研究により、荷電コロイド分散系においてもコロイドアモルファスが形成することが明らかになり、さらに高分子と複合化することに成功した。今後、建物の歪を色変化から検出するセンサーなどへの応用研究が期待される。

研究成果の概要(英文)：Phase diagram of the charged colloid system in terms of particle concentration vs. salt concentration was prepared and the condition for generation of colloidal amorphous structures was obtained. Further, the relationships among the structure, spectrum, and color of the system were determined. The colloidal amorphous structure was immobilized in the hydrogel networks. Furthermore, solvent-free polymer films containing colloid amorphous could be prepared by solvent replacement and photopolymerization.

研究分野：材料工学

キーワード：コロイド 構造色 アモルファス ポリマーフィルム

1. 研究開始当初の背景

単分散コロイド粒子の3次元周期配列体であるコロイド結晶はフォトニック結晶の一種であり、安価で大量生産可能であることから新規な光学材料としての応用が期待されている。特にサブミクロン程度のコロイド粒子からなるコロイド結晶は、可視光領域に光学ストップバンドを持ち、可視光のブラッグ反射による鮮やかな反射色を呈する。コロイド結晶のこのような発色は結晶構造が壊れない限り持続するため、従来の色素とは異なる色褪せしづらい耐候性の高い鮮やかな色材としての応用研究が進められている。さらにコロイド結晶を刺激応答性高分子ゲルと複合化すると、外部刺激により反射色が変化するチューナブルフォトニック結晶となり、様々な外部刺激や環境変化を特別な計測器を用いることなく色変化から誰でも簡単に計測できるセンサーとしての応用が期待されている。例えば、建物の歪を誰でも簡単に色変化から検出して危険を察知できる歪センサーへの応用が注目されている。コロイド結晶ではブラッグ条件により、見る角度が変わるとその反射色も変わるため、常に同じ方向(通常、垂直方向)から試料を見る必要がある。この角度依存性の問題を解決するために、球状のコロイド結晶を利用する方法もあるが、近年、コロイドアモルファスが注目を集めている。コロイドアモルファスとはコロイド粒子の短距離秩序構造体であり、コロイド結晶のような鮮やかな反射色は示さないが、見る角度を変えてもあまり色彩が変化しないことが知られている。しかしながらこれまで報告されているコロイドアモルファスは、コロイド分散液を用いて分散媒を蒸発させて作製する粒子接触型であり、まずフルカラーを実現するには各色に対応する様々な粒径の単分散コロイド粒子を作製する必要がある。また、これまでの議論は結晶かアモルファスかといった二者での定性的な比較に留まっている。結晶状態からアモルファス状態さらにはランダム状態までを連続的に作製し、粒子構造とスペクトル特性との関係を系統的に明らかにすることがコロイドアモルファスを理解するうえで、重要である。

2. 研究の目的

本研究では、粒子接触型のコロイドアモルファスではなく、我々がこれまで研究している荷電コロイド分散系において、コロイドアモルファスの作製を試みる。また反射光に加えて透過光での解析を行い、アモルファス構造とスペクトル特性との関係を定量的に明らかにする。さらにコロイド分散系のコロイドアモルファスを高分子で固定化し、外部刺激で角度依存性がなく均一に色変化する大面積高品質センサー材料を実現することを目的とする。

3. 研究の方法

粒径 120 nm、140 nm、160 nm、200 nm の単分散ポリスチレン粒子の水分散液を脱塩処理し、荷電コロイド結晶を作製した。これらを遠心処理により濃縮し、また超純水を加え希釈することにより、様々な粒子濃度の荷電コロイド結晶を準備した。これらに NaCl 水溶液を添加していき、塩濃度を最小で 0.01 mM 刻みで変えた試料を作製し、反射スペクトル、透過スペクトル、写真撮影を行い、スペクトル特性と色彩との関係を検討した。また入射光の角度を変えて、反射および透過スペクトル測定や写真撮影を行うことにより、角度依存性について検討した。さらに高さ 10 μm、50 μm、100 μm、200 μm のセルを用いて同様の測定を行い、試料厚さ依存性についても検討した。これらの結果より、各粒径における粒子濃度 vs. 塩濃度の相図を作成した。

アモルファス状態のコロイド分散液にゲル化剤を添加し、平板状キャピラリーセルに封入し、セルの上下面から紫外線を照射することにより、アモルファス構造のゲルによる固定化を試みた。さらに、得られたゲルフィルムを、アクリル系紫外線硬化樹脂に浸漬させ、溶媒置換を行った。その後、フィルムをスライドガラスで挟み、上下面から紫外線を照射することにより、溶媒を含まないアモルファスフィルムの作製を試みた。

4. 研究成果

図. 1 には、荷電コロイド結晶に塩を添加した際の垂直反射スペクトル変化を示す。0 mM のとき、600 nm 付近にコロイド結晶からのブラッグ反射に起因する強い反射ピークがみられた。塩濃度が増加すると、徐々に反射ピークが弱まり、0.08 mM 以上では急激にピーク強度が減少した。図. 1 右図には反射スペクトルの拡大図を示す。0.08 mM ではわずかではあるがピークがみられ、塩濃度の増加によりピーク強度が減少した。0.5 mM 以上でピークは完全に消失した。図. 2 には、角度を変えて撮影した塩濃度 0 mM と 0.08 mM の試料の写真を示す。コロイド結晶である 0 mM の試料では、撮

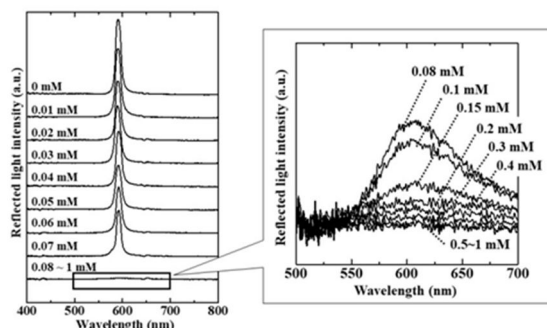


図. 1 様々な塩濃度における荷電コロイド分散液の垂直反射スペクトル。

影の角度を変えると色彩が変化した。これは、この色彩がブラッグ反射に起因しており、ブラッグ条件に従って変化している。一方、0.08 mMの試料は、撮影の角度を変えても色変化することなく、均一な緑色を示した。このように、荷電コロイド分散系においても、角度依存性のない色彩を呈するコロイドアモルファスが形成できた。

次に、複数の粒子濃度において同様の実験を行い、強いブラッグ反射がみられたコロイド結晶相と微小なピークがみられたコロイドアモルファス相、ピークが消失したランダム相の領域を明らかにし、図. 3 に示す相図を作成した。いずれの粒子濃度においても塩濃度を増加すると、結晶相からアモルファス相、ランダム相へと転移した。粒子濃度が高いほど、アモルファス相やランダム相を形成させるために必要な塩濃度は高くなった。これは粒子濃度が高いほど粒子間隔が狭まるため、アモルファス相やランダム相に転移するには粒子間の静電反発力が及ぶ距離を小さくする必要があることによる。いずれの粒子濃度においても、アモルファス相では、角度依存性のない均一な色彩が得られた。特に、結晶相とアモルファス相との境界線に近いほど、鮮やかな色彩が得られることがわかった。また図. 4 に示すように、粒子濃度を変えると色彩が変化した。これは、粒子間隔が変わることにより、秩序性が変わったことによると考えられる。粒子接触型のコロイドアモルファスとは違って、粒子濃度と塩濃度を調整することにより、簡便に異なる色を発現することができた。

本研究では、得られた荷電コロイド分散系におけるアモルファス構造を高分子ゲルにより固定化することに成功した。N-イソプロピルアクリルアミドと N-メチロールアクリルアミドからなるゲル化剤を用いることにより、均一な色彩を保持したコロイドアモルファスをゲルフィルム内に固定することができた。温度応答性を有する N-イソプロピルアクリルアミドを用いた場合、温度変化により、構造色を変化させることができた。さらに、ゲルフィルム内の溶媒を、光重合開始剤を添加した 4-ヒドロキシブチルアクリレートで置換し、紫外線照射することにより、溶媒を含まないコロイドアモルファス樹脂フィルムを作製することができた。

ポリマーの柔軟性を利用し、応力により色彩を変化させたり、温度以外の刺激応答性ゲルを用いることにより、pH 変化、イオン強度変化、電場などでも色彩変化するアモルファスフィルムの作製が期待できる。特に本研究で得られた溶媒を含まないコロイドアモルファスフィルムは、建物などに張り付けることにより、建造物の歪を、誰でも目で見て簡単に色変化から判断できる歪センサーへの応用が期待できる。

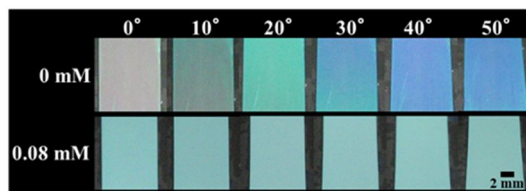


図. 2 角度を変えて撮影した荷電コロイド分散液の写真。

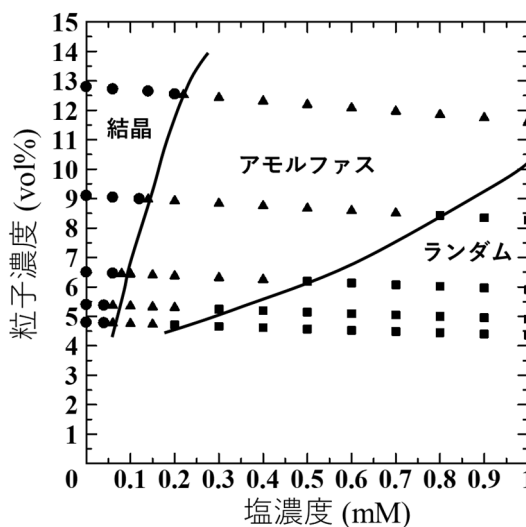


図. 3 相図。

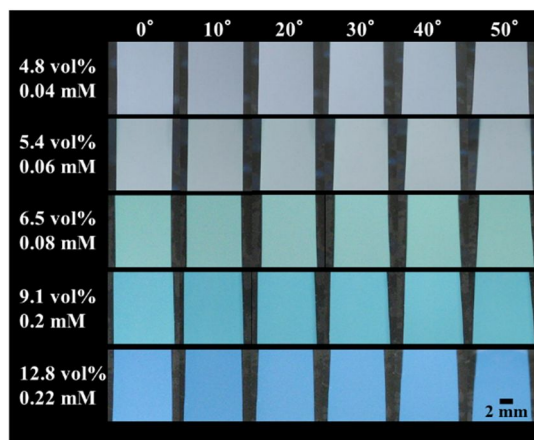


図. 4 角度を変えて撮影した異なる粒子濃度における荷電コロイドアモルファスの写真。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 中川紗都、竹嶋暉、金井俊光 |
| 2. 発表標題 荷電コロイドアモルファスの作製とゲルによる固定 |
| 3. 学会等名 化学工学会秋田大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|