

Academic Program [Oral A] | 20. Materials Chemistry -Basic and Application- : Oral A

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:00 AM - 11:20 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:00 AM - 2:20 AM UTC 🏛️
[G]3402(3402, Bldg. 3, Area 4 [4F])

[[G]3402-1am] 20. Materials Chemistry -Basic and Application-

Chair: Yoshiumi Kohno, Kohsuke Matsumoto

🇯🇵 Japanese

9:00 AM - 9:10 AM JST | 12:00 AM - 12:10 AM UTC

[[G]3402-1am-01]

Liquid-Crystalline Polymer Particles Containing Gold Nanoparticles via Seeded Dispersion Polymerization

○Kei Nomura¹, Kohsuke Matsumoto¹, Osamu Tsutsumi¹ (1. Ritsumeikan University)

🇯🇵 Japanese

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[[G]3402-1am-02]

Development of photo-responsive liquid crystals using photothermal nanoparticles

○Takumi Mihara¹, Sumiri Kinoshita¹, Koki Sano¹ (1. Shinshu Univ.)

🇯🇵 Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[[G]3402-1am-03]

Structural control and self-assembly of core-shell type nanoparticles

○Sumiri Kinoshita¹, Koki Sano¹ (1. Shinshu Univ.)

🇬🇧 English

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[[G]3402-1am-04]

Synthesis of Yolk-Shell Nanoparticles with Hollow Pt Cages and Chiral Au Cores

○Yi Chen¹, Kazutaka Akiyoshi¹, Tatsuya Kameyama¹, Tsukasa Torimoto¹ (1. Graduate School of Engineering, Nagoya University)

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

Break

🇯🇵 Japanese

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

[[G]3402-1am-05]

Synthesis of Titanium Phosphonate Clusters and the evaluation of their photo-redox performance

○Yuki Kimura¹, Kazuki Yamamoto¹, Takahiro Gunji¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

[[G]3402-1am-06]

Multicolor Luminescent Lanthanide-based Up-conversion Materials and Functional Thin-film fabrication

○Ryusuke Mizoguchi¹, Truptimayee Behera², Shuhei Matsumura², Ayumi Ishii² (1. Teikyo Univ. of Sci., 2. Waseda Univ.)

◆ Japanese

10:10 AM - 10:20 AM JST | 1:10 AM - 1:20 AM UTC

[[G]3402-1am-07]

Transparent Display for Full Color Projection Based on Hollow Silver Nanoshell

○Shinpei Kado¹, Rino Ogasawara¹, Shun Ohta¹, Setsuko Yajima¹ (1. Wakayama Univ.)

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[[G]3402-1am-08]

Retention of red color of anthocyanin/clay composite under high temperature by the control of interlayer environment

○Momo Kuchiki¹, Yoshiumi Kohno¹, Keigo Tashiro¹, Masashi Shibata², Ryo Watanabe¹, Choji Fukuhara¹ (1. Shizuoka University, 2. Tokyo University of Technology)

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

Break

◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[[G]3402-1am-09]

Improved stability of blue β -carotene by intercalation between clay layers organically modified with glycerides○Taiyo Tanaka¹, Yoshiumi Kohno¹, Keigo Tashiro¹, Masashi Shibata², Ryo Watanabe¹, Choji Fukuhara¹ (1. Shizuoka University, 2. Tokyo University of Technology)

◆ Japanese

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[[G]3402-1am-10]

Stabilization of gardenia blue pigment by intercalation between montmorillonite layers

○Keita Kagoshima¹, Yoshiumi Kohno¹, Keigo Tashiro¹, Masashi Shibata², Ryo Watanabe¹, Choji Fukuhara¹ (1. Shizuoka University, 2. Tokyo University of Technology)

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[[G]3402-1am-11]

Flavonoid/hydrotalcite composite as an eco-friendly colorant

○Takahiro Suzuki¹, Yoshiumi Kohno¹, Keigo Tashiro¹, Masashi Shibata², Ryo Watanabe¹, Choji Fukuhara¹ (1. Shizuoka University, 2. Tokyo University of Technology)

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[[G]3402-1am-12]

Synthesis and application to low refractive index materials of cage silsesquioxane polymers

○Akiho Yoshinaka¹, Kazuki Yamamoto¹, Takahiro Gunji¹ (1. Tokyo University of Science)

シード分散重合による金ナノ粒子導入液晶高分子微粒子の創製

(立命館大¹) ○野村 慧¹・松本 浩輔¹・堤 治¹

Liquid-Crystalline Polymer Particles Containing Gold Nanoparticles via Seeded Dispersion Polymerization (¹*Ritsumeikan University*) ○Kei Nomura,¹ Kohsuke Matsumoto,¹ Osamu Tsutsumi¹

Organic-inorganic hybrid materials combine the distinct advantages of both organic and inorganic components. Previously, we demonstrated the synthesis of monodisperse liquid-crystalline polymer microparticles with controlled molecular orientation via dispersion polymerization.^{1,2)} In this study, we synthesized liquid-crystalline polymer microparticles containing gold nanoparticles through seeded dispersion polymerization. UV-vis spectroscopy of the obtained particle's solution confirmed the absorption based on surface plasmon resonance from gold nanoparticles, which indicates the successful incorporation of gold nanoparticles into the liquid-crystalline polymer microparticles.

Keywords : *Liquid-Crystalline Polymer Particles; Organic-Inorganic Hybrid Materials; Seeded Dispersion Polymerization*

有機・無機ハイブリッド材料は、有機と無機のそれぞれの特徴をあわせもつ材料である。これまでにわれわれは、分散重合により、粒径と分子配向が制御された単分散液晶高分子微粒子を合成できることを見出した^{1,2)}。本研究では、シード分散重合によって、金ナノ粒子を導入した液晶高分子微粒子の合成を行った。金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を用いた分光分析により、金ナノ粒子を内包した液晶高分子微粒子が合成できたことがわかった(Figure 1)。また、偏光顕微鏡結果から、金ナノ粒子の導入によって液晶の分子配向は変化せず、双極型配向を示すことがわかった(Figure 2)。

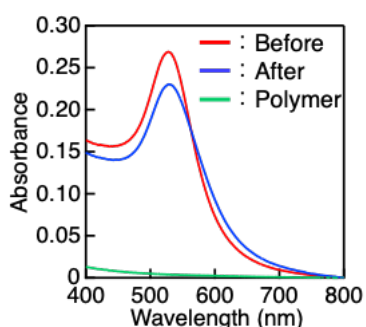


Figure 1. Absorption spectra of THF solutions containing gold nanoparticle (red), liquid-crystalline polymer particles with gold core (blue), and those gold core (green).

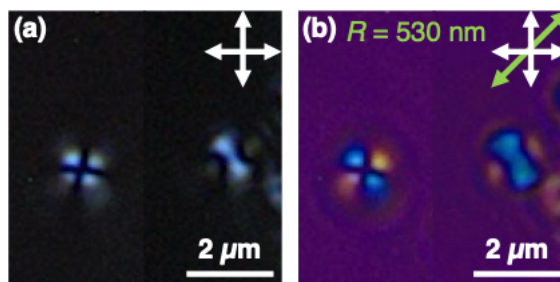


Figure 2. Polarized optical micrographs of particles without (a) and with (b) a retardation plate ($R = 530$ nm) under crossed nicol. Green arrows show the optic axis of a retardation plate (Scale bar = $2\ \mu\text{m}$).

- 1) T. Shigeyama, *et.al.*, *Crystals* **2023**, 13, 1660.
- 2) T. Shigeyama, *et.al.*, *Molecules* **2023**, 28, 7779.

光熱変換ナノ粒子を利用した光応答性ハイブリッド液晶材料の開発

(信州大繊維¹)

○三原 匠¹・木下 澄理¹・佐野 航季¹

Development of photo-responsive liquid crystals using photothermal nanoparticles

(¹*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*)

○Takumi Mihara,¹ Sumiri Kinoshita,¹ Koki Sano¹

Liquid crystals are soft materials exhibiting properties of both solids and liquids. They find wide applications due to their ability to largely change various properties through the orientation control or phase transitions of their constituent materials. For example, thermotropic liquid crystals exhibit phase transitions between the liquid-crystalline phase and isotropic phase in response to temperature changes, altering their optical, mechanical, and electrical properties. By introducing appropriately designed photo-responsive molecules or nanoparticles, phase transitions in liquid-crystalline materials can be induced not only by a thermal stimulus but by a light stimulus. However, designing functional additives for each type of liquid-crystalline material is generally necessary because their addition often results in the disappearance of liquid-crystalline nature. In this study, we propose a simple and general strategy to impart photo-responsiveness to liquid-crystalline materials, aiming to develop photo-responsive hybrid liquid crystals using photothermal nanoparticles.

Keywords : *Liquid crystals; Photothermal nanoparticle; Photo-responsive soft material*

液晶は固体と液体の間隔的な性質を有するソフトマテリアルであり、構成物質の配向制御や相転移に伴って様々な物性を大きく変えるため、多様な分野で応用されている。例えば、サーモトロピック液晶は温度変化に反応して液晶相-等方相の相転移を示し、光学的・力学的・電気的な物性を変化させる。ここで、適切にデザインされた光応答性ユニット（分子やナノ粒子など）を液晶中に導入することができれば、熱刺激だけでなく光刺激によっても液晶材料の相転移を誘起することが可能となり、刺激応答性の幅を拡大することができる^[1,2]。しかしながら、液晶材料に対して適切でないユニットを添加すると特定の相や液晶性自体が消失する場合も多く、それぞれの液晶材料に対して個別のデザインを行う必要があった。

本研究では、液晶材料に対して光応答性を付与するための簡便かつ一般性の高い戦略を提案し、光熱変換ナノ粒子を利用した光応答性ハイブリッド液晶材料の開発を目指した。本発表では、光応答性付与の戦略の具体的な手法や得られたハイブリッド液晶材料の応答性などについて議論を行う予定である。

[1] K. Sano *et al.* *Nature Commun.* **2020**, *11*, 6026.

[2] H. Nishikawa, K. Sano, F. Araoka, *Nature Commun.* **2022**, *13*, 1142.

コアシェル型ナノ粒子の構造制御と自己組織化

(信州大繊維¹)

○木下 澄理¹・佐野 航季¹

Structural control and self-assembly of core-shell type nanoparticles

(¹*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*)

○Sumiri Kinoshita,¹ Koki Sano¹

Core-shell type nanoparticles are composite nanoparticles consisting of a central core surrounded by a shell. By rationally designing the composition and size of the core and shell, we can synthesize core-shell nanoparticles with remarkable properties, which have attracted significant attention in various fields. For example, coating gold nanoparticles with a silica shell prevents particle aggregation and shape changes in dispersion, enabling the long-term stability of their properties. Furthermore, by chemically modifying the silica surface of the resultant core-shell nanoparticles with functional molecules, additional functions can be imparted, paving the way for applications in imaging, sensing, catalysis, medicine, and optical devices. In this study, we found that core-shell nanoparticles with complex structures can be synthesized under specific conditions. We also investigated their self-assembly behavior by controlling interactions between the nanoparticles.

Keywords : *Core-shell type nanoparticles, Colloidal particles, Self-assembly*

コアシェル型ナノ粒子は、コアとなる中心部分の周りがシェルによって覆われているナノスケールの複合粒子である^[1]。コアおよびシェルの組成やサイズを合理的に設計することで、単一組成のナノ粒子では実現できない物性や機能を示すコアシェル型ナノ粒子を合成できるため、様々な分野において注目を集めている。例えば、金ナノ粒子をシリカのシェルで覆うことで、分散液中において粒子の凝集や形状の変化を防ぐことができ、金ナノ粒子の物性・機能を長期間に渡って安定に保てる。さらに、得られた Au@SiO₂ コアシェル型ナノ粒子のシリカ表面に対して、機能性分子を化学的に修飾することで更なる機能化も可能であり、イメージング、センシング、触媒、医療、光学材料など多岐にわたる応用が期待される。

我々は、一連の研究の中で Au@SiO₂ コアシェル型ナノ粒子の合成方法を探索していたところ、特定の条件下において興味深いナノ構造のコアを内包する新規ナノ粒子が得られることを見出した。得られたナノ粒子は、コアのナノ構造に由来する特徴的な光学特性を示し、合成条件を調整することで光学物性を制御できることも確認した。本発表では、実際の操作や構造制御の方法、得られたコアシェル型ナノ粒子の光学物性や自己組織化挙動についても議論を行う予定である。

[1] M. B. Gawande *et al.* *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 7540–7590.

Synthesis of Yolk-Shell Nanoparticles with Hollow Pt Cages and Chiral Au Cores

(Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Yi Chen, Kazutaka Akiyoshi, Tatsuya Kameyama, Tsukasa Torimoto

Keywords: Localized surface plasmon resonance; Yolk/shell nanoparticles; Electrocatalysts; Chiral metal nanostructures; Galvanic replacement

Plasmonic nanomaterials, such as noble metal nanoparticles (NPs) like gold (Au) and silver (Ag), exhibit localized surface plasmon resonance (LSPR) peaks, generating an amplified photoelectric field near their surface several orders of magnitude larger than that of the incident light. In this photoelectric field, chemical reactions are induced by charge injection from the NPs. Previously, we reported that light irradiation enhanced the oxygen reduction reaction using Pt NPs deposited on octahedral Au NPs as an electrocatalyst.¹ Hot carriers generated in the Au NPs by the photoexcitation of LSPR peaks enhanced the diffusion of oxygen to the electrode due to the photothermal effect. Despite this enhancement, the direct deposition of Pt on Au NPs caused several issues, such as lattice mismatch leading to expansion strain in the Pt shell and LSPR attenuation. In this study, we use chiral Au (ch-Au) NPs, which exhibit circular dichroism response, to fabricate novel plasmonic structures that can utilize enhanced electric fields without attenuating their LSPR properties. The ch-Au NPs were encapsulated in hollow Pt nanocages (ch-Au@h-Pt NPs), resulting in the formation of a yolk-shell structure. Thus-obtained ch-Au@h-Pt NPs exhibited a chiral LSPR property originating from Au NPs used.

The ch-Au NPs were prepared by the seed-mediated growth method in an aqueous solution according to previous reports.^{2,3} By depositing Ag on the ch-Au surface in the presence of polyvinylpyrrolidone, we prepared cubic ch-Au@Ag core-shell (ch-Au@Ag) NPs. Thus-obtained Ag shell was further replaced with Pt by galvanic replacement, and the remaining Ag was etched by ferric chloride solution to obtain the ch-Au@h-Pt NPs.

TEM images confirmed that the ch-Au NPs had irregularly shaped particles with an average diameter of 101 nm (Fig. 1a). SEM images showed that their surfaces had a chiral shape with a right-handed helical structure. When these particles were coated with Ag shell, the particles changed to a cubic shape with an average side length of 121 nm (Fig. 1b). Finally, core-hollow shell (yolk-shell) particles were formed by Pt deposition and subsequent Ag etching, in which a single ch-Au NP was encapsulated inside each hollow cubic cage (Fig. 1c).

As shown in the extinction spectra (Fig. 2), the LSPR peak of the ch-Au NPs appeared at around 610 nm. This LSPR peak was split into 420 nm and 700 nm by the deposition of anisotropic cubic Ag shell, but returned to 660 nm after the formation of yolk-shell structure. The LSPR peak derived from the ch-Au in ch-Au@h-Pt NPs shifted to a longer wavelength region by ca. 50 nm compared to the original ch-Au NPs, probably due to the effect of the change in the dielectric constant near the particle surface by the formation of hollow Pt shell. The incorporation of ch-Au NP within hollow Pt shell was also confirmed by CD measurement. In the CD spectra, positive and negative symmetric signals observed at ca. 600 nm for ch-Au NPs disappeared after the deposition of cubic Ag shell. However, the CD signals were recovered at similar wavelengths by the formation of ch-Au@h-Pt NPs.

1) T. Kameyama, *et al.*, *ChemElectroChem*, **2023**, *10*, e202300182. 2) K. T. Nam, *et al.*, *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, 263. 3) T. Kameyama, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **2024**, *160*, 09709.

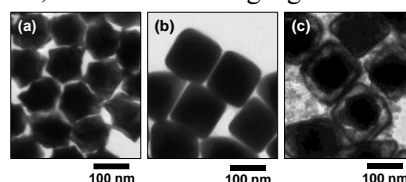


Fig. 1 TEM images of (a) ch-Au NPs, (b) ch-Au@Ag NPs, and (c) ch-Au@h-Pt NPs.

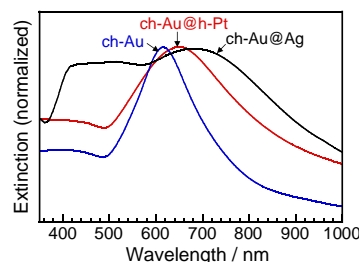


Fig. 2 Extinction spectra of the prepared NPs.

チタンホスホネートクラスターの合成と光酸化還元性能の評価

(東京理科大学¹) ○木村裕紀¹、山本一樹¹、郡司天博¹

Synthesis of titanium phosphonate clusters and the evaluation of their photo-redox performance (Tokyo University of Science¹) ○Yuki Kimura¹, Kazuki Yamamoto¹, Takahiro Gunji¹

Titanium phosphonate clusters (TPC) are cage-shaped compounds with phosphatitanoxane (Ti-O-P) bonds. We have previously reported that hydrolysates of TPC retaining the cage structure have photocatalytic activity. The hydrolysate of TPC exhibits photocatalytic activity even though it does not have a titanium dioxide crystal structure, suggesting that the Ti_3O_4 substructure in the cage structure of TPC is responsible for its photocatalytic activity. Therefore, the purpose of this study was to investigate the photo-redox property of TPC and to clarify the nature of the substructure of TPC. $\text{Ti}_4\text{P}_3\text{Ph}$ and its hydrolysates were synthesized according to a previous report. To investigate the photo-redox reactivity, a heavy chloroform solution of $\text{Ti}_4\text{P}_3\text{Ph}$ or its hydrolysate was mixed with 30 equivalents of 2-propanol and stirred in the dark for 24 h. The solution was then irradiated with UV (365 nm, 6 W) and the chemical changes were followed by the proton NMR and gas chromatography. The results confirmed that 2-propanol was oxidized under UV irradiation to form acetone by the titanium atoms in the cluster.

Keyword: Titanium phosphonate cluster; Titanium oxo-cluster; Photocatalyst; Organic-inorganic hybrid material.

チタンホスホネートクラスター (TPC) はホスファチタノキサン (Ti-O-P) 結合を有するカゴ型化合物である。我々はこれまでにカゴ構造を保持した TPC の加水分解物が光触媒活性を有することを報告した。¹⁾酸化チタンの結晶が光触媒性能を発現することは知られているが、TPC の加水分解物は酸化チタンの結晶構造を持たないにも関わらず光触媒性能を発現することから、TPC のカゴ構造にある Ti_3O_4 の部分構造が光触媒性能の発現に関係すると考えられる。そこで本研究では TPC の光酸化還元性²⁾を検討し、TPC の部分構造の性質を明らかにすることを目的とした。チタンテトライソプロポキシドとフェニルホスホン

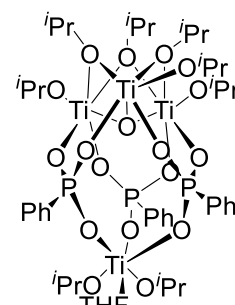


Fig. 1 $\text{Ti}_4\text{P}_3\text{Ph}$ の構造

酸と微量の水を THF 中で数日間混合することで TPC である $\text{Ti}_4\text{P}_3\text{Ph}$ を合成した。(収率 26%) 次に、 $\text{Ti}_4\text{P}_3\text{Ph}$ をトルエンやアセトン、THF と混合し、微量の水を加えて長時間攪拌させることで加水分解物を得た。光酸化還元反応性を調査するためを行った。 $\text{Ti}_4\text{P}_3\text{Ph}$ やその加水分解物の重クロロホルム溶液にその 30 当量の 2-プロパノールを加え、暗所で 24 時間攪拌した後、その溶液に UV (365 nm, 6 W) を照射し、その経時変化を ^1H NMR とガスクロマトグラフィーにより追跡した。測定の結果、2-プロパノールが酸化されアセトンが生成したことが確認された。 $\text{Ti}_4\text{P}_3\text{Ph}$ の酸素原子の軌道からチタン原子に電子が移動し正孔が形成された。アルコキシド基から電子が供与されて不安定なラジカルが形成することでプロトンと電子がひとつずつ生成しアセトンが生成した。

1) H. Tsukagoshi, Y. Sato, K. Yamamoto, R. Hayami, T. Gunji, *Appl Organomet Chem*, **2022**, 36, e6615.

2) T. Krämer, F. Tuna and S. D. Pike, *Chem, Sci*, **2019**, 10, e886-6898.

Er 系希土類アップコンバージョンナノ粒子の発光色制御と薄膜化

(帝京科学大院理工¹・早稲田大先進理工²)

○溝口 隆介¹・Truptimayee Behera²・松村 脩平²・石井 あゆみ²

Development of Lanthanide Based Up-conversion Materials with Multicolor Luminescence and Fabricated of Thin film (¹Graduate School of Science and Engineering, Teikyo University of Science, ²School of Advanced Science and Engineering, Waseda University)

○Ryusuke Mizoguchi,¹ Truptimayee Behera,² Shuhei Matsumura,² Ayumi Ishii²

We have developed lanthanide-based hybrid materials with up-conversion (UC) luminescence properties, and successfully improved the green UC emission efficiency to over 5% in Er(III)-based materials by controlling the crystal and interface structure. To shift the UC emission color from green to red, the energy relaxation process in the Er-based UCNP was controlled by incorporating Mn²⁺ and Tm³⁺. Furthermore, the UC emission intensity of transparent thin films containing Er-based UC materials could be enhanced by lens effects utilizing silica microbeads.

Keywords : Up-conversion; Lanthanide ion; Energy transfer; Thin film; Microbeads

希土類イオンによるアップコンバージョン (UC) 発光は、発光効率が低く (1%程度)、励起光源に強いレーザー光が必要であることなど、応用には多くの課題がある。これまでに本研究では、ナノ粒子の結晶構造や粒子サイズを制御することで、Er 系緑色 UC ナノ粒子において 5%以上の発光効率を達成した¹⁾。今回、Er 系 UC 粒子の発光波長制御と薄膜機能化を目的とし、エネルギー緩和過程に対する金属イオン (Mn²⁺および Tm³⁺) の効果および透明フィルムの作製と SiO₂ マイクロビーズによる発光増強について報告する。

Er 系フッ化物ナノ粒子は、希土類酸化物 (Tm³⁺) を用いた熱分解法により合成した。Er³⁺および Yb³⁺を含むβ構造の粒子 (NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺) は Er³⁺の ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 遷移に由来する強い発光色を示す。これに対し、Tm³⁺を添加することで (NaErF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@NaYF₄)、赤色発光が強く観測された。Er³⁺-Tm³⁺間での交差緩和により、⁴F_{9/2} 準位の形成が優先された結果である。

得られた Er 系フッ化物ナノ粒子をポリメタクリル酸メチル (PMMA) に分散させることで、80%以上の可視光透過率の薄膜の形成に成功した。さらに、低照度下でより効率よく UC 発光を促すため、SiO₂ マイクロビーズを用いたレンズ効果を利用し、励起光密度の増強を試みた。UC 透明フィルムと SiO₂ マイクロビーズを積層したハイブリッドフィルムにおいて、発光強度の増大が確認された (Fig. 1)。

1) R. Mizoguchi, A. Ishii, et al., The 104th CSJ Annual Meeting (2024), P1-2pm-12

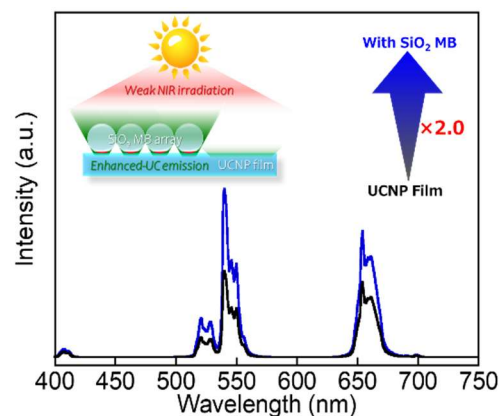


Fig. 1 UC emission spectra of UCNF film (black) with SiO₂ microbeads array (blue) ($\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$).

中空銀ナノシェルによるフルカラー投影透明ディスプレイ

(和歌山大システム工) ○門 晋平・小笠原 梨乃・太田 瞬・矢嶋 摂子

Transparent Display for Full Color Projection Based on Hollow Silver Nanoshell (*Faculty of Systems Engineering, Wakayama University*) ○Shinpei Kado, Rino Ogasawara, Shun Ohta, Setsuko Yajima

In recent years, noble metal nanoparticles showing localized surface plasmon resonance (LSPR) have attracted attention as functional optical materials. Transparent displays using light scattering based on LSPR have been proposed. Hollow silver nanoshell, which can be synthesized by reduction of silver thiocyanate nanoparticle with sodium borohydride, is a promising material owing to its tunability of the LSPR wavelength from visible to near-infrared region. In the present study, we have prepared a transparent display film based on hollow silver nanoshell. It is demonstrated that the film can be used for full color projection owing to large scattering cross section and wavelength tunability of the nanoshell.

Keywords : *Hollow Silver Nanoshell, Localized Surface Plasmon Resonance, Scattering Cross Section, Transparent Display, Full Color Projection*

近年、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示す貴金属ナノ粒子が機能性光学材料として注目されている。その応用のひとつとして、LSPRによる光散乱を利用した透明ディスプレイが提案されている[1,2]。一方、チオシアン酸銀ナノ粒子を水素化ホウ素ナトリウムで還元して合成される中空銀ナノシェル[3]は、可視から近赤外領域でLSPR波長を制御できることから有望な材料である。本研究では、中空銀ナノシェルを用いた透明ディスプレイフィルムを作製し、フルカラー投影の可能性を検討した。

既報[3]の合成方法を用いて中空銀ナノシェルを合成し、その分散液を遠心分離して得られた粒子をゼラチン水溶液に分散した。この分散液をガラス基板にキャストして乾燥させることにより、中空銀ナノシェルを含むゼラチン膜を形成させた。また、中空銀ナノシェルとシアニン色素からなるプラズモン-エキシトン結合を示すナノ粒子も合成して、同様の方法でゼラチン膜を作製した。得られた膜の消光スペクトルを測定した。さらに、市販のプロジェクタで膜に画像を投影し、投影像を観察した。

中空銀ナノシェルを含むゼラチン膜の消光スペクトルを測定したところ、そのLSPRに特徴的なピークが観測されたことから、粒子が凝集することなく分散されていることがわかった。プロジェクタによる投影像を観察した結果、広視野角でコントラストが明瞭な像が確認できた。さらに、プラズモン-エキシトン結合を示すナノ粒子では投影像の色再現性の向上が認められた。以上により、中空銀ナノシェルによるフルカラー投影透明ディスプレイの可能性が示された。

[1] C. W. Hsu, B. Zhen, W. Qiu, O. Shapira, B. G. DeLacy, J. D. Joannopoulos, M. Soljačić, *Nat. Commun.*, **5**, 1 (2014).

[2] Z. Li, Q. Fan, C. Wu, Y. Li, C. Cheng, Y. Yin, *Nano Lett.*, **20**, 8242 (2020).

[3] S. Kado, S. Yokomine, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 537 (2017).

層間環境の制御によるアントシアニン/粘土複合体の高温下での赤色維持

(静岡大学¹・東京工科大学²) ○朽木 もも¹・河野 芳海¹・田代 啓悟¹・柴田 雅史²・渡部 綾¹・福原 長寿¹

Retention of red color of anthocyanin/clay composite under high temperature by the control of interlayer environment (¹Shizuoka University, ²Tokyo University of Technology) ○ Momo Kuchiki,¹ Yoshiumi Kohnno,¹ Keigo Tashiro,¹ Masashi Shibata,² Ryo Watanabe,¹ Choji Fukuhara¹

Anthocyanin (AN) molecules are known to be stabilized by the intercalation between clay layers due to the suppression of the contact with oxygen causing color fading. However, of AN shows unpreferable color change from red to black by continuous heating at high temperatures above 373 K. This research aimed to improve the thermal stability of the AN/clay composite by clarifying the cause of the color change of AN between the clay interlayers.

Composite samples (AN/KF, AN/SSA) were prepared by mixing the AN solution with natural (montmorillonite KF) or synthetic clay (Sumecton SA) powder. Diffuse-reflectance UV-Vis spectra were measured after heating at a given temperature to evaluate the thermal stability from the change in the shape of the obtained spectra.

Fig. 1 shows the normalized absorption spectra of AN/KF and AN/SSA after heating in the air at 413 K for 3 h. AN/SSA did not turn black, whereas the light absorption of AN/KF on the long wavelength side extended, showing the color change to black. As a possible reason for the blackening only observed in AN/KF, we considered the possibility that some impurity included in the natural clay KF may cause the dehydration of AN inside the clay layers.

Keywords : Anthocyanin; Layered Clay Minerals; Organic-inorganic Composite Materials; Thermal Stability; Interlayer Environmental Control

アントシアニン(AN)を粘土の層間に複合化すると、劣化の要因となる酸素との接触が抑制され安定性が向上する。しかし、373 K以上の高温下において加熱を続けるとANが黒色化する問題がある。本研究では、層間でANが黒色化する要因を解明し、これを抑制することでAN/粘土複合体の熱安定性の改善を目指した。

AN溶液に天然粘土(クニミネ工業 montmorillonite KF),または合成粘土(同 Sumecton SA)粉末を混合し、複合体(AN/KF, AN/SSA)を調製した。所定温度で加熱後に拡散反射 UV-Vis スペクトルを測定し、得られたスペクトルの形状から熱安定性を評価した。

空气中 413 K で 3 h 加熱後のスペクトルを規格化して形状を比較したものを Fig. 1 に示す。AN/SSA では黒色化が起こらなかったが、AN/KF では長波長側の光吸収が広がり、黒色化を確認した。AN/KF でのみ黒色化が起こる理由として、天然粘土である KF に含まれる不純物により AN が層間で脱水反応を起こす可能性を考えた。

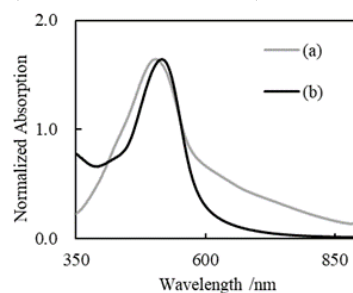


Fig. 1 Normalized diffuse reflectance UV-Vis spectra of (a) AN/KF and (b) AN/SSA after 3 h of heat treatment at 413 K.

グリセリドを用いて有機修飾した粘土層間への複合化による青色化 β -カロテンの安定性向上

(静岡大学¹・東京工科大学²) ○田中 太陽¹・河野 芳海¹・田代 啓悟¹・柴田 雅史²・渡部 綾¹・福原 長寿¹

Improved stability of blue β -carotene by intercalation between clay layers organically modified with glycerides (¹Graduate School of Engineering, Shizuoka University, ²Tokyo University of Technology) ○Taiyo Tanaka,¹ Yoshiumi Kohno,¹ Keigo Tashiro,¹ Masashi Shibata,² Ryo Watanabe,¹ Choji Fukuhara¹

Since a natural pigment β -carotene (BC) changes its color from yellow to blue (b-BC) by protonation with strong acid, it can expectedly be used as a blue natural colorant. However, b-BC easily fades by accelerated oxidation under exposure of light. We have reported the stabilization of b-BC by protecting it from oxygen between clay layers. In this study, to further enhance the stability of b-BC, addition of glyceride between the clay layers were investigated.

Glycerol monostearate (GMS), one of typical glycerides, was intercalated between the montmorillonite clay (KF) layers by stirring in ethanol at 40°C. Afterwards, b-BC was adsorbed between the modified KF layers. Fig. 1 shows a diagram of the composite. The composite was irradiated with visible light from a halogen lamp. Stability was evaluated from the reaction rate of the decrease in absorbance at λ_{\max} .

The samples were irradiated with 140 klux visible light for 5 h. In case GMS was added to KF, photostability was improved by 2.2 times compared to the case without GMS addition. The improved stability is considered due to the steric inhibition of the contact between b-BC and oxygen by GMS.

Keywords : natural colorant, blue pigment, β -carotene, eco-friendly material, stabilization

天然色素 β -カロテン (BC) は、酸との作用によってプロトン化し、黄色から青色 (b-BC) に変化する。そのため、希少な青色天然着色剤としての利用が期待できる。しかし、光にさらされると酸化が促進されて、容易に退色する。我々は b-BC を粘土層間で劣化の要因である酸素から保護することによる安定化を報告している。本研究では、グリセリドを粘土層間に添加することで、b-BC のより一層の安定化を目的とした。

モノステアリン酸グリセロール (GMS) のエタノール溶液と粘土モンモリロナイト (KF) を 40°C で攪拌することで、KF 層間に GMS を複合化し、これに b-BC を吸着させた。Fig. 1 にその様子を示す。得られた複合体にハロゲンランプからの可視光 (140 klux) を照射し、最大吸収波長での吸光度の減少速度から安定性を評価した。

可視光を 5 h 照射した際、KF に GMS を添加したものは無添加の試料と比較して、吸光度の減少速度が半分まで抑えられ、安定性が 2.2 倍に向上した。安定性向上は、GMS 分子が b-BC と酸素との接触を物理的に抑制したためであると考えられる。

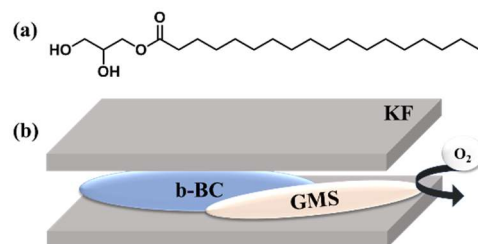


Fig. 1 (a) Structure of the GMS and (b) GMS prevents contact between b-BC and oxygen between the layers of KF.

モンモリロナイト層間への複合化によるクチナシ青色素の安定化

(静岡大学¹・東京工科大学²) ○鹿子嶋 奎太¹・河野 芳海¹・田代 啓悟¹・柴田 雅史²・渡部 綾¹・福原 長寿¹

Stabilization of gardenia blue pigment by intercalation between montmorillonite layers
(¹Shizuoka University, ²Tokyo University of Technology) ○Keita Kagoshima,¹ Yoshiumi Kohno,¹ Keigo Tashiro,¹ Masashi Shibata,² Ryo Watanabe,¹ Choji Fukuhara¹

Recently, the use of natural dyes has been demanded due to the toxicity of synthetic dyes. Gardenia blue pigment (GB) is an expectedly valuable blue natural pigment, whose molecular structure has lately been elucidated. However, GB is sensitive to light and heat, so that it fades easily. In this study, we improved the stability of GB by the intercalation between the layers of a cation-exchangeable montmorillonite clay (KF). The photostability of the composite of GB and KF (GB/KF) was evaluated from the ratio of absorption before and after visible irradiation for 3 h. The composite of GB and silica (GB/Q-10) was used as a reference sample. GB/KF showed a significant tolerance in the retention of absorption compared to GB/Q-10. We concluded that GB was protected by the clay layers from the contact with atmospheric oxygen, which suppressed oxidative degradation, resulting in the improved photostability of GB.

Keywords : gardenia blue; clay; photostability; montmorillonite; organic-inorganic composite

近年、合成色素の安全性に対する懸念から天然色素の利用が望まれている。その中でもクチナシ青色素 (GB) は近年になり分子構造が解明され¹⁾、用途拡大が期待されている貴重な青色天然色素である。しかし、GB は光や熱に弱く容易に退色するため利用法が限定される。本研究では、カチオン交換性粘土モンモリロナイト (KF) 層間への複合化による GB の安定性向上を試みた。

GB を酸性条件でカチオン化した水溶液に KF 粉末を混合し、カチオン交換により GB/KF 複合体を得た。参照試料として GB が層間に複合化されず表面のみに吸着するシリカ (Q-10) を用いた。複合体 (GB/KF, GB/Q-10) に 100 W ハロゲンランプからの可視光を照射し、極大吸収での吸光度保持率から光安定性を評価した。

可視光を 3 h 照射した際、GB/KF では GB/Q-10 と比べて大幅な吸光度保持率の向上が確認された (Fig. 1)。これは、GB が KF 層間に吸着し、空気中の酸素との接触が抑制されたため、酸化劣化が抑制されたことによるものと結論した。

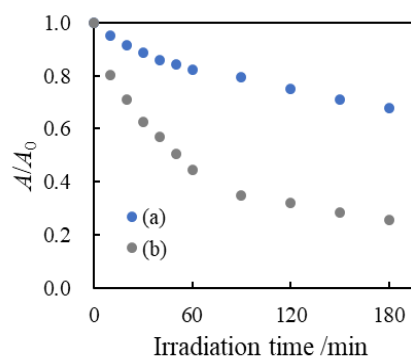


Fig. 1 Change in the absorption of (a) GB/KF and (b) GB/Q-10 at λ_{\max} under visible irradiation.

1) K. Tsutsumiuchi *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, **69**, 3904 (2021).

環境に優しい色材としてのフラボノイド/ハイドロタルサイト複合体

(静岡大学¹・東京工科大学²) ○鈴木 貴博¹・河野 芳海¹・柴田 雅史²・田代 啓悟¹・渡部 綾¹・福原 長寿¹

Flavonoid/hydrothermal composite as an eco-friendly colorant (¹Graduate School of Engineering, Shizuoka University, ²Tokyo University of Technology) ○Takahiro Suzuki,¹ Yoshiumi Kohno,¹ Masashi Shibata,² Keigo Tashiro,¹ Ryo Watanabe,¹ Choji Fukuhara¹

Flavonoids are abundant in nature and expectedly used as a coloring material in their anionic form. Rutin, one of flavonoids, has been found to be colored and stabilized by the intercalation between the hydrothermal (HT) layers. Those effects are regarded due to the basic property and layered structure of HT, respectively. In this study, we intercalated various flavonoids (F_x , Fig. 1) between the layers of HT to investigate potential usage of flavonoids as eco-friendly colorant.

Samples were prepared by so-called reconstruction method. Calcined HT was mixed with flavonoids anionized by NaOH to obtain F_x /HT.

Fig. 2 shows diffuse reflectance UV-Vis spectra of F_x /HT composite samples. F_2 /HT showed absorption at around 550 nm which caused red color, whereas F_0 /HT and F_1 /HT did not show significant absorption at 550 nm and showed yellow. This suggests that flavonoids having two -OH groups on the B ring turns red by the intercalation into HT.

Keyword : Layered double hydroxide; Coloring material; Naturally occurring dye; Eco-friendly material; Organic-inorganic hybrid materials

フラボノイドは果実や茶など、自然界で豊富に存在する化合物であり、アニオン状態で呈色するため色材への応用が期待できる。これまでに、フラボノイドの一種であるルチンを層状複水酸化物ハイドロタルサイト(HT)の層間に複合化させると、HTの塩基性によりルチンが呈色し、かつ層間で安定化されることを見出している。本研究では、Fig. 1 に示すような種々のフラボノイド(F_x)をHTと複合化し、環境に優しい着色材としての応用可能性を検討した。

複合体試料は再構築法で調製した。アニオン交換能を持つHTを焼成し、そこに水酸化ナトリウムでアニオン化したフラボノイドを加え、 F_x /HTを調製した。

Fig. 2 に各試料の拡散反射スペクトルを示す。赤色の要因となる550 nm付近の吸収は F_0 、 F_1 にはほとんどなく黄色を示すが、 F_2 は吸収があり赤色となる。ここから、フラボノイドのB環のヒドロキシ基が2つ未満の場合はHTへの複合化により黄色化し、ヒドロキシ基が2つある場合は、それがHTを構成する Al^{3+} と作用して赤色化すると結論づけた。

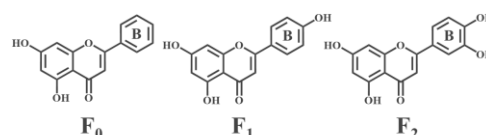


Fig. 1 Chemical structures of various flavonoids.

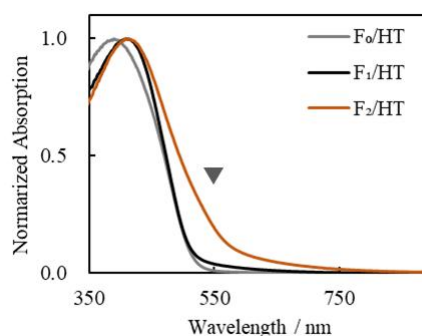


Fig. 2 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of F_x /HT composite samples.

かご型シルセスキオキサン重合体の合成と低屈折率材料への応用

(東理大創域理工¹) 芳中 秋帆¹・山本 一樹¹・郡司 天博¹

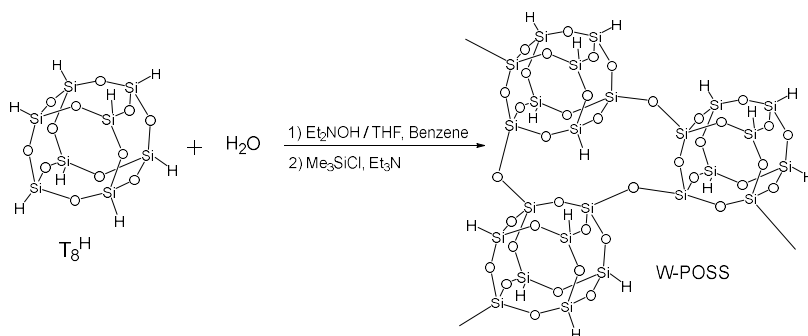
Synthesis and application to low refractive index materials of polyhedral oligomeric silsesquioxane polymer

(¹Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science) ○Akiho Yoshinaka¹, Kazuki Yamamoto¹, Takahiro Gunji¹

Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) is a thermally stable siloxane bonded to a strong cage octamer with 0.3-0.4 nm pores. Since POSS can be linked to polymers by introducing organic substituents, it has attracted attention as a building block for organic-inorganic hybrid materials. In a previous study, we reported that the polymerization of T_8^H , one of POSS, with water in the presence of diethylhydroxylamine gave the polymer (W-POSS). W-POSS exhibited an excellent low refractive index of 1.32 with a weight average molecular weight of 29,000 and a film thickness of 142 nm. However, the relationship between the cross-linking density and molecular weight of W-POSS and the refractive index has not been clarified. Therefore, in this study, we synthesized W-POSS with different cross-linking densities by changing the molar ratio of water added in the above reactions to 2, 4, and 8. We investigated refractive index when the films were formed.

Keywords: POSS, cross-linked polymer, dehydrogenative condensation, and low refractive index

かご型シルセスキオキサン (POSS)は、熱的安定性を有するシロキサン結合からなる強固なかご型 8 量体であり 0.3-0.4 nm の空孔を有する。また、POSS は有機置換基の導入よりポリマーに組み込むことができるため、有機無機ハイブリッド材料のビルディングブロックとして注目されている。先行研究では、POSS の一種である T_8^H をジエチルヒドロキシルアミン存在下で水と反応させることで、その重合体 (W-POSS) が得られることを報告している¹⁾。また、W-POSS は重量平均分子量が 29000 から作製した、膜厚が 142 nm の薄膜において 1.32 の優れた低屈折率を示すことがわかった。しかし、W-POSS の架橋密度や分子量と屈折率との関係性は明らかになっていない。そこで、本研究では上記の反応において加える水のモル比を 2, 4, 8 と変化させた架橋密度の異なる W-POSS を合成し、薄膜にした際の屈折率を調査した。



1) T. Shioda, T. Gunji, N. Abe and Y. Abe, *Appl. Organometal. Chem.*, **2011**, 25, 661–664.