

1P072

二成分の有機ナノ粒子の混合凝集体の作製

(愛媛大・院理工) ○石橋千英, 森 隆輔, 岡 隼也, 朝日 剛

Preparation of mixed aggregate of two-component organic nanoparticles

(Ehime Univ.) ○Yukihide Ishibashi, Ryusuke Mori, Jun-ya Oka and Tsuyoshi Asahi

【序】有機ナノ粒子コロイドは、サイズや形状の違い及び比表面積の増大などによりバルク結晶とは異なる光物性を示すことが多い。これまでに単一種の有機ナノ粒子の作製やその光物性評価に関する研究が数多く行われてきており、近年では、異種の有機ナノ粒子の複合化にも注目が集まっている[1,2]。そこで我々は、2種類のナノ粒子コロイドを混合し、pH を調整することによりナノ粒子混合体の作製を試みている。本発表では、ペリレンビスイミド (PBI) とキナクリドン (QA) のナノ粒子の分散安定性の pH 効果を調べ、その結果を基にナノ粒子混合体を作製し、吸収および蛍光分光測定からナノ粒子凝集状態を評価した。

【実験】試料となる PBI ナノ粒子コロイドは再沈殿法により作製した。PBI のアセトン溶液 (3×10^{-5} M) を 200 μ L とり、マイクロシリンジにより 20 mL の蒸留水に素早く注入し、30 分間激しく攪拌した。その結果、溶液の色は薄い赤橙色を示し、平均粒径 120 nm の PBI ナノ粒子コロイドを得た。一方、QA ナノ粒子コロイドは液中レーザーアブレーション法により作製した。QA を含む水懸濁液 (0.2 mg/ml) にナノ秒 Nd³⁺:YAG レーザー (励起波長 532 nm、パルス幅 8 ns、繰り返し周波数 10 Hz) を光強度 100 mJ/cm² で 10 分間照射した。その結果、溶液は、赤紫色を呈し、平均粒径 100 nm の QA ナノ粒子コロイドを得た。どちらの溶液も 1 週間は安定に分散することを確認した。また溶液の pH 調整には、1.0 M の塩酸を用いた。

【結果と考察】まずは PBI と QA の 2 種類のナノ粒子コロイド分散安定性の pH 効果をそれぞれ調べた (図 1)。pH=5~7 の範囲ではどちらも凝集せずに安定に分散するが、QA ナノ粒子コロイドは pH=3.5 以下で凝集沈殿し、一方 PBI ナノ粒子コロイドは pH=2.5 で凝集沈殿を示した。この結果から、pH=3 における分散安定性の差を利用することで、QA の

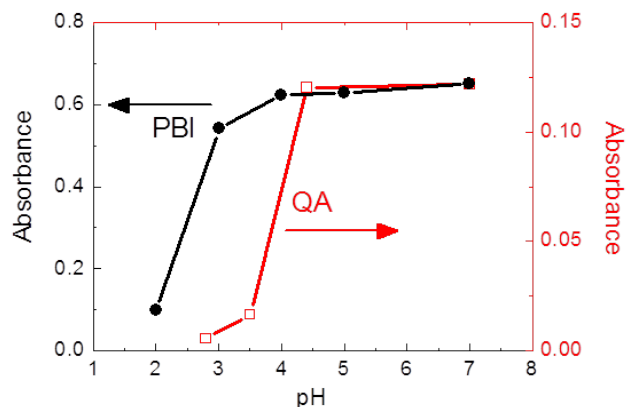


図 1. PBI 及び QA ナノ粒子コロイドの分散安定性に対する pH 効果

凝集沈殿と共に PBI ナノ粒子も沈殿する可能性があると考えられる。そこで2種類のナノ粒子コロイドをモル濃度比 PBI:QA=1:0.1、1:0.5、1:1、1:5 で混合し、pH=3 に調整した。1日静置後には、モル濃度比 1:1 及び 1:5 の場合に沈殿物が視認できた。1週間静置後のこれらの沈殿物をそれぞれガラス基板上にとり 8 時間真空乾燥した後、光学顕微鏡下で吸収スペクトルを測定した。図 2 に示すようにモル濃度比 1:1 で得られた沈殿物の吸収スペクトルは、PBI ナノ粒子乾固膜（黒線）と QA ナノ粒子乾固膜（赤線）の和で再現できた。またモル濃度比 1:1 及び 1:5 で得られた沈殿物に対して、蛍光スペクトルおよび蛍光寿命測定を行った。どちらの沈殿物の蛍光スペクトルも、PBI ナノ粒子に由来する蛍光が観測された（図 2）。一方、蛍光寿命においては、濃度比 1:1 で得た沈殿物の平均寿命は 7.4 ns、濃度比 1:5 では 2.0 ns となり、PBI 単体の凝集体の平均寿命 8.4 ns に比べ短寿命であった（図 3）。これは、PBI の蛍光と QA の吸収の重なりがあることから（図 2）、励起エネルギー移動によるものと考えられる。つまり、PBI と QA が会合凝集体を形成していることにより PBI の蛍光消光が起こったと考えられる。

以上の結果をまとめると、pH=3 において PBI ナノ粒子コロイドと QA ナノ粒子コロイドをモル濃度比 1:1 及び 1:5 で混合した場合、会合凝集体を形成し、沈殿することがわかった。

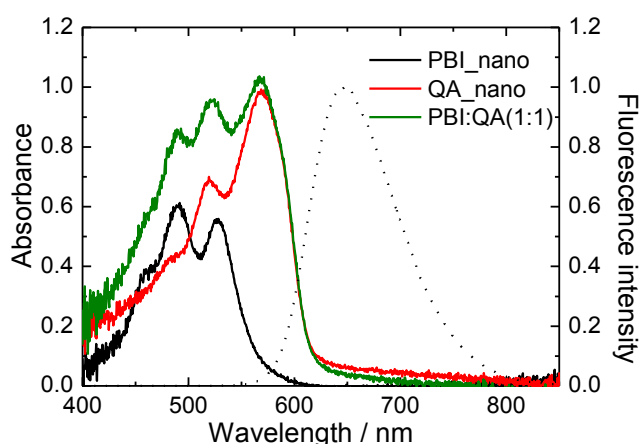


図 2. pH=3 で生成した PBI ナノ粒子と QA ナノ粒子の沈殿物の吸収スペクトル。黒線及び赤線は、それぞれ PBI ナノ粒子薄膜と QA ナノ粒子薄膜の吸収スペクトルである。破線は PBI ナノ粒子薄膜の蛍光スペクトルである。

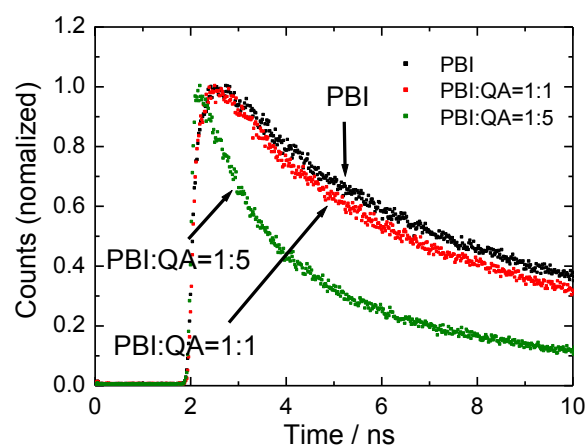


図 3. pH=3 で生成した PBI と QA の沈殿物の蛍光寿命の結果。（励起波長および IRF は、それぞれ 510 nm と 100 ps である）

- [1] K. Baba, et al., *Jpn. J. App. Phys.*, **51** (2012) 125201.
- [2] S. Zhang, et al., *J. Photochem. Photobiol. A*, **244** (2012) 18.
- [3] T. Asahi, et al., *Acc. Chem. Res.*, **41** (2008) 1790.