

第43回無機材料に関する最近の研究成果発表会 – 材料研究に新しい風を –

2026.1.27 @ 住友会館

シリカナノ粒子と両親媒性高分子が 織り成す液相自己集合

鳴瀧彩絵

東京科学大学 総合研究院 生体材料工学研究所

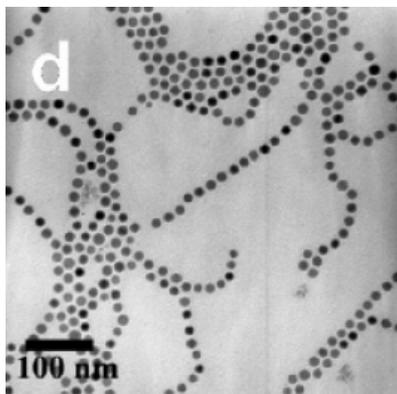


Institute of
SCIENCE TOKYO

ナノ粒子配列体

電磁界の制御・ナノ空間の創出

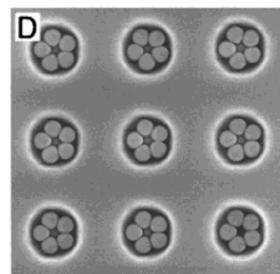
1D



コバルトナノ粒子
磁場の利用

Walker, *Langmuir* 2005

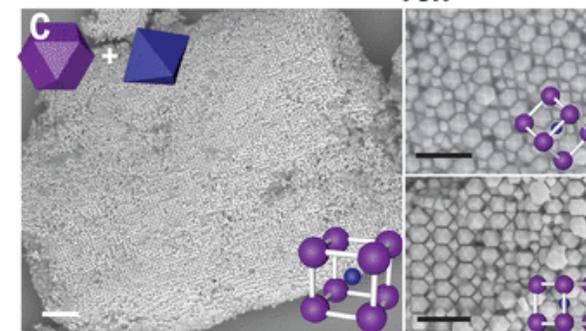
2D



ポリスチレン粒子
流れ・鋳型の利用

Xia, *JACS* 2001

3D

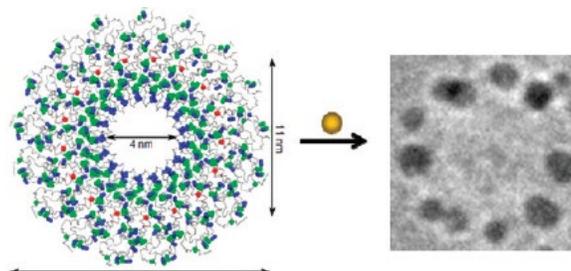


金ナノ粒子
DNA Origami の利用

Zhou, *Science* 2024

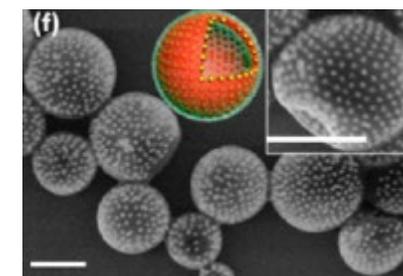
課題

- ・構造単分散性の向上
- ・スケールアップに適した簡便な系の構築



金ナノ粒子
タンパク質の利用

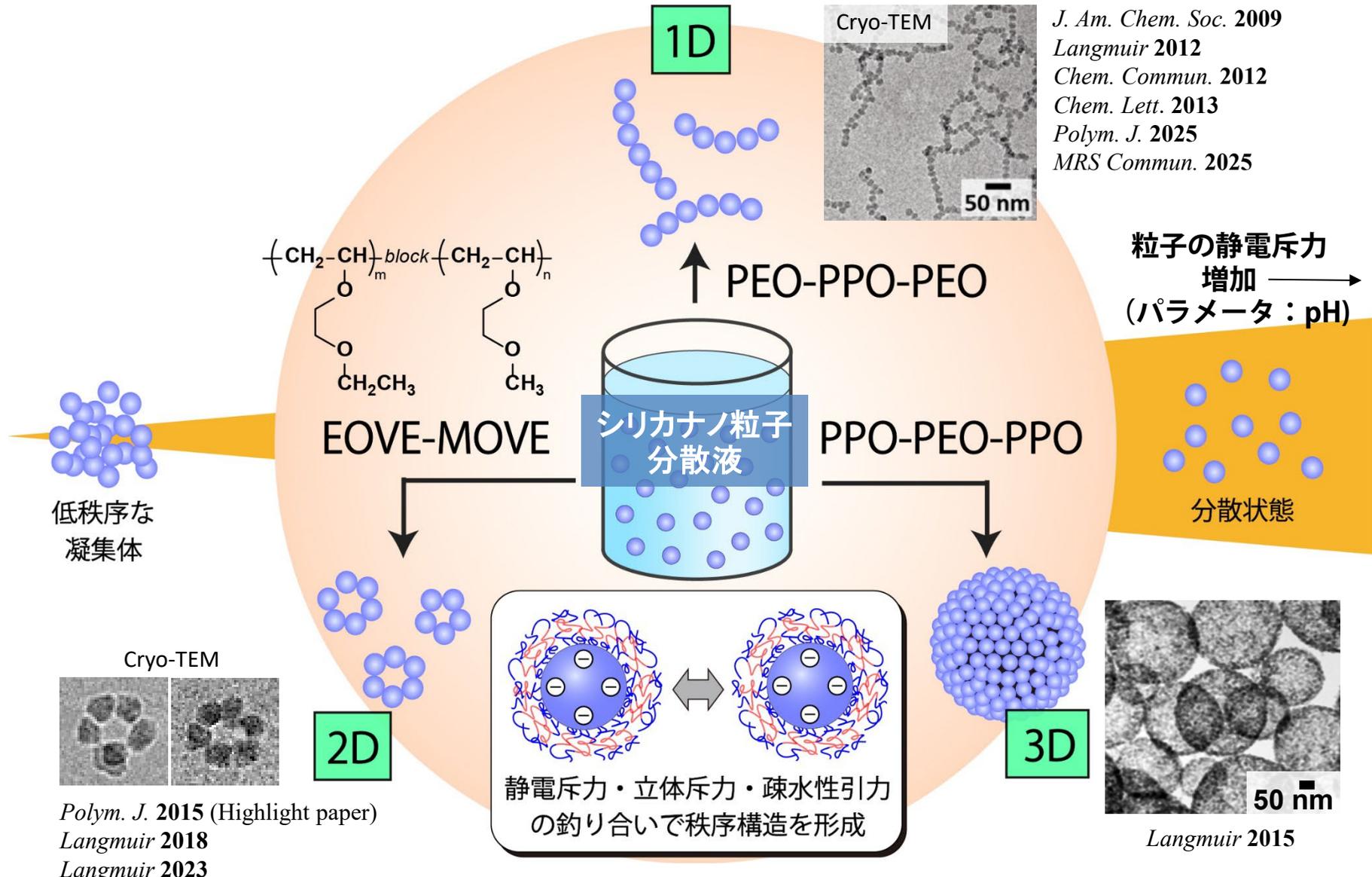
Blum, *Nano Lett* 2012



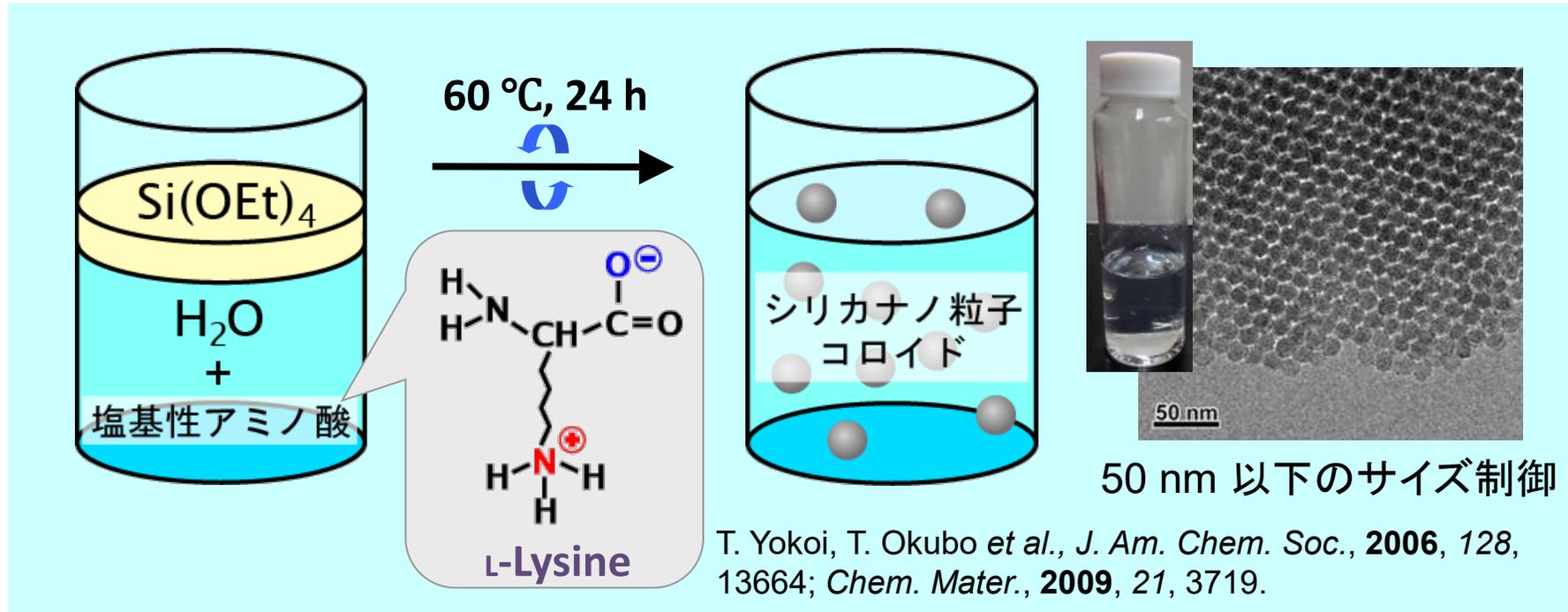
ポリマー修飾金ナノ粒子
Nie, *JACS* 2014

我々のアプローチ: 水中でのナノ粒子自己集合 (帯電粒子 + 吸着ポリマー)

「分散」と「凝集」のはざまに秩序構造が生まれる



球状シリカナノ粒子 (Silica Nanoparticles; SNP)



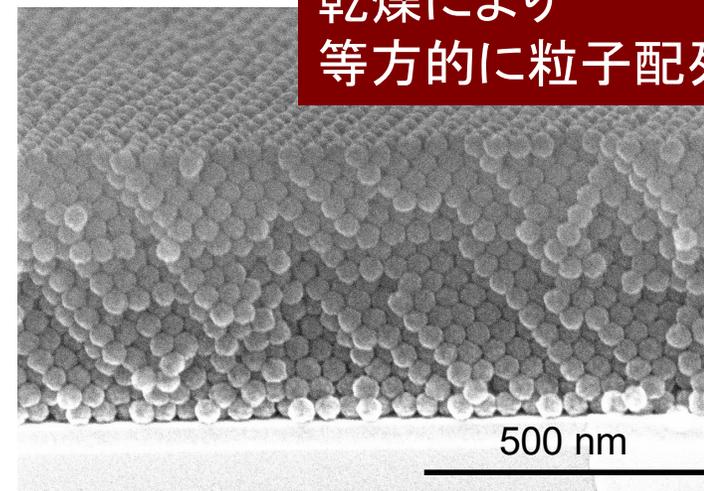
The diagram illustrates the synthesis of silica nanoparticles (SNP) from tetraethylsilane (Si(OEt)₄), water (H₂O), and a basic amino acid (塩基性アミノ酸). The reaction is carried out at 60 °C for 24 hours, as indicated by the arrow and the circular arrows above it. The chemical structure of L-Lysine is shown in a callout box, with its zwitterionic form (NH₃⁺ and COO⁻) highlighted. The resulting product is a silica nanoparticle colloid (シリカナノ粒子コロイド), shown as a beaker containing a blue liquid with several grey spherical particles. To the right, a photograph of a vial containing a blue liquid is shown next to a transmission electron micrograph (TEM) of the nanoparticles, which are uniform in size and spherical. A scale bar of 50 nm is provided for the TEM image.

50 nm 以下のサイズ制御

T. Yokoi, T. Okubo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 13664; *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 3719.

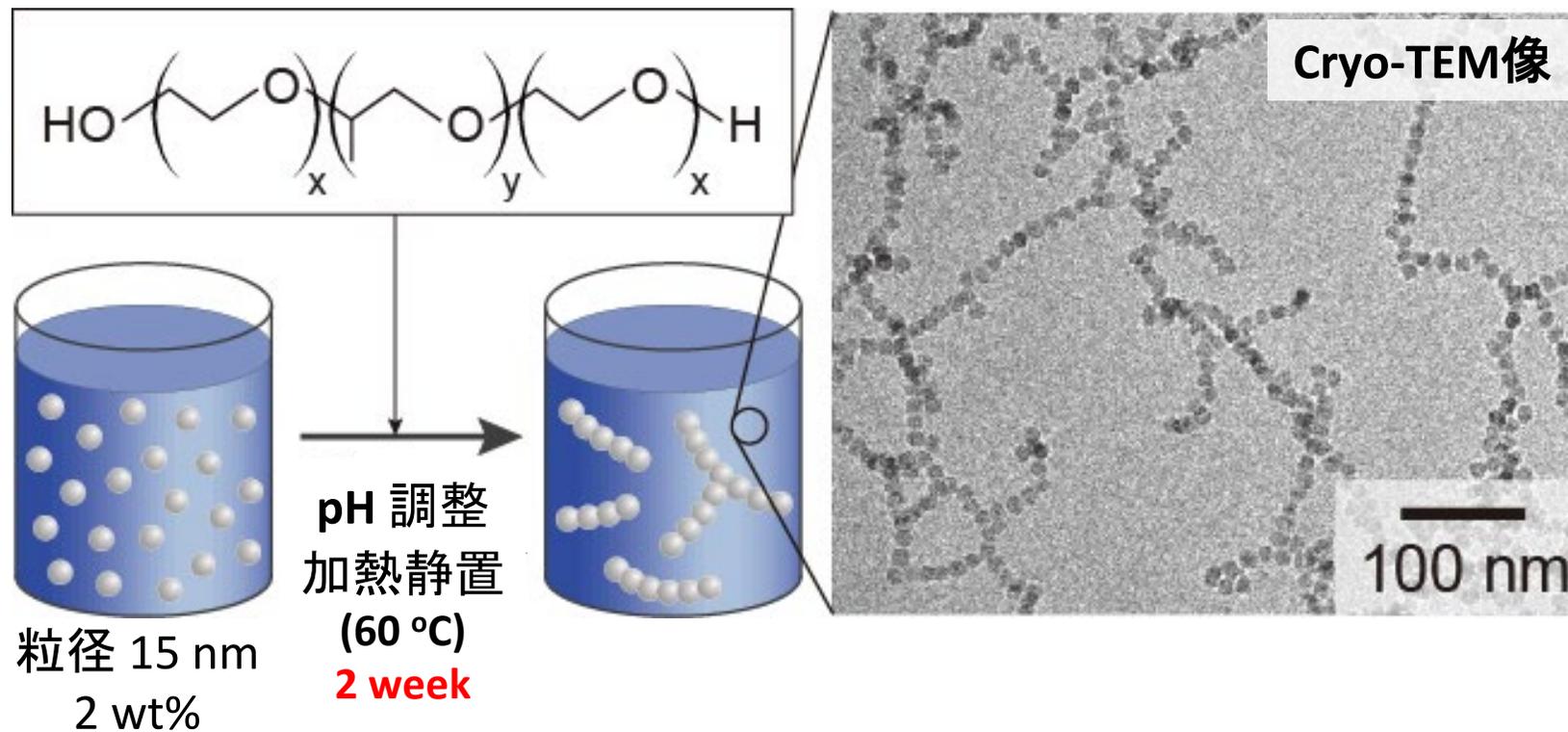
理想的なモデルナノ粒子

- ・等方的性質
(球状、サイズ単分散性、アモルファス)
- ・コロイド安定性



シリカナノ粒子の 1D チェイン状自己集合

PEO-PPO-PEO Block Copolymer (Pluronic®)



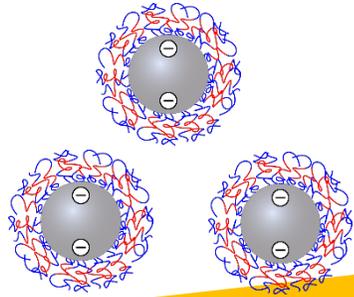
M. Fukao, A. Sugawara, A. Shimojima, W. Fan, M. A. Arunagirinathan, M. Tsapatsis, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16344.

S. Zhou, T. Sakamoto, J. Wang, A. Sugawara-Narutaki, A. Shimojima, T. Okubo, *Langmuir*, **2012**, *28*, 13181.

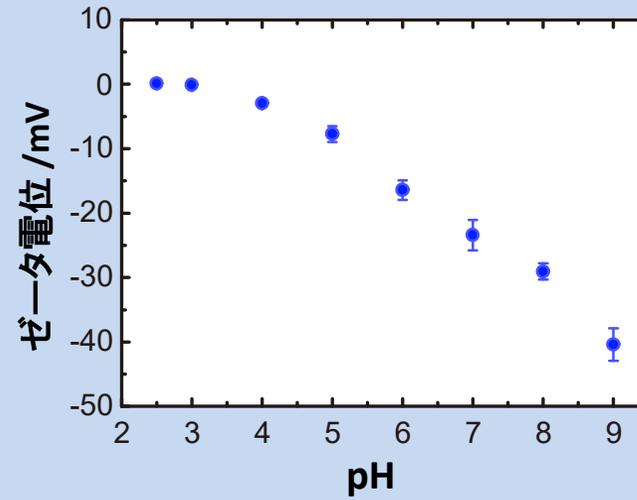
J. Wang, S. Winardi, A. Sugawara-Narutaki, A. Kumamoto, T. Tohei, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 11115.

シリカナノ粒子の 1D チェーン状自己集合

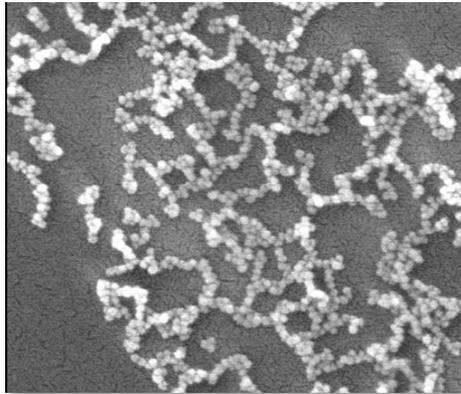
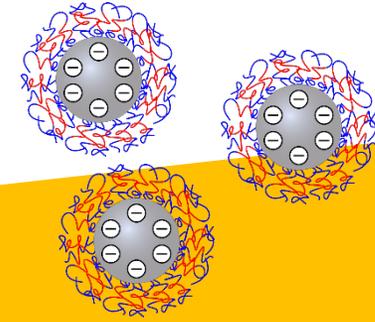
酸性条件



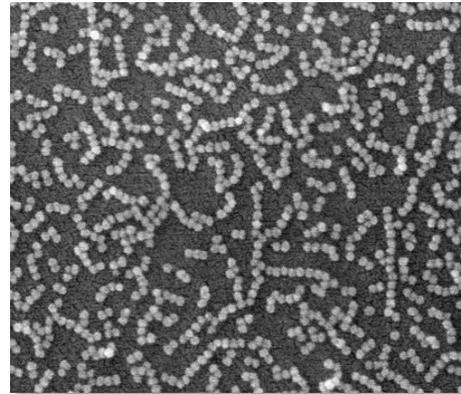
シリカナノ粒子のゼータ電位



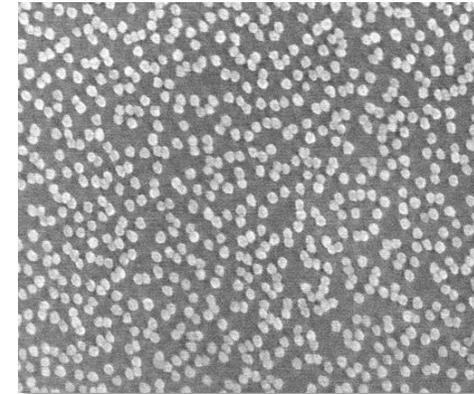
アルカリ性条件



秩序低下
(pH 6.0)

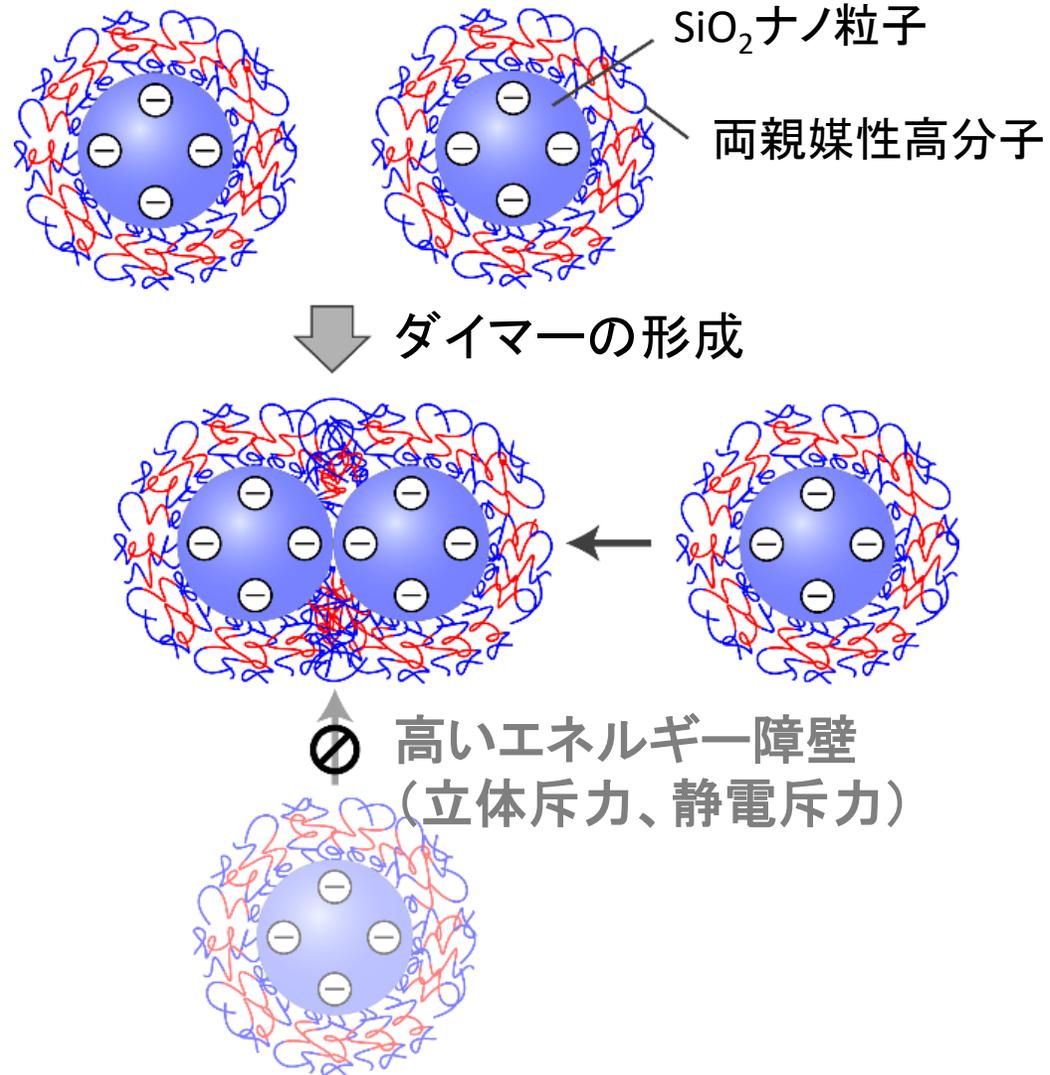


チェーン
(pH 7.5)



分散
(pH 8.0)

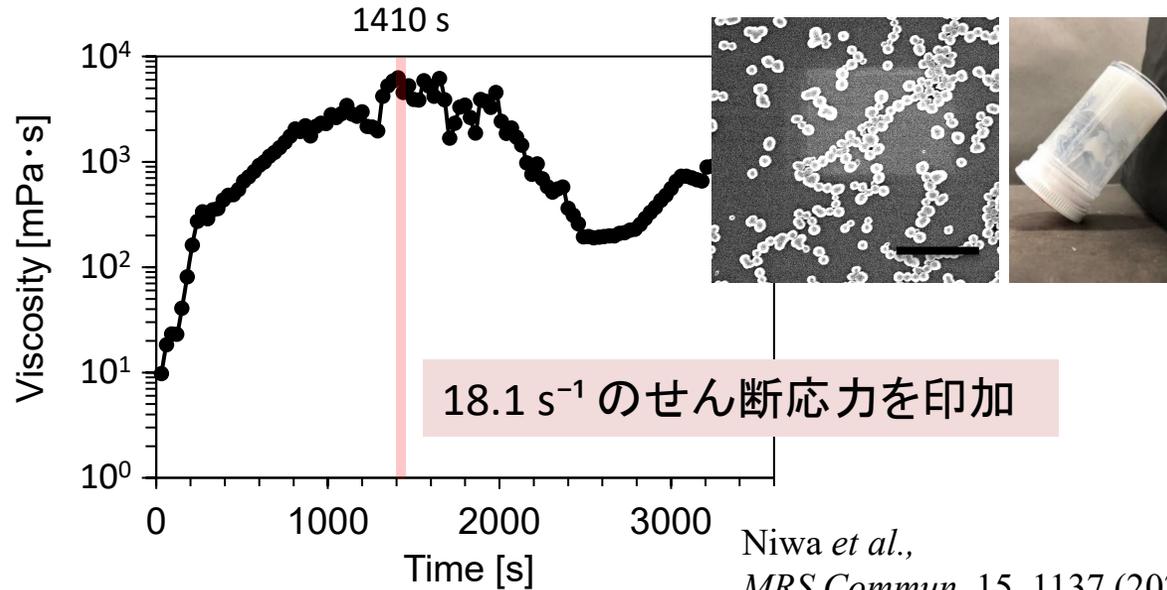
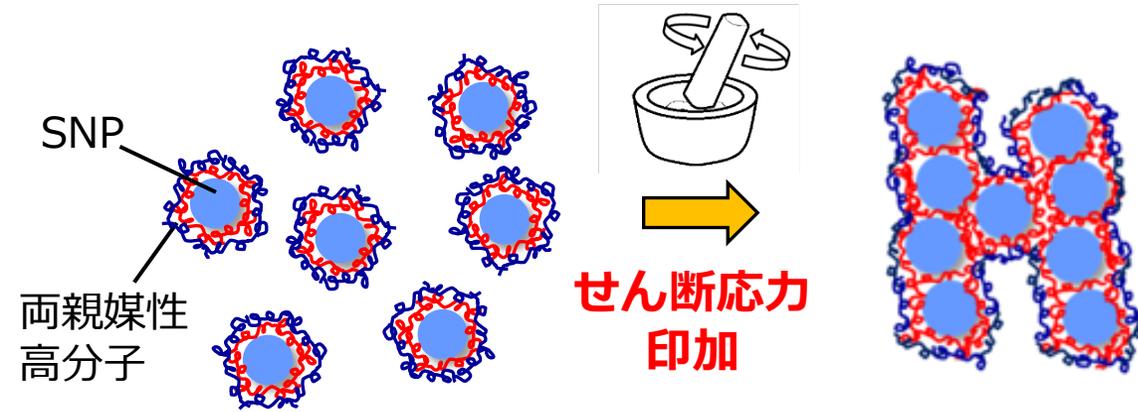
なぜチェーンができる？



シリカチェーンの応用展開

シアシッキング流体

ゲル化時間 >2 week → 20 min



Niwa *et al.*,
MRS Commun, 15, 1137 (2025)

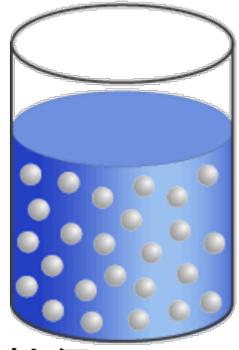
エラストマーへの添加

力学特性向上 球状シリカ > チェイン状シリカ

非公開

2次元自己集合: ナノリングの形成

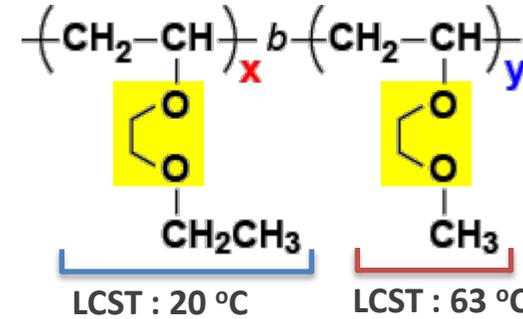
シリカナノ粒子 (SNP)



粒径 15 nm

+

EOVE-MOVE ($M_w/M_n < 1.2$)

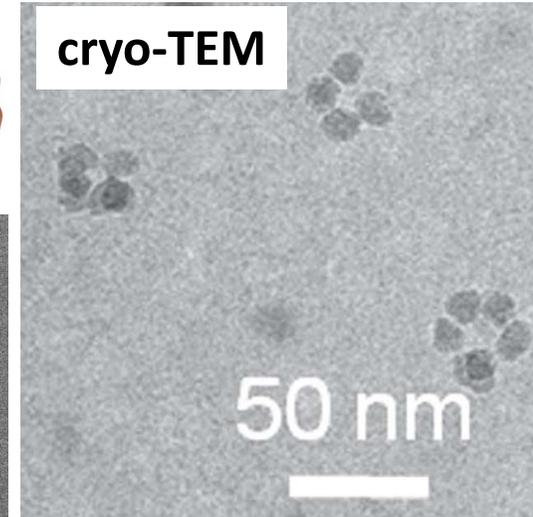
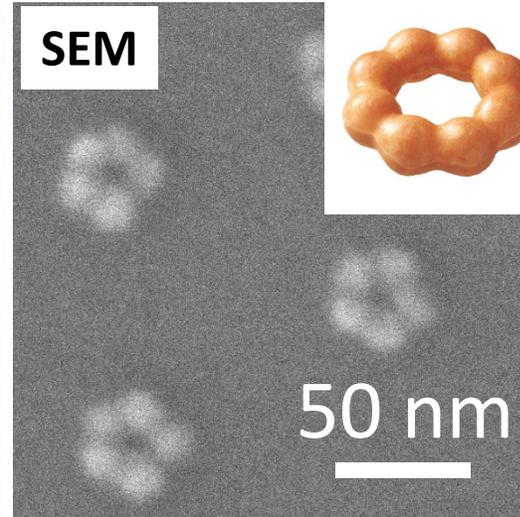


 : シリカに吸着するサイト

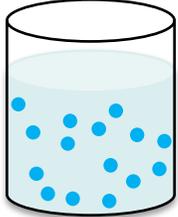
大阪大学名誉教授
青島貞人先生との
共同研究

リング状集合体

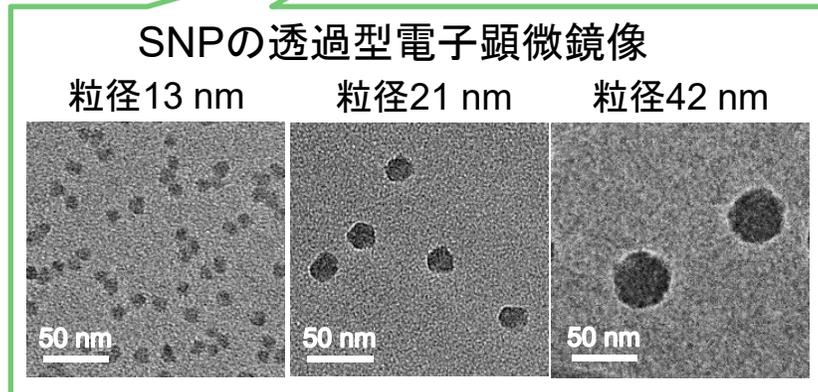
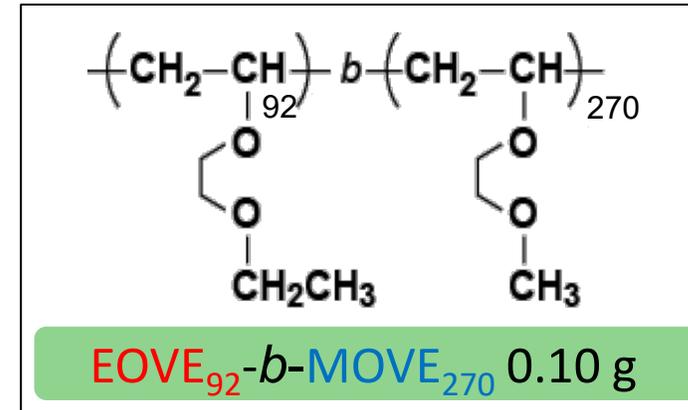
SNP (2 wt%)
+
EOVE₁₀₀-MOVE₃₁₀
($M_w/M_n = 1.15$, 2 wt%)
45 °C, pH 7.7



シリカナノ粒子のリング状自己集合：粒径依存性



2 wt% SNPs分散液 5.0 g
粒径13, 16, 19, 21, 26, 34, 42 nm



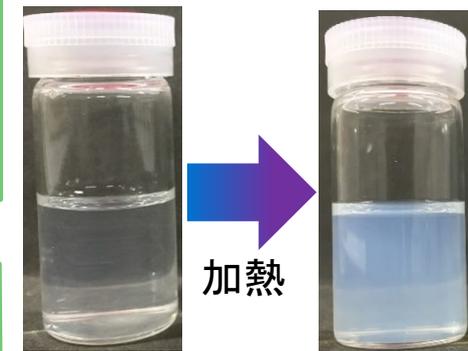
氷浴中で
ポリマーを溶解

10°CでHClを用いて
pH=7.8に調整

45°Cで
24時間静置

SNP自己集合体

13 nmのSNPsについて
加熱前後の外観写真



加熱

pH調整後

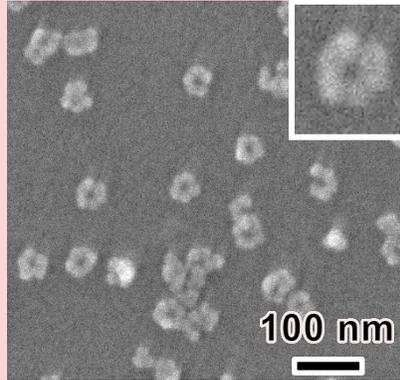
24時間後

ポリマーは親水性から
両親媒性に変化

自己集合の粒子径依存性 (45 °C, 24 h)

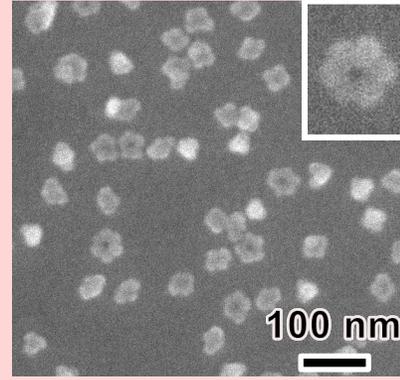
※基板上のポリマーを除去後に観察

粒径13 nm



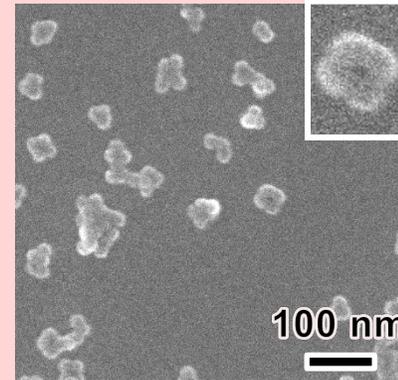
リング状集合体

粒径16 nm



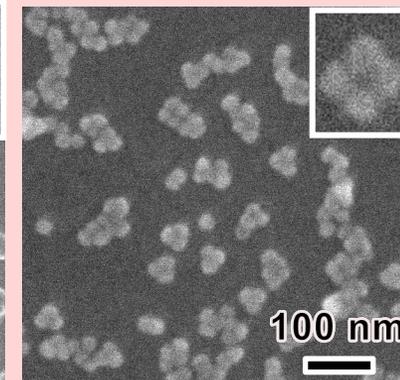
リング状集合体

粒径19 nm



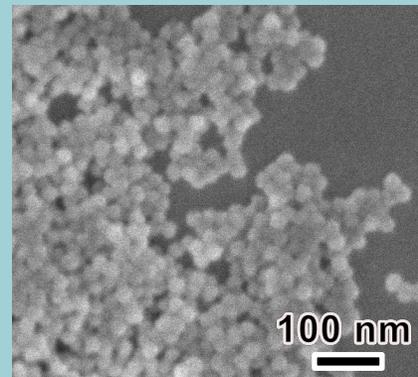
リング状集合体

粒径21 nm



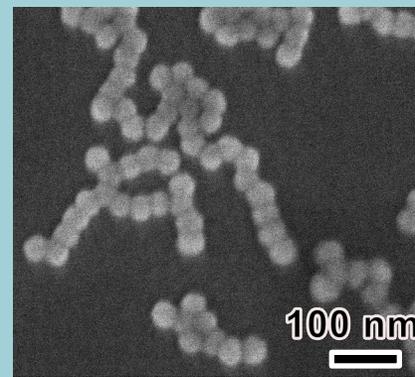
リング状集合体

粒径26 nm



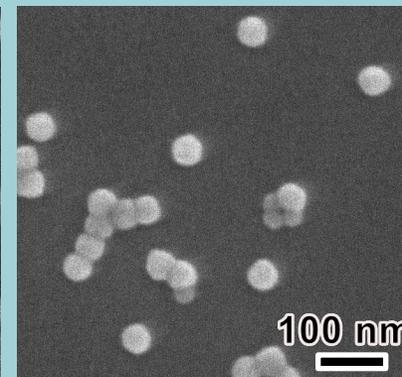
凝集体

粒径34 nm



チェーン状集合体

粒径42 nm

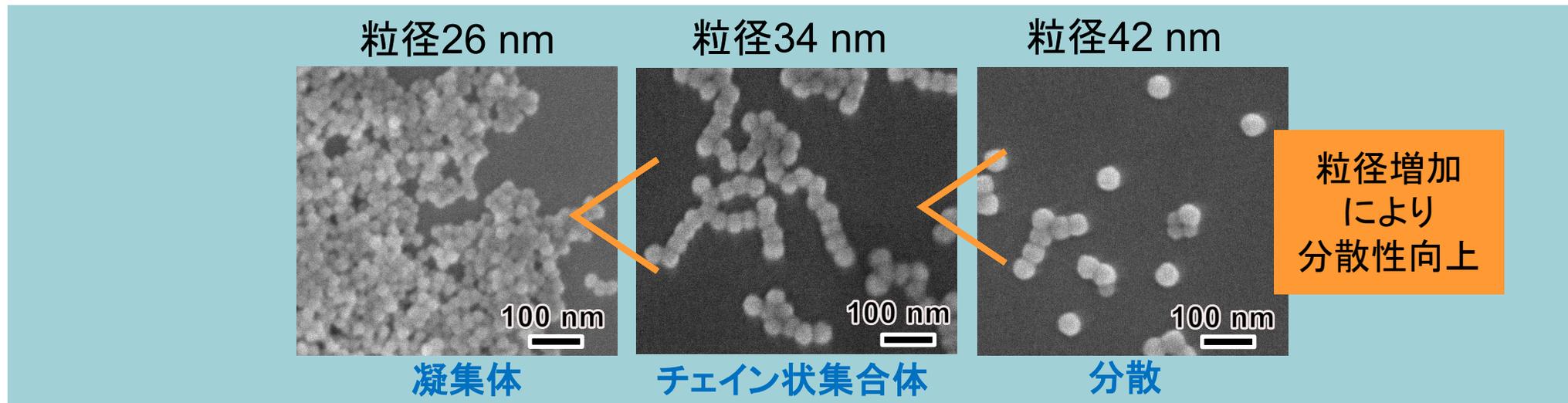
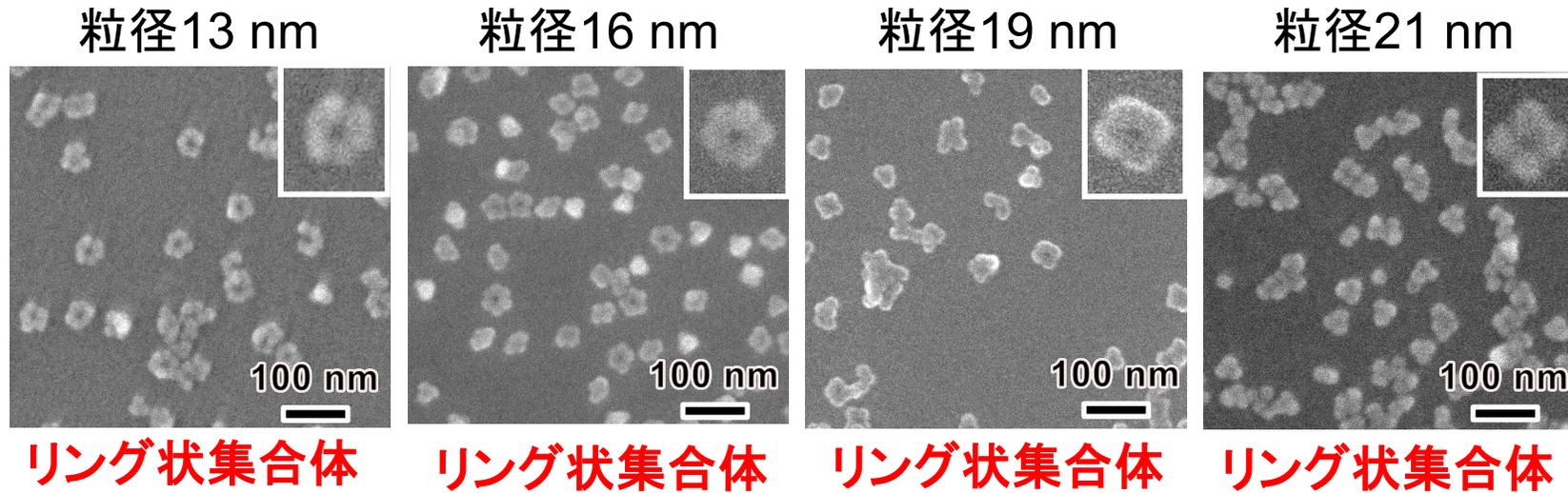


分散

粒径21 nm以下のSNPでは、リング状集合体を得られた

自己集合の粒子径依存性 (45 °C, 24 h)

※基板上のポリマーを除去後に観察



粒径26 nm以上のSNPは、リング状集合体を形成しない

SNPの分散安定性 (DLVO理論)

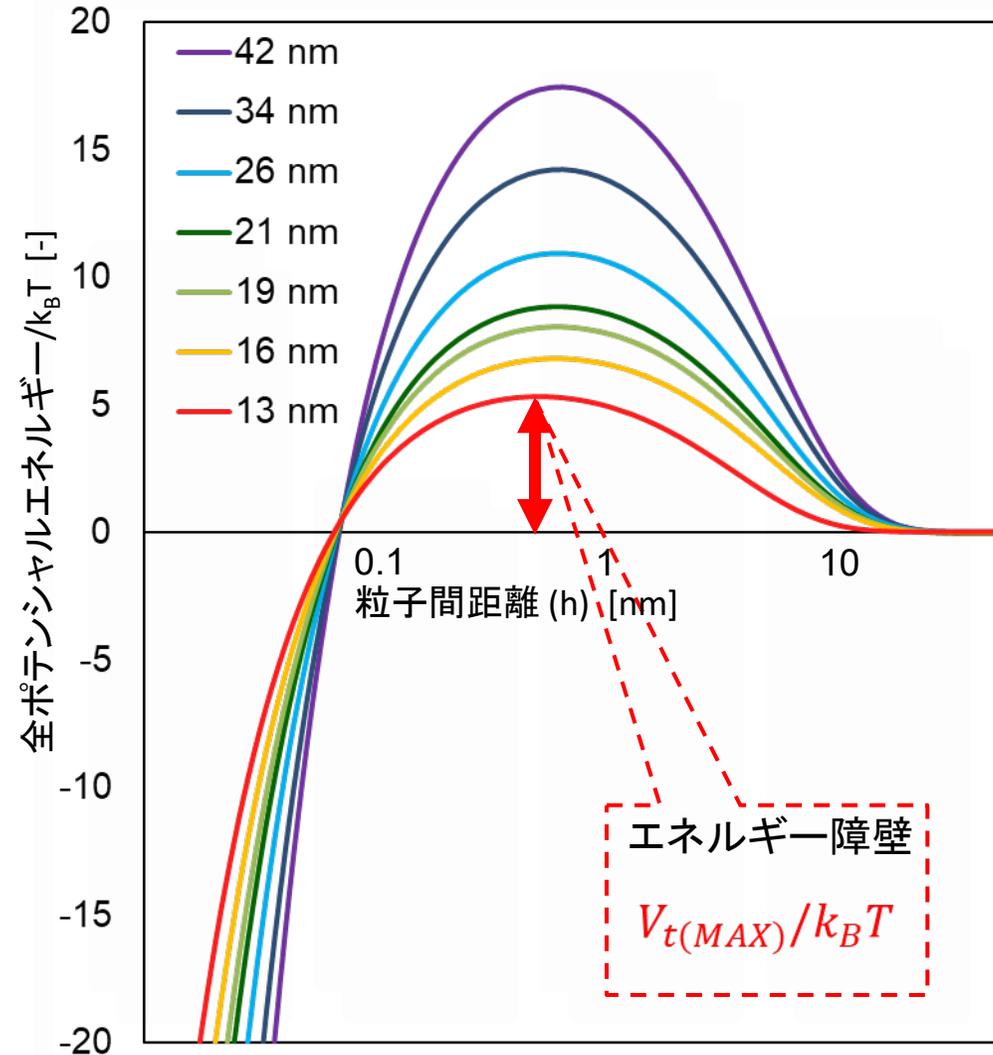
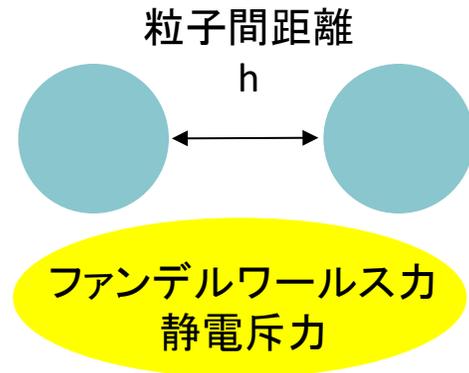
Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
(DLVO)理論

$$V_t = V_a + V_r$$

V_t : 全ポテンシャルエネルギー

V_a : ファンデルワールス力による引力項

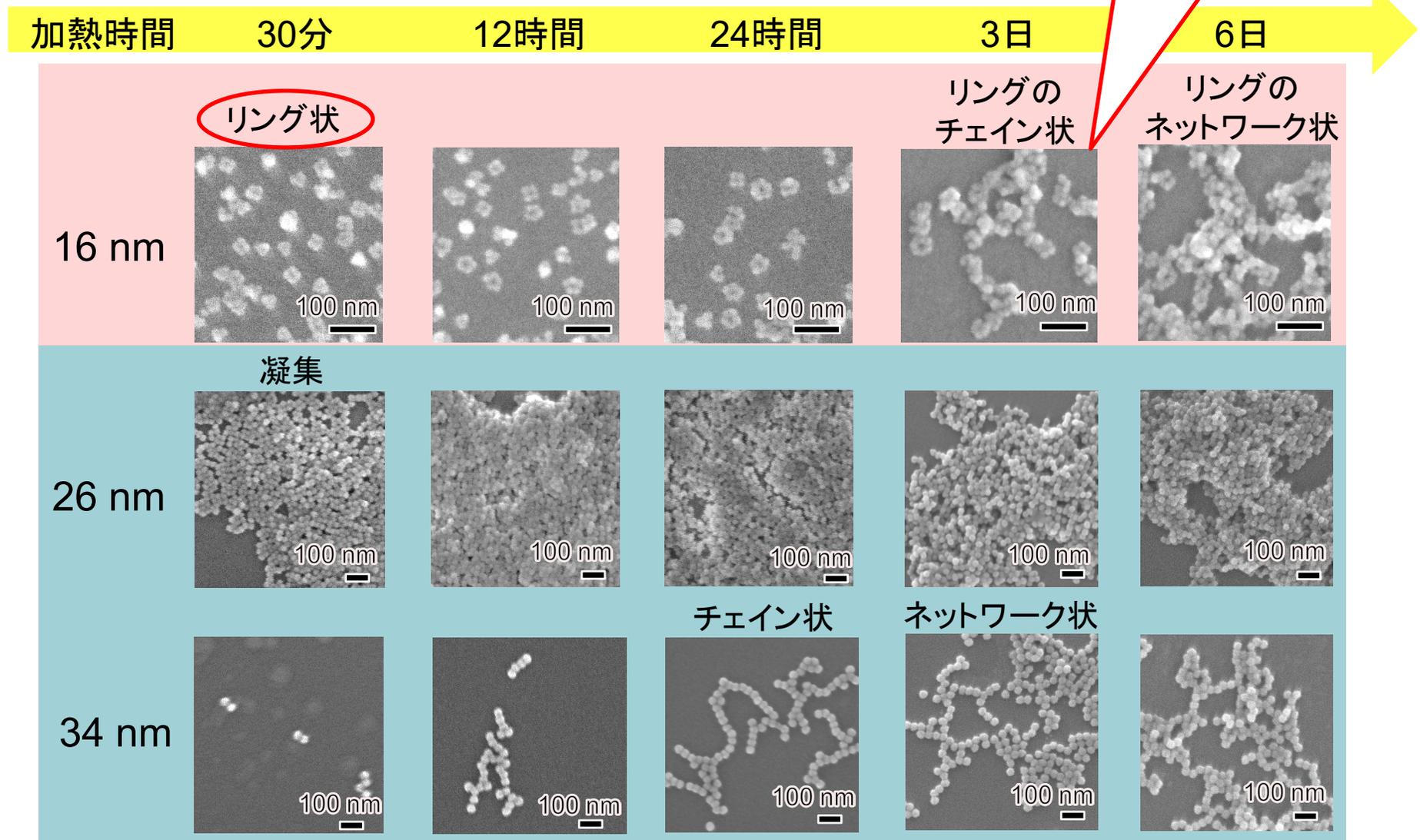
V_r : 静電斥力による斥力項



粒径の大きいSNPほど分散しやすい

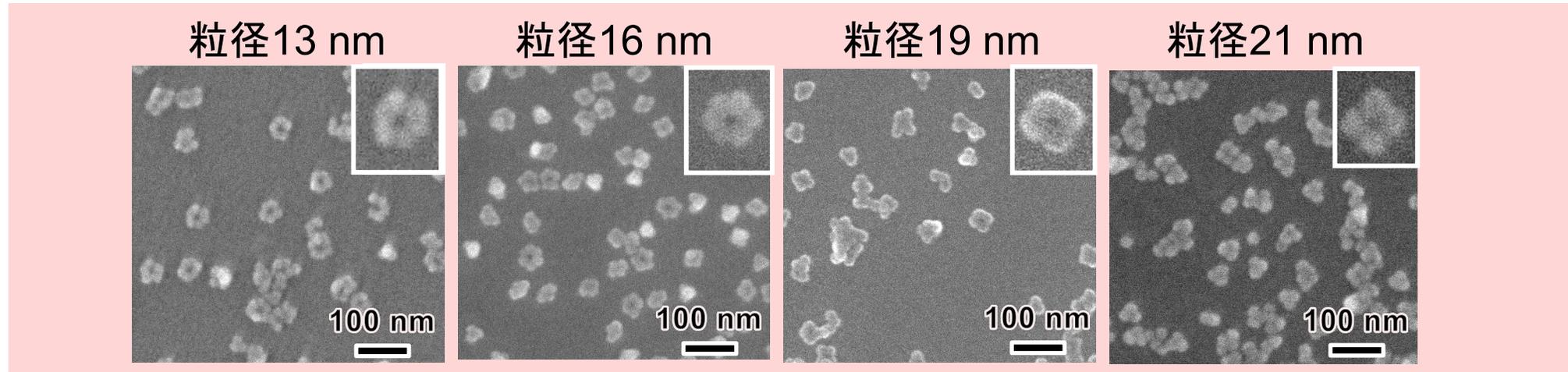
集合体形成の経時変化

1つのリングが1つの粒子のように振る舞う



リング状集合体の形成は、無秩序な粒子凝集に先立って起こる

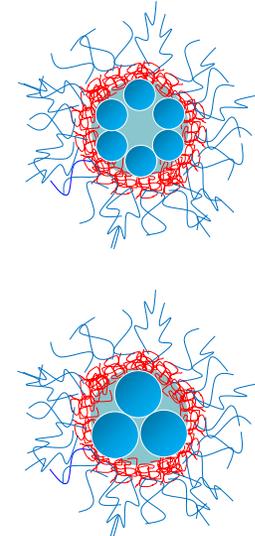
1個のリングを構成する平均粒子数



1個のリングを構成する平均粒子数

SNPの 粒径	個数					平均 粒子数
	1個のリングを構成する粒子数				その他	
	 3	 4	 5	 6		
13 nm	1	6	35	9	56 (51 %)	5.0
16 nm	10	43	20	2	74 (50 %)	4.2
19 nm	26	25	0	0	96 (65 %)	3.5
21 nm	42	6	0	0	127 (73 %)	3.1

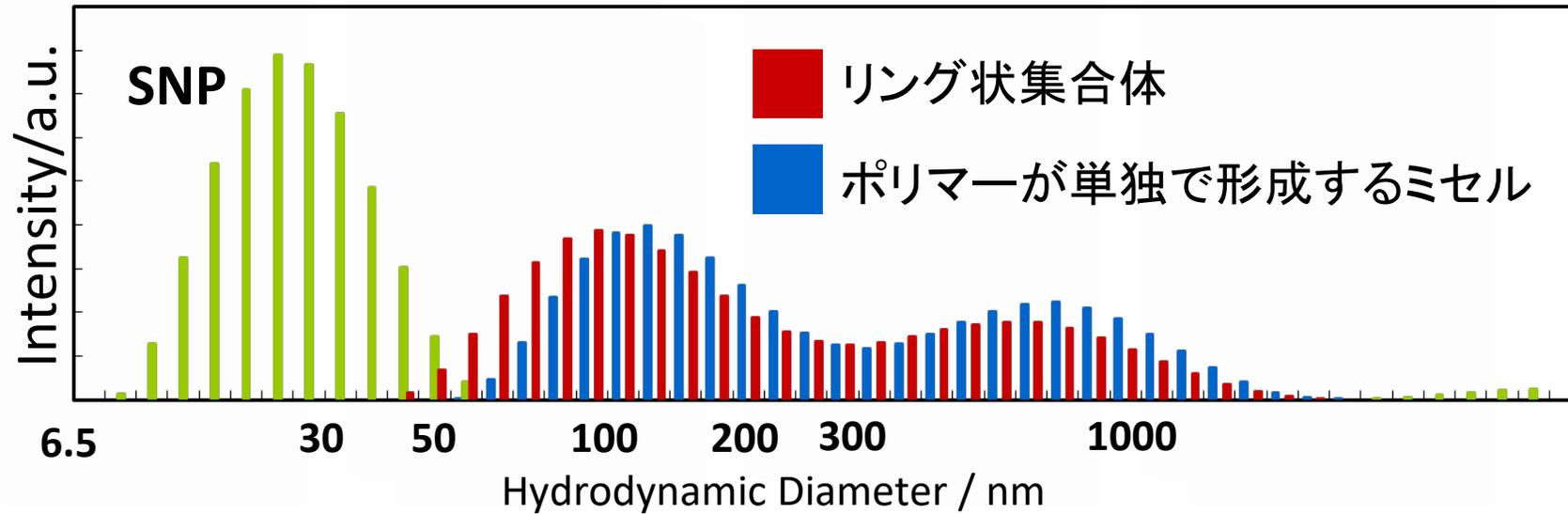
減少



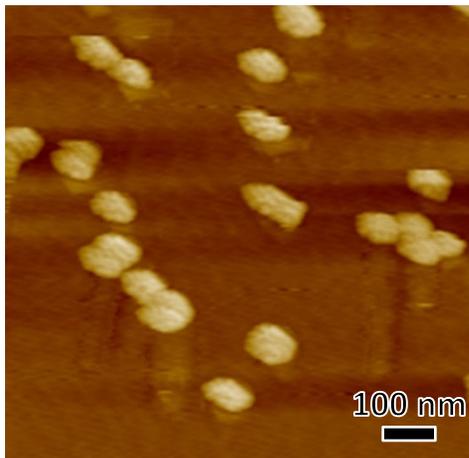
ミセルサイズで規定されるナノ空間に粒子が集積 → 粒子員数制御

リング状自己集合体の構造

ポリマーミセルとのサイズ相関 (動的光散乱法)

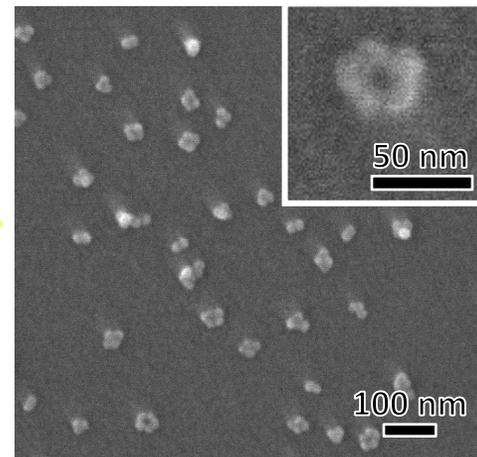


ポリマー除去前^前のAFM像

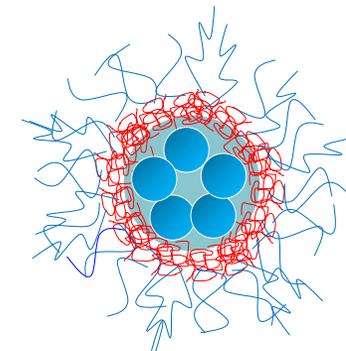


ポリマーを
UV/O₃処理で
分解

ポリマー除去後^後のFE-SEM像



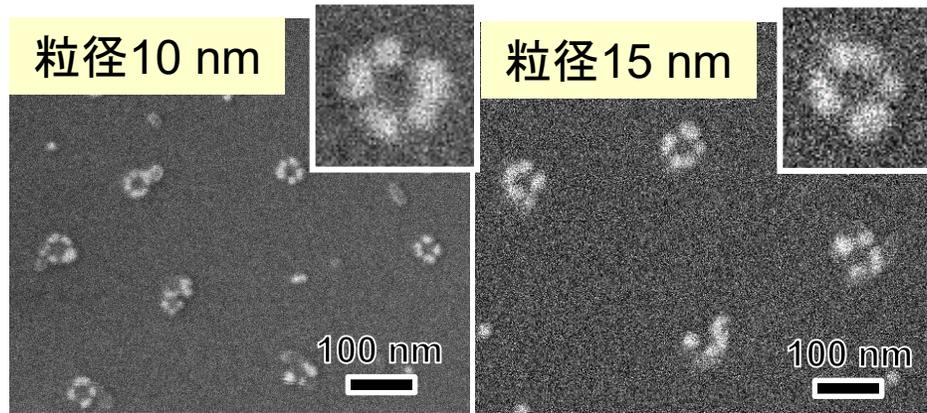
ポリマーミセル内部に
ナノ粒子が集積



リング状自己集合の一般性

粒子を変更

EOVE-MOVE + 金ナノ粒子

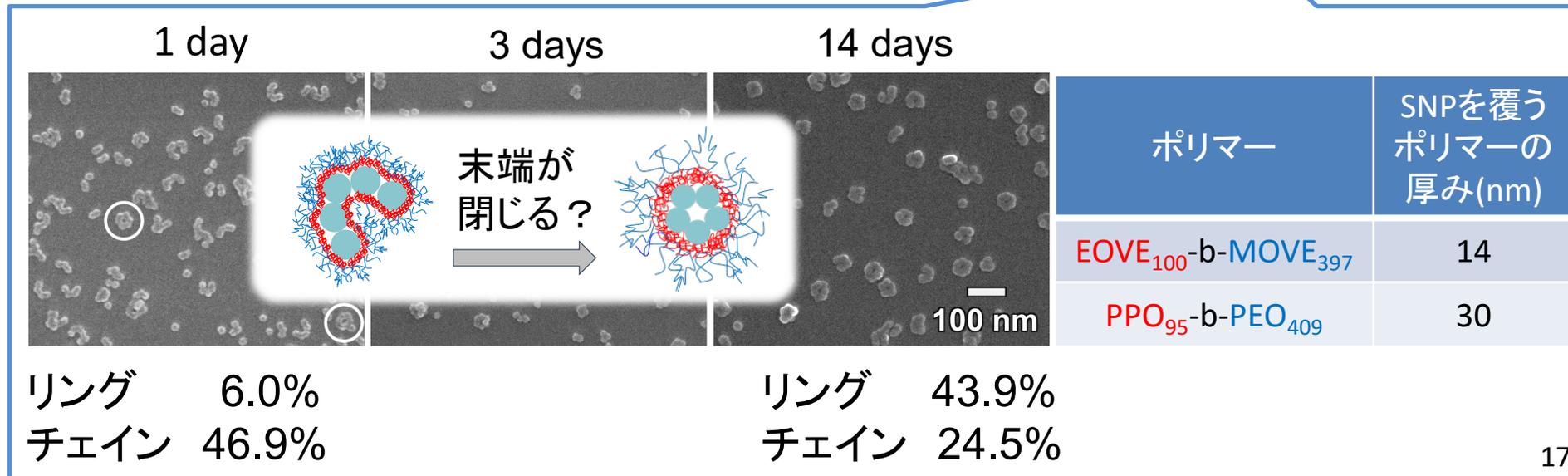
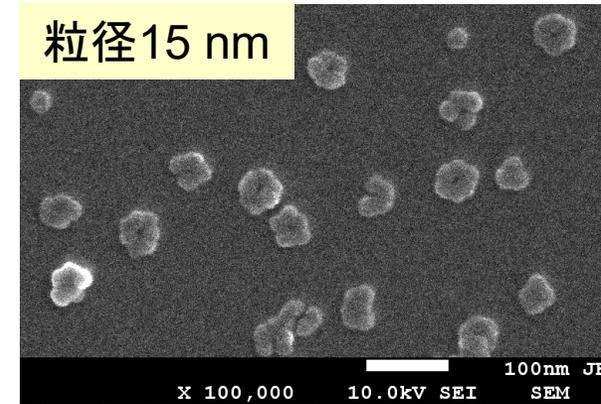


特許第6887299号

ポリマーを変更

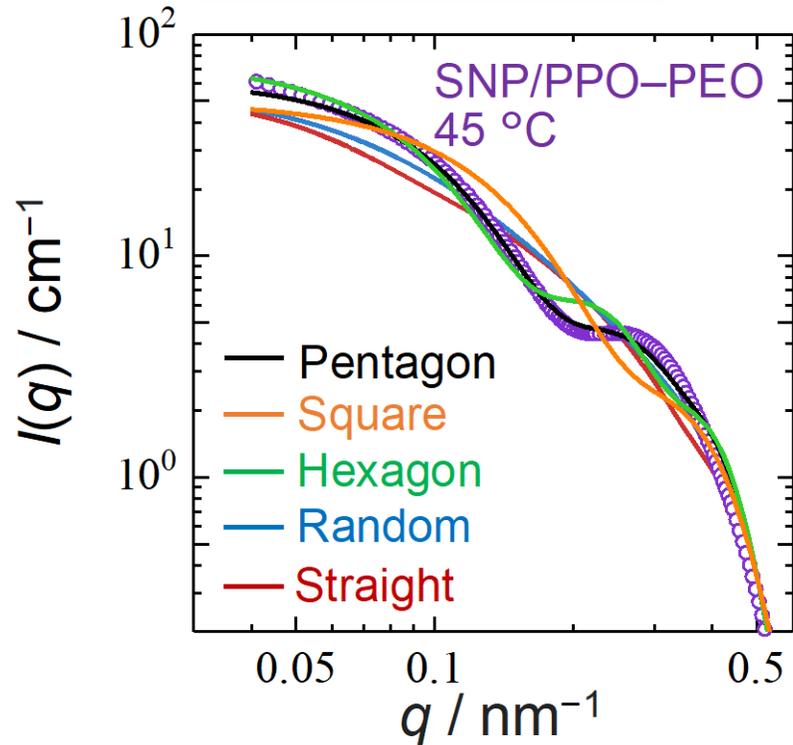
PPO-PEO + SNP

(poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide))

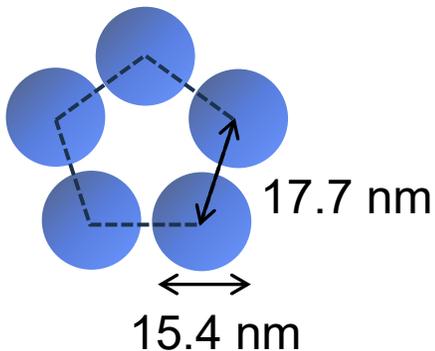
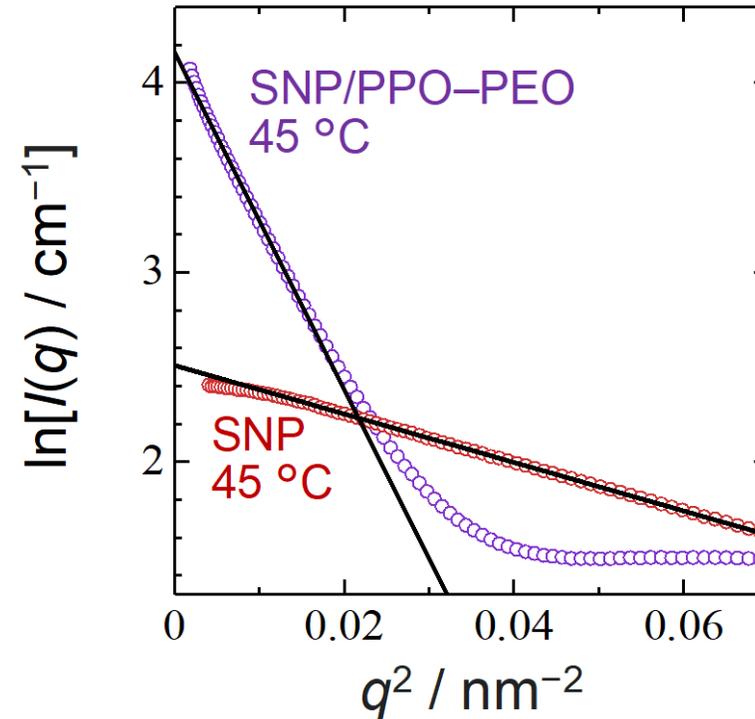


小角X線散乱 (SAXS) によるリング状集合体の in situ 測定

45 °C に昇温して約 75 s 後
の SAXS プロファイル



Guinier プロット

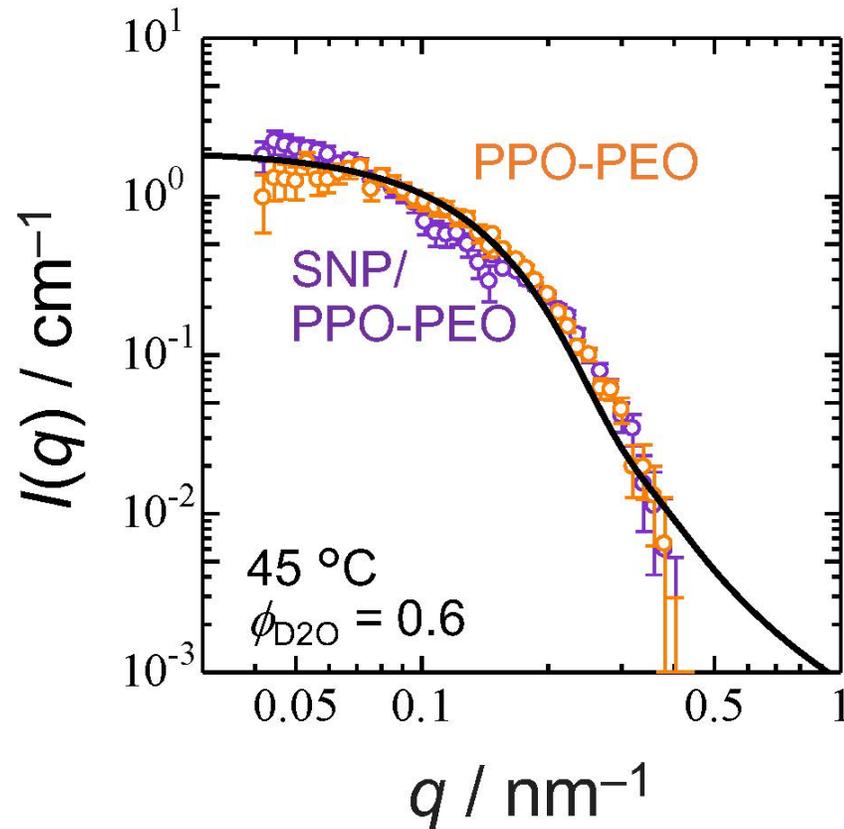


- ・散乱波形は 75 s ~ 2 h で変化しない
- ・SNP が正五角形に配置したモデルが実験結果をよく再現

- ・5員環のリング状構造が昇温後速やかに形成
- ・液中では構造単分散 (収率90%以上)

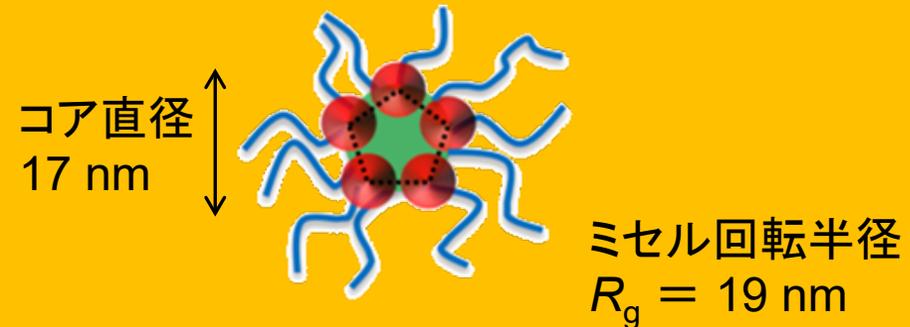
小角中性子散乱 (SANS) によるリング状集合体の in situ 測定

※ D₂O の体積分率を 0.6 とし、溶媒と SNP の散乱長密度を等しくすることで PPO-PEO の構造情報のみを取り出した



PPO-PEO の散乱プロファイルは
SNPの有無によらず
球状ミセルのモデルでフィッティングできた

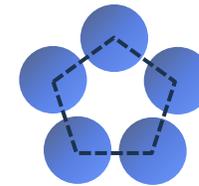
SNP リングは PPO-PEO が形成する
球状ミセルの内部に形成される



PPO-PEO存在下におけるSNPリング状自己集合の解釈

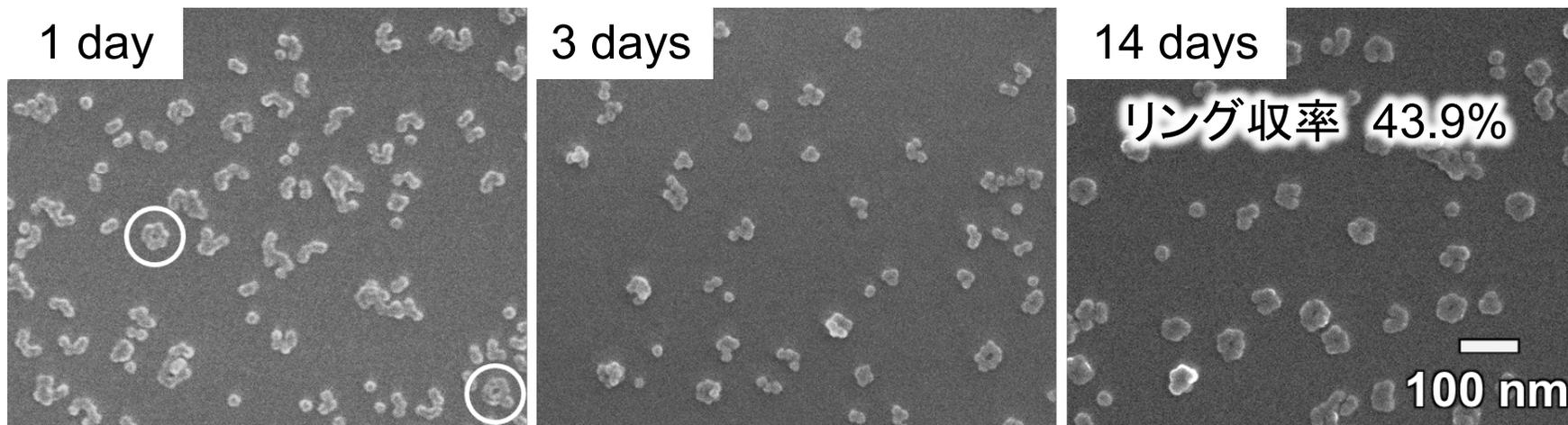
小角X線散乱
(in situ 観察)

- ・5員環のリング状構造が速やかに形成
- ・液中では構造単分散(収率90%以上)

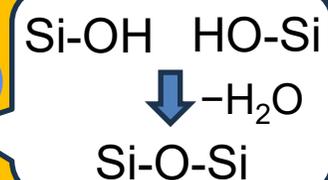
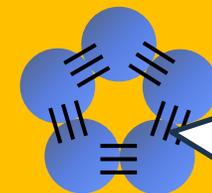


SEM
(ex situ 観察)

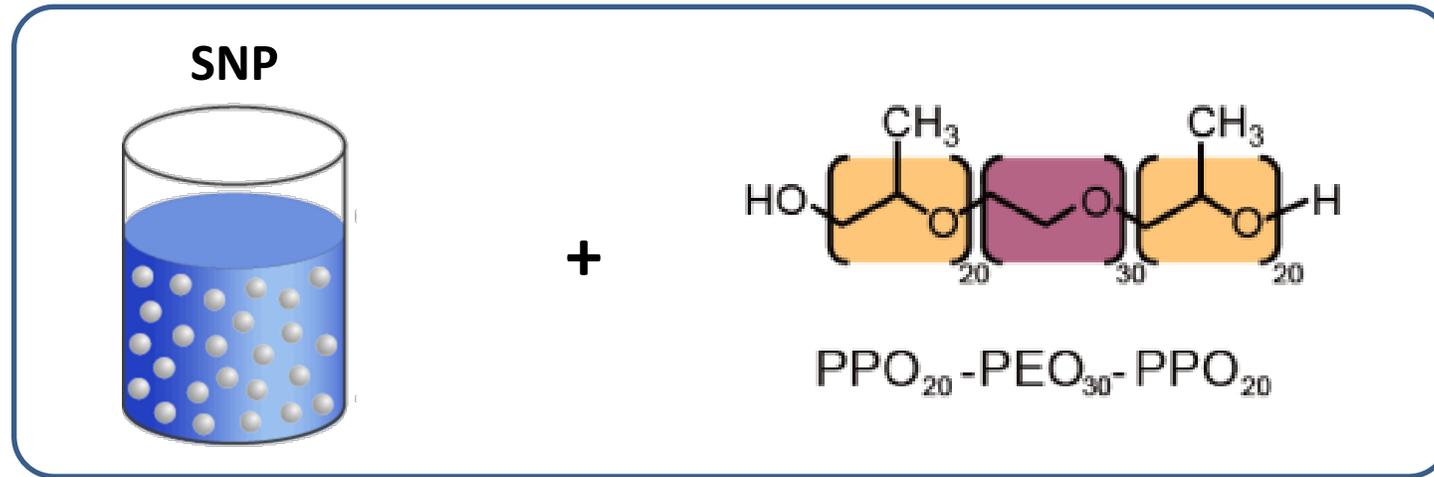
- ・数日かけてリングを形成、構造多分散



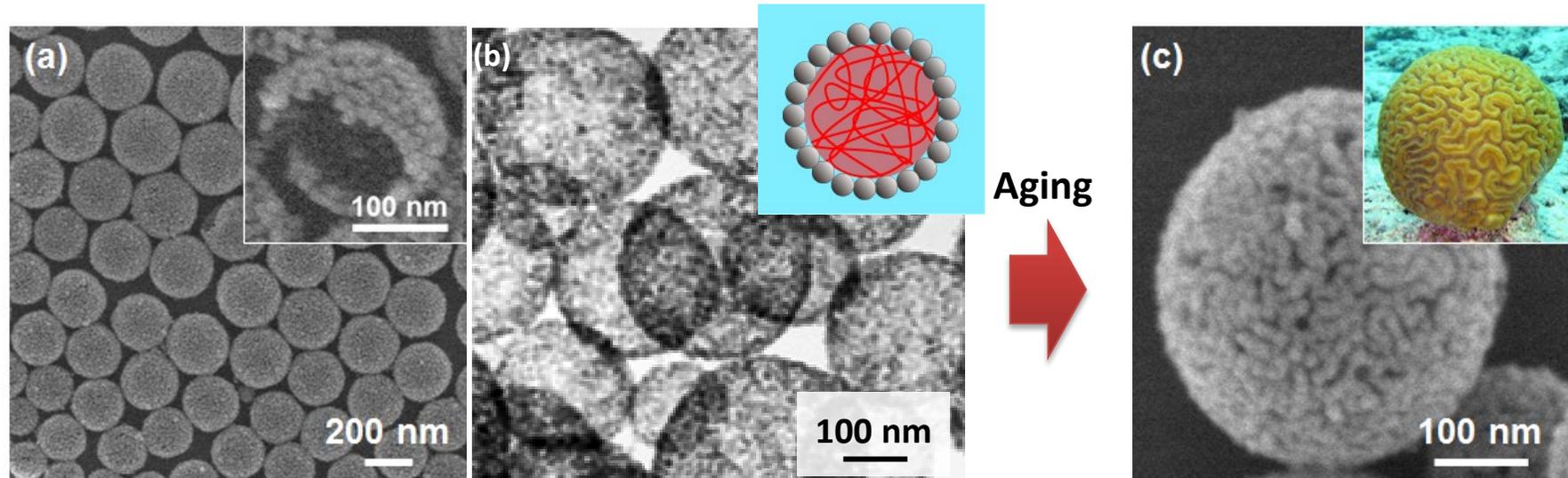
- ・液中では速やかに構造単分散なリングを形成
- ・SEM 観察前のスピンコーティングや乾燥で構造が破壊
- ・SNP間の Si-O-Si 結合の生成に伴い構造が固定化



3次元自己集合: ナノ粒子ベシクルの形成



水熱処理 (110 °C), pH 9.0



S. Zhou, A. Sugawara-Narutaki, S. Tsuboike, J. Wang, A. Shimojima, T. Okubo, *Langmuir* **2015**, *31*, 13214.

ポリマー濃度・pH・温度の効果

基本条件

Polymer : SiO₂ (w/w)*

pH

温度

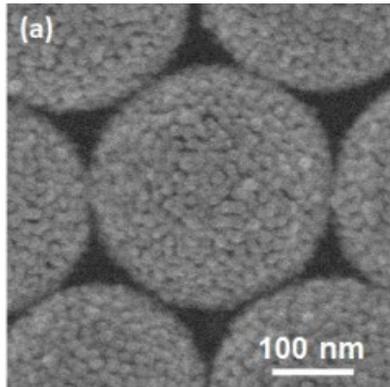
1 : 1

9.0

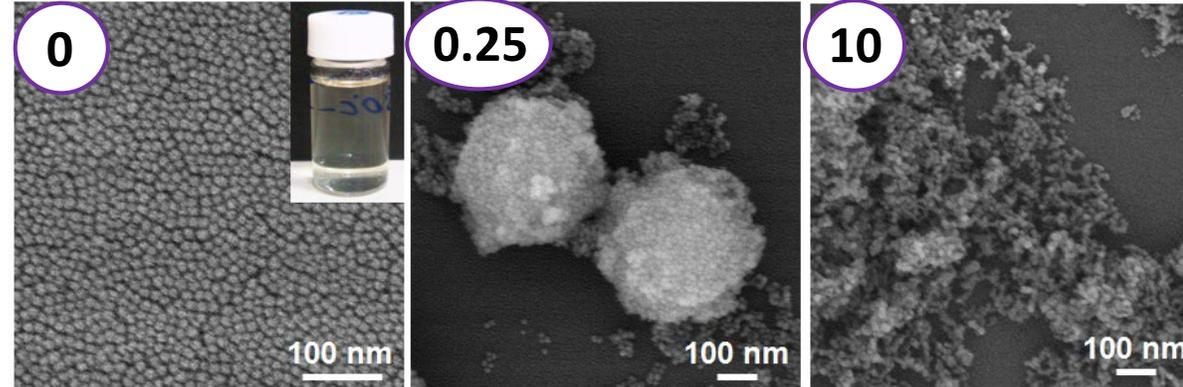
110 °C

*Polymer: PPO₂₀-PEO₃₀-PPO₂₀, SiO₂ = 2 wt%

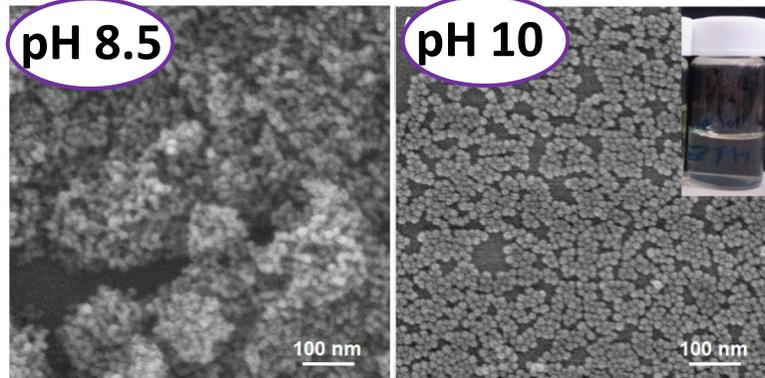
基本条件



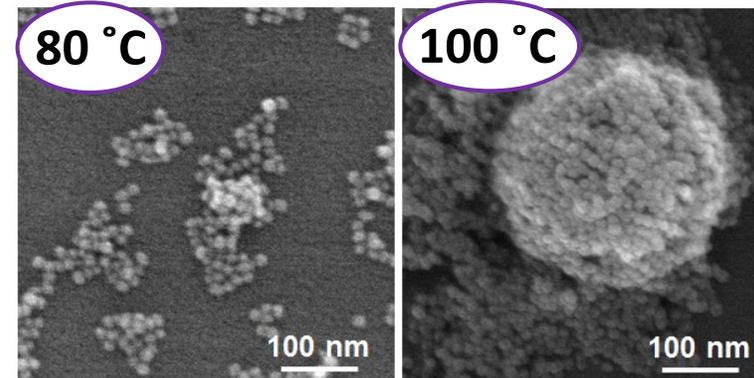
(1) ポリマー濃度の効果



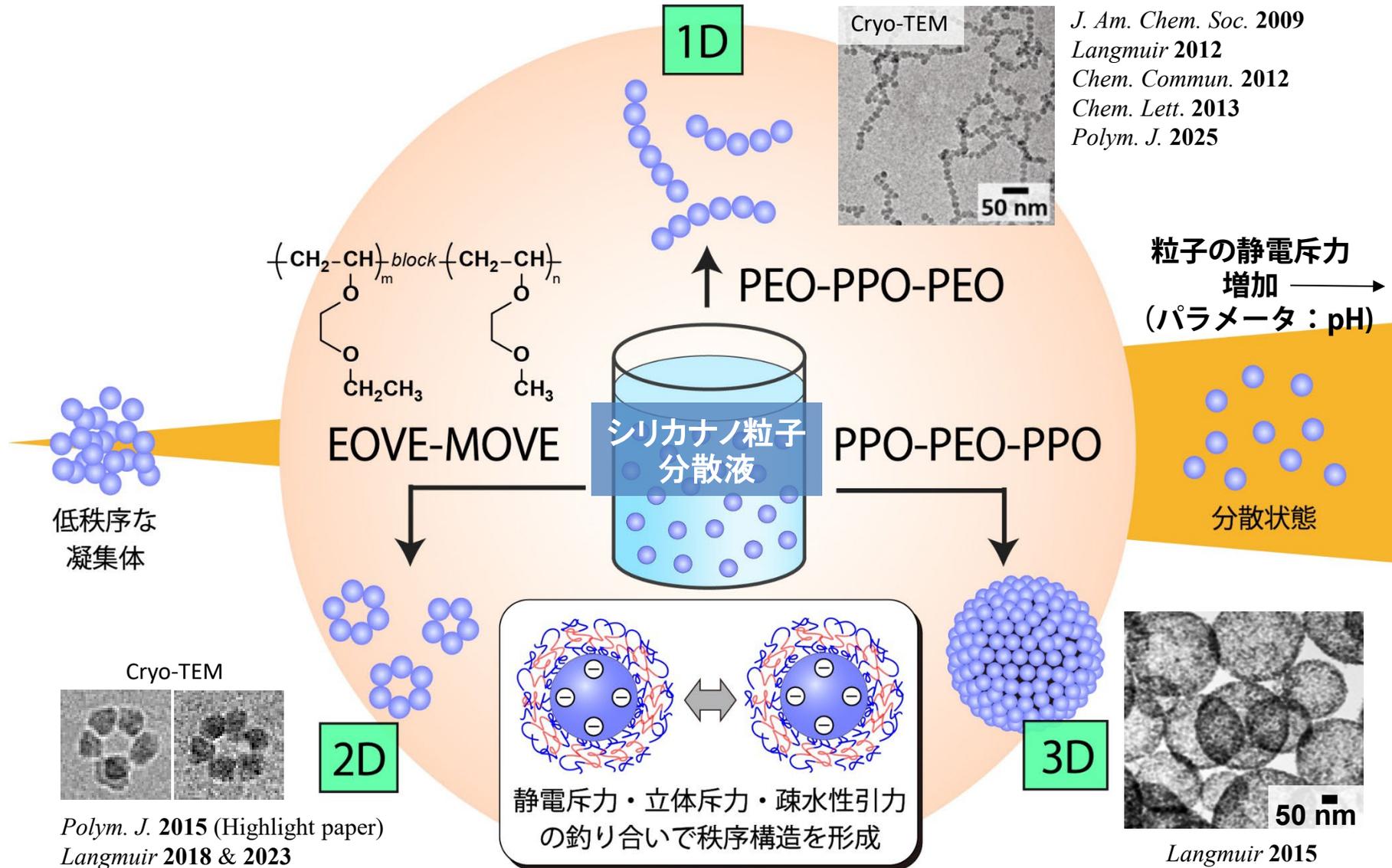
(2) pHの効果



(3) 温度の効果



まとめ: 「分散」と「凝集」のはざまに生まれる粒子秩序構造



高性能フィラー・生体接着剤・人工細胞等への応用へ

謝辞

研究室メンバー

<https://www.lbb.iir.isct.ac.jp/softmater/>

共同研究者

高橋倫太郎先生, 青島貞人先生,
大久保達也先生, 下嶋敦先生,
大槻主税先生, 眞弓皓一先生,
深尾将士氏, 周淑君博士,
渥美知里氏, 山本和希氏

**日本板硝子材料工学助成会
の研究助成に
心より御礼申し上げます。**