

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350099

研究課題名（和文） 透明低密度有機高分子の薄膜化と光学材料への展開

研究課題名（英文） Thin film preparation and its extension to photofunctional devices of low-density organic polymer with transparency

研究代表者

長井 圭治（NAGAI KEIJI）

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：30280803

研究成果の概要（和文）：

低密度高分子材料の用途は広く、歴史も長いがエアロゲル法の導入により100 nmのレベルまで微細化され、可視光が散乱されなくなり、「透明低密度材料」が実現している。しかし、有機高分子の例は多くない。本研究によって、そのサイズを10nm程度にまで微細化することに成功した。その支配因子について、エアロゲル前駆体のゲル化過程に着目して、検討を行った結果、溶媒と高分子との相互作用の強さを変えることが、キープロセスであることを明らかにした。また、光学材料化に関しては、おもに有機半導体p-n接合体の光触媒化とその透明高分子材料への担持について進め、有機アミン、アミド、アルデヒド、チオールといった揮発性有機物の二酸化炭素への無機化分解を実証した。

研究成果の概要（英文）：Low density plastic materials have long history and reaches to transparency based on its small pore size less than wavelength of light. In comparison to inorganic aeregel, organic one has small example numbers. In the present project, the size of pore has been minimized to 10 nm. The control of the pore size was investigated from the view point of the gelation to form precursor. As for the photo functionalization, visible light responsive photocalyst was incorporated to the aerogel. The evaluation of the photocatalysis was done for the oxidation of aldehyde, amine, thiol, and amide, to carbondioxide.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2011年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2012年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			0
年度			0
総計	8,600,000	2,580,000	11,180,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子機能材料

1. 研究開始当初の背景

低密度高分子材料は水上浮遊体、衝撃緩衝材、断熱材、軽量構造材なその用途に長い歴史を持つ。従来は発泡法により製造され、空隙のサイズは 10 ミクロン程度であったが、凍結脱気法やエアロゲル法の導入により 100 nm のレベルまで微細化されている。特にエアロゲル法は、高分子ゲルの溶媒を超臨界流体を経由させて乾燥、除去させる方法であり、ほとんど乾燥時に収縮が起こらず、ゲルの微細構造に対応した空隙構造を得ることが可能である。それに伴い、可視光が散乱されなくなり、「透明低密度材料」が実現している。有機高分子エアロゲルは、シリカ等の無機エアロゲルの例に比べれば多くないが、レゾルシノーホルムホルムアルデヒド重合体(RF)に端を発し、焼成による炭素化を含めた形で研究が進められている。

2. 研究の目的

ポーラス構造の微細化により、低密度材料の透明化を行い、それを光学的に利用することを目的とする。高比表面積なナノ構造を有するにもかかわらず、固体バルクのようにセンチメートル以上の一枚板で扱うことができるため、懸濁液や粉体のような流体へ分散させずに利用できる。また可視光波長よりも十分小さいため、光散乱も起こらない。こうした特徴を光学材料に展開させる。

3. 研究の方法

薄膜エアロゲル製造をこれまでに明らかにしている手法及び改良法により行った。フロログルシノーホルムカルボン酸-ホルムアルデヒド交互重合体をケーススタディに、空隙構造のサイズと溶媒の影響を検討した。これらのキャラクターゼーションを共同研究も含めた種々の手法により行った。応用には、ほかの高分子材料も加えて、透明低密度薄膜に、ナノ粒子、半導体微粒子を担持させ、揮発物質分解光触媒などの光学材料への展開を試みた。

4. 研究成果

本研究によって、そのサイズを10nm程度にまで微細化することに成功した。その支配因子について、エアロゲル前駆体のゲル化過程に着目して、動的光散乱測定、NMRによる拡散速度の見積もりを行い、溶媒と高分子との相互作用の強さを変えることが、キープロセスであることを明らかにした。また、芳香族を有さないことからより短波長の透明化が期待され、同時に未利用の天然資源であるキチンについても以上の知見にもとづいて透明エアロゲル化を行った。

一方で光学材料化に関しては、おもに有機

半導体 p-n 接合体の光触媒化とその透明高分子材料への担持について進めた。金属フタロシアニンを p 型半導体として、フラーレンを n 型半導体として取り上げ、この複合ナノ粒子を合成し、有機アミン、アミド、アルデヒド、チオールといった揮発性有機物の二酸化炭素への無機化分解を実証した。またその機構を光電気化学特性と関連づけて考察し、p-n 接合が本質的な役割を果たしていることを示した。これらの有機半導体の高分子担持についても例を示した。

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 8 件)

- 1) 長井圭治, 阿部敏之 "有機太陽電池の活性層を用いた全可視光応答光触媒 -汚濁物質分解・水分解へむけて-" (Full-spectrum-visible-light photocatalyst based on the active layer of an organic solar cell -towards water splitting and volatile molecule degradation-) *高分子論文集 KOBUNSHI RONBUNSHU Japanese Journal of Polymer Science and Technology*, **70** (2013) in press.(査読有)
- 2) Shuai Zhang, Toshiyuki Abe, Tomokazu Iyoda, and Keiji Nagai* "Photoelectrode Characteristics of Partially Hydrolyzed Aluminum Phthalocyanine Chloride/Fullerene C₆₀ Composite Nanoparticles Working in a Water Phase" *Molecules*, **17** (9), 10801-10815, (2012). (査読有)
- 3) Shuai Zhang, Prabhakarn Arunachalam, Toshiyuki Abe, Tomokazu Iyoda, and Keiji Nagai* "Photocatalytic Decomposition of N-methyl-2-pyrrolidone, Aldehydes, and Thiol by Biphasic and p/n Junction-like Organic Semiconductor Composite Nanoparticles Responsive to Full Spectrum of Visible Light" *J. Photochem. Photobiol. Part A Photochem.*, **244**, 18-23, (2012). (査読有)
- 4) Arunachalam Prabhakarn, Shuai Zhang, Toshiyuki Abe, Tomokazu Iyoda, and Keiji Nagai* "Synthesis and characterization of Biphasic Vanadyl phthalocyanine and C60 composite nanoparticles through a reprecipitation process" *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **37**[2] 205- 208 (2012). (査読有)

- 5) Shuai Zhang, Toshiyuki Abe, Tomokazu Iyoda, Takayoshi Norimatsu, and Keiji Nagai* "Organic Semiconductor Nanoparticles with Heterojunctions Composed of Fullerene C60 and Zinc Phthalocyanine and Their Application to Visible-Light-Responsive Photocatalysts" Transactions of the Materials Research Society of Japan, 36[2] 177-181 (2011). (査読有)
- 6) Liqin Ge*, Jianyu Ji, Lingling Bai, Teng Fei, Weichen Wang, Keiji Nagai, Hiroaki Nishimura, Yasukazu Izawa, Kunioki Mima & Takayoshi Norimatsu "Effect of Nd:YAG Laser Energy on Multilayer Hollow Nanofiber Target's Extreme Ultraviolet Conversion Efficiency" *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **50** (9), 1761-1770, (2011) (査読有)
- 7) Shuai Zhang, Ryohei Sakai, Toshiyuki Abe, Tomokazu Iyoda, Takayoshi Norimatsu, and Keiji Nagai* "Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Biphasic Organic p- and n-Type Semiconductor Nanoparticles Fabricated by a Reprecipitation Process" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3** (6), 1902-1909, (2011). (査読有)
- 8) Keiji Nagai*, Kohei Miyamoto, Tomokazu Iyoda, Cao Pan, Zhongze Gu "Monolithic and Low-Density (<50 mg/cm³) Metal Oxides Fabricated Using Electrospinning: Vanadium Oxide and Copper Oxide Examples" *Fusion Sci. Technol.*, **59** (1), 216-220, (2011). (査読有)
- [学会発表] (計 11 件)
- 1) Keiji Nagai, Prabhakarn Arunachalam, Tomokazu Iyoda, Toshiyuki Abe "FULL-SPECTRUM VISIBLE-LIGHT-RESPONSIVE ORGANOPHOTOCATALYST FILM" International Symposium on Polymer Chemistry (PC2012), ChangChun, Jun 2-Jun 6, 2012 (invited)
- 2) 荒井理沙、彌田智一、長井圭治 "セルソース誘導体エアロゲルによるホルムアルデヒドの吸着" 第60回高分子討論会、岡山大学、2011/9/28 (ポスター)
- 3) 幡野亜由美、波多野慎悟、彌田智一、長井圭治 "フロログルシノールとフロログルシノールカルボン酸を用いたフェノール樹脂由来多孔質ゲルの合成とナノ構造に関する研究" 第60回高分子討論会、岡山大学、2011/9/28-30 (ポスター)
- 4) Keiji Nagai, Ayumi Hatano "Low density plastics target fabrication and its deuteration for laser-induced D-D reaction" Workshop on Ashura (Asia laser plasma) Project 2011, Kanazawa ANA Crown hotel, Nov 25-Nov 30, 2011 (invited)
- 5) Ayumi Hatano, Shingo Hadano, Tomokazu Iyoda, and Keiji Nagai "Influences of the affinity between exchange solvents and organic aerogels consisting of phenols and formaldehyde" The 18th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'18) 2011, Tianjin, Sep 16-Sep.18, 2011 (oral)
- 6) Keiji Nagai, Yuzuri Yasuda, Ichirou Kimishima, Tomokazu Iyoda, Toshiyuki Abe "Full-Spectrum Visible-Light-Responsive Organophotocatalyst Film for Removal and Degradation of Low Concentration Volatile molecules" The 18th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'18) 2011, Tianjin, Sep 16-Sep.18, 2011 (invited)
- 7) Keiji Nagai "PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY ORGANIC SEMICONDUCTORS WITH P-N JUNCTION RESPONSIVE TO FULL-SPECTRUM VISIBLE LIGHT", INV-S13-11, The 14th Asian Chemical Congress 2011 (14 ACC) 2011, Bangkok, Sep 5-Sep.8, 2011 (invited)
- 8) Risa Arai and Keiji Nagai "Transparent adsorbent materials consisting of cellulose derivatives" The 6th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISIMME'6) 2011, Beijing, June 6-June 9, 2011 (poster)
- 9) Keiji Nagai, Shuai Zhang, Yuzuri Yasuda, Ichirou Kimishima, Tomokazu Iyoda, Toshiyuki Abe "Degradation of Organic Compounds Using Organophotocatalyst with p-n Junction Responsive to Full-Spectrum Visible Light" The 6th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering

(ISIMME'6) 2011, Beijing, June 6-June 9,
2011 (invited)

10) Ayumi HATANO, Shingo HADANO,
Tomokazu IYODA, Keiji NAGAI "Effect of
solvent exchange in preparation of aerogels
consisting of resorcinol and phloroglucinol
carboxylic acid" The 6th International
Symposium on Integrated
Molecular/Materials Engineering
(ISIMME'6) 2011, Beijing, June 6-June 9,
2011 (poster)

11) 幡野亜由美、波多野慎悟、彌田智一、長
井圭治” フロログルシノールとフロログ
ルシノールカルボン酸を用いたフェノール
樹脂由来多孔質ゲルの合成と化学構造
解析” 第60回高分子年次大会、大阪国際
会議場、2011/5/24-27 (ポスター)

[その他]

東京工業大学 彌田・長井研究室ホームペー
ジ

<http://ime.res.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長井 圭治 (NAGAI KEIJI)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：30280803

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

彌田 智一 (IYODA TOMOKAZU)

東京工業大学・フロンティア研究機構・教
授

研究者番号：90168534

波多野 慎悟 (HADANO SHINGO)

高知大学・理学部・助教

研究者番号：70397157

阿部 敏之 (ABE TOSHIYUKI)

弘前大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20312481

乗松 孝好 (NORIMATSU TAKAYOSHI)

大阪大学・レーザーエネルギー学研究セン
ター・教授

研究者番号：50135753