

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

2025年3月27日(木) 13:30 ~ 15:40 会場 [C]C507(第2学舎 2号館 [5階] C507)

[[C]C507-2pm] 19. コロイド・界面化学

座長：値賀 雄樹、白幡 直人

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[C]C507-2pm-01]

液相析出法による水分散性酸化チタン被覆シリカナノ粒子の合成と近赤外蛍光色素の固定化

○石飛 きらら¹、中原 佳夫¹、渡辺 充²、玉井 聡行²、矢嶋 摂子¹ (1. 和歌山大システム工、2. 大阪産業技術研究所)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[C]C507-2pm-02]

界面への接着能向上を指向したディスク型中空状メソポーラスシリカ分散体の創製と物性

○除村 典子¹、横瀬 颯人^{2,3}、樋口 昌史^{1,2,3}、岡村 陽介^{1,2,3} (1. 東海大院工、2. 東海大院総理工、3. 東海大マイクロ・ナノ研)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[[C]C507-2pm-03]

Alナノシェルの対称性破壊構造のプラズモン共鳴を利用した第2の生体の窓での光熱治療効果

○雨宮 珠樹¹、須川 晃資¹、大月 穰¹ (1. 日大理工)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[C]C507-2pm-04]

レーザーアブレーションで合成したITOナノ粒子を用いたプラズモニック屈折率センサー

○小川 弘隆^{1,2}、Lee Seung Hyuk¹、立間 徹¹ (1. 東大生研、2. 日本ペイント株式会社)

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[[C]C507-2pm-05]

C70フラーレン集積微粒子における光共鳴発現とその特性

○相田 洸樹¹、須川 晃資¹、大月 穰¹ (1. 日大理工)

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[[C]C507-2pm-06]

ヒスタミンの検知を目指した10,12-ノナコサジン酸ナノ結晶の作製

○南部 友梨子¹、西原 禎文^{2,3}、芥川 智行⁴、中村 貴義^{2,5}、南 豪⁶、帯刀 陽子¹ (1. 農工大院工、2. 広島大院先進理工、3. JSTさきがけ、4. 東北大多元研、5. 北大電子研、6. 東大生研)

14:30 ~ 14:40

休憩

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[C]C507-2pm-07]

イオンの添加・除去による酸化グラフェンナノシートの構造色制御

○大山 稜太¹、小川 大輔¹、仁科 勇太²、佐野 航季¹ (1. 信州大、2. 岡山大)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[[C]C507-2pm-08]

酸化チタンナノシートの平均横サイズとサイズ分布が構造色に与える影響

○菊地 貴行^{1,2}、海老名 保男²、坂井 伸行²、菅原 義之¹、馬 仁志^{1,2}、佐々木 高義² (1. 早稲田大学、2. 物質・材料研究機構)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[[C]C507-2pm-09]

イオン環境の制御によるナノシートからナノチューブへの変換と磁場配向制御

○矢儀 昂平¹、海老名 保男²、佐々木 高義²、佐野 航季¹ (1. 信州大、2. 物材機構)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[[C]C507-2pm-10]

セルロースナノファイバーに吸着したアキラルな陽イオン性色素の誘起円二色性・直線二色性

○渡會 仁¹ (1. 阪大)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[[C]C507-2pm-11]

人工赤血球(Hemoglobin-vesicle, Hb-V)分散液の長期保存期間における脂質膜の安定性

○久禮 智子¹、落合 良介²、酒井 宏水¹ (1. 奈良県立医科大学、2. 株式会社島津テクノリサーチ)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[[C]C507-2pm-12]

甲殻類ペプチドホルモン内包用生分解性微粒子の創製とその物性

○福田 貞子¹、諏訪 麟太郎¹、横瀬 颯人²、久田見 享⁴、斉藤 はな⁴、大平 剛⁵、片山 秀和⁶、岡村 陽介^{1,2,3,4} (1. 東海大院工、2. 東海大院総理工、3. 東海大マイクロ・ナノ研、4. 東海大工、5. 神奈川大理、6. 帝京大リベラルアーツセンター)

液相析出法による水分散性酸化チタン被覆シリカナノ粒子の合成と近赤外蛍光色素の固定化

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

Synthesis of TiO₂-Coated Silica Nanoparticles with Aqueous Dispersibility by Liquid Phase Deposition and Immobilization of Near-Infrared Fluorescent Dyes (¹*Faculty of Systems Engineering, Wakayama University*, ²*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○Kirara Ishitobi,¹ Yoshio Nakahara,¹ Mitsuru Watanabe,² Toshiyuki Tamai², Setsuko Yajima¹

Although the liquid phase deposition involving the generation of HF is reported as an effective coating method for nanoparticles (NPs), solvent dispersibility of the resulting core-shell NPs has been hardly discussed so far. In this study, TiO₂-coated silica NPs with aqueous dispersibility were synthesized by this liquid phase deposition method using about 50 nm of silica NPs as a starting material. An overview of the synthesis is shown in Fig. 1. First, ammonium hexafluorotitanate was added to an aqueous dispersion of silica NPs in the presence of NH₃ as a scavenger of HF and they were finely mixed at room temperature. After purification with centrifugation, water-soluble ligands such as Tiron were chemically adsorbed on the newly-formed TiO₂ layer. The high aqueous dispersibility of the obtained core-shell NPs was confirmed by dynamic light scattering. In addition, as these NPs were strongly negative-charged, cationic near-infrared fluorescent dyes could be stably immobilized on the NP surface.

Keywords : Silica Nanoparticle; Titanium Oxide; Aqueous Dispersibility; Liquid Phase Deposition; Near-Infrared Fluorescent Dye

ナノ粒子のコーティング法として、フッ化水素酸の発生を伴う液相析出法が効果的な方法として報告されているが、この方法で得られたコアシェルナノ粒子の溶媒分散性については今のところほとんど議論されていない。本研究では、粒径約 50 nm のシリカナノ粒子を出発原料として用い、この液相析出法によって水分散性の酸化チタン被覆シリカナノ粒子を合成した。合成手順の概要を、Fig.1 に示す。最初に、フッ化水素酸捕集剤としてのアンモニア存在下、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムをシリカナノ粒子の水分散液に加えて室温でよく攪拌した。遠心分離によって精製した後、新たに形成された酸化チタン層にタイロンなどの水溶性の配位子を化学吸着させた。得られたコアシェルナノ粒子の高い水分散性は、動的散乱法によって確認した。また、これらの粒子は負に強く帯電したため、カチオン性の近赤外蛍光色素を粒子表面に安定に担持できた。

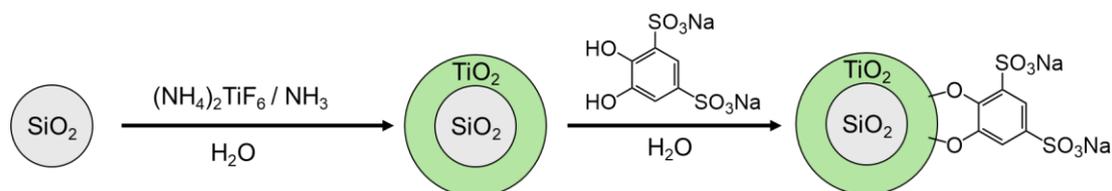


Fig.1 Synthesis of TiO₂-coated silica NPs with aqueous dispersibility.

界面への接着能向上を指向したディスク型中空状メソポーラスシリカ分散体の創製と物性

(東海大院工¹, 東海大院総理工², 東海大マイクロ・ナノ研³)

○除村 典子¹, 横瀬 颯人^{2,3}, 樋口 昌史^{1,3}, 岡村 陽介^{1,3}

Fabrication of Disc-Shaped Hollow Mesoporous Silica Dispersion and Their Characterization for Improving Interfacial Adhesion Ability (¹Graduate School of Engineering, Tokai University, ²Graduate School of Science and Technology, Tokai University, ³Micro/Nano Technology Center, Tokai university) ○ Noriko Yokemura¹, Hayato Yokose^{1,2}, Masashi Higuchi^{1,3}, Yosuke Okamura¹⁻³

Mesoporous silica is a porous material with pores ranging from 2 to 50 nm and is expected to be used for various applications such as catalyst carriers and adsorbents¹). Due to the large contact surface area in geometry, disc-shaped particles improve interfacial adhesion ability compared to spherical particles²). In this study, we propose fabrication procedures of the disc-shaped hollow mesoporous silica dispersion as porous materials with high interfacial adhesion ability using polymer discs.

Disc-shaped polystyrene (PS) particles were prepared by seeded dispersion polymerization, referring to a previous report³). Silica-coated PS discs were prepared by adding cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a mesopore template, aqueous ammonia solution as a basic catalyst and tetraethyl orthosilicate as a silica source in ethanol. The silica-coated PS discs were calcined to remove the PS template and CTAB⁴). In fact, the obtained silica discs possessed a hollow structure and retained the shape of the PS template by electron microscopic observation. The detailed results of hollow mesoporous silica dispersion as porous materials with high interfacial adhesion ability on the 105th CSJ Annual Meeting.

Keywords : Disc-shaped particles; Mesoporous silica particles; Hollow silica particles; Seeded dispersion polymerization

メソポーラスシリカは、2~50 nm の細孔を有した多孔質材料であり、触媒担持や吸着剤などの様々な用途への活用が期待されている¹)。ディスク状微粒子は界面と面接触する形状であるため、真球状微粒子と比較して界面接着能が有意に向上する²)。本研究では、高い界面接着能を有する新規多孔質材料として、高分子微粒子を鋳型としたディスク型中空状メソポーラスシリカ分散体の創製方法を提案する。

既報³)を参考に、シード分散重合にてディスク状ポリスチレン (PS) 微粒子を調製した。ディスク状 PS 微粒子をテンプレートとして、中空状メソポーラスシリカディスクを調製した。具体的には、メソ孔のテンプレートとして臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB)、塩基性触媒としてアンモニア水溶液、シリカ源としてオルトケイ酸テトラエチルを共にエタノール溶液に添加し、シリカ被覆 PS ディスクを調製した。最後に、シリカ被覆 PS ディスクを焼成し、PS テンプレートおよび CTAB を除去した⁴)。得られたシリカディスクは、電顕観察よりテンプレートの形状を維持した中空構造であることを確認した。現在、界面への接着能評価を行っており、詳細は当日に報告する。

1) 有賀克彦 他, 『ナノ空間材料ハンドブック』, 双文社印刷, **2016**, pp.70-71. 2) H. Zhang *et al.* *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, 2, 3355-3364. 3) H. Minami *et al.* *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **2014**, 87, 356-360. 4) W. Huang *et al.* *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 8839-8848.

Al ナノシェルの特称性破壊構造のプラズモン共鳴を利用した第2の生体の窓での光熱治療効果

(日大理工) 雨宮 珠樹・須川 晃資・大月 穰
(College of Science and Technology, Nihon University)○Tamaki Amemiya, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

Photothermal therapy (PTT) has recently garnered attention as a non-invasive approach to cancer therapy. While Au nanoparticles exhibiting localized surface plasmon resonance (LSPR) are widely recognized as effective photothermal converters, we explored the potential of Al as a novel photothermal converter. Al metal is a low-cost material with an LSPR wavelength tunable from deep ultraviolet to infrared region. Furthermore, its dielectric properties enable higher LSPR excitation efficiency and more efficient photothermal conversion compared to Au nanomaterials. In this study, we focused on developing symmetry-breaking structure Al nanoshell structures (AIONSPs) and investigated their photothermal conversion properties in the second biological transparency window (1000-1300 nm), where enhanced therapeutic efficacy is expected.

Keywords : Photothermal therapy; Localized surface plasmon resonance; Biological transparency window; Aluminum; Cancer therapy

最近、光熱療法 (PTT) が、がん治療において非侵襲的な新しい治療法として注目を集めている。そのための光熱変換材料として、局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) を発現する Au ナノ材料の活用が有用であることが多々報告されている一方、我々は新たな材料としてアルミニウム (Al) で構成される金属ナノ粒子に着目した。Al 種は低コストであることに加え、LSPR の発現波長を深紫外から赤外域まで制御でき、かつその誘電率の波長分散性より、Au ナノ粒子と比較して高い LSPR 励起効率と高効率な光熱変換を併せ持ち得る¹⁾。本研究では、Al から成るナノシェルの特称性破壊構造であるオープンシェルナノ粒子 (AIONSPs) を設計し、第2の生体の窓 (1000 – 1300 nm) で LSPR を発現する、高い治療効果が期待できる AIONSPs を開発した。1275 nm レーザー (1.0W) の照射によって、そのコロイド水溶液の温度は経時的に増大し、最大温度上昇度は 12.0 °C であった。光熱変換効率 74 % と高い効率が算出された。

【参考文献】 1) D. Gerard et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2015**, *48*, 184001.

【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。

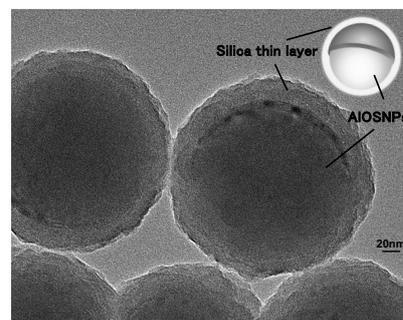


Fig.1 TEM image of AIONSPs@SiO₂

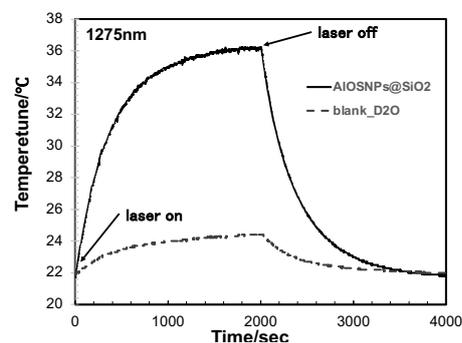


Fig. 2 Photothermal conversion properties of AIONSPs.

レーザーアブレーションで合成した ITO ナノ粒子を用いたプラズモニック屈折率センサー

(東大生研¹・日本ペイント株式会社²) ○小川 弘隆^{1,2}・イ スンヒョク¹・立間 徹¹
 Plasmonic refractive index sensors based on ITO nanoparticles synthesized by laser ablation
 (¹The Univ of Tokyo, Nippon Paint Co., Ltd. ²) ○Hiroataka Ogawa,^{1,2} Seung Hyuk Lee,¹ Tetsu
 Tatsuma¹

Refractive index sensors based on localized surface plasmon resonance (LSPR) can be used for solid surface characterization and chemical sensing.¹⁾ The sensitivity of the refractive index sensing is known to increase as the resonance wavelength red-shifts. Since tin-doped indium oxide nanoparticles (ITO NPs), which are cost-effective and stable, exhibit LSPR in the near-infrared region, ITO NPs are suitable for refractive index sensors. However, ITO NPs have been synthesized in solutions in general,²⁾ and therefore ligands on their surfaces tend to inhibit the sensing. In the present study, ligand-free ITO NPs were synthesized and simultaneously deposited on a solid substrate by laser ablation,³⁾ and applied to refractive index sensing (Figure 1). Different types of ITO NPs were prepared under different conditions, and the refractive index sensitivity and figure of merit (FOM) were studied for evaluating sensor performances.

Keywords: Localized surface plasmon resonance; Plasmonic sensor; ITO nanoparticle

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に基づく屈折率センサーは、固体表面状態の評価や化学センシングなどに応用できる¹⁾。その屈折率感度は一般に、共鳴波長が長波長になるほど高いとされているので、近赤外線領域で LSPR を示し、貴金属と比較して安価であり化学的にも安定なスズドープ酸化インジウム (ITO) ナノ粒子の応用が期待できる。しかしながら、従来の ITO ナノ粒子²⁾は主に溶液中で合成されるため、表面の有機保護剤がセンシングを阻害する傾向がある。本研究では、レーザーアブレーション法で保護剤フリーITO ナノ粒子を合成すると同時に固体基板に担持し³⁾、屈折率センシングに用いた (Figure 1)。異なるレーザー転写条件により ITO ナノ粒子担持基板を作製し、それらの屈折率感度や Figure of merit (FOM)を調べることで、センシング特性についての評価を行った。

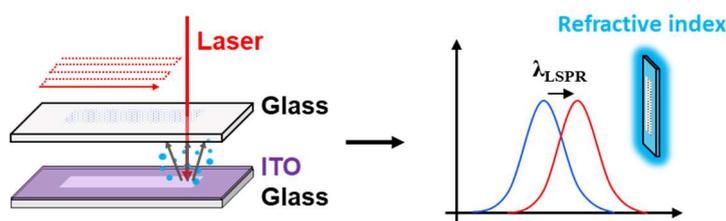


Figure 1. Preparation of ITO NPs and application to refractive index sensing.

- 1) Y. Xu, P. Bai, X. Zhou, Y. Akimov, C. E. Png, L.-K. Ang, W. Knoll, and L. Wu, *Adv. Opt. Mater.*, **2019**, 7, 1801433.
- 2) M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17736.
- 3) S. H. Lee, M. Yin, and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.*, in press.

C₇₀ フラーレン集積微粒子における光共鳴発現とその特性

(日大理工) ○相田 洗樹・須川 晃資・大月 穰

Optical Resonance Expression and Properties in C₇₀ Fullerene Assembling Particles (*College of Science and Technology, Nihon University*) ○Koki Aida, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

As typified by surface plasmon resonance, the optical properties of materials are significantly altered through interactions with nearby optical resonance materials, leading to the development of high-performance optical devices.¹⁾ On the other hand, we have concentrated on the development of functional materials with inherent optical resonance properties, designed to enable stronger interactions with light.²⁾ In this study, we developed particles consisting of C₇₀ fullerene assemblies that combine strong optical resonance capability (i.e., Mie resonance) and optical functionality. In the extinction spectrum of colloidal C₇₀ assembling particles (Fig. 1(a)), a prominent peak red-shifted with increasing average edge length. A plot of the maximum wavelength of extinction versus the average edge length (Fig. 1(b)) confirmed a linear relationship, in qualitative agreement with the particle size dependence of Mie resonance.²⁾

Keywords : C₇₀ fullerene; Self-assembly; Mie resonance; Surface plasmon resonance

表面プラズモン共鳴に代表されるように、材料本来の光機能は、近接する光共鳴金属ナノ材料を介した光との相互作用の深化によって大きく改質され、この特性を利用した高性能光学デバイスの開発が盛んである¹⁾。一方、我々は、より深化された相互作用の実現のために、光機能

材料自身に光共鳴能を付与する二機能性材料を提案している²⁾。本研究では、光電子機能性炭素材料であるC₇₀フラーレンの集積微粒子化を通して、光共鳴(Mie光共鳴)能の発現と本来の分光特性への影響について調査した²⁾。C₇₀集積微粒子は、メシチレン(良溶媒)と2-プロパノール(貧溶媒)の混合溶媒を利用した再沈法によって作製され、そのサイズは、これら溶媒の体積比、およびC₇₀濃度の制御により調製可能であった³⁾。C₇₀集積微粒子のコロイド水溶液の消失スペクトル(Fig. 1(a))から、平均エッジ長の増加に伴ってその消失最大波長がレッドシフトし、平均エッジ長に対する消失最大波長のプロット図(Fig. 1(b))では、線形関係が確認された。Mie光共鳴の粒子径依存性{(Mie光共鳴波長) = (粒子径) × (屈折率)}と定性的な一致を示すものである²⁾。ゆえに、この消失バンドはMie光共鳴によるものと考えられた。

1) J. Schuller et al., *Nature Mater.*, **2010**, *9*, 193. 2) K. Sugawa et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, *2*, 6474. 3) C. Park et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9670.

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

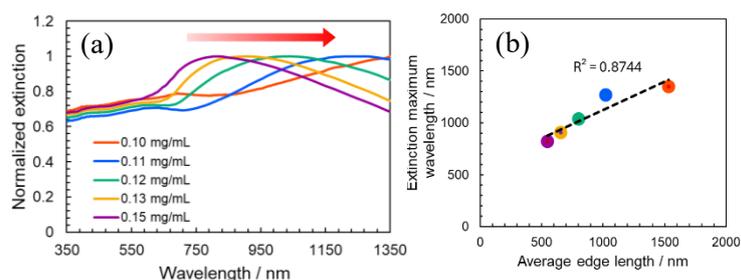


Fig. 1 (a) Extinction spectra of C₇₀ assembling particle solution and (b) the edge length dependence of extinction peak wavelength.

ヒスタミンの検知を目指した 10,12-ノナコサジン酸ナノ結晶の作製

(農工大院工¹・広島大院先進理²・JST さきがけ³・東北大多元研⁴・北大電子研⁵・東大生研⁶)○南部友梨子¹・西原禎文^{2,3}・芥川智行⁴・中村貴義^{2,5}・南豪⁶・帯刀陽子¹

Preparation of 10,12-nonacosadiynoic acid nanocrystals for histamine detection

(¹Tokyo University of Agriculture and Technology, ²Hiroshima University, ³JST PRESTO, ⁴Tohoku University, ⁵Hokkaido University, ⁶The University of Tokyo) ○Yuriko Nambu,¹ Sadafumi Nishihara,^{2,3} Tomoyuki Akutagawa,⁴ Takayoshi Nakamura,^{2,5} Tsuyoshi Minami,⁶ Yoko Tatewaki¹

Polydiacetylene (PDA) is a π -conjugated polymer with photochromic properties based on physical stimuli such as UV light irradiation and/or heating, which can be often used for various sensing applications. In this study, poly(10,12-nonacosazinic acid) (**PNDA**) nanocrystals were employed for the detection of histamine and ammonia produced by food decomposition. To obtain **PNDA** nanocrystals, 10,12-nonacosazinic acid (**NDA**) nanocrystals were prepared by reprecipitation, followed by solid-phase polymerization through UV irradiation. SEM images showed that nanocrystals formed rectangular crystals with a major axis of 400 nm and a minor axis of 200 nm. Furthermore, the absorption at 650 nm originated from the polydiacetylene main chain backbone increased in the case of **NDA** nanocrystals at the long-time UV irradiation (at 254 nm for 30 min). As a chemical sensing application, histamine was added to a dispersed solution of **PNDA** nanocrystals, resulting in color changes of nanocrystals from blue to red. This color change suggested changes in the π -conjugation system of the polymer backbone stemming from intermolecular interactions between the carboxylate **PNDA** and histamine.

Keywords: Organic Nanocrystals; Colorimetric Sensor; Histamine

ポリジアセチレン(PDA)は、外部刺激に応じて青色から赤色に変化する特性を持つ共役ポリマーであり、比色センサー材料としての応用が期待されている。本研究では、食品の腐敗によって発生するアンモニアや食中毒原因物質であるヒスタミンを検出するナノ材料開発のため、ポリ(10,12-ノナコサジン酸)(**PNDA**)ナノ結晶を作製した。はじめに、再沈法を用いて10,12-ノナコサジン酸(**NDA**)ナノ結晶を作製した後、UV光により固相重合を進行させ、**PNDA**ナノ結晶を調整した。**NDA**ナノ結晶は、1 mM **NDA** エタノール溶液 5 mL を 10 mL の超純水に注入する方法(条件 1)と 10 mM **NDA** アセトン溶液 0.2 mL を 10 mL の超純水に注入する方法(条件 2)の 2 つの条件で作製した。SEM 観察を行った結果、条件 1 で得られた **NDA-1** ナノ結晶は長軸 400 nm、短軸 200 nm、条件 2 で得られた **NDA-2** ナノ結晶は長軸 100 nm、短軸 60 nm の直方体結晶を形成することが分かった。さらに、254 nm の UV 光を **NDA** ナノ結晶に照射した結果、照射時間が長くなるにつれてポリジアセチレン主鎖骨格に由来する 650 nm の吸収が増大し、30 分間照射した場合にこの吸収ピークが最大となった。次に、ヒスタミンをナノ結晶分散液に混合したところ、ナノ結晶分散液の色が青から赤へと変化した。この色変化は、ポリマー主鎖骨格のねじれや切断を示唆していることから、**PNDA** のカルボキシ基とヒスタミンのアミノ基の間に相互作用が生じ、ヒスタミンがナノ結晶に吸着したことが明らかとなった。

イオンの添加・除去による酸化グラフェンナノシートの構造色制御

(信州大繊維¹・岡山大 RIIS²)

○大山 稜太¹・小川 大輔¹・仁科 勇太²・佐野 航季¹

Controlling structural color of graphene oxide nanosheets by tuning the ionic environment

(¹Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, ²RIIS, Okayama University)

○Ryota Oyama,¹ Daisuke Ogawa,¹ Yuta Nishina,² Koki Sano¹

Graphene oxide (GO) nanosheets are two-dimensional nanocarbon materials obtained by oxidizing and exfoliating graphite. Due to their excellent properties, GO nanosheets are expected to find various applications. Recently, we found that excess ions in an aqueous dispersion of GO nanosheets can be readily removed by adding ion-exchange resin, maximizing the electrostatic repulsion between the nanosheets. This process increases the distance between GO nanosheets, leading to the emergence of a vivid structural color. In this study, we aim to precisely and reversibly control the structural color of the GO dispersion by tuning the electrostatic repulsion through both ion addition and removal.

Keywords : Graphene Oxide; Nanosheet; Self-assembly; Structural Color; Photonic Crystal

酸化グラフェン (Graphene Oxide; GO) ナノシートは黒鉛を酸化・剥離させることで得られる二次元状のナノ炭素材料であり、グラフェン骨格に由来する優れた物性のために様々な分野での応用が期待されている^[1]。近年我々は、GO ナノシートの水分散液をイオン交換樹脂で処理し、系中の余剰イオンを取り除くことで、ナノシート間の静電斥力を簡便に最大化することに成功した。その結果、水中に分散した GO ナノシートの間隔は大幅に拡大し、ブラッグ反射による鮮やかな構造色が発現することを見出している^[2-4]。ここでもし、水分散液中のイオン濃度を精密に調整できれば、ナノシート間の静電斥力の大きさに連動してナノシート間距離も変化することで、構造色の精密な制御も可能になると考えられる。しかしながら、イオンの添加によって水中のイオン濃度を増大させることは容易であるものの、イオンの除去によって水中のイオン濃度を精密に減少させることは容易ではなく、イオンの添加と除去の双方向の操作によるイオン濃度の自在制御は困難である。

本研究では、イオンの添加に加えてイオンの除去も精密に行うことでナノシートに働く静電斥力を微調整し、GO ナノシートの水分散液の構造色を可逆的かつ精密に制御することを目指した。本発表では、詳細なイオン濃度の制御方法や光学物性の変化などについて議論を行う予定である。

[1] N. Morimoto, Y. Nishina *et. al.* *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2150–2156.

[2] S. Kondo, T. Nishimura, Y. Nishina, K. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 37837–37844.

[3] D. Ogawa, T. Nishimura, Y. Nishina, K. Sano, *Nanoscale* **2024**, *16*, 7908–7915.

[4] D. Ogawa, Y. Nishina, K. Sano, *ChemPlusChem* **2024**, *89*, e202400449.

酸化チタンナノシートの平均横サイズとサイズ分布が構造色に与える影響

(早大理工¹・物材機構²) ○菊地 貴行^{1,2}・海老名 保男²・坂井 伸行²・菅原 義之¹・馬 仁志^{1,2}・佐々木 高義²

Effect of average sheet size and size distribution on structural color of titanate nanosheet dispersion (¹ Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, ² National Institute for Materials Science) ○Takayuki Kikuchi,^{1,2} Yasuo Ebina,² Nobuyuki Sakai,² Yoshiyuki Sugahara,¹ Renzhi Ma,^{1,2} Takayoshi Sasaki²

Recently, it has been reported that when the ionic strength in a titanate nanosheet ($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$) suspension is substantially decreased, the nanosheets tend to align periodically at a huge spacing, inducing structural coloration.¹ In addition, lateral sheet size is an important parameter affecting the orientation and alignment of the nanosheets,² which may impact the dispersion behavior and structure color of two-dimensional colloids. In this study, to clarify the influence of lateral size, we compared the structural colors of titanate nanosheets with a different lateral size distribution. To control the lateral size distribution, microfiltration was employed to remove nanosheets of relatively smaller size from the suspension (Fig. 1). It was found that, after the microfiltration, the suspension showed a decrease in reflection wavelength and intersheet spacing with the same volume fraction of nanosheets (Fig. 2), suggesting the formation of defects/voids in the ultralong periodic structure.

Keywords : Nanosheet; Structural color; Microfiltration; Titanium oxide

近年、酸化チタンナノシート($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$)懸濁液から電解質を除去すると、周期配列したナノシートの間隔が拡大され、構造色を発現することが報告された¹⁾。ナノシートの横サイズはナノシートの配向・配列に大きく関与するため²⁾、横サイズが構造色に与える影響を調べることで二次元コロイド分散挙動の更なる理解に繋がると考えられる。本研究では、精密濾過により微小ナノシートを除去してサイズ分布を狭くした酸化チタンナノシート懸濁液を調製し(図 1)、構造色を比較した。その結果、同体積分率の構造色において、精密濾過したナノシートは反射波長およびシート間隔が減少し(図 2)、長周期配列構造内に欠陥・空隙の形成が示唆された。

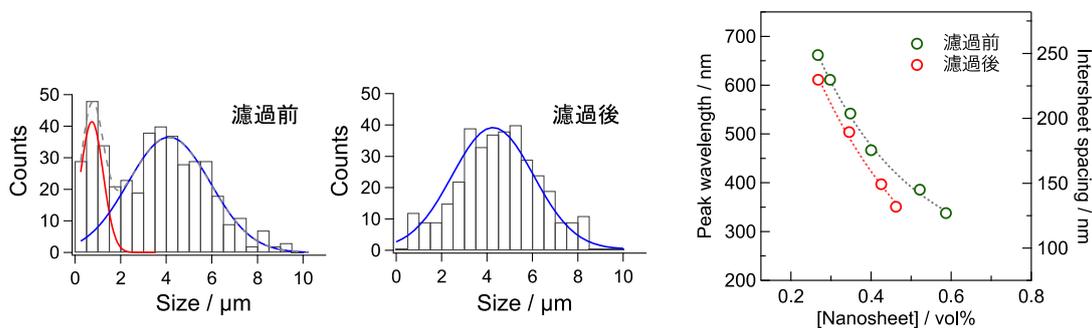


図 1 精密濾過前後でのナノシートの横サイズ分布の変化 図 2 ナノシートの体積分率に対する構造色の反射波長変化

1) K. Sano et al., *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 12559. 2) N. Miyamoto & T. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 6152.

イオン環境の制御によるナノシートからナノチューブへの変換と磁場配向制御

(信州大繊維¹・物材機構 MANA²)

○矢儀 昂平¹・海老名 保男²・佐々木 高義²・佐野 航季¹

Conversion of nanosheets into nanotubes through ionic tuning and magnetic control of their orientation (¹*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*, ²*MANA, NIMS*)

○Kohei Yagi,¹ Yasuo Ebina,² Takayoshi Sasaki,² Koki Sano¹

Nanosheets can be transformed into one-dimensional nanotubes through a rolling up process. The resultant nanotubes exhibit characteristics derived from both the properties of the two-dimensional nature of the original nanosheets and the one-dimensional nature of the nanotubes, making them promising for various applications. In this study, we aim to convert inorganic nanosheets with different magnetic responsiveness into nanotubes by controlling the ionic environment and to systematically investigate their magnetic behaviors.

Keywords : Nanosheet; Nanotube; Self-assembly; Magnetic orientation

ナノシートは極薄の厚さとバルクサイズに匹敵する横サイズを有する二次元物質であり、その極端な二次元性に起因するユニークな特性を示すビルディングブロックである^[1]。水に分散したナノシートは磁化率異方性により、10 テスラ程度の強磁場を印加することでその向きを揃えられる場合も多く、配向制御によって多様な機能を向上させることができる。今までに我々は、ナノシートの磁場配向制御に加えて、ナノシート間の相互作用を精密に制御することで、ナノシートの新奇な自己組織化構造の実現に成功し、特異なフォトニック機能・力学機能・輸送機能などを有する機能性ソフトマテリアルを創出してきた^[2-4]。

本研究では、さらに発展的なビルディングブロックとして、ナノシートを巻物状にロールアップすることで作製可能な一次元状のナノチューブ^[5]に着目し、元々のナノシートの性質とナノチューブの一次元性に基づく新たな機能性ソフトマテリアルの創出を目指した。その第一段階として、異なる磁場応答性を有する無機ナノシートに対して、イオン環境を制御してナノチューブへと変換し、得られたナノチューブの磁場応答挙動を詳細に調査することで、二次元構造体と一次元構造体における磁場応答性の関係を明らかにした。

[1] T. Sasaki *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8329.

[2] K. Sano *et al.* *Nature Commun.* **2016**, *7*, 12559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12508; *Nature Commun.* **2020**, *11*, 6026; *Nature Commun.* **2021**, *12*, 6771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202311451.

[3] S. Kondo *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 37837.

[4] D. Ogawa *et al.* *Nanoscale* **2024**, *16*, 7908; *ChemPlusChem* **2024**, *89*, e202400449.

[5] R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2115.

セルロースナノファイバーに吸着したアキラルな陽イオン性色素の誘起円二色性・直線二色性

(阪大 R³センター) ○渡會 仁

Induced circular and linear dichroism of achiral cationic dye molecule adsorbed on cellulose nanofiber (*R³ Institute for Newly-Emerging Science Design, Osaka University*) ○Hitoshi Watarai

Polarization spectroscopic measurements are thought to be useful for investigating the surface chiral reactivity of cellulose nanofibers (CNF). When achiral and positively charged dye molecules such as thioflavin T (ThT) and toluidine blue O (TBO) were adsorbed on the surface of TEMO oxidized CNF, the generation of the circular dichroism (CD) of the dyes were observed as well as the blue shift of the absorption spectra. The CD intensity was proportional to the concentration of the bound dye molecules. Therefore, it could be used to titrate the surface carboxylate groups. The adsorption reaction was analyzed by using Langmuir isotherm. The shape of CD spectra showed the positive exciton coupling, suggesting the effect of the right-handed twisted structure of the single fiber. Furthermore, it was discovered that a sweeping of the aqueous suspension of the dye-adsorbed CNF by a Cu wire in a 1 mm optical cell induced the positive and negative linear dichroism (LD) spectra of the dye molecules, depending on the vertical and horizontal sweeping directions, respectively. This sweeping treatment did not affect the CD spectra. From these results, it was concluded that the induced CD spectra were generated by the individual interaction between the dye and cellulose fiber, and the angle, θ , between the transition moment of the dye and the long axis of the fiber is $45^\circ < \theta < 90^\circ$.

Keywords : Cellulose Nanofiber; Circular Dichroism; Linear Dichroism; Thioflavin T; Toluidine Blue O

セルロースナノファイバー(CNF)表面のコロイド反応性の研究において、偏光分光測定は有用な方法と考えられる。TEMPO 酸化 CNF の表面カルボキシ基に陽イオン性色素であるチオフラビン T (ThT) やトルイジンブルーO (TBO) が静電的に吸着すると、吸収スペクトルのブルーシフトとともに誘起円二色性(CD)の発現が見られた。この CD 強度は吸着した色素濃度に比例することが確認され、表面カルボキシ基の滴定実験の指標として利用できた。またこの吸着反応は Langmuir の吸着式により解析できた。CD スペクトルの形状は正の励起子分裂型を示し、CNF の右巻きねじれ構造の影響を示唆した。また、石英セル (光路長 1mm) 中の陽イオン性色素と CNF の水分散液を L 字型銅線で上下にスイープすると色素の正の直線二色性 (LD) スペクトルが観測され、また直線型銅線で横方向にスイープすると負の LD スペクトルが観測された。ランダムな混合状態では色素の LD は観測されない。またこのスイープ操作は CD スペクトルには全く影響しない。これらの結果から、誘起 CD はアキラルな色素と吸着した繊維間のキラルな配置により発現していること、繊維の長軸方向と吸着色素の遷移モーメントの角度 θ は、 $45^\circ < \theta < 90^\circ$ であることが示された。

人工赤血球 (Hemoglobin-vesicle, Hb-V) 分散液の長期保存期間における脂質膜の安定性

(奈良医大¹・(株)島津テクノリサーチ²) ○久禮 智子¹・落合 良介²・酒井 宏水¹
 Stability of lipid membranes of Hemoglobin-vesicles (Hb-V) dispersions over long-term storage periods (¹Nara Medical University, ²Shimadzu Techno-Research, Inc.) ○Tomoko Kure,¹ Ryosuke Ochiai,² Hiromi Sakai¹

Hemoglobin-vesicles (Hb-V) are artificial oxygen carriers that encapsulate purified and concentrated Hb in liposomes. Hb-V contain no blood types or infection sources, so it is expected to be used as a blood substitute that can be stored for long-term. Encapsulated Hb (deoxy-Hb, Fe²⁺) is stable for 2 years under N₂. On the other hand, the lipid components raise concerns about hydrolysis because Hb-V is dispersed in saline. In this study, we investigated the influences of long-term storage on the lipid components of Hb-V using HPLC and LC-MS analyses. As a result, the main degradation products were estimated to be lyso-PC and palmitic acid, which hydrolyzed at the ester bond of DPPC. However, lipid degradation was maintained at a low-level due to the buffer effect of Hb and anaerobic conditions.

Keywords : Artificial Red Blood Cells; Oxygen Carriers; Lipid Membranes; Long-term Storage; Liposomes

Hb-V は、期限切れ献血液から精製・濃縮した Hb を人工の脂質膜で包んだ人工酸素運搬体であり、血液型や感染源を含まず長期保存可能な輸血代替物として実用化が期待されている。生理食塩水に分散された Hb-V の構成成分のうち、内包 Hb は窒素雰囲気下・室温における保存により 2 年以上品質が保持されることがわかっている。一方で Hb-V の脂質成分の安定性については、これまでに十分な検討がなされていなかった。そこで、長期保存が Hb-V 製剤の脂質成分に与える影響について、HPLC 及び LC-MS 分析を用いて調べた¹。

結果として、Hb-V の脂質成分の分解の程度は、保存温度と保存期間により異なることがわかった(**Figure 1**)。LC-MS 分析により、主な分解物は主成分 DPPC のエステル結合が加水分解した lyso-PC とパルミチン酸と推定された。長期間、Hb-V が分散液として保存されるにもかかわらず、脂質成分の加水分解が低い水準に抑えられていたのは、嫌氣的雰囲気下での保存や Hb の緩衝作用による分散液の pH 維持によることが示唆された。

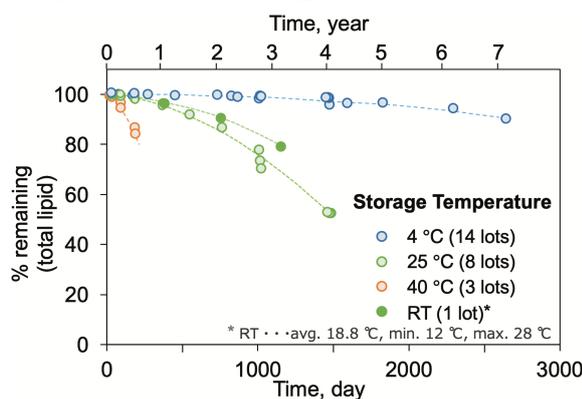


Figure 1. % remaining of the total amount of four lipid components (DPPC, cholesterol, DHSG, and DSPE-PEG) stored at each temperature.

1) Stability of Liposomal Membrane of Hemoglobin-Vesicles (Artificial Red Cells) for Over Years of Storage Evaluated Using Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. T. Kure, R. Ochiai, H. Sakai. *Langmuir*, **2024**, *40*(23), 12264.

甲殻類ペプチドホルモン内包用生分解性微粒子の創製とその物性

(東海大院工¹・東海大院総理工²・東海大マイクロ・ナノ研³・東海大工⁴・神奈川大理⁵・帝京大リベラルアーツセンター⁶) ○福田 貞子¹・諏訪 麟太郎¹・横瀬 颯人^{2,3}・久田見 享⁴・斉藤 はな⁴・大平 剛⁵・片山 秀和⁶・岡村 陽介^{1,4}

Fabrication of Biodegradable Microspheres for Containing Crustacean Peptide Hormone and Their Characterizations (¹Graduate School of Engineering, Tokai University, ²Graduate School of Science and Technology, Tokai University, ³Micro/Nano Technology Center, Tokai University, ⁴School of Engineering, Tokai University, ⁵Faculty of Science, Kanagawa University, ⁶Liberal Arts Center, Teikyo University) ○Sadako Fukuda,¹ Rintaro Suwa,¹ Hayato Yokose,^{2,3} Toru Kutami,⁴ Hana Saito,⁴ Tsuyoshi Ohira,⁵ Hidekazu Katayama,⁶ Yosuke Okamura^{1,4}

Decapod crustaceans such as shrimps and crabs undergo sexual differentiation into males in the presence of androgenic gland hormone (AGH). However, changing the sex to male requires large amounts of AGH, due to its rapid metabolism and degradation. In this study, we propose a fabrication procedure of biodegradable polymeric microspheres encapsulating peptide hormones via a Water-in-Oil-in-Water (W/O/W) emulsification process. Poly (D,L-lactic-acid) (PLA) and Sunsoft No.818H as a surfactant were dissolved in dichloromethane and stirred with an aqueous solution of insulin as a model peptide to form a W/O emulsion using a homogenizer. W/O/W emulsion was next carried out with Shirasu Porous Glass (SPG) membrane emulsification system to prepare PLA microspheres²⁾. The encapsulation efficiency of the insulin into the microspheres was calculated to be more than 90%. Thus, we succeeded in preparing Insulin-encapsulated PLA microspheres.

Keywords: Biodegradable Microspheres; W/O/W Emulsification; Crustacean Peptide Hormone

エビやカニなどの十脚目動物は、雄特有の内分泌器官である造雄腺から分泌される造雄腺ホルモン (AGH) の存在により雄に性分化する。近年、AGH の有機合成技術が確立された¹⁾。しかし、AGH を甲殻類に投与し後天的に雄へ性分化させる際、代謝による分解や排出から頻回投与が余儀なくされ、多量のペプチドホルモンが必要となる。本研究では、水溶性薬剤を封入できる Water-in-oil-in-Water (W/O/W) エマルション法に着目し、AGH を内包した生分解性高分子微粒子の創製法の確立を目指す。

原料として Poly (D,L-lactic-acid) (PLA) と、界面活性剤としてサンソフト No.818H をジクロロメタンに溶解させた。この溶液に AGH のモデルとして Insulin を溶解させた水溶液を混合し、超高速ホモジナイザーを用いて攪拌することで、W/O エマルションを調製した。その後 SPG 膜乳化法を行うことで、W/O/W エマルションからなる PLA 微粒子を調製した。エバポレーターにてジクロロメタンを減圧留去し、遠心分離により、PLA 微粒子を遠心精製した²⁾。得られた微粒子を走査電子顕微鏡にて観察したところ、真球状 ($ca. 8.9 \pm 3.2 \mu\text{m}\phi$) であることを確認した。微粒子の薬剤内包効率は、減圧留去後の粒子分散液を遠心分離しその上清に残存する Insulin から逆算した。その結果、仕込み量の 90% 以上の Insulin が内包されていることを確認した。

1) H. Katayama *et al. Bioorganic Chemistry* **2022**, *122*, 105738.

2) F. Ito. *et al. Colloids and surfaces B: Biointerfaces* **2008**, *61*, 25-29.