

炭酸カルシウムの構造色の発現に及ぼす諸条件の影響

夏目莉紗子¹⁾, 梅垣哲士¹⁾, 小嶋芳行^{1)*}

Effect of various conditions on the expression of structural color of calcium carbonate

Risako Natsume¹⁾, Tetsuo Umegaki¹⁾, Yoshiyuki Kojima^{1)*}

^a Department of Materials and Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University, 1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308,

Abstract

In this study, we investigate the development of structural color of elliptical spherical vaterite with an average particle size of $0.66 \mu\text{m}$ synthesized using MEA. Since the vaterite crystal is an elliptical sphere with a length: width = 1: 0.7, a structural color corresponding to the wavelength of light in the visible light region from $0.7 \times$ average particle size to the average particle size could be observed. The strength of color development was related to the amount of crystals adhering to the slide glass and the overlap. That is, when there were few crystals attached to the slide glass, the structural color became lighter without interference. On the contrary, when crystals adhered in multiple layers, the particle size deviated greatly from the wavelength of visible light, and the structural color became lighter due to the dispersion of light. The optimum dip coating conditions for developing the structural color were to repeat 30 times at a suspension concentration of 0.04 % and an average pulling speed of $25 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. In addition, the equation that the light interference strengthens can be shown by $2d \cos \theta = (m + 1/2) \lambda$, and the complementary color of the calculated light wavelength matches the observed color.

Keywords : Vaterite, Structural color, Dip coating, Light interference

Received January 28, 2021; accepted February 17, 2021

1) Department of Materials and Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University, 1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, Japan

日本大学大学院理工学研究科物質応用化学専攻
〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

* E-mail: kojima.yoshiyuki@nihon-u.ac.jp

1 はじめに

構造色とは、コンパクトディスクやシャボン玉のように微細な構造をもつことにより発色する現象である。構造色はその物質の持つ色素の色とは異なった発色をし、光エネルギーを失わない、かつ重金属を用いないという特徴が挙げられる¹⁾。自然界で構造色を示すものとしては真珠や貝の真珠層があり、これらの主成分は炭酸カルシウムである¹⁾。貝の真珠層では長さ0.5-20 μm 、厚さ0.3-1.5 μm 程度であり、この大きさは光の波長に近似するため光の干渉を受け、様々な色をみることができる^{1),2)}。また、二酸化ケイ素の球状粒子も構造色を示すことが知られている。たとえば、粒径280nmでは緑、360nmでは赤紫になるなどの報告がみられる³⁾。ポリスチレンなどでも同様の構造色を示す⁴⁾。また、構造色は、粒径、粒子間距離、屈折率、配置、角度、粒子の色および形状に依存することが知られている⁵⁾。

炭酸カルシウムは、医薬品やプラスチック、ゴムの添加剤などの分野で広く利用されており、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトの3つの結晶多形が存在する⁶⁾。これら3つの多形は、それぞれ異なる粒子形態をもち、カルサイトは紡錘状や菱面体、アラゴナイトは柱状、バテライトは球状および板状の粒子形状となる。そのため、要求される形状は用途ごとに異なる。真珠層の炭酸カルシウムの形態はアラゴナイトといわれているが、アラゴナイトの板状結晶を生成させた例はない。これに対して、バテライトではこれまで球状および板状結晶の合成が報告されている⁷⁾。筆者らはすでに、水酸化カルシウム-二酸化炭素系反応によりモノエタノールアミン(MEA)を用いることで、微細な球状バテライト単一相の合成について報告している^{8),9)}。さらに、炭酸水素カルシウム水溶液を加熱することにより六角板状バテライトが生成することも報告している¹⁰⁾。このように、バテライトは板状および球状の形態を生成するには適した形態である。しかし、合成されたバテライトが構造色を示した例はない。それは平均粒径が1 μm 以下のバテライト単一相の合成例が確立されていないこと、微細な結晶を均一に並べられないためである。前報において、MEA水溶液濃度、温度を制御することにより、平

均粒径0.66~1.65 μm のバテライト単一相の合成に成功しており、平均粒径1.65 μm 以下のバテライト単一相で構造色が発現した。しかし、発色の濃さや色にむらがあった¹¹⁾。そこで、本研究では、0.66 μm の粒径に制御した楕円球状バテライトを用いて構造色を発現することを目的とし、構造色の発色に及ぼすバテライト結晶の粒径、懸濁液濃度および引き上げ速度の影響について検討を行った。

2 試料および実験方法

2.1 試料

バテライトの合成には、水酸化カルシウム(純度96%)およびモノエタノールアミン(MEA)、(純度99%)を用い、これらの試薬は関東化学社製である。また、炭酸化のための二酸化炭素ガス(純度99.95%)には、巴商会社製を用いた。ディップコート用の溶媒に用いたアセトン(純度99%)は関東化学社製である。

2.2 実験方法

2.2.1 楕円球状バテライトの合成

8 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に調製したMEA水溶液100 cm^3 に対して水酸化カルシウムを0.05 mol 添加し、0.5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 水酸化カルシウム懸濁液を調製した。この懸濁液の温度を55 $^{\circ}\text{C}$ に決定し、300 rpm でかくはんしながら、100% CO_2 ガスを500 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ でガラスボールフィルターを用いて20分間吹き込むことで炭酸カルシウム懸濁液を作製した。この懸濁液を10000 rpm で2分間遠心分離を行い、その後ろ過、洗浄することにより、楕円状バテライトを得た。得られた試料のキャラクタリゼーションは、X線回折、レーザ回折式粒度分布測定、マイクロスコブおよび走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。

2.2.2 構造色の発現方法

試料にアセトンを添加して懸濁液濃度を0.01-0.12%に調整し、45kHzの超音波洗浄器を用いてこの懸濁液に超音波を5分間照射してコーティング液(懸濁液)を作製した。ディップコートは、速やかにスライドガラス板(スライドガラス 松浪硝子背製)を懸濁液に浸漬させて引き上げ速度3-25 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ で引き上げた。これを最大40回繰り返して、ディップコートを行った。

構造色の写真は iPhone XR にて撮影した。なお、用いた光源の発光スペクトルを図 1 に示す。このスペクトルをみると青色と黄色の組み合わせで疑似白色となっていることがわかった。

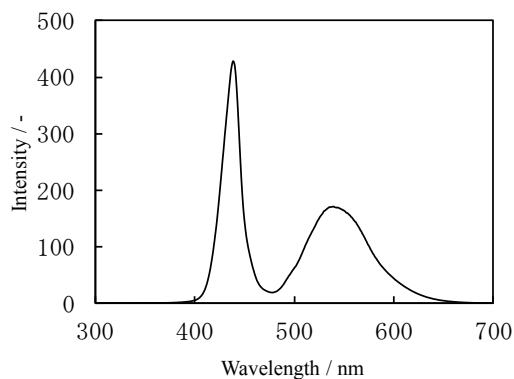


Fig.1 Emission spectrum of light source.

3 結果および考察

3.1 懸濁液濃度の影響

まず、合成した平均粒径 $0.66 \mu\text{m}$ のバテライトの SEM 写真を図 2 に示す。平均粒径は $0.66 \mu\text{m}$ であり、上下が平らとなった楕円球状であった。なお、長径に対する短径の割合は 0.7 であった。なお、X 線回折ではバテライトの単一相であることを確認し、粒度分布ではかなり分布幅の狭いものであった。

楕円球状バテライトを用いて懸濁液濃度を 0.01~0.12% に調整しディップコートを行った。図 3 に各懸濁液濃度でディップコートしたガラス板の下から光を照射した際の透過光の写真を示す。なお、ディップコート回数は 30 回とした。懸濁液濃度 0.01% では光の中心から外

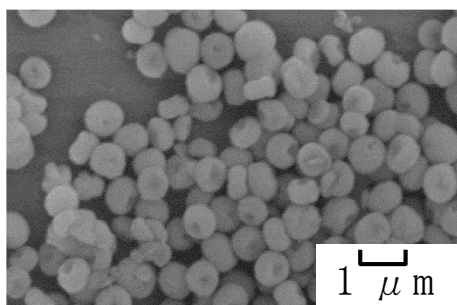


Fig.2 SEM photograph of spindle spherical vaterite with average particle size of $0.66 \mu\text{m}$.

になるに伴い構造色は、黄、赤、青、緑に変化していた。しかしながら、構造色の発現は明確ではなかった(a)。懸濁液濃度 0.04, 0.06% では構造色が (a) と比較して濃く発色していたが、0.04% のほうが各色の境目がはっきりしており、より強い発現であった ((b), (c))。懸濁液濃度 0.12% では構造色の発現は不明瞭となった (d)。

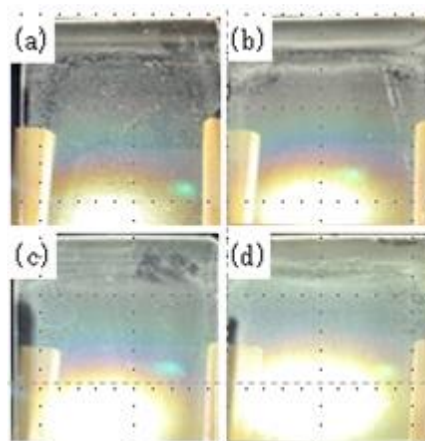


Fig.3 Photographs of samples changing concentration of suspension.
Average particle size: $0.66 \mu\text{m}$,
Suspension concentration / %
(a):0.01,(b):0.04,(c):0.06,(d):0.12

図 4 に試料のスライドガラス板表面をマイクロSCOPE および SEM 観察した写真を示す。まず、マイクロSCOPE 写真では、懸濁液濃度の増大に伴い、ガラス板上の粒子が多くなっているのが明確に観察された(a)-(d)。しかしながら、0.12% では白い部分が多く観察され、これは結晶同士が重なっていたためである(d)。さらに、詳細に観察するため、SEM 観察を行った。SEM 写真をみると、懸濁液濃度 0.01% では、バテライト結晶のガラス板への付着が非常に少なかった。このため、粒子による光の干渉が減少し、これにより構造色が薄いと考えられる(e)。懸濁液濃度 0.04% では、結晶の付着が増え、光の散乱が増加し、それにより構造色が濃く発現したと考えられる(f)。しかし、懸濁液濃度 0.06% では付着した粒子が落下してしまったのか、粒子数は 0.04% より少なくなっていた

(g). 懸濁液濃度 0.12%では結晶が積み重なって凝集体としてガラス板に付着していた(h). すなわち, 凝集体が光の透過を妨げることにより, 構造色が薄くなったと考えられる.

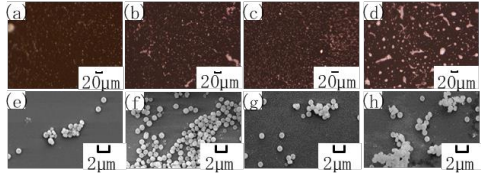


Fig.4 SEM and optical microscope images of samples synthesized changing concentration of suspension. Average particle size: $0.66\mu\text{m}$, Suspension concentration / % (a), (e):0.01, (b), (f): 0.04, (c), (g):0.06, (d), (h):0.12

3.2 ディップコート回数の影響

平均粒径 $0.66\mu\text{m}$ の楕円状バテライトを用いて, 構造色の発現に及ぼすディップコート回数の影響について検討した. 図5に各ディップコート回数において観察された構造色の写真を示す. 1回ディップコートした試料では全体的に黄色い構造色が観察された(a). 10回行った試料では1回の試料よりも黄色味が強く発現していた(b). さらに, 回数を重ねて30回行った試料では, 内側から黄, 赤, 紫そして緑の順に構造色が強く観察された(c). しかし, 40回ディップコートした試料は構造色がわずかに薄

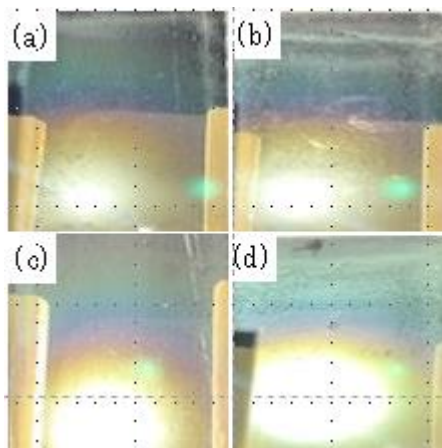


Fig.5 Photographs of structural color developed at each Number of dip coats. Average particle size: $0.66\mu\text{m}$, Number of dip coats / times (a):1,(b):10,(c):30,(d):40

くなった(d).

図6に各ディップコート回数を行ったスライドガラス板表面のマイクロスコブおよびSEM観察した写真を示す. 1回ディップコートした試料ではバテライト結晶がスライドガラスにまばらに付着しているのが観察された(e). そのため, 光の干渉が減少して, 構造色の発現が弱かったと推察した. 10回行った試料では1回行った試料よりも多くの結晶が付着していたが, 結晶が付着していない箇所もみられ, 結晶の付着の仕方が不均一であった(f). 30回行った試料では何も付着していない部分もあったがかなり緻密に結晶が付着していた(g). そのため, 構造色の発現が強まったと考えられる. 40回行った試料では結晶同士が重なった部分が多く, それにより乱反射して構造色が薄くなったと考えられる(h).

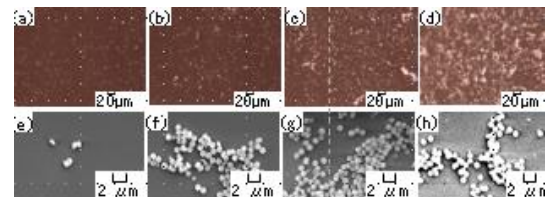


Fig.6 SEM and optical microscope images of samples synthesized changing concentration of Number of dip coats. Average particle size: $0.66\mu\text{m}$, Number of dip coats / times (a), (e):1, (b),(f):10, (c), (g):30, (d),(h):40

3.3 構造色の発現に及ぼすディップコート速度の影響

つぎに, 構造色の発現に及ぼすディップコート速度の影響について検討を行った. 図7に各平均速度でディップコートした試料の写真を示す. いずれの試料もディップコート回数は30回である. 最も速度が速い平均速度 $25\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ では結晶どうしの重なりはみられず, 結晶が均一に付着しているのが観察され, また内側から, 黄, 赤, 青, 緑の構造色が濃く発色した(a). 平均速度 $5.0\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ になると, 結晶が重なった白い筋がみられるようになった. また, 内側から, 赤, 黄, 青の構造色が確認できた(b). しかしながら, 各色の境目が曖昧になった. 最も遅い平均速度 $3.3\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ では, 白い筋が多く観察

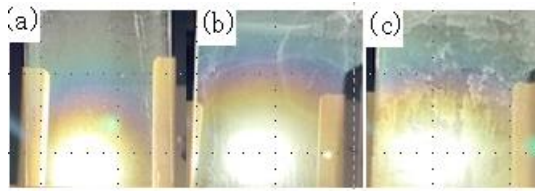


Fig.7 Photographs of samples changing average speed.
Average particle size:0.66 μm ,
Average speed / $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
(a):25,(b):5.0,(c):3.3

され、肉眼でも結晶が重なっていることが認識され、構造色も薄くなった(c)。

つぎに、これらの試料のスライドガラス板の表面のマイクروسコープおよびSEM写真を図8に示す。平均速度が遅くなるほど結晶が重なる部分が増加した。平均速度:25, 5.0 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ では結晶が1層または2層に並んでいた(d)。一方、平均速度:3.3 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ では結晶が3つ以上重なっている部分が多く、このため可視光の波長から粒径が大きく外れ、光が散乱して構造色がみえにくくなったと考えられる(f)。

3.4 構造色の発現機構

今回の研究において楕円球状バテライト結晶を並べて、そこに光を照射すると透過光で構造色が観察された。その色は観察側から黄、赤、青、緑となった。図9に構造色の入射角と発色を示す。

各色の入射角は黄が 65° 、赤が 61° 、青が 55° 、緑が 53° であった。今回は、ミー散乱のような光散乱現象が関係している可能性もあるが、楕円球状の粒子が層を形成していること

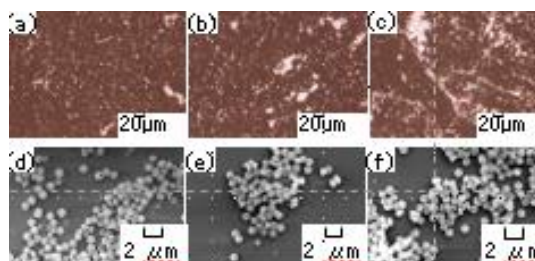


Fig.8 SEM and optical microscope images of samples changing average speed.
Average particle size:0.66 μm ,
Average speed / $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
(a), (d):25, (b),(e):5.0, (c),(f):3.3

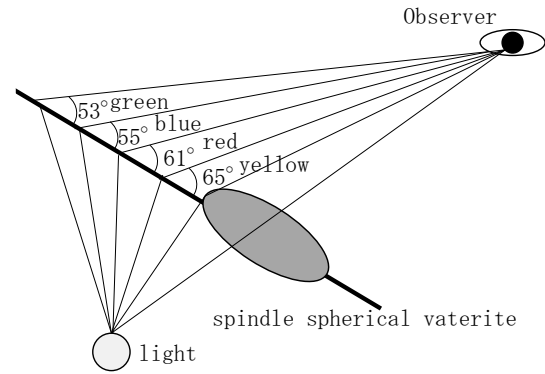


Fig.9 Incident angle of each structural color.

に着目し、近似的に薄膜干渉理論を用いて解析を試みた。光の干渉が強め合う式を

$$2dncos\theta=(m+1/2)\lambda$$

で表現することができる。ここで n : 屈折率, d : 厚み, λ : 波長であり, m : 整数, θ : 入射角である。バテライトの屈折率は 1.56–1.66 であり, 1.58 として計算を行った。厚みは結晶が長径:短径=1:0.7の楕円球状であることから $660 \times 0.7 = 462 \text{ nm}$ とした。また, $m = 1$ とした。黄色の入射角 $\cos\theta = 65^\circ$ として計算すると波長は 433nm となった。これは青色の波長であり, その補色の黄色が透過光として発色する。赤, 青, 緑の入射角で計算すると, 赤色の入射角 $\theta = 61^\circ$ のとき 497nm, 青色の入射角 $\theta = 55^\circ$ のとき 588nm, 緑色の入射角 $\theta = 53^\circ$ のとき 617nm を示した。それぞれの波長の補色は赤, 青, 緑色であり, 肉眼で観察した色とほぼ一致した。

4. おわりに

本研究では、MEA を用いて合成した平均粒径 0.66 μm の楕円球状バテライトを用いて、構造色の発現について検討を行った。結晶が長径:短径=1:0.7の楕円球状であることから、平均粒径 $\sim 0.7 \times$ 平均粒径に準ずる色が観察できた。スライドガラスに付着した結晶が少ないと、透過する光が減少し構造色が薄くなり、何層にも重なって付着すると可視光の波長から粒径が大きく外れ、光が分散し構造色が薄くなった。

そこで、構造色の現時点での最適なディップコート条件は、懸濁液濃度0.04%、平均速度25cm・s⁻¹で30回ディップコートした試料であった。また、光の干渉が強め合う式を $2d\text{ncos } \theta = (m+1/2)\lambda$ で表現することができ、求めた光の波長の補色と、観察できた色がほぼ一致した。

参考文献

- 1) K. Hashimoto, *J.Soc.Inorg.Mater.,Japan*, **2010**, *17*, 306-313.
- 2) N.Fukazawa, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **2010**, *11*, 574-576.
- 3) 特開 2016-534186
- 4) T.Ishizaki, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **2010**, *11*, 747-750.
- 5) Michinari Kohri et al. *LANGMUIR* **2019**, *35*, 5574-5580.
- 6) 守吉佑介 “無機材料必須 300-原理・物性・応用- “, 三共出版, **2008**, p.477-500.
- 7) 特開 2010-222161
- 8) Y.Kojima, Y.Kawamoto, R.Koshikawa, T.Umegaki, *J.Soc.Inorg.Mater.,Japan*, **2015**, *22*, 206-212.
- 9) Alexander Finnemore et al. *Biomimetic Layer-by-Layer Assembly of Artificial Nacre*, **2012**, *966*, 1-7.
- 10) Y.Kojima, A.Sadotomo, T.Umegaki, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **1992**, *100*, 1145-1153.
- 11) R.Natsume, T.Umegaki, Y.kojima, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **2020**, *27*, 163-168.