

ナフィオンを基盤とした透明発光フィルムの開発と プロトンによる発光色制御

東理大理

○亀渕 萌, 吉岡泰鵬, 田所 誠

Development of Transparent Emissive Film Based on Nafion and Control of Emission Color by Proton

○Hajime Kamebuchi, Taiho Yoshioka, Makoto Tadokoro

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 Nafion is known as a cation exchange and a highly proton-conductive membrane, where hydrophilic SO_3H groups form cavities of *ca.* 4 nm diameter in swelling with water. Thanks to the cation exchange property, Nafion can conveniently provide any size of transparent films with multifunctionality, *e.g.* magnetism, light emission, proton conduction etc. In this study, an emissive transparent film incorporating $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-}\beta\text{-diketonato}$ complexes, $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{PBA})_6]@\text{Nafion}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$; $\text{HPBA} = N\text{-}(2\text{-pyridinyl})\text{benzoylacetamide}$) has been developed. The emission color of a binary film incorporating the green light-emitting $[\text{Tb}^{\text{III}}_2(\text{PBA})_6]$ only in acidic condition and red light-emitting $[\text{Eu}^{\text{III}}_2(\text{PBA})_6]$ only in basic condition, abbreviated as $\text{Tb}/\text{Eu}@\text{Nafion}$, was reversibly controlled by pH. As the external voltage was applied, a dynamic change in emission color was successfully observed in $\text{Tb}/\text{Eu}@\text{Nafion}$. Owing to the electric-field-induced gradient of proton concentration, red-colored emission by $[\text{Eu}^{\text{III}}_2(\text{PBA})_6]$ would be enhanced around positive electrode, where light emission of $[\text{Tb}^{\text{III}}_2(\text{PBA})_6]$ is suppressed due to the deficiency of proton.

【序】 陽イオン交換膜およびプロトン伝導膜として有名な Nafion と機能性錯体を組み合わせると、陽イオン交換能によって自発的に金属錯体を取り込まれ、様々な機能性透明フィルムの開発をきわめて簡便に行うことができる。^[1] Nafion の性質や性能は、その複雑なナノ構造によるものであり、特に、水やアルコールなどの極性溶媒によって膨潤している場合には、直径約 4 nm の逆ミセル空間が 5 nm 程度の間隔で繋がったクラスター構造をとることが知られている。^[2] また、このような構造的特徴から、Nafion は高いプロトン伝導度を示し、加湿条件下で 0.1 S cm^{-1} に達することが分かっている。^[3]

本研究では、プロトンに応答して発光色が変化する錯体として、 $\beta\text{-ジケトン}$ 化合物の一種である $N\text{-}(2\text{-pyridinyl})\text{benzoylacetamide}$ (HPBA)を配位させたユーロピウム (III) およびテルビウム (III) 錯体 $[\text{Ln}_2(\text{PBA})_6]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$)を用いた(Fig.1)。これら2種類の錯体の 1 : 1 混合溶液は、酸性条件では配位子がプロトン化することで $\text{HPBA} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ へのエネルギー移動が効率よく起こるために緑色に発光するが、塩基性条件では配位子が脱プロトン化した PBA^- から Eu^{3+} へのエネルギー移動が支配的となるため赤色発光のみが観測できる。今回は、この Eu および Tb

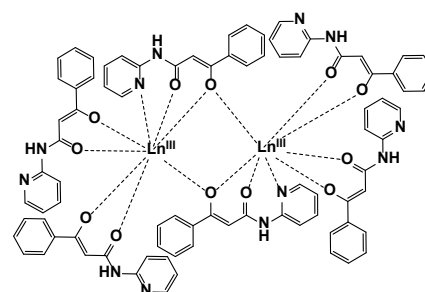


Fig. 1. Molecular Structure of $[\text{Ln}_2(\text{PBA})_6]$.

錯体を Nafion に導入することで、この透明発光フィルムの発光色を pH 変化や、電圧印加により発生したプロトンの流れによって制御することを目的とした。

【方法】 $[\text{Tb}_2(\text{PBA})_6]$ と $[\text{Eu}_2(\text{PBA})_6]$ を 1 : 1 のモル比でエタノールに溶解させ、緩衝液を用いて pH 3 に調整した。この溶液に、内部のカチオンを Na^+ に置換した Na-form の Nafion 117 を室温で 48 h 浸すことで、Nafion 膜中に錯体を導入した。発光スペクトルの pH 依存性測定を行う際は、このフィルムを pH 2~12 の緩衝液に浸して膜内のプロトン量を制御した。また、pH 3 で作製したフィルムの両端を電極で挟み、40 V の電圧を印加することによって、プロトンの流れによる発光色変化を観察した。

【結果・考察】 Eu 及び Tb 錯体が共存した透明発光フィルム $[\text{Tb}_2(\text{PBA})_6]/[\text{Eu}_2(\text{PBA})_6]@\text{Nafion}$ (以後 Tb/Eu@Nafion) を開発することに成功した。このフィルムに pH が 2-12 の緩衝溶液を作用させ、発光の様子を観察したところ、酸性条件 (pH = 2~5) では緑色、塩基性条件 (pH = 9~12) では赤色に発光するフィルムであることが確認できた。発光スペクトルを測定したところ、酸性条件では Tb 由来の 545 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) の発光が強く観測され、pH を上げていくにつれて Tb 由来のスペクトル強度が減少するとともに、Eu 由来の 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) の発光スペクトル強度が上昇していった (Fig. 2)。中性付近 (pH = 6~8) では Tb 及び Eu 両方のスペクトルが混じり合うため、緑と赤の光が合わさった黄色の発光が観測された。

この透明発光フィルム Tb/Eu@Nafion に 40V の電圧を印加すると、+極から-極にかけて赤色の発光の流れを観測できた (Fig. 3)。これは、電圧をかけるとプロトンが-極側に引き付けられ、+極近傍はプロトンが欠乏してゆくために、+極近傍では錯体はプロトン解離型が優勢となり、Eu 錯体が優先的に発光するようになるためであると考えられる (Fig. 4)。このように、Nafion のプロトン伝導性を活用することにより、この透明発光フィルムの発光色を電場 (プロトンの流れ) によって制御することにも成功した。討論会当日は、 $[\text{Tb}_2(\text{PBA})_6]$ と $[\text{Eu}_2(\text{PBA})_6]$ の結晶構造、Nafion への錯体導入量の定量結果、発光の pH 依存性のメカニズムなどについて議論する予定である。

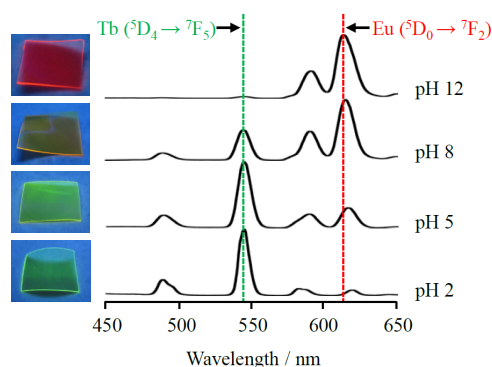


Fig. 2. pH Dependence of Emission Spectra for Tb/Eu@Nafion.

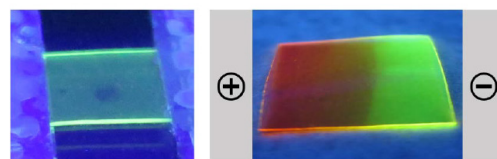


Fig. 3. Photographs of Tb/Eu@Nafion before (left) and after Applying Voltage (right).

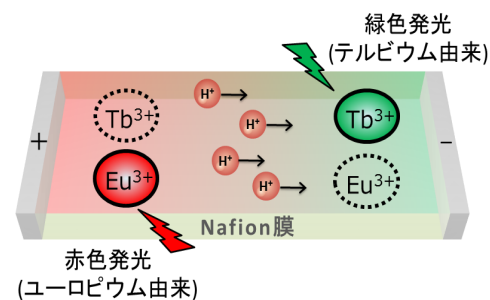


Fig. 4. Schematic Illustration of the Emission Color Tuning in Tb/Eu@Nafion under the Applied Voltage.

【参考文献】

- [1] H. Kamebuchi, M. Enomoto, N. Kojima, "Progress of Multifunctional Spin Crossover Complex Film Based on Nafion" in *Nafion: Properties, Structure and Applications* 2016, Nova Science Publishers, pp.119-140.
- [2] K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4535.
- [3] T. A. Zawodzinski Jr., M. Neeman, L. O. Sillerud, S. Gottesfeld, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6040.