

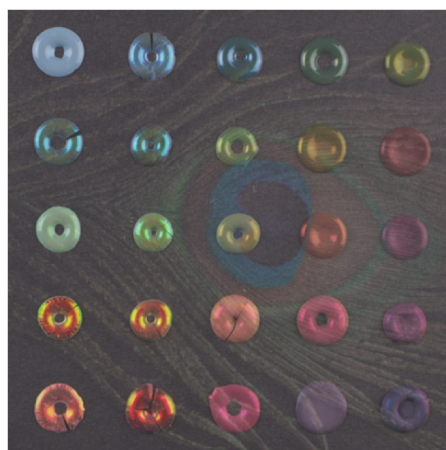
Accounts of Materials & Surface Research

Structural Color Materials from Melanin-Like Particles through Biomimetic Approach

Michinari KOHRI

Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University,
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan
kohri@faculty.chiba-u.jp

The beautiful structural colors in bird feathers are one of the brightest colors in nature, and some of the beautiful structural colors are created by subcellular-sized structures of melanin, which is produced by several enzymatic reactions of DOPA. In recent years, we have focused on the use of polydopamine, which is prepared by the self-oxidative polymerization of dopamine, as a mimetic material of melanin to produce structural color materials. We reported the biomimetic design of structural color materials inspired by both building materials and the microstructure of peacock feathers. Because colloidal particles that mimic melanin act as both components of the structural color material and scattering absorbers, high-visibility structural colors were formed using a single component. In this review, we provide an overview of recent studies on structural color materials based on polydopamine-based melanin-like particles. This simple and novel process of using melanin-like particles will be used in basic research on structural colors in nature as well as their practical applications such as structural color inks.



Keyword: Melanin, Polydopamine, Biomimetics, Structural color, Particles

Michinari Kohri is currently an associate professor in Chiba University. He received his B.S. (2002), M.S. (2004), and PhD degrees (2007) from Tohoku University under the supervision of Professor Shin-ichiro Shoda. From 2005 to 2007, he was a young research fellow of Japan Society for the Promotion of Science (JSPS). He then moved to Tohoku University (the Professor Tokujii Miyashita laboratory) as a research assistant professor. Following an assistant professor position in Chiba University (2008-2015), he was promoted to an associate professor in Chiba University (2015-). During this time, he was worked as a visiting researcher in University of Lyon (2012). His research interests focus on the development of functional materials based on the understanding of surfaces and interfaces through biomimetic approach. He received the Selected Lectures by Young Chemists (The Chemical Society of Japan, 2013), the Award for Encouragement of Research in Polymer Science (The Society of Polymer Science, 2013), President Award (Chiba University, 2014, 2015), Outstanding Invention Award (Chiba University, 2016), and the Nature Industry Award (Osaka Science and Technology Center, 2016).



バイオミメティックアプローチによる メラニン模倣粒子を基盤とする構造発色材料

桑折 道済

千葉大学 大学院工学研究院

1. 自然界におけるメラニンの役割

長い年月をかけて生物組織が鉱物などに置きかわってできる化石は、通常生物本来の色は残らない。しかし極稀に保存状態が良いと、当時の鮮やかな色彩が残った鳥の羽や昆虫の化石が発見されることがある。2010年にPrumらは、4,000万年前の鳥の羽毛の化石に色が残っており、この色は羽内部で形成されている微細構造に起因する「構造色」であること、ならびに微細構造を構築している素材は「メラニン」であることを報告した¹⁾。メラニンはアミノ酸ドーパの重合物で、ヒトを含む動物、植物、原生動物などにおいて普遍的に形成される黒褐色の色素である。紫外線から皮膚を守る働きがあり、ヒトの髪の毛の毛の成分としてもよく知られている。

紫外線吸収剤としての役割に加えて、前述の化石の例のように、自然界ではしばしばメラニンが構造色発現において重要な役割を担っている(Figure 1)。世界一美しい蝶として知られるモルフォ蝶の青色は、階層的な柵構造由来の構造色である²⁾。柵構造の下層にあるメラニン層が余分な散乱光や透過光を適度に吸収することで、コントラストの高い発色になっている。タマムシの体色は、多層膜由来の構造色である³⁾。メラニン顆粒を含む層と含まない層が20層ほど交互に積み重なった構造をしており、メラニン顆粒が選択的反射に寄与しない光を吸収するため、構造発色が際立っている。メラニンそのものが構造発色の源となる例として有名なのが、孔雀の羽毛の発色である⁴⁾。孔雀の羽毛内部では柱状型メラニン顆粒が規則正しい微細構造を構築するとともに散乱光を適切に吸収し、鮮やかな構造発色を実現している。微細構造構築と光吸収層とし

ての二役をこなしているメラニンを模倣した材料設計が可能となれば、バイオミメティックアプローチによる新たな構造発色材料の作製が期待される。

メラニンは、生体内ではドーパを前駆体として多段階酵素反応によって生成することから、人工的に作製するのは困難である。一方、2007年にLeeらにより、ドーパ代謝物であるドーパミンが、アルカリ性条件下で自己酸化重合により高分子化し、ポリドーパミンとして容易に得られることが報告された(Figure 2)⁵⁾。本稿では、ポリドーパミンをメラニン模倣体としてとらえて作製した、鮮やかで視認性の高い構造発色材料について、筆者らの研究を中心に概説する。

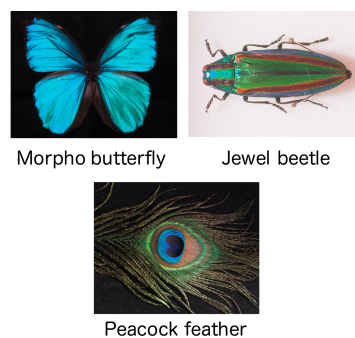


Figure 1. Structural colors in organisms.

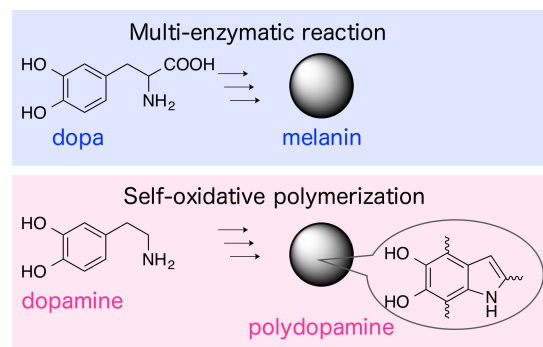


Figure 2. Synthetic pathway of melanin and polydopamine.

2. メラニン模倣粒子を用いた構造色の発現⁶⁾

ポリドーパミンは骨格内にベンゼン環、ヒドロキシル基およびアミノ基を有することから、 π - π 相互作用、水素結合ならびに静電相互作用等により、材質を問わず様々な材料表面に被覆可能である⁵⁾。このため従来は、表面改質剤として幅広く利用されてきた。筆者らもこれまでに、ドーパミンの重合条件を厳密に制御することで、各種機能団を導入した無色透明なポリドーパミン薄膜を基盤とする機能材料作製に関しての一連の研究を行ってきた⁷⁻¹⁰⁾。筆者らの研究も含めて通常、ポリドーパミンは基材表面で薄膜状に生成して使用されることが多い。

一方筆者らは、界面でのポリドーパミンの形態制御の検討時¹¹⁾に、ドーパミンの重合溶媒として水/メタノール混合溶媒を使用すると単分散なポリドーパミン粒子が得られることを見出した。さらに、得られたポリドーパミン粒子の水分散液を粒子濃度 50%まで濃縮して配列規制を促すと、鮮やかな構造色が得られることを、世界に先駆けて報告した⁶⁾。ポリドーパミン粒子の粒子径を変化させることで、粒子径に依存する選択反射波長が可変である(Figure 3a)。メラニンとほぼ同じ組成の黒色材料であるポリドーパミン粒子を用いて微細構造を形成することで、構造色が発現するとともに散乱光が吸収され、水媒体中で鮮やかな構造発色が初めて実現された。

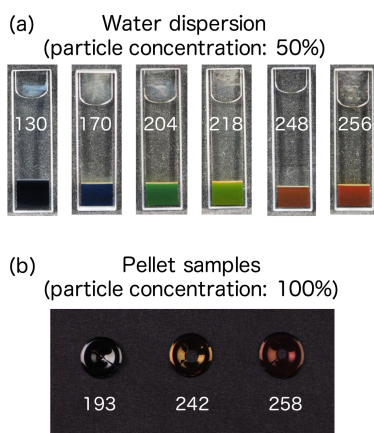


Figure 3. Structural colors from assembly of polydopamine melanin-like particles. Particle concentrations: (a) 50%, (b) 100%.

3. 固体状態で高視認性構造発色の実現¹²⁾

構造色材料の応用の1つとしてインク化があげられる。インクとして利用するにあたっては、最終的に固体状態での発色が重要となる。そこで、ポリドーパミン粒子の水分散液を乾燥させた固体ペレットを作製した(Figure 3b)。しかし、構成成分すべてをポリドーパミンで作製した粒子は黒色度が高すぎ、全体的に暗い発色となった。構造色インクの作製にあたって必須となる、固体状態でかつ通常的环境光下での構造発色の実現に向け、メラニン模倣粒子の黒色度制御が次の課題となった。

再び自然に目を向けると、メラニンの黒色度制御を達成している例があることがわかった。最近の報告によると、七面鳥の羽毛内部のメラニンは、コアが空気でシェルがメラニンからなる階層型の中空構造をとっており、コアとシェルの比率により黒色度が適切に制御されている¹³⁾。そこで筆者らは、単分散なポリスチレン粒子(粒子径 237 nm)をコアとし、その周りをポリドーパミンで被覆したコア-シェル粒子を設計し、黒色度が制御可能な新たな階層型メラニン模倣粒子を作製した(Figure 4)。ポリドーパミンシェルの膜厚は仕込みのドーパミンモノマーの濃度によって容易に制御可能であり、膜厚を変化させることで、粒子の黒色度制御に成功した。

次に、コア-シェル粒子の水分散液をシリコンラバー上に滴下・乾燥することで固体ペレットを作製し、その過程を観察した(Figure 5)。乾燥前の分散液はポリドーパミンの吸収に起因する茶色であったが、水の蒸発とともに粒子間距離(d)が狭まり集積構造が形成されることで構造発色が確認された。水が完全に蒸発すると最密充填構造の集積体が形成されることがわかった。

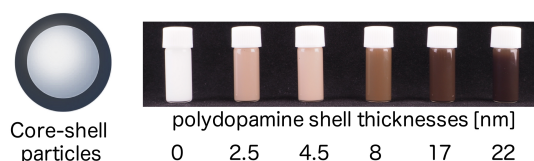


Figure 4. Core-shell particles having different blackness.

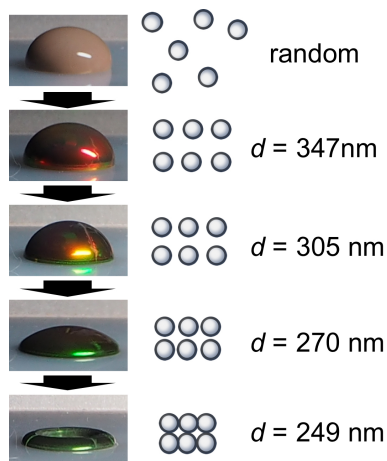


Figure 5. Creation process of pellet samples.

本系においては、ポリスチレンコア粒子の粒子径とポリドーパミンシエルの膜厚を任意に調整することで、容易に多彩な構造色の発現が可能である (Figure 6)。コア材料であるポリスチレン粒子のみでペレットを作製すると、内部の多重散乱に起因する乳白色なペレットが得られた一方、わずか 3 nm のポリドーパミンシエル層を被覆するのみで、通常的环境光下においても構造色の視認性が劇的に向上した。また、ポリドーパミンシエルの膜厚によって粒子表面の粗さが制御可能であるという大きい特徴がある。コア-シエル粒子は、アルカリ性水溶媒に分散させたポリスチレンコア粒子存在下で、ドーパミンを重合することで調製する。この際、コア粒子表面のみならず、水媒体中でもドーパミンの重合が並行して進行する。このため、モノマー濃度が高くなると、媒体中での不溶性のドーパミンオリゴマーの生成量が増え、これらが粒子表面に吸着堆積することで粒子表面の凹凸が大きくなることがわかった。粒子表面の粗さは、構造色の角度依存性に重要な、粒子配列に大きな影響をもたらす。実際に、ポリドーパミンシエル膜厚が薄いと、つまり粒子表面の凹凸が小さく滑らかなとき、粒子は規則正しいコロイド結晶構造をとり、角度依存性のある虹色構造色を発現した (Figure 7)。対してポリドーパミンシエルの膜厚が厚いと粒子表面は粗くなり、規則正しく配列することが物理的に困難になる。このためアモルファス構造を形成しやすく、結果として角度

依存性の少ない単色構造色が得られた (Figure 7)。

自然界においても、孔雀の羽では長距離にわたって周期的な配列構造が形成されていることから、ブラッグ反射により虹色構造色が発現する⁴⁾。一方、ノドムラサキカザリドリの青い羽の内部では、メラニン顆粒と色素が複合しアモルファス構造が形成されている。アモルファス構造においては、周期構造はないものの短距離秩序性は保持されており、特定の波長が選択的に反射・増強され単色構造色が得られる¹⁴⁾。人工的に構造色材料を作製するにあたっては、使用用途に応じた虹色構造色と単色構造色の作り分けが重要である。筆者らの系では、シエルの膜厚を制御するだけで、構造色の角度依存性の有無を容易に作り分けることが可能である。

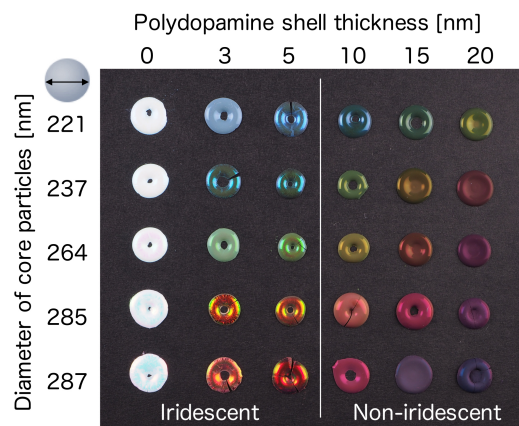


Figure 6. Structural color pellets from core-shell particles.

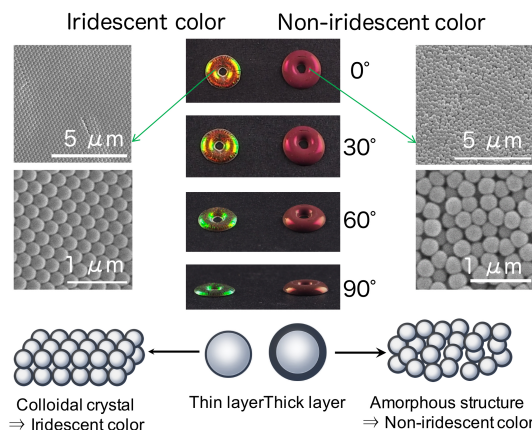


Figure 7. Iridescent and non-iridescent structural colors.

4. 粒子積層膜の膜厚と構造発色の関係¹⁵⁾

前項で紹介したペレット材料は厚さが数 mm のサンプルであるが、インク化にあたってはサンプルの膜厚が重要となる。そこで、ディップコート法を用いて、膜厚の制御された構造色フィルムを作製を行った。ディップコート法は、粒子分散液に浸漬した基板を一定速度で引き上げることで、溶媒が蒸発する過程で生じる粒子間のメナスカスにより粒子同士が引き寄せられ、粒子の自己集合が促される手法である。各種パラメーターを検討したところ、基板引上速度 $0.1 \mu\text{m/s}$ の時、粒子が最密充填構造で集積したコロイド結晶構造が構築され、虹色構造色を示す膜が得られた。

粒子濃度 $0.3\sim 3.0 \text{ wt}\%$ の間では、作製したフィルムはいずれもコロイド結晶構造を形成した (Figure 8a)。フィルム断面を SEM で観察したところ、粒子濃度 $0.3 \text{ wt}\%$ で作製したフィルムの膜厚は約 $1.28 \mu\text{m}$ (粒子積層数: 6 層) であった (Figure 8b)。粒子濃度が増加するに従って膜厚も増加し、粒子濃度 $3 \text{ wt}\%$ では約 $12 \mu\text{m}$ (62 層) となり、視認性の高い構造色フィルムが得られた (Figure 8c)。各フィルムの反射スペクトルを測定したところ、フィルム膜厚の増加に伴って反射率は急激に増加した。同様に透過スペクトルを測定したところ、膜厚が厚くなるにつれて透過光が減少したことから、吸収能のあるメラニン模倣粒子を積層したことで、フィルム内部での多重散乱と透過光が抑制されることが示された。

次に、背景色が構造発色に与える影響を検討した。青色、緑色、赤色の構造色をそれぞれ発現する 3 種類のメラニン模倣粒子を用いて、ディップコート法によりフィルムを作製した (引上速度: $0.1 \mu\text{m/s}$, 粒子濃度: $3 \text{ wt}\%$)。比較のために、ポリスチレンコア粒子を用いるフィルムも同様の手法で作製し、計 6 種類の構造色フィルムを、背景色を黒色と白色にしてそれぞれ観察した。コア粒子で作製した 3 種類のフィルムの場合、黒色背景では白濁した色ではあるものの青色、緑色、赤色の構造発色が確認された (Figure 9a) が、白色背景で観察すると多重散乱に起因する白色効果が大きく、

構造発色を確認することができなかった (Figure 9b)。一方、メラニン模倣粒子で作製したフィルムは、黒色背景に置くと高い視認性の構造発色が得られた (Figure 9c)。また、白色背景においても、若干淡い発色となるものの、ヒトの目でもはっきりと構造発色の様子が確認され (Figure 9d)、インク化において重要な、背景色に依存しない構造発色が可能であることが示された。

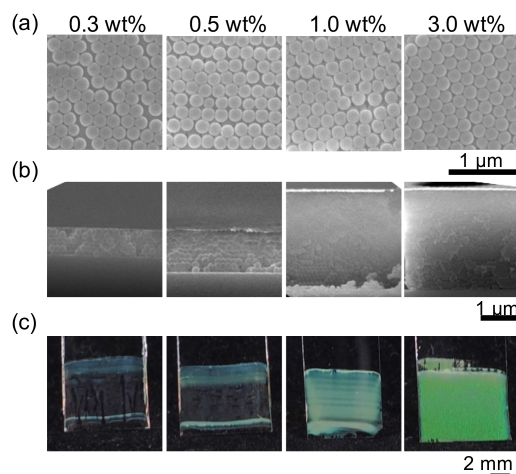


Figure 8. (a) SEM, (b) cross-section SEM, and (c) photographs of structural color films from melanin-like particles.

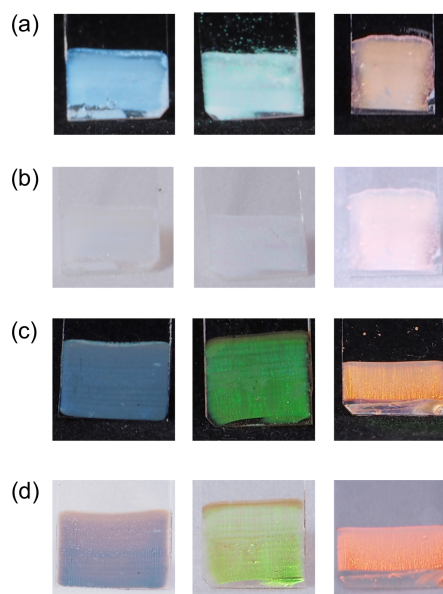


Figure 9. Structural color films from core particles on (a) black and (b) white background. Films from melanin-like particles on (c) black and (d) white background.

5. 3次元構造発色体の作製¹⁶⁾

コロイド粒子の集積により発現する構造色は、濃縮状態での粒子配列が崩れると構造色が消失するため、材料としての利用に際しては、コロイド粒子を濃縮状態で適切に固定することが重要となる。そこで、水/油界面を利用してメラニン模倣粒子を集積・固定化し、3次元構造を有する構造色ボール、ならびに構造色ファイバーの作製を行なった。

連続相の有機溶媒との接触に伴う溶解抑制のため、ジビニルベンゼンで架橋したポリスチレン粒子をコア材とし、4 nm 程度のポリドーパミンを被覆してコア-シェル粒子を作製した。分散相にコア-シェル粒子水分散液、連続相としてスパン 85 を含むドデカンを使用し、SPG 膜乳化法を用いてコア-シェル粒子を内包したエマルションを作製すると、白濁したエマルションが観察された (Figure 10a,b)。得られたエマルションを 60°C で 4 時間加熱すると、緑色の構造色の発現が確認された (Figure 10c)。加熱前は粒子径が約 80 μm であった粒子内包エマルションが、加熱後は約 12 μm まで減少した (Figure 10b,c)。SEM 画像より、粒子が密に集合した粒子径約 10 μm 程度の球状コロイド結晶が観察され (Figure 10d,e)、溶媒拡散に伴いメラニン模倣粒子の自己集合が促され、構造色ボールが得られることがわかった。

粒子内包液滴を連続的に形成し、ファイバー状材料の作製を試みた。分散相にコア-シェル粒子の水分散液とポリビニルピロリドン水溶液の混合溶液、連続相に THF を用いて、T 字型マイクロ流体デバイス内を用いて構造色ファイバーを作製した (Figure 11a)。コア-シェル粒子は THF に対する分散安定性は低いため、THF 中を流れる内層の水が外層へ拡散し、粒子によって構成されたファイバーが析出した (Figure 11b)。ポリビニルピロリドンが粒子間の隙間を埋めることでファイバー構造が維持された。得られたファイバーは直径約 10 μm で、比較的柔軟な構造であることがわかった。ファイバーをガラス基板上で乾燥させると、緑色の構造色が確認でき (Figure 11c)、湿式紡糸による構造色ファイバーの作製に成功した。

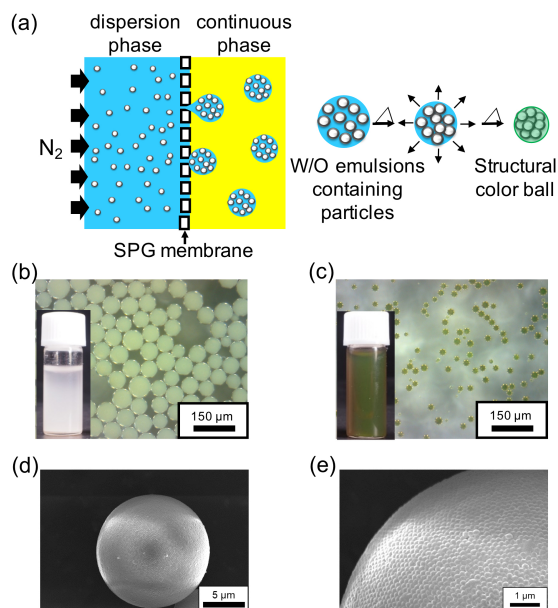


Figure 10. (a) Preparation of structural color balls by membrane emulsification technique. Microscope images of particles capsulated emulsion (b) before and (c) after heating. Insets shows the dodecane dispersion of samples. SEM images of structural color ball (d) overall view and (e) surface.

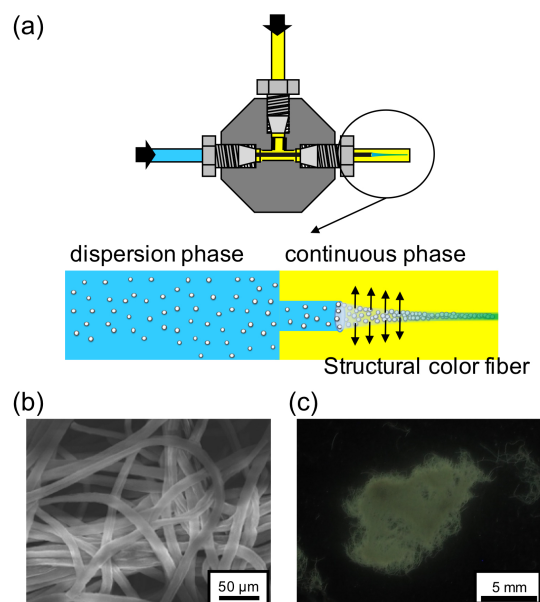


Figure 11. (a) Preparation of structural color fibers by microfluidic emulsification and solvent diffusion. (b) SEM image and (c) digital camera image of the structural color fibers.

6. 粒子混合による中間構造色の発現¹⁷⁾

通常、コロイド粒子の集積による構造色発現においては、使用する粒子の粒子径を変えることで構造発色の波長を変化させることができる。筆者らの系においても、メラニン模倣粒子のコア粒子の粒子径や、ポリドーパミンシェル層の膜厚を変化させることで、多彩な構造発色が得られる。一方、インクとしての利用を考えると、複数の粒子の混合による色調変化は重要な課題であるが、報告例はほとんどない。メラニン模倣粒子は、粒子径が均一な粒子由来の構造色と、黒色による余分な散乱光の吸収が同時に達成され、添加剤を加えずに1種類の粒子のみでの彩度の高い構造発色が可能な大きい特徴がある。そこで、粒子径の異なる2種類のメラニン模倣粒子の混合により構造発色を制御し、中間構造色の発現を検討した。Table 1 に示す3種類の粒子(P1、P2、P3)を作製し、任意の比率で各粒子を混合してペレット材料を作製し、発現する構造色の評価を行った。

Table 1. P1, P2, and P3 Particles.

Sample name	Size of core particles [nm]	Shell thickness [nm]	Diameter of the core-shell particles [nm]
P1	232	4.5	241
P2	251	4.0	259
P3	287	5.5	298

Figure 12 に、P1、P2、P3 の各粒子を任意の割合で混合して作製したペレットを示す。P1、P2、P3 粒子の単体の集積ペレットはそれぞれ青、緑、赤色の構造色を発現する一方、80/20、60/40、50/50、40/60、20/80 の比率で各粒子を混合して作製したペレットは中間の色を発現した。粒子混合によって得られたペレットの反射スペクトルは混合比によってレッドシフトし、混合粒子の平均粒子径により最大反射波長が制御できることがわかった。一方、粒子の混合比が増加するに従って反射率は減少する傾向にあり、これはペレット表面における粒子

の配列度が原因であると考えられる。

材料表面での粒子配列は、発現する構造色の角度依存性などの色調、反射特性に大きく影響する。そこで、粒子配列の可視化を試みた。P1 と P3 粒子を混合して作製したペレット表面の SEM 画像を Figure 13a に示す。ピンクで塗りつぶした P3 粒子は、特定のドメインは形成せずに適度に分布していることがわかった。より詳細な検討のため、ボロノイ分割による評価を行なった。ボロノイ分割とは、ある距離空間上の任意の位置に配置された複数個の点(母点)に対して、同一距離空間上の他の点かどの母点に近いかによって領域分けを行う手法である。SEM 画像より抽出した各粒子の中心を母点としてボロノイ分割を行い、区分ごとに色分けをした(Figure 13b)。白色箇所は、粒子が密に配列して形成される正六角形の区分である。粒子混合割合に応じて白色箇所の割合も変化することが確認され、数物理学的解析により粒子配列の乱れを評価できることが示された。

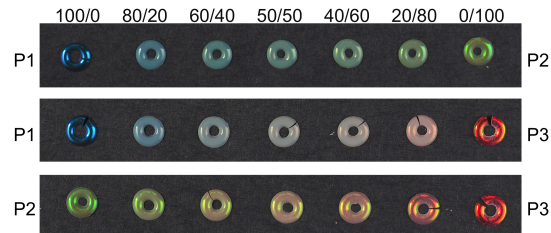


Figure 12. Digital camera images of structural color pellets created by mixing P1+P2, P1+P3, and P2+P3 particles.

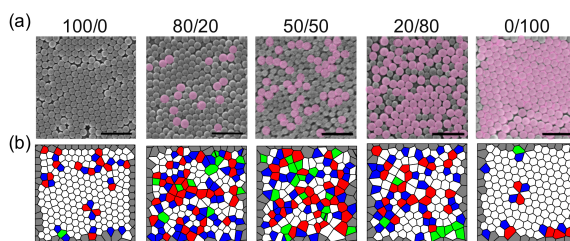


Figure 13. (a) SEM images of the pellet surfaces prepared by mixing P1+P3 particles. P3 particles are marked in pink. (b) Voronoi diagrams created from SEM images.

7. 周辺動向と将来展望

メラニン素材とする生物の構造色発現においては、メラニンが構築する微細構造由来の構造色が発現するとともに、メラニンの黒色が散乱光を適度に吸収し、結果として視認性の高い構造発色が得られている。2015年に筆者らが初めてメラニン模倣粒子による構造発色について報告後、筆者らの論文⁶⁾を引用して、ポリドーパミンを素材とする構造色材料に関する報告がアメリカ、韓国、中国などの複数の研究グループよりなされている。

Wuらは、ドーパミンの重合系を静置して反応を行うと、気液界面にポリドーパミン薄膜が生成し、薄膜干渉由来の構造色が発現することを報告している¹⁸⁾。この際、下層の水相には多分散なポリドーパミン粒子が生成しており、この黒色粒子が散乱光を抑制し発色の彩度を際立たせるとしている。筆者らも無機成分を導入したポリドーパミン薄膜作製時に同様の現象を見出しており、薄膜と黒色粒子による階層構造が構造色の彩度向上に有効であることを報告した¹⁹⁾。Xiaoらは、粒子径100 nm程度の単分散なポリドーパミン粒子を積層した薄膜が構造色を発現し、積層膜の厚みにより色が可変であることを報告している^{20,21)}。この他にも、Zhangらによるポリドーパミン薄膜による干渉を利用した構造発色材料²²⁾、Choらによるポリドーパミン粒子固定化膜を用いた偽造防止技術への応用²³⁾、Yiらによる逆オパール構造を利用した構造発色体の作製²⁴⁾などが相次いで報告され、小さいながらも新たな研究領域が開拓されつつある。

メラニンを模倣した材料設計が有効であることがわかってきた一方で、微細構造の素材として、自然はなぜメラニンを選択したのか？という根本的な疑問も残っている。エネルギー的に生成しやすい、生体内で多く存在するアミノ酸誘導体である、などいくつか考えられるが理由は定かではない。ポリドーパミンは容易に合成可能なメラニン模倣体であることから、構造色に代表される応用研究の材料として有用であるのみならず、自然現象を理解する一助となるかもしれない。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金(基盤研究 B(17H03110)、挑戦的萌芽研究(16K14072)、新学術領域「生物規範工学」(15H01593)、若手研究 B(26810065))、千葉大学 VBL プロジェクト、野口遵研究助成金、日揮・実吉奨学会、村田学術振興財団、畠山文化財団、コニカミノルタ科学技術振興財団、池谷科学技術振興財団からの補助を受けて行った。また、引用文献に記載されている多くの研究者、学生諸氏との共同研究による成果であり、ここに深く感謝する。

参考文献

- 1) J. Vinther, D. E. G. Briggs, J. Clarke, G. Mayr, and R. O. Prum, *Biol. Lett.*, **2010**, *6*, 128-131.
- 2) S. Kinoshita, S. Yoshioka, Y. Fujii, and N. Okamoto, *Forma*, **2002**, *17*, 103-121.
- 3) S. Yoshioka, S. Kinoshita, H. Iida, and T. Hariyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2012**, *81*, 054801.
- 4) S. Yoshioka and S. Kinoshita, *Forma*, **2002**, *17*, 169-181.
- 5) H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, and P. B. Messersmith, *Science*, **2007**, *318*, 426-430.
- 6) M. Kohri, Y. Nannichi, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 720-724.
- 7) M. Kohri and A. Kawamura, "Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects" (Eds. A. Mendez-Vilas and A. Solano-Martín), Formatex Research Center, **2016**, pp. 159-168.
- 8) M. Kohri, H. Kohma, Y. Shinoda, M. Yamauchi, S. Yagai, T. Kojima, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 2696-2702.
- 9) M. Kohri, Y. Shinoda, H. Kohma, Y. Nannichi, M. Yamauchi, S. Yagai, T. Kojima, T. Taniguchi, and K. Kishikawa,

- Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, *34*, 1220-1224.
- 10) M. Kohri, H. Kohma, K. Uradokoro, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, *J. Colloid Sci. Biotechnol.*, **2014**, *3*, 337-342.
- 11) M. Kohri, Y. Nannichi, H. Kohma, D. Abe, T. Kojima, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2014**, *449*, 114-120.
- 12) A. Kawamura, M. Kohri, G. Morimoto, Y. Nannichi, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 33984.
- 13) M. D. Shawkey, L. D'Alba, M. Xiao, M. Schutte, and R. Buchholz, *J. Morphol.*, **2015**, *276*, 378-384.
- 14) R. O. Prum, R. Torres, S. Williamson, and J. Dyck, *Nature*, **1998**, *396*, 28-29.
- 15) M. Kohri, S. Yamazaki, A. Kawamura, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2017**, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.035.
- 16) M. Kohri, K. Yanagimoto, A. Kawamura, K. Hamada, Y. Imai, T. Watanabe, T. Ono, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, doi:10.1021/acsami.7b03453.
- 17) A. Kawamura, M. Kohri, S. Yoshioka, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, *Langmuir*, **2017**, *33*, 3824-3830.
- 18) T. F. Wu and J. D. Hong, *Biomacromolecules*, **2015**, *16*, 660-666.
- 19) A. Kawamura, M. Kohri, H. Oku, K. Hamada, K. Nakagawa, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, *Kobunshi Ronbunshu*, **2017**, *74*, 54-58.
- 20) M. Xiao, Y. Li, M. C. Allen, D. D. Deheyn, Y. Xiujun, J. Zhao, N. C. Gianneschi, M. D. Shawkey, and A. Dhinojwala, *ACS Nano*, **2015**, *26*, 5454-5460.
- 21) M. Xiao, Y. Li, J. Zhao, Z. Wang, M. Gao, N. C. Gianneschi, A. Dhinojwala, and M. D. Shawkey, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 5516-5521.
- 22) C. Zhang, B. Wu, Y. Du, M. Ma, and Z. Xu, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 3898-3902.
- 23) S. Cho, T. S. Shim, J. H. Kim, D. Kim, and S. Kim, *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1700256.
- 24) B. Yi and H. Shen, *Chem. Commun.*, **2017**, doi: 10.1039/C7CC04154C.