再沈法による P3HT ナノ粒子のサーモクロミズムと結晶化度
Thermochromism for P3HT nanoparticles by re-precipitation

（名大院工 [1], 名大 VBL[2], 山形大院理工 [3]）○末次 輝太 [1]・原 光生 [1]・永野 修作 [2]・志藤 慶志 [3]・佐藤 駿実 [3]・増原 陽人 [3]・関 隆広 [1]

(Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.[1], Nagoya Univ. VBL[2], Graduate School of Science and Engineering, Yamagata Univ.[3]) °Kota Suetsugu[1], Hara Mitsuo[1], Nagano Shusaku[2], Shito Keiji, Sato Toshimitu[3], Masuhara Akito[3], Seki Takahiro[1]

E-mail: snagano@apchem.nagoya-u.ac.jp

【緒言】激しく撹拌した貧溶媒中に希薄溶液を注入するだけでナノ粒子分散液を得る再沈法は、ナノ粒子の調製法として極めて簡便かつ有用な手法である。本研究では、再沈法により立体規則性 poly(3-hexylthiophene)(*HT*-P3HT)ナノ粒子を調製し、ナノ粒子の結晶化度やナノ粒子から調製される薄膜の分子配向特性を評価した結果を報告する。

【実験】再沈法により分子量の異なる 3 つ(M_w=21,000、52,000、198,000)の *HT*-P3HT のナノ粒子分散液を調製した。温度制御下にて、この分散液の吸収スペクトル測定を行なった。得られた吸収スペクトルから各分子量のナノ粒子の結晶化度を見積った。さらに DLS 測定により分散液中での粒径測定を行い、分散液中における粒径と結晶化度の相関を検討した。また、見積もられたナノ粒子の結晶化度からスピンコート薄膜における結晶化度を考察した。

【結果・考察】再沈法により調製した各分子量の *HT*-P3HT ナノ粒子の粒径を DLS 測定、SEM 観察により評価した。いずれのナノ粒子分散液も、比較的粒径のそろった 30nm 以下の粒子が調製できていることが確認された。

分散液の吸収スペクトル測定を温度制御下にて行った。M_w = 198,000 の *HT*-P3HT の温度変化に対する吸収スペクトル変化を示す(Figure 1)。この吸収の変化は可逆的であり調製した分散液はサーモクロミズムを示すことがわかった。室温では長波長側に *HT*-P3HT 結晶相由来のピークが観測され、高温では結晶相由来のピークが消失し、溶液状態と同様の吸収となった。この長波長側ピークの消失は、高分子量のものほどより高温で起こり、高分子量 *HT*-P3HT ナノ粒子ほど高温領域まで結晶相を保っていると考察できる。

室温の吸収スペクトルおよびその波形分離したもの、90℃における吸収スペクトルを Figure2 に示す。440 nm 付近の溶液およびアモルファス構造由来のピークの面積の差分により結晶化度を見積もると(Table 1)、結晶化度は分子量に依存していることがわかる。また、スピンコート法により調製した薄膜と比較しても、今回調製したナノ粒子は薄膜と同程度の結晶化度であることがわかった。

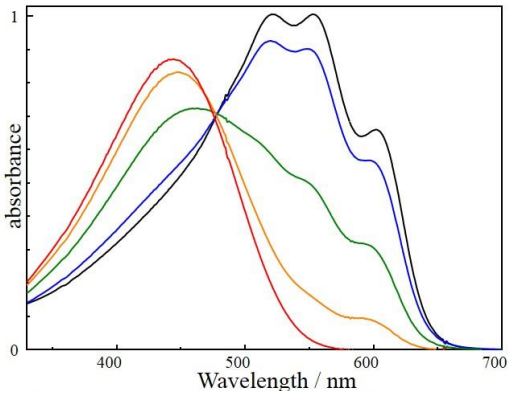

Figure 1. UV-vis absorption spectra of *HT*-P3HT dispersion (M_w = 198,000) under temperature control at 25 (black), 50 (blue), 70 (green), 80 (orange) and 90 °C (red).

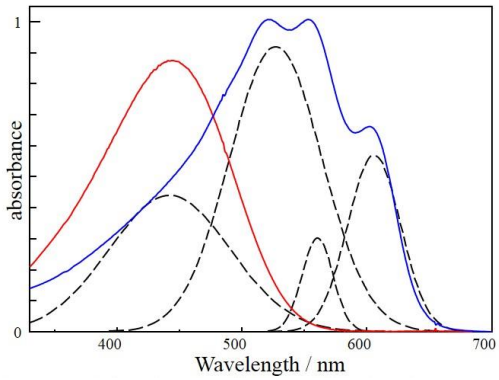

Figure 2. UV-vis absorption spectra of of *HT*-P3HT dispersion at 25 (blue) and 90 °C (red) extracted from Figure 1. The dashed curves denote the divided spectra obtained by waveform separation from the spectra at 25 °C.

Table 1. Estimated crystallinity of P3HT dispersions

M_w	Crystallinity / %
21,000	23
52,000	55
198,000	51