

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 5月 23日現在

機関番号：35504

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2011

課題番号：20510109

研究課題名（和文） 分子認識能を有する金属ナノ粒子の創製と三元錯体形成による高機能化

研究課題名（英文） Syntheses of Metal Nanoparticles Having the Ability of Molecular Recognition and Improvements of Functions by Ternary Complex Formation

研究代表者

白石 幸英 (SHIRAISHI YUKIHIDE)

山口東京理科大学 工学部 准教授

研究者番号：60289303

研究成果の概要（和文）：

金属ナノ粒子は、ナノテクノロジーを支える材料として、近年とみに注目されている。特に最近では粒径が揃い、かつ安定なものが得られるようになり、IT革命の推進役とされている。本研究は、包接化合物を金属ナノ粒子の保護剤に用い、空洞内にゲスト分子を取り込むことで、金属ナノ粒子/包接化合物/ゲスト分子の三元錯体を形成することにより従来全く考えられていない、金属ナノ粒子/超分子複合体を創製することを目的とする。具体的には、種々のゲスト分子を包接させることで、(1) 生理学的性質(活性酸素消去)および、(2) 電気光学的性質(液晶表示素子)の高機能化を行った。

研究成果の概要（英文）：

Nanoparticles stabilized by organic molecules are now creating a new class of materials different from either conventional bulk materials or atoms, giving one of the smallest building blocks of matter. Metal nanoparticles have various properties based on high surface area and quantum size effects. Stabilizers play important roles for not only protecting nanoparticles but also controlling catalytic properties. Here we focus on the syntheses of metal nanoparticles having the ability of molecular recognition and improvements of functions by ternary complex formation. The application of this metal nanoparticles is (1) antioxidants which reduce active oxygen species in a living body, and (2) liquid crystal displays.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 2,100,000 | 630,000   | 2,730,000 |
| 2009年度 | 700,000   | 210,000   | 910,000   |
| 2010年度 | 500,000   | 150,000   | 650,000   |
| 2011年度 | 500,000   | 150,000   | 650,000   |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,800,000 | 1,140,000 | 4,940,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ機能材料、超分子化学、分子認識、包接化合物、ナノ粒子、シクロデキストリン、コロイド、液晶

## 1. 研究開始当初の背景

コロイド/微粒子、特に金属ナノ粒子が、触媒、塗料、化粧品、薬品、食品などに幅広く応用し始められている。かつて、金属コロ

イド(金属ナノ粒子)の合成は熟練を要し、少し塩が混ざると凝集し沈殿した。安定なナノ粒子分散液として得るためには、何らかの工夫が必要である。安定化に必要な相互作用力

が比較的強いものとして、有機配位子を利用するものと、電荷の反撥力で分散安定化するものがある。弱い相互作用を利用するものとしては、高分子で保護・安定化するものと、ミセルのような低分子の作る弱い場に包埋させて安定化するものがある。この数年、色々な保護剤が開発され、国内では戸嶋および、春田のグループなどが、国外ではドイツの G.Schmid および、アメリカの J.S. Bradley のグループなどが精力的に報告を行っている。保護剤にデンドリマーやフラレンなどの機能性分子を用いた研究も最近報告されている。一方、分子認識能を有する包接化合物を用いた例は、シクロデキストリンを用いた金属ナノ粒子触媒に関する報告がわずかにある程度で、三元錯体形成による高機能化については誰も報告していない。

## 2. 研究の目的

本研究の特色は、本研究者の金属ナノ粒子の構造制御の成果の上に立って、全く新しい包接化合物保護金属ナノ粒子を創製し、それを新規機能へ展開することにある。機能としては、三元錯体形成による新しい水素化触媒、活性酸素消去剤および、高速応答液晶表示素子である。

## 3. 研究の方法

包接化合物の存在下、金属イオンのアルコール溶液を加熱還流もしくは光照射する等の方法により金属イオンを還元し、包接化合物保護金属ナノ粒子を調製する。さらに多元金属ナノ粒子の創製にも挑戦する。本研究代表者らは、これまで種々の金属の組合せで色々な構造の高分子保護二元金属ナノ粒子を調製してきた。同時還元法により、自然の法則に従った(熱的に安定な)コア/シェル構造のものも、犠牲水素利用逐次還元法により自然界に反した(熱的には不安定または準安定な)逆コア/シェル構造のものも、合成できる。従って、これらの技術を駆使すれば、どんな組合せのものでも合成できると考えている。これらの技術を使い、機能材料に展開するための新しい包接化合物保護多元金属ナノ粒子を設計・合成し、キャラクタリゼーションを行い、検証した。

## 4. 研究成果

### 4.1 シクロデキストリン保護 Pd ナノ粒子の創製と水素化触媒機能

酢酸パラジウム(II)およびポリ(シクロデキストリン)(PCyD)の水/エタノールを2時間紫外光照射すると、溶液の色は黄色から黒褐色に変化した。このPCyD-Pdナノ粒子分散液は、空気中でも劣化せず、密栓して室温で9ヵ月保存後もパラジウム金属の沈殿は生成せず、極めて安定である。このPCyD-Pdナ

ノ粒子分散液の紫外・可視吸収スペクトルを測定したところ、酢酸パラジウム(II)溶液が示す400 nmの吸収が、2時間紫外光照射後には観察されず、滑らかな右下がりの曲線となった。この結果は、パラジウム(II)イオンが完全にパラジウム金属にまで還元され、PCyD-Pdナノ粒子分散液が生成したことを示唆している。TEM観察の結果、Pdナノ粒子の平均粒径は3.8 nm、標準偏差は0.71 nmで、比較的均一であった。

PCyDの代わりに保護剤として $\alpha$ 、および $\beta$ -CyDを用いた場合、安定なナノ粒子分散液は得られなかった。一方、 $\gamma$ -CyDを用いた場合、粒径6~10 nmのPdナノ粒子分散液が得られたが、数日後に一部凝集が確認された。CyDモノマーを用いて調製した分散液の安定性が低いのは、Pdと水酸基との相互作用が比較的弱いためである。一般に高分子溶液を固体表面に接触させると、高分子は固体表面に強く吸着することが知られている。高分子の濃度が極めて低い領域でも吸着は速やかに進行し、高分子の吸着等温線は鋭い立ち上がりを示す。高分子の吸着力が強いのは、1分子あたりの吸着点が多いためである。PCyDで安定なPdナノ粒子が得られたのは、PCyDがPd表面と多点で相互作用し保護・安定化するという高分子効果によるものと考えられる。Kaiferらは、シクロデキストリンの弱い保護能を補完するため、シクロデキストリンの一级水酸基をチオールで修飾する工夫を報告しているが、われわれはチオール基を用いずに、高分子化することで安定なPdナノ粒子分散液を得ることに成功した。

PCyD-Pdナノ粒子の機能を、種々のオレフィンで常温常圧での水素化触媒活性を測定することで予備的に評価した。10-ウンデセン酸の水素化触媒活性は、 $0.52 \text{ mol-H}_2 \cdot \text{mol-Pd}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ で、2-ウンデセン酸の反応に比べ2.5倍速く水素化された。比較として調製したグルコース骨格が直鎖状に結合したデキストランで安定化したPdナノ粒子(平均粒径は3.4 nm、標準偏差は1.4 nm)では、10-ウンデセン酸と2-ウンデセン酸で水素化活性にあまり差が見られなかった。PCyD-Pdナノ粒子を用いた際の10-ウンデセン酸の選択性の向上は、10-ウンデセン酸がPCyDの空洞に包接され、三元錯体を形成することにより、不飽和結合がナノ粒子表面近くに保持され、Pd粒子表面に解離吸着した水素の攻撃を受けやすいためである(Fig. 1)。一方、2-ウンデセン酸の場合には、二重結合の位置はナノ粒子から遠くにあり、活性点であるPdナノ粒子表面に近づきにくい。同様の位置選択性反応を、我々は以前、ポリエチレングリコールモノラウレート( $\text{C}_{12}\text{EO}$ )で保護したPd( $\text{C}_{12}\text{EO}$ -Pd)ナノ粒子を触媒とする系で報告している。 $\text{C}_{12}\text{EO}$ -Pdナノ粒子を触媒として用

いた場合、10-ウンデセン酸と 2-ウンデセン酸との触媒活性の比は 5.1 で、上記で得られた結果より高い選択性を示している。これは、C<sub>12</sub>E0-Pd ナノ粒子表面において、10-ウンデセン酸がミセルを形成する C<sub>12</sub>E0 分子とほぼ平行になった状態で可溶化されており、不飽和結合が最も Pd ナノ粒子表面に近い状態で存在することができ、その結果高い初期速度で反応が進行したものと考えた。

シクロデキストリンは、その疎水的な空洞内に様々な芳香族化合物を包接することが知られているので、芳香環を持つビニル安息香酸の水素化反応も行った。その結果、4-ビニル安息香酸 (1.28 mol-H<sub>2</sub>・mol-Pd<sup>-1</sup>・s<sup>-1</sup>) が、3-ビニル安息香酸 (0.38 mol-H<sub>2</sub>・mol-Pd<sup>-1</sup>・s<sup>-1</sup>) に比べ 3.4 倍速く水素化された。これに対し、デキストラン保護 Pd ナノ粒子では、4-ビニル安息香酸と 3-ビニル安息香酸との選択性にあまり差が見られなかった。この選択性は、水素化反応の初期段階における包接錯体形成に影響すると考え、シクロデキストリンと基質との包接錯体形成定数を Benesi-Hildebrand 法により算出した。その結果、3-ビニル安息香酸では 69 M<sup>-1</sup>、4-ビニル安息香酸では 461 M<sup>-1</sup> と、4-ビニル安息香酸のほうが包接されやすく、この包接錯体形成の違いが、水素化活性の結果に影響を与えていると思われる。以上、PCyD-Pd ナノ粒子を調製し、ゲスト分子と CyD との包接錯体形成が水素化における選択性発現に有効であることを明らかにした。

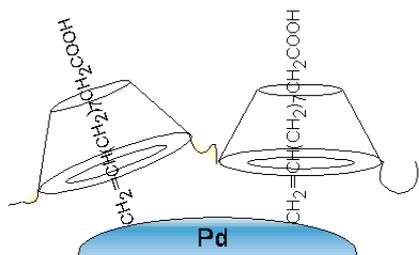


Fig.1 Schematic model of hydrogenation of undecenoic acid using PCyD-Pd nanoparticles as catalyst

#### 4.2 C<sub>60</sub> /CyD 保護貴金属ナノ粒子三元錯体の創製と活性酸素消去能

近年、様々な疾病の要因となっている活性酸素種を消去する抗酸化物質の開発が期待されている。一方、金属ナノ粒子は、従来のバルクとは異なる特徴を示すことから、次世代のナノ素材として様々な分野で注目を集めている。本研究室では疎水的な空洞内に様々なゲスト分子を包接することで知られている  $\gamma$ -シクロデキストリン ( $\gamma$  CyD) を白金ナノ粒子の保護剤として使い、 $\gamma$  CyD 保護白金 ( $\gamma$  CyD-Pt) ナノ粒子を調製し、この活性酸素種消去能について検討した。本研究では、種々の CyD 保護単独および二元ナノ粒子を調製し、この活性酸素消去能について検討した。

シクロデキストリン保護貴金属ナノ粒子 (CyD-M ナノ粒子) は、対応する貴金属塩と CyD 共存下、水中で紫外光照射を行い、光還元することで調製した。過酸化水素消去能の測定は、30 mM 過酸化水素水と 0.5 mM で調製された CyD-M ナノ粒子分散液とを混合した後、UV-Vis 吸収スペクトルの結果より過酸化水素消去率を算出した。

得られた  $\gamma$  CyD-Au、 $\gamma$  CyD-Pt および  $\gamma$  CyD-Pd 単独ナノ粒子の平均粒径 (標準偏差) は、TEM 観察の結果、それぞれ 8.3 nm (2.7 nm)、2.0 nm (0.4 nm)、1.8 nm (0.6 nm) で、比較的均一であった。調製した金属ナノ粒子の触媒機能を過酸化水素消去能を用いて評価した。その結果、 $\gamma$  CyD-Pt ナノ粒子を用いた場合、最も高い消去能を示した。さらに触媒活性の向上を目指し、二元金属ナノ粒子の調製をそれぞれの単独金属ナノ粒子を混合することによる自己組織化法を用いて行った。Au 単独ナノ粒子と Pt 単独ナノ粒子とを混合すると、Au の表面プラズモン吸収が時間と共に減少し、1 時間後に完全に消失し、Au コア/Pt シェル二元金属ナノ粒子が形成した。Au/Pd および Pt/Pd 二元金属ナノ粒子についても、同様の方法で調製した。調製した二元金属ナノ粒子の過酸化水素消去能を測定した結果、Au/Pt 二元金属ナノ粒子は、Pt 単独金属ナノ粒子よりも高い過酸化水素消去能を示した。この活性の変化は、Au と Pt 間の電子移動効果によるものと思われる。

次にフラーレンとシクロデキストリンポリマー保護白金ナノ粒子三元錯体の活性酸素消去能について検討した (Fig. 2)。PCyD-Pt ナノ粒子と C<sub>60</sub> との複合体を、水中で 3.5 時間攪拌と 0.5 時間超音波照射により調製した。過酸化水素消去能の結果、C<sub>60</sub> 単独では水に不溶のため消去能をほとんど示さないが、PCyD-Pt ナノ粒子と複合化することで触媒活性は向上した。C<sub>60</sub> と P  $\alpha$  CyD-Pt ナノ粒子との複合体では、消去率 52% を示し、P  $\alpha$  CyD-Pt ナノ粒子の約 1.2 倍高活性を示した。

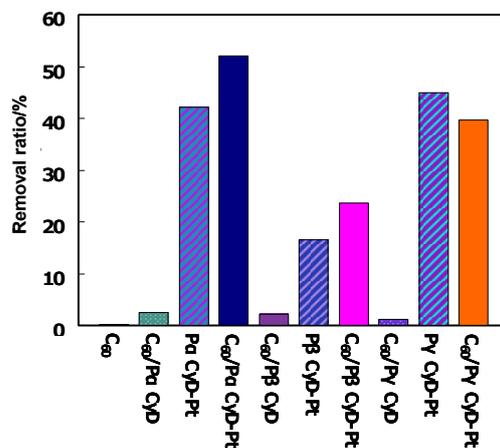


Fig. 2 Catalytic activity of C<sub>60</sub>/PCyD-Pt nanoparticles for elimination of hydrogen peroxide.

### 4.3 液晶/P $\gamma$ CyD保護酸化ナノ粒子複合体を添加した表示素子の電気光学特性

液晶表示素子(LCD)は、液晶テレビや携帯電話など身近な製品に使用されているが、応答速度、消費電力、コントラスト等に課題が残されており、その解決が望まれている。近年、様々なナノ材料を液晶へ添加することで、その機能改善が試みられている。本研究では、以前、ポリシクロデキストリン(PCyD)保護SiO<sub>2</sub>ナノ粒子を添加したLCDの液晶試作パネルの作成に成功した。しかし、作成したSiO<sub>2</sub>ナノ粒子添加LCDの低温における更なる応答速度の向上が求められている。そこで本研究では、P $\gamma$ CyDで保護したTiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、およびBaZrO<sub>3</sub>の新規酸化ナノ粒子を創製し、これを液晶に安定に分散させることで、より高速に応答するLCDの開発を目的とした。

P $\gamma$ CyDを保護剤に用い、酸化前駆体のテトラエチレングリコール溶液を超音波・マイクロ波照射することにより、P $\gamma$ CyDで保護された各種酸化ナノ粒子を調製した。得られたナノ粒子をホスト液晶として4'-シアノ-4'-ペンチルビフェニル(5CB)および実用液晶に混合し、LCDを作成した。この電気光学特性を、Photal LCD-5200(大塚電子(株))を用いて、交流電圧を加えたときの透過率変化と応答時間で評価した。

調製したP $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、およびBaZrO<sub>3</sub>ナノ粒子の平均粒子径(標準偏差)は、それぞれ7.2 nm(1.8 nm)、3.2 nm(0.9 nm)、5.0 nm(1.9 nm)、5.4 nm(2.5 nm)で、比較的均一であった。電気光学特性は、応答時間と駆動電圧について測定した。応答時間は、液晶に電圧をかけて立ち上がり始めてから暗表示になるまでの $t_{on}$ と、電圧を切り液晶が元に戻り始めてから明表示に戻るまでの $t_{off}$ の測定を行い、その合計時間で評価した。5CB単体では $t_{on}+t_{off}$ の値が74.5 msecであったのに対して、ZrO<sub>2</sub>添加5CBは67.5 msec、TiO<sub>2</sub>では68.4 msec、BaTiO<sub>3</sub>では64.3 msec、BaZrO<sub>3</sub>では66.8 msecと何れの酸化ナノ粒子を添加することでも応答時間が短縮した。一方、駆動電圧は、光の透過率が90%になるときの電圧 $V_{th}$ で評価した。5CB単体では1.17 Vであったのに対して、BaTiO<sub>3</sub>およびBaZrO<sub>3</sub>では高電圧シフトを示したが、ZrO<sub>2</sub>およびTiO<sub>2</sub>は共に1.15 Vと低電圧シフトを示し、駆動電圧の低減にも成功した。

応答時間と駆動電圧ともに改善効果が見られたP $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子を実用液晶(N01)に添加し、常温25°Cと低温0°Cにおける電気光学特性の測定を行った。ナノ粒子未添加の閾値電圧と比較し、ナノ粒子を添加した系では25°Cでは1.67 Vから1.34 Vへ20%、0°Cでは1.77 Vから1.03 Vへ42%ほどの低電圧駆動を示した。Fig. 1に0°CにおけるP $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子添加N01のRT曲線( $t_{on}$ )

を、Table 1にP $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子添加N01の応答時間の測定結果を示す。ナノ粒子の添加によって、応答時間( $t_{on}+t_{off}$ )は、25°Cで11.23 msecから6.60 msecへ41%、0°Cで23.74 msecから15.98 msecへ33%と大幅な短縮に成功した。これらの応答速度の向上は、ナノ粒子を液晶中に分散することで、液晶の配向状態への乱れの導入と、LCDの低粘度化によるものと思われる。

Table 1 Response time of TN-LCD fabricated by N01 doped with P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles.

|       |           | 応答時間 (m sec) |            |
|-------|-----------|--------------|------------|
|       |           | N01 pure     | N01 + ナノ粒子 |
| 25 °C | $t_{on}$  | 6.66         | 3.40       |
|       | $t_{off}$ | 4.57         | 3.20       |
| 0 °C  | $t_{on}$  | 13.97        | 7.44       |
|       | $t_{off}$ | 9.78         | 8.53       |

### 4.4 新規ククルビツリル保護金属ナノワイヤーの創製

ククルビツリルは、グリコウリル単位が数個メチレン単位を介して環状につながった、樽状構造をとる包接化合物である。他の包接化合物に比べて、安く簡単に合成できるという利点があるが、溶媒に溶けにくく加工性に欠けることから、応用に関する研究はあまり知られていない。本研究では、ククルビツリルを保護剤に用いた新奇金属ナノマテリアルを創製について検討した。

ククルビツリルは、水への溶解性が低いが、添加する水酸化ナトリウムの濃度を変化させることで、溶解させることが可能となった。水酸化ナトリウム濃度を変化させることで、Agナノ粒子が自己組織化し、Agナノワイヤーを形成する大変興味深い現象を見出した(Fig. 3)。このナノワイヤーの形成は、Agの他、Pt、Pd、Auの単一系および、Pt/Pd、Au/Ptの二元系でも確認された。

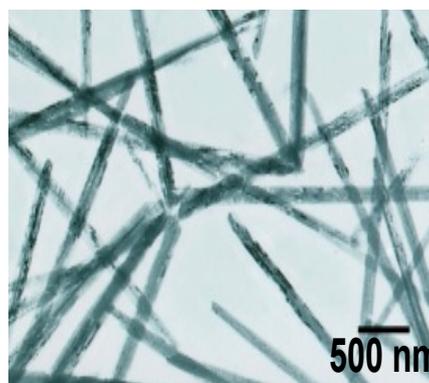


Fig.3 Transmission electron micrograph of cucurbituril[6]-protected nanowires.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件) 主要な 10 件を示す。

- ① Y. Shiraishi, H. Nakamura, N. Okamura, N. Nishida, S. Kobayashi and N. Toshima, Construction and electro-optic properties of liquid-crystal display doped by rhodium nanoparticles, *J. Nanoscience Nanotechnology*, **12**, 396-402 (2012). 査読有. DOI:10.1166/jnn.2112.5358
- ② S. Kobayashi, B. Kundu, M. Miyama, H. Sawai, Y. Shiraishi, N. Toshima, M. Okita, K. Takeuchi, H. Takatsu, Narrow-gap field-sequential TN-LCD with and without nanoparticle doping, *J. Soc. Information Display*, **19(11)**, 787-792 (2011). 査読有. DOI:10.1889/JSID19.11.787
- ③ 白石幸英, 山口淳一, 戸嶋直樹, 自己組織化による高分子保護 Ag/Rh および Ag/Pd 二元金属ナノ粒子の生成と触媒機能, *高分子論文集*, **68(5)** 345-348 (2011). 査読有. DOI:10.1295/koron.68.345
- ④ Y. Shiraishi, M. Hashimura, M. Nakao, T. Ishizu Y. Miyamoto and N. Toshima, Syntheses of Poly (cyclodextrin)-Stabilized Metal Nanoparticles and Their Quenching Abilities of Active Oxygen Species, *Supramolecular Chemistry*, **23(3-4)** 195-198 (2011). 査読有. DOI:10.1080/10610278.2010.521831
- ⑤ 白石幸英, 液晶中に分散させたナノ粒子の電場応答特性, *Colloid & Interface Communication*, **35(3)** 12-13 (2010). 査読無.
- ⑥ 小林駿介, 戸嶋直樹, 白石幸英, 木練透, 沖田雅也, グリーン液晶ディスプレイ-展望と課題, *工業材料*, **58(9)**, 18-21 (2010). 査読有. [http://pub.nikkan.co.jp/magazine\\_series/detail/0006](http://pub.nikkan.co.jp/magazine_series/detail/0006)
- ⑦ S. Kobayashi, T. Miyama, T. Kineri, Y. Shiraishi, N. Toshima, K. Takatoh, M. Akimoto, M. Okita, H. Takemoto, T. Fujisawa, K. Takeuchi, H. Takatsu, Displaying High Quality Images on a Field Sequential Color LCD Using Active Matrix Narrow-gap TN Modules Embedded with Nanoparticles, *Proceedings of the 16th International Display Workshops*, **2**, 659-661 (2009). 査読有. <http://rnavi.ndl.go.jp/books/2010/11/000010654274.php>
- ⑧ N. Nishida, Y. Shiraishi, S. Kobayashi, and N. Toshima, Fabrication of Liquid Crystal Sol Containing Capped Ag-Pd Bimetallic Nanoparticles and Their Electro-Optic Properties, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 20284-20290 (2008). 査読有. DOI:10.1021/jp807723j
- ⑨ Y. Shiraishi, K. Kotani and N. Toshima, Catalysis for Visible-Light-Induced

Hydrogen Generation of Poly-(cyclodextrin)-Stabilized Platinum Nanoparticles, *Proceedings of the 14th International Cyclodextrins Symposium*, 324-327 (2008). 査読有. <http://www.mkomi.rcast.u-tokyo.ac.jp/cd2008/>

- ⑩ Y. Shiraishi, D. Robinson, Y. Ge and J. D. Head, Low Energy Structures of Ligand Passivated Si Nanoclusters: Theoretical Investigation of  $Si_2L_4$  and  $Si_{10}L_{16}$  (L=H,  $CH_3$ , OH and F), *J. Phys. Chem. C*, **112(6)**, 1819-1824 (2008). 査読有. DOI:10.1021/jp076905h

[学会発表] (計 54 件) 主要な 10 件を示す。

- ① Y. Shiraishi, H. Sawai, S. Kobayashi, and N. Toshima, Fast Electro-Optic Switching of Twisted Nematic LCD Fabricated by Doping Poly( $\gamma$ -Cyclodextrin) Capped Zirconia Nanoparticles, 14th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes, 2011.8.15.
- ② Y. Shiraishi, S. Yoshioka, and N. Toshima, Synthesis and Function of Cucurbituril-Protected Pt Nanowires, International Conference on Materials for Advanced Technologies, 2011.6.27.
- ③ Y. Shiraishi, H. Sawai, N. Nishida, and N. Toshima, Low driving voltage of twisted nematic liquid crystal displays by doping poly( $\gamma$ -cyclodextrin) stabilized zirconia nanoparticles, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010.12.18.
- ④ Y. Shiraishi, S. Amano, K. Sugihara and N. Toshima, Construction and electro-optic properties of liquid crystal displays by cyclodextrin stabilized silica nanoparticles, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010.12.18.
- ⑤ Y. Shiraishi, S. Yoshioka, Y. Sakashita, Y. Okamoto and N. Toshima, Preparation and Function of cucurbituril-protected Pt and Pt/Pd nanowires, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010.12.18.
- ⑥ Y. Shiraishi, M. Nakao, and N. Toshima, Syntheses of poly( $\gamma$ -cyclodextrin)-stabilized AuPt bimetallic nano particles with a core-shell structure and their quenching abilities of reactive oxygen species, *The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, 2010.12.18.
- ⑦ Y. Shiraishi, N. Okamura, H. Sawai, S. Kobayashi and N. Toshima, Construction and electro-optic properties of liquid-crystal display doped by cyclodextrin polymer-

stabilized nanoparticles, *ASIA Nano*, 2010.11.3.

- ⑧ Y. Shiraishi, M. Hashimura, T. Ishizu, and N. Toshima, Syntheses of Poly(cyclodextrin)-Stabilized Metal Nanoparticles and Their Quenching Abilities of Active Oxygen Species, 15<sup>th</sup> International Cyclodextrin Symposium, 2010.5.11.
- ⑨ Y. Shiraishi, M. Hashimura, T. Ishizu, and N. Toshima, Quenching Ability of Active Oxygen Species by Hybrids of Poly ( $\alpha$ -Cyclodextrin)-Stabilized Platinum Nanoparticles and Fullerene, 5th Asian Cyclodextrin Conference 2009, 2009.5.15.
- ⑩ Y. Shiraishi, S. Mita, Y. Nakanishi, K. Kotani and N. Toshima, Catalyses for Visible-Light-Induced Hydrogen Generation of Poly( $\gamma$ -cyclodextrin) -stabilized Platinum Nanoparticles, *The 14th International Cyclodextrin Symposium*, 2008.5.10.

〔図書〕(計3件)

- ① Y. Shiraishi, N. Nishida, and N. Toshima, Fabrication of Liquid Crystal Displays Containing Capped Nanoparticles and Their Electro-Optic Properties, *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences*, Edited by H. Ohshima, 373-389 (2012).
- ② N. Toshima, H. Nishide, N. Kimizuka, Y. Shiraishi, Preface, *Macromolecular Symposia*, Edited by N. Toshima, 10 (2008).
- ③ 白石幸英, ナノ粒子触媒, ナノ粒子の創製と応用展開, フロンティア出版, 278-285 (2008).

〔産業財産権〕

○出願状況(計4件)

名称:金属ナノ粒子の製造方法および導電材料  
発明者:金丸真士, 岩田在博, 木練透, 戸嶋直樹, 白石幸英,  
権利者:日本アトマイズ加工(株), 山口県産業技術センター, 学校法人東京理科大学  
種類:特許  
番号:特許出願 2012-9982  
出願年月日:2012.01.24.  
国内外の別:国内

名称:添加剤を含む液晶及びその使用方法ならびに液晶表示素子  
発明者:戸嶋直樹, 白石幸英, 澤井寛哉, 西田直人, 小林駿介, 竹内清文  
権利者:学校法人東京理科大学, DIC(株)  
種類:特許  
番号:特許出願 2010-201092

出願年月日:2010.09.08.  
国内外の別:国内

名称:液晶添加剤及びその使用方法ならびに液晶表示素子  
発明者:戸嶋直樹, 白石幸英, 岡村伸明, 杉原澄洋, 西田直人  
権利者:学校法人東京理科大学  
種類:特許  
番号:特許出願 2009-59891  
出願年月日:2009.03.12.  
国内外の別:国内

名称:液晶素子材料とそれを用いた液晶素子と液晶素子材料の製造方法  
発明者:戸嶋直樹, 西田直人, 久保田有紀, 白石幸英, 小林駿介  
権利者:学校法人東京理科大学  
種類:特許  
番号:特許出願 2008-120749  
出願年月日:2008.05.02.  
国内外の別:国内

○取得状況(計1件)

名称:液晶表示装置  
発明者:戸嶋直樹, 白石幸英, 佐野滋宣, 小林駿介, 馬場淳  
権利者:戸嶋直樹, 小林駿介, 大日本印刷株式会社  
種類:特許  
番号:特許第4104892号  
取得年月日:平成20年6月18日  
国内外の別:国内

〔その他〕

ホームページ <http://www.tus.ac.jp/ridai/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

白石 幸英(SHIRAISHI YUKIHIDE)  
山口東京理科大学 工学部 准教授  
研究者番号:60289303