

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23350069

研究課題名(和文) 発光性イリジウム錯体LB膜を用いた多機能性センシングデバイスの開発

研究課題名(英文) Development of Emitting Langmuir-Blodgett Films of Cationic Iridium Complexes for Oxygen Sensing

研究代表者

佐藤 久子 (Sato, Hisako)

愛媛大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20500359

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,200,000円

研究成果の概要(和文)：シクロメタレート型イリジウム錯体を発光素子に用いて酸素を検知する膜の開発を行った。膜の製造には、イリジウム錯体と層状無機物質(粘土鉱物：合成サポナイトやモンモリロナイトなど)とのハイブリッド化によるLB膜製造方法を適用し、膜製造の最適化を検討した。ナノメートルオーダーの堅固な膜の製造に成功し、イリジウム錯体は単一膜でも十分高い発光性や酸素に対する応答性を示すことがわかった。さらに人工積層法の開発によって、3種のイリジウム錯体の積層順番を変えた多層膜を用いることにより、酸素分圧の大きさによって発光波長の変換が起こる多色発光センシングに成功した。

研究成果の概要(英文)：By using cyclometalated iridium(III) complexes as an emitting element, photo-responsive molecular devices for sensing oxygen gas was manipulated. A thin film was prepared by hybridization with clay minerals. In such a film, luminescent Ir(III) complexes were hybridized with clay minerals in order to enhance robustness and reliability. As a result, nanometer-thick hybrid films were constructed by applying the modified Langmuir-Blodgett method. The achievement of multi-emitting properties in response to oxygen pressure has been demonstrated.

研究分野：無機化学

キーワード：薄膜

1. 研究開始当初の背景

イリジウム (III) 錯体(以下 Ir(III)錯体と略記)は可視領域での高い発光収率と温度や電場に対する安定性のために有機 EL 素子などの燐光型発光材料として注目を浴びている

(例えば、S. R. Forrest, et. al. Nature 440, 908, (2006))。このような状況の中で、我々は、発光性センサー膜を製造する目的で両親媒性 Ir(III)錯体を用いた研究を開始した。合成の過程で、単一の反応からアルキル鎖数の異なる 4 種の錯体 fac-[Ir(ppy)_{3-n}L_n] (n=0~; ppy=2-phenylpyridine, L=2-(3-octadecyl-oxyphenyl)pyridine) すべてを含む混合物が得られることを見出した。さらに、高速液体クロマトグラフィーによる分離・分割によってこれら錯体をすべて純粋な Δ、Λ 体の形という光学活性体を得ることができた。次に、この錯体のラングミュア・プロジェクト (LB) 膜を製造し、種々の気体雰囲気下における発光スペクトルを測定した。その結果、OH 基、CO 基、あるいは N 原子上に非共有電子対を有するものが顕著な消光作用を示すことがわかった。さらにキラルな Ir(III)錯体の LB 膜を用いて、2-ブタノールなどのキラル分子の立体選択的検出も試みた。気体導入後の発光強度の時間変化から、気体分子の吸着機構に関する知見も得ることができた。このように長鎖アルキル基が付加することによってより均一の厚さの分子膜が形成されることがわかる。これらの成果は、Ir(III)錯体のみからなる LB 膜としては初めての報告であり、その内容は発光性気体センシングデバイスへの応用を拓くものと期待された。(Hisako Sato, et.al. New Journal of Chemistry 34, 617-622 (2010) ; Hot article に選出、アクセス数トップ 10 位内)

2. 研究の目的

以上の背景を発展させて、より堅固な層構造をもつ発光性分子膜をめざして、陽イオン性の両親媒性イリジウム錯体と剥離化した粘土鉱物ナノシートとのハイブリッド化を

行うことを目標にする。発光波長の異なる異種の Ir (III) 錯体のハイブリッド膜を layer-by-layer 積層して LB 膜を製造する。これによって、気体の種類や圧力あるいはキラル物質によって発光色が変わる多機能性センシング膜の開発を行う。この実現のためには LB 膜の積層構造が確立していることが不可欠であり、この強化のために粘土層とのハイブリッド化を行う。

3. 研究の方法

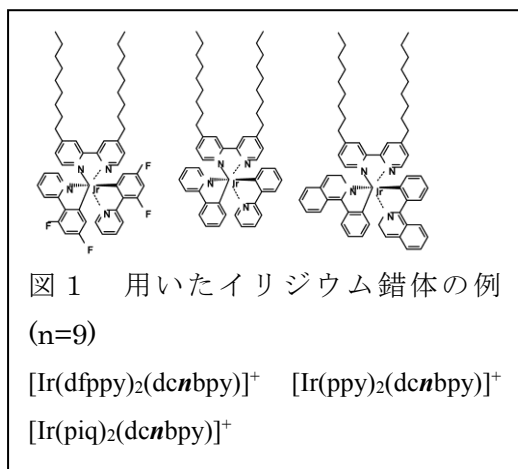
第一段階として、長鎖アルキル基をもつ両親媒性 Ir(III)錯体 ([Ir(ppy)₂(dc18bpy)]²⁺) を用い、ハイブリッド化の相手となる最適な粘土鉱物を探索する。膜厚と Ir(III)の吸着状態が均一なハイブリッド LB 膜をめざす。このために、粘土鉱物の種類、トラフ温度、表面圧、粘土の量、引き上げ速度などを検討する。得られた膜の構造を各種分光法によって分析する。第二段階として、発光波長の異なるイリジウム錯体(赤色系、青色系)を合成し、錯体の光学分割も試みる。第三段階として、合成した Ir(III)錯体を用いてハイブリッド LB 膜を製造する。膜からの発光を真空や各種気体雰囲気のもとで測定し、気体応答性、再現性、安定性を調べる。色調変化をおこなうため、異なる錯体を組み合わせて交互積層 LB 膜を製造する。最終段階として、各種気体を導入し、気体の種類や圧力によって発光波長の異なるセンシング膜を実現する。得られた結果の解析のために、LB 膜の寿命測定、量子収率測定をもとに発光メカニズムを解析する。

4. 研究成果

(1) 各種イリジウム錯体の合成と光学分割
第 1 段階として陽イオン性 Ir(III)錯体として、
[Ir(dfppy)₂(dcnbpy)]⁺, [Ir(ppy)₂(dcnbpy)]⁺
[Ir(piq)₂(dcnbpy)]⁺, (n=9, 18 など)
(piqH=1-phenyisoquinoline, dc9bpy =4,4'-diononyl-2,2'-bipyridine, dc18bpy =4,4'-dioctadecyl-2,2'-bipyridine, ppyH=2-phenylpyridine;df

ppy H=2- (2',4'-difluorophenyl) pyridine)

(図1) を合成した。第2段階として、種々のイリジウム錯体の光学分割法の検討をおこなった。



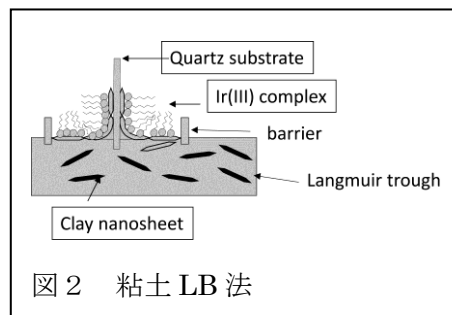
(2) 粘土LB法による製膜方法

第3段階として、粘土LB法を用いた製膜方法の最適化をおこなった。ハイブリッド化する層状無機化合物はモンモリロナイト(クニピアP:クニミネ工業) ($[(\text{Na}_{0.49}\text{Mg}_{0.14})[(\text{Si}_{7.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Al}_{3.12}\text{Mg}_{0.68}\text{Fe}_{0.19})]\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$, 115 meq/100 g) や合成サポナイト(クニミネ工業: $[(\text{Na}_{0.25}\text{Mg}_{0.07})(\text{Mg}_{2.98}\text{Al}_{0.01})(\text{Si}_{3.6}\text{Al}_{0.4})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, 80 meq/100 g) を用いた。

粘土鉱物は4面体シートと8面体シートから構成された層状無機化合物であり、これらの層が負に帯電しているために、陽イオンを吸着することができる。また粘土層の厚さは約1 nmであり、水に分散されると剥離されて1 nmにナノシート化される。粘土LB法は図2に示すように、粘土の分散液の上に陽イオン性の単分子膜を形成し、剥離した粘土粒子が単分子層に静電気力により吸着することを利用した複合薄膜作製法である。アルキル鎖長、トラフ温度、粘土量、表面圧を変化させてハイブリッドLB膜製造の最適条件の検討を行った。下相にモンモリロナイト分散液を用いると、 π -A曲線は下相が純水のとときと比べて立ち上がり面積や崩壊圧に違いが見ら

れた。このことにより、気液界面においてハイブリッド膜が形成されることがわかった。このように粘土LB法の最適化条件を決定した。次に人工積層法の条件検討をおこない、Layer-by-Layer交互積層法によってハイブリッド多層膜を積層した。

ここで $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dc9bpy})]^+$ (DFPPYと略記)、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dc9bpy})]^+$ (PPYと略記)、 $[\text{Ir}(\text{piq})_2((\text{dc9bpy}))]^+$ (PIQと略記)と粘土ナノシート(モンモリロナイト(MON), 合成サポナイト(SAP))とハイブリッド化した膜を $\{\text{DFPPY/SAP}\}$, $\{\text{PPY/SAP}\}$, $\{\text{PIQ/SAP}\}$, $\{\text{DFPPY/MON}\}$, $\{\text{PPY/MON}\}$ などと各々略記する。



(3) 単層および、多層ハイブリッドLB膜の品質

下相に合成サポナイトの分散液を用いて、単層膜の品質を検討した。 π -A曲線気液界面においてハイブリッド膜が形成されることがわかった。ハイブリッドLB膜の原子間力顕微鏡観察により、合成サポナイト粒子に均一にIr(III)錯体が吸着した薄膜の生成を確認した。原子間力顕微鏡でガラス基板上に移行したLB膜表面を観察したところ、膜厚約3 nmの均一な膜が形成されていることがわかった。このことから、錯体はアルキル鎖を垂直にして配向し、粘土ナノシートとのハイブリッド化LB膜が形成されたことを確認した。次に人工積層により、種々の組み合わせをかえた積層膜を製造した。これらの膜の紫外可視分光法によるスペクトルより積層膜によって吸光度が増加しており、積層膜が形成され

ていることを確認した。

(4) 単層膜からの発光特性

単層ハイブリッド LB 膜から発する発光スペクトルを励起波長 430 nm、真空条件下で測定した(図 3)。真空中で 3 種類の {DFPPY/SAP}, {PPY/SAP}, {PIQ/SAP} の発光のピーク波長はそれぞれ 500 nm, 550 nm, 590 nm であり、青、黄色、赤色の発光を示した。このようにナノメートルオーダーの膜からの発光を可能とした。青色や黄色の発光強度の増大は合成サポナイトとのハイブリッド化によっておきる事がわかった。しかしながら、赤色錯体の単層膜を用いた {PIQ/SAP} においては、発光強度は小さいことがわかった。モンモリロナイトとのハイブリッド LB 膜においては、消光が大きいことがわかった。粘土鉱物の種類による影響を明らかにすることができた。

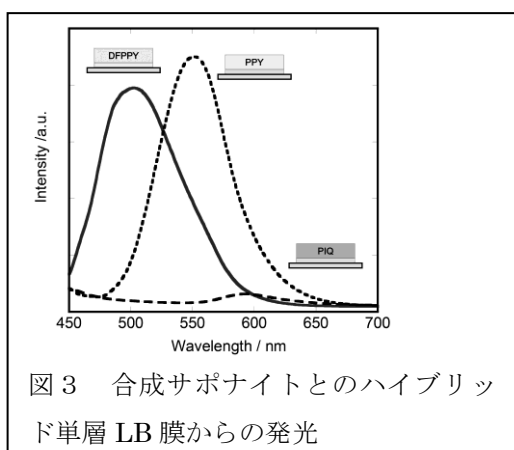


図 3 合成サポナイトとのハイブリッド単層 LB 膜からの発光

(5) モンモリロナイトとのハイブリッド LB 膜を用いた 2 色発光酸素センシング

堅固で様なセンサー膜をめざして、下相に粒径の大きいモンモリロナイト分散液を用いた LB 膜の製造をおこなった。イリジウム錯体のアルキル鎖も発光強度を高めるために、炭素数が 9 の短いアルキル鎖の錯体を

用いて検討を行った。錯体として青色、黄色発光の 2 つの錯体、 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dc9bpy})]^+$ および $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dc9bpy})]^+$ を使用した。それぞれの錯体と粘土ナノシート (モンモリロナイト) とハイブリッド化した膜を {DFPPY/MON}, {PPY/MON} と略記する。これらハイブリッド LB 膜を用いて、酸素による消光の酸素分圧依存性を調べた。酸素の導入・排気の時間変化に対応して発光の迅速可逆な強度変化が起こることがわかった。酸素センサーとしては感度向上をめざして、DFPPY と PPY を混合した錯体を用いた単層 {DFPPY-PPY/MON} を製造した。図 4 に示すように錯体間のエネルギー移動による強度の増大や発光波長の変調を実現した。さらに、酸素に対する感度が増大した。次に、2 種の錯体を交互に積層した膜 ({DFPPY/MON/PPY/MON}) を製造した。通常のインターカレーション法ではこのような膜を作るのは困難であるが、LB 法による人工積層法では可能となる。この膜の発光挙動を調べた。酸素分圧による影響を調べたところ、酸素分圧の増大に従って、上層の {DFPPY/MON} からの発光が消光してゆき、酸素分圧 101.3 kPa においては、下層の {PPY/MON} のみが発光することがわかった(図 4)。このように 2 種の発光挙動の異なる錯体を別々の層にして積層することにより、酸素分圧に応じた 2 色発光性を達成することができた。酸素の分圧の変化を発光色の変化でモニター可能な多色発光性センシング膜への可能性を示すものである。

(6) 合成サポナイトとのハイブリッド 3 層膜を用いた垂直方向のエネルギー移動の検討

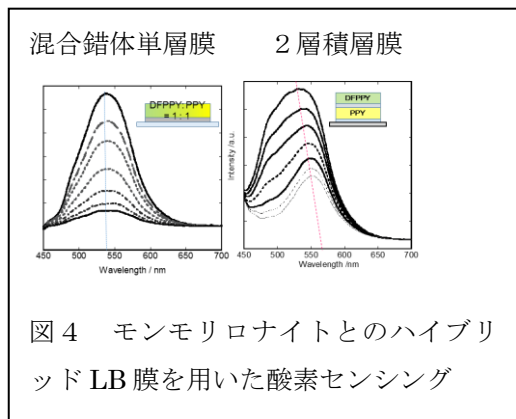


図4 モンモリロナイトとのハイブリッドLB膜を用いた酸素センシング

多色発光化を目指した人工積層法の開発を行った。粘土鉱物として粒径は小さいながら、ハイブリッド化によって量子収率の増大する合成サポナイトを使用した。3種類の錯体膜の場合、6通りの積層順番の異なる積層したハイブリッドLB膜を得た。特に垂直方向のエネルギー移動に着目した。この場合、3層の膜の積層順番によってドナーからアクセプターへのエネルギー移動は2種類が考えられる。つまり、DFPPY*からPPY*あるいは、PIQ*へ、PPY*からPIQ*への起こるエネルギー移動である。真空状態における発光特性の特長から、590 nmと490 nmにおける発光強度I₅₉₀/I₄₉₀の比で2つのグループに分類される。比が小さい場合は中間層が青(DFPPY*(ドナー))の場合であり、上層と下層の2方向へのエネルギー移動が起きる。PPY*もPIQ*も発光強度の増大が生じる。比の大きい場合は青色(DFPPY*)、黄色(PPY*)から、赤色(PIQ*)へのエネルギー移動が起こり、赤色発光強度が増大した。このように、エネルギー移動効率が積層順番に依存することを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計44件)

- (1) Multi-emitting Properties of Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Iridium Complexes and the Exfoliated Nanosheets of Saponite Clay, Hisako Sato*, Kenji Tamura, Keishi Ohara and Shin-ichi Nagaoka New J. Chem., 38, 132-138 (2014)
DOI:10.1039/C3NJ00879G(査読有)

- (2) Efficient Energy Transfer of Cationic Iridium(III) Complexes on the Surface of a Colloidal Clay
Hisako Sato*, Kenji Tamura, Masahiro Taniguchi and Akihiko Yamagishi Applied Clay Science 97-98, 84-90 (2014)
10.1016/j.clay.2014.05.008(査読有)
- (3) Energy Transfer in Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium Complexes and Synthetic Saponite: Dependence of Transfer Efficiency on Interlayer Distance Hisako Sato*, Miwa Ochi, Masaru Kato, Kenji Tamura and Akihiko Yamagishi New J. Chem. 38, 5715-5720 (2014) DOI: 10.1039/C4NJ00818A(査読有)
- (4) Luminescent Oxygen Gas Sensors Based on Nanometer-Thick Hybrid Films of Iridium Complexes and Clay Minerals Hisako Sato*, Kenji Tamura and Akihiko Yamagishi Chemosensors, 2, 41-55 (2014)
10.3390/ch3msensors2010041(査読有)
- (5) 粘土鉱物ナノシートを用いた多重発光性極微量酸素センサーの開発を目指して 佐藤久子 粘土科学 第52巻 第3号 104-108 (2014) (査読有)
- (6) 層状粘土鉱物とキラル金属錯体の複合体を用いた分子認識能の発現, 無機マテリアル学会誌 Journal of the society of Inorganic Materials, Japan, 第20巻 1 1月号 特集号 20, 408-413 (2013) 佐藤久子(査読有)
- (7) Dual Emitting Langmuir-Blodgett Films of Cationic Iridium Complexes and Montmorillonite Clay for Oxygen Sensing, Kazuya Morimoto, Takahiro Nakae, Keishi Ohara, Kenji Tamura, Shin-ichi Nagaoka and Hisako Sato* New Journal of Chemistry 36, 2467-2471, DOI:10.1039/C2NJ40351J (2012) (査読有) (No12 inside cover selected, Hot Article, Oct, 18, 2012)
- (8) Stereochemistry and Molecular Recognition on the Surface of a Smectite Clay, Akihiko Yamagishi* and Hisako Sato Clays and Clay Minerals 60, 411-419 (2012) (査読有)
- (9) 発光性イリジウム錯体LB膜を用いたセンシングデバイス, 佐藤久子, 田村堅志, 長岡伸一 月刊 ケミカルエンジニアリング 57/5 47-52 (2012) (査読無)
- (10) Hybridization of Clay Minerals with the Floating Film of a Cationic Ir(III) Complex at an Air-water Interface, Hisako Sato*, Kenji Tamura, Keishi Ohara, Shin-ichi Nagaoka and Akihiko Yamagishi New Journal of Chemistry 35, 394-399 (2011) (査読有)
- (11) 有機・無機ハイブリッド薄膜発光材料 佐藤久子 未来材料 11月号 pp. 22-26 (2011) (査読無)

〔学会発表〕(計19件)

- (1) 第 95 回日本化学会春季年会 日本大学 (千葉県船橋市)、(2015 年 3 月 27 日)粘土面における光エネルギー集約をめざしたイリジウム錯体の発光挙動 山岸皓彦,田村堅志,北澤孝史,佐藤久子
- (2) 第 58 回粘土科学討論会 福島市 A・O・Z (福島県福島市) (2014 年 9 月 25-27 日) 合成サポナイトに吸着した陽イオン性イリジウム錯体間の光エネルギー集約 佐藤久子,田村堅志,山岸皓彦
- (3) 第 63 回錯体化学討論会 琉球大学千原キャンパス (沖縄県西原町) 沖縄(2013 年 11 月 2-4 日) 両親媒性イリジウム錯体 LB 膜を用いた多重発光特性 佐藤久子,田村堅志,山岸皓彦
- (4) 第 57 回粘土科学討論会高知市文化プラザかるぽーと (高知県高知市) (2013 年 9 月 4-5 日) (招待講演) 粘土鉱物ナノシートを用いた多重発光性極微量酸素センサーの開発を目指して 佐藤久子
- (5) 第 93 回日本化学会春季大会 立命館大学 (滋賀県草津市) (2013 年 3 月 22-25 日) イリジウム錯体単分子膜の人工積層法による多重発光特性 佐藤久子,森本和也,小原敬士,長岡伸一,田村堅志
- (6) 第 62 回錯体化学討論会 富山大学五福キャンパス (富山県富山市) (2012 年 9 月 21-23 日) 両親媒性イリジウム錯体 LB 膜を用いた酸素センシング 佐藤久子,森本和也,小田切健,田村堅志
- (7) 日本化学会新領域研究グループ 化学会館 (東京都千代田区) (2012 年 5 月) 低次元無機-有機複合系の光化学-低次元無機-有機複合系の展開:学理から機能へ (招待講演) 粘土-イリジウム錯体複合膜による発光センサー 佐藤久子
- (8) 第 92 回日本化学会春季大会 (2012 年 3 月 25-28 日) 慶応大学 (神奈川県横浜市) イリジウム金属錯体と粘土鉱物のハイブリッド LB 膜による多色発光挙動 中谷康彦,森本和也,小原敬士,長岡伸一,田村堅志,佐藤久子
- (9) 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機有機複合系の光化学サマーセミナー」休暇村 指宿 (鹿児島県指宿市) (2011 年 9 月 16-17 日) (招待講演) 発光性イリジウム錯体を用いた気体センシング 佐藤久子
- (10) 第 91 回日本化学会春季大会 (2011 年 3 月 26-29 日) 神奈川大学横浜キャンパス (神奈川県横浜市) イリジウム金属錯体とモンモリロナイトハイブリッド LB 膜の発光挙動: 佐藤久子,中江隆博,田村堅志,山岸皓彦

〔図書〕 (計 2 件)

- (1) “革新機能材料の開発と応用展開-粘土鉱物 ナノシート、メソ孔シリカと有機系層状材を利用して” シーエムシー出版(2012 年 月刊行) “第 9 章 錯体-層状無機ハ

イブリッドによる酸素センサー” p105-111
佐藤久子

- (2) Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application Edited by Marta Valaškova and Grażyna Simha Martynkova, ISBN 978-95-3-51-0738-5, Publisher: InTech, Published September 12, 2012, 259-272 Hisako Sato, Kenji Tamura and Akihiko Yamagishi “Application of Clay Mineral-Iridium(III) Complexes Hybrid Langmuir-Blodgett Films for Photosensing”

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 4 件)
名称: ハイブリッド膜、ガスセンサーおよび発光性センサー
発明者: 佐藤久子,田村堅志,山岸皓彦
権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構/国立大学愛媛大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-68298
出願年月日: 2012 年 3 月 23 日
国内外の別: 国内

- 取得状況 (計 1 件)
名称: ハイブリッド膜およびガスセンサー
発明者: 佐藤久子,田村堅志,山岸皓彦
権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構/国立大学愛媛大学
種類: 特許
番号: 特許 5681036 号
出願年月日: 2011 年 4 月 25 日
取得年月日: 2015 年 1 月 16 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

- (1) ホームページ等
愛媛大学教育研究者要覧
<http://kenqweb.office.ehime-u.ac.jp/Profiles/0010/0002337/profile.html>
- (2) Hot article
New J. of Chem. 36, 2467-2471 (2012) の論文は王立化学会の inside cover および Hot Article に選ばれた。

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
佐藤 久子 (SATO Hisako)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 20500359
- (2) 研究分担者
長岡 伸一 (NAGAOKA Shinichi)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 30164403
田村 堅志 (TAMURA Kenji)
独立行政法人物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット ジオ機能材料グループ・研究員 研究者番号: 80370310