

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630320

研究課題名(和文)コロイドアモルファス集積体をベースとした構造色材料の革新的機能化

研究課題名(英文)Functionalization of Structurally Colored Materials based on Amorphous Array of Colloidal Particles

研究代表者

片桐 清文(KATAGIRI, Kiyofumi)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30432248

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文):本研究課題では、角度依存性の小さい構造色材料をサブミクロンサイズの単分散無機微粒子のアモルファス状集積体をベースに構築し、その機能化を図ること目的とした。コロイドアモルファス集積体による構造色発色では「黒色添加物」が鍵であることに着目し、光で繰り返し着色・消色を制御できるフォトクロミズム特性を構造色材料に付与するための基礎検討を行った。さらにコロイドアモルファス集積体をコーティング膜として、簡便に「塗装」する技術の開拓について電気泳動電着法を応用することで検討した。

研究成果の概要(英文):Recently, development of colored pigments with low-toxicity and minimal environmental impact attracts much attention. Structural color of colloidal crystals is one of the most versatile candidates. However, structural color of colloidal crystals has angle-dependence and restrictions for coating. In this study, angle-independent structural color materials based on amorphous array of colloidal particles were investigated. Firstly, SiO₂-TiO₂ monodispersed particles were developed for achievement of photochromism of structural color materials. Secondly, structural color coatings were prepared by an electrophoretic deposition (EPD) method using monodispersed SiO₂ particles and carbon black nanoparticles. Influences of applied voltage and deposition time of EPD on the thickness and array structure of coating films were investigated in detail.

研究分野：無機材料科学

キーワード：構造色 コア-シェル粒子 電気泳動電着 コーティング膜 交互積層法 コロイド粒子

1. 研究開始当初の背景

可視光の波長と同程度のサイズの微細構造を有する材料においては光の反射、散乱、干渉等を生じ、様々な色が視認される。このようなメカニズムによって生じる色は構造色として知られ、退色が生じないうえに重金属等を必要としないことから通常の染料等と比較して低環境負荷な新規な色材として期待されている。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ブラッグの条件に従うので、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材料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(M. D. Shawkey et al., *J. R. Soc. Interface* **2006**, 3, 527)。本研究では、これらをヒントにし、コロイドアモルファス集積体による角度依存性の小さい構造色材料の革新的な機能化と簡便な塗装法を確立することを目指す。

2. 研究の目的

これまでの研究において、アモルファス状の微細構造による角度依存性の小さい構造色を示す材料として、単分散微粒子をアモルファス状に集積させたものが検討されてきた。一般的に、アモルファス状微細構造においては光の干渉性散乱のみならず、強い多重散乱が起こるため、十分には構造色が視認できない。ここでカワセミやツグミなどの鳥の羽における構造色の発色では、アモルファス構造となるスポンジ状の構造の下に黒色のメラニン顆粒が存在し、それが多重散乱を吸収するため、鮮やかな発色が視認できる。それをヒントに、人工のコロイドアモルファス集積体による構造色の発色でも「黒色の添加物」を加えることが重要であることが明らかになっている(Y. Takeoka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1.)。すなわち、単分散白色微粒子に加え、黒色のナノ粒子を用いることで、コロイドアモルファス集積体が鮮やかな構造色を呈することが明らかになっている。本研究では、この知見をもとに、角度依存性の小さい構造色材料をアモルファス状の無機微粒子集積体で構築し、微粒子の機能化によって光で繰り返し着色・消色を制御できるフォトクロミズム特性を付与することと、コロイドアモルファス集積体をコーティング膜として、簡便に「塗装」する技術の開拓について検討を行った。まずこれまでほとんど検討されてこなかった構造色におけるフォトクロミズムを実現すること視野にいれ、光によって黒色となるナノ粒子を無機微粒子集積体表面で形成および分解させることに取

り組んだ。そのために単分散 SiO₂-TiO₂ コア-シェル粒子の合成をゾルゲル法と交互積層法を活用して行った。得られた SiO₂-TiO₂ コア-シェル粒子は表面の TiO₂ シェルの光触媒特性により、紫外光照射で銀イオンを還元し、粒子表面に銀ナノ粒子が析出することが期待できる。この銀ナノ粒子がさまざまな形態をとることで、その局在表面プラズモン共鳴による光吸収が可視光の全波長領域におよび、結果として「黒色の添加物」となることが期待できる。さらに銀ナノ粒子は可視光照射で自己溶解し、再度銀イオンとなると考えられる。すなわち、紫外光照射で構造色を発色させ、可視光照射でそれを消色させることができれば、構造色のフォトクロミズムが実現できる可能性があり、その基礎検討を行った。一方、コロイドアモルファス集積体をコーティング膜とするための方法として電気泳動電着法を検討した。これはコロイドアモルファス集積体を形成する微粒子と黒色添加物となるナノ粒子を電極基板に一度の電着操作でコーティング膜とすることで簡便な塗装法として実現することを視野に入れたものである。

3. 研究の方法

(1) 交互積層法を用いた単分散 SiO₂-TiO₂ コア-シェル粒子の合成

まず、コアとなる単分散 SiO₂ 粒子を既報にしたがって合成した。この粒子にカチオン性高分子電解質であるポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム(PDDA)と水溶性チタン錯体である Titanium(IV) bis(ammonium lactato)dihydroxide (TALH) を交互に吸着させ、遠心分離による回収後、空気中において 500 °C で焼成することにより SiO₂-TiO₂ コア-シェル粒子を合成した。得られた粒子は電子顕微鏡(SEM、TEM)観察、動的光散乱(DLS)測定、ゼータ電位測定等で評価した。

(2) 構造色を呈する SiO₂ コロイドアモルファスコーティング膜の泳動電着法による形成

水 (1 wt% NH₃ aq.) 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。SiO₂ 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。この電着用ゾル中に ITO 膜付きガラス基板を浸漬し、直流電圧を印加して SiO₂ 粒子を電気泳動させ、基板上に堆積させた。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。

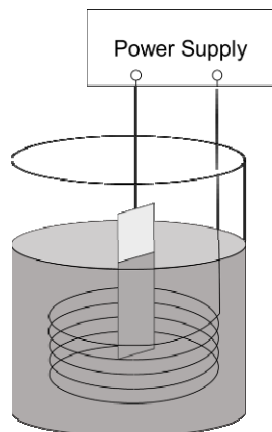


Fig. 1. Schematic representation of electrophoretic deposition device.

4. 研究成果

(1) 交互積層法を用いた単分散 SiO₂-TiO₂ コアシェル粒子の合成

コア粒子として粒径約 280 nm の SiO₂ 粒子を合成した(Fig. 2a)。この粒子の DLS 測定を行ったところ、多分散指数は-0.477 であり、高い単分散性を有していた。この粒子に PDDA と TALH を交互積層する過程をゼータ電位測定で追跡したところ電荷が逐次反転しており、積層が行えたことが確認できた。積層後に焼成を行った粒子の TEM 観察を行ったところ、SiO₂ 粒子表面を TiO₂ がほぼ均一に被覆していることが確認された(Fig. 2b)。交互積層過程における積層回数でこの TiO₂ 層の厚さの制御が可能であった。また、析出した TiO₂ がナノサイズの結晶であることも分かった(Fig. 2c)。今回は水溶性チタン錯体を用いることで SiO₂-TiO₂ コアシェル粒子の合成を行ったが、水溶性チタン錯体はその配位子や合成条件によって様々な結晶多形を有する TiO₂ が合成可能であることが知られており[2]、アナターゼ、ルチル等の多様な結晶多形を有するコアシェル粒子が合成でき、それぞれに特徴的な触媒反応等に展開できるものと考えられる。得られた粒子の分散液に硝酸銀水溶液を混ぜ、それをガラス基板上に乾燥させた後、紫外線照射を行ったところ、銀イオンが還元され、銀ナノ粒子が析出することが分かった。それによって白色であった粒子集積体が茶色に着色した。これは析出した銀ナノ粒子が全波長領域の光を吸収できるよう多様な形態には十分になっていないため、茶色になったものであると考えられる。今後、TiO₂ シェル層の結晶化度や光照射条件等を最適化することで全波長領域の光を吸収し、黒色となる条件を探索し、それによってコロイドアモルファス構造色のフォトクロミズム実現につなげていく予定である。

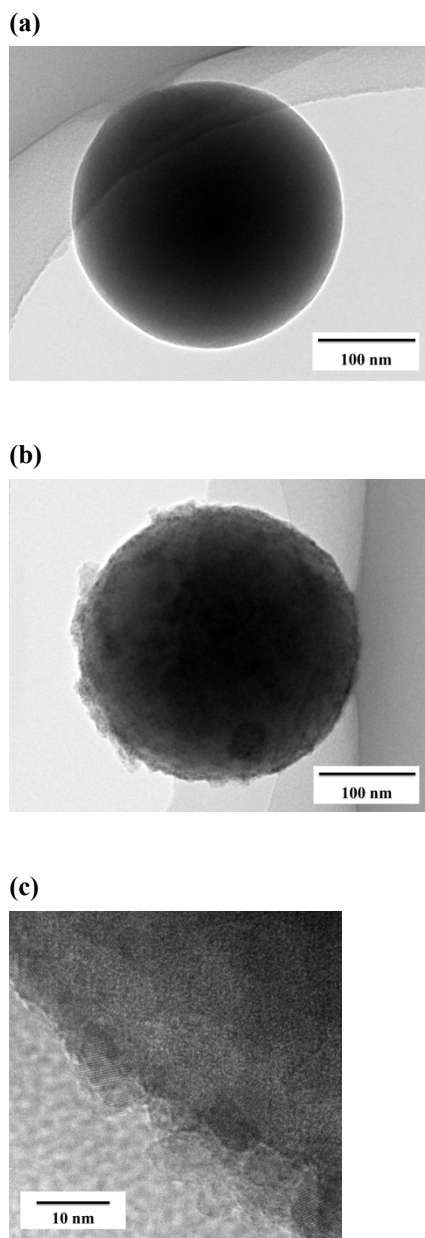


Fig. 2. TEM images of (a) SiO₂ core particle and (b,c) and SiO₂-TiO₂ core-shell particle.

(2) 構造色を呈する SiO₂ コロイドアモルファスコーティング膜の泳動電着法による形成

最初に添加する CB の量について検討した。印加電圧、印加時間を一定にし、CB の添加量を全体量に対して 0~0.61 wt% となるように調整し、電着実験を行った。目視観察より、CB を 0.36 wt% 加えたゾルから得られる電着膜で最も鮮やかな発色が見られた。反射スペクトルによれば CB 添加量が増加するにつれ、全波長領域において反射率が低下していた(Fig. 3)。これは黒色の CB によって多重散乱が抑制されたためであると考えられる。次に SiO₂ 粒子の粒径の影響を調べるために粒径 200~350 nm の SiO₂ 粒子を用いて電着を行った。印加電圧は 50 V、印加時間は 3 分、CB 添加量は 0.36 wt% にそれぞれ固定した。目視観察より 200、240 nm の SiO₂ 粒子では青色、

260 nm の粒子では緑色、300 nm では赤色、350 nm では再び青色となった。拡散反射スペクトルからも、粒径の2倍ほど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. 4)、目視観察の結果と相違ないことが確認された。

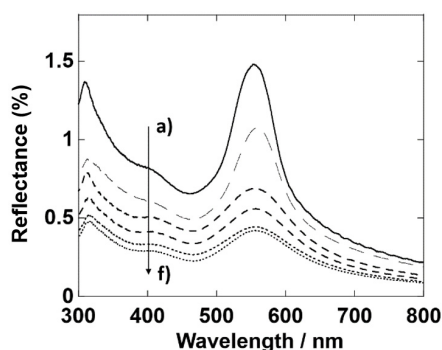


Fig. 3. Diffuse reflectance spectra of colloidal amorphous assembly of SiO₂ particles with CB NPs. The concentration of CB NPs were a) 0, b) 0.12, c) 0.24, d) 0.36, e) 0.49, and f) 0.61 wt%.

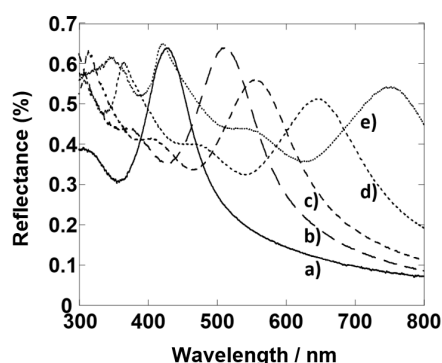


Fig. 4. Diffuse reflectance spectra of colloidal amorphous assembly of SiO₂ particles with CB NPs for 0.36 wt%. The sizes of SiO₂ particles were a) 200, b) 240, c) 260, d) 300, and e) 350 nm.

次に、電着時の印加電圧や電着時間がコロイドアモルファス集積体の構造に及ぼす影響を調査した。Fig. 5 には印加電圧 90 V で 1 分間電着を行ったコーティング膜(以下 90 V-1 min)と、5 V で 25 分間電着を行ったコーティング膜(以下 5 V-25 min)の断面 SEM 像を示す。膜厚は 90 V-1 min が約 16 μm、5 V-25 min が約 17 μm でほぼ同等であった。しかし、粒子の集積状態には大きな違いがあり、5 V-25 min の方がコロイド結晶に近い構造となっているのに対し、90 V-1 min ではアモルファス状に集積した様子が見られた。このことから同じ膜厚でも高電圧・短時間で電着した膜のほうがアモルファス状コーティング膜を得るのに適していることがわかった。これらの試料の反射角 10°、60°における反射スペクトルを測定したところ、5 V-25 min ではピークトップを示す波長の差が 33 nm であるのに対し、90 V-1 min ではその差は 16 nm であった。

したがって、アモルファス状になりやすい高電圧・短時間で電着したコーティング膜のほうが角度依存性の小さい構造色となることが明らかになった。

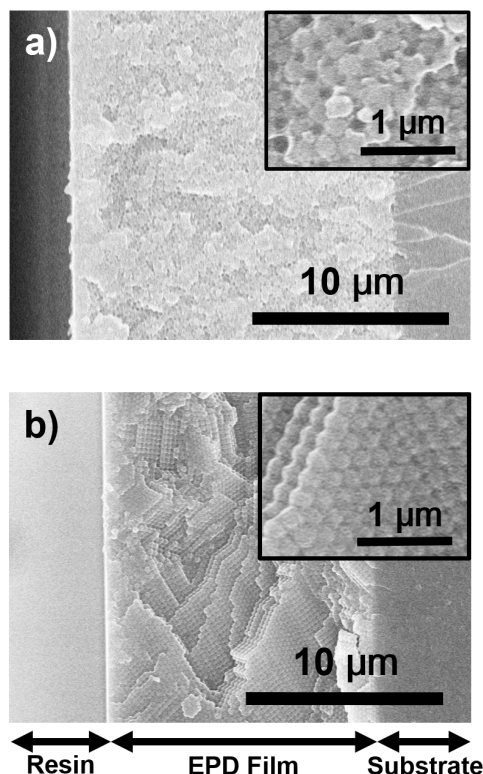


Fig. 5. Cross-sectional SEM images of SiO₂/CB coating films prepared by EPD. Applied voltages and EPD times were (a) 90 V-1 min and (b) 5 V-25 min, respectively. Magnified images were given as insets.

以上により、角度依存性の小さい構造色を呈するコーティング膜が泳動電着法で作製可能であ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)

- ① Y. Takeoka, “Fusion Materials for Biomimetic Structurally Colored Materials”, *Polym. J.*, **47**, 106–113 (2015). (査読有)
DOI: 10.1038/pj.2014.125
- ② Y. Ohtsuka, T. Seki, Y. Takeoka, “Thermally Tunable Angle-independent Structurally Coloured Hydrogels”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 15368–15373 (2015). (査読有)
DOI: 10.1002/anie.201507503
- ③ M. Teshima, T. Seki, R. Kawano, S. Takeuchi, S. Yoshioka, Y. Takeoka, “Preparation of Structurally Colored, Monodisperse Spherical Assemblies Composed of Black and White Colloidal Particles using a Micro Flow-Focusing Device”, *J. Mater. Chem. C.*, **3**, 769–777 (2015).

(査読有)

DOI: 10.1039/C4TC01929F

④ 竹岡 敬和, “白い粒子と黒い粒子からカラフルな色をつくる”, *塗装工学*, **50**, 76–83 (2015). (査読無)

DOI: なし

[学会発表] (計 8 件)

① 田中 祐樹・片桐 清文・犬丸 啓, “交互積層法を用いた単分散 SiO₂-TiO₂ コア-シェル粒子の合成”, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 岡山大学 (岡山県・岡山市), 2015 年 3 月 19 日.

② 鈴木 元紀・岩田 政典・手島 翠・竹岡 敬和・関 隆広, “回転攪拌による構造色発色性二次粒子の作製とその構造色発色性評価”, 第 63 回高分子討論会, 長崎大学 (長崎県・長崎市), 2014 年 9 月 24 日～2014 年 9 月 26 日.

③ 岩田 政典・手島 翠・竹岡 敬和・関 隆広・吉岡伸也, “交互積層法を用いた構造発色性材料の作製”, 第 63 回高分子討論会, 長崎大学 (長崎県・長崎市), 2014 年 9 月 24 日～2014 年 9 月 26 日.

④ 田中 祐樹, 竹岡 敬和, 片桐 清文, 犬丸 啓, “単分散 SiO₂ 粒子の泳動電着による構造色コーティング”, 日本ゾルーゲル学会第 13 回討論会, 北海道大学フロンティア応用科学研究棟 鈴木章レクチャーホール (北海道・札幌市), 2015 年 11 月 19 日～2015 年 11 月 20 日.

⑤ 田中 祐樹, 竹岡 敬和, 片桐 清文, 犬丸 啓, “構造色を呈する SiO₂ コロイドアモルファスコーティング膜の泳動電着法による形成”, 第 54 回セラミックス基礎科学討論会, アバンセ(佐賀県立男女共同参画センター)、ホテルグランデはがくれ (佐賀県・佐賀市), 2016 年 1 月 7 日～2016 年 1 月 8 日.

⑥ 鈴木 元紀・岩田 政典・手島 翠・竹岡 敬和・関 隆広, “回転攪拌法による構造色発色性二次粒子の作製とその応用”, 第 64 回高分子学会年次大会, 札幌コンベンションセンター (北海道・札幌市), 2015 年 5 月 27 日～2015 年 5 月 29 日.

⑦ 竹岡 敬和, “高分子およびコロイド粒子の自己集合体を利用した角度依存性のない発色性材料の開発”, 第 64 回高分子討論会, 東北大学川内キャンパス (宮城県・仙台市), 2015 年 9 月 15 日～2015 年 9 月 17 日.

⑧ Y. Takeoka, “Producing coloured materials with amorphous arrays of black and white colloidal particles”, *International Chemical*

Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2015, Hawaii Convention Center, Honolulu, HI, USA, 2015 年 12 月 15 日～2015 年 12 月 20 日. (招待講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片桐 清文 (KATAGIRI, Kiyofumi)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 30432248

(2) 研究分担者

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