

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750110

研究課題名（和文）共役高分子結晶を内包する金属ナノシェル複合体の創製と光電子機能発現

研究課題名（英文）Fabrication of  $\pi$ -conjugated polymer crystal core with metal nanoshell and the optoelectronic function

研究代表者

小野寺 恒信 (ONODERA TSUNENOBU)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10533466

研究成果の概要（和文）：独自に開発したハイブリッド化手法『可視光応答型光触媒還元法』を改良・発展させ、共役高分子結晶と金属により構成されたハイブリッドナノ結晶を構造制御することに成功した。さらに、低光散乱損失の薄膜手法の開発に成功し、非線形光学特性や光電変換特性・触媒活性についてハイブリッド化に伴う新規物性の一端を明らかにすることが出来た。

研究成果の概要（英文）：Well-defined hybridized nanocrystals composed of  $\pi$ -conjugated polymers and metals were successfully fabricated by using modified “visible-light-driven photocatalytic reduction method”. In addition, novel nonlinear optical properties, photo-electric conversion and catalytic properties of their hybridized nanocrystals were investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：有機材料化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子、有機ナノ結晶、有機・無機ハイブリッド、表面プラズモン共鳴、光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

共役高分子結晶は分子の持つ異方性がマクロに現れたり、秩序構造に由来する優れた物性が発現するものの、結晶成長の難しさや分子結晶の加工性の低さが進歩を拒んできた。そこで申請者らは、「再沈法」で $\pi$ 共役系有機・高分子をナノ結晶化することにより、散乱損失の少ない累積多層膜や配向異方性を付与したナノ結晶分散体に加工できることを例証し、さらにサイズ・形態制御法を確立することで、有機ナノ結晶特有のサイズ依

存性を見出してきた。そのような背景のもと、 $\pi$ 共役系有機・高分子ナノ結晶の新展開を開拓するべく、ハイブリッド化に着手した。すなわち、構造制御された異種材料をナノサイズ領域で接合できれば、それぞれの特性を相乗的に活かした全く新しい材料系を提案できるだろうという発想に至った。特に着想のきっかけを与えたのは“内部に空孔を有する金属ナノシェル構造 (*MRS Bull.*, **30**, 362 (2005).)”である。これは1) コア・シェル比を変えることで表面プラズモンの共鳴周

波数を広帯域（近紫外から赤外）で制御でき、  
2) ナノシェル内外では入射光電場が著しく  
増強される (*J. Phys. Chem. B*, **109**, 1689  
(2005).) という興味深い材料である。しか  
し、当初の金属ナノシェル構造体では、コア  
は単なる鋳型としての役割しか果たしてお  
らず、ナノシェル内部に生じる光電場増強空  
間を積極的に利用した光機能材料はなかつ  
た。そこで、コアとして、特有のサイズ効果  
を示す $\pi$ 共役系高分子ナノ結晶を導入する  
ことで、有機・金属双方の機能を相乗的に活  
かしたハイブリッドナノ構造を創製できる  
だろうと考えた。

## 2. 研究の目的

独自に開発した可視光応答型光触媒還元  
法を基盤技術として、新たなナノ複合体の創  
製とその集積化を行い、新規光電子機能発現  
を目指す。具体的には、反応制御因子を明確  
にすることでめっきの位置制御と表面凹凸  
を解決し、コア形状を制御した金属ナノシ  
ェル複合体を創製する。次いで、静電吸着法  
で作製した複合体集積膜を用いて、ハイブリ  
ッド化によって発現する機能、非線形光学特  
性や光電変換特性の向上、触媒特性などを実  
証する。同時に、本作製手法をナノレベルの  
めっきにまで発展させることを目指す。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、申請者が開発した $\pi$ 共  
役系高分子と金属とのハイブリッド化手法  
である「可視光応答型光触媒還元法」を発  
展させ、高次構造制御された新規ハイブリ  
ッド構造体の創製と、静電吸着法を用いた  
集積化を行う。同時に、照射光の制御によ  
って本手法を $\pi$ 共役系有機・高分子材料表  
面での金属パターンニングへ展開すること  
で、位置制御された「ナノめっき」が可能  
なことを実証する。作製された複合体の機  
能評価については、非線形光学特性や光電  
変換特性の向上、触媒特性の向上を世界に  
さきがけて実証する。

具体的項目としては、

- (1) 新規な「有機・高分子ナノ結晶をコアと  
する金属ナノシェル複合体」の創製
  - ① 有機・高分子ナノ結晶コアの作製  
再沈法とMW法による核発生と結晶成  
長の制御
  - ② 金属ナノシェルの作製  
pHの精密制御と超音波による反応促進
- (2) 「有機・高分子ナノ結晶をコアとする金  
属ナノシェル複合体」の構造評価  
各種顕微鏡観察、分光計測、組成分析
- (3) ナノ複合体の集積化  
静電吸着法または、電着による薄膜作製

- (4) 「PDA ナノ結晶をコアとする金属ナノシ  
ェル複合体」の三次非線形光学特性の  
評価  
薄膜化した試料のz-scan法による非線  
形光学特性評価

- (5) 光電変換特性の評価  
交互積層薄膜の光電変換特性評価

- (6) 触媒特性評価  
有機・高分子ナノ粒子に担持された白  
金ナノ粒子の触媒特性評価

- (7) ナノめっき技術の確立  
反応制御因子を明確にした上で、より精  
緻なめっきを実現する。

## 4. 研究成果

(1) 本研究課題では、まず始めに、独自に開  
発した $\pi$ 共役系高分子と金属とのハイブリ  
ッド化手法『可視光応答型光触媒還元法』の  
反応制御因子を再度明確にすることで、高次  
構造制御された新規ハイブリッド構造体を  
創製することを目指した。ここで、構造制御  
は、コアのサイズ形態制御とシェルの構造制  
御に分けられる。前者は、ナノ結晶だけで  
なくハイブリッドナノ結晶の物性評価・機能  
発現に関わる、根幹を成す重要な課題と言  
える。一方、後者は被覆率や凹凸が物性発  
現にどのように関係するかを知る上で極め  
て重要な課題である。同時に、反応制御因  
子をより明確にすることで $\pi$ 共役系高分子  
材料表面において、制御された金属めっき  
へ発展する可能性が高い。そこで、再沈法  
とマイクロ波(MW)照射を組み合わせた上  
に、注入時の脈流を抑制したパルスレスポン  
プを導入することで、 $\pi$ 共役系高分子ナノ結  
晶の単分散化と量産を達成した。ついで、  
励起光の波長/強度依存性、温度依存性、  
pH依存性、超音波照射の導入、犠牲剤の  
添加効果などの反応制御因子を詳細に再  
検討した結果、波長選択された可視光と  
超音波との同時照射に反応促進効果が認め  
られ、再現性良くポリジアセチレン(コア)  
-銀(シェル)ハイブリッドナノ結晶が作製  
できるようになった。これは、反応場であ  
るポリジアセチレンナノ結晶表面への金属  
イオンの拡散が反応の律速になっていたこ  
とから、攪拌の効果があったと考えている  
(種々の実験から、ソノケミストリー効果  
ではないことが明らかとなった)。また、反  
応溶液のpHを精密に制御することで被覆  
率が大きく影響されることも明らかとなっ  
た。これは、ポリジアセチレン中の正孔の  
消費に深く関わっていることが反応機構を  
考慮することで明らかとなった。以上から  
明確になった反応制御因子を最適化するこ  
とで、「有機・高分子ナノ結晶をコアとする  
金属ナノ

シェル複合体」を構造制御することに成功した。

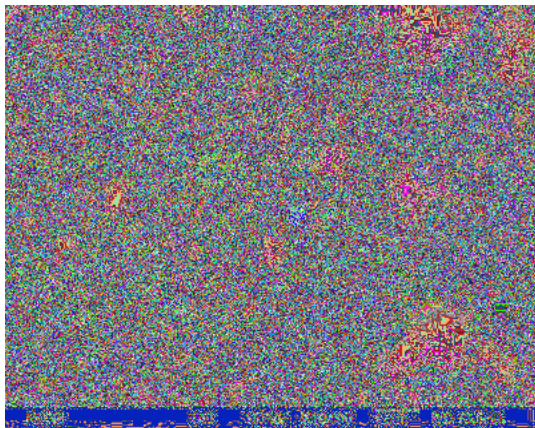


図 1 ポリジアセチレンナノ結晶をコアとする Ag ナノ粒子シェル複合体

(2) 続いて、「有機・高分子ナノ結晶をコアとする金属ナノシェル複合体」の構造評価を行った。まず、SEM・TEM 観察によって、(1)における反応条件と精製したナノ結晶・ハイブリッドナノ結晶の形態との相関を明らかにできた。一方、分光計測に置いては、被覆率の違いによる吸収スペクトル変化を明らかにした。被覆率の増大に伴い、一端は表面プラズモン共鳴ピークが長波長シフトするものの、次第に短波長側へ押し戻されることが実験的に明らかとなった。これは、以前として精密に凹凸が制御出来ていないことと、被覆率の増大に伴ってシェル相の厚さまで増大していることに起因していることが、Mie 散乱理論によるシミュレーションによって明らかになった。今後、被覆率と膜厚の独立制御という課題・目標も明確になった。

(3) 作製したハイブリッドナノ結晶を薄膜化するため、静電吸着法を試みた。用いる高分子電解質・濃度・浸漬時間等の最適化を行ったものの、膜上にハイブリッドナノ結晶の凝集体が生成してしまい、薄膜の作製には成功しなかった。そこで、ITO 電極を用いた電着を試みた。ここでも、印加電圧・印加時間・濃度の最適化を行ったが、凝集体の生成を防ぐことはできず、作製した薄膜は散乱損失の大きなものになってしまった。そこで、薄膜化を一から考え直し、分散安定性の向上のために高分子安定剤の導入。新たな薄膜化手法の開発を試みた。安定剤としてはポリビニルアルコールが有効であることが分かった。排除体積効果による安定化と考えている。さらに、高分子微小球の配列手法としてこれまで用いてきたテーパードセル法を改良することでハイブリッドナノ結晶の薄膜化ができることが明らかとなった。特に、基板との接着分子層を導入したテーパードセル法が極めて有効で、これまで困難であった低散乱損失の薄膜を作製す

ることに成功した。

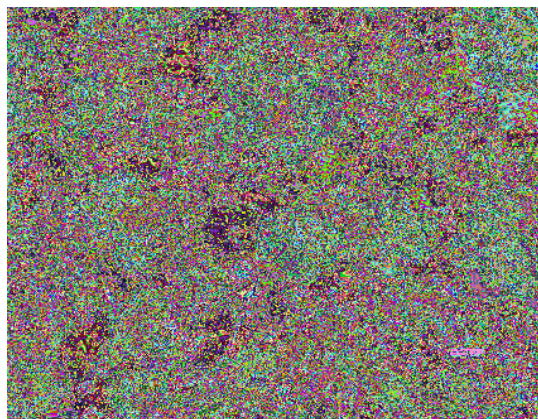


図 2-1 静電吸着法による成膜されたナノ結晶薄膜：膜上に凝集体が存在し、光散乱損失が大きい。



図 2-2 改良されたテーパードセル法で作製されたハイブリッドナノ結晶薄膜（低倍率）：大面積で均一に成膜されていることが明らかで、実際、光散乱損失が大きく低減した。

(4) 薄膜化した試料の非線形光学特性を評価した。Z-scan 法による測定を行い、薄膜化したハイブリッドナノ結晶の非線形屈折現象を低閾値で観測することに成功した（z-scan 法の測定は、産業技術総合研究所木村龍実研究員、島田悟主任研究員のご協力を得て測定させていただいた）。しかし、集光する光学系のため、サンプルの耐光性や薄膜内の不均一性が問題となり、一サンプルで一連の測定（パワー依存性・波長分散特性等）まで明らかにすることができなかった。

そこで、ポンプ-プローブ法による測定も行うこととした（ポンプ-プローブ法による測定は、物質・材料研究機構 武田良彦 主席研究員（現グループリーダー）のご協力での測定させていただいた）。さらに、非線形光学感受率を見積もる際に必要となる「誘電率の波長分散」の測定を分光エリプソメトリーで行った。分光エリプソメトリーで評価した誘電率スペクトルの形状は、PDA と金属の 2 成

分で考えた Maxwell-Garnett 理論と類似した結果であり、測定は概ね妥当と考える。続いて三次非線形光学特性の評価を行った。ポンププローブ法を用いて改めて評価し直したところ、いずれのサンプルについても良好な非線形光学応答を計測し、組成の違いで比較することができた。いずれのサンプルにおいても応答速度は 1-2 ps 程度であった。さらに、当初はハイブリッド化の効果がないと考えていた白金とのハイブリッドナノ結晶においても、近赤外波長領域に新たな非線形光学応答を観測し、界面準位の形成などの可能性を考察している。ポンプ光の波長依存性の測定まで期間内に明らかにすることはできなかったが、本測定法で明らかに出来る可能性を示せたことは今後に大きな期待が持てると考えている。

(5)PDA ナノ結晶と銀ナノ粒子との積層薄膜について光電変換特性を評価した(本実験は、九州大学 秋山毅助教(現滋賀県立大学 准教授)、山田淳教授との共同研究として行われた)。積層数を増やすことが求められたため、ハイブリッドナノ結晶ではなく、PDA ナノ結晶と Ag ナノ粒子の交互積層膜を用いて光電変換特性と評価した。その結果、光電流の増加を見出し、本成果を論文発表した。

(6)フタロシアニン粒子が Pt ナノ粒子の高担持媒体となることを見出し、反応条件の違いから、フタロシアニン粒子上で均一に吸着した状態と凝集して吸着した状態を作り分けることに成功した。九州大学 金子賢治准教授に 3D-TEM 測定を依頼することで、Pt 担持フタロシアニン粒子における Pt ナノ粒子の分布状態を詳細に明らかにすることに成功した。さらに、九州大学 石原達己教授のご協力の下、触媒活性について、Pt ナノ粒子の分布状態の違いによる影響を明らかにすることができた。本成果は論文発表した。

(7)以上で明らかにした反応制御因子をもとに、ナノめっきの可能性を探った。ここでは、二次元面内での位置制御しためっきを試みるため、薄膜化しやすいポリアルキルチオフェンを基質に用いた。金属として、サイズを小さく制御しやすい Pt を用いて、光照射した領域へのめっきを試み、SEM 観察や EPMA 測定により評価を行った。その結果、光照射をマスクで制限した場合でも照射光の回折による回り込みで、マイクロメートル以下で制御しためっきは困難であることが分かった。さらに、水溶液中で行っているため、還元され核発生した Pt が拡散してからポリアルキルチオフェン上に吸着している可能性もある。現状までのところ、数マイクロメートルの精度でのめっきには成功し、光触媒還元後の無電解め

っきにより、連続相を作ることに成功した。

以上のように研究期間 2 年間において、光触媒還元法の制御因子を明白にすることで、より構造制御されたハイブリッドナノ結晶の作製に成功するとともに、それらの薄膜化手法を開発できたことで、ハイブリッド化ともなう非線形光学特性・光電変換特性・触媒活性を明らかにすることができた。本研究を通して、新たな課題や可能性が見つかり、今後の研究展開にも大いに期待が持たれる。

## 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 7 件)

- ① T. Akiyama, A. Masuhara, Y. Matsuda, T. Arakawa, T. Munaoka, T. Onodera, H. Oikawa and S. Yamada, Fabrication and Photocurrent Generation of Multilayer Assemblies Consisting of Silver-Nanoparticles, Polydiacetylene, and Polyions, Japanese Journal of Applied Physics, 50, 04DH15-1-04DH15-4 (2011) 査読有
- ② 小野寺恒信、笠井均、中西八郎、及川英俊、有機ナノ結晶のハイブリッド化と光材料への応用、化学工業、62 巻、7[255]-13[261] (2011) 査読無
- ③ 小野寺恒信、及川英俊、有機ハイブリッドナノ結晶の生成過程とその光物性、日本結晶成長学会誌、37 巻、310-317 (2010) 査読無
- ④ T. Yokoyama, H. Masuhara, T. Onodera, H. Kasai, H. Oikawa, “Plasmon-Enhanced Photopolymerization of SU-8 on Rough Gold Surfaces”, Journal of Physical Chemistry C, 114, 19596-19599 (2010) 査読有
- ⑤ H. Oikawa, T. Onodera, A. Masuhara, H. Kasai, H. Nakanishi, “New Class Materials of Organic-Inorganic Hybridized Nanocrystals / Nanoparticles, and Their Assembled Micro- and Nano-Structure toward Photonics”, Advances in Polymer Science, 231, 147-190 (2010) 査読有
- ⑥ K. Kaneko, K. Furuya, Ana B. Hungria, Juan-Carlos Hernandez-Garrido, P. A. Midgley, T. Onodera, H. Kasai, Y. Yaguchi, H. Oikawa, Y. Nomura, H. Harada, T. Ishihara, N. Baba, “Nanostructural characterization and catalytic analysis of hybridized platinum/phthalocyanine nanocomposites”, Journal of Electron Microscopy, 58, 289-294 (2009) 査読有

- ⑦ T. Onodera, M. Nakamura, Y. Takaya, A. Masuhara, Y. Wakayama, N. Nemoto, H. Oikawa, "Encapsulation of  $\pi$ -Conjugated Polymer Nanocrystals and Ordered Array Structure toward Photonic Nanomaterials", Journal of Physical Chemistry B, 113, 11647-11651(2009) 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① 小野寺恒信 他, Optical Properties of Ag-Deposited Polydiacetylene Nanocrystals, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), 2010年12月16日, ハワイ (米国)
- ② 加藤聡, 小野寺恒信 他, ファイバー状 PDA ナノファイバー構造体の作製と構造解析, 第59回高分子討論会, 2010年9月16日, 札幌
- ③ 高橋康平, 小野寺恒信 他, ポリジアセチレン(コア)-銀(シェル)型ハイブリッドナノ結晶薄膜とその光学特性, 第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月16日, 長崎
- ④ 横山喬大, 小野寺恒信 他, 金ナノ構造体を用いた表面プラズモン増強場での光重合反応, 第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月16日, 長崎
- ⑤ 飯森友紀, 小野寺恒信 他, 低次元ポリジアセチレンナノファイバー薄膜の作製と光学特性評価, 第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月14日, 長崎
- ⑥ 高橋康平, 小野寺恒信 他, Fabrication and Optical Properties of Core-Shell Type Hybridized Nanocrystals Thin Films, Korea-Japan Joint Forum 2010 (KJF2010), 2010年8月24日, 北九州
- ⑦ 横山喬大, 小野寺恒信 他, Investigation of Surface Plasmon Resonance-Induced Photopolymerization, JSPS/NRF 3rd Joint Seminar for Nanomaterials, 2010年6月25日, 釜山 (韓国)
- ⑧ 小野寺恒信,  $\pi$ 共役系高分子と金属ナノ構造からなる複合体の構造制御, 分子研研究会 プラズモン増強光電場の分子科学研究への展開, 2010年6月18日, 岡崎
- ⑨ 高橋康平, 小野寺恒信 他, コア(ポリジアセチレン)-シェル(銀)型ハイブリッドナノ結晶薄膜の作製とその光学特性評価, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月27日, 横浜
- ⑩ 小野寺恒信, Hybridized Nanocrystals and Their Ordered Structures for Photonic Materials, 3rd Taiwan-Japan Joint Symposium on Organized Nanomaterials and Nanostructures Related to Photoscience, 2010年3月23日, Hualien (Taiwan)
- ⑪ 加藤聡, 小野寺恒信 他, Fabrication and structural analysis of helical polydiacetylene nanofibers, JSPS アジア研究教育拠点形成事業 第2回合同セミナー, 2010年2月25日, 慶応大学
- ⑫ 高橋康平, 小野寺恒信 他, Fabrication and optical properties of thin-film polydiacetylene (core)-silver (shell) hybridized nanocrystals, JSPS アジア研究教育拠点形成事業 第2回合同セミナー, 2010年2月25日, 慶応大学
- ⑬ 加藤聡, 小野寺恒信 他, 両親媒性ポリジアセチレンナノファイバーの作製と評価, 2009年11月19日, 弘前大学
- ⑭ 高橋康平, 小野寺恒信 他, ポリジアセチレン(コア)-銀(シェル)ハイブリッドナノ結晶の薄膜化とその光学特性評価, 2009年11月19日, 弘前大学
- ⑮ 小野寺恒信, New Class Materials of Organic-Inorganic Hybridized Nanocrystals, The 16th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME' 16), 2009年9月27日, Changchun (China)
- ⑯ 横山喬大, 小野寺恒信 他, Fabrication of silver (core)-polydiacetylene (shell) hybridized nanocrystals for nonlinear optical properties, ICOPE2009/ICON011, 2009年9月22日, Beijing (China)
- ⑰ 小野寺恒信 他, コア-シェル型ポリジアセチレン-金属ハイブリッドナノ結晶の構造制御, 第58回高分子討論会, 2009年9月17日, 熊本大学
- ⑱ 加藤聡, 小野寺恒信 他, 両親媒性ポリジアセチレンナノ結晶の作製, 第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月10日, 富山大学
- ⑲ 高橋康平, 小野寺恒信 他, ポリジアセチレン(コア)-銀(シェル)ハイブリッドナノ構造体の作製とその光学特性評価, 第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月10日, 富山大学
- ⑳ 小野寺恒信 他, Reaction control at strong photon-molecule coupling fields induced on organic-metal hetero nano-interface ~ Hybridized nanoparticles composed of  $\pi$ -conjugated molecule and noble metal ~, The International Symposium on Advances in Nanostructure-Enhanced Photochemical Reactions and Photoenergy Conversion, 2009年7月16日, Leuven (Belgium)

〔図書〕（計2件）

- ① 及川英俊, 小野寺恒信 他, シーエムシー出版, 「プラズモンナノ材料の最新技術」, 2009, 95-104
- ② 小野寺恒信 他, 「Springer-Verlag, Nano-hybridization of Organic-Inorganic Materials」, 2009, 81-100

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小野寺 恒信 (ONODERA TSUNENOBU)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号: 10533466

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし