

Academic Program [Oral A] | 19. Colloid and Interface Chemistry : Oral A

📅 Fri. Mar 28, 2025 10:00 AM - 11:40 AM JST | Fri. Mar 28, 2025 1:00 AM - 2:40 AM UTC 🏛️
[C]C506(C506, Bldg. 2, Area 2 [5F])

[[C]C506-3am] 19. Colloid and Interface Chemistry

Chair: Takahiro Ueda, Ryusuke Futamura

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C506-3am-01]

Synthesis and characterization of Ni-Cu nanoclusters using hydrogen boride (HB) sheets

○Myu Kawase¹, Natsumi Noguchi², Shraddha Gupta³, Shin-ich Ito⁴, Miwa Hikichi⁴, Ryuki Tsuji⁴, Osamu Oki⁴, Ken Sakaushi^{3,4}, Takahiro Kondo^{4,5,6,7} (1. College of Engineering Sciences, School of Science and Engineering, University of Tsukuba, 2. Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 3. National Institute for Materials Science, 4. Department of Materials Science, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 5. R&D Center for Zero CO₂ Emission with Functional Materials, University of Tsukuba, 6. Tsukuba Research Center for Energy Materials Science, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 7. The Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University)

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C506-3am-02]

Plasmon-induced enhancement of triplet-annihilation upconversion emission using aluminum nanogap structures

○Keiichi Yamanaka¹, Yu Aoki, Kosuke Sugawa², Joe Otsuki² (1. Graduate School of Science and Technology Nihon University, 2. College of Science and Technology Nihon University)

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C506-3am-03]

Nanogap Plasmon-Induced Effects in Pt Porphyrin-Sensitized Triplet Annihilation Upconversion Devices

○Yuya Fujii¹, Kosuke Sugawa¹, Joe Otsuki¹ (1. College of Science and Technology, Nihon University.)

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C506-3am-04]

Function of Modified Organic Layer on Copper in CO₂ Electrolysis

○Atsuki Isobe¹, Ayumu Sakamoto², Kazuyuki Kubo², Tsutomu Mizuta², Shoko Kume² (1. Hiroshima Univ., 2. Grad. Sch. Adv. Sci. Eng., Hiroshima Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C506-3am-05]

Effect of Organic Modification on Cu₂O Electrodes with Different Morphology

○Noberi Matsumoto¹, Atsuki Isobe¹, Ayumu Sakamoto², Kazuyuki Kubo², Tsutomu Mizuta², Shoko Kume² (1. Hiroshima Univ., 2. Grad. Sch. Adv. Sci. Eng., Hiroshima Univ.)

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

Break

◆ Japanese

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

[[C]C506-3am-06]

Suppressing the precipitation of poorly soluble drugs dissolved in zwitterion solutions

○Ayame Matsumoto¹, Yuya Matsuda¹, Takeru Ishizaki¹, Kosuke Kuroda¹ (1. The Univ. of Kanazawa)

◆ Japanese

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

[[C]C506-3am-07]

Bone Differentiation Behavior of Mesenchymal Stem Cells on Films of Amino Acid-Derived Vinyl Polymers

○Sayaka Morita¹, Shin-nosuke Nishimura¹, Tomoyuki Koga¹ (1. Doshisha University)

◆ Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[[C]C506-3am-08]

Effects of Solvents on Preparation of Calcium Phosphate Micropatterns on Solid Substrates

○Satoshi Kuroiwa¹, Takuya Sagawa¹, Mineo Hashizume¹ (1. Tokyo University of Science)

◆ Japanese

11:30 AM - 11:40 AM JST | 2:30 AM - 2:40 AM UTC

[[C]C506-3am-09]

Re-evaluation of alkanethiol SAM on gold by atomic-resolution AFM in liquid: effect of gold surface preparation methods

○Mio Yamashita¹, Ayumu Hanazono², Masayuki Morimoto³, Hitoshi Asakawa^{1,2,3,4} (1. College of Science and Engineering, Kanazawa Univ., 2. Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ., 3. Nanomaterials Research Institute, Kanazawa Univ., 4. WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa Univ.)

ホウ化水素(HB)シートを用いた Ni-Cu ナノクラスターの合成と特性評価

(筑波大学理工学群¹、筑波大学大学院数理²、物質・材料研究機構³、筑波大学 数理物質系⁴、) ○川瀬 心優¹・野口 夏未²・Shraddha Gupta³・伊藤 伸一⁴・引地 美亜⁴・辻 流輝⁴・大木 理⁴・坂牛 健^{3,4}・近藤 剛弘⁴

Synthesis and characterization of Ni-Cu nanoclusters using hydrogen boride (HB) sheets
(¹*School of Science and Engineering, University of Tsukuba*, ²*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, ³*National Institute for Materials Science*, ⁴*Department of Materials Science, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Myu Kawase¹, Natsumi Noguchi², Shraddha Gupta³, Shin-ich Ito⁴, Miwa Hikichi⁴, Ryuki Tsuji⁴, Osamu Oki⁴, Ken Sakaushi^{3,4}, Takahiro Kondo⁴)

Hydrogen boride nano-sheet (HB) is a two-dimensional material composed by boron and hydrogen with 1:1 atomic ratio¹. HB reduces specific metal ions, and the reduced metals are supported on HB as nanoparticles with a highly dispersed state^{2,3}. The objective of this work is to prepare the nanoclusters composed of Ni and Cu on HB by using Ni(II) and Cu(II) acetylacetonate complexes. Based on the ultra-violet visible absorption spectroscopy (UV-Vis) during synthesis, and analysis of the X-ray diffraction, the transmission electron microscopy (TEM), and the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) for the products (Fig. 1), we will discuss the mechanism of the metal ions reduction followed by the formation of nanoparticles,
Keywords : Hydrogen boride nano-sheets (HB) ; Metal nanoparticles

ホウ化水素ナノシート(HB)は、原子数比 1 : 1 の水素とホウ素で構成される二次元物質である¹。HB は特定の金属イオンを還元し、還元された金属は HB 上で金属微粒子として高分散に担持されることが報告されている^{2,3}。本研究の目的は、Ni(II)及びCu(II)アセチルアセトナート錯体を用い、Ni と Cu で構成されるナノクラスターが担持された HB を調製することである。試料調製時の紫外可視吸収分光と、得られた生成物に対して行った X 線回折、透過電子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型 X 線分光(EDS)による解析結果 (Fig. 1) を基に、金属イオンの還元と微粒子の生成メカニズムについて議論する。

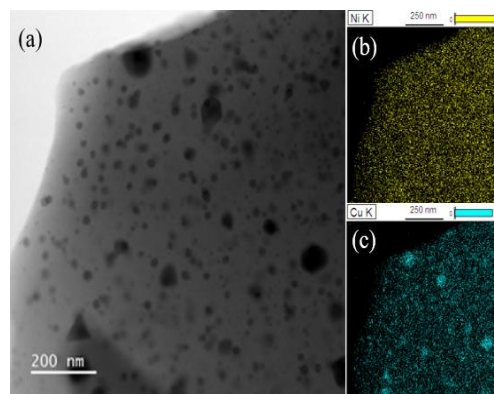


Fig. 1 (a) TEM images and EDS mappings of (b) Ni and (c) Cu for the sample after mixing and drying Ni(II) acetylacetonate with HB in acetonitrile and then mixing and drying with Cu(II) acetylacetonate in acetonitrile.

- [1] H. Nishino, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13761.
[2] S. Ito, *et al.*, *Chem. Lett.* **2020**, 789, 49.
[3] N. Noguchi, *et al.*, *Molecules*, **2022**, 8261, 27.

アルミニウムナノギャップ構造を利用した三重項対消滅型アップコンバージョン発光のプラズモン誘起増強

(日大理工院) ○山中圭一・須川晃資・大月 穰

(Graduate of Science and Technology, Nihon University) ○Keiichi Yamanaka, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

Triplet-triplet annihilation-based upconversion (TTA-UC) is a promising approach to extend the usable wavelength range of solar devices. However, the solidification of these systems reduces the UC emission intensity. Our previous studies demonstrated that the strong local electromagnetic fields generated by localized surface plasmon (LSP) resonance significantly enhance the emission intensity. However, achieving this enhancement required high-cost metallic nanostructures composed of Au and Ag. In this study, we aimed to enhance UC emission using plasmonic nanostructures of low-cost aluminum (Al). We fabricated plasmonic TTA-UC systems based on Al nanoprisms/insulator/mirror (Al-MIM) with sensitizer and emitter molecules embedded in PMMA layers. These systems showed a 39-fold enhancement in UC emission compared to the reference, due to the LSP resonance modes of Al.

Keywords : Aluminum; localized surface plasmon resonance; Triplet-Triplet Annihilation Up conversion; metal-insulator-metal

近年、増感分子と発光分子の2つの光機能性分子から成る、三重項-三重項対消滅を利用するアップコンバージョン (TTA-UC) は、太陽光などの低強度かつ非コヒーレンス光でも駆動され得るため、太陽光素子の有効波長拡大の有効な手段として注目を集めている。一方、これら応用に適用するための固相化に伴って輝度が著しく低下することが課題である。我々は金属ナノ粒子の局在表面プラズモン (LSP) 共鳴による強い局所電磁場により、この課題解決を図ってきた¹⁾。しかしながら、従来活用されてきた金属種は Au や Ag などの高価な貴金属のみに焦点があてられてきた¹⁾。

本研究では、低コストかつ活用例の乏しい Al を用いた、新たなプラズモニック TTA-UC の開発を目的とした。具体的には強電磁場の発現が期待できる Al ナノプリズム/絶縁層/Al ミラー (Al-MIM) 構造を基盤とした TTA-UC 系を開発した。絶縁層である PMMA 薄膜に封入する増感・発光分子として、Pd を中心金属とするポルフィリン誘導体 (PdTPBP) 、およびアントラセン誘導体を用いた。Al-MIM 構造では

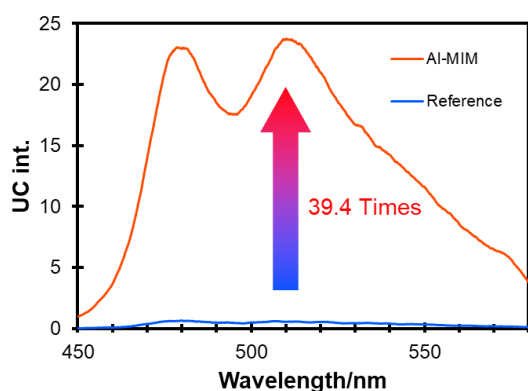


Fig. 1 UC emission spectra.

Al ミラー単体では見られなかった LSP 共鳴モードの発現が確認され、Al ナノプリズムと Al ミラーの相互作用が示唆された。Al-MIM における UC 発光スペクトル (Fig. 1, 励起波長: 627 nm, キセノン光源) では、UC 発光が参照サンプル (Al-MIM 無し) と比較して 39 倍にまで著しく増強された。Al の LSP の強力な局所電場によるものと推察される。発表では Al-MIM の幾何パラメータの調製に伴う UC 発光の増強特性を述べる。

1) S. Jin et al., *ACS Photonics* **2018**, 5, 12, 5025–5037.

Pt ポルフィリン増感三重項対消滅アップコンバージョン素子におけるナノギャッププラズモン誘起効果

(日大理工) ○藤井 侑也・須川 晃資・大月 穰

(College of Science and Technology, Nihon University) ○Yuya Fujii, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

Triplet-triplet annihilation-based upconversion (TTA-UC), a light wavelength conversion technology, has attracted much attention in terms of its application to photovoltaic devices. However, a significant energy loss associated with the intersystem crossing (ISC) of the sensitizer leads to a narrowing of the anti-Stokes shift in the TTA-UC systems. The formation of the triplet excitons without ISC (i.e., S_0 - T_1 transition) will improve the anti-Stokes shifts. In this study, plasmonic metal-insulator-metal structures (MIM), which is expected to exhibit strong local electromagnetic fields, was used to realize TTA-UC at the excitation with the wavelength corresponding to the S_0 - T_1 transition of Pt-porphyrin sensitizer. The upconverted emission of the TTA-UC incorporated in MIM was significantly enhanced, compared with the reference system (without MIM), suggesting that the enhancement can be derived from the strong electromagnetic fields of MIM.

Keywords: Nano gap plasmon; Triplet-Triplet annihilation up conversion; Located surface plasmon resonance; Metal-insulator-metal structure; Porphyrin

三重項対消滅型アップコンバージョン (TTA-UC) という光の波長変換技術は、光触媒や光起電素子などの太陽光素子への応用の観点から注目されている。これは増感・発光分子の2分子間で多段階の光学遷移を経て、入射光よりも高いエネルギー光を得るものである。一方、増感分子の項間交差 (ISC) に伴うエネルギーロスが光の波長変換幅 (アンチストークスシフト) の低下につながる。強い重原子効果によって $S_0 \rightarrow T_1$ への直接遷移を可能とする増感分子の利用も提案されているが、その吸光係数は著しく低い。本研究では、局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) により局所的に強電磁場を発現可能な金属ナノ粒子/絶縁体/金属ミラー構造内に、白金ポルフィリン誘導体を増感分子とする TTA-UC 系を組み込んだ。さらに、そのアップコンバージョン発光が $S_0 \rightarrow T_1$ 励起に相当する励起波長にて、著しく増幅することを明らかにしたので報告する (Fig. 1)。この増強の起源は、本来モル吸光係数が $24.21 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と著しく小さい Pt ポルフィリンの光学遷移過程が LSPR の電磁場によって著しく増強されたことに起因する¹⁾。

【参考文献】 S. Duan et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 35, 13795.

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 (挑戦的研究 (萌芽), 23K17961) の助成を受けたものです。

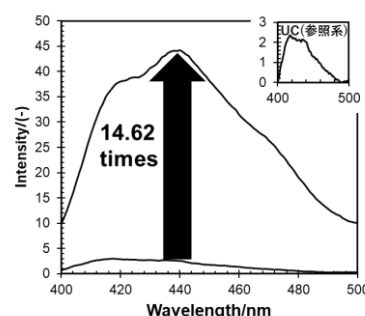


Fig. 1 Upconverted emission spectra ($\lambda = 635 \text{ nm}$)

Cu 表面上の有機レイヤー成長に伴う CO₂還元性能向上のメカニズム

(広大理¹・広大院先進理工²)○磯部 淳貴¹・坂本 歩夢²・久保 和幸²・水田 勉²・久米 晶子²

Electrochemical CO₂ reduction using Cu can produce C₂₊ products such as ethylene or ethanol, however, there are still challenges in selectivity and energy efficiency. We recently reported organic modification of electrodeposited Cu₂O via click chemistry, which resulted in improvement in C₂₊ products selectivity. Here we report further electrochemical analysis of modified electrode, revealing that proton transport and mobility of CO intermediate are facilitated by the organic layer on Cu, thereby improving the selectivity of the C₂₊ product. Long-term deterioration of activity was also monitored, and the effect of the organic film on the copper atom reconstruction will be also discussed.

Keywords: CO₂ reduction, Cuprous oxide, Organic modification, Proton transport, Durability

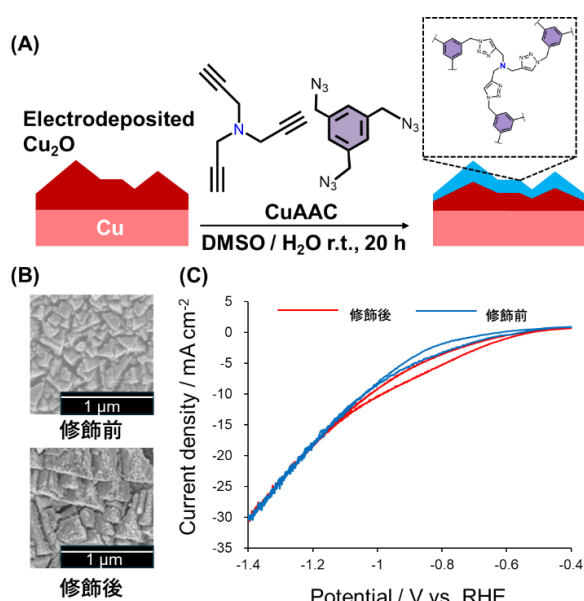


Figure (a) Modification procedure on Cu₂O. (b) SEM images of Cu surface after CO₂RR (18 h) at -1.4V vs. RHE. (c) Cyclic Voltammograms of Cu₂O electrodes in CO₂-saturated 0.1 M KHCO₃.

は、膜内の三級アミンがCu表面へのプロトン輸送を活性化し、また中間体であるCOの吸着が弱く、表面銅原子の触媒回転数が高いことを示唆しており、より負側の電位でC₂₊生成物の選択性が向上したことを説明する。また修飾による性能向上は約7時間持続しており、CO₂還元の継続に伴う銅粒子再構成と有機膜の影響についても報告する。(Fig. b)

Cu 電極触媒は CO₂ をエチレンやエタノール等の C₂₊化合物に還元できるが、選択性や過電圧に課題がある。これまで我々は銅基板に2次元状に電析したCu₂O結晶の表面でクリック反応を用いて有機膜を成長させると (Fig. a) 水素発生抑制および C₂₊化合物の生成が増加することを報告してきた。¹本研究では有機膜の CO₂還元における役割について、プロトン輸送および中間体の挙動を電気化学的に解析することで検討した。有機膜を修飾すると、CO₂下での LSV では -0.5 から -1V の領域で電流量が増大した (Fig. c)。この領域では H₂ および CO が発生しており、それらの生成量は有機膜修飾によって共に増大した。このこと

1. 坂本 歩夢 他、日本化学会第 102 春季年会(2022) A202-3am-09

異なる形状の Cu_2O 触媒への有機膜修飾とその CO_2 還元特性への効果

(広大理¹・広大院先進理工²)○松本 のべり¹・磯部 淳貴¹・坂本 歩夢²・久保 和幸²・水田 勉²・久米 晶子²

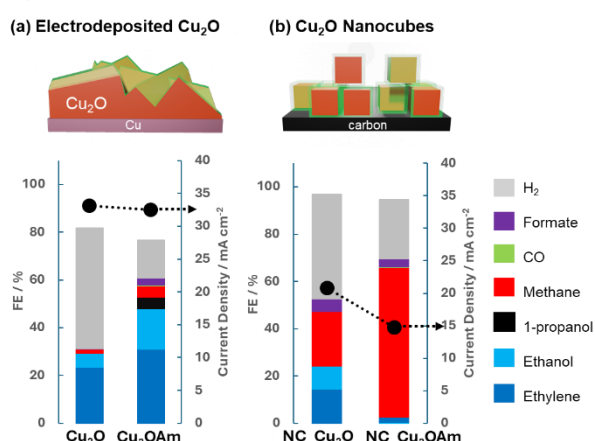
Effect of Organic Modification on Cu_2O Electrodes with Different Morphology (¹Hiroshima Univ., ²Grad. Sch. Adv. Sci. Eng., Hiroshima Univ.) ○Noberi Matsumoto¹, Atsuki Isobe¹, Ayumu Sakamoto², Kazuyuki Kubo², Tsutomu Mizuta², Shoko Kume²

Product selectivity is one of the major challenges in CO_2 electroreduction on Cu electrocatalysts. We have developed a method of growing organic films on copper materials, which can replicate various surface morphology. In this study, we applied the modification on electrodeposited Cu_2O on copper electrodes and chemically prepared Cu_2O nanocube crystals, incorporating tertiary amine moiety in the organic film.

Modification of electrodeposited Cu_2O on copper electrodes showed improved C_2 products selectivity such as ethylene and ethanol while Cu_2O nanocubes exhibited significantly larger methane production upon modification. Durability tests on Cu_2O nanocubes showed rapid deactivation in ethylene production while methane production from modified nanocubes lasted much longer. This effect will be discussed with the stabilization of labile surface copper by modified film.

Keywords : CO_2 reduction, Cuprous oxide, Organic modification, Morphology, Durability

電気化学的 CO_2 還元反応は、地球温暖化の大きな原因である二酸化炭素を、付加価値の高い物質や燃料に変換できるが、生成物選択性が低いなど多くの課題がある。そこで当研究室では、銅電極上に有機膜を成長させることで、生成物の選択性を向上できることを報告してきた。本研究では、銅電極上に2次元的に電析させた Cu_2O (図 a) および化学還元で調製した Cu_2O ナノキューブ結晶上 (図 b) に同じ方法で三級アミンを含む有機膜を成長させ、生成物および触媒耐久性に与える影響の違いを検討した。



図(a)電析した Cu_2O および(b)ナノキューブ状 Cu_2O への有機膜修飾の有無による CO_2 還元生成物の違い (-1.4 V vs. RHE, sat. CO_2 -0.1 M KHCO_3)

電析した Cu_2O では(図 a 下)、有機膜の修飾によってエチレンやエタノールなど C_2 生成物の選択性が向上した一方、 Cu_2O ナノキューブの修飾では、メタン選択性が大幅に向上した。(図 b 下) また、長時間の CO_2 電解では、 Cu_2O ナノキューブのエチレン生成は4時間程度で失活したが、有機膜を修飾した Cu_2O ナノキューブではメタン生成の活性は維持された。これらの CO_2 還元活性の違いを銅原子の再構成過程と有機膜吸着が与える影響の点から考察する。

双性イオンによる難溶性薬剤の溶解と析出抑制

(金沢大理工) ○松本 あやめ・松田 佑也・石崎 建・黒田 浩介

Suppressing the precipitation of poorly soluble drugs dissolved in zwitterion solutions
(Faculty of Biological Science and Technology, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University) ○Ayame Matsumoto, Yuya Matsuda, Takeru Ishizaki, Kosuke Kuroda

The evaluation of the activity of the drug is often dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO) and diluted in the culture medium. However, due to the dilution, the precipitation of poorly soluble drugs occurs. To suppress the precipitation, zwitterions can be good candidates due to their unique interactions with drug compounds and their low cytotoxicity. In this study, we utilized 11 types of zwitterions to evaluate the precipitation of an poorly soluble drug (ezetimibe). Our results demonstrated that some zwitterions significantly suppressed the precipitation of ezetimibe. A correlation was observed between the ClogP values of zwitterions and their suppression efficiency, suggesting that the hydrophobicity of zwitterions plays a key role in the inhibition of precipitation.

Keywords : Zwitterion; Precipitation; Poorly soluble drug; Ionic liquid

創薬初期では、原薬をジメチルスルホキシド (DMSO) で溶解し、その後、培地で希釈して *in vitro* での活性評価が行われる。しかし、難溶性薬剤の場合、希釈時に薬剤が析出してしまい、その結果、活性が過小評価されてしまうことがある¹⁾。双性イオンは、薬剤を溶解できる、低毒性な溶媒として注目されている²⁾。しかし、薬剤の析出挙動に関する議論は十分には行われていない。そこで本研究では、11種類の双性イオンの析出抑制効果を評価することにした。モデル薬剤として、難溶性薬剤の一種であるエゼチミブを用いた。

本研究では、70 wt%の双性イオン水溶液にエゼチミブ (0.2 wt%) を溶解し、これを 100 倍希釈して析出試験を行った。HPLC で 5 分後、1 時間後、2 時間後の水溶液中のエゼチミブ濃度を測定した結果、Fig. 1 に示した 2 種類の双性イオンが DMSO と比較して析出を抑制した。また、エゼチミブの濃度と双性イオンの ClogP には相関が見られたため、析出抑制には双性イオンの疎水性が影響していることが示唆された。

- 1) J. Galvao *et al.*, *FASEB J.* 2014, **3**, 1317-1330
- 2) K. Kuroda *et al.*, *Commun. Chem.*, 2020, **3**, 163

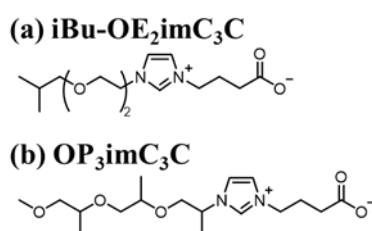


Fig.1 Structures of zwitterions used in this study

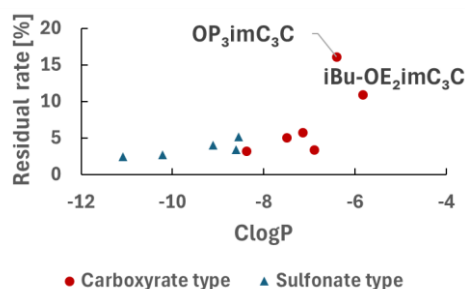


Fig.2 Relationship between the ClogP of zwitterions and concentration of ezetimibe

アミノ酸由来ビニルポリマー薄膜上における間葉系幹細胞の骨分化挙動

(同志社大理工¹) ○森田 さや花¹・西村 慎之介¹・古賀 智之¹

Bone Differentiation Behavior of Mesenchymal Stem Cells on Films of Amino Acid-Derived Vinyl Polymers (¹*Dept. of Molec. Chem. & Biochem., Doshisha University*)

○Sayaka Morita,¹ Shin-nosuke Nishimura,¹ Tomoyuki Koga¹

The differentiation behavior of cells is influenced by hydrophilicity and hydrophobicity of material surfaces. Amino acids, which are building blocks of proteins, possess high biocompatibility and show various hydrophobicities depending on their side chain structures, making them useful for designing cell scaffold materials. In this study, six types of water-insoluble amino acid-derived vinyl polymers with different hydrophobicities (PNAXMe (X = A, HA, V, F, I, L)) were synthesized. Thin films prepared from these polymers exhibited smooth surfaces in nanometer scale, and their wettability corresponded to the hydrophobicity of the polymers. The adhesion and bone differentiation behavior of D1 cells on these polymer films were investigated.

Keywords : *Amino Acid-Derived Vinyl Polymers / Polymer Film / Cell Adhesion / Bone Differentiation Behavior / Artificial Scaffold*

細胞の分化挙動は、材料表面の親水性および疎水性の影響を大きく受ける。タンパク質を構成するアミノ酸は、高い生体親和性を有する。アミノ酸は、その側鎖構造に基づいて様々な親水性および疎水性を示すため、細胞足場材料の素材として有用である。本研究では、アラニン、ホモアラニン、バリン、フェニルアラニン、イソロイシン、ロイシンからなる疎水性度の異なる 6 種類の非水溶性アミノ酸由来ビニルポリマー (PNAXMe (X = A, HA, V, F, I, L)) を合成した (Fig. 1)。これらのポリマーから調製した薄膜の表面は、ナノメートルスケールで滑らかであり、濡れ性はポリマーの疎水性度に応じた傾向を示すことがわかった。これらのポリマー薄膜上における、マウス骨髄由来間葉系幹細胞 (D1 細胞) の接着性及び骨分化挙動について検討した。

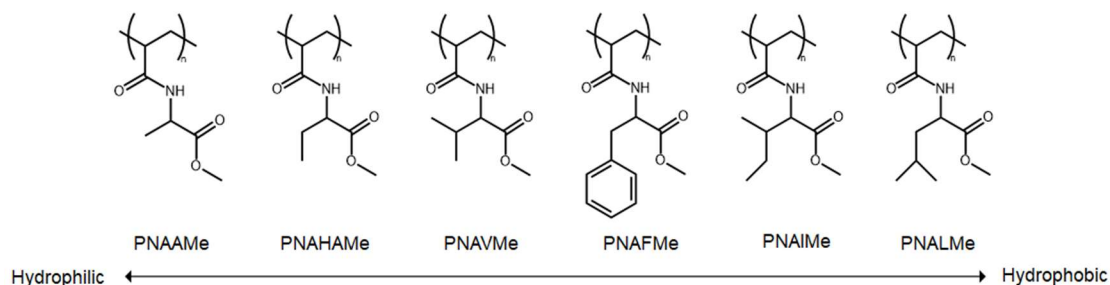


Fig. 1 Chemical structures of PNAXMes with different hydrophobicities.

固体基板上へのリン酸カルシウムマイクロパターンの作製における溶媒効果

(東理大工) ○黒岩 諭・佐川 拓矢・橋詰 峰雄

Effects of Solvents on Preparation of Calcium Phosphate Micropatterns on Solid Substrates
(Tokyo University of Science) ○Satoshi Kuroiwa, Takuya Sagawa, Mineo Hashizume

Micropatterns are utilized to control the shape and distribution of cell-accumulated structures in cell culture. Calcium phosphates (CaPs) including hydroxyapatite (HAp) are a bioactive material and used as a component of various cell scaffolds. Although the fabrication CaP micropatterns on solid substrates in aqueous solutions has been reported, effect of solvent conditions has not been focused on. In this study, we investigated the preparation of CaP micropatterns on solid substrates and the effect of solvents on their formation. Glass substrates were hydrophobized with trimethoxy-*n*-octylsilane, followed by partial hydrophilization by light irradiation through a photomask (aperture diameter: 1000 μm). CaP micropatterns were then prepared on the treated surfaces by the alternate soaking process using calcium and phosphate source solutions. The sizes of the CaP micropatterns prepared in aqueous solution systems were closed to the pore size of the photomask, and scanning electron microscopy revealed that the micropatterns contained deposits with plate-like structures characteristic to HAp. Preparation of the micropatterns in organic solvent systems will also be reported.

Keywords : *Micropattern; Calcium phosphate; Solution process; Solvent effect*

細胞培養において基材表面のマイクロパターン形成は細胞集積構造の形状や分布を制御する技術として利用されている。またヒドロキシアパタイト (HAp) をはじめとしたリン酸カルシウム (CaP) は生体活性が高い材料として様々な足場材料の構成要素として用いられており、基板上への CaP のマイクロパターンの作製に関する報告もある¹⁾。液相法による CaP の合成では pH などの溶液条件が生成物の結晶系や形態に影響を及ぼす。種々の特徴をもつ CaP のマイクロパターンを作製できれば、有用な細胞培養基材の開発につながる。本研究では固体基板上への CaP マイクロパターンの作製と溶媒の違いによる影響を検討した。ガラス基板をトリメトキシ-*n*-オクチルシラン (OTMS) により疎水化し、この OTMS 修飾基板にフォトマスク (孔径: 1000 μm) を介した光照射により部分的に親水化した。続けて交互浸漬法²⁾に基づいた方法で CaP マイクロパターンの作製を行った (Fig. 1)。カルシウム源、リン酸源とも水溶液とした系で作製した CaP マイクロパターンのサイズは、フォトマスクの孔径と同程度であり、走査型電子顕微鏡観察からマイクロパターン上の析出物には HAp に特徴的な板状構造を示すものが確認された。有機溶媒系での検討についても報告する。

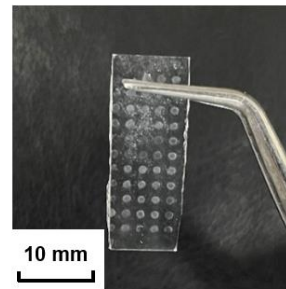


Fig.1. Photograph of CaP micropatterns on the glass substrate.

ガラス基板をトリメトキシ-*n*-オクチルシラン (OTMS) により疎水化し、この OTMS 修飾基板にフォトマスク (孔径: 1000 μm) を介した光照射により部分的に親水化した。続けて交互浸漬法²⁾に基づいた方法で CaP マイクロパターンの作製を行った (Fig. 1)。カルシウム源、リン酸源とも水溶液とした系で作製した CaP マイクロパターンのサイズは、フォトマスクの孔径と同程度であり、走査型電子顕微鏡観察からマイクロパターン上の析出物には HAp に特徴的な板状構造を示すものが確認された。有機溶媒系での検討についても報告する。

1) S. Watanabe, F. Hayashi, M. Matsumoto, *Colloids Surf., A* **2015**, 478, 7–14.

2) T. Taguchi, A. Kishida, M. Akashi, *Chem. Lett.* **1998**, 27, 711–712.

液中原子分解能 AFM による金アルカンチオール SAM の再評価： 金表面調製法の影響

(金沢大理工¹・金沢大院自然²・金沢大ナノマリ³・金沢大 WPI-NanoLSI⁴)

○山下 美桜¹・花園 歩²・森本 将行³・浅川 雅^{1,4}

Re-evaluation of alkanethiol SAM on gold by atomic-resolution AFM in liquid: effect of gold surface preparation methods (¹College of Science and Engineering, Kanazawa Univ, ²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ, ³Nanomaterials Research Institute, Kanazawa Univ, ⁴WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa Univ) ○Mio Yamashita¹, Ayumu Hanazono², Masayuki Morimoto³, Hitoshi Asakawa^{1,4}

Self-assembled monolayers (SAMs) of alkanethiols on gold have a wide range of applications in various materials, devices and model surfaces owing to the ease of preparing monolayers. Molecular-scale structures of the alkanethiol SAMs with atomically flat Au(111) substrate prepared with a vacuum deposition method has been well understood using STM and AFM techniques. In contrast, molecular-scale structures of SAMs on sputtering gold substrate that have inhomogeneous surfaces remain unclear. In this study, we aimed to re-evaluate the molecular-scale SAM structures formed at gold surfaces with different morphologies by atomic-resolution AFM in liquid. The results revealed that well-ordered structures of SAMs were formed even at inhomogeneous surfaces by gold etching processes with alkanethiols.

Keywords : atomic force microscopy; self-assembled monolayer; sputtering method; vacuum deposition method;

金-アルカンチオール自己組織化膜(SAM)は、単分子膜を容易に調製できることから広範な材料・デバイスやモデル表面などへ応用されている。原子レベルで平坦な Au(111) 表面に形成した SAM の分子スケール構造は走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) により理解が進んでいる。一方、材料・デバイスで広く用いられるスパッタリング膜が持つ不均一表面でどのような SAM 構造が形成されているのか理解は不十分であった。そこで、本研究では自作の液中原子分解能 AFM を用いて金スパッタリング薄膜表面に形成された SAM 構造を単一分子スケールで再評価することを目的とした。その結果、不均一な金表面でもチオール分子のエッチング効果により原子レベルの平坦表面が形成され、Au(111) と同様の規則構造が可視化された。

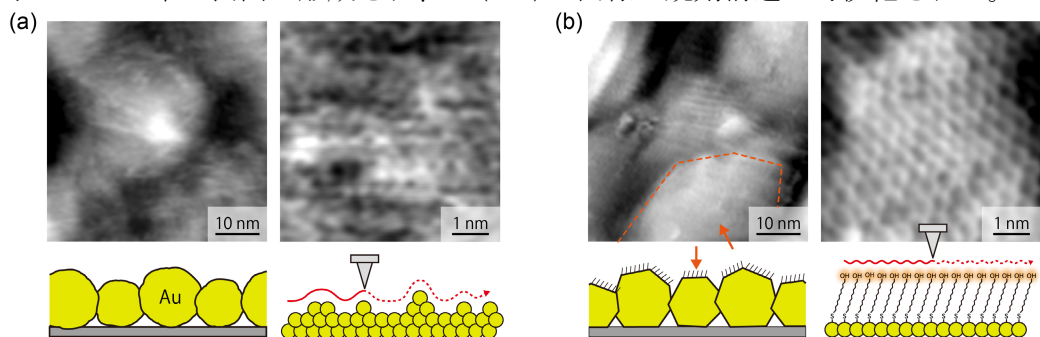


Fig. 1. Atomic-resolution AFM images (a) before and (b) after alkanethiol SAM formation.