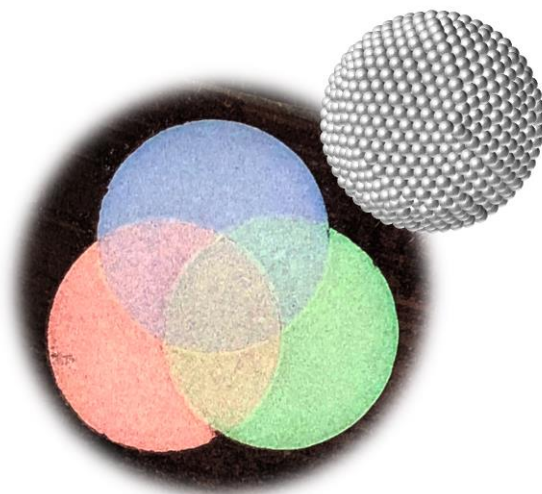




安全なシリカのみからなる三色の顔料を 組み合わせてあらゆる色の発色が可能に

名古屋大学大学院工学研究科の 坂井 美紀 研究員、竹岡 敬和 准教授らの研究グループは、安全な素材である非結晶性シリカ^{注1)}のみを用いて調製した三色の顔料を組み合わせることで、あらゆる色を発色可能になることを見いだしました。

生物多様性保全の観点から、これからの社会では、環境に配慮したものづくりが求められています。我々の生活を彩り鮮やかで豊かにしてくれる染料や顔料などの色材においても、人の健康や環境に有害になるものは、安全な材料から成る代替品に転換しなければなりません。本研究では、我々人間が、これまでの生活において利用してきた従来の色材に遜色ない鮮やかな色相の顔料を、安全な非晶性のシリカからできたコロイド粒子のみを用いて作ることに成功しました。この顔料は、球状でサイズの揃った約 200 nm (ナノメートル) から 300 nm の異なる三種類のサイズの非結晶性シリカ微粒子が、それぞれ整然と配列した状態にある球状の二次粒子^{注2)} (球状コロイド結晶) として調製されたものです。その微細構造によって発色するため、“フォトリック顔料”と名付けました。シリカ微粒子のサイズの増大に伴って、これらの二次粒子は、それぞれ青、緑、赤色を示します。これらの三種類を混ぜることで、光の三原色に応じたあらゆる色を表現することが可能になります。

本研究で得られたフォトリック顔料は、安全な素材から作られた顔料であるため、現在、問題視されている重金属を含有する顔料や発がん性を示す染料に変わる新しい色材になることが期待されます。

本研究の成果は、2020 年 6 月 15 日付けのアメリカ化学会が発刊する『ACS Applied Nano Materials』電子版に掲載されました。なお、本研究は A G C リサーチコラボレーション制度の元、A G C 株式会社と共同で行われました。

【ポイント】

- 安全なシリカのみを用いて、あらゆる色を表現できる色鮮やかな顔料を調製可能にした。

【研究背景と内容】

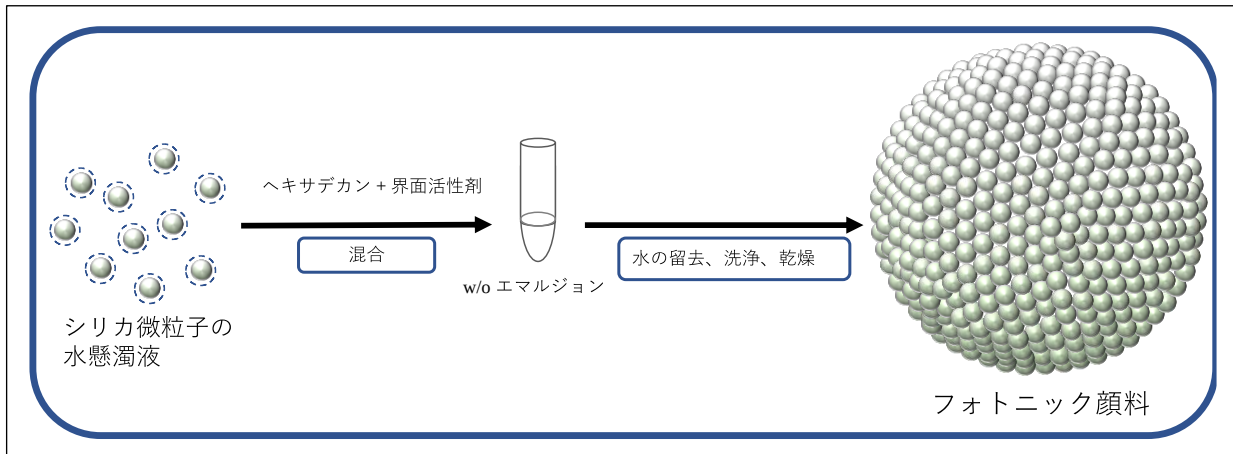
南アフリカのヨハネスブルグで 2002 年に開催された“持続可能な開発のための世界首脳会議”において、“化学物質が人の健康と環境にもたらす著しい悪影響を最小化する方法で使用、生産されることを 2020 年までに達成する”という目標が、国際合意で採択されました。2009 年にスイスのジュネーブにて執り行われた第 2 回国際化学物質管理会議では、塗料などに含まれる鉛の人への害の問題が焦眉の課題として挙げられ、先進国のほとんどが法的拘束力の下、2020 年までに鉛系顔料を廃絶する目標を掲げています。環境問題への取り組みが盛んな欧州では、水銀、カドミウム、六価クロムなどの有害な重金属を含む色材に関しても規制を強めています。アゾ染料も、発がん性を示す可能性が高い理由から一部が既に使用できなくなり、無機系のみならず有機系の色素の多くも使用規制される時代になってきました。環境に配慮したもののづくりの変化に伴って、我々の生活を彩り鮮やかで豊かにしてくれる色材においても、人の健康と環境に有害になると懸念されるものは、安全な材料から成る代替品への転換が緊急課題となっています。

自然界には、様々な異なるメカニズムによって発色する色素が存在するので、それらの発色原理を正確に理解すれば、この問題の解決策を見いだせるはずです。一般的に、よく知られている染料や顔料は、可視光の一部もしくは大部分を吸収し、残りの波長の光を散乱や透過することによって発色します。例えば、有機化合物からなる色素は、二重結合が一つおきに連なった共役系を有し、この共役系の大きさによって、吸収する光の波長が変わります。水酸基やニトロ基などの官能基も共役系に影響を与えるため、有機化合物の分子構造と色には密接な関係があります。無機化合物の色は、遷移金属イオンの d 軌道が関与する光の吸収などを起源としています。つまり、従来の染料や顔料の色は、物質を構成する原子やイオンの電子配置、分子や結晶を構成する化学結合によって決まります。

可視光の吸収を伴うことなく、鮮やかな色を呈するものも存在します。例えば、可視光の波長の長さよりも小さな微粒子を分散した懸濁液などから青い色が生じるのは、微粒子によるレイリー散乱が原因です。レイリー散乱では、散乱光の強度は入射光の波長の 4 乗に反比例するので、短い波長の光ほど強く散乱されるからです。また、光の波長サイズの微細な秩序構造の存在によって、特定の波長の光が選択的に干渉して強められ、鮮やかな色を示すものもあります。この発色現象は、構造色と呼ばれます。これらの発色は、上述した染料、顔料による発色メカニズムとは異なり、特定波長の光を吸収する化合物は要しないことから、利用できる化合物の選択の幅が広がります。そのため、安全で安価な物質群の中から適切なものを選んで、色材の構築に利用できます。レイリー散乱を利用した系では、その色相を自在に変えることは難しいですが、構造発色性材料は、様々な色を示すものが自然界に沢山存在します。鳥、魚、虫、ほ乳類、爬虫類などのあらゆる生物や植物が利用し、鉱物にも構造色が見られます。これらの構造発色性材料は、自然界に無尽蔵に存在するタンパク質、多糖などの有機高分子やミネラル成分から構成されており、安定な複合化材料の利用で退色しにくいものも多いのです。例えば、数千年前に生息していた甲虫の羽の化石が、今でも鮮やかな構造色を示すことが報告されています。つまり、自然界に存在する構造発色性材料は、有害な重金属や化合物を使わずに様々な

色合いを示す安全で退色性の低い色材です。このような、自然界における構造発色性材料の存在感と有益性を認識すれば、我々の生活にも構造発色性材料が色材として役立つことに疑念を抱かないでしょう。我々は、この 20 年間に構造色の研究に携わった経験から、人類が直面する色材の環境や人体に対する影響の問題は、自然が駆使する構造発色性色材を安全で安価な素材から作ることと解決できると考えました。

図 1 単分散な球状シリカ微粒子から球状のコロイド結晶を調製



本研究では、粒径の揃った球状のシリカ微粒子を球状のコロイド結晶（フォトニック顔料）にしました（図 1）。すると、構成するシリカ微粒子のサイズに応じて鮮やかな構造色を示すようになります。粒径が、221 nm、249 nm、291 nm のシリカ微粒子を用いた場合、これらからなるフォトニック顔料は、それぞれ、青、緑、赤色を示します。

従来の色材は、シアン、マゼンダ、イエローの三色を基本とし、これらの組み合わせによってあらゆる色を再現できます。プリンターなどの印刷には、この色の三原色を用いた方法で、あらゆる色を作り出します。一方、このフォトニック顔料は、その発色メカニズムから判断すると、色の三原色による発色ではなく、光の三原色を利用することになります。すなわち、コンピューターやスマートフォンなどのディスプレイなどに利用される RGB（赤、緑、青）の組み合わせです。今回調製したフォトニック顔料を混合することで、原理的にはあらゆる色を表現できるようになります（図 2）。

【成果の意義】

我々は、色素色を用いた色材を主に利用していますが、その発色メカニズムから考えて、必要な色を表現するにはそれにあつた分子構造を検討する必要があります。そのため、環境や生物に負担をかけるような化合物を使用する場合も多くありました。しかし、生物が多用している構造色は、安全な素材のみを用いて様々な色を表現できます。今回、シリカという非常に安全な素材のみを用いてあらゆる色を表現することに成功したことで、環境や生物に負担の少ない色材を開発できる可能性を示しました。

国連サミットで採択された“持続可能な開発目標 (SDGs)”においても、環境に配慮した安全な化合物の利用が推進されております。今回の研究で用いた素材は、これまでに化粧品、食品添加物などにも利用されており、安全なものであるため、これらから鮮やかで様々な色を示す材料を構築する原理を開発したことは、我々の未来の生活に役に立つ技術になるでしょう。

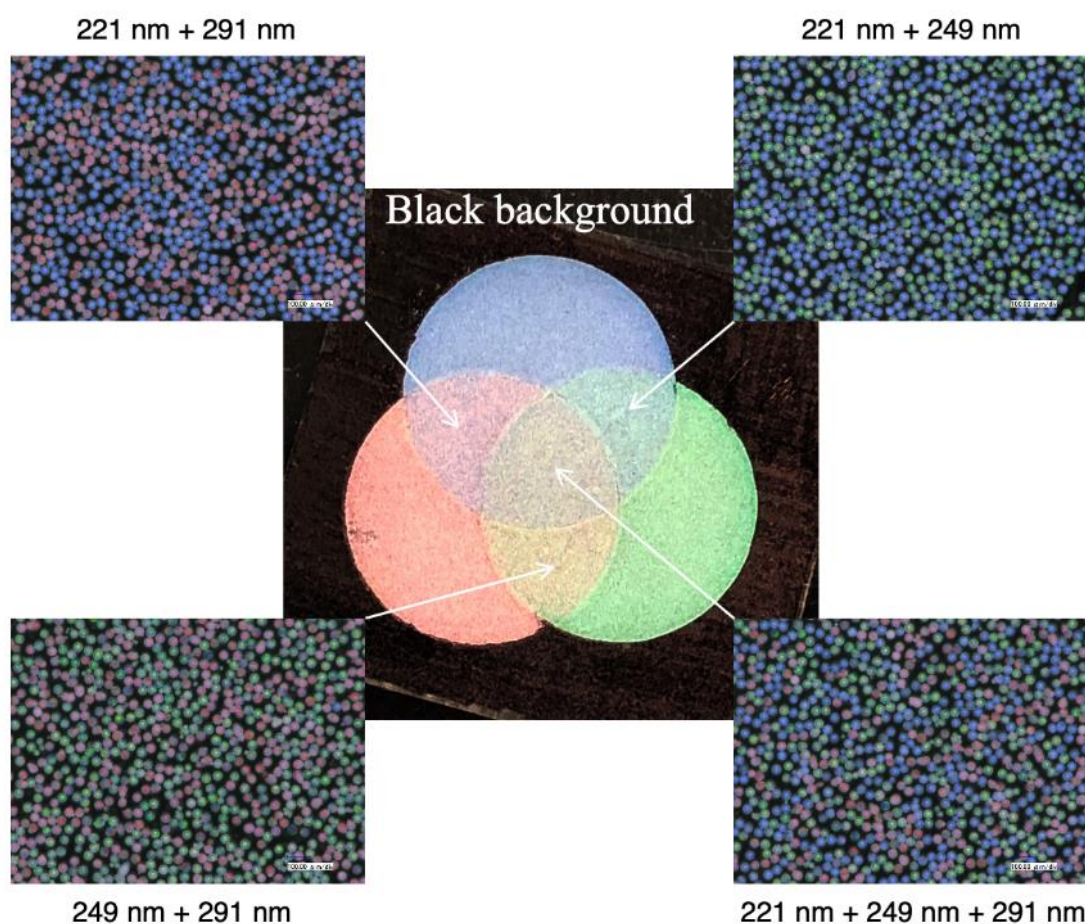


図2 様々な大きさのシリカ微粒子のみから成る三種類の色のフォトニック顔料を組み合わせることで様々な色を表現可能になった。図に示した数字は、フォトニック顔料を構成する球状シリカ微粒子の粒径

【用語説明】

注1) シリカ：砂や珪藻土の主成分として含まれ、地球上で二番目に多く存在する化合物です。

本研究で用いた非結晶性のシリカは、化粧品、食品添加物、顔料などとして用いられ、生体内にも微量に存在します。

注2) 二次粒子：最小単位の大きさの微粒子を一次粒子と呼び、それらが集合もしくは凝集した粒子を二次粒子と呼びます。

【論文情報】

雑誌名：ACS Applied Nano Materials

論文タイトル：Monodisperse Silica Nanoparticle-Carbon Black Composite Microspheres as Photonic Pigments

著者：Miki Sakai, Hyunji Kim, Yusuke Arai, Takuya Teratani, Youhei Kawai, Yuichi Kuwahara, Keisuke Abe, Yasuhiro Kuwana, Katsuji Ikeda, and Kazuhiko Yamada, Yukikazu Takeoka

DOI：[10.1021/acsanm.0c01366](https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01366)