

自己評価報告書

平成23年 4月26日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008~2011

課題番号：20310054

研究課題名 (和文) 非対称トリブロック共重合体ミセルを鋳型とする中空無機ナノ粒子の合成と構造制御

研究課題名 (英文) Synthesis and structure control of inorganic hollow nanoparticles by using asymmetric triblock copolymers as a template

研究代表者

中島 謙一 (NAKASHIMA KENICHI)

佐賀大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：10104720

研究分野：高分子化学、光化学高分子化学、光化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ材料、超分子化学、高分子ミセル、中空無機ナノ粒子、鋳型合成

1. 研究計画の概要

ABC型 (非対称型) トリブロック共重合体をB、Cに選択的な溶媒に溶解すると、Aをコア、Bをシェル、Cをコロナとするミセルを形成することが知られている。例えば、ポリ (スチレン-*b*-2-ビニルピリジン-*b*-エチレンオキシド) (略称：PS-*b*-PVP-*b*-PEO) を水に溶解すると、PSをコア、PVPをシェル、PEOをコロナとするミセルを形成する。この時、溶液のpHを5以下にするとPVPは陽イオンとなり、そこに外部からの陰イオンを結合することができる。結合した陰イオンが無機イオンであれば、還元あるいは適当な化学処理によってナノメートルサイズの無機層を形成する。これを焼結して高分子を除去すれば、中空無機微粒子が得られる。本研究は、(i) このようなコア-シェル-コロナ型高分子ミセルを鋳型とする新しい中空無機微粒子の合成法と構造制御の方法を確立すること、(ii) その微粒子の種々の応用を検討することを目的とする。

(1) RAFT 重合法により種々のABC型トリブロック共重合体を合成する。具体的には、Aブロックにポリスチレン、Cブロックにポリエチレンオキシドを用い、Bブロックの高分子に陽イオン性 (ポリビニルピリジンなど) 及び陰イオン性 (ポリアクリル酸など) の高分子を用いる。

(2) 上記高分子をジメチルフォルムアミド (DMF) に溶かした後、透析法によってPSをコア、Bブロックをシェル、PEOをコロナとする高分子ミセルを得る。

(3) 上記のコア-シェル-コロナ型高分子ミセルを鋳型として、種々の中空無機ナノ粒子を合成する。標的とする無機材料は、シリカ、金属酸化物、貴金属、炭酸塩などである。

(4) 鋳型高分子のコアを形成するPSブロックの鎖長を変化させて、中空無機ナノ粒子の空洞サイズを制御することを試みる。また、シェルを形成するBブロックの鎖長を変化させて、無機層の厚さを制御することを試みる。

(5) 中空無機ナノ粒子の応用を検討する。応用面としては、有機合成の触媒、薬物送達システム、電池材料などである。

2. 研究の進捗状況

(1) PSブロックの分子量が異なる三種類のPS-*b*-PVP-*b*-PEO (PS分子量：(a)14,000, (b)20,000, (c)45,000) を用いて中空シリカナノ粒子を合成し、それぞれ、空洞直径が10 nm、14 nm、19 nmの中空シリカ粒子を得て、中空シリカナノ粒子の空洞サイズが鋳型高分子のPSブロック鎖長によって制御できることを実証した。この成果は日本化学会速報誌 (*Chem. Lett.* **2009**, *38*, 130) に報告した。

(2) PS-*b*-PVP-*b*-PEOのPVPブロックのピリジン窒素を四級化した高分子を鋳型として、酸化ニオブ、酸化セリウム、酸化バナジウムの中空ナノ粒子を合成した。この成果はアメリカ化学会の無機化学雑誌 (*Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3898) に報告した。この研究は酸化ニオブと酸化セリウムの中空ナノ粒子の合成では世界で最初のものである。

(3) PS-*b*-PAA-*b*-PEOを鋳型として中空炭酸カルシウムナノ粒子を合成した。これを薬物送達システムへ応用して有用性に関する知見を得た。この成果はアメリカ化学会のコロイド化学雑誌 (*Langmuir*. **2011**, *27*, 379) に報告した。

(4) PS-*b*-PMAPTAC-*b*-PEO を鋳型として中空二酸化チタンナノ粒子の合成した。得られた中空ナノ粒子は透過型電子顕微鏡で特性解析を行った。さらに、中空二酸化チタンをリチウムイオン電池へ応用した。その結果、著しい電池性能の向上がみられた。この成果はイギリス化学会の速報誌 (*Chem. Commun.* 2011, in press) に報告した。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由) 所期の目的のうち、金属酸化物および炭酸塩などの合成に成功し、高レベルの学術雑誌に論文を発表することができた点は、当初の計画以上に進展していると評価できる。さらに、コアを形成するブロック鎖長を変化させて空洞サイズを制御し、前駆体の量を変化させて無機層の厚さを制御できた点も評価できる。しかし、貴金属の中空ナノ粒子の合成にまだ成功していない点はやや遅れていると判断せざるを得ない。以上の点を総合的に考慮して、上記の評価を下した。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 金、銀、白金などの貴金属の中空ナノ粒子の合成にまだ成功していないので、条件を種々に変えて、合成を試みる。

(2) 多孔性中空シリカナノ粒子の合成を試みる。前駆体として、アミノトリメトキシシラン及びフェニルトリメトキシシランを用いて、既報 (*J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1534 (2007)) に準じて多孔性中空シリカナノ粒子の合成を試みる。

(3) 機能性中空無機ナノ粒子の合成を試みる。無機材料としては、シリカ、二酸化チタンを用い、その表面及び無機層内に pH 応答性、熱応答性、あるいは光応答性を有する官能基を結合し、刺激応答性を持たせる。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

① Bishnu Prasad Bastakoti, Sudhina Guragain, Yuuichi Yokoyama, Shin-ichi Yusa, and Kenichi Nakashima, "Synthesis of Hollow CaCO₃ Nanospheres Templated by Micelles of Poly(styrene-*b*-acrylic acid-*b*-ethylene glycol) in Aqueous Solutions," *Langmuir*, Vol. 27, 379-384 (2011). 査読有

② Manickam Sasidharan, Kenichi Nakashima,

(他 6 名、2 番目) "Novel titania hollow nanospheres of size 28±1 nm using soft-template and their application for lithium-ion rechargeable batteries,"

Chem. Commun., 2011, in press. 査読有

③ J. Liu, D. Liu, Y. Yokoyama, S. Yusa, and K. Nakashima, "Physicochemical Properties of Micelles of Poly(styrene-*b*-[3-(methacryloylamino)propyl]trimethylammoniumchloride-*b*-ethylene oxide) in Aqueous Solutions," *Langmuir*, Vol. 25, pp. 739-743, 2009. 査読有

④ D. Liu, A. Khanal, K. Nakashima, Y. Inoue, and M. Yada, "Fine-Tuning of Cavity Size and Wall Thickness of Silica Hollow Nanoparticles by Templating Polymeric Micelles with Core-Shell-Corona Structure," *Chem. Lett.*, Vol. 38, pp. 130-131, 2009. 査読有

⑤ D. Liu and K. Nakashima, "Synthesis of Hollow Metal Oxide Nanospheres by Templating Polymeric Micelles with Core-Shell-Corona Architecture," *Inorg. Chem.*, Vol. 48, 3898-3900, 2009. 査読有

[学会発表] (計 18 件)

① B. P. Bastakoti, S. Guragain, Y. Yokoyama, S. Yusa, and K. Nakashima, "Synthesis of CaCO₃ and BaCO₃ hollow nanospheres templated by polymeric micelles with core-shell-corona structure," 2010年8月23日, 第240回米国化学会年会, ボストン, 米国.

② K. Nakashima, "Stimuli-induced micelle formation of block copolymers," International Symposium on Stimuli-Responsive Materials, 2008年10月28日, ハテイスバーグ, 米国 (招待講演).