

乾式ミリング法を用いた電荷移動錯体ナノ粒子の合成

(神戸大院・理¹, 東邦大・理², 分子研³)

○杉山博基¹、船曳彰¹、持田智行¹、市村國宏²、古川貢³、中村敏和³

【序】 ナノ粒子は、広い比表面積やサイズ効果のために、バルク状態とは異なった物性を示す場合があり興味深い。無機ナノ粒子に関する研究は従来多数あるが、有機関連物質のナノ粒子に関する報告例は比較的少ない。一方、有機電荷移動錯体は、特異な電子物性・相転移物性・超電導物性の舞台として特徴ある物質系である。これらの物質のナノサイズ化が実現すれば、その電子物性、相転移物性に興味を持たれる。本研究では、ボールミリング法を用いた有機電荷移動錯体のナノサイズ化に取り組んだ。

有機結晶を微細化する方法としては、再沈法などが良く知られている。また電解法を用いた有機電荷移動錯体の微細結晶も作成されており興味ある知見が得られている。しかしながら、これらの方法で得られる結晶は概ね 100 nm オーダーであり、量子サイズ効果が発現する領域 (10 nm 程度以下) に達することは難しい。加えて、粒径・形状の整ったナノ粒子の大量調整は必ずしも容易ではない。一方、均一粒径を持つ有機ナノ粒子の構築法として、有機結晶をシリカナノ粒子の存在下でボールミリングする手法が知られている[1]。この方法では、分子がシリカナノ粒子表面に堆積することで、数 nm オーダーの膜厚を持つ有機層が形成される。これは有機ナノ粒子を簡便かつ大量に調製する優れた手法である。本研究ではこの手法を有機電荷移動錯体に適用した。この方法では、シリカと有機結晶の比率に応じて、膜厚をバルクから単分子レベルまで調整することができるため、物性に対するサイズ効果の検証にも有用と期待される。

ナノサイズ化の対象として、ここでは有機ドナーである BEDT-TTF (ET)、フェロセン(Cp₂Fe)、金属フタロシアニン(MPc)を取り上げた。いずれの物質も I₃ 塩が合成可能な系であり、ET および MPc は電気伝導体、Cp₂Fe は常磁性体を与える。ここでは合成手順として、ボールミリングによる有機ドナーのナノ粒子化を行ったあと、得られた粉体に対してヨウ素をドーピングすることで、電荷移動塩を合成した。

【実験】 有機ドナーとシリカナノ粒子 (一次粒子径 14 nm)を混合し、乾式ボールミリングを行った。シリカナノ粒子としては、メチルヒドロジェンポリシロキサンで表面処理したもの、および未処理のものを用い、表面状態が微粒子化に与える影響について検討した。得られた粉体にヨウ素をドーピングすることで I₃ 塩を得た。これらについて TEM、XRD、UV-Vis 吸収などの測定を行った。ET₂I₃ については磁化率測定を行い、M-I 転移や超伝導転移について文献[2]との比較を行った。

【結果と考察】 表面処理シリカと ET のミリングで得られた試料の TEM 観察を行った結果、ほぼ均一粒径の微粒子が確認された (Fig. 1)。一方、未処理シリカを用いた場合には微粒子化は十分に進行せず、バルク成分の混合物が観測された。すなわちこの系では表面処理の有無が微粒子形成の重要な要因である。以降の実験では全て表面処理シリカを用いた。得られた粉体の XRD パターンでは、原料と比べてピークの顕著な広幅化が確認された。ただし半値幅が粒径から予想される値より小さいため、一部残存するバルク成分の寄与が大きい可能性がある。

この試料をヨウ素のエーテル溶液に分散し、攪拌することによりドーピングが進行した。得られた試料の XRD パターンでは、原料のピークが消失し、 α -ET₂I₃ のピークが観測された。一方、単に ET のみを

磨砕した粉末試料については、同じ方法ではドーピングはほとんど進行しなかった。一方、別の I_2 ドープ方法として、上記の ET 粉体とヨウ素の混合物のミリングを行ったところ、アモルファスの ET_2I_3 が生成した。90 °C でこの試料のアニーリング処理を行ったところ、結晶性が向上し、 β - ET_2I_3 の生成が認められた。ET のポリマー分散体や薄膜、粉体へのヨウ素ドープで ET_2I_3 を合成する方法は従来知られているが、今回の手法は格段に簡便であり、かつ微粒子化しているため、ヨウ素ドープが極めて短時間で進行している。

得られた I_3 塩の磁化率測定を行った結果、110–140 K に α - ET_2I_3 の M-I 転移に対応する磁化率の減少が観測された (Fig. 2)。バルクでは 135 K で急激に磁化率が減少するのに対し、この試料では転移が非常に広幅化しており、約 30 K の温度幅が存在した。これは微粒子化による物性変化もしくは粒径分布によるものと考えられる。磁化率の変化幅から、この粉体に含まれる ET_2I_3 のうち M-I 転移を起こす成分は約半分と見積もられる。キュリー成分から見積もった孤立スピンの量は約 4% であり、これはバルク試料での値 (0.3% 程度) と比べて大幅に増加している。これは微粒子化による比表面積の増大および欠陥の増加に由来するとみられる。以上の傾向は、ET : シリカの質量比が 1 : 2 および 3 : 1 の場合でも全く同様に認められた。また、これらの試料を 103 °C で 2 h アニーリングすると、 β - ET_2I_3 に結晶形が変化し、磁化率測定により、低温で超伝導転移が確認された。さらに 104 K で 4 h アニーリングすることで、超伝導転移温度の上昇が観測された。こうした挙動は、バルクで報告されている現象と概ね同様である。

以上に加え、MPc (M = Cu, Ni) および $FeCp_2$ の微粒子化およびヨウ素ドープについても検討を行った。MPc 系サンプルについては、TEM 観察によりナノ粒子化が確認されている [1]。ET と同様の方法では、MPc 系試料のヨウ素ドープは進行しなかった。一方、 $FeCp_2$ のミリングで得られた試料では、気相法によるドープは進行しなかったが、液相法では容易にドープが進行し、 $[FeCp_2]I_3$ 塩が得られた。なお、以上の 3 系を比較すると、適切なミリング条件および生成した粉体の性状は、物質によってかなり異なることが分かった。また、激しいミリングを行うと磁化率の増加がみられたことから、条件によっては分解もしくは反応が起こる可能性が示唆された。

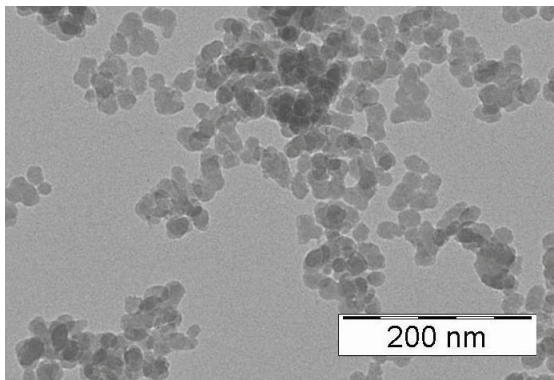


Fig. 1. ET ナノ粒子の TEM 画像 (ET : 表面処理シリカ=1 : 1)

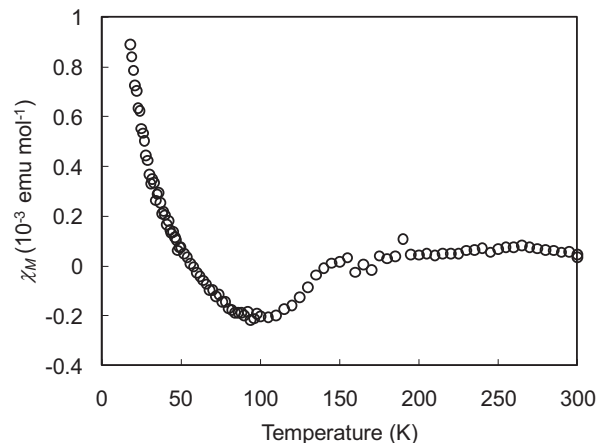


Fig. 2. ET_2I_3 試料の磁化率の温度依存性 (ET : 表面処理シリカ=1 : 2)

[1] (a) K. Hayashi, H. Morii, K. Iwasaki, S. Horie, N. Horiishi, K. Ichimura, *J. Mat. Chem.*, **17**, 527 (2007); (b) S. Horiuchi, S. Horie, K. Ichimura, *Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 977 (2009).

[2] B. Rothaemel, L. Forro, J. R. Cooper, and J. S. Schilling, *Phys. Rev. B*, **34**, 704 (1986).