

(続紙 1)

京都大学	博士 (工 学)	氏名	大 塚 剛 史
論文題目	Functionalization of Organic-Inorganic Nano-Hybrids Utilizing Inorganic Nanoparticles (無機ナノ粒子を利用した有機無機ナノハイブリッドの機能化)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、ポリマーやナノ粒子表面の化学構造、相互作用を活かし、優れた光機能を有する有機無機ナノハイブリッド材料の創出を論じた結果をまとめたものであって、7章からなっている。 序論において、透明ナノハイブリッド、発光性ポリマーコンポジット、刺激応答性ポリマーコンポジットなどの光機能を有する複合材料を目指した過去の論文を紹介し、その特徴と機能について触れた後、本論文の目的や特色、各章の概要が述べられている。 ジルコニアは高屈折率を有するため、高屈折ポリマーコンポジットへの応用が期待されている。しかしこれまでに、シングルナノサイズのジルコニア結晶を利用したナノハイブリッドの報告例は少ない。そこで第1部においては、ジルコニアナノ結晶を用いた透明ナノハイブリッドの作製及び特性について検討を行った。 第1章では、ポリビニルピロリドンとジルコニア間の水素結合による相互作用を利用し、粒子がポリマーマトリックスに均一に分散したナノハイブリッドについて検討を行った。その結果、高屈折率 1.72 (@589nm) のナノハイブリッドを得ることが可能であり、屈折率は各成分の割合を調整することによって、任意に制御できることを明らかにした。 第2章では、ナノ粒子表面をメチルメタクリレートでポリマー化したナノハイブリッドを合成し、その合成過程と材料特性を詳細に検討した。その結果、本ナノハイブリッドはシラン剤による共有結合と、ポリメチルメタクリレートのカルボニル基による水素結合相互作用を併せ持つ化学構造を有しており、単純なブレンドコンポジットと比較して、より透明性に優れていることが明らかとなった。 第3章では、従来透明複合化が困難と考えられていたフッ素系ポリマーとナノ粒子との透明ナノハイブリッドの合成について検討を行った。相溶化剤として両親媒性溶媒を用いることで、ジルコニアとポリビニリデンフルオリドとの透明なナノハイブリッドを得ることができ、これはジルコニア粒子がポリビニリデンフルオリドの結晶化を物理的に抑制する働きがあることが示唆された。本ナノハイブリッドは、従来低屈折であったフッ素系ポリマーの高屈折化(～1.63)が可能となり、ユニークな材料特性を有することが明らかになった。 先に述べたように、シングルナノサイズのジルコニアを用いたナノハイブリッドは優れた透明性を有することが明らかとなった。更に新しい光機能を開拓することは、材料の高機能化に不可欠であると考えられる。従来、ナノ粒子と有機配位子の複合化においては、色素増感太陽電池などの応用例が挙げられる。しかし、ナノ粒子表面の配位錯体からの発光を有する材料については、報告がほとんどない。そこで第2部では、ジルコニアナノ結晶表面に配位錯体を形成することで発光特性を有			

するポリマーナノコンポジットの検討を行った。

第4章では、ジルコニアナノ結晶表面にジルコニウムキノレート錯体が形成された発光性ポリマーナノコンポジットについて、その特性を詳細に検討した。その結果、発光部位が無機ナノ粒子と有機ポリマーに挟まれて安定化されるため、従来の有機金属錯体と比較して耐光性、熱安定性、機械的特性に優れることが明らかとなった。

第5章では、ジルコニアナノ結晶表面にジルコニウムジケトネート錯体が形成された発光性ポリマーナノコンポジットの作製と発光特性について検討を行った。その結果、ジルコニアナノ結晶はジルコニウムジケトネート錯体を介してポリメチルメタクリレートと複合化しており、発光特性の安定化を明らかにした。またジルコニウムキノレート錯体を含有するポリマーコンポジットと組み合わせることによって、発光色の調整が可能であることを示した。

金ナノ粒子は、粒子サイズや集合形態を制御することによって、光吸収特性が変化することが知られている。一方、環境応答性の官能基を導入した材料は様々な外部刺激に応じた化学構造、形態変化を設計することが可能であり、これらのポリマーコンポジット材料は、光学材料やセンシング材料への応用が期待できる。そこで第3部では、刺激応答性の官能基を有するポリマーと金ナノ粒子を合成し、ポリマー鎖の形状に起因した金ナノ粒子の集合組織形成の検討を行った。

第6章では、剛直なポリマー鎖を有するポリフマレート及び金ナノ粒子にそれぞれチミン基を導入し、光二量化によるポリマーと金ナノ粒子の組織化について検討を行った。その結果、ポリフマレートをを用いた場合では金ナノ粒子が網目形状に組織化したポリマーに捕捉され、溶液中で安定に分散することを見出した。一方、ポリマーにポリメチルメタクリレートをを用いた場合では、金ナノ粒子の凝集・沈降が確認され、ポリマー鎖の形状に起因したナノ粒子の組織化が明らかとなった。

第7章では、金ナノ粒子とポリフマレートをを用いてディールスアルダー反応によるナノ粒子の可逆的な1次元組織化について検討を行った。その結果、20–50 nmの直線状の金ナノ粒子集合体が形成され、熱サイクルを加えることによって、1次元組織化⇄分散の可逆的なナノ粒子組織化を明らかにした。

以上、本研究では、ポリマーやナノ粒子表面の化学構造、相互作用を活かし、透明高屈折率ナノハイブリッド、新規発光性ポリマーコンポジット、刺激応答性ポリマーコンポジットなどの優れた光機能を有する複合材料の創出に成功した。また、これらの概念、材料設計は光機能性材料やナノハイブリッド材料の技術進展に有用な知見を与えることを実証した。

(論文審査の結果の要旨)

本論文では、有機無機ナノハイブリッド材料の高機能化を目的として、無機ナノ粒子を用いた種々の透明機能材料、光電子機能材料、刺激応答性ナノ組織化材料の応用について検討を行っている。得られた主な成果は以下の通りである。

無機ナノ粒子とポリマーとのナノハイブリッド材料は、光学用途を中心に高い注目を集めてきた。しかし、高屈折であるジルコニアとポリマーから成る透明材料に関する報告例は少なく、本論文ではまず、ジルコニアナノ結晶への化学結合及び相互作用を活かした材料設計を構築し、ナノ粒子の分散を維持した透明材料の作製とその特性について詳細に検討を行った。その結果、ジルコニア表面の水酸基を介した共有結合や水素結合を利用することによって、様々なポリマーとの透明材料を得ることに成功するとともに、高屈折化を実現した。

無機ナノ粒子表面の機能化は、色素増感太陽電池をはじめ様々な研究がなされてきたが、ナノ粒子表面で発光する材料の研究例はほとんどない。無機成分の特性をポリマーに付与した発光材料を創成することは、材料の高性能化・高機能化に不可欠である。本論文では、ジルコニアナノ結晶表面に配位錯体を形成することで発光特性を有するポリマーナノコンポジット材料の特性について検討を行った。その結果、発光部位が無機ナノ粒子とポリマーに挟まれる構造により安定化され、従来の有機金属錯体と比較して耐光性、熱安定性、機械的特性に優れることを見出した。また、緑・青の発光色を有するポリマーナノコンポジットを組み合わせることによって、発光色の調整を可能にした。

環境応答性の官能基を有する材料は様々な外部刺激に応じた化学構造、形態変化を設計することが可能である。本論文では、ポリマー鎖の形状に起因した金ナノ粒子の集合組織形成に関する検討を行った。その結果、光や熱に応答する官能基をポリマー及び金ナノ粒子表面に導入することによって、各外部刺激に応答した集合組織の形成を確認し、その組織変化がポリマー鎖の形状に起因していることを明らかにした。

以上、本論文は機能性有機無機ナノハイブリッド材料への新たな設計指針を与え、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年8月5日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。