

# 虹のような色彩を放つ人工オパール構造色

小野 洋介（機械・材料技術部 ナノ材料グループ）

吉田 潤一郎（女子美術大学）

## 1. はじめに

本来無色の物質であっても、特定の色の光を強め合うように反射する構造を形成すると、色を発現する（構造色）。つまり、化学組成に縛られることなく、資源豊富で環境にやさしい材料を選択して色を発現することができる。その代表例として、数百ナノメートルの単分散粒子を密充填して作製される「人工オパール」が広く知られている。

人工オパールは、砂や窓ガラスの主成分である酸化ケイ素で作ることもできる。また、国宝「曜変天目茶碗」のような、見る角度（光の角度）によって色が変わるユニークな特徴を発現することも可能である。技術と美術の両面でメリットがあると考え、人工オパール技術を陶芸に応用することを目的として、美工連携となる女子美術大学との共同研究を実施した<sup>1)</sup>。研究を進める中で、粒径の大きい人工オパール粒子を合成することに成功し、これを塗布した場合に、わずかな光の角度の違いで色が変わる多彩な発色となることを発見した。ここでは、その理論的な考察を中心に述べる。

## 2. 実験方法

オルトケイ酸テトラエチル（TEOS； $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）をエタノール水溶液と混合し、室温で攪拌しながら1 mol/Lのアンモニア水を添加して粒子を析出させた。TEOS 10g；エタノール 20g；水 5g；アンモニア水 10g を標準条件としながら混合比率を変えて、粒径の異なる人工オパール分散液を得た。これらの分散液を1種類ずつ市販の陶器（東急ハンズ、カタログ No. 2401026303928）に筆で塗布し、室温で乾燥した。走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子JSM-IT200）を用いて、陶器表面の微構造を倍率50,000倍で観察した。SEM像の中から境界が鮮明な10個の粒子の直径を計測し、その個数平均径を求めた。上記実験を通して選定した人工オパール分散液を陶器に筆で塗り、大気中850°Cで1時間焼成して焼き付け、作品を制作した。

## 3. 結果と考察

試薬を室温で1晩混ぜた結果、牛乳のような白色の分散液が得られた。陶器の内面に筆で塗布したところ、エタノールを多く含むため室温でも1分程度で液が乾き、乾くとともに色を発現した。合成条件の異なる6種の分散液を用いて得られた、陶器表面のSEM像と陶器の外観写真を図1に示す。直径316 nmの人工オパールは赤紫、357 nmでは青のほぼ単色であったが、375 nmの場合は青を基調とし側面にかけて緑のグラデーションが見られた。より大きな415 nmでは緑～黄緑を基調とし側面にかけて黄、橙、

赤となる虹のような色彩が現れ、442 nm、473 nmの場合も底面付近に紫～青、緑や薄い橙を挟んで、側面が赤となる多彩な発色となった。角度を変えて撮影した写真から、同じ領域であっても視点（撮影点）の角度によって色が変わることが分かった。特に、(C)～(F)の陶器では、視方向と面が平行に近い手前側と、角度がついている奥側とで色の見え方が大きく異なった。人工オパールの構造色を発現するためには、図1のSEM像のように粒子の大きさを高度に揃える必要があり、大きい粒子を合成しようとする、粒子がゲル化（凝集）してしまう課題があった。我々は、ノウハウを積み重ねて実験条件を最適化し、図1(C)～(F)に示したような多彩な構造色を発現する粗大な人工オパールの合成に成功した。

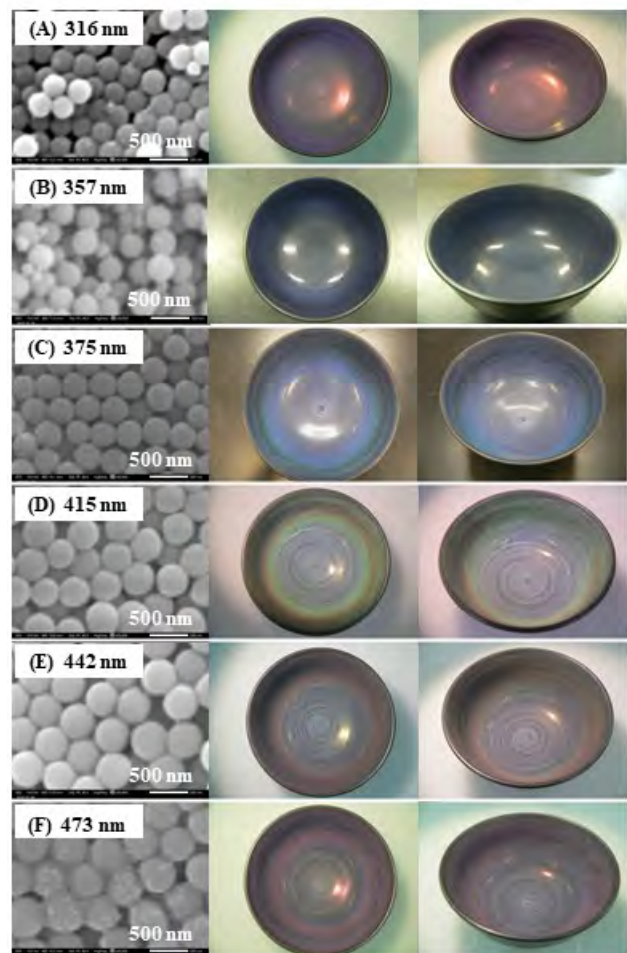


図1. 6種の人工オパール分散液を塗布した陶器のSEM像と、異なる角度からデジカメで撮影した外観写真。

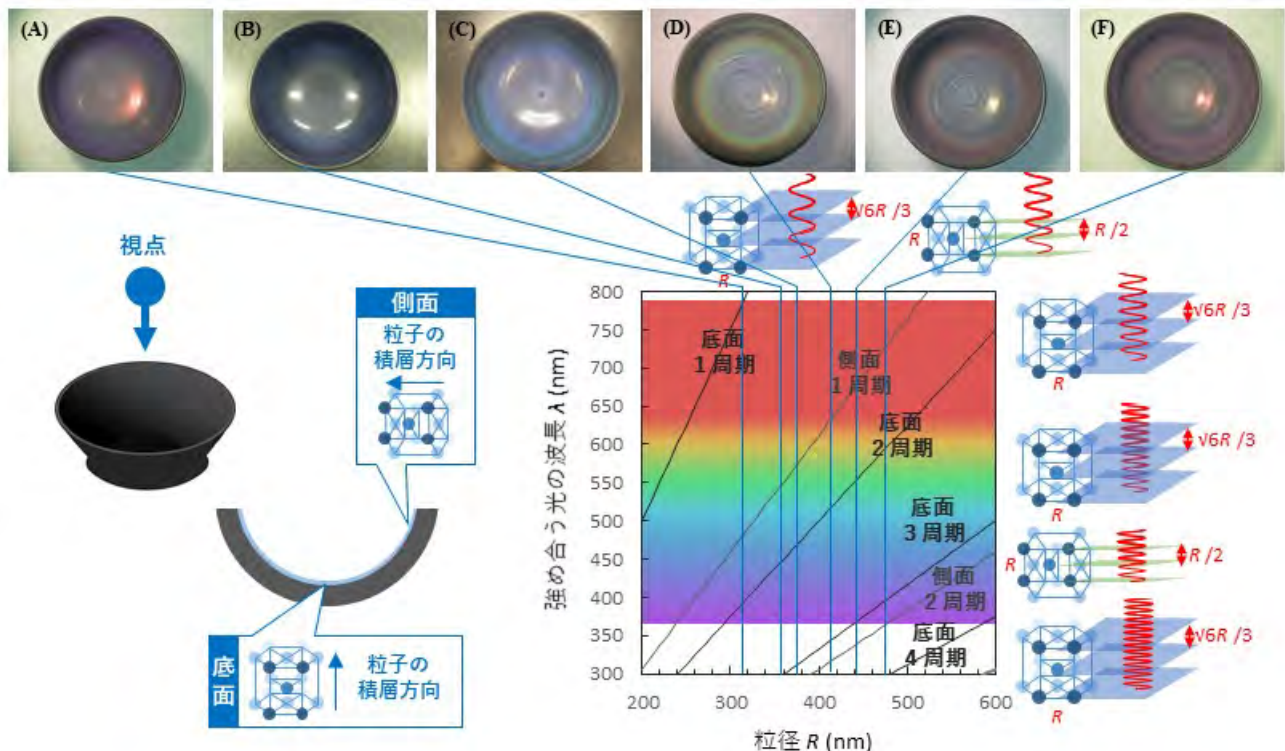


図2. 発見した構造色に関する考察図。上段：図1に示した陶器外観(再掲)、下段左：陶器の曲面に塗布した人工オパール粒子の積層方向を表す模式図、下段右：粒径  $R$  の粒子が作る周期構造が強め合うように反射する光の波長  $\lambda$  の計算結果。

続いて、図2により前記の現象を考察する。陶器を真上から見た場合、底面に塗布された人工オパール粒子の積層方向は視方向と平行となり、側面では垂直となる。視方向に対する積層方向が異なると、粒子が作る構造の周期間距離も異なり、その結果、強め合って反射される光の波長も異なる。色が陶器内側の曲面の角度に依存することは、真上から撮影した写真において同心円状に色が異なっていた結果からも裏付けられる。理論上、強め合って反射される光の波長  $\lambda$  は、周期構造の間隔  $D$ 、整数  $m$ 、屈折率  $n$  及び光の入射角度  $\theta$  の関数として次式で表される<sup>1)</sup>。

$$\lambda = 2(D/m)(n^2 - \sin^2\theta)^{1/2} \quad (1)$$

周期構造の間隔  $D$  は粒子の積層方向に応じて底面では  $\sqrt{6}R/3$ 、側面では  $R/2$  と表すことができ ( $R$  は直径)、この他に斜め方向にも周期構造は存在する。(1)式から計算した  $\lambda$  と  $R$  の関係を図2のグラフに示す。粒径が大きいと、整数  $m$  が2やそれ以上となる条件においても(1)式を満たす可視光域の  $\lambda$  が存在する。具体的には、粒径 378 nm では底面で青の光 ( $m=2$ ) が強められ、側面にかけて緑の光 ( $m=1$ ) が強められる計算となる。そのため、陶器(C)では青から緑のグラデーションが確認されたと思われる。同様に、415 nm では底面の青緑から側面にかけて赤の光が強められる計算となり、陶器(D)の外観とよく一致した。陶器(E)、(F)では、 $m=3$  条件下でも可視光が強められる計算となり複雑ではあるが、概ね外観と一致した。

近年、国宝「曜変天目茶碗」の美しい色彩が構造色と言われている。そこで、曜変天目茶碗の色彩をモチーフとした作品を制作した。図3に示すように、光の角度によって青↔緑と色が変わる特徴の発見を確認することができた。

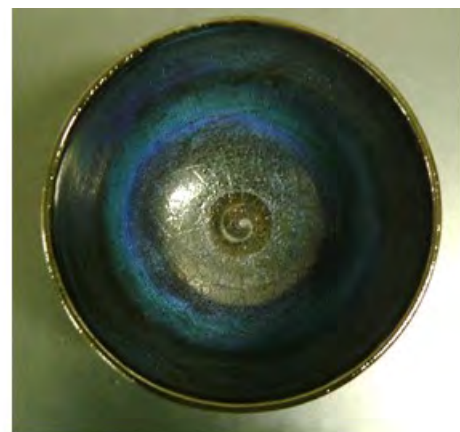


図3. 曜変天目の色彩をモチーフとした作品。1種類の人工オパールを塗布して焼成。光の角度に依存して青↔緑と色が変わる。

#### 4. 今後の展開

サステナビリティ時代の潮流に乗り、環境にやさしいレアメタルフリー顔料として、新しいデザインを可能とする高機能顔料として、人工オパールが実用化されるよう取り組む。随時、KISTEC メール技術相談フォーム等で、特許ライセンスや技術に関する相談を受け付けている。

#### 【参考文献】

1. Y.Ono, *J. Asian Ceram. Soc*, **8**, 578-585 (2020).

【外部発表】ポスター発表1件