

ボールミリングを用いたナノ構造を有する電荷移動錯体の合成

(神戸大院理¹、情報通信研神戸²、JST さきがけ³、東邦大理⁴、電通大⁵)

○船曳彰¹、杉山博基¹、持田智行¹、長谷川裕之^{2,3}、市村國宏⁴、木村誠二⁵

【緒言】電荷移動錯体は多彩な電子物性を有する物質群として知られており、バルク結晶に関する研究が多数行われてきた。一方、こうした機能性錯体のナノサイズ化は、物性へのサイズ効果の検討や、溶媒分散性を活かした応用などの観点から興味を持たれる。錯体系物質をナノサイズ化する手法はいくつか知られているが、検討例は比較的少数にとどまっている。簡便なナノサイズ物質の合成法として、乾式ボールミリングを用いる方法がある。すなわち有機物質をシリカナノ粒子の存在下でボールミリングすることで、ナノサイズの有機シェル層をもったコアシェル型ハイブリッドナノ粒子が得られる^{1,2}。本研究では、この手法を適用することにより、金属フタロシアニン (MPc, M = Cu, Ni) および BEDT-TTF (ET) の I₃ 錯体のナノサイズ化を試みた^{3,4}。これらの錯体についてはバルク状態に関する研究が豊富であり、基本物質として好適である。

【実験】MPc (M = Cu, Ni) あるいは ET を、表面を疎水化処理したシリカナノ粒子 (1 次粒子径 14 nm) と任意の重量比で混合し、乾式ボールミリングを行った。得られたハイブリッド粉体についてヨウ素ドーピングを行った。固相ドーピングは、ハイブリッド粉体をヨウ素と共に乾式ミリングすることで行った。液相ドーピングは、ハイブリッド粉体をヨウ素溶液中へ分散させ、攪拌することで行った。得られた粉体について XRD 測定、電子顕微鏡観察、磁気物性評価を行った。

【結果・考察】ボールミリングによって得られた NiPc とシリカナノ粒子のハイブリッド粉体の XRD パターンを Fig. 1b に示した。バルク結晶と比べて回折ピークが大きく幅広化しており、結晶サイズの大幅な減少を示唆している。この NiPc-シリカハイブリッドに固相あるいは液相中でヨウ素ドーピングを行ったところ、[NiPc]I に相当する XRD パターンが得られた (Fig. 1c, d)。すなわち、粉体中の MPc は固体状態で容易にヨウ素と反応し電荷移動錯体を与えることが明らかとなった。電子顕微鏡観察では、ドーピング後に直径 30 nm 程度、全長数 100 nm のロッドが確認された (Fig. 3a)。なおシリカ粒子はロッドとは別個に、ロッド周囲に付着あるいは互いに凝集した状態で観察された。このナノロッド形成はドーピング方法および中心金属に依存せず、全ての試料でみられた。EDS による分析の結果、ナノロッドは[NiPc]I のみから構成されていることが確認された。シリカ表面を被覆していた NiPc がドーピング時にシリカ表面から脱離・自己集合し、ロッド状に成長したと考えられる。なお電子線

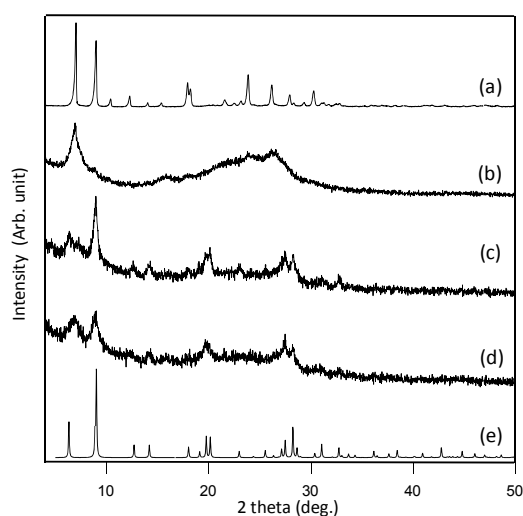


Figure 1. NiPc 系試料の XRD パターン. (a) NiPc (バルク)、(b) NiPc-シリカハイブリッド、(c) 固相ドーピング後の NiPc-シリカハイブリッド、(d) 液相ドーピング後の NiPc-シリカハイブリッド、(e) [NiPc]I (シュミレーション)。

回折から、ナノロッドはアモルファスであることがわかった。従って、XRD 測定で観測された回折ピークはロッド以外の微細な結晶成分に由来すると考えられる。

ET を用いた場合にも同様に、ハイブリッド化による回折ピークの幅広化がみられた (Fig. 2b)。ET-シリカハイブリッド粉体は容易にヨウ素と反応し、液相ドープ後に α - ET_2I_3 に対応する XRD パターンが得られた。さらにアニーリングを行うことで、 β - ET_2I_3 に対応する XRD パターンが得られた (Fig. 2c, d)。一方、固相ドープではアモルファスが生成し、アニーリングにより β - ET_2I_3 に対応する XRD パターンが得られた。NiPc ハイブリッドとは対照的に、ドープ後の ET ハイブリッドは球状粒子の状態を保っていた (Fig. 3b)。一次粒子径は ET:シリカ=1:2 (重量比) の試料で 17.2 nm であり、組成比から予想される粒子径とほぼ一致していた。ドープ後のハイブリッド粉体について磁化率測定を行うことで、それぞれの結晶形に対応する相転移を確認した。液相ドープで得られた ET_2I_3 ハイブリッド粉体は α - ET_2I_3 に特徴的な M-I 転移を示したが、転移は約 30 K の温度幅をもち、バルク結晶に比べ大きく広幅化した。キュリースピンは約 12% と見積もられ、バルク結晶と比べ大幅な増加がみられた。この試料を 100 °C でアニーリングしたところ、5.5 K で超伝導転移が観測された。

ヨウ素ドープ後の試料についてペレット電導度の測定を行ったところ、[CuPc]I ハイブリッド (MPc:シリカ=1:1)、 ET_2I_3 ハイブリッド (ET:シリカ=1:2) の伝導度はそれぞれ $2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。いずれもバルク結晶と比べ非常に小さい値であり、粒界抵抗、シリカやアモルファス成分の混在が伝導度低下の原因と考えられる。

以上のように、ミリングによってシリカナノ粒子と複合化された MPc および ET は、固体状態で直接ヨウ素と反応し、ナノ構造を有する電荷移動錯体を与えた。大幅なサイズ減少に伴う飛躍的な表面積増加が、こうした高い反応性をもたらしたと考えられる。また、生成した錯体のモルフロジーも物質に強く依存することが明らかとなった。

[1] K. Hayashi, K. Ichimura, et al., *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 527; [2] S. Horiuchi, K. Ichimura, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 977; [3] A. Funabiki, T. Mochida, et al., *submitted*; [4] A. Funabiki, H. Sugiyama, T. Mochida, et al., *submitted*.

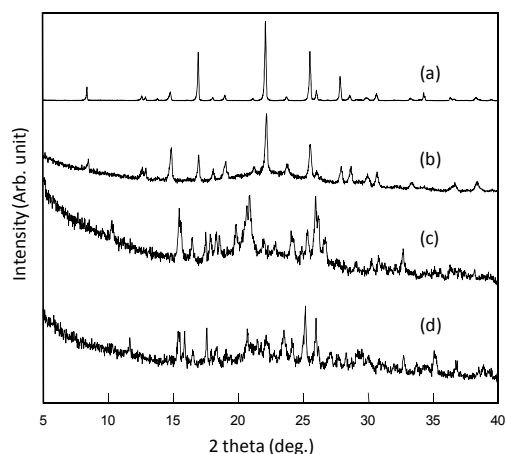


Figure 2. ET 系試料の XRD パターン. (a) ET (バルク)、(b) ET-シリカハイブリッド、(c) 液相ドープ後の ET-シリカハイブリッド、(d) 液相ドープ後に 100°C でアニールした ET-シリカハイブリッド.

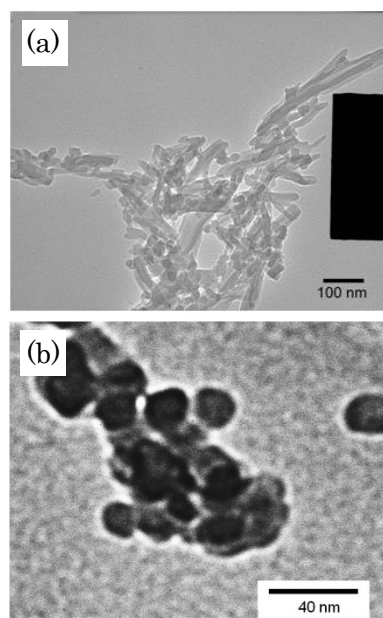


Figure 3. ヨウ素ドープ試料の TEM 画像. (a) 固相ドープ後の NiPc-シリカハイブリッド、(b) 液相ドープ後の ET-シリカハイブリッド.