

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02000

研究課題名（和文）ポリマーブラシ付与複合微粒子の精密設計による単純立方格子型コロイド結晶の構築

研究課題名（英文）Construction of colloidal crystals with simple cubic lattice by precisely designed polymer-brush-decorated hybrid particles

研究代表者

大野 工司 (Kohji, Ohno)

大阪公立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00335217

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、荷電ポリマーブラシ付与複合微粒子を精密合成し、その分散性および配列挙動を系統的に研究し、斬新なコロイド結晶系を構築することである。具体的な成果として、カチオン性ポリマーブラシ付与複合微粒子が、低極性溶媒中において極めて大きな粒子間距離を持つソフト系コロイド結晶を形成することを見出した。この結晶構造は、グラフト鎖の電荷数や塩濃度によって変化した。また、カチオンとアニオンをそれぞれ有するポリマーブラシ付与複合微粒子を混合することにより、それらが交互に配列したCsCl型コロイド結晶が形成することを見出した。この結晶の核形成から結晶成長までの過程を直接観察することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機溶媒中における荷電コロイド粒子の配列制御に関する研究は、微粒子の表面構造・化学組成の重要性が認識されているにも関わらず、それらを積極的に制御されてこなかった。本研究では、独自のポリマーブラシ付与微粒子の合成技術を活かして、様々な構造パラメータを有する複合微粒子を設計し、それらの低極性溶媒中における分散挙動を系統的に評価し理解することで、ミクロンオーダーの粒子間距離を有するコロイド結晶や二成分系コロイド結晶を構築する技術を開発できたことは意義深い。コロイド結晶は学術的に幅広い分野で研究されていることに加え、その応用も多岐に亘ることを考慮すれば、本研究の知見が多方面で活用されると期待できる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to precisely synthesize hybrid particles grafted with charged polymer brushes, to systematically study their dispersibility and alignment behavior, and to construct novel colloidal crystal systems that have interdisciplinary and practical value. Specifically, we found that cationic polymer brush-decorated hybrid particles form soft colloidal crystals with extremely large interparticle distances in low-polarity solvents. The structure of this crystalline system varied with the number of charges on the graft chains and salt concentration. We also found that by mixing hybrid particles grafted with polymer brushes having cations and anions, respectively, CsCl-type colloidal crystals were formed in which they were arranged alternately. Furthermore, we succeeded in directly observing the process from nucleation to crystal growth of these crystals.

研究分野：高分子化学

キーワード：微粒子 ポリマーブラシ コロイド 結晶 表面・界面

### 1. 研究開始当初の背景

微粒子の自己組織化または配列制御に関する研究は、古くから行われており、現在でも非常に盛んである。用いられる粒子は、球状、ロッド状、ディスク状、シート状などの形状を持ち、材料も多岐にわたっている。これは、得られる微粒子組織体が光学、バイオをはじめとする幅広い分野に応用されることが期待できることに加え、結晶または液晶形成を基礎研究するためのモデル系として適しているからである。なかでも、球状粒子が結晶状に配列しているコロイド結晶は、最も盛んに研究されている対象の一つである。近年、水系以外における荷電粒子分散液の配列制御に関する報告が増えてきており、非常に興味深い研究対象となっている。低極性溶媒中における荷電微粒子系は、低誘電率 ( $\leq 11$ ) や極低イオン濃度 ( $\sim 10^{-8}$  M) といった溶媒特有の性質によって特徴的な構造形成がなされる系である。しかし、低極性溶媒中においては、イオンの解離がごくわずかであるために、微粒子表面の自発的な荷電が起こりにくいことが知られている。また、ごく限られた溶媒系でしか適用がなされていないものも多く、こうした従来における課題を克服することができる新しい荷電手法の検討は非常に重要である。

他方、我々は表面開始リビングラジカル重合により極めて高い密度で高分子鎖を微粒子表面にグラフトすることで、均一性に優れ、かつ、完全な分散性を有する複合微粒子を合成する技術を確立してきた。そこで現行の研究では、ポリマーブラシ付与複合微粒子の高い設計自由度や優れた分散性を活かして、それらを荷電微粒子系へと適用することを企図した。微粒子表面に電荷を付与するために、ポリマー鎖末端近傍ヘイオン性モノマーユニットが導入された荷電ポリマーブラシを微粒子表面にグラフトすることで行った。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、我々が独自に開発したポリマーブラシ付与複合微粒子の合成技術を駆使して、荷電ポリマーブラシを付与した複合微粒子を精密に合成し、その分散性および配列挙動を系統的に研究し、学際的かつ実証的な価値がある斬新なコロイド結晶系を構築することである。コロイド結晶は、大きく分けてハード系とソフト系がある。ハード系コロイド結晶は、微粒子間の立体斥力(剛体球ポテンシャル)を駆動力として微粒子の有効体積分率が 50%程度の時に結晶化するものである。一方、ソフト系コロイド結晶は、微粒子表面に付与された電荷による微粒子間の静電斥力を駆動力として比較的低い微粒子体積分率で結晶化が起こる。これまでのソフト系コロイド結晶のほとんどが水分散液中で構築されている。これは、荷電粒子を取り扱っているため、その分散性が水系で特に優れているからである。しかしながら、低極性溶媒中の荷電粒子の分散挙動が極めて興味深いことも事実である。低極性溶媒中では、イオン濃度が極めて低いために静電相互作用の遮蔽が非常に弱く、水系における Debye 長が最大で 1  $\mu\text{m}$  程度であるのに対して、低極性溶媒中における Debye 長はその数倍以上にも及ぶ。そのため、荷電粒子間には非常に長距離的な静電相互作用が生じる。そこで、低極性溶媒中における荷電ポリマーブラシ付与複合微粒子の分散挙動および高次構造形成を系統的に理解し、新しいコロイド材料の創出を目指した。

### 3. 研究の方法

nitrobenzoxadiazoles (NBD) 及び rhodamine B isothiocyanate (RITC) で蛍光標識したシリカ微粒子を、Stöber 法により以下の方法で合成した。tetraethyl orthosilicate (TEOS) と蛍光分子担持シランカップリング剤 (NBD-APTS, RITC-APTS) 及び ethanol の混合溶液を、ethanol と aq. ammonia (28 wt%) の混合溶液に対して、冷却・攪拌しながら 1 h かけて滴下した後、そのまま 2 h 攪拌した。反応終了後、遠心分離により反応液を取り除き、生成物を ethanol で洗浄した。洗浄後の生成物は、透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察を行った。蛍光標識シリカ微粒子表面に対して、原子移動ラジカル重合 (ATRP) の開始基を有するシランカップリング剤 (2-bromo-2-methylpropionyloxyhexyltriethoxysilane (BPE)) を以下の方法で固定化した。蛍光標識シリカ微粒子を ethanol に分散させ、分散液に対して ethanol で希釈した BPE を滴下し、0.5 h 攪拌した。続けて、ethanol で希釈した aq. ammonia (28 wt%) を滴下し、室温で 20 h 攪拌した。反応終了後、遠心分離により反応液を除去し、蛍光標識シリカ微粒子を ethanol で洗浄した。ATRP 法により、微粒子表面に対して荷電ポリマーブラシの付与を行った。なお、表面開始 ATRP による微粒子表面への荷電ポリマーブラシの付与は 2 段階で行った。まず DMF 中において、フリー開始剤である ethyl 2-bromoisobutylate (EBiB) の共存下、触媒として CuCl(I)、配位子として 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine (dN-bipy) を使用し、methyl methacrylate (MMA) の単独重合を行い、ファーストブロックとして付与した。続いて DMF 中で、EBiB の共存下、触媒として CuCl(I)、配位子として *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) を使用し、MMA とイオン性モノマーの共重合を 70 °C で 24 h 行い、セカンドブロックとして付与した。本実験で使用したイオン性モノマーとしては、カチオン性モノマーである 2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride (METAC)、あるいはアニオン性モノマーである potassium,3-(2-methylprop-2-enoyloxy)propane-1-sulfonate (SPM) を選択した。なお、セカンドブロック重合において、MMA とイオン性モノマー

の共重合仕込みモル比を変化させながら重合を行うことで、ポリマーブラシへのイオン性基導入量を調整しながら種々の荷電ポリマーブラシ付与複合微粒子を合成した。

荷電ポリマーブラシ付与複合微粒子の低極性溶媒中における結晶形成について検討するために、各微粒子の分散液をそれぞれ調製した。分散溶媒としては、1,2-dichloroethane (DCE)、1,2-dibromoethane (DBE)、*o*-dichlorobenzene (DCB) の3種類の低極性溶媒を混合し、分散させる微粒子の比重及び屈折率と一致させた低極性混合溶媒を使用した。この低極性混合溶媒に対して、複合微粒子を様々な粒子濃度でそれぞれ分散させた。この分散液をガラスセル (0.10 × 1.00 mm) 中に封管して十分に静置した後、倒立型共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) により観察を行った。

#### 4. 研究成果

溶液中における微粒子の分散状態を CLSM で観察するために、蛍光標識したシリカ微粒子の表面にポリマーブラシをグラフトすることを行った。まず、蛍光色素である NBD を担持したシランカップリング剤 (NBD-APTS) と TEOS を用いて Stöber 法により蛍光標識されたシリカ微粒子を合成した。NBD-labelled SiPs の透過型電子顕微鏡写真より、粒径が制御されたシリカ微粒子の生成が確認された。なお、微粒子の平均粒径は、観察された複数の微粒子について粒径を測定

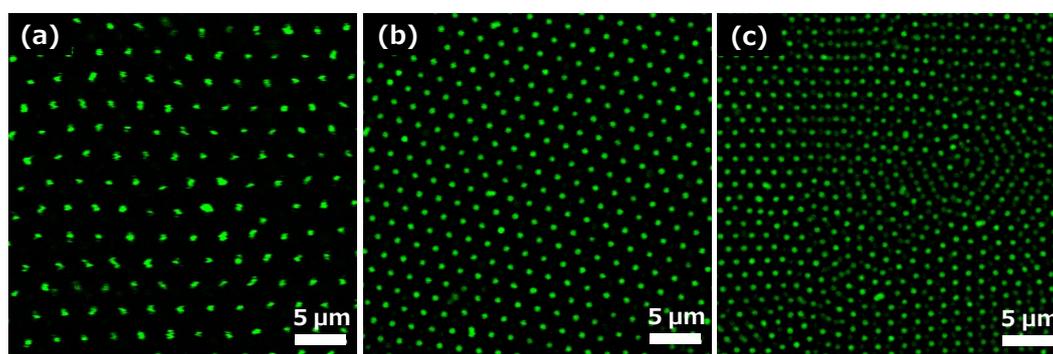


図1. 複合微粒子 P2 が形成するコロイド結晶の CLSM 写真。粒子の体積分率は、(a) 1.8 vol%、(b) 6.3 vol%、(c) 13.5 vol%である。

して 400nm と決定した。次に、NBD-labelled SiPs 表面を ATRP 開始基を担持したシランカップリング剤 (BPE) を用いて修飾し開始基を導入した。得られた開始基担持シリカ微粒子を用いて SI-ATRP によりファーストブロックとして PMMA を付与し、さらにセカンドブロックに様々な割合でイオン性モノマーを共重合することにより、微粒子表面近傍へ電荷を導入した。この際、ファーストブロックの PMMA は溶媒に対する分散性を向上させることに役立つ。全てのサンプルにおいてポリマーの分子量分布指数は小さな値を示したことからグラフト重合が規制されて進行したことが分かった。ファーストブロックは全てのサンプルにおいて同じであり、分子量が 20 万程度の PMMA がグラフトされている。セカンドブロックの分子量は約 1 万程度あるが、重合時に METAC 濃度を変えることによりイオン性基の含量が変えられる。重合時の METAC 濃度を 0.5、2、3 mol% として合成した粒子をそれぞれ P1、P2、P3 とする。

屈折率と比重を合わせるために、複合微粒子を 1,2-dichloroethane (DCE)/1,2-dibromoethane (DBE)/*o*-dichlorobenzene (DCB) の混合溶液に分散させた。その混合溶液の平均屈折率および平均比重は、それぞれ 1.38 と 1.49 である。また、この混合溶液の平均誘電率は 11 と算出され、低極性溶媒とみなすことができる。それぞれの複合微粒子を様々な濃度で上記の混合溶液に分散させ、一定期間 (約 1 日) 静置したのち粒子の分散状態 (配列状態) を CLSM で観察した。いずれの複合微粒子を用いた場合も、低濃度領域において粒子が無秩序に分散している流体相を示し、粒子の体積分率が増加するに伴い粒子が秩序よく配列する結晶相を示した。図1に P2 粒子の典型的な結晶相の CLSM 写真を示す。分散液全体において結晶が観測され、比較的低い粒子の体積分率において粒子間距離が大きくなり、比較的高い粒子の体積分率においては粒子間距離が小さくなった。結晶を形成した分散液において観察された各複合微粒子の最大粒子間距離はそれぞれ 3.5 μm (P1, 1.2 vol%)、3.0 μm (P2, 1.8 vol%)、2.8 μm (P3, 2.5 vol%) であった。これらの粒子間距離は、コアシリカ粒子の粒径およびグラフト鎖の伸びり鎖長を足しあわせた大きさよりもはるかに大きく、明らかに各微粒子のポリマーブラシ層間は接していないと考えられる。これらの結果より、低極性溶媒中において荷電ポリマーブラシ付与複合微粒子が、粒子間の静電相互作用を駆動力として“ソフト系”コロイド結晶を形成することが示唆された。CLSM 観察の結果を基に作成した複合微粒子分散液の結晶形成に関する相図を図2に示す。相図の横軸は粒子体積分率であり、縦軸は重合結果を基に算出した微粒子 1 個あたりの表面に導入されたイオン性基の量である。いずれの複合微粒子においても体積分率が 2% 前後のあたりから結晶を

形成し、14%近くまで結晶相の形成を確認することが出来た。それ以上の体積分率においては分散液の粘度が高くなり CLSM 観察に使用したガラスキャピラリーに入れることが出来ず観察できなかった。図2の相図より、ポリマーブラシへのイオン性基導入量が増大するとともに、結晶化開始濃度がわずかではあるものの高粒子濃度側へとシフトしていることが明らかとなった。これは、イオン性基導入量が増大するほどに、イオン性基の解離による微粒子表面の局所的なイオン濃度の上昇がより顕著になり、粒子間の静電相互作用がより強く遮蔽されたためではないかと推測している。

荷電ポリマーブラシ付与複合微粒子をより広範な溶媒系へ適用するために、および、コロイド結晶形成における溶媒の極性の影響を検討するために、分散溶媒として先程の系より極性の高い溶媒中における分散挙動を検討した。分散溶媒としては、*N,N*-dimethylformamide (DMF)、DBE、DCB の3種類の溶媒を混合し、分散させる微粒子の比重及び屈折率と一致させた極性混合溶媒(比重  $d = 1.38$ , 屈折率  $\eta = 1.49$ , 比誘電率  $\epsilon_r \sim 21$ )を使用した。この極性混合溶媒に対して、複合微粒子を様々な粒子濃度でそれぞれ分散させた。図3aにこの極性混合溶媒中におけるP1~P3のコロイド結晶形成挙動を示した。いずれの複合微粒子もコロイド結晶を結成した。しかし、ここで用いた極性溶媒中では比較的高い粒子濃度領域でのみ結晶化が見られた。これは、先述した低極性溶媒中では低粒子濃度領域でも結晶化が観察されたこととは異なる。このような結晶化濃度領域の違いが見られたのは、極性溶媒中では、低極性溶媒中に比べてイオン性基が解離しやすいために、溶媒中のイオン濃度がより上昇し、結果として長距離的な静電相互作用が遮蔽されたためであると考えられる。一方で、微粒子表面へのイオン性基導入量による結晶化濃度の違いが見られ、導入量の上昇に伴い結晶化濃度は若干高くなった。これは、低極性溶媒中における挙動と一致する。上述したとおり、イオン性基の解離による微粒子表面の局所的なイオン濃度の上昇が粒子間の静電相互作用をより強く遮蔽したと推測している。

さらに、40 mM の TBAB を含んだ極性混合溶媒における結晶化挙動を検討した(図3b)。塩添加前と比べて、結晶化濃度はより高濃度側へとシフトし、いずれの複合微粒子でもほぼ同じ相図が得られた。この結果より、極性混合溶媒中における結晶化の駆動力が静電相互作用であるこ

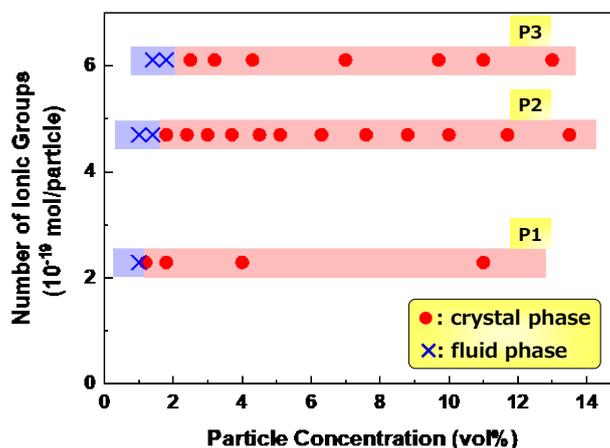


図2. 低極性溶媒中における複合微粒子の分散挙動の相図

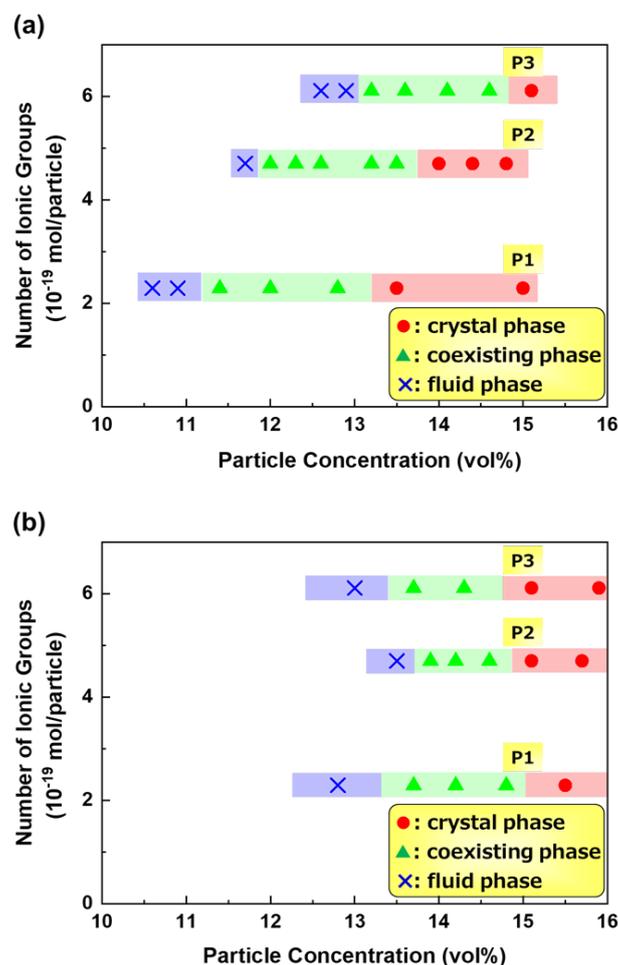


図3. 極性の高い溶媒中における複合微粒子の分散挙動の相図。(a) TBAB = 0 mM、(b) TBAB = 40 mM。

とが確認された。また、同量の塩を加えているのにも関わらず、塩添加低極性混合溶媒中と比較して異なる結晶化濃度が得られた。これは、極性溶媒中において TBAB がより解離しやすく、それぞれの溶媒中のイオン濃度が異なるためと考えられる。これより、少なくとも塩添加低極性混合溶媒中においては、粒子間の静電相互作用は完全には遮蔽されていないと考えられる。また、溶媒の種類によるポリマーブラシ層の膨潤度の違いが影響しているのかもしれない。この塩の添加効果から、極性溶媒中においても結晶化の駆動力は静電相互作用であり、荷電ポリマーブラシ付与複合微粒子がソフト系コロイド結晶を形成していることを示唆している。

これらの結果をまとめると、コア部に蛍光シリカ粒子およびシェル部に PMMA-*b*-(MMA-*r*-METAC)ブラシから成る荷電ポリマーブラシ付与複合微粒子を SI-ATRP により合成した。この複合微粒子は各種の有機溶媒中において、

微粒子表面のブラシ層内の電荷による静電相互作用を駆動力としてコロイド結晶を形成した。大変興味深いことに、低極性溶媒中において数ミクロン以上もの粒子間距離を持ったコロイド結晶を作成することに成功した。このコロイド結晶化挙動は、粒子の表面電荷、溶液中の塩濃度に大きく依存した。本系は複合微粒子のシェル部のポリマーの種類を変えることにより各種の有機溶媒系へ適用することが可能である。また、複合微粒子のコア粒子の粒径、材質、形状（ロッド、シート状など）を幅広い粒子の秩序形成を可能になると期待でき、荷電ポリマーブラシの用途展開が今後益々広がるであろう。事実、荷電ポリマーブラシを使ったナノシートの液晶形成に取り組んでおり、これについては今後、さらに検討していく予定である。

次に、異符号に荷電した 2 種類の複合微粒子を 1:1 の数比で混合して二成分系コロイド結晶の構築を検討した。分散溶媒としては、DCE/DBE/DCB の低極性混合溶媒を使用した。なお、低極性混合溶媒の比重は、複合微粒子の比重 ( $d \sim 1.61$ ) に対して小さくし、複合微粒子を沈降させることでの混晶形成を企図した。また、低極性混合溶媒に塩として TBAB を少量添加した溶液を調製し、微粒子を分散させることで、異符号荷電微粒子間に働く静電引力作用の制御を試みた。低極性溶媒（比重  $d = 1.40$ , 屈折率  $= 1.49$ , 比誘電率  $\sim 11$ ）中において、二種類の微粒子は強く凝集している様子が観察された。これより、異符号の微粒子間に働く静電引力が強すぎることを示唆された。一方で、塩濃度を  $100 \mu\text{M}$  に調製した分散液中において、二種類の複合微粒子が規則的に配列している様子が観察された（図 4）。塩添加によるイオン濃度の上昇により、静電引力がある程度弱まったことで、このような規則的配列構造が生じたと考えられる。コロイド結晶の利点として、結晶の形成過程を直接観察できることである。そのため、これまでに多く報告されている、微粒子間に立体斥力や静電斥力が働くコロイド結晶系において、ビデオ顕微鏡を使った結晶形成過程の直接観察が行われている。そのような研究の中で、結晶の核形成や成長プロセスが観察されており、結晶形成を理解するためのモデル系として高く評価されている。そこで、本研究で構築されたコロイド結晶の形成過程を詳細に検討するために、ビデオ顕微鏡を用いた結晶の直接観察を行った。ここで解決しなければいけない問題として、二種類の微粒子を識別しながら同時に観察する必要があることである。そこで、本研究では、蛍光顕微鏡用イメージスプリッティング光学系を用いてサンプルから発せられる 2 種類の蛍光を分光し同時に検出することで、先程述べた問題を解決し蛍光標識した 2 種類の微粒子の動きを同時に観察することを行った。特殊光学系を備えた蛍光顕微鏡で 50 分間、フレームレート  $= 0.167\text{fps}$  で撮影した。撮影開始直後においては、微粒子の配列は特に特徴は無く無秩序な状態であった。しかし、引力相互作用が働くと考えられるこれらの微粒子の分散液においても、微粒子は激しくブラウン運動しており、種類の異なる微粒子間においても、くっついたり離れたりする動きが観察された。さらに時間が経過すると、所々に結晶の核が形成していることが明らかになった。時間経過に伴い結晶が核から成長している様子が観察された。また、結晶内の微粒子もごく僅かに運動していることが判明した。2 成分系コロイド結晶の形成過程をその場直接観察した例はなく、構成要素間に引力が働く形成機構を理解するうえで有用であると考えられる。

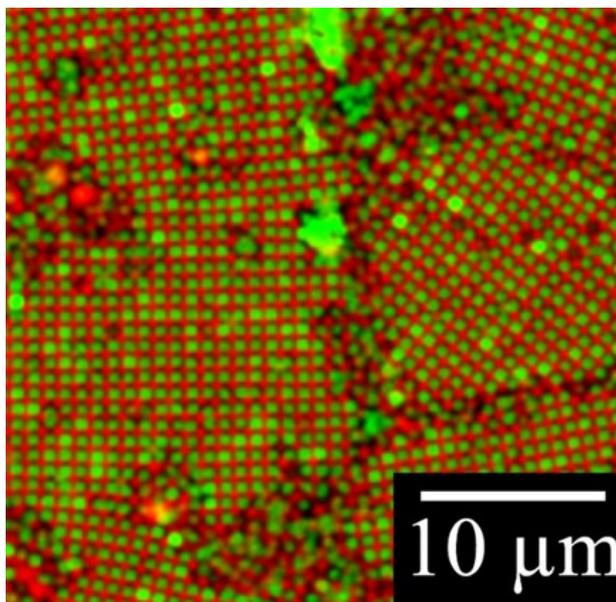


図 4. 二成分系コロイド結晶の CLSM 写真

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 0件）

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Ohno Kohji, Hisatomi Tatsuya, Seo Haruna   | 4. 巻<br>38                  |
| 2. 論文標題<br>Colloidal Crystals of Charged-Polymer-Brush-Decorated Hybrid Particles in Low-Polarity Solvents   | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>Langmuir   | 6. 最初と最後の頁<br>16104 ~ 16111 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.langmuir.2c02768   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                   |
| 1. 著者名<br>Maguire Shawn M., Demaree John Derek, Boyle Michael J., Keller Austin W., Bilchak Connor R., Kagan Cherie R., Murray Christopher B., Ohno Kohji, Composto Russell J. | 4. 巻<br>55                  |
| 2. 論文標題<br>Surface Enrichment of Polymer-Grafted Nanoparticles in a Miscible Polymer Nanocomposite   | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>Macromolecules   | 6. 最初と最後の頁<br>7724 ~ 7731   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.macromol.2c00839   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>該当する                |
| 1. 著者名<br>Bouad Vincent, Ohno Kohji, Addad Ahmed, Marin Adeline, Donzel Nicolas, Barrau Sophie, Lyskawa Jo?l, Ladmiral Vincent   | 4. 巻<br>13                  |
| 2. 論文標題<br>Surface-initiated reversible addition fragmentation chain transfer of fluoromonomers: an efficient tool to improve interfacial adhesion in piezoelectric composites | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>Polymer Chemistry  | 6. 最初と最後の頁<br>6061 ~ 6072   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/d2py00825d   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>該当する                |
| 1. 著者名<br>Safaie Niloofar, Smak Jessica, DeJonge Danielle, Cheng Shiwang, Zuo Xiaobing, Ohno Kohji, Ferrier Robert C.  | 4. 巻<br>13                  |
| 2. 論文標題<br>Facile synthesis of epoxide-co-propylene sulphide polymers with compositional and architectural control   | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>Polymer Chemistry  | 6. 最初と最後の頁<br>2803 ~ 2812   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/D2PY00005A   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>該当する                |

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Shawn M. Maguire, Michael J. Boyle, Connor R. Bilchak, John Derek Demaree, Austin W. Keller, Nadia M. Krook, Kohji Ohno, Cherie R. Kagan, Christopher B. Murray, Patrice Rannou, and Russell J. Composto | 4. 巻<br>13                  |
| 2. 論文標題<br>Grafted Nanoparticle Surface Wetting during Phase Separation in Polymer Nanocomposite Films   | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>ACS Appl. Mater. Interfaces  | 6. 最初と最後の頁<br>37628 ~ 37637 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsmi.1c09233  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>該当する                |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Nakanishi Yohei, Sakakibara Keita, Nakamichi Kimiyo, Ohno Kohji, Morinaga Takashi, Sato Takaya, Sagawa Takashi, Tsujii Yoshinobu   | 4. 巻<br>4                 |
| 2. 論文標題<br>Concentrated-Polymer-Brush-Modified Silica Nanoparticles Self-Assembled in Ionic Liquid Containing Iodide/Triiodide (I-/I <sub>3</sub> -)-Redox System as Quasi-Solid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells | 5. 発行年<br>2021年           |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Nano Materials   | 6. 最初と最後の頁<br>6620 ~ 6628 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsnm.1c00366  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>該当する              |

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>大野工司                             |
| 2. 発表標題<br>ポリマーブラシ付与微粒子の高次構造形成と機能性繊維高分子材料展開 |
| 3. 学会等名<br>2022年繊維学会年次大会                    |
| 4. 発表年<br>2022年                             |

|                                    |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>小山遼太、大野工司、辻井敬亘          |
| 2. 発表標題<br>せん断下における濃厚ポリマーブラシの分子鎖切断 |
| 3. 学会等名<br>第71回高分子年次大会             |
| 4. 発表年<br>2022年                    |

|                              |
|------------------------------|
| 1. 発表者名<br>玉城萌佳、大野工司、辻井敬巨    |
| 2. 発表標題<br>ポリエーテルボトルブラシの精密合成 |
| 3. 学会等名<br>第71回高分子年次大会       |
| 4. 発表年<br>2022年              |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>玉城萌佳、大野工司、辻井敬巨               |
| 2. 発表標題<br>ポリエーテルを側鎖に有するボトルブラシポリマーの精密合成 |
| 3. 学会等名<br>第71回高分子討論会                   |
| 4. 発表年<br>2022年                         |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>小山遼太、大野工司、中野健、辻井敬巨                        |
| 2. 発表標題<br>分子鎖切断型ラジカルの蛍光検出を通じた濃厚ポリマーブラシ系でのせん断摩擦進展の解析 |
| 3. 学会等名<br>第71回高分子討論会                                |
| 4. 発表年<br>2022年                                      |

|                                     |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>大野工司                     |
| 2. 発表標題<br>ポリマーブラシの精密合成とコロイド粒子の秩序配列 |
| 3. 学会等名<br>第30回ポリマー材料フォーラム（招待講演）    |
| 4. 発表年<br>2021年                     |

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>大野工司                       |
| 2. 発表標題<br>ポリマーブラシ付与複合微粒子の精密合成と高次構造制御 |
| 3. 学会等名<br>繊維学会関西支部記念講演会（招待講演）        |
| 4. 発表年<br>2021年                       |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>岡田祐、辻井敬亘、大野工司                    |
| 2. 発表標題<br>荷電ポリマーブラシ付与複合微粒子による二成分系コロイド結晶の構築 |
| 3. 学会等名<br>令和3年度 繊維学会秋季研究発表会                |
| 4. 発表年<br>2021年                             |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|                           |                       |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関   |          |  |  |
|---------|-----------|----------|--|--|
|         |           |          |  |  |
| 米国      | ペンシルベニア大学 | ミシガン州立大学 |  |  |
| フランス    | モンペリエ大学   |          |  |  |
| 米国      | ペンシルベニア大学 |          |  |  |