粒子合成と配列制御

Synthesis and Self-Assembly of Particles

今野 幹男, 長尾 大輔, 小林 芳男*

Mikio Konno, Daisuke Nagao, Yoshio Kobayashi

This review provides wet chemical synthetic methods for micrometer-sized polymer particles with low polydispersity, highly monodisperse silica particles and functional composite particles such as fluorescent polymer particles, magnetic polymer particles and magnetic silica particles. The micrometer-sized polymer particles were synthesized in surfactant-free polymerization with amphoteric initiator. The silica particles were prepared by Stöber method with basic catalysts such as ammonia and amine. It is found that electrostatic interaction between particles is the important factor for controlling particle size distributions in both synthetic methods. The electrostatic interaction was controlled in the preparation of functional composite particles. Affinity between the component materials in a composite particle was improved with coupling agents for both methods. Monodisperse polystyrene and silica particles in different sizes were used to fabricate two-dimensionally ordered structures of the particles. A simple dip-coating method could be applied to the fabrication of various double-layered particle arrays including a honeycomb structure of silica particles under the monolayer of hexagonally arranged polystyrene particles.

Keywords : Particle synthesis, Soap-free polymerization, Composite particle, Particle assembly

1. はじめに

液相中での化学反応を利用した合成法で生成する粒

子の大きさは、ナノからマイクロメートルオーダーで、その用途は医療、バイオ、エレクトロニクス、フォトリソグラフィなど幅広い分野が対象となる。我々もその技術

2007年4月5日受付

東北大学大学院 工学研究科 化学工学専攻

(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-07) TEL 022-795-7239

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University

(6-6-07 Aoba, Aramaki-aza, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan)

* 現 茨城大学 工学部 生体分子機能工学科

(〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1) TEL 0294-38-5052

<著者紹介>

今野 幹男 (東北大学)

昭和49年東北大学工学部卒、同助手・助教授を経て平成7年から教授。

現在は東北大学大学院工学研究科教授、工学博士。

専門：材料化学工学。化学工学を基礎とした微粒子材料の開発。微粒子配列体ならびに高誘電薄膜に関する研究にも従事。

小林 芳男 (茨城大学)

昭和63年東北大学工学部卒。東北大助教授を経て平成18年から茨城大学教授。博士(工学)。

専門：化学工学、材料化学。医療、光エレクトロニクス、磁性、触媒分野での利用を目的とした微粒子材料の作製法の開発に関する研究を中心に行っている。

長尾 大輔 (東北大学)

平成7年東北大学工学部卒、日立製作所生産技術研究所研究員を経て平成14年から東北大学大学院工学研究科助手。現在は同助教。博士(工学)。

専門：材料化学工学。微粒子生成機構ならびに機能性複合粒子合成に関する研究に従事。

Fig. 1 Coefficient of variation of particle size versus average size for catalysts of ammonia (○), methyl amine (△) and dimethyl amine (□). ([TEOS]=0.2mol/l, [H₂O]=11mol/l, reaction temperature : 35 °C)

開発を目的として、粒子の新規合成法、異種材料からなる複合粒子の合成、さらには合成した粒子の配列制御について検討している。ここでは、粒子合成法や配列制御などについて紹介する。

2. 単一成分からなる単分散性粒子の合成

微粒子を用いた製品を開発するとき、粒径分布の制御が重要な課題となる。液相合成法の特徴は、粒径の揃ったいわゆる「単分散性粒子」の合成が可能な点にある。現在、最も単分散性の高い粒子の合成法を挙げれば、有機ポリマー粒子ではソープフリー重合法、無機粒子ではシリコンアルコキシド重合によるシリカ粒子の合成である。我々はその両者について、単分散性粒子合成に適した反応条件や粒子生成機構について検討してきた。

シリコンアルコキシド重合は Stöber 法とも呼ばれる方法であり、水とアルコールの混合溶液中でシリコンアルコキシドを加水分解させることによりシリカ粒子を合成する。通常は塩基性触媒としてアンモニアを使用するが、アンモニア以外の塩基性化合物でもシリカ粒子を合成できる。Fig. 1 は、塩基性触媒としてメチルアミンまたはジメチルアミンを用いたときに生成するシリカ粒子の平均粒径と粒径分散度の関係を示したものである¹⁾。アミン系触媒は、小さな粒径の単分散性粒子を得るのに有利であることが分かる。

シリカ粒子の生成機構に関しては、重合系に電解質を添加する実験²⁾、塩基性触媒の種類を変えた実

Fig. 2 TEM image of highly monodisperse polystyrene particles formed in monomer addition experiment (Average particle size : 5.7 μm, Coefficient of variation of particle sizes : 1.5 %)

験³⁾、さらには溶媒の種類を変えた実験⁴⁾などを行い、粒径分布の支配因子を検討した。その結果、反応速度が粒径分布に与える影響は小さい一方で、粒子間の静電相互作用は最終粒径分布に対して大きな影響を及ぼすことが分かった。これらの結果は、粒子生成のモデル計算⁵⁾でも明確に示すことができおり、数 mV の表面電位変化で粒径分布に大きな変化が現れることが分かっている。

ソープフリー重合法は、ソープいわゆる石けん（あるいは界面活性剤や分散安定剤など）を添加しないクリーンな反応系で粒子を合成する。また、溶媒としては水を用いるため低環境負荷型のプロセスであり、開始剤とモノマーから高純度な粒子を合成できる。ところが、従来のソープフリー重合法では、ミクロンオーダー以上の大きな粒子の合成が困難であった。ミクロンオーダーの単分散ポリマー粒子は、現在、液晶ディスプレイのスペーサー、ハンダボール、導電性粒子、医療分析用担体、分析用カラム充填剤など、機能性材料としての用途が拡大している。そのため、ソープフリー重合の適用範囲をミクロン領域にまで拡張することが期待されていた。

ソープフリー重合では、重合開始剤由来のイオン性ラジカルが水相にわずかに溶けたモノマーと反応し、その成長反応からポリマーの析出が起こる。析出したポリマーは凝集を通して、粒子を形成すると考えられている。実際、ポリマーの凝集により粒子形成が生ずるとの観点から本重合の生成粒子数を計算すると、計算値が実測値にほぼ一致する⁶⁾。また、この推算モデルに基づくと、粒子数が粒子表面電位に強く依存することが指摘できる。本重合では、一般に粒子表面電位が低ければ粒子凝集が生じ、高すぎれば反応中に新粒

子が生成する。もし開始剤由来の粒子表面にある解離基の荷電状態を制御できるなら、反応初期に粒子凝集を生じさせ、その後の粒子成長段階では新粒子の発生も凝集も伴わない状態に維持できる。このような観点から、pHによって解離度が変化する重合開始剤を用い、pHによる粒径制御を試みた。その結果、一段重合操作により、平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ で分散度が 1.3% と高単分散性の粒子を合成できた⁷⁾。さらなる粒径増大を図るには、反応系にモノマーを追添加するだけの簡単な手法が適用できることも分かった。Fig. 2はその合成例である^{8,9)}。また本重合法は、他のモノマーへも適用可能である¹⁰⁾。モノマー追添加法は、強電解質の開始剤を用いる従来方法では適用が困難である。これは、特に大きな粒子が生成する条件では、粒子総表面積が相対的に小さく、開始剤由来のイオン基の蓄積による粒子表面電位の増大が顕著になり、新粒子が発生しやすくなるためである。

3. 複合粒子の合成

液相粒子合成のもう一つの特徴は、異種材料との複合化が容易なことである。有機成分から無機成分まで多様な組合せが可能であり、それぞれの長所を生かした機能性材料を開発できる。例えば、医療用診断に利用されている磁性ポリマー粒子では、高磁性材料として利用される材料の多くは無機成分であるが、その磁性材料が酸化すると磁気特性が劣化する場合もある。これを疎水性のポリマーでカプセル化すれば、酸化防止ができ、かつ疎水性ポリマー表面への物理的吸着を利用したタンパク質の固定化も容易になる。さらに、表面修飾すれば化学反応による固定化もできる。イムノアッセイなど用途で定量分析するには、磁性粒子の単分散性化が必要である。そこで、ナノ粒子を用いたポリマー粒子のカプセル化法を提案した^{11,12)}。この方法では、ソープフリー重合の初期に核となる負の表面荷電を持つポリマー粒子を形成させた後、重合反応が進行する反応系に反対荷電を持ったマグネタイト (Fe_3O_4) ナノ粒子を連続的に投入する。その際、 Fe_3O_4 に正の表面電位を持たせるために pH を調整する。また、ポリマー粒子核/ Fe_3O_4 粒子/生成ポリマー間に化学結合を導入するため、二重結合を持ったシランカップリング剤を使用する。この方法で、サブミクロンサイズの球形単分散性の磁性粒子が合成できる。興味深いことに、シランカップリング剤や反応条件を変えると、Fig. 3に示したように、両側に窪みを持った扁平磁性粒子 (a) や、大ききの揃った皿状の

Fig. 3 Magnetic polymer particles with different shapes
(a) Flat-type particles with concave
(b) Flat-type particles with disk shape

扁平磁性粒子 (b) も合成することができる。 Fe_3O_4 は、バルク体では強磁性体であるが、使用した平均粒径 13nm では、ナノサイズ効果により残留磁化のない超常磁性を示す。

複合粒子の粒径を揃えるには、上記の例のように、単分散性の芯粒子を利用するのが有効である。Fig. 4は、シリカ粒子をポリスチレンでカプセル化した例である¹³⁾。シリカ粒子は水/エタノール/ NH_3 中で、 $\text{TEOS}(\text{Si}(\text{OEt})_4)$ を加水分解する通常法で作製した。その後、シリカ粒子をシランカップリング剤 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で表面修飾して二重結合を導入し、さらに同一溶媒中でスチレンを重合させた。開始剤はアニオン性の過硫酸カリウム $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ で、粒子分散安定化を高めるためにアニオン性モノマー $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ を添加した。Fig. 4の粒子の中心に黒っぽく見えるのが、シリカ粒子である。

Fig. 4 TEM image of silica-polystyrene composite particles with core-shell structure

Fig. 5 SEM image of colloidal crystal of PMMA particles incorporating fluorescent dye

本法では、粒径が1 μm 程度の大きな粒子までカプセル化できることを確認した

有機ポリマー粒子生成過程で蛍光色素を取り込むことも可能であり、ソープフリー重合を利用した蛍光ポリマー粒子合成にも成功している¹⁴⁾。**Fig. 5**は、ロードミン6Gを取り込んだ単分散ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 粒子を規則配列させたときのSEM像である。

粒子をナノレベルまで微小化すると、非線形光学材料やプラズモン吸収などに代表されるナノサイズ効果が発現するため、近年その効果を利用した材料開発が精力的に行われている。しかし、ナノ粒子は凝集しやすいものや化学的に不安定なものもあり、凝集防止や反応防止の目的で、ナノ粒子を異種材料でカプセル化することがある。さらには、次世代材料として注目されるフォトリソグラフィでは光の波長程度の規則配列が必要であり、ナノ粒子の間隔をサブミクロンからミクロンオーダーに保つためにカプセル化を行う場合もある。ナノ粒子のカプセル化法としては、Liz-Marzán グループ¹⁵⁾らの手法が有名であり、シランカップリング剤による表面修飾処理を利用して、ナノ粒子をシリカカプセル化できる。コア粒子としては、貴金属、半導体、磁性体などの様々な物質を利用できる。

シリカカプセル化が反応防止にどの程度効果的かは、金属コバルトナノ粒子の例をあげるのが理解しやすい。金属コバルトナノ粒子は、塩化コバルト水溶液から還元剤 NaBH_4 とクエン酸を分散安定剤として使用することによって簡単に合成できるが、生成した粒

Fig. 6 TEM image of Co-silica composite particles with core-shell structure

子はアモルファスであり、しかも水溶液中では容易に酸化する。酸化を防止するため、シランカップリング剤とTEOSを加えて水/エタノール溶液中で反応させると、酸化させることなくカプセル化できる。**Fig. 6**は、合成した複合粒子の電子顕微鏡像である¹⁶⁾。図は合成の一例であるが、この合成では、芯粒子の粒径を20–70nm、シェル厚を50–120nmの範囲で変化させた。アモルファスCoは、磁性が極めて弱いの

で、強い磁化特性を付与するには高温で結晶化させる

Fig. 7 XRD patterns of Co-silica composite particles annealed for 2h in air (● : Co (Cubic), △ : CoB_3 or Co_4B (Orthorhombic))

Fig. 8 TEM image of multilayered gold-silica-polystyrene core-shell particles

必要がある。Fig. 7は、Fig. 6のCo/シリカ複合粒子を空气中で熱処理したときのXRDの測定ピークである。500℃あるいは600℃の高温になって結晶化することが分かる。このように、シリカシェル形成により高耐酸化性を付与できる。当研究室では、この特徴を利用して、X線造影剤として利用されるAgIナノ粒子の無害化¹⁷⁾や、蛍光ポリマー粒子への耐酸化性付与も試みている¹⁸⁾。

これらの合成法では、前節のシリコンアルコキシド重合に関する研究で紹介したように、反応による粒子成長や新粒子の発生は粒子の表面電位と密接に関係している。したがって、状況によってはカップリング剤を使用せずにナノ粒子をシリカで直接カプセル化することも可能である¹⁹⁾。当研究室では、これまでAu¹⁹⁾、Ag²⁰⁾、PtRu²¹⁾、Co¹⁶⁾、PtCo²²⁾、CdS²³⁾、CdSe²⁴⁾、など、多種多様なナノ粒子をシリカカプセル化できた。また、シリコン以外のアルコキシドを利用することも可能で、例えば、微粒子をチタニアでカプセル化することもできる²⁵⁾。さらに、貴金属ナノ粒子は、燃料電池や水素製造触媒としても利用できるので、シリカシェル形成後の貴金属粒子の触媒特性についても調べている²¹⁾。

粒子合成法の発展で、多様な構造の粒子を合成することができる。例えば、上記の方法を組み合わせると多層コアシェル粒子を合成することができる²⁶⁾。Fig. 8は、右上の図に模式的に示したが、金ナノ粒子を中心を持つ3層コアシェルである。Fig. 9は、中空

Fig. 9 TEM image of jingle bell-shaped hollow spheres

チタン粒子の中にシリカ粒子を有した複合粒子である。これは、シリカ核/ポリスチレン層/チタニア層の3層構造のうちポリスチレンを溶媒抽出して作製した²⁷⁾。

4. 微粒子の配列制御

光通信で利用されるのは、可視・赤外の領域であり、サブミクロンからミクロンの波長を対象にする。この波長領域に相当する大きさの粒子を規則配列すれば、光との干渉効果によって、これまでの材料とは異なる特性を付与することができる。このため、フォトリソグラフィに関する研究が活発化している。

Fig. 10 SEM image of silica particles monolayered on the mono-layer of polystyrene particles
(Size of silica particles : 589nm, Size of polystyrene : 400nm)

Fig. 11 SEM image of 233nm silica particles layered on mono-layer of 589nm silica particles

粒子配列法に関しては、懸濁液中の粒子を沈降させる方法、粒子を配列させる基板の乾燥速度を制御する方法、あるいは、その基板を粒子懸濁液から引き上げる方法などが主に検討されているが、さらに、粒子配列体作製過程において、電場や磁場を作用させ配列構造を制御する試みもなされている。配列構造としては多層粒子配列を指向したものが多く、簡便な方法で単層配列ができ、しかも、種類と大きさの異なる粒子を配列させることもできる²⁸⁾。これは基板に懸濁液を滴下し、垂直に傾ける方法である。**Fig. 10**に示したのは、ガラス基板上に400nmのポリスチレン粒子を配列し、熱処理後その上に589nmのシリカ粒子を配列させたものである。2種の粒子とも最密充填状態で配列している。破断面であるので一部剥げて落ちているが、配列状態を調べるために透過光スペクトルを調べてみると、ポリスチレンとシリカそれぞれ一層配列したときの透過スペクトルを加えたものが、2層配列からの透過スペクトルとほぼ完全に一致することから、良好な配列状態にあることが推定できる。この例は、懸濁水溶液中の粒子体積分率を10%としたときの結果で、上に配列する粒子の体積分率を低くすると、特異な配列構造が現れる。**Fig. 11**は、589nmのシリカ粒子配列体の隙間に沿って233nmのシリカ粒子が配列した網目状の構造である。

この簡単な方法を使うと、ガラス基板上に配列したポリマー粒子を剥離させることができる。**Fig. 12**は、ポリスチレン単層配列体を作製した後、ガラス基

Mono-layered film

Fig. 12 Mono-layered film of polystyrene particles separated from substrate

Fig. 13 SEM images of particle array on substrate
(a) Mono-layer of polystyrene particles on silica particle array
(b) silica particle array obtained with heat treatment of particle array (a)

板を水中につけて粒子の単層配列シートを水表面に浮かせたものである。現在のところ、ポリスチレン粒子の3層配列体の作製まで行っている。

興味深いのは、ポリスチレン単層粒子乾燥後にシリカ懸濁液を滴下すると、シリカ粒子がポリスチレン粒子の下に入り込み、規則構造を形成することである。**Fig. 13**は、ポリスチレン粒子燃焼前(a)と、燃焼して除去した後に現れたシリカ粒子の配列構造(b)である。さらに小さなシリカのナノ粒子を用いると、ポリスチレン粒子配列体の綺麗な鋳型構造を形成させることもできる。

配列制御には、単分散性が極めて高い粒子が必要で、我々の実験では粒径分布の分散度が3%以下でないと綺麗な配列は作製できなかった。色々な種類の単分散性粒子が合成できれば、粒子を構造単位とする様々な材料が開発できるはずである。現在は、シリカとポリマー粒子が主流であり、さらなる粒子合成法の開発が望まれる。

References

- 1) Nagao, D., E. Mine, Y. Kobayashi and M. Konno : "Synthesis of Silica Particles in the Hydrolysis of

Tetraethyl Orthosilicate with Amine", *J. Chem. Eng. Japan*, **37**, 905-907 (2004)

- 2) Nagao, D., Y. Kon, T. Satoh and M. Konno: "Electrostatic Interactions in Formation of Particles from Tetraethyl Orthosilicate", *ibid.*, **33**, 468-473 (2000)
- 3) Nagao, D., H. Osuzu, A. Yamada, E. Mine, Y. Kobayashi and M. Konno: "Particle Formation in the Hydrolysis of Tetraethyl Orthosilicate in pH Buffer Solution", *J. Colloid Interface Sci.*, **279**, 143-149 (2004)
- 4) Mine, E., D. Nagao, Y. Kobayashi and M. Konno: "Solvent Effects on Particle Formation in Hydrolysis of Tetraethyl Orthosilicate", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **35**, 197-201 (2005)
- 5) Nagao, D., T. Satoh and M. Konno: "A Generalized Model for Describing Particle Formation in the Synthesis of Monodisperse Oxide Particles Based on the Hydrolysis and Condensation of Tetraethyl Orthosilicate", *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 102-110 (2000)
- 6) Konno, M., Y. Terunuma and S. Saito: "Polymer Particle Formation in Styrene Polymerization in Aqueous Media at Low Surfactant Concentrations", *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 429-437 (1991)
- 7) Gu, S., S. Inukai and M. Konno: "Preparation of Monodisperse, Micron-Sized Polystyrene Particles with an Amphoteric Initiator in Soapfree Polymerization", *ibid.*, **35**, 977-981 (2002)
- 8) Gu, S., S. Inukai and M. Konno: "Soapfree Synthesis of Monodisperse, Micron-Sized Polystyrene Particles in Aqueous Media", *ibid.*, **36**, 1231-1235 (2003)
- 9) Yamada, Y., T. Sakamoto, S. Gu and M. Konno: "Soap-free Synthesis for Producing Highly Mono-disperse, Micrometer-Sized Polystyrene Particles up to 6 μm ", *J. Colloid Interface Sci.*, **281**, 249-252 (2005)
- 10) Gu, S., H. Akama, D. Nagao, Y. Kobayashi and M. Konno: "Preparation of Micrometer-Sized Poly (methylmethacrylate) Particles with Amphoteric Initiator in Aqueous Media", *Langmuir*, **20**, 7948-7951 (2004)
- 11) Gu, S., T. Shiratori and M. Konno: "Synthesis of Monodisperse, Magnetic Latex Particles with Polystyrene Core", *Colloid Polym. Sci.*, **11**, 1076-1081 (2003)
- 12) Gu, S., J. Onishi, Y. Kobayashi, D. Nagao and M. Konno: "Preparation and Colloidal Stability of Monodisperse Magnetic Polymer Particles", *J. Colloid Interface Sci.*, **289**, 419-426 (2005)
- 13) Gu, S., T. Kondo and M. Konno: "Preparation of Silica-Polystyrene Core-Shell Particles up to Micron Sizes", *J. Colloid Interface Sci.*, **272**, 314-320 (2004)
- 14) Nagao, D., N. Anzai, Y. Kobayashi, S. Gu and M. Konno: "Preparation of Highly Monodisperse Poly (methylmethacrylate) Particles Incorporating Fluorescent Rhodamine 6G for Colloidal Crystals", *J. Colloid Interface Sci.*, **298**, 232-237 (2006)
- 15) Liz-Marzán, L. M., M. Giersig and P. Mulvaney: "Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-Shell Particles", *Langmuir*, **12**, 4329-4355 (1996)
- 16) Kobayashi, Y., M. Horie, M. Konno, B. Rodríguez-González and L. M. Liz-Marzán: "Preparation and Properties of Silica-Coated Cobalt Nanoparticles", *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7420-7425 (2003)
- 17) Kobayashi, Y., K. Misawa, M. Takeda, M. Kobayashi, M. Satake, Y. Kawazoe, N. Ohuchi, A. Kasuya and M. Konno: "Silica-Coating of AgI semiconductor Nanoparticles", *Colloid Surf. A*, **251**, 197-201 (2004)
- 18) Kobayashi, Y., K. Misawa, M. Kobayashi, M. Takeda, M. Konno, M. Satake, Y. Kawazoe, N. Ohuchi and A. Kasuya: "Silica-Coating of Fluorescent Polystyrene Microspheres by a Seeded Polymerization Technique and their Photo-Bleaching Property", *Colloid Surf. A*, **242**, 47-52 (2004)
- 19) Mine, E., A. Yamada, Y. Kobayashi, M. Konno and L. M. Liz-Marzán: "Direct Coating of Gold Nanoparticles with Silica by a Seeded Polymerization Technique", *J. Colloid Interface Sci.*, **264**, 385-390 (2003)
- 20) Kobayashi, Y., H. Katakami, E. Mine, D. Nagao, M. Konno and L. M. Liz-Marzán: "Silica Coating of Silver Nanoparticles Using a Modified Stöber Method", *J. Colloid Interface Sci.*, **283**, 392-396 (2005)
- 21) Shimazaki, Y., Y. Kobayashi, M. Sugimasa, S. Yamada, T. Itabashi, T. Miwa and M. Konno: "Preparation and Characterization of Long-Lived Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells", *J. Colloid Interface Sci.*, **300**, 253-258 (2006)
- 22) Kobayashi, Y., M. Horie, D. Nagao, Y. Ando, T. Miyazaki and M. Konno: "Preparation of Silica-Coated Co-Pt Alloy Nanoparticles", *Mater. Lett.*, **60**, 2046-2049 (2006)
- 23) Correa-Duarte, M. A., Y. Kobayashi, R. A. Caruso and L. M. Liz-Marzán: "Photodegradation of SiO₂-Coated CdS Nanoparticles within Silica Gels", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **1**, 95-99 (2001)
- 24) Zhou, X., Y. Kobayashi, V. Romanyuk, N. Ohuchi, M. Takaeda, S. Tsunekawa and A. Kasuya: "Preparation of Silica Encapsulated CdSe Quantum Dots in Aqueous Solution with the Improved Optical Properties", *Appl. Surf. Sci.*, **242**, 281-286 (2005)
- 25) Mine, E., M. Hirose, M. Kubo, Y. Kobayashi, D. Nagao and M. Konno: "Synthesis of Submicron-Sized Titania-Coated Silica Particles with Sol-Gel Method and their Application to Colloidal Photonic Crystals", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **38**, 91-95 (2006)
- 26) Gu, S., J. Onishi, E. Mine, Y. Kobayashi and M. Konno: "Preparation of Multilayered Gold-Silica Polystyrene Core-Shell Particles by Seeded Polymerization", *J. Colloid Interface Sci.*, **279**, 284-287 (2004)
- 27) Gu, S., T. Kondo, E. Mine, D. Nagao, Y. Kobayashi and M. Konno: "Fabrication of Sub-Micrometer-Sized Jingle Bell-Shaped Hollow Spheres from Multilayered Core-Shell Particles", *J. Colloid Interface Sci.*, **279**, 281-283 (2004)
- 28) Kobayashi, Y., H. Miyauchi, S. Gu, D. Nagao and M. Konno: "Fabrication of Mono- and Multi-Layers of Submicron-Sized Spheres by a Dip-Coating Technique and their Transmittance Property", *J. Chem. Eng. Japan*, **37**, 614-621 (2004)