

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360276

研究課題名(和文)有機修飾された酸化物交互共重合体を用いた増幅光応答の実現

研究課題名(英文)Enhanced photoresponse in organically-modified oxo alternating copolymers

研究代表者

高橋 雅英 (TAKAHASHI, Masahide)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20288559

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円、(間接経費) 4,290,000円

研究成果の概要(和文)：ケイ酸-リン酸系交互共重合対を主鎖とする酸化物オリゴマーの分子設計に取り組んだ。有機シランとリン酸の反応条件により、所望の主鎖構造を有する3量体オリゴマーの合成手法を確立し、このオリゴマーを出発とすることで、中距離構造制御された非晶体を得る手法を確立した。無機ユニットの配列手法を確立し、分子構造と構成原子の両面から、物性設計が可能となった。得られた非晶体は、イオン性物質に対して良固体溶媒として作用し、バルク対薄膜などに生計可能である。希土類イオンや色素を添加した薄膜は、メモリー動作やレーザー材料として高い性能を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Silicate-phosphate oxo alternating copolymer was prepared through solventless condensation process. Reactivity of the starting reagents can be designed by the acid-base strength of them. Silicate-Phosphate-silicate or phosphate-silicate-phosphate trimer can be synthesized by optimizing the preparation conditions, which can be used as a fundamental structural units for organically-modified oxo copolymers. These new materials can enable us to control the chemistry and physics of the resultant materials through molecular structure and also chemistry. Some of organically-modified silicate-phosphate copolymers show an ability as a good solid-state solvent for rare earth ions and organic dyes. the doped polymers exhibit holographic memory or laser action with a low thresholds.

研究分野：無機材料・物性

科研費の分科・細目：5402

キーワード：有機-無機ハイブリッド材料 無溶媒プロセス 酸化物オリゴマー 交互共重合体

1. 研究開始当初の背景

有機系ポリマーの取り扱いやすさと無機系材料の実用性を兼ね備えた材料として、有機-無機ハイブリッド材料による光機能性材料の実現が期待され、酸化物主鎖に複数の酸化物ユニットを有する新しいハイブリッド材料の研究が盛んに進められている(例えば、Zhao et. al., *Nature Mat.* 2, 159 (2003), Gijs, et. al., *Nature Nanotech.*, 3, 589 (2007), Katayama et. al., *Adv. Mat.*, 17, 2596 (2005))。これらの研究では、酸化物ネットワーク構造が十分制御されていないために、物性設計の幅は制約される。最近では、MOF (Metal Organic Framework) 等、金属錯体による制御されたネットワーク構築も盛んに研究されているが、実用スケールの薄膜やバルクを形成するためにはさらなる研究が必要とされている (Yaghi, et al., *Nature* 423, 705 (2003), Li, et al., *Science* 325, 855 (2009))。

申請者は、酸化物主鎖の酸化物ユニットの配列を任意に制御可能、種々の機能性イオン、分子を高濃度で機能を損なうことなく添加可能、無溶媒プロセスによる合成が可能となる「有機修飾酸化物交互共重合体」を創出した。酸化物ユニットが交互に配列しているという構造的特徴により、異なる酸化物を高濃度で添加可能となり、組成設計性が極めて高い。これらの特徴を最大限に活用し、現在までに、低閾値レーザー発振材料 (*Appl. Phys. Lett.*, **92**, 071115 (2008))、リライタブルフォログラフィックメモリー材料 (*Adv. Func. Mater.* 19, 2569 (2009))、特異な温度光学効果を示す光硬化性材料 (*Appl. Phys. Lett.*, 89, 131916 (2006))、超低光損失光硬化性材料 (*J. Mater. Res.*, 21, 1286 (2006)) など種々の光機能性を開拓し報告している。

これらの現状を踏まえて、有機ポリマーの扱いやすさと無機物質の信頼性を兼ね備える、有機修飾酸化物交互共重合体による実用的な光機能素子の実現が、光情報処理社会に不可欠であると判断し、今回の申請に至った。

2. 研究の目的

提案者らが開発した新しい材料である交互共重合型酸化物主鎖を有する有機-無機ハイブリッド材料 (図 1) を用いて、光機能性微小光学素子を形成し、素子構造に由来する光極在性と新規材料の機能性を利用した高効率な光センシング素子の実現を目指す。交互共重合体構造を特徴とする新規有機-無機ハイブリッド材料は、従来にない広い範囲で組成制御が可能である。これまでに、ネットワークを構成する元素、側鎖の有機官能基、ゲスト機能性分子/イオンを

多彩に選択することにより様々な光機能性開拓を行ってきた。これらの研究成果をベースとし、(1)酸化物交互共重合体の化学設計による機能向上、(2)微小光学キャビティ表面修飾による高効率センシング素子の実現、(3)ナノ表面への精密コーティング技術の創出を目指す。

3. 研究の方法

有機修飾酸化物交互共重合体の機能性中心溶解性の向上および光局在型キャビティを用いた高電場強度場における増強された光機能性の実現を目指す。そのために、以下の研究項目について、研究者が今年度から赴任した大阪府立大学大学院学生 (3名) と協力して、研究を進める。

(1) 酸化物交互共重合型オキソポリマーの機能向上

(2) 微小光学キャビティによる低閾値マイクロレーザ、高効率非線形光学応答の実現

(3) ナノ表面への精密コーティング技術の創出

4. 研究成果

ケイ酸-リン酸系交互共重合体を主鎖とする酸化物オリゴマーの分子設計に取り組んだ。有機シランとリン酸の反応条件により、所望の主鎖構造を有する3量体オリゴマーの合成手法を確立し、このオリゴマーを出発とすることで、中距離構造制御された非晶体を得る手法を確立した。

得られた非晶体は、イオン性物質に対して良固体溶媒として作用し、メモリー動作やレーザー材料として高い性能を示すことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(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26件)

[1] Okada K., Ricco R., Tokudome Y., Styles M.J., Hill A.J., Takahashi M., Falcaro P.

“Copper conversion into Cu(OH)₂ nanotubes for positioning Cu₃(BTC)₂ MOF crystals: controlling the growth on flat, 3D architecture and patterns”

Adv. Funct. Mater., 24(14), 1969-1977, (2014) APR. (Cover page paper) 査読あり

DOI: 10.1002/adfm.201303303

[2] Kimura M., Tarutani N., Takahashi M., Karna S., Neogi A., Shimada R.

“Enhanced photoluminescence emission from anthracene-doped polyphenylsiloxane glass”

- Opt. Lett.*, 38(24), 5224-5227, (2013)
DEC. 査読あり
DOI: 10.1364/ol.38.005224
- [3] Tokudome Y., Okada K., Nakahira A., Takahashi M.
“Switchable and Reversible Water Adhesion on Superhydrophobic Titanate Nanostructures Fabricated on Soft Substrates: Photopatternable Wettability and Thermomodulatable Adhesivity”
J. Mater. Chem A (Communications), 2, 58-61(2013) OCT. (Back cover page paper) 査読あり
DOI: 10.1039/c3ta13536e
- [4] Fukuda M., Yoko T., Takahashi M.
“Decomposition free Al₂TiO₅-MgTi₂O₅ ceramics with low-thermal expansion coefficient”
New J. Glasses Ceram., 3(4), 111-115 (2013) OCT. 査読あり
DOI: [10.4236/njgc.2013.34018](https://doi.org/10.4236/njgc.2013.34018)
- [5] Ricco R., Malfatti L., Takahashi M., Hill A. and Falcaro P.
“Applications of magnetic metal-organic framework composites”
J. Mater. Chem. A, 1, 13033-13045 (2013) SEP. 査読あり
DOI: 10.1039/C3TA13140H
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/chin.201352273>
- [6] Carboni D., Malfatti L., Pinna A., Lasio B., Tokudome Y., Takahashi M., Innocenzi P.
“Molecularly imprinted La-doped mesoporous titania films with hydrolytic properties toward organophosphate pesticides”
New J. Chem., 37, 2995-3002 (2013) MAY. (selected as “NJC Hot Articles” & cover page paper) 査読あり
DOI: 10.1039/c3nj00291h.
- [7] Tokudome Y., Tarutani N., Nakanishi K., Takahashi M.
“Layered Double Hydroxide (LDH)-based Monolith with Interconnected Hierarchical Channels: Enhanced Sorption Affinity for Anionic Species”
J. Mater. Chem. A, 1, 7702-7708 (2013) APR. 査読あり
DOI: 10.1039/C3TA11110E
- [8] Okada K., Takamatsu Y., Nakahira A., Tokudome Y., Takahashi M.
“Highly oriented growth of titanate nanotubes (TNTs) in micro and confinement spaces on sol-gel derived amorphous TiO₂ thin films under moderate hydrothermal condition”
J. Sol-Gel Sci. Technol., 65, 36-40, (2013) JAN. 査読あり
DOI: 10.1007/s10971-012-2685-y.
- [9] Tokudome Y., Sato T., Hidaka M., Takahashi M.
“Controlled Site Modification of Inorganic Networks in Hybrid Photocurable Resins for High Thermal Crack Resistance”
J. Sol-Gel Sci. Technol., 65, 318-323, (2013) MAR. 査読あり
DOI: 10.1007/s10971-012-2938-9
- [10] Falcaro P., Lapierre F., Marmiroli B., Styles M., Zhu Y., Takahashi M., Hill A., Doherty C.
“Positioning an individual Metal Organic Framework particle using a magnetic field”
J. Mater. Chem. C, 1 (1), 42-45 (2013). 査読あり
DOI: 10.1039/c2tc00241h
- [11] Tokudome Y., Suzuki K., Kitanaga T., Takahashi M.
“Hierarchical Nested Wrinkles on Silica-Polymer Hybrid Films: Stimuli-Responsive Micro Periodic Surface Architectures”
Sci. Rep., 2, 683 (2012) SEP. (open access) 査読あり
DOI: 10.1038/srep00683
- [12] Doherty C., Gao Y., Marmiroli B., Amenitsch H., Lisi F., Malfatti L., Okada K., Takahashi M., Hill A.J., Innocenzi P., Falcaro P.,
“Microfabrication of Mesoporous Silica Encapsulated Enzymes using Deep

- X-Ray Lithography”,
J. Mater. Chem., 22, 16191-16195
 (2012) JUL. 査読あり
 DOI: 10.1039/c2jm32863a
- [13] Malfatti L., Tokudome Y., Okada K.,
 Yagi S., Takahashi M., Innocenzi P.,
 “Coffee stain-driven self-assembly of
 mesoporous rings”,
Micropor. Mesopor. Mater., 163(15),
 356-362 (2012) NOV. 査読あり
 DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.07.038
- [14] Takahashi M., Figus C., Malfatti L.,
 Tokuda Y., Yamamoto K., Yoko T.,
 Kitanaga T., Tokudome Y., Innocenzi
 P.
 “Strain driven self-rolling of hybrid
 organic-inorganic microrolls: interfaces
 with self-assembled particles”
NPG Asia Materials, 4, e22 (2012) JUL.
 DOI: 10.1038/am.2012.40. (open
 access) 査読あり
- [15] Doherty C.M., Knystautas E., Buso. D,
 Villanova L., Konstas. K, Hill A.J.,
Takahashi M., Falcaro P. “Magnetic
 Framework Composites for Polycyclic
 Aromatic Hydrocarbon Sequestration”
J. Mater. Chem., 22(23), 11470-11474
 (2012) APR. 査読あり
 DOI: 10.1039/c2jm31798b
- [16] Okada K., Tokudome Y., Falcaro P.,
 Takamatsu Y., Nakahira A., Takahashi
 M.
 “Titanate nanofunnel brushes: toward
 functional interfacial applications”
Chem. Commun., 48(49), 6130-6132
 (2012) APR. 査読あり
 DOI: 10.1039/c2cc32081a
- [17] Tokuda Y., Nishioka S., Ueda Y.,
 Koyanaka H., Masai H., Takahashi M.,
 Yoko T.
 “Organic-inorganic hybrid
 titanophosphate proton conductive
 membranes with graded monomer
 conversion”
Solid State Ionics, 206(5), 22-27 (2012)
 JAN. 査読あり
- DOI: 10.1016/j.ssi.2011.10.028
- [18] Figus C., Takahashi M., Casula M.,
 Innocenzi P.
 “Effect of diphenyldiethoxysilane on the
 self-organized formation of
 nanocrystalline layered organosilicates
 in organic-inorganic hybrid films”
J. Sol-Gel Sci. Technol., 60, 275-282
 (2011) DEC. 査読あり
 DOI: 10.1007/s10971-011-2463-2
- [19] Tokuda Y., Oka T., Takahashi M.,
 Yoko T.,
 “Inhomogeneous distribution of Na⁺ in
 alkali silicate glasses”,
J. Cer. Soc. Jpn, 119(12), 909-915
 (2011) DEC. 査読あり
 DOI: 10.2109/jcersj2.119.909
- [20] Innocenzi P., Figus C., Takahashi M.,
 Piccinini M., Malfatti L.,
 “Structural Evolution during
 Evaporation of a
 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane
 Film Studied in Situ by Time Resolved
 Infrared Spectroscopy”,
J. Phys. Chem. A, 115 (38),
 10438–10444 (2011) SEP. 査読あり
 DOI: 10.1021/jp204314b
- [21] Falcaro P., Normandin F., Takahashi M.,
 Scopece P., Amenitsch H., Costacurta
 S., Doherty C.M., Liard J., Lay M.D.H.,
 Lisi F., Hill A.J., Buso D.,
 “Dynamic control of MOF-5 crystal
 positioning using a magnetic field”
Adv. Mater., 23(34), 3867-3871 (2011)
 SEP. (cover page paper) 査読あり
 DOI: 10.1002/adma.201190133
- [22] Yao J., Tian Z., Guli M., Takahashi M.,
 Yoko T.,
 “Synthesis of Porous TiO₂ Thin Films
 via Sol-gel Method and Their
 Photocatalyst Performances”,
Mater. Sci. Forum, 687, 765-770 (2011).
 査読あり
 DOI:
 10.4028/www.scientific.net/msf.687.76

- [23] Innocenzi P., Figus C., Kidchob T., Takahashi M.,
 “Crystallization in hybrid organic–inorganic materials through self-organization from 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane”,
J. Cer. Soc. Jpn., 119 (6), 387-392 (2011) JUN. 査読あり
 DOI: 10.2109/jcersj2.119.387
- [24] Yao JX., Bai YM., Chen NF., Takahashi M., Yoko T.,
 “Sol-Gel Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity of Macroporous TiO₂ Thin Films”,
J. Am. Cer. Soc., 94(4), 1191-1197 (2011). 査読あり
 DOI:
[10.1111/j.1551-2916.2010.04205.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04205.x)
- [25] Ueno S., Takahashi M.,
 “Fabrication of inverse opal films of titania-polymer hybrid with a high refractive index modulation”,
J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 58(5), 297-300 (2011) MAY. [in Japanese] 査読あり
 DOI: 10.2497/jjspm.58.297
- [26] Kitanaga T., Inoue M., Takahashi M.,
 “Photo-induced formation and humidity response of micro wrinkled structures on titania-polymer hybrid films”,
J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 58(5), 301-306 (2011). [in Japanese]
 DOI: 10.2497/jjspm.58.301 査読あり

〔学会発表〕(計35件)

(1) **Mini-Symposium on Advanced Nanomaterials Design (Melbourne, Australia, 7, June, 2013)**

M. Takahashi

Responsive micro architectures on polymer-oxides hybrid films

The 17th International Sol-Gel Conference

(Madrid, Spain, 27, August, 2013)

(2) M. Takahashi

Stimuli-responsive periodic micro structures on oxide-polymer hybrid films **(27, August, 2013)**

(3) Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi, and M. Takahashi

Spontaneous formation of crystalline hydroxide monolith with interconnected hierarchical channels: enhanced adsorption capability for anionic species **(28, August, 2013)**

(4) N. Tarutani, Y. Tokudome, K. Nakanishi, and M. Takahashi

Synthesis and characterization of layered double hydroxide-based monolithic material with controlled hierarchical channels **(28, August, 2013)**

(5) **The 14th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-14) (Gifu, Japan, 25, January, 2014)**

Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi, M. Takahashi

Layered Double Hydroxide (LDH)-based Monolith with Interconnected Hierarchical Channels: Enhanced Sorption Affinity for Anionic Species

日本ゾル-ゲル学会第11回討論会

(6) 高橋雅英

ゾル-ゲル法による反応制御と機能創出
(2013年8月1日, 広島)

(7) 樽谷直樹, 徳留靖明, 高橋雅英,
中西和樹

化学組成および細孔構造が制御されモノリス型層状複水酸化物多孔体の合成と分子吸着挙動

(2013年8月1日, 広島)

ほか 29 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 雅英 (TAKAHASHI, Masahide)
大阪府立大学・工学(系)研究科・教授
研究者番号: 20288559

(2) 研究分担者

徳留靖明 (TOKUDOME, Yasuaki)
大阪府立大学・工学(系)研究科・助教
研究者番号: 50613296