

千葉大学 新技術説明会

無機酸化物板状粒子による 環境応答構造色材料

千葉大学大学院工学研究院

共生応用化学コース

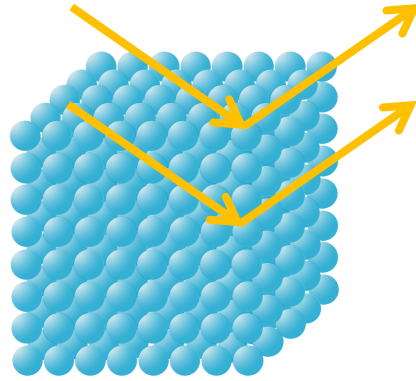
教授 上川 直文



構造色

幾何学的構造による光の干渉・散乱による
発色および光学機能発現

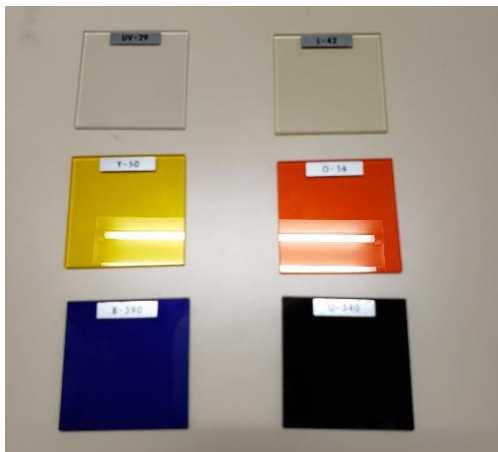
① 単分散粒子の充填構造による構造色



例：オパール・コロイド結晶

色に着目した利用

② 多層膜反射による構造色



例：光学フィルター
反射防止膜

光学機能に着目した利用

① 単分散球状粒子の充填構造による構造色

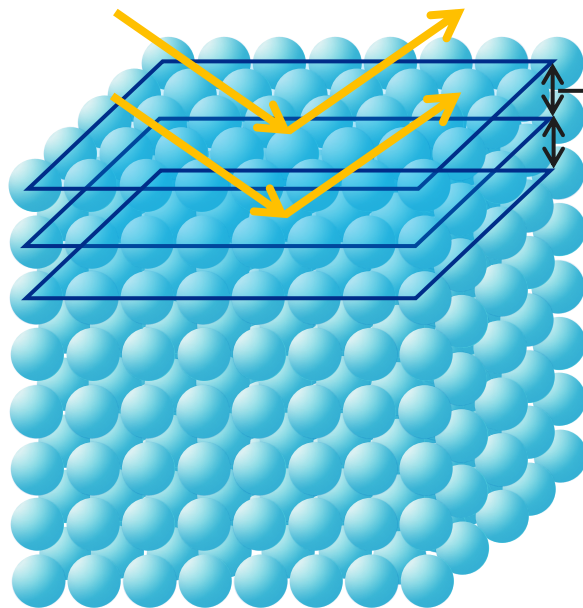
単分散球状粒子

無機物

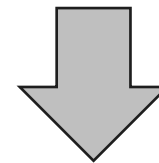
SiO₂など

有機物

ラテックス・ポリスチレンなどのポリマー粒子



積層周期: 球状粒子の粒径に依存



発色は粒径で決まる。

- ・粒径の精密制御
- ・均一な粒径分布
が重要

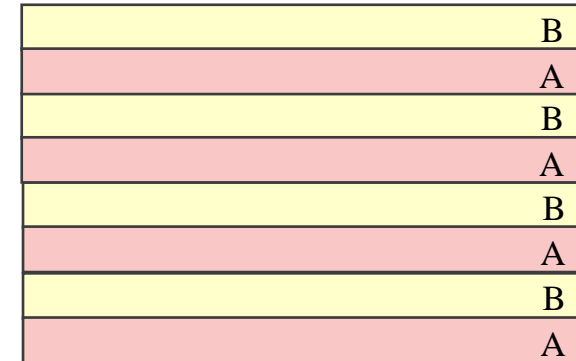
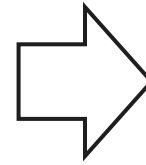
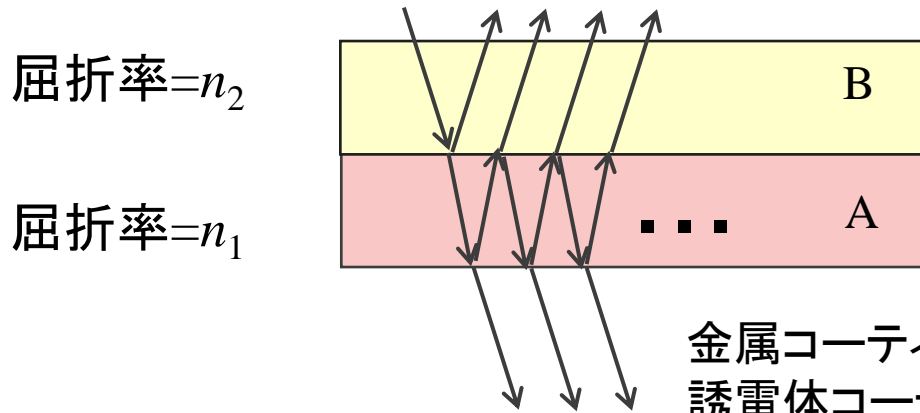
単分散球状粒子の
3次元周期的積層構造

高度な粒子合成技術が重要

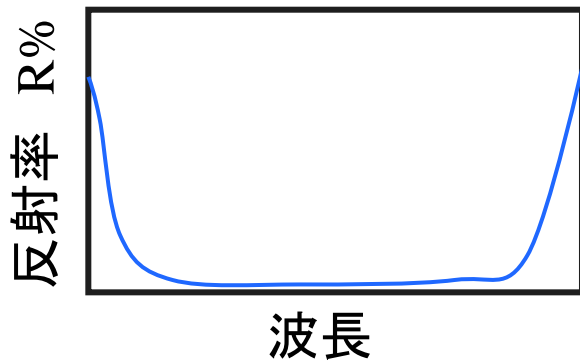
従来技術の概観2

②多層膜反射による構造色

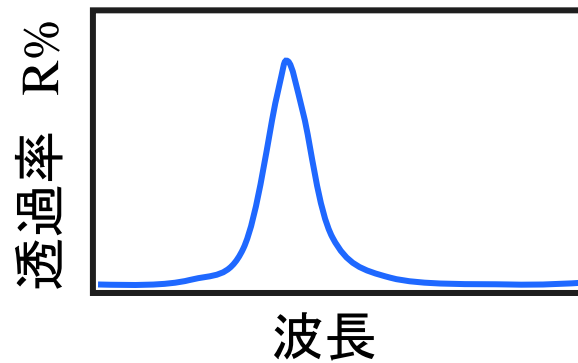
多重反射による発色 光学特性制御



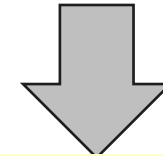
金属コーティング膜..... Al、Au、Cr
誘電体コーティング膜..... TiO₂、Ta₂O₅、Al₂O₃、SiO₂、MgF₂等の誘電体薄膜



反射防止膜



バンドパスフィルタ

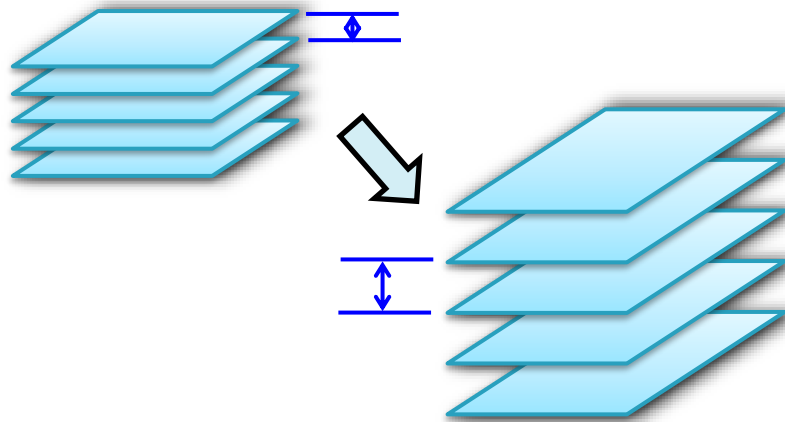


光学特性を詳細に設計できるがスパッター装置などによる精密な薄膜作製が必要

構造色①, ②の制御には、高度な合成技術が必要であると共に一度形成された構造色を変化させることは困難(チューナビリティが低い)

1次元集積構造

光学特性の制御性



2次元異方性を有する板状粒子

↓
板状粒子間の積層周期の制御

↓
周期構造による光学的・電気的特性制御
(構造色)

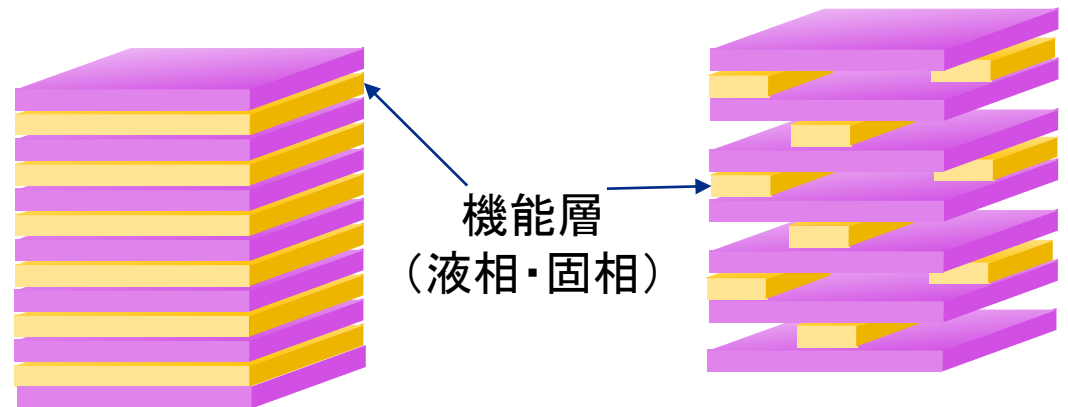
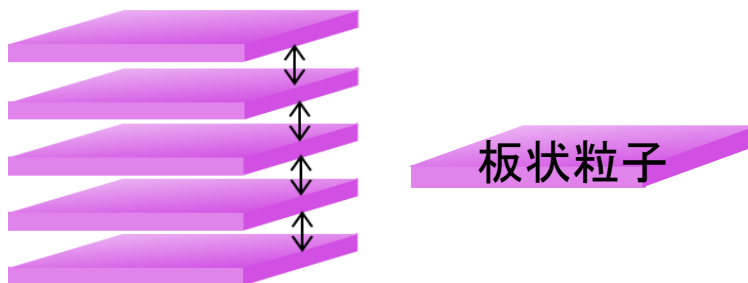
構造色の高いチューナビリティ
(事後調節可能性)

1次元集積構造の利点

本技術での重要着眼点

1. 基本光学特性は
粒子間距離で制御

2. 付加機能を粒子間の空間に付与

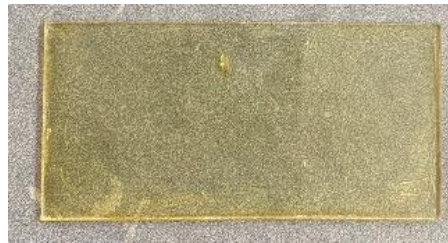


技術の特徴1

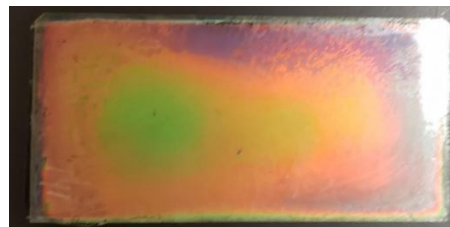
① 溶液の乾燥による
簡便な成膜



② 環境応答性
構造色



構造色なし



構造色あり

③ 低環境負荷な
構成成分

・水溶液を主体
とした合成法

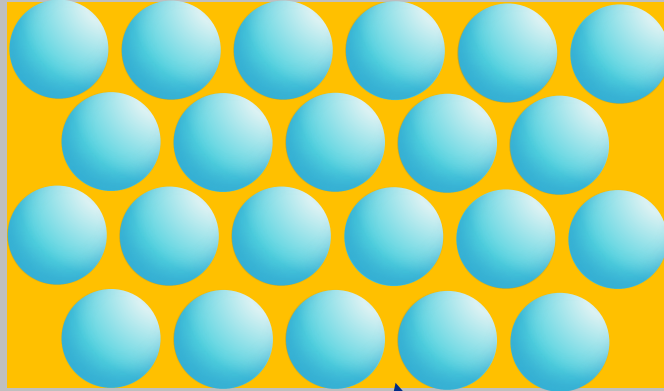
・環境適合性・
生態適合性を
有する物質系

で構造色を実現。

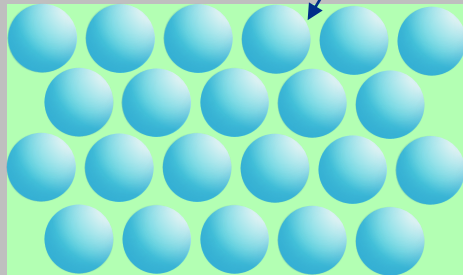
① 水溶液を用い
た常圧下での簡
便なコーティング
液の合成

② コーティング液
の乾燥のみで成
膜可

単分散球状粒子による 構造色材料



機能層
球状粒子間空隙



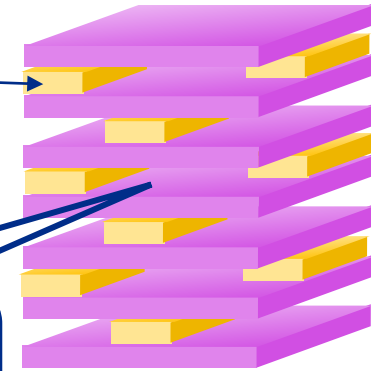
最密充填構造
・粒子間空隙は
粒径で制限

発色波長制御

↓
粒径制御必要

今回の技術

機能層
固相・液相



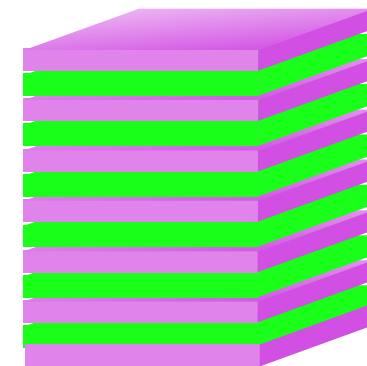
今回の構造色膜の
構造の特徴
ナノレベルの空隙

蒸気の毛管凝縮

相変化・早い

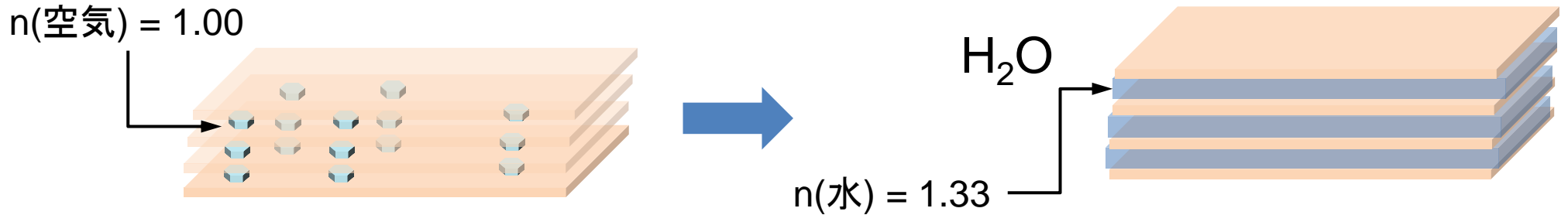
機能層
屈折率・厚さ変化

↓
構造色変化



機能層により環境・外場に対する構造色
の応答性を制御可能

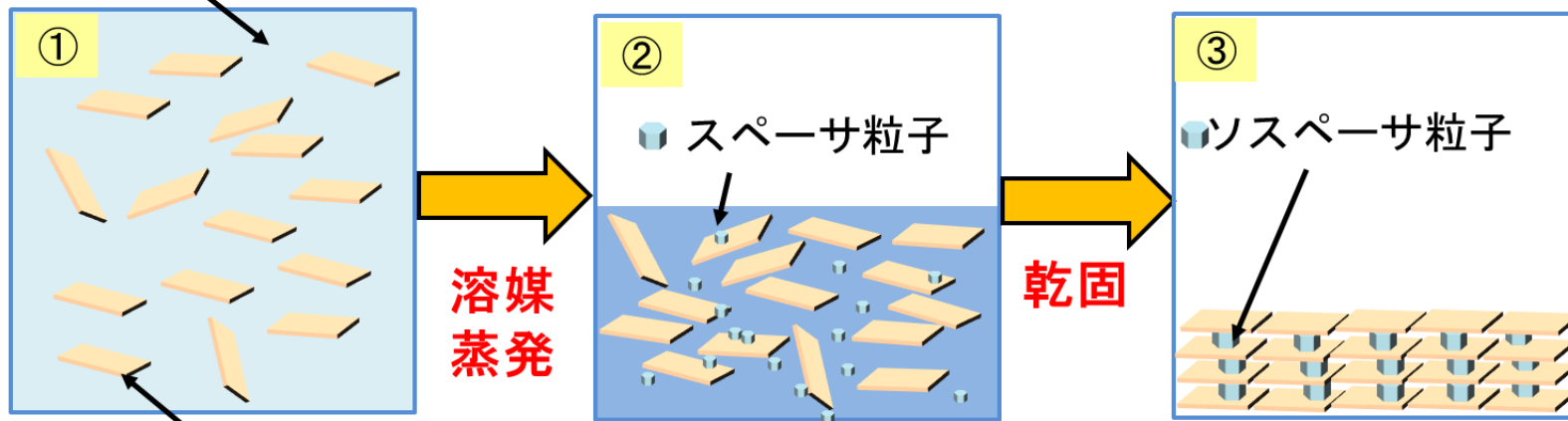
酸化物板状粒子とスペーサ微粒子複合化による積層構造の形成と制御



酸化物板状粒子-ソルビトール複合積層構造への蒸気の凝縮による屈折率制御と環境応答性構造色発現

板状粒子とスペーサ微粒子の溶媒の蒸発乾固によるナノ複合構造形成

スペーサ前駆体水溶液



①スペーサ前駆体水溶液に板状粒子が均一に分散

②スペーサ前駆体溶濃度上昇
スペーサ粒子析出
+板状粒子均一分散保持

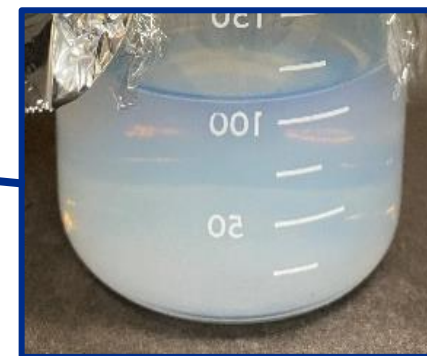
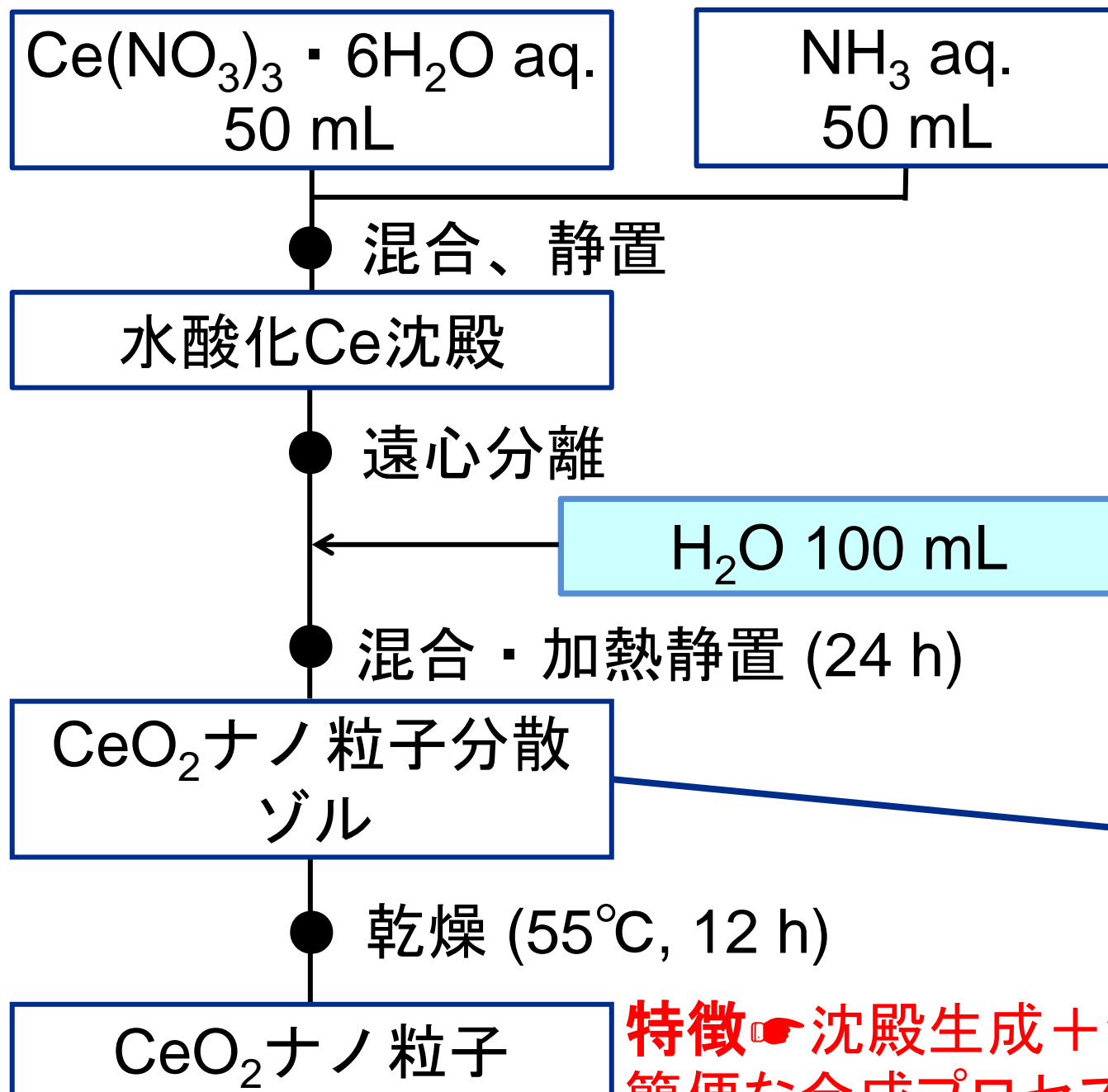
③板状粒子-スペーサ
複合体生成

板状粒子の安定な分散を保持

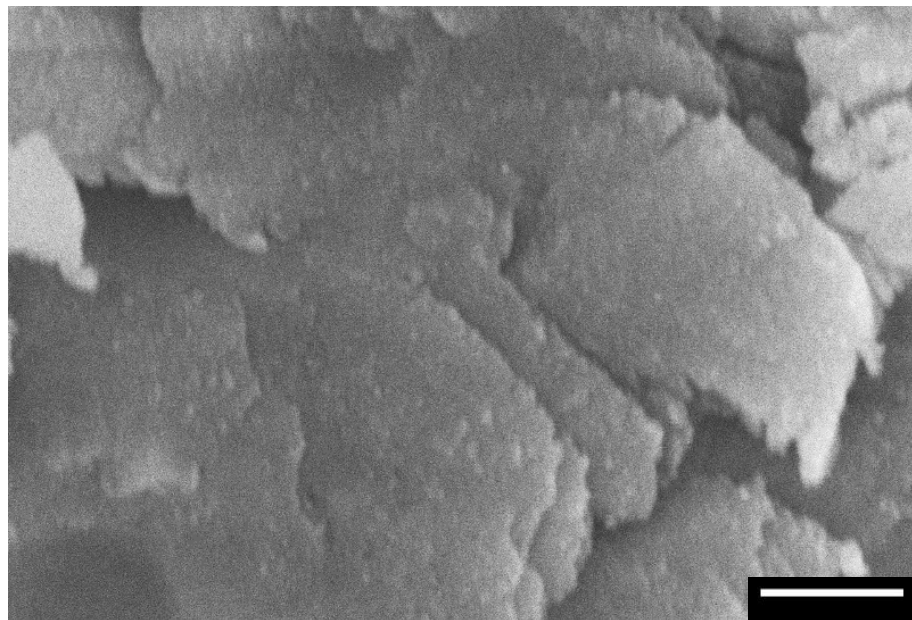
スペーサ微粒子の凝集を伴わない析出

ナノ複合構造形成

技術の詳細1 CeO₂板状粒子合成法



特徴 ● 沈殿生成 + 解膠のみの非常に簡便な合成プロセス



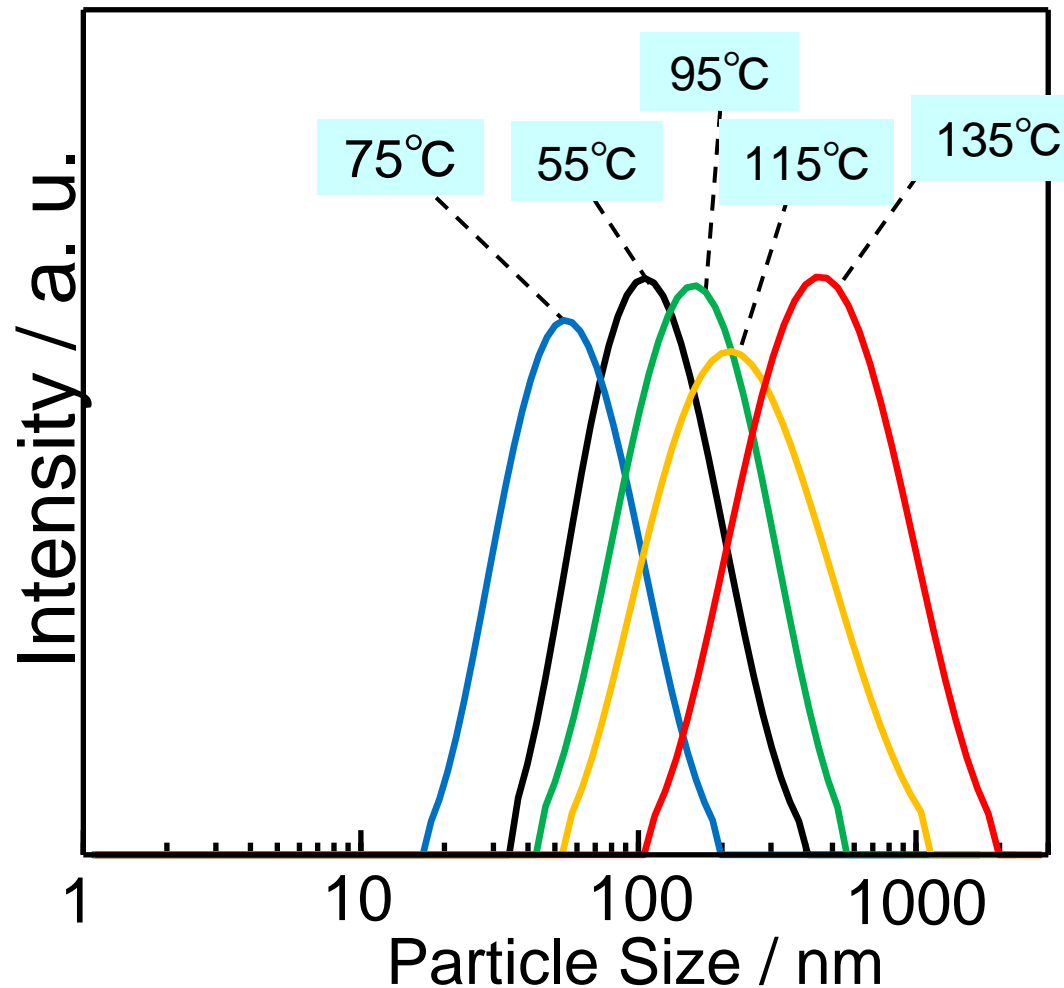
1 μm

解膠温度 = 95°C のSEM像

粒径100 nm以下の板状粒子の凝集構造



CeO₂粒子のSEM像

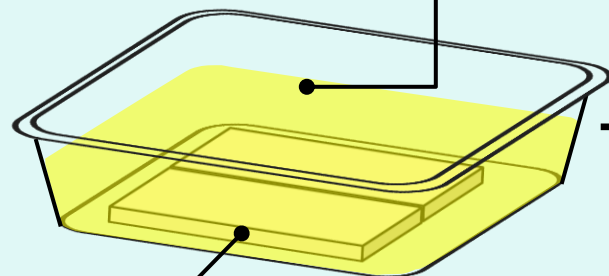


CeO₂粒子の粒径分布

技術の詳細3 CeO₂板状粒子複合体膜

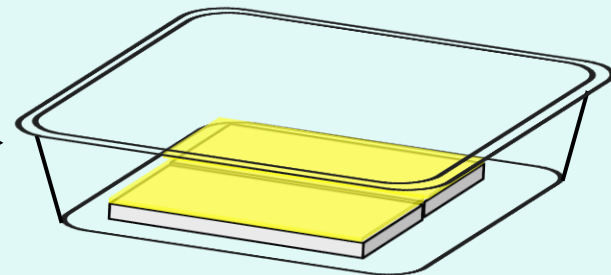
CeO₂板状粒子-ソルビトール複合体膜の作製方法

- ・ CeO₂ゾル 20 g
- ・ ソルビトール 0.0001 mol



ガラス基板

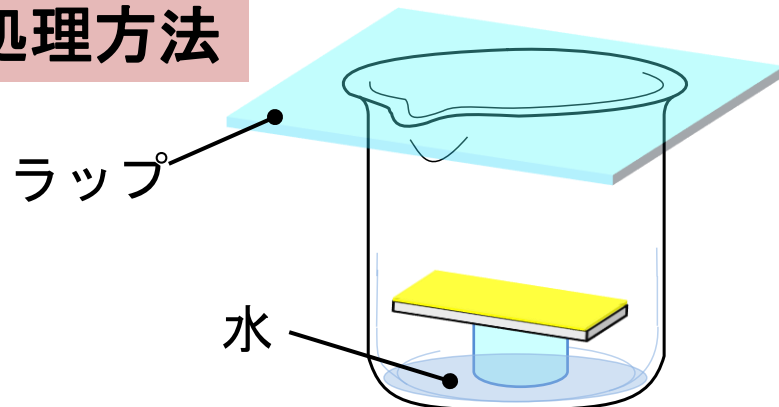
乾燥 (55°C, 24 h)



CeO₂-ソルビトール複合薄膜

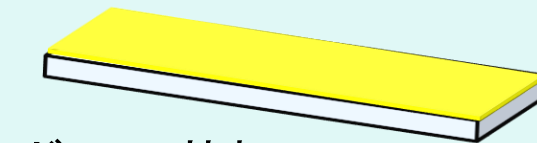
粒子分散液の乾燥のみで
複合膜形成可能

吸湿処理方法



ラップ

水



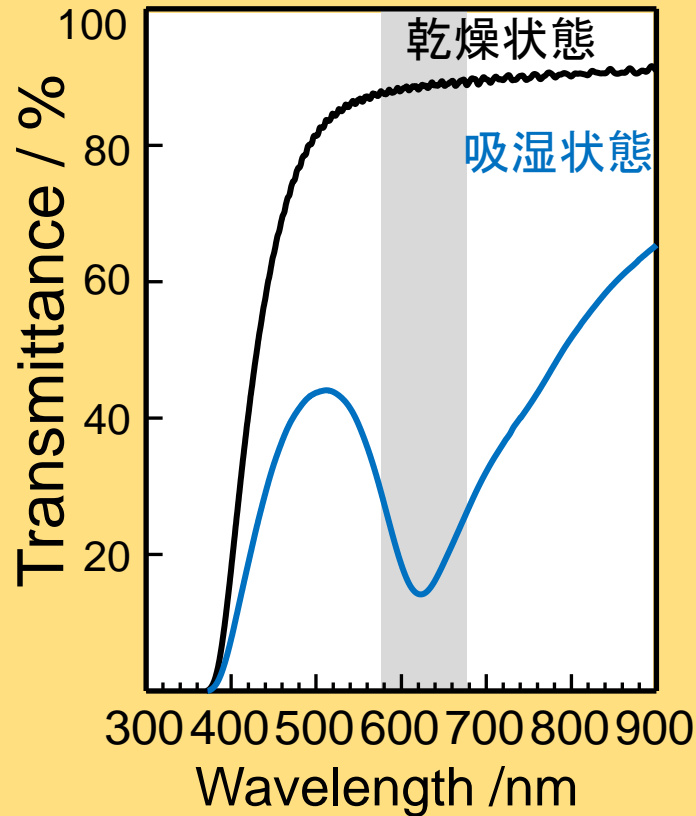
ガラス基板

構造色評価
UV-VIS透過率測定

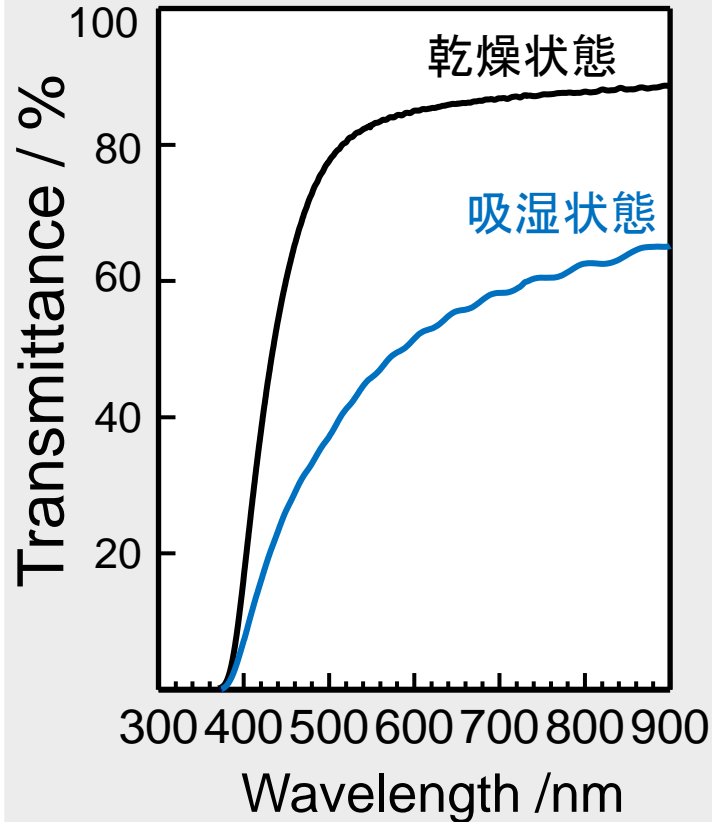
技術の詳細4 構造色発現と光透過性

吸湿状態 相対湿度 $P/P_0 = 100\%$ 測定温度 25°C

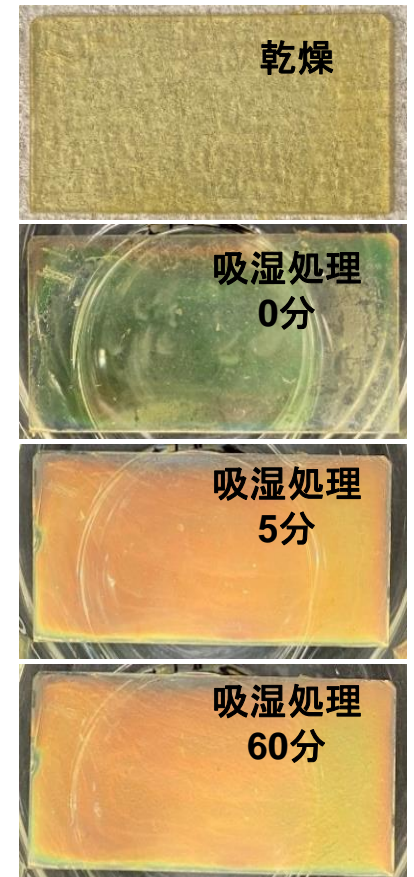
構造色発現



光透過性変化



構造色発現の 時間経過



成膜条件で吸湿時に①構造色発現か②全波長領域での透過率変化か制御可能

CeO₂板状粒子-ソルビトール複合膜のUV-VIS透過率スペクトル

技術の詳細5 複合体膜の構造色①

ゾル解膠温度 = 55°C

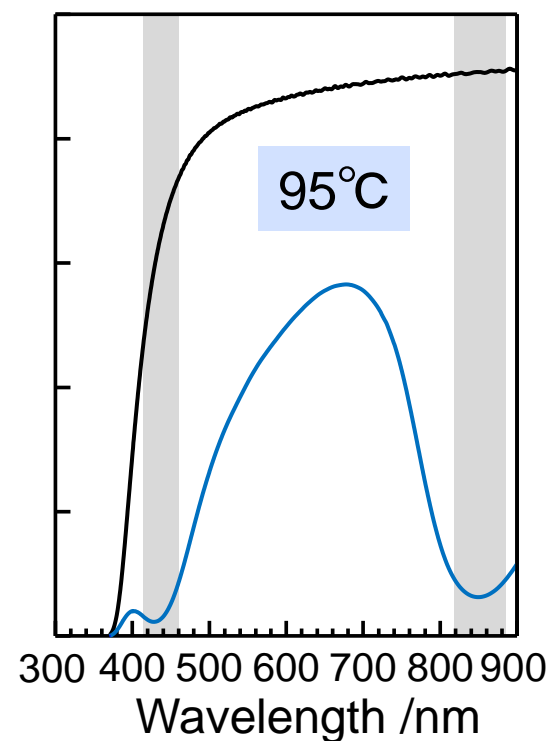
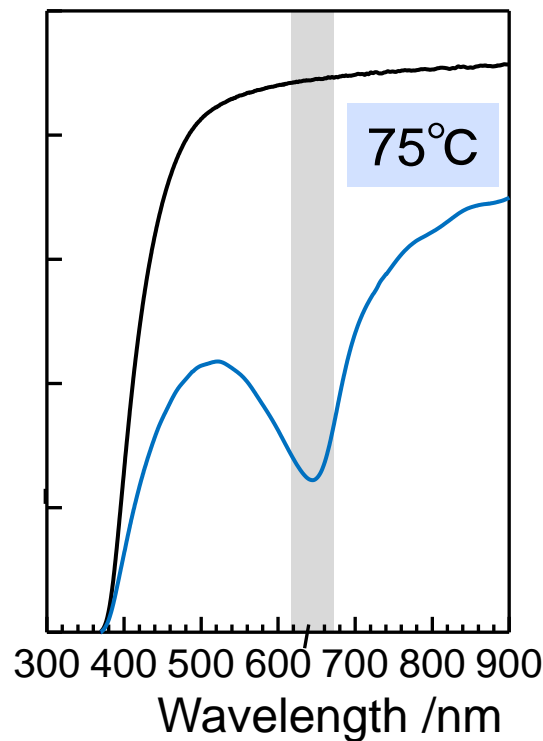
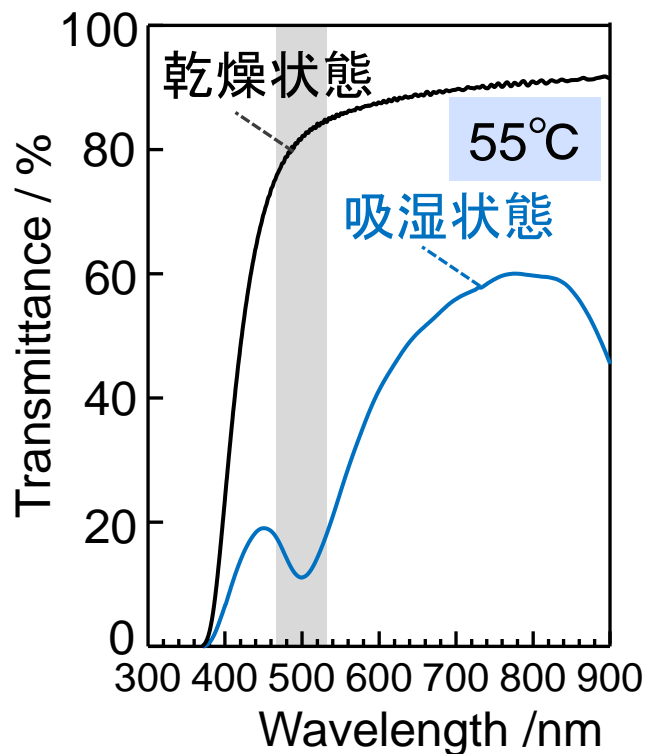
75°C

95°C

乾燥状態



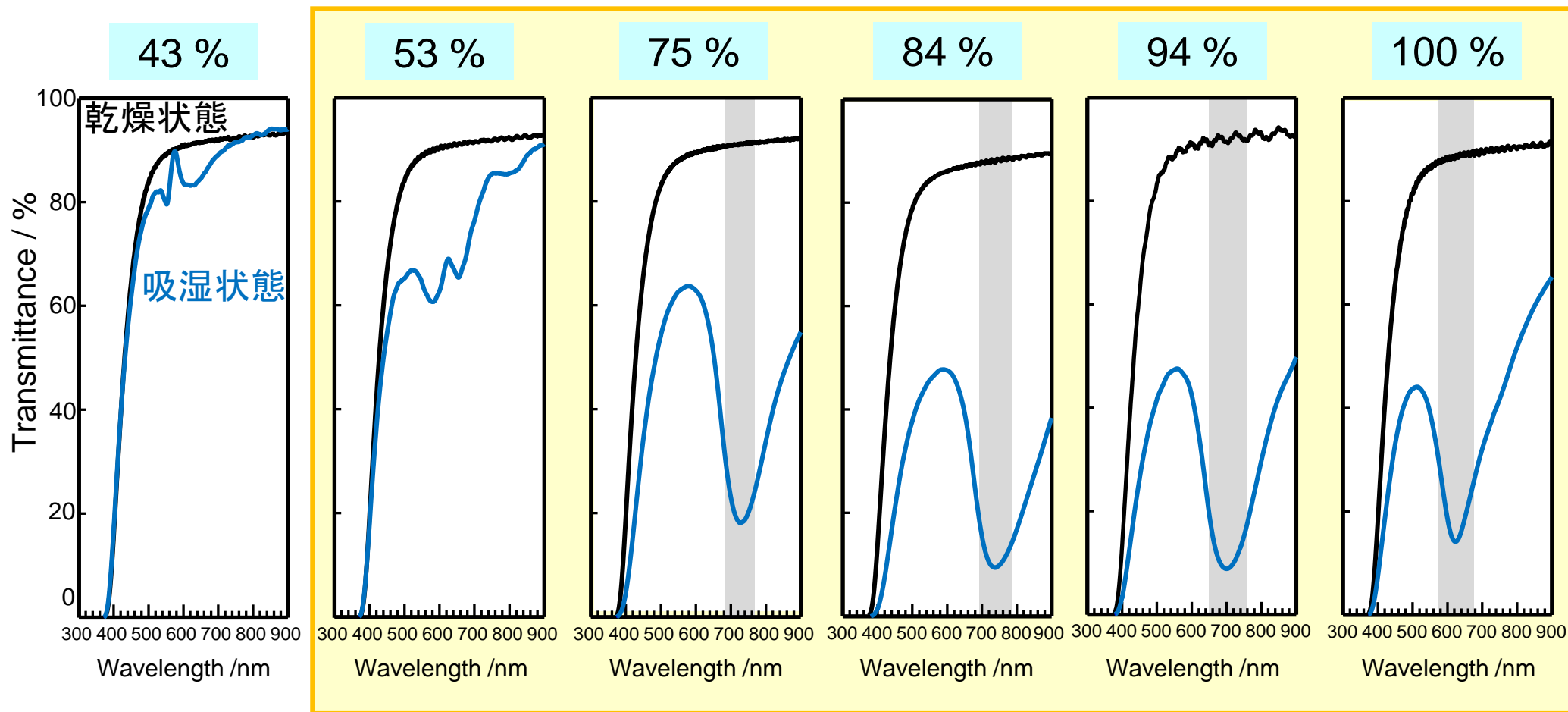
25°C
飽和水蒸
気圧下



膜のUV-VIS透過率スペクトル

技術の詳細6 相対湿度と構造色①

相対湿度 P/P_0 測定温度 25°C



CeO_2 板状粒子-ソルビトール複合膜のUV-VIS透過率スペクトル

技術の詳細7 相対湿度と構造色②

相対湿度 P/P_0 測定温度 25°C

43 %

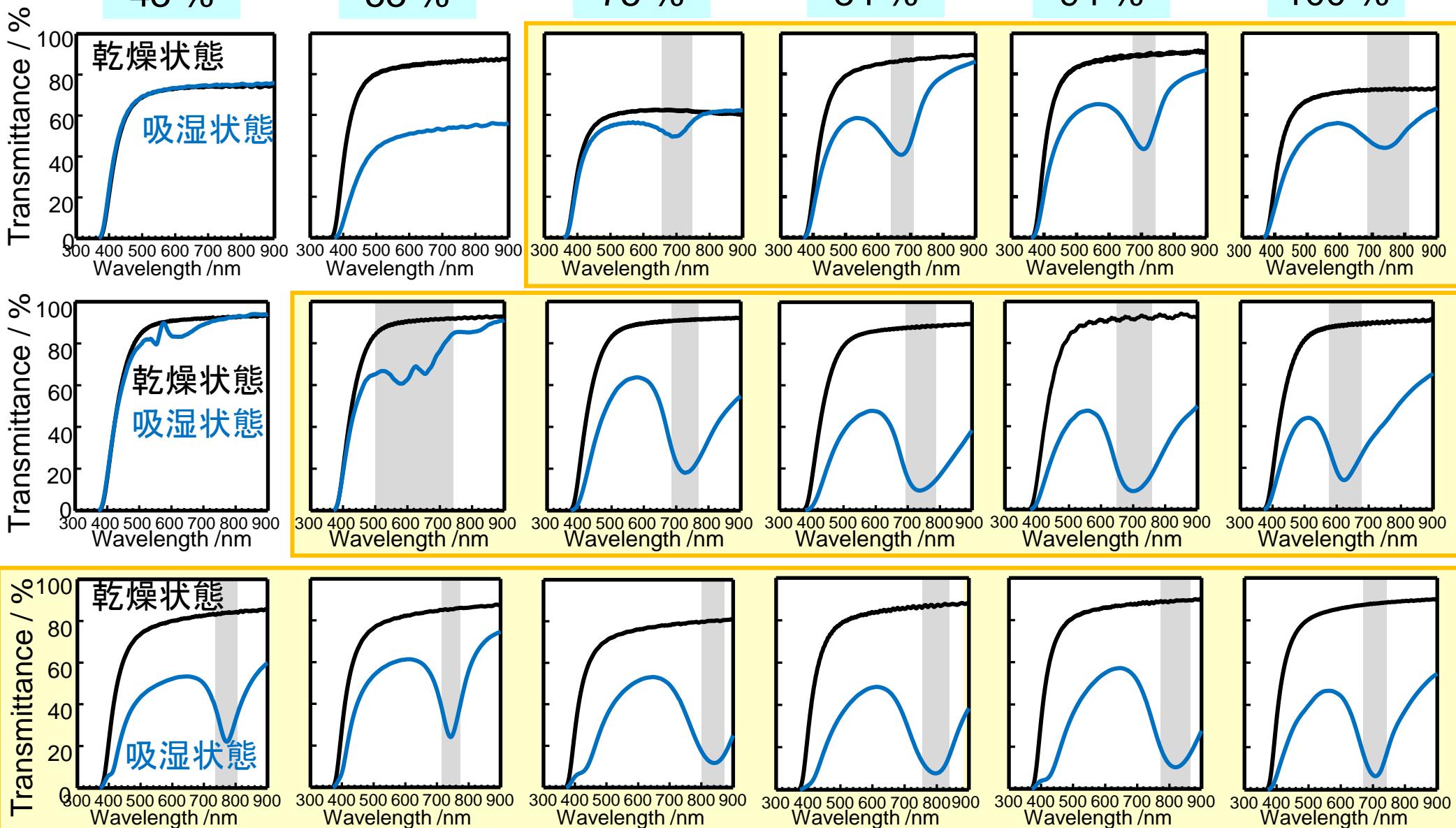
53 %

75 %

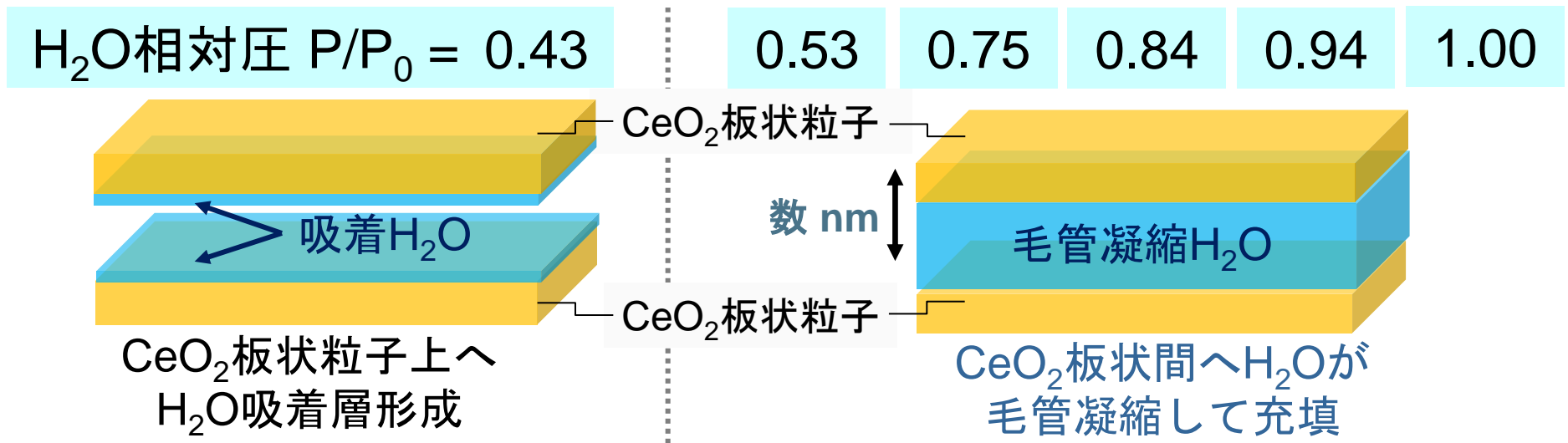
84 %

94 %

100 %



75°C 解膠CeO₂ゾル膜の場合



ケルビン式

$$\ln \frac{P_r}{P_0} = -\frac{2\gamma M}{RT\rho r}$$

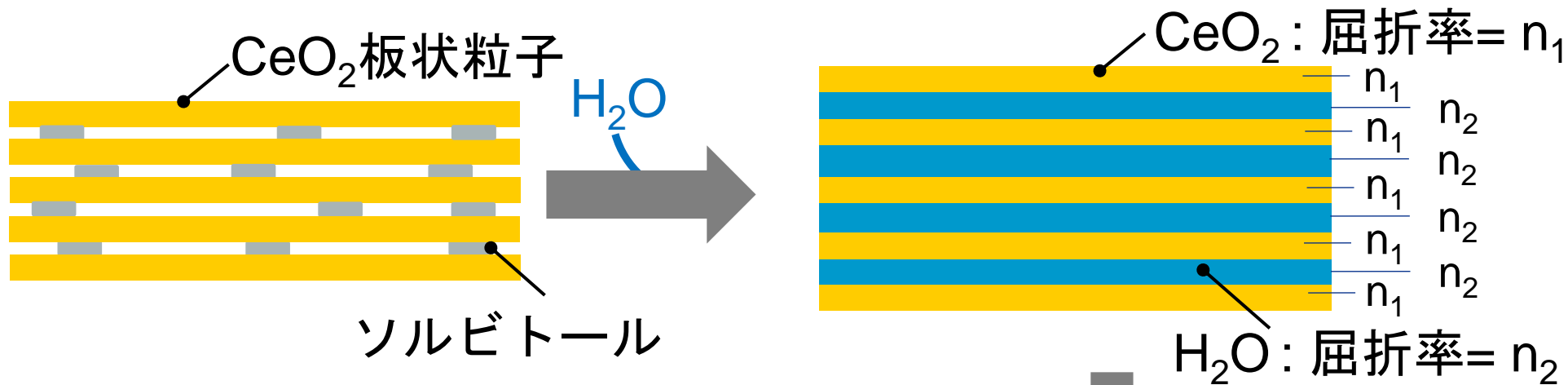
$\gamma = 72.8 \times 10^{-3} \text{ N/m}$
H₂O表面張力

$P/P_0=0.53 \longrightarrow r = 1.67 \text{ nm}$

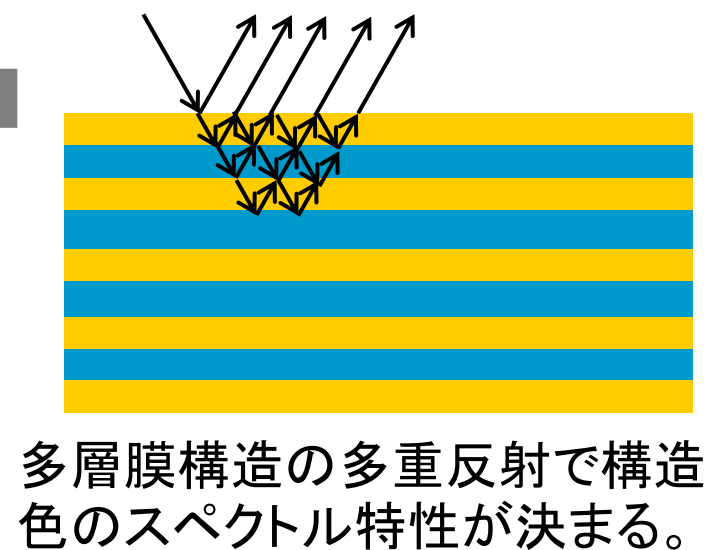
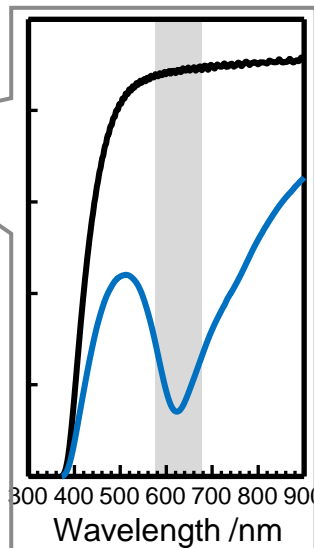
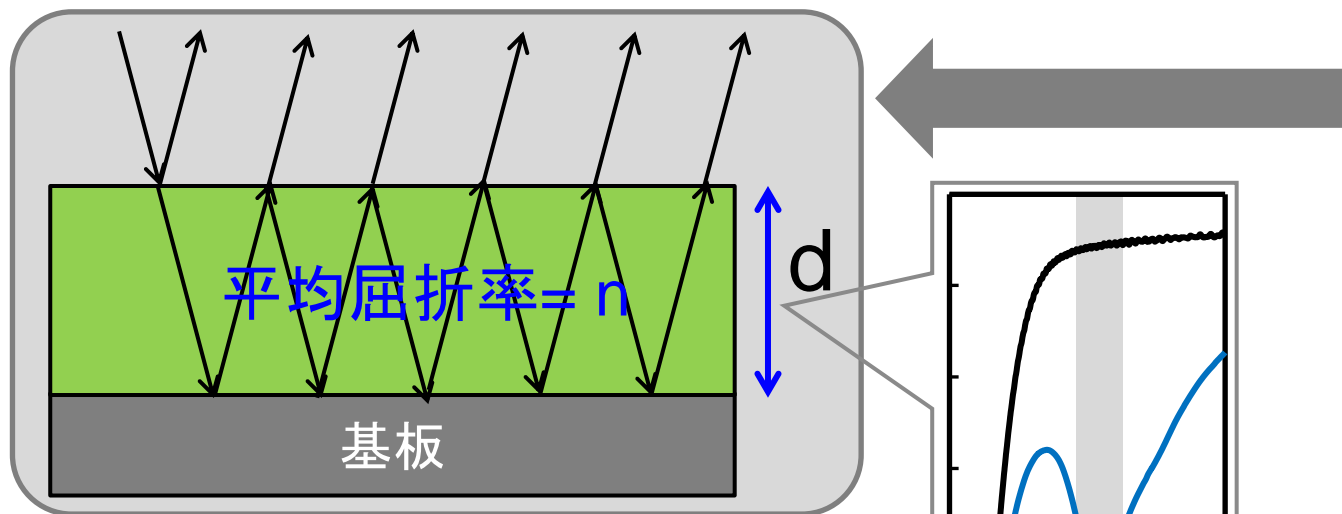
$P/P_0=0.75 \longrightarrow r = 3.68 \text{ nm}$

CeO₂板状粒子の積層間隔は10nm以下

技術の詳細9 構造色の発現モデル



平均屈折率の膜の多重反射で
スペクトルが大まかに決まる。



本技術による微粒子分散液・膜の特徴

- CeO_2 板状微粒子の安定な分散溶液
- 分散液の乾燥による簡便なプロセスでの
 CeO_2 板状微粒子ーソルビトール複合膜の形成
- 複合膜の湿度依存構造色

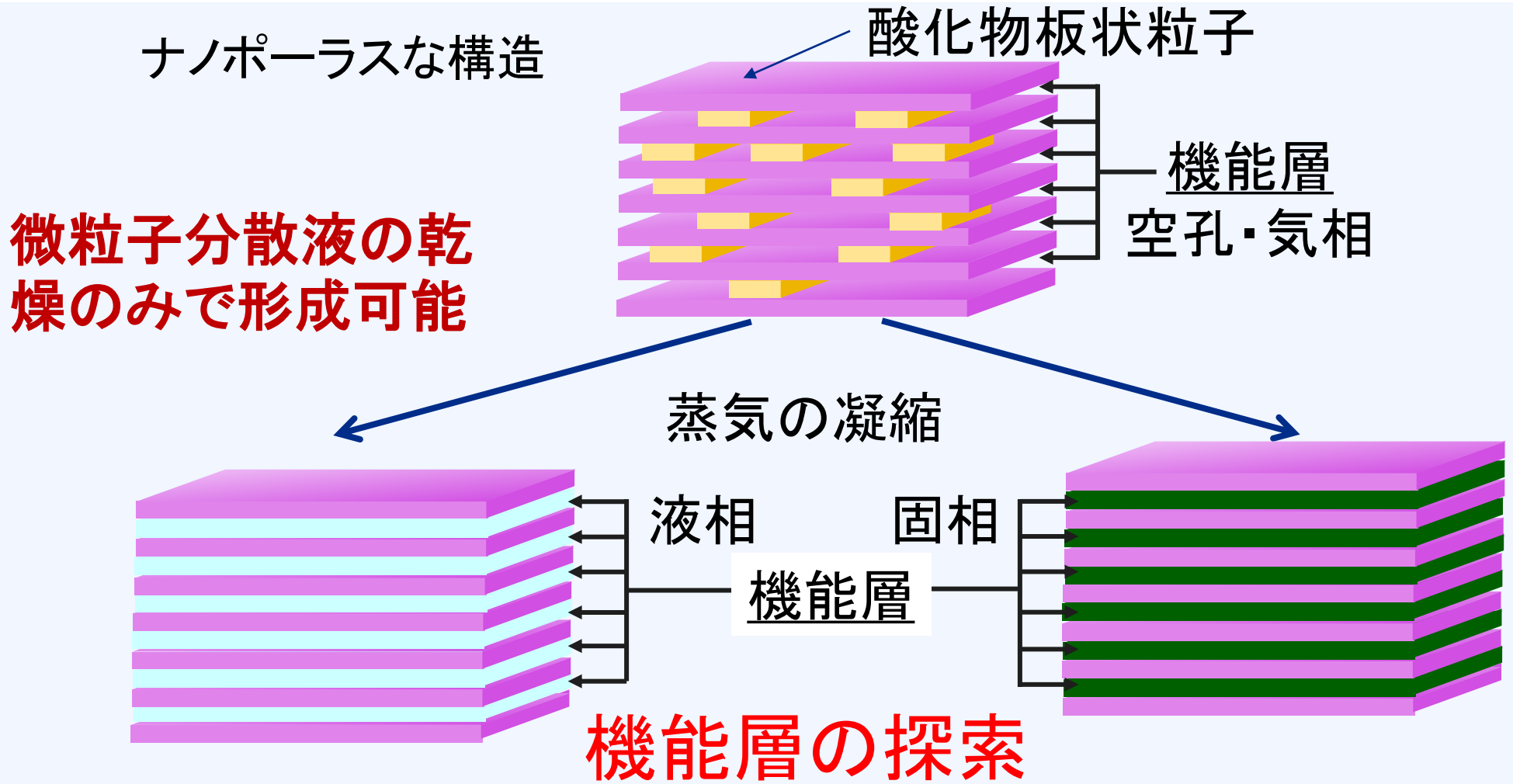
想定される用途

①光沢を有する構造色顔料の開発

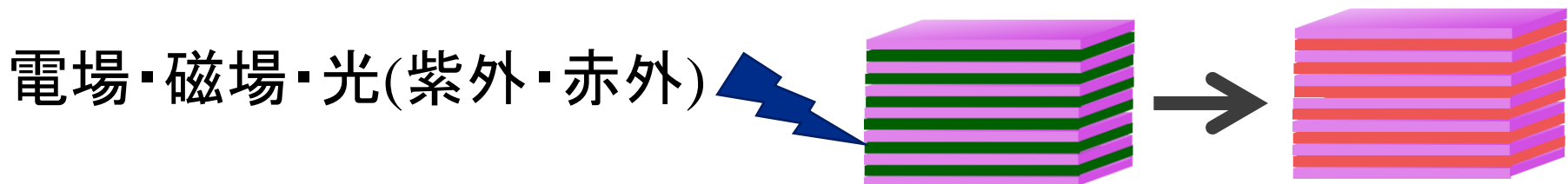
②湿度応答性顔料・センサー

③ CeO_2 のUVカット機能や生体への親和性に着目した応用ー化粧品分野などー

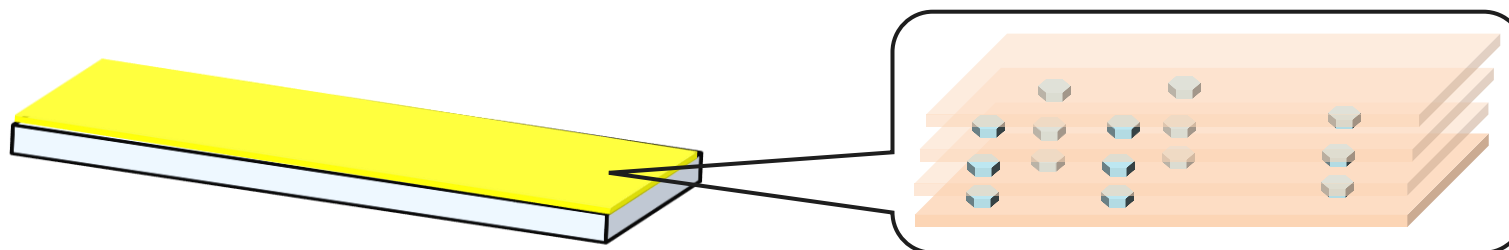
研究開発の展開について2



外場応答性の機能層の導入による構造色制御

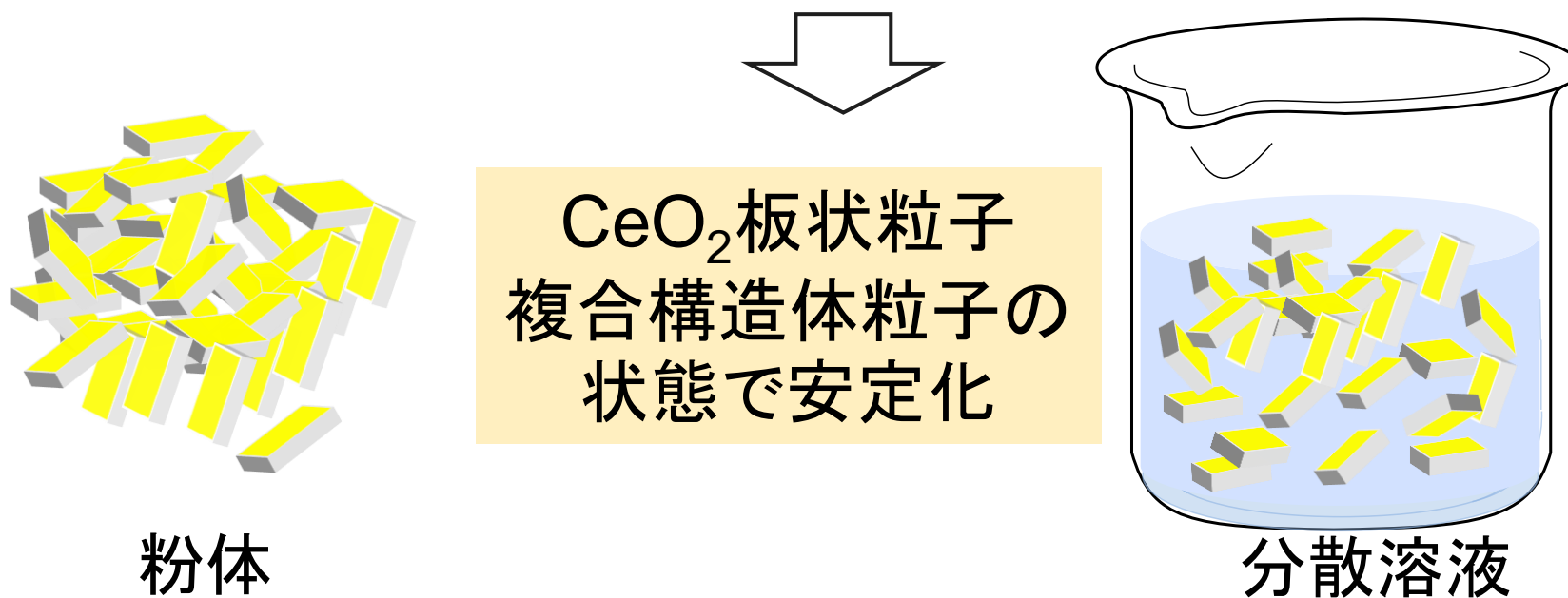


膜から微粉体・分散溶液へ 製剤の工夫



前駆体溶液を乾燥し成膜時に形成される構造
塗布乾燥条件が構造色発現に大きく影響

課題：機械的な粉砕などで微細な複合構造が破壊



①構造色に着目した応用展開

CeO₂板状粒子ーソルビトール複合体の微粒子化による構造色顔料分散系の開発



- 印刷用インク
- 化粧品や装飾品的着色材料

②湿度応答性に着目した応用展開

特に低湿度領域での湿度応答性に着目した応用



- 食品などの包装内での保存状況チェッカー
- 皮膚などの保湿状態可視化

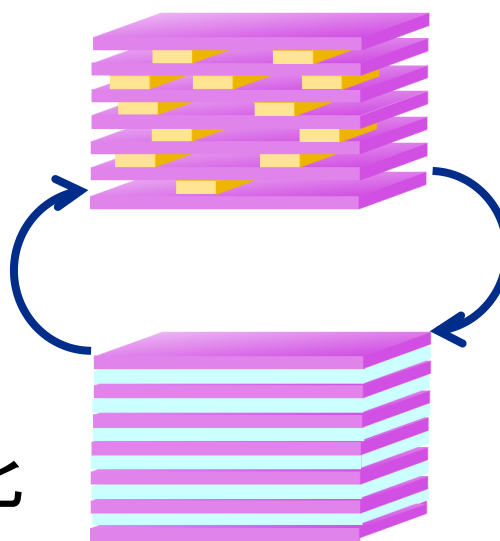
③溶液法での簡易な高機能膜作成の応用展開

溶液の塗布乾燥による多層反射膜に匹敵する多様な光学機能を有する膜の成膜技術に関する応用展開

①複合体機能の安定性

湿度変化による構造色発現における可逆的な繰り返し特性の耐久性の確立。

高湿度↔低湿度のサイクルで劣化



②発色波長の再現性・制御

構造色発色波長の精緻な制御を可能にする。

- ・ CeO_2 粒子の平均粒径・分布の均一性と構造色発色波長の関係
- ・膜形成条件と構造色発色の関係
- ・近赤外・赤外領域での反射の制御(赤外光遮断など)

発明の名称 「構造色発現材料およびその製造方法」

出願番号 特願2021-121319号

出願人 千葉大学

発明者 上川直文

CeO₂を始めとした板状形態を有する微粒子と他の微粒子の複合構造体の溶液法による形成方法と、その板状微粒子の規則的集積構造を有する複合体中への蒸気の凝縮による構造色発現に関わる機能に関する特許である。

お問い合わせ先

国立大学法人 千葉大学
学術研究・イノベーション推進機構
プロジェクト推進部門
TEL 043-290-3048
FAX 043-290-3519
E-mail ccrcu@faculty.chiba-u.jp