

# 白い粒子と黒い粒子から得られる様々な色の顔料の調製

研究代表者

竹岡敬和 名古屋大学大学院工学研究科・准教授



## 1. 研究の背景と達成目標

研究代表者は、人や環境に優しい材料から成る、光の波長ほどの微細構造の存在により色を示す構造発色性材料の研究に取り組んでいたところ、人や環境への負荷の低い材料から調製した白い微粒子と黒い微粒子を混ぜることで非常に鮮やかな角度依存性のない構造発色を示すことを発見した。例えば、粒径の揃ったサブミクロンサイズのシリカ微粒子とカーボンブラック (CB) を水やアルコールなどに懸濁させて、スプレーによりガラス基板に噴霧したり、スピコートによって基板上に成膜すると、シリカ微粒子のみでは白い膜として得られるが、CB の添加量に応じて鮮やかな色を示すことを明らかにした。膜から観測される色相は、用いたシリカ微粒子の粒径に依存し、色の彩度は加えた CB の量によって変わる。つまり、白い微粒子と黒い微粒子によって様々な色を表現できるようになることが分かった。白い微粒子の材料としては、他にも酸化チタンや高分子を利用することができ、黒い微粒子には酸化鉄や銀微粒子などの材料を用いることができる。環境や人にやさしい材料を利用することで様々な色を示すようになるので、従来用いられていた人や環境にリスクの高いと思われる色素や顔料に変わって、毒性が少なく、かつ非退色性の顔料を調製することが可能になる。本研究では、この白い微粒子と黒い微粒子から成る構造発色性材料の発色メカニズムの解明と、環境にやさしい様々な材料を利用した新しい非退色性の顔料の調製に取り組んだ。

## 2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

**社会経済への貢献:** 研究代表者が発見した微粒子が形成するアモルファス構造から観測される構造色は、従来の構造色とは異なり、光を照射する方向や観測する方向によらず色相が一定である。また、ぎらつきのない落ち着いた色であることから、日本画などの作成にも利用できる。従来の角度依存性やぎらつきのある構造色では、利用範囲が限られていたが、アモルファス構造も利用すれば、これまでの色素や顔料が利用されてきた分野にも利用できるようになる。また、材質や調製方法を工夫すれば、耐久性、環境対応性、低毒性、発色性などに優れた新しい顔料が開発できるようになるに違いない。

**学術面:** アモルファス構造による“角度依存性のない構造色の発現”は、構造発色性を示すためには、材料に屈折率の周期性があることが必須であるという従来の考えを覆すものである。アモルファス構造による“角度依存性のない構造色”の発色メカニズムを解明できれば、“構造色は光の波長オーダーの周期的な構造によって生じており、構造色は角度依存性があるもの”だという一般的イメージを払拭し、非周期的な構造の導入などの新たな効果を施すことで、“構造色にも多様性がある”ことを具現化できると考えている。

## 3. 研究成果

粒子径の揃ったサブミクロンサイズの微粒子懸濁液において、微粒子集合体に短距離秩序を持たせれば、角度依存性のない構造発色性材料が開発できることを見出した。粒径の揃った微粒子が短距離秩序を有する状態で配列（微粒子が形成するアモルファス構造）すると、干渉性散乱が生じることで短距離秩序の距離の約 2 倍の長さの波長の光があらゆる方向に散乱され、他の波長の光は相殺される。その結果、短距離秩序の距離に応じて様々な色の角度依存性のない構造発色材料を構築できることを明らかにした。溶媒のない系では、微粒子と空気との屈折率差が大きくなることで、可視光領域全体に渡って多重散乱が生じるため、微粒子集合体は白くなる。そこ

で、その多重散乱を軽減するために、黒色微粒子の添加によって鮮やかな構造色のみが観測できるようになった。本系を用いれば、構造色によって日本画も描ける（図1）。さらに、最近では、粒子でなくても、材料の屈折率に短距離秩序がある状態を作り出し、多重散乱を抑えるために黒色物質を少量添加すれば、様々な色の色材が得られること、また、刺激応答性材料と共にこのような材料を作ると、刺激に応じて色が変わる機能性色材が得られることも明らかにした。



図1 シリカ微粒子とカーボンブラックを用いて描いた日本画（竹岡作）

#### 4. 今後の展開

化粧品などの人に直接触れる物質に含まれるものに関しては、ヨーロッパの会社の発言が強く、使用可能な物質の基準はヨーロッパが定めつつある。恐らく、顔料や色素なども今後はヨーロッパのような環境問題の意識を持った上で決定される基準が全世界に広がる可能性が高い。現在の日本の会社は、色材に関する開発能力は非常に高いが、そのような新しい基準の下で、使用できる物質に制限が入れば、これまでに用いていた物質が使えなくなり、方針を変えなければならなくなるだろう。そのような場合に対応できるような状態にするため、新しい色材の開発についての取り組みを進める必要がある。この数年に、ヨーロッパと日本の色材メーカーや研究者と話した印象では、上記のような環境問題への意識、今後の色材の進むべき方向性に対する考えが大きく異なっていることを感じたが、持続可能な社会を作り上げる上では、前者の考えが重要に思われる。申請者が開発した角度依存性のない構造発色性材料はその一端を担える材料になるだろう。また、申請者の見出した新しい原理による構造発色性材料の創製は、研究者のみならず今後の社会を担う子供達も興味を持つことが分かってきたので、申請者の研究内容に触れることで、科学に対する興味を持ち、科学技術の重要性を理解してもらえるようになることを望む。

#### 5. 発表実績

1. Takeoka, Y. et al., "Structural Coloured Liquid Membrane without Angle-Dependence" *ACS Applied Materials & Interfaces*, **1**, 982-986 (2009).
2. Harun-Ur-Rashid, et al., "Angle-Independent Structural Color in Colloidal Amorphous Arrays" *Chem Phys Chem*, **11**, 579-583 (2010).
3. Takeoka, Y., "Angle-independent Structural Coloured Amorphous Arrays" *J. Materials Chemistry*, **22**, 23299-23309 (2012). (**Invited Review, published as a back cover picture**)
4. Takeoka, Y., "Stimuli-Responsive Opals: Colloidal Crystals and Colloidal Amorphous Arrays for Use in Functional Structurally Colored Materials" *J. Materials Chemistry C*, **1**, 6059-6074 (2013). (**Invited Review, published as a cover picture**)
5. Takeoka, Y., et al., "Structurally Coloured Secondary Particles Composed of Black and White Colloidal Particles" *Sci. Rep.*, **3**, 2371-1-7 (2013).
6. Takeoka, Y., et al., "Producing Coloured Pigments with Amorphous Arrays of Black and White Colloidal Particles" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 7261-7265 (2013).
7. S. Yoshioka, Y. Takeoka "Production of colourful pigments using amorphous arrays of silica particles" *ChemPhysChem*, **15**, 2209-2215 (2014). (Invited Review)
8. Hirashima, R., et al., "Light-induced Saturation Change in the Angle-independent Structural Coloration of Colloidal Amorphous Arrays" *J. Materials Chemistry C*, **2**, 344-348 (2014).
9. Midori Teshima, et al., "Preparation of Structurally Colored, Monodisperse Spherical Assemblies Composed of Black and White Colloidal Particles using a Micro Flow-Focusing Device" *J. Materials Chemistry C*, **3**, 769-777 (2015). (**published as a back cover picture**)
10. Ohtuka, Y., Seki, T., Takeoka, Y. "Thermally Tunable Angle-independent Structurally Coloured Hydrogels" *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press. (**published as a frontispiece picture**)