

アカデミックプログラム [A講演] | 19. コロイド・界面化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 A1442(14号館 [4階] 1442)

[A1442-2pm] 19. コロイド・界面化学

座長：佃 達哉、白幡 直人

◆ 英語

13:00 ~ 13:10

[A1442-2pm-01]

ポリビニルピロリドンで安定化された新規魔法数クラスターAu₆₉の合成と触媒性能の評価○大澤 拓也¹、増田 晋也¹、高野 慎二郎¹、佃 達哉¹ (1. 東大院理)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[A1442-2pm-02]

異種金属を導入したジホスフィン配位金クラスターの合成と特性

○森田 空翔¹、村田 千夏¹、齋藤 結大²、七分 勇勝^{1,2}、小西 克明^{1,2} (1. 北大院環境、2. 北大地球環境)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[A1442-2pm-03]

近赤外応答を示すAg-Au-Te量子ドットの液相合成と光化学特性制御

○吉川 篤史¹、宮前 千恵¹、秋吉 一孝¹、亀山 達矢¹、佐藤 弘規²、大嶋 優輔²、鳥本 司¹ (1. 名古屋大学大学院、2. 田中貴金属工業 (株))

◆ 英語

13:30 ~ 13:40

[A1442-2pm-04]

Controllable Plasmonic Properties of Cu-Ge-S Multinary Quantum Dots with Ag⁺ Doping○YUNING MU¹, Kazutaka Akiyoshi¹, Tatsuya Kameyama¹, Fujihira Norikazu², Torimoto Tsukasa¹
(1. Nagoya University, 2. Murata Manufacturing Co., Ltd)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[A1442-2pm-05]

酸素還元反応触媒用のL1₁型Pt-Cu-Co三元合金ナノ粒子の合成○松本 憲志¹、坂口 妃万里²、佐藤 良太¹、内本 喜晴³、寺西 利治^{1,2} (1. 京都大学化学研究所、2. 京都大学大学院理学研究科、3. 京都大学大学院人間・環境学研究科)

◆ 英語

13:50 ~ 14:00

[A1442-2pm-06]

多元素金属硫化物ナノシートの合成

○向吉 恵¹、北川 宏¹ (1. 京大院理)

◆ 英語

14:00 ~ 14:10

[A1442-2pm-07]

超臨界流体を用いた金属及び酸化物ナノ粒子の新規同時フロー合成

○宮下 星河アーツ¹、草田 康平^{2,3}、北川 宏³ (1. 京都大学理学部、2. 京大白眉センター、3. 京大院理)

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[A1442-2pm-08]

フロー式画像解析によるCNTアグリゲートの分散評価マップ

○小橋 和文¹、フタバドン¹、室賀 駿¹、山田 健郎¹、岡崎 俊也¹、畠 賢治¹ (1. 産業技術総合研究所)

14:20 ~ 14:30

休憩

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[A1442-2pm-09]

遠心分離・再分散によって精製した銀ナノ粒子凝集体のSERS特性

○小山 奈津季¹、福岡 隆夫^{2,3}、奥 健夫⁴、秋山 毅⁴ (1. 滋賀県立大学大学院、2. アーカイラス株式会社、3. 京都大学、4. 滋賀県立大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[A1442-2pm-10]

粒子界面に蛍光部位を導入したシリカコート金ナノロッドの創製

○新森 英之¹、山崎 圭¹ (1. 山梨大)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[A1442-2pm-11]

MOFと金属ナノ粒子からなる新規コアサテライト複合体の合理的合成

○村上 由依¹、高嶋 洋平¹、鶴岡 孝章¹、赤松 謙祐¹ (1. 甲南大学)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[A1442-2pm-12]

超音波浮揚液滴を利用したリキッドマーズの作製

○中澤 歩美¹、佐川 拓矢¹、松原 輝彦²、佐藤 智典²、橋詰 峰雄¹ (1. 東京理科大学、2. 慶應義塾大学)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[A1442-2pm-13]

ポルフィリン誘導体を有するラトル型シリカナノ粒子による金属イオンの蛍光検出

○川島 愛未¹、中原 佳夫¹、渡辺 充²、玉井 聡行²、矢嶋 摂子¹ (1. 和歌山大学、2. 大阪産業技術研究所)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[A1442-2pm-14]

生理的条件下で安定に分散する金ナノ粒子の合成

○赤池 駿弥¹、隅田 泰生¹、若尾 雅広¹、新地 浩之¹ (1. 鹿児島大・院理工)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[A1442-2pm-15]

硫化亜鉛ナノ結晶における配位子脱離反応の形状依存性

○松尾 和香¹、吉岡 大祐¹、岡安 祥徳¹、永井 邑樹¹、小林 洋一^{1,2} (1. 立命館大学、2. JSTさきがけ)

Synthesis and Catalytic Performance Evaluation of New Magic-numbered Au₆₉ Cluster Stabilized by Polyvinylpyrrolidone

(¹Graduate School of Science, The University of Tokyo) ○Takuya Osawa,¹ Shinya Masuda,¹ Shinjiro Takano,¹ Tatsuya Tsukuda¹

Keywords: Gold cluster; Polyvinylpyrrolidone; Polymer-protected gold cluster

Gold nanoparticles stabilized by polyvinylpyrrolidone (Au:PVP) exhibit size-specific catalytic activity in alcohol oxidation. Activity appears as the diameter decreases below approximately 5 nm and increases as the diameter decreases to approximately 2 nm.¹ To reveal the size effects on catalysis in sub-2 nm region, our group has recently synthesized Au₂₄:PVP and Au₃₈:PVP with atomically precision by controlling reduction kinetics of Au(III) precursor.^{2,3} We herein found that the size distribution could be tuned by the amount of base added to the Au(III) solution and discovered Au₆₉:PVP as a new magic-numbered cluster. The structures and oxidation catalysis of Au₆₉:PVP were compared with those of Au₂₄:PVP, Au₃₈:PVP, and Au nanoparticles.

A series of Au:PVP-*x* was prepared by mixing aqueous solutions of NaAuCl₄ containing *x* equivalent of NaOH (*x* = 0, 1.0, 1.5, 1.75, 2.0 or 3.0) and NaBH₄ in the presence of PVP using a micromixer. UV-vis absorption spectra of Au:PVP-*x* show a gradual increase in the intensity of the localized surface plasmon resonance band with increasing *x* (**Figure 1**), indicating that the particle size increases with *x*. Matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) mass spectra of Au:PVP-*x* (**Figure 2**) indicated that the Au₃₈ cluster was the main component for *x* = 1.0, whereas unprecedented Au₆₉ cluster was obtained as the main product for *x* = 1.5 and 1.75. The gradual increase in the size of Au:PVP was also supported by the powder X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy. The size dependency of the catalytic activity for the benzyl alcohol oxidation will be discussed in the presentation.

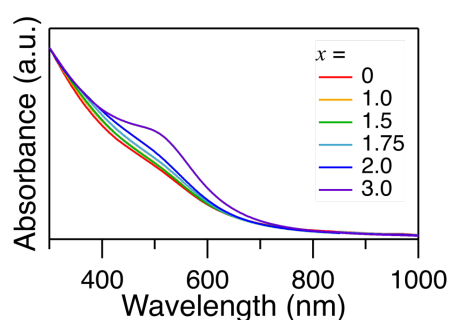


Figure 1. UV-vis spectra of Au:PVP-*x* in water.

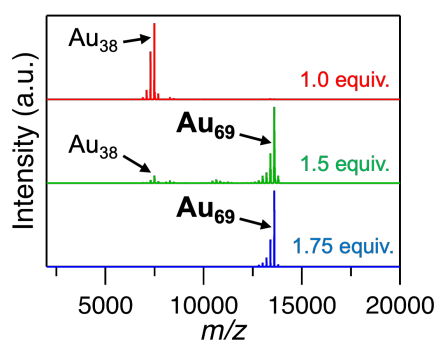


Figure 2. Negative-mode MALDI mass spectra of Au:PVP-*x* with *x* = 1.0, 1.5, and 1.75.

- 1) H. Tsunoyama, *et al. Chem. Phys. Lett.* **2006**, 429, 528. 2) S. Hasegawa, *et al. JACS Au* **2021**, 1, 660.
- 3) S. Hasegawa, *et al. ACS Catal.* **2022**, 12, 6550.

異種金属を導入したジホスフィン配位金クラスターの合成と特性

(北大院環境¹・北大地球環境²) ○森田 空翔¹・村田 千夏¹・齋藤 結大²・七分 勇勝^{1,2}・小西 克明^{1,2}

Synthesis and Properties of Diphosphine-Coordinated Gold Clusters with Different Metals
(¹Grad. Sch. of Env. Sci., Hokkaido Univ., ²Fac. of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.) ○Hiroto Morita¹, Chinatsu Murata¹, Yuki Saito², Yukatsu Shichibu^{1,2}, Katsuaki Konishi^{1,2}

Diphosphine-protected subnano gold clusters have different optical properties depending on their nuclearities and geometries¹⁾. We have found that a Au₆ cluster (**1**) protected by 2,6-bis(diphenylphosphino)pyridine (2,6-PyDP) transformed into a Au₇ cluster (**2**) via spontaneous cluster growth under room light. In this study, we synthesized a novel cluster ([Au₆Cu₂(2,6-PyDP)₄(OCOCH)]³⁺; **3**) from the reaction of **1** with Cu(PPh₃)Cl. **3** exhibited an emission at 808 nm with a quantum yield of 16%. Furthermore, new clusters were synthesized by substituting the carboxylic acid moiety of **3** with different carboxylic acids.

Keywords : Gold cluster, Alloy, Optical Properties

ジホスフィン配位子で保護されたサブナノ金クラスターは、核数や構造に依存した特異な光学特性を示す¹⁾。これまで当研究室では、ピリジン修飾ジホスフィン配位子(2,6-PyDP)で保護された Au₆ クラスター (**1**) が室内光下で自発的な核成長を経て Au₇ クラスター (**2**) へ変化することを見出した。これは、核成長の際に異種金属を共存させることで合金クラスターを合成できる可能性を示唆している。そこで本研究では、室内光下で **1** を Cu(PPh₃)Cl と攪拌することで **3** を合成した。合成物の ESI-MS スペクトルから **3** は [Au₆Cu₂(2,6-PyDP)₄(OCOCH)]³⁺ と帰属でき、単結晶 X 線構造解析の結果から Au₆ クラスターに Cu 二核錯体がキャップされた Au₆Cu₂ クラスター構造が明らかとなった。また **3** と様々なカルボン酸を反応させることで、系統的にカルボン酸架橋部が置換された Au₆Cu₂ クラスターを合成できた。**3** の紫外可視吸収スペクトルでは **1** にない吸収帯を持つことが明らかとなった。Cu 二核錯体にキャップされたことにより電子構造が変化し、新たな遷移が Cu を含む形で生じたためであると考えられる。さらに **3** の発光スペクトル測定からは 808 nm 付近の近赤外領域に量子収率 16%の発光を示すことが確認された。蛍光寿命は 9.9 μs であり、りん光性の発光を示していることがわかった。

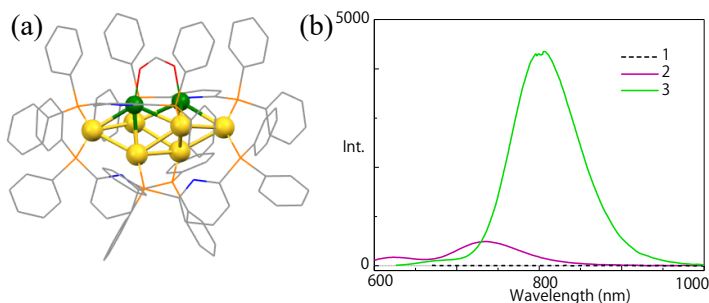


Fig.1 (a) Geometric structure and (b), photoluminescence spectrum of **3**.

1) K. Konishi, M. Iwasaki, Y. Shichibu, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3125-3133.

近赤外応答を示す Ag-Au-Te 量子ドットの液相合成と光化学特性制御

(名大院工¹・田中貴金属工業(株)²) ○吉川 篤史¹・宮前 千恵¹・秋吉 一孝¹・亀山 達矢¹・佐藤 弘規²・大嶋 優輔²・鳥本 司¹

Solution-phase synthesis of near-IR-responsive Ag-Au-Te quantum dots and control of their optical properties (¹*Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.*, ²*TANAKA Kikinzoku Kogyo K.K.*) ○Atsushi Kikkawa,¹ Chie Miyamae,¹ Kazutaka Akiyoshi,¹ Tatsuya Kameyama,¹ Hiroki Sato,² Yusuke Ohshima,² Tsukasa Torimoto¹

Quantum dots (QDs) composed of multinary semiconductors exhibit optical properties that are tunable by changing the particle size and the chemical composition. They have been intensively investigated for the application to biological imaging probes in the near-IR region. Here, we report the solution-phase synthesis of Ag-Au-Te QDs with low toxicity. The QDs were prepared by mixing corresponding metal complexes and Te compounds in an organic solvent at 100 °C. The composition of the resulting QDs varied depending on the Ag/Au ratio in the precursors. Ag₃AuTe₂ QDs with a particle size of 6.3 nm were produced when synthesized with an Ag/Au ratio of 3. Their absorption onset wavelength was observed at about 1400 nm in the near-IR region.

Keywords : *Quantum Dot; low toxicity; Near-IR responsivity; Bioimaging*

低毒性多元半導体からなる量子ドットは、粒子サイズと化学組成制御によってエネルギーギャップ(Eg)を変化させることができ、生体イメージングのための発光プローブとして注目されている。これまでに私たちは、Ag₂S 量子ドットに Au ドープすることによって、近赤外光領域の約 800 nm に発光ピークを示す Ag₃AuS₂ 量子ドットを作製することに成功した⁽¹⁾。本研究では、多元量子ドットの光応答をさらに長波長化するために、Ag₃AuTe₂ 量子ドットの液相合成とその光化学特性制御を試みた。

酸化テルルを 1-ドデカンチオールに加え、100°C で 5 分間加熱することで Te 前駆体溶液を作製した。この Te 前駆体溶液に、酢酸銀と塩化金酸を含むオレイルアミン溶液を加え、100°C で 15 分間加熱することで Ag-Au-Te 量子ドットを作製した。

前駆体の金属組成比 Ag/Au=3 で合成した量子ドットは粒径 6.3 nm の多角形粒子であり、その組成は Ag : Au : Te = 49 : 16 : 35 と化学量論組成比に近いものであった。粒子の XRD パターンは、立方晶 Ag₃AuTe₂ によく一致した。得られた量子ドットは、吸収端波長を約 1400 nm に示し、Ag₂Te 量子ドットのもの(約 1600 nm)よりも短くなった。これらのことから、Ag₂Te 量子ドットに Au ドープすることによって、近赤外光領域に Eg を持つ Ag₃AuTe₂ 量子ドットを作製することに成功した。

(1)長谷川万里子ら, 2021 年電気化学秋季大会(札幌), 2B07.

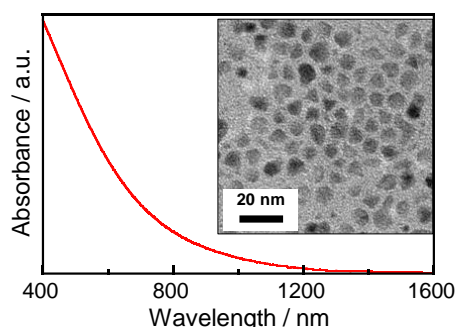


Fig. 1. Absorption spectrum of Ag-Au-Te QDs. (Inset) A TEM image of the QDs.

Controllable Plasmonic Properties of Cu-Ge-S Multinary Quantum Dots with Ag⁺ Doping

(¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²Murata Manufacturing Co., Ltd.) ○ Yuning Mu¹, Kazutaka Akiyoshi¹, Tatsuya Kameyama¹, Norikazu Fujihira², Tsukasa Torimoto¹

Keywords: Semiconductor, Quantum dot, Cu-Ag-Ge-S

Semiconductor quantum dots (QDs) have attracted much attention for solar light conversion systems due to the tunability of optical properties and electronic structure with particle size and composition. Conventional binary QDs such as CdSe and PbS contain highly toxic elements, limiting their practical application. Thus, environmentally friendly multinary QDs composed of less toxic elements have been intensively investigated. Previous studies have highlighted I-IV-VI group QDs such as Ag₈GeS₆,¹ Cu₂SnS₃,² and Cu₂GeS₃³ as promising alternatives due to their low cost, low toxicity, and potential electronic properties. In this work, we report a novel solution-phase synthesis of Ag⁺-doped Cu-Ge-S (Cu-Ag-Ge-S) QDs and their tunable optical properties in the near-IR region.

Cu-Ag-Ge-S QDs were synthesized by reacting metal precursors of (Ge(gly)₂(H₂O)₂, Cu(DDTC)₂, and AgDDTC with thiourea in a mixture solution of oleylamine and 1-dodecanethiol at 150°C for 20 min. The optical properties of resulting Cu-Ag-Ge-S QDs were controlled by varying the precursor ratio Cu/(Cu+Ag) (= x).

Spherical particles were formed regardless of the precursor ratio. Notably, the QDs prepared with $x = 0.9$ had 6.4 nm in the average diameter with a very narrow size distribution, forming a two-dimensional hexagonal array (Fig. 1). The absorption onset of QDs were red-shifted from 620 nm to 1100 nm with a decrease in the x value (Fig. 1), indicating a decrease in the bandgap from 2.02 eV to 1.13 eV. Furthermore, a broad peak assignable to the localized surface plasmon resonance (LSPR) was observed around 1500 nm for QDs with $x > 0.7$. The LSPR peak intensity decreased with decreasing x value, probably due to the decrease of carrier density originating from Cu-related defect sites.

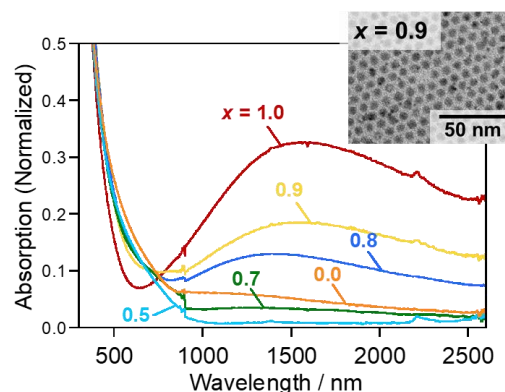


Fig. 1 Absorption spectra of Cu-Ag-Ge-S QDs prepared with different Cu/(Cu+Ag) (= x) ratios.

- 1) D. I. Bletskan, *et al.*, *Semicond Phys. Quant.*, **20**, 19 (2017).
- 2) X. Liu, *et al.*, *Chem. Mater.*, **27**, 1342 (2015).
- 3) Q. Chen, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 08RC20 (2018).

酸素還元反応触媒用の $L1_1$ 型 Pt-Cu-Co 三元合金ナノ粒子の合成

(京大化研¹・京大院理²・京大院人環³) ○松本 憲志¹・坂口 妃万里²・佐藤 良太¹・内本 喜晴³・寺西 利治^{1,2}

Synthesis of $L1_1$ -type Pt-Cu-Co ternary alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction catalyst (¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, ²*Graduate School of Science, Kyoto University*, ³*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*)
○Kenshi Matsumoto¹, Himari Sakaguchi², Ryota Sato¹, Yoshiharu Uchimoto³, Toshiharu Teranishi^{1,2}

An anisotropic strain of surface Pt close-packed planes of $L1_0$ -type Pt-based alloy@Pt core@shell nanoparticles (NPs) can enhance the catalytic activity for oxygen reduction reaction (ORR), indicating that other ordered alloy NPs like $L1_1$ -type NPs could show high ORR activities. Only PtCu alloy can form $L1_1$ -type structure as a thermodynamically stable phase, indicating the difficulty in fabricating $L1_1$ -type ternary alloy. Here, we show the synthesis of $Pt_1Cu_{0.9}Co_{0.1}$ NPs with $L1_1$ -type phase. Atomic-resolution EDX elemental maps revealed that the $L1_1$ -type phase was composed of alternating Pt-Co alloy and Cu monolayers unlike $L1_0$ -type $Pt_1Cu_{0.5}Co_{0.5}$ alloy NPs consisting of Pt and Co-Cu monolayers. This result indicates that Pt-poor $L1_1$ -type phase can be formed and show a potentially high ORR activity. **Keywords** : $L1_1$ -type PtCuCo Ternary Alloy Nanoparticle, Oxygen Reduction Reaction Catalyst, Phase Stability

固体高分子形燃料電池では、正極での酸素還元反応 (ORR) が燃料電池反応全体の律速段階であり、高い電極触媒活性を有する Pt が大量に必要となる。そこで高価な Pt の使用量削減と ORR 活性向上のために、Pt 基合金コア/Pt シェル (Pt 基合金@Pt) ナノ粒子が注目されている^[1]。中でも $L1_0$ 型 $Pt_1Co_{0.5}Ni_{0.5}$ @Pt ナノ粒子は、Pt シェルの最密充填面 ($Pt\{111\}$) の異方的な原子間距離の縮小により ORR 中間分子の吸着エネルギーが最適化され、優れた ORR 活性を示すことが報告されている^[2]。 $L1_1$ 構造は同様の効果が期待できる数少ない結晶相であるが、熱力学的に安定な $L1_1$ 構造をとる合金は PtCu 合金のみのため、三元合金化による格子変調は挑戦的な課題である。そこで本研究では、優れた ORR 触媒の形成に向けて Pt-Cu-Co 合金を合成し、 $L1_1$ 型構造の形成可能な組成比について検討した。

平均粒径 7.6 nm の $Pt_1Cu_{1-x}Co_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 合金ナノ粒子を同時還元法により合成した後、還元熱処理により規則化を促した。粉末 XRD 測定から、 $L1_1$ 型構造 ($x \leq 0.1$)、 $A1$ 構造 ($x = 0.2$)、 $L1_0$ 型構造 ($x \geq 0.3$) が形成され、Co 量の増加に伴い $L1_1 \rightarrow A1 \rightarrow L1_0$ と結晶構造が変化することがわかった。また、原子分解能 EDX 元素マッピングにより、 $L1_0$ 型 $Pt_1Cu_{0.5}Co_{0.5}$ は Pt 1 原子層/Cu-Co 合金 1 原子層の積層構造であったのに対し、 $L1_1$ 型 $Pt_1Cu_{0.9}Co_{0.1}$ は Pt-Co 合金 1 原子層/Cu 1 原子層の積層構造であった (図 1)。これは $L1_0$ 型構造と異なり、Pt 量のより少ない $L1_1$ 型 $Pt_{1-x}Cu_1Co_x$ 相の形成が可能であることを示唆しており、優れた ORR 触媒になる可能性がある。当日は ORR 触媒活性についても紹介する。

[1] P. Strasser *et al.*, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 454. [2] J. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 19209.

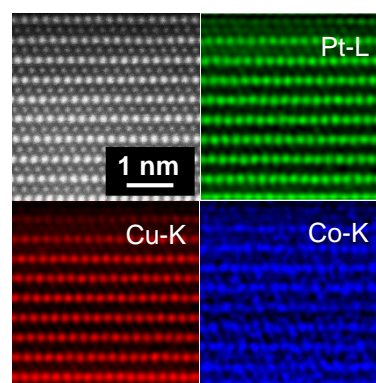


図 1. $L1_1$ 型 $Pt_1Cu_{0.9}Co_{0.1}$ 合金ナノ粒子の HAADF-STEM 像と EDX 元素マップ図

Synthesis of Multi-Element Metal Sulfide Nanosheets

(¹Graduate School of Science, Kyoto University) ○ Megumi Mukoyoshi,¹ Hiroshi Kitagawa¹

Keywords: Multi-Element Nanoparticles; Metal Sulfides; Nanosheets

Multi-element nanoparticles (NPs), including high-entropy alloy (HEA) NPs consisting of five or more elements with equal or relatively large compositions, have been intensively studied in recent years. Research on multi-element NPs has recently extended beyond alloy synthesis to include ceramics as well. Although alloys and oxides are the most common multi-element materials, multi-element metal sulfides have recently garnered increasing attention. The diverse range of their structures makes multi-element metal sulfide NPs more attractive because they offer not only compositional diversity but also structural diversity of exploration. However, due to synthesis challenges, there have been limited reports on synthesis of multi-element metal sulfide NPs.

In this study, we have synthesized novel multi-element metal sulfide NPs composed of early transition metals (Nb, Mo, and W) and 3d transition metals (Co and Ni), denoted as (NbMoWCoNi) S_x . The samples were synthesized via a facile wet chemical method using oleylamine solution and sulfur source (CS_2 or S). From transmission electron microscopy (TEM) image, it is suggested that the synthesized NPs have assembled structure of thin nanosheets (**Fig. 1a**). The powder X-ray diffraction (PXRD) pattern shows weak signals characteristic of the 2H-MoS₂ structure, indicating the nano-monolayer structure.

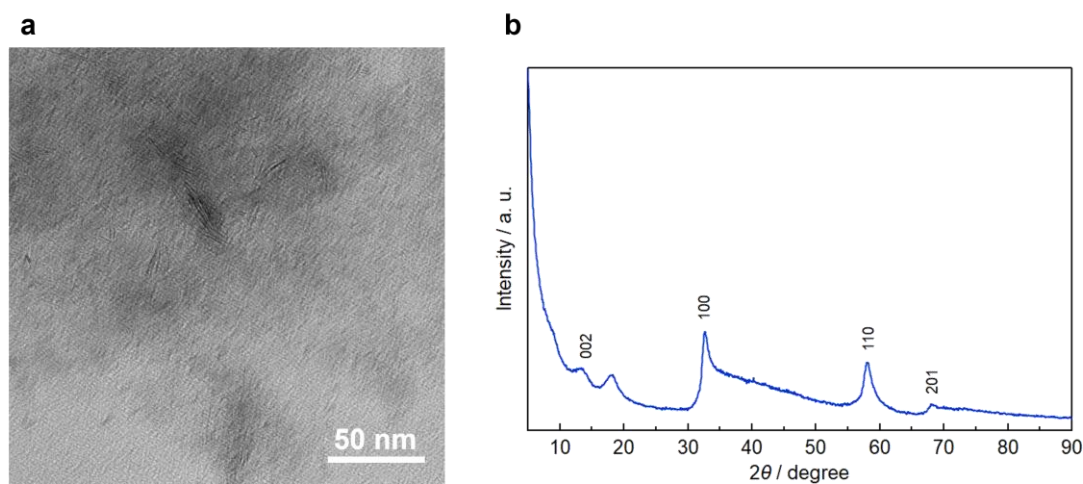


Fig.1 (a) The TEM image of (NbMoWCoNi) S_x NPs. (b) The PXRD pattern of (NbMoWCoNi) S_x NPs.

Novel Simultaneous Flow Synthesis of Metal and Oxide Nanoparticles using Supercritical Fluids

(¹Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ., ²Hakubi Center, Kyoto Univ. ³URC, Kyushu Univ.)

○Seiga A. Miyashita Ostermann,¹ Kohei Kusada,^{1,2} Takaaki Toriyama,³ Tomokazu Yamamoto,³ Yasukukazu Murakami,³ Hiroshi Kitagawa¹

Keywords: Metal nanoparticles; Oxide nanoparticles; Flow reactor; Supercritical fluids

One of the conventional synthetic methods of a heterogeneous catalyst with metal nanoparticles (NPs) is the calcination of oxides impregnated with a metal precursor, in which the metal NPs and oxides are synthesized separately. Using this method, metal NPs are formed and physically attached to the surface of the oxide support. A simultaneous synthesis of the metal and oxide NPs could have the potential of a unique metal-support interaction and might allow us to form structures which cannot be achieved by conventional methods. Here, we report a simultaneous synthesis of metal and oxide NPs for the first time, using a flow reactor with precisely controlled conditions.

The Pt and Ce precursors were injected into the ethanol aqueous solution under the supercritical condition. The Pt precursor was reduced by ethanol and the Ce precursor was oxidized by the supercritical water, resulting in Pt NPs attached to the CeO₂ NPs. The synthesis of the Pt/CeO₂ was confirmed by analytical methods such as X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and scanning transmission electron microscopy (STEM) (**Figure A**). The high-angle annular dark field (HAADF)-STEM image shows that the Pt NPs are well distributed on the CeO₂ surface. The average size and distribution of the Pt and CeO₂ NPs were 2.5 ± 0.8 nm and 24.8 ± 6.3 nm, respectively.

This method allows us to synthesize Pt/CeO₂ in a few seconds and could be applied to other systems. We discuss the catalytic activities and structure of the catalyst in detail.

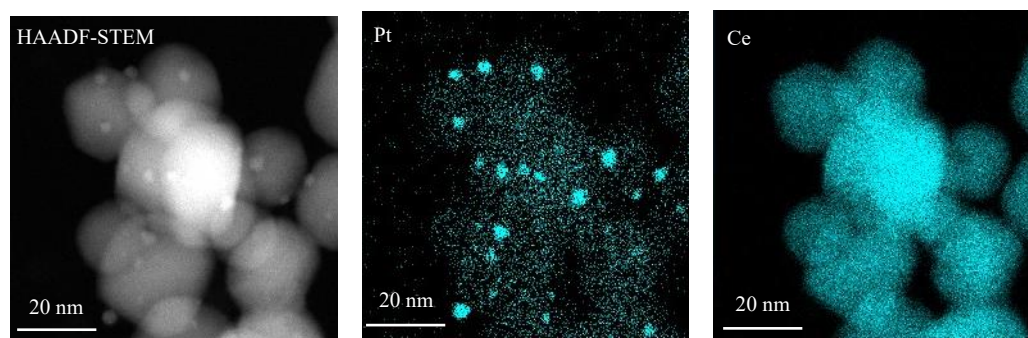


Figure A. HAADF-STEM image of the Pt/CeO₂ NPs and the corresponding EDX maps using the *L*-line characteristic X-ray from each element

フロー式画像解析による CNT アグリゲートの分散評価マップ

(産総研) ○小橋 和文・フタバ ドン・室賀 駿・山田 健郎・岡崎 俊也・畠 賢治
 A Quantitative Approach to Evaluate the Dispersion State of Carbon Nanotube
 Aggregates Using Particle Image Analysis (*National Institute of Advanced Industrial
 Science and Technology*)○Kazufumi Kobashi, Don N. Futaba, Shun Muroga, Takeo
 Yamada, Toshiya Okazaki, Kenji Hata

The industrial application of carbon nanotubes (CNT) is coming into bloom. However, a quantitative analysis of CNT aggregates in the processes such as dispersion, kneading, molding, have been the common issue. To address the issue, the size and shape of thousands of CNT aggregates in the dispersion were investigated using particle image analysis from which we generated the map to describe the aggregate structures. By utilizing the map, we report the classification of CNT aggregates, the degree of dispersion, and the dispersion states.

Keywords : Carbon nanotube; Aggregate; Dispersion; Particle image analysis; Quantification

近年、カーボンナノチューブ (CNT) の実用化が進み、分散、混練、成形加工等の工程で CNT 複数本の集合体であるアグリゲートの定量評価が共通課題となっている¹⁾。そこで我々はフロー式画像解析を用いて、CNT アグリゲートのサイズ・形状を指標とした分散評価マップを考案した (図)。CNT 分散液を対象としたアグリゲート (数千～数万粒子) の分類、分散の程度、および分散状態について報告する。

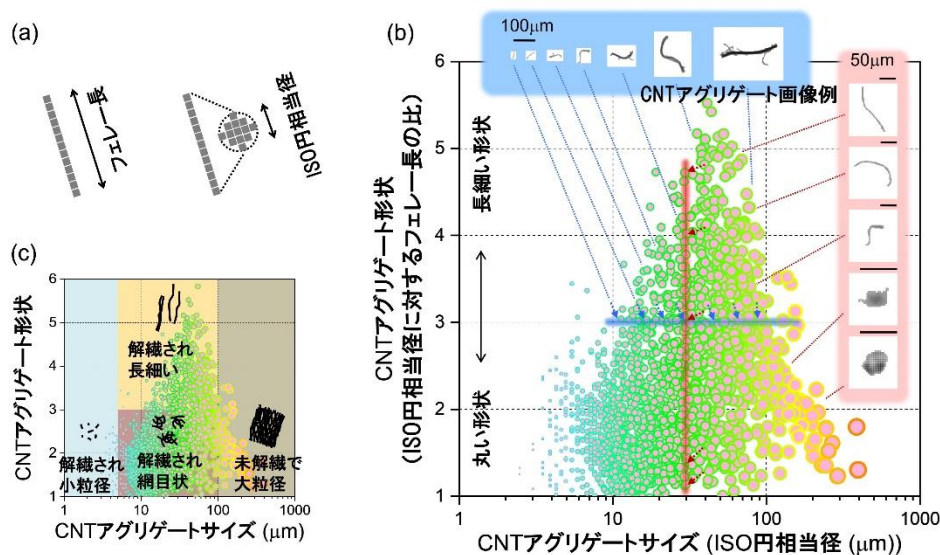


図 (a) 粒子サイズを表すフェレー長と ISO 円相当径の模式図、(b) サイズ・形状を指標とした CNT 分散評価マップ、(c) サイズ・形状が異なるアグリゲートの 4 分類
 1) K. Kobashi et al. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, 3, 1391.

遠心分離・再分散によって精製した銀ナノ粒子凝集体の SERS 特性

(滋賀県大院工¹・アーカイルス株式会社²・京大院工³・滋賀県大工⁴)

○小山 奈津季¹、福岡 隆夫^{2,3}、奥 健夫⁴、秋山 毅⁴

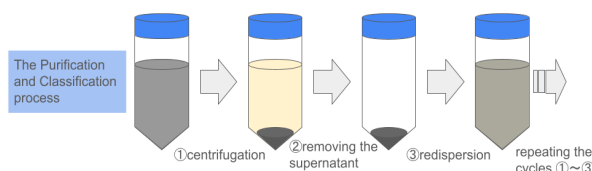
Surface enhanced Raman scattering properties of citrate-stabilized silver nanoparticle aggregates purified by a combination of centrifugation and redispersion

(¹Graduate School of Engineering, The University of Shiga Prefecture, ²Archilys Corporation, ³Graduate School of Engineering, Kyoto University, ⁴School of Engineering, The University of Shiga Prefecture⁴) ○Natsuki Koyama¹, Takao Fukuoka^{2,3}, Takeo Oku⁴, Tsuyoshi Akiyama⁴)

Gold / silver nanoparticles absorb light, and the localized concentrated electromagnetic field is generated around nanoparticles. This field is called as localized surface plasmon resonance, which contribute to enhance Raman scattering efficiencies. Our research group developed the purification protocol of citrate stabilized silver nanoparticles (AgNPs) using a combination of centrifugation and redispersion processes towards high sensitive detection of very small amount of molecules. In this research, the aggregates of the purified AgNPs were prepared by salting out using NaCl. The absorption spectrum of the aggregates showed in the wavelength region longer than 520 nm. Raman scattering enhancement properties of the aggregates were evaluated using Raman probe molecule. Time dependence of the obtained Raman spectra indicated higher stability comparing to the case of the aggregates of the corresponding unpurified AgNPs.

Keywords : Localized surface plasmon resonance, Surface enhanced Raman scattering, Aggregation and dispersion, Nano particles, Photochemistry

金や銀などの貴金属のナノ粒子は、そのプラズモン共鳴に基づいて光エネルギーを吸収し局所的な電磁場を生じる。この効果は局在表面プラズモン共鳴と呼ばれ、ラマン散乱の増強を引き起こすことが知られている。当研究グループは、極微量の化学物質の検知や分析手法への応用を目指して、クエン酸イオンを保護剤とする銀ナノ粒子を、遠心分離と超純水への再分散によって分級し、精製する方法を開発した¹⁾。本研究では、精製された銀ナノ粒子を塩化ナトリウムで塩析して得られた凝集体を、光吸収とプローブ分子のラマン散乱スペクトルによって評価した。その結果、銀ナノ粒子の凝集開始直後には、孤立した単粒子が示す 420 nm の光吸収に加えて 520 nm 以上の長波長域で光吸収帯がみられた。また、532 nm のレーザーを用いた際のラマン散乱スペクトルの経時的安定性は、銀ナノ粒子の精製操作によって向上したことが参照系との比較で明らかとなった。



1) N. Koyama, T. Akiyama, T. Oku, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2021**, 60, 027002.

粒子界面に蛍光部位を導入したシリカコート金ナノロッドの創製

(山梨大院総合) ○新森 英之・山崎 圭

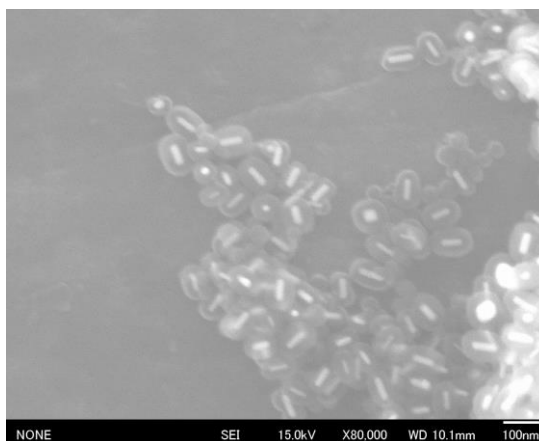
Fabrication of silica-coated gold nanorods with fluorescent chromophores on particle surface
(Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi) ○Hideyuki Shinmori, Kei Yamazaki

Gold nanorods (AuNRs) have much interest because of their shape-dependent optical properties and potentially wide ranges of applications, such as nanotechnology and biotechnology. It is known that the absorption spectra of AuNRs are characterized by the much weaker transverse surface plasmon band and the dominant longitudinal surface plasmon band with the wavelength of the absorption band being strongly dependent on the aspect ratio of AuNRs. In this study, we report the synthesis of fluorescent silica-coated gold nanorods with fluorescent chromophores on particle surface of AuNRs. Firstly, AuNRs were coated with silica, and then the amino groups were introduced onto the surfaces of the silica shell using silane coupling agents. Secondly, the nanoparticles were appended by dansy moieties and rare-earth complexes, europium complexes. The obtained core-shell nanostructured particles indicated obvious luminescence.

Keywords : Gold Nanorods; Silica Coating; Fluorescent Chromophores; Core-shell Nanostructure; Surface Modification

金ナノロッドは可視光から近赤外光の波長域に特徴的な光吸収を示すために、ナノテクノロジーやバイオテクノロジー等への応用が期待させるナノ材料のひとつである。これはプラズモン吸収帯と呼ばれ、金ナノロッドの異方性形状に起因した長軸に由来するモードの長波長吸収帯と短軸由来モードの短波長吸収帯が存在し、その吸収スペクトルはスプリット型となる。しかしながら、金ナノロッド自体は金界面において消光現象を引き起こすために蛍光プローブとしての利用価値が低い。そこで本研究では、シリカコート金ナノロッドのシェル界面に蛍光部位を導入した複合ナノ材料を創製し、有効な発光が見られるかを調査した。

金界面に直接蛍光部位を修飾した金ナノロッドは殆ど発光しなかった一方で、隔離スペーサーと成り得るシェル層を有するシリカコート金ナノロッドにシランカップリング剤を介して蛍光性ダンシル基やユウロピウム錯体を導入して得られた蛍光分子修飾シリカコート金ナノロッド（右図）は明らかな発光性を有していた。この結果は、蛍光部位の修飾を金界面から一定距離に調整することで蛍光性金ナノロッドが創出できることを意味する。



1) H. Shinmori, K. Yamazaki, A. Shinohara, U.S. Patent Application No. 17/144877 (2021).

MOF と金属ナノ粒子からなる新規コア-サテライト複合体の合理的合成

(甲南大) ○村上 由依・高嶋 洋平・鶴岡 孝章・赤松 謙祐

Rational synthesis of new core-satellite composite constructed from a metal-organic framework and metal nanoparticles (*Department of Nanobiochemistry, Frontiers of Innovative Research in Science and Technology, Konan University*) ○Yui Murakami, Yohei Takashima, Takaaki Tsuruoka, Kensuke Akamatsu

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are promising porous materials and used in a field of catalysis. In this work, we have constructed new core-satellite composites from a MOF as core and Pd nanoparticles as satellite by using trimethylsilylacetylene as modulator. In this presentation, the rational synthesis of this composite and its further modification with Ag NPs will be explained.

Keywords : *Metal-Organic Framework; Metal Nanoparticles; Composite*

多孔性金属錯体 (MOF) は、金属イオンと有機配位子が自己集合することにより形成される結晶性の多孔質材料であり、ガスの貯蔵・分離材料や触媒としての利用を目的とした研究がこれまで報告されている。中でも金属ナノ粒子を担持させた複合体は高い触媒活性が期待できるためこれまで数多くの例が報告されているが、そのほとんどが細孔内に担持させたものである。細孔内への担持は金属ナノ粒子を安定的に固定化できるという利点がある一方で、細孔を活かしたさらなる機能化は困難である。そこで本研究では、MOF の結晶表面に金属ナノ粒子を選択的に担持させることによる新規コア-サテライト複合体の合成を目的とした。

大きな2種類の細孔を有しているCrベースのMOF (MIL-101) と酢酸パラジウムをアセトン中で攪拌することで MIL-101 の細孔内に酢酸パラジウムを導入した後、トリメチルシリルアセチレン溶液中で水素還元を行うことによりパラジウムナノ粒子を形成させた。得られた複合体 (PdNP on MIL-101) を TEM にて観察したところ、約 3.1 nm のパラジウムナノ粒子が MIL-101 結晶表面に担持されていることが明らかになった (**Figure a**)。本複合化プロセスを確認するため、経時変化を TEM で観察したところ、パラジウムナノ粒子は細孔外で形成された後、結晶表面に担持されることが分かった。さらに、合成されたパラジウムナノ粒子表面がトリメチルシリルアセチレンによって保護されている点に着目し、銀ナノ粒子によるさらなる機能化を試みた。フッ化カリウムを用いてトリメチルシリル基を脱離させ、硝酸銀を用いて銀イオンをパラジウムナノ粒子表面上に吸着させた後、それらをトリメチルシリルアセチレン溶液中で水素によって還元した。得られた複合体 (AgNP and PdNP on MIL-101) を TEM で観察したところ、MIL-101 結晶表面に約 7.3 nm の銀ナノ粒子が形成されていることが明らかになった (**Figure b**)。

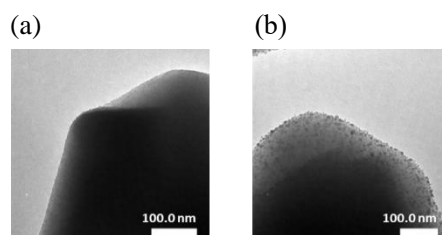


Figure TEM images of (a) PdNP on MIL-101 and (b) AgNP and PdNP on MIL-101

超音波浮揚液滴を利用したリキッドマーブルの作製

(東理大工¹・慶大理工²) ○中澤 歩美¹・佐川 拓矢¹・松原 輝彦²・佐藤 智典²・橋詰 峰雄¹

Preparation of Liquid Marbles Using Ultrasonically Levitated Droplets (¹Faculty of Engineering, Tokyo University of Science, ²Department of Biosciences and Informatics, Keio University) ○Ayumi Nakazawa,¹ Takuya Sagawa,¹ Teruhiko Matsubara,² Toshinori Sato,² Mineo Hashizume¹

Droplets levitated by ultrasonic waves are expected to be used as a new reaction field that does not require a container. On the other hand, the droplets stabilized by adsorption of hydrophobic particles at the gas-liquid interface are called liquid marbles, which are attracting attention as a liquid that does not wet and spread on the substrate. In this study, we used ultrasonic levitation techniques to prepare liquid marbles, and investigated the availability of this system as a new nanomaterial fabrication method. A 5 wt%-dispersion was prepared using lycopodium as hydrophobic particles and hexane as the dispersing medium. We confirmed that the liquid marbles were successfully prepared when applying 1 μ L of the dispersion several times to the surfaces of 3 μ L of ultrasonically levitated water droplets. On the other hand, conventional liquid marbles were also prepared by dropping and rolling 3 μ L of water onto a container lined with lycopodium. The mass and shape changes of these liquid marbles under ambient conditions were compared, and the results indicated that both liquid marbles had comparable strength.

Keywords: Liquid Marbles; Ultrasonic Levitation; Lycopodium

超音波により浮揚させた液滴は容器を必要としない新たな反応場として期待されている¹⁾。また疎水性粒子を気液界面に吸着し安定化した液滴はリキッドマーブル(LM)と呼ばれ、基材に濡れ広がらない液体として注目されている²⁾。本研究では、超音波浮揚技術を利用してLMを作製し(Fig. 1)、新たなナノ材料作製法としての可能性について検討した。

石松子(*Lycopodium*)を疎水性粒子、ヘキサンを分散媒として用いて5 wt%の分散液を調製した。超音波浮揚させた3 μ Lの水滴の表面にこの分散液を1 μ Lずつ数回添加したところ、

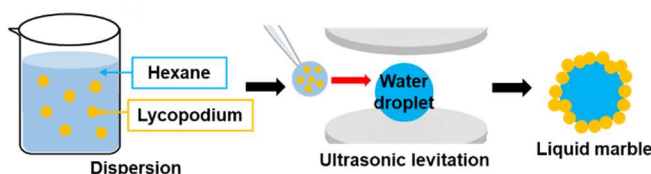


Fig. 1. Preparation of liquid marbles using ultrasonic levitation system.

LMが作製できることを確認した。また従来法として石松子を敷き詰めた容器上に3 μ Lの水を滴下し、転がすことでLMの作製を行った。両手法で得られたLMの安定性を評価するため、大気中一定時間静置した際の質量および形状変化を比較した。その結果、両者とも同等の強度をもつLMであることが示唆された。超音波浮揚技術を用いる方法は従来法よりも少量の疎水性粒子でLMを作製可能である、作製過程で不完全な被覆状態のLMを得ることができるなどの特徴がある。

1) T. Matsubara, K. Takemura, *Adv. Sci.* **2021**, 8, 1–5.

2) S. Fujii, S. Yusa, Y. Nakamura, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **2016**, 89, 75–80.

ポルフィリン誘導体を有するラトル型シリカナノ粒子による金属イオンの蛍光検出

(和歌山大システム工¹・大阪技術研²) ○川島 愛未¹・中原 佳夫¹・渡辺 充²・玉井 聡行²・矢嶋 摂子¹

Fluorescent Detection of Metal Ions by Rattle-Type Silica Nanoparticles Bearing Porphyrin Derivatives (¹Wakayama University, ²Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○Ami Kawashima,¹ Yoshio Nakahara,¹ Mitsuru Watanabe,² Toshiyuki Tamai², Setsuko Yajima

Porphyrin derivatives have a large absorption band around 400 nm, and their fluorescence intensity changes by complexation with metal ions at the center of porphyrin ring. This property makes them promising reagents for fluorescence analysis, but most of them are insoluble in water. In this study, we aimed to address this problem by using rattle-type silica nanoparticles and developed a porphyrin fluorescent sensor that improved water dispersibility. An overview of the synthesis is shown in Fig. 1. First, 5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin (TAPP) was chemically modified with triethoxysilyl groups to obtain TAPP-encapsulated silica nanoparticles (TAPP@SiO₂ NPs) using a modified Stöber method. Then, the silica layer of TAPP@SiO₂ NPs were partly etched by reflux agitation in water to obtain TAPP-encapsulated rattle-type silica nanoparticles (TAPP@E-SiO₂ NPs). After the structure and fluorescence properties of TAPP@E-SiO₂ NPs were characterized, their performance as metal ion sensors was examined in water.

Keywords : Silica Nanoparticle; Porphyrin Derivative; Hot Water Etching; Metal Ion; Fluorescent Detection

ポルフィリン誘導体は 400 nm 付近に大きな吸収波長帯を持ち、ポルフィリン環の中心で金属イオンと錯形成すると蛍光強度が変化する特性を持つ。このことから蛍光分析試薬としての応用が期待されているが、その多くは水に不溶である問題があった。本研究ではラトル型シリカナノ粒子を用いてこの問題点の解決を目指し、水分散性を向上させたポルフィリン蛍光センサーを開発した。合成手順の概要を Fig.1 に示す。まず、5,10,15,20-テトラキス(4-アミノフェニル)ポルフィリン (TAPP) にトリエトキシシリル基を化学修飾させ、改良ストーバー法を用いて TAPP 内包シリカナノ粒子 (TAPP@SiO₂ NPs) を得た。その後、水中で還流撹拌を行うことで、シリカ層が部分的にエッチングされ、TAPP 内包ラトル型シリカナノ粒子 (TAPP@E-SiO₂ NPs) を得た。粒子の構造や蛍光特性を評価した後、水中で金属イオンセンサーとしての性能を調査した。

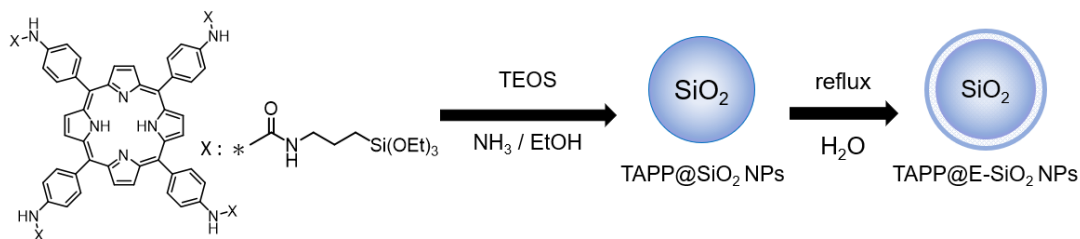


Fig.1 Synthesis of TAPP-encapsulated rattle-type silica nanoparticles.

生理的条件下で安定に分散する金ナノ粒子の合成

(鹿大院理工) ○赤池 駿弥・若尾 雅広・隅田 泰生・新地 浩之

Synthesis of stably dispersible gold nanoparticles under physiological conditions

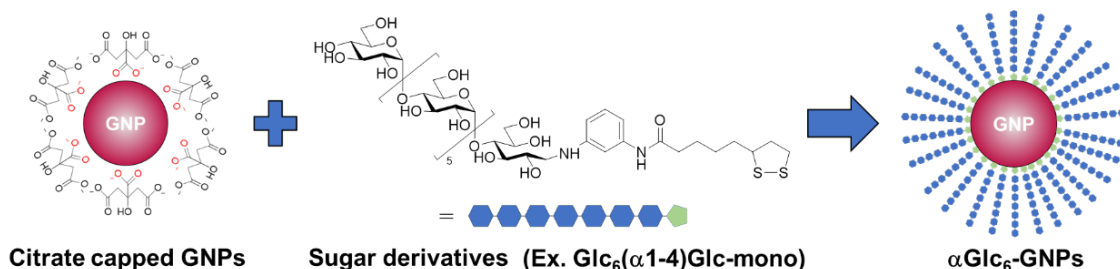
(Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University) ○Shunya Akaike, Masahiro Wakao, Yasuo Suda, Hiroyuki Shinchi

Gold nanoparticles (GNPs) are widely used in biomedical fields such as biosensing and drug delivery systems¹⁾. On the other hand, surface modification of the GNPs synthesized by citrate reduction is difficult due to the coordination of citric acid on their surfaces, and the GNPs easily aggregate under physiological conditions. In this study, we investigated the synthesis of GNPs that are stably dispersed under physiological conditions by using sugar chain derivatives consisting of sugar chains and thioctic acid linker molecules. GNPs with an average diameter of 12 nm were synthesized according to the method reported by Frens *et al.*²⁾ Glc α 1-4Glc-mono or Glc α 6(1-4)Glc-mono were examined as surface ligands on the GNPs. The stably dispersed GNPs in phosphate-buffered saline (PBS) were obtained when Glc α 6(1-4)Glc-mono was immobilized at 50 °C, and sugar length was an important factor in increasing dispersibility in PBS.

Keywords : Gold nanoparticles; Metal nanoparticles; Surface modification; Sugar chain

金ナノ粒子 (GNPs) は、生体適合性が高く、多数の生体分子を固定化できることから、バイオセンシングやドラッグデリバリーシステムなどに利用されている¹⁾。一方、クエン酸還元法で合成される GNPs は、粒子径を調節可能であるが、表面にクエン酸が配位するため表面修飾が難しく、生理的条件下で凝集しやすい。本研究では、チオクト酸部分を有するリンカー分子に糖鎖を縮合した糖鎖誘導体を固定化した生理的条件下で安定な GNPs の合成について検討した。

Frens らの方法²⁾を参考に、クエン酸還元法で平均粒径 12 nm の GNPs を合成した。この GNPs に対して、糖鎖誘導体である Glc α 1-4Glc-mono、または Glc α 6(1-4)Glc-mono を固定化した (下図)。種々の条件を検討したところ、糖鎖誘導体のチオクト酸部分を水素化ホウ素ナトリウムで還元後に GNP を混合し、50 °C で反応させることで、分散安定性の高い糖鎖固定化 GNPs を得ることができた。また、Glc α 6(1-4)Glc-mono を固定化した GNPs は、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) 中でも高い分散安定性を示し、糖鎖の鎖長が GNPs の分散安定性に重要であることが分かった。



1) Daniel, M.-C., *et al.*, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293–346. 2) Frens G. *et al.*, *Nat. phys.* **1973**, 241, 20-22

硫化亜鉛ナノ結晶における配位子脱離反応の形状依存性

(立命館大生命科学¹・JST さきがけ²) ○松尾 和香¹・吉岡 大祐¹・岡安 祥徳¹・永井 邑樹¹・小林 洋一^{1,2}

Shape dependence of ligand desorption reactions in zinc sulfide nanocrystals (¹*College of Life Sciences, Ritsumeikan Univ.*, ²*PRESTO JST*) ○Waka Matsuo,¹ Daisuke Yoshioka,¹ Yoshinori Okayasu,¹ Yuki Nagai,¹ Yoichi Kobayashi^{1,2}

In organic-inorganic composites, a detailed understanding of the surface state of nanocrystals (NCs) is important. Recently, we reported that perylene bisimide (PBI) coordinated to spherical zinc sulfide (ZnS) NCs is displaced from NCs quasi-reversibly by visible light irradiation. This ligand displacement reaction is induced by ultrafast photoinduced hole transfer from PBI to ZnS NCs and is expected to depend on the NC shape. This study investigates ultrafast charge separation and photoinduced ligand displacement in PBI-coordinated ZnS nanorods.

Keywords : Zinc sulfide; Charge separation; Radical anion; Nanocrystals; Ligand

コロイドナノ結晶表面に存在する有機配位子は、ナノ結晶の分散性、発光特性、触媒活性など、様々な物性において重要な役割を果たすことから、有機配位子の脱着過程を自在に制御できる技術は、基礎・応用両面において重要である。近年我々は、球状のコロイド硫化亜鉛ナノ結晶にペリレンビスイミド(PBI)を配位させた系において、超高速の電荷移動に伴いPBIがラジカルアニオンとして擬可逆的に脱離することを明らかにしている¹。一方、脱離効率が低く、さらなる高効率化が期待される。本研究では、一軸方向だけ伸長した硫化亜鉛ナノロッドにPBIを配位した系(PBI-ZnS NRs)を合成し、それらの励起状態ダイナミクスおよび光脱離過程を明らかにしたので報告する。

クロロホルム中のPBI-ZnS NRsに525 nmの光(50 mW cm⁻²)を20秒間照射してPBIを選択的に励起すると、先行研究と同様、710 nmにPBIのラジカルアニオン由来のスペクトルが秒オーダーで観測された。先行研究と比較すると、PBI-ZnS NRsのラジカルアニオンの生成量が多く、また減衰速度が速いことが明らかになった。

1) D. Yoshioka, Y. Yoneda, Y. Chang, H. Kuramochi, K. Hyeon-Deuk, Y. Kobayashi. *ACS Nano*. **2023**, *17*, 11309–11317.

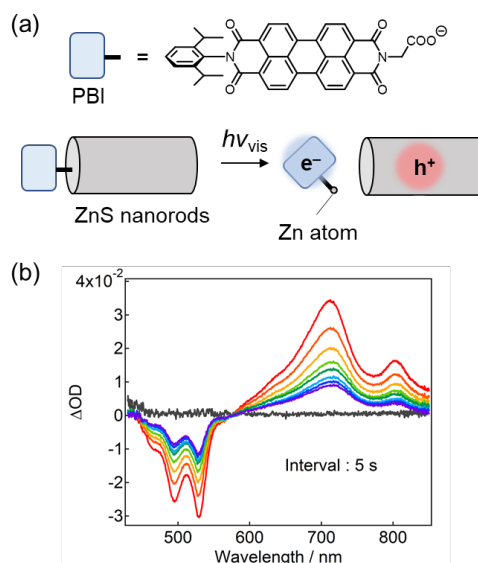


Fig. 1 (a) Photoinduced ligand displacement and (b) time evolution of the differential absorption spectra of PBI-ZnS NRs (PBI/ZnS = 7) in chloroform after light irradiation.