

発光性のパイ共役高分子—セラミックスハイブリッド体に成功

発光性パイ共役高分子—セラミックス複合体

(奈良先端大院・物質) ○中尾亜矢子、河越義史、藤木道也

[1Pb06]

[Tel: 0743-72-6040 (藤木)、0743-72-6043 (中尾)]

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科の中尾亜矢子、河越義史、藤木道也教授らの研究グループは、可視発光性のコア/シェル構造体を極めて簡便に構築する画期的な手法を見いだした。コア層として構造明確なセラミックスを、シェル層として有機溶媒可溶性の蛍光性 π 共役高分子を使用した。

従来、セラミックスやポリマーをコアとし、ポリマーをシェルとするコア/シェル構造は、(a) コア表面層を重合開始基 (linker) で修飾し、リビングラジカル重合 (RAFT や ATRP) などによりシェル層となるポリマーを構築する grafting-from 法、(b) シェル層となるポリマー構造と直接化学結合や水素結合や静電相互作用により特異的に強く結合する官能基をコア表面層に修飾した grafting-to 法が知られていた。コア/シェル構造ではないが、ゾルゲル法によりアルコキシシランと蛍光性 π 共役分子を化学結合で固定化したゲル構造の形成も報告されている。

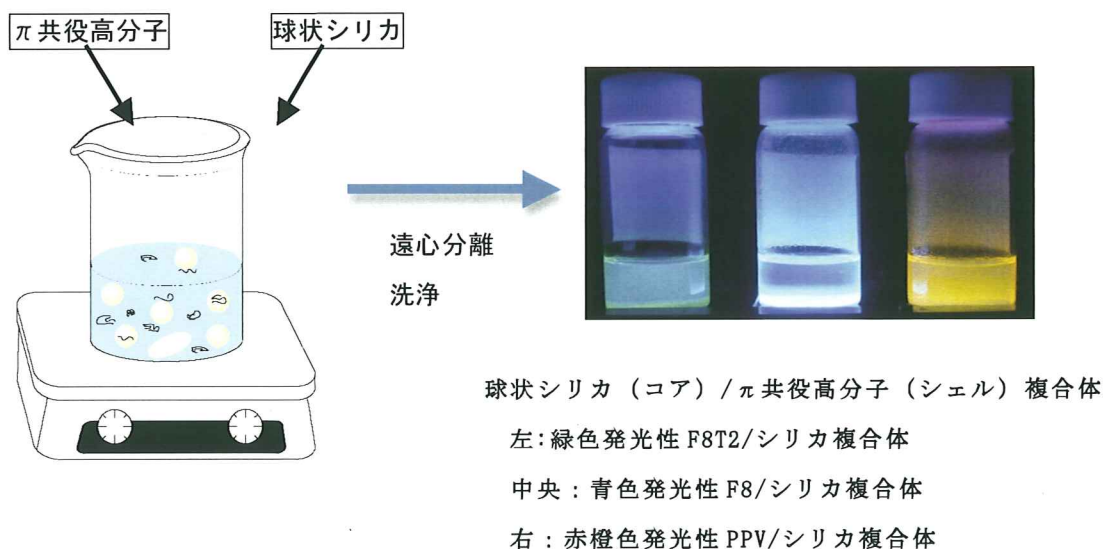
今回、シェル層として、分子構造(分子量、分子量分布)が明確な青色、緑色、赤橙色の蛍光性を示す3種類の直鎖型 π 共役高分子(Aldrich 製 **F8**, **F8T2**, **PPV**)を用いた。コア層として、形状や粒径分布、結晶系・非晶系、細孔の有無などの固体構造や微細構造が明確なセラミックス、真球状シリカ(東亜合成: 平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$)、直径 $30\text{nm}/100\text{nm}$ の細孔径を有する球状シリカ(ダイソー: 平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$)、アルミナ(新日鐵マテリアルズ; 平均粒径 $5\mu\text{m}$)、ルチルおよびアナターゼ型 TiO_2 (和光純薬: 平均粒径 $5\mu\text{m}$)、 ZnO (和光純薬: 平均粒径 $5\mu\text{m}$) を用いた。コア成分、シェル成分を有機溶媒(クロロホルム)に分散させ、室温にて1時間から半日程度攪拌接触するのみで、所望の可視発光性を有するコア/シェル構造体が形成できた。

材料設計指針は、セラミックス最表面層の M-OH と高分子 π 電子との弱い OH/π 相互作用 (約 $1\text{--}2\text{ kcal mol}^{-1}$) を高分子効果 (相乗効果) により重合度 (N) 倍に増幅することにより、 C-C 共有結合 (88 kcal mol^{-1}) にも匹敵する強い物理吸着力を発生させれば、どのような高分子鎖でもセラミックス表面に固定化できるというものである。従来法とは異なり、入手容易で安価かつ構造明確な素材を用い、常温・短時間で簡便に調整できるため、汎用性に富む手法である。非共役高分子でもセラミックス表面に固定化する可能性はあったが同定分析手段が限られ、セラミックス表面層にポリマーが固定化されているか不確定であった。

今回、紫外可視光励起で蛍光量子収率 80% 以上の可視発光性 π 共役高分子を用いることにより、高分子由来の発光・発光励起・吸収スペクトルの高感度測定ならびに蛍光顕微

鏡や肉眼観察が可能となり、蛍光性のコア/シェル構造体の形成が直接確認できた。物理吸着に対する機構解明や要因解明はこれからであるが、有機合成では分離精製のための吸着カラム法が知られ、アルミナ、シリカなどをカラム充填剤として、目的である低分子成分を分離し、副生成物である高分子量成分やポリマー様成分はカラム充填剤に吸着させていた。今回はこの手法をコア/シェル構造形成に積極的に応用したものである。

π 共役高分子は主鎖構造によりバンドギャップが自由に制御でき、可視発光特性や半導体特性を付与できる。セラミクスも組成によりバンドギャップ制御ができ、シリカ、 Al_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、ITO、 TiBaO_3 、 YBaCuO_{3-x} に代表されるように、絶縁性、半導性、強誘電性、熱的良導性、金属性、超伝導性などの諸物性を付与できる。このため、 π 共役高分子とセラミクスはともに主としてそれぞれの分野において、光・電子デバイス応用に向けた高性能化研究が活発に行われているが、単体材料としての加工性や機械的強度、耐熱性などに関する課題も残されている。今回のハイブリッド化手法により、単体材料としての短所を補い、両者の特徴を引き出したハイブリッド材料として、可視発光性のみならず、所望の物性が付与されたコア/シェル構造が常温・常圧、ワンポット操作で大量合成できる可能性を秘めている。今回使用した溶媒、未吸着の π 共役高分子は何度でも再利用でき、スピスコート法と異なり、材料ロスが殆どない合成法である。今回使用した3種類の π 共役高分子が Al_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 粒子にも吸着していることから、セラミクスと π 共役高分子の組み合わせは無限である。そのため汎用性に富み、形状やサイズを問わず多くのセラミクスに適用可能である。



〔適用分野〕 π 共役高分子増感型の半導体セラミクス (TiO_2 、 ZnO) 太陽電池、有機・無機ハイブリッドの白色発光体、熱線 (近赤外線) 吸収体、外部刺激応答性情報記録材料、プリンター用蛍光トナー/インクなどへの応用展開に向けた高分子-セラミクスハイブリッド型インク塗料としての可能性が期待される。