



## マンガ付活硫化亜鉛 ガリウムと応力で発光

兵庫県立工業技術センターでは、応力や破壊を目視できるセンサー材料の開発を行っている。古くから応力や摩擦でオレンジ色に発光することが知られているマンガ付活硫化亜鉛に極微量のガリウムを添加することにより、応力による発光強度が大幅に増加することを見いだした。

摩擦、衝撃、圧縮などの機械的な外力（応力）によって、直接発光する応力発光体は、遠隔での応力センシング、応力分布のビジュアル化など、新たな応力センサーとしての展開が期待できる。しかしながら、現在までに報告されている応力発光体は、発光強度が不十分であることおよび繰り返し応力を印加するに従って発光強度が減少することにより、未だに実用化には至っていない。

当センターでは、現在までの研究から、ピエゾ効果により発光するマンガ付活硫化亜鉛が、応力印加時に、種々の応力発光体中で最も高強度な発光を示すことを見いだしている。そこで、無機エレクトロルミネッセンス材料として唯一実用化されているマンガ付活硫化亜鉛を応力発光体の母体材料として、添加するマンガ濃度の最適化、ならびに、共添加による発光強度の増大を目指した。その結果、マンガ濃度が1mol%の場合に最大の応力発光強度を示し、そのマンガ濃度に於いて、ガリウムを0.1mol%共添加した試料は、共添加なしのものと比較して発光強度が2倍と大幅に増加することを見いだした。

開発した応力発光体粉末をエポキシ樹脂でディスク状に成型した試料に、微小球で局所的な応力を印加すると、蛍光灯下の明るい状況下でも応力発光が十分に確認できるほど発光強度が増加した（図）。また、フィルム状に成型した試料に、材料試験機で圧縮荷重を加えると応力分布に比例して発光の明るさが変わるなど、応力を直接目視できるセンサーとして利用可能である。開発した応力発光体粉末は、エポキシ樹脂や接着剤などと混合して用いるため、種々の材料や形態のものに利用可能であり、さまざまな用途が考えられる。

（兵庫県立工業技術センター 研究主幹 石原嗣生 連絡先：〒654-0037 神戸市須磨区行平町3-1-12, E-mail：tsugu@hyogo-kg.go.jp）



URL：http://www.hyogo-kg.go.jp/hinttohint/  
[2011年9月16日原稿受付]

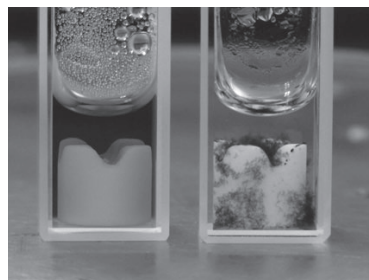
## 光でカーボンナノチューブの 分散性を制御する

（独）産業技術総合研究所ナノシステム研究部門は、紫外光照射によって単層カーボンナノチューブ（SWCNT）の孤立分散状態と凝集状態を容易に制御できる新しい分散剤を開発した。SWCNTをはじめとする各種のカーボンナノチューブ（CNT）は、ナノテクノロジー分野の基幹材料として産業応用が注目されている。しかしながら、容易には溶媒に溶解しない点がCNTの応用上の制約となってきた。近年、SWCNTを溶媒中に分散させる分散剤の開発が内外で活発に行われているが、SWCNTの分散状態を精密に制御する技術は十分に確立されていなかった。

今回開発した光応答性分散剤は、光反応によって分子構造が変化することが知られる「スチルベン」の両末端に、SWCNT表面との親和性の付与と水溶性を与えるための適切な官能基が置換されている。分子軌道計算によって得られた最適化構造によると、光反応前は直線的で平面性の高い板状構造であるが、光反応後は極度に折れ曲がった構造になることがわかった。この分子構造の大きな変化が、SWCNT表面と分散剤分子との相互作用（親和性）の変化に大きく寄与し、SWCNTの分散（吸着）と凝集（脱着）を光で制御することを想定した。

実際、当該分散剤で調製した分散液中のSWCNTの分散性は、UV-vis-NIR, Raman, 2次元蛍光スペクトル等の分光測定により、極めて良好であることがわかった。さらに、この分散液を攪拌しながら紫外光照射すると、系中での光反応によって分散剤がはがれたSWCNTは水中に分散することができなくなり、凝集が起こった（図右）。このように、今回新たに開発した分散剤は、高効率のSWCNT分散能を持つとともに、紫外光照射による光反応で分子構造が変化し、容易にSWCNT表面からの脱離が可能である。このような非接触の刺激で分散剤の除去が可能となる技術は、SWCNTの精製法改良や、各種CNTを基材とする有機/無機コンポジットなど、さまざまな材料への応用が期待される。

（産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 スマートマテリアルグループ 松澤洋子・吉田勝 連絡先：〒305-8565 つくば市東1-1-1 つ



左：光照射前（SWCNT分散液）  
右：光照射後（沈殿凝集したSWCNT）  
（Adv. Mater., 2011, 23, 3922. より転載）

くば中央第5-2, E-mail：yoko-matsuzawa@aist.go.jp, masaru.yoshida@aist.go.jp)

URL：http://unit.aist.go.jp/nri/smartmg/index.html

[2011年9月26日原稿受付]

## 金と銀の双方の長所を併有した ナノ粒子

北陸先端科学技術大学院大学（JAIST）の前之園信也准教授らの研究グループは、金の化学安定性と銀の光学特性を併せ持った金/銀/金ダブルシェル型ナノ粒子を開発した。この新しいヘテロ構造ナノ粒子は次世代バイオセンシングプローブとしての活用が期待できる。

近年、遺伝子解析や免疫診断への応用を目指して金属ナノ粒子を用いたさまざまなバイオセンシング技術が研究・開発されている。従来のナノ粒子バイオセンサーでは、化学安定性が高く生体関連分子と結合させやすい金ナノ粒子が主に用いられてきた。一方、銀ナノ粒子を用いたほうがセンサーとしての感度は高くなることが知られている。しかし、銀ナノ粒子は酸化されやすいため実用に供することが困難であった。この問題を解決するため、銀の光学特性（つまり感度）と金の化学特性を併せ持ったナノ粒子を作る努力が長年にわたってなされてきた。一例が、銀/金コアシェル型ナノ粒子（銀ナノ粒子の周りを金で被覆したナノ粒子）である。金の薄い皮膜は、銀の光学特性を維持しながら酸化を防ぎ、かつチオール基との結合を担うことができるため、双方の欠点を補うことができるという理屈である。しかし実際には、理想的な構造を持った銀/金コアシェル型ナノ粒子を合成することは難しく、金皮膜に穴が開いたり、内部の銀が溶けて中空状になったりした欠陥のあるナノ粒子になってしまう。これは、銀ナノ粒子の周りに金のシェルを形成する際に、金イオンと銀の間でガルバニ置換反応が起こり、銀ナノ粒子が酸化溶出してしまうからである。

そこで研究グループは、銀ナノ粒子の中心に金の芯を持たせることで金から銀への電子移動によって銀の性質を変化させることを狙い、直径約14nmの金ナノ粒子を厚さ約4nmの銀で被覆した金/銀コアシェル型ナノ粒子を合成した。その後、表面を薄い金で被覆して金/銀/金ダブルシェル型ナノ粒子を得た。金の芯からの電子移動によって銀シェルは高電子密度状態となり、酸化やガルバニ置換反応が抑制されたため、欠陥のない金の第二シェルを形成できたのである。また、金/銀/金ダブルシェル型ナノ粒子は、銀と同等の表面プラズモン共鳴特性および表面増強ラマン散乱活性と、金と同等の化学安定性を併有していた。今回開発した金/銀/金ダブルシェル型ナノ粒子をプローブとして用いれば、バイオセンサーの飛躍的な高感度化と低コスト化が期待できる。

（北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 前之園信也 連絡先：〒923-1292 石川県能美市旭台1-1, E-mail：shinya@jaist.ac.jp）

URL：http://www.jaist.ac.jp/shinya/

[2011年9月28日原稿受付]