

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008 ～ 2009  
 課題番号：20710069  
 研究課題名（和文） 導電性高分子保護プルシアンブルー錯体ナノ粒子の合成と分光電気化学特性  
 研究課題名（英文） Synthesis and Electro Optical Behavior of Conductive Polymer-Stabilized Metal Coordination Nano-polymers

研究代表者 山田 真実（YAMADA MAMI）  
 東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・特任准教授  
 研究者番号：60362026

研究成果の概要（和文）：チオフェン誘導体導電性高分子（PEDOT）で表面保護したプルシアンブルー錯体 Fe-CN-M<sub>2</sub>（M<sub>2</sub> = Fe, Co）ナノ粒子（粒子径 2~3nm）を新規合成し、得られた PEDOT 保護 Fe-CN-M<sub>2</sub> ナノ粒子（PEDOT/Fe-CN-M<sub>2</sub>）の薄膜化に成功した。PEDOT/Fe-CN-Fe 薄膜においては、分光電気化学測定によって外部電圧により有色（青）無色のエレクトロクロミック特性を示すことが明らかとなった。また、PEDOT/Fe-CN-Fe 水溶液は、pH によって PEDOT/Fe-CN-Fe 水溶液がマルチカラーに変化することを明らかとした。この pH マルチカラーセンシングは、シェル部位の PEDOT とコア部位の Fe-CN-Fe 間の電子移動反応によって達成されるメカニズムを明らかとした。

研究成果の概要（英文）：A novel hybrid nano-material of a Prussian blue nanoparticle (PB NPs) stabilized by the  $\pi$ -conjugated polymer PEDOT. PEDOT/PB NPs were prepared. PEDOT/PB NPs were effectively protected by the anionic sulfonate groups of PEDOT, and the resulting NPs were water-soluble. PEDOT/PB NPs were fabricated as a film on an ITO electrode which displayed an electrochromic property. PEDOT/PB NPs presented the unique property of multiple-color pH-sensing with redox reaction induced by the interaction between the PB nano-core and the PEDOT-S shell. These findings may lead to variable control of the properties of nanometric metal organic frameworks because of versatile electronic interaction from their surface modification.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ構造科学

キーワード：ナノ粒子・導電性高分子・分光電気化学・薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

18世紀、人類初めての合成色素といわれるプルシアンブルー(Fe-CN-Fe)は、近年では、青 $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  無色 $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ の分光電気化学特性(エレクトロクロミズム)が着目されている集積型金属錯体である。合成は、水溶液中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ と $\text{Fe}^{2+}$ を混合するだけで、規則的な立方晶構造を自己集積的に構築できる。鉄以外の金属( $\text{M1}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{M2}^{2+}$ )も導入でき、一般にFe-CN-Feと同様のCN架橋構造を有する錯体を、プルシアンブルー類似体(M1-CN-M2)と呼び、ここ10年多彩な研究が報告されている。M1-CN-M2が、エレクトロクロミック材料としてポテンシャルが高い理由は、(i) 種々の金属の組み合わせが容易で色制御が容易 (ii) 材料が安価 (iii) 高い可逆なRedox性である。しかし、Redox活性機能材料として期待されつつも、汎用化されていない原因としては、以下の二点が主に考えられる。一つ目は、M1-CN-M2錯体が通常マイクロメートルのバルク結晶粉末として得られ、薄膜化といった材料加工性が低いこと、二つ目は、Redox耐久性および応答速度が、現実的な実用化レベルまで高められていないことが挙げられる。一つ目の課題を解決する手法として、申請者はM1-CN-M2錯体を、逆ミセル法によりナノ粒子化し、さらに粒子表面を有機安定化剤で保護することで、安定なM1-CN-M2ナノ粒子の合成と単離、および金属組成制御に成功した(J. Am. Chem. Soc. 126, 9482, 2004)(Fig. 1 中・下)。それまで、比較的水和安定性の高いFe-CN-Fe水分散液は報告例があったが、種々の金属種が導入できる汎用性の高い合成法は、本報告が初めての例であった。本手法は、アミノ基やピリジン基といった金属イオンへの配位部位を有する有機配位子を選択し、M1-CN-M2ナノ粒子表面へ強固に配位保護させることで、M1-CN-M2ナノ粒子の溶媒中での高い分散安定度を達成した点で、特化している。溶媒は、配位子の選択により、非水系から極性溶媒までチューニングが可能である。M1-CN-M2錯体の薄膜化技術としては、電解薄膜法が古くから報告例であるが(K. Itaya et al. J. Electrochem. Soc. 129, 1498, 1982)、細密なパターンニングや析出サイズ制御が困難と、大きな課題が残されていた。しかし、M1-CN-M2錯体粒子-分散液を用いれば、Layer by Layer(LBL)法やスピコート法、インクジェット法といった種々の手法を適応することで、多彩かつ簡便なM1-CN-M2粒子薄膜の創製が期待できる。実際、申請者らはFe-CN-Fe錯体ナノ粒子分散液を用いて、膜厚均一なFe-CN-Feスピコート薄膜作成に成功している(Jpn. J. Appl. Phys., 46, 38-42,

in press)。二番目の課題「Redox 応答耐久性の向上」については、M1-CN-M2錯体の有色無色の変化が、金属イオンの酸化還元反応に、M1-CN-M2錯体結晶内部へのカチオン種の入/放出を伴う点が重要である。一番目の課題克服で適応したM1-CN-M2のダウンサイジングによって、結晶表面積が大幅に増大するため、カチオン種の移動が迅速に進行し、Redox可逆耐久性および電子応答性の向上に繋がる可能性を有する。なお、現在まで、Fe-CN-Fe/高分子による交互積層LBL膜の作成とその電気化学応答性に関する研究が数件報告されている(D. M. DeLongchamp et al. Adv. Funct. Mater. 14, 224, 2004; W. Zhao et al. Langmuir 21, 9630, 2005)。しかし、Fe-CN-Fe層間のバインディングとして使用する高分子は、poly(sodium 4-styrenesulfonate)(PSS)といったイオン性高分子であって、Fe-CN-Fe層間の電子移動を阻害し、特に膜厚増加に伴い電気活性が減少してしまう。以上の背景を元に、申請者は、M1-CN-M2をナノ粒子化する際に、保護剤として「導電性高分子」を導入する発想に至った。ナノ粒子化した「表面増大効果」と導電性高分子の「電子授受能」、二者の重畳機能によって、M1-CN-M2の電子応答性・Redox耐久性の向上を狙う。

現在まで $\pi$ -導電性高分子で被覆した錯体ナノ粒子合成例は、現在まで報告例が無い。例えば、貴金属ナノ粒子をp-共役系導電性高分子で保護した報告例では、貴金属ナノコアの表面プラズモンが、導電性高分子からの電子供与により多大な影響を受け、貴金属ナノコア単独では発現しない特異物性が報告されている(Y. Shou et al. Langmuir 18, 277, 2002)。本研究で選択したFe-CN-M2およびPEDOTの酸化還元電位は、各々ca. 0.1 V, ca. 0.2 vs. Ag/AgClと近接しており、電子的相互作用が大きいことが予測される。また、PEDOT鎖にスルホン酸カリウム基を導入することで、ナノ粒子コアFe-CN-M2のRedox反応の際に、PEDOTからカチオン種の供給がなされる。 $\text{K}^+$ は、種々のカチオン種の中でも、Fe-CN-M2結晶格子に最適な水和イオンサイズを有するため、結晶内外への異動がスムーズに行われる。よって、選択したPEDOTは、最大100 S/cmに及ぶ導電性の「電子授受機能」と、 $\text{K}^+$ カチオン供給源としての「電解質機能」の両者から、Fe-CN-M2のRedox応答性向上に寄与する分子設計となっている。また、他の良く知られる導電性高分子(polyaniline, polypyrrol など)と比較すると、PEDOTのエネルギーバンドギャップは1.6 eVと近赤外領域で、ほぼ無色な導電性高分子である。そのため、Fe-CN-M2と複合化させた際も、Fe-CN-M2のエレクトロクロミック特性の色彩を邪魔することは無い。

以上から、本研究はコロイド化学、機能界面、複合ナノ材料領域といった多彩な分野において学術的貢献を担うと共に、将来的には Fe-CN-M2 を汎用的なエレクトロクロミック材料として利用するためのブレイクスルーとなり得る点で、意義深い。

## 2. 研究の目的

前述の研究背景を主軸に、今回、チオフェン誘導導電性高分子 (PEDOT) で表面保護した Fe-CN-M2 (M2=Fe, Co, Ni) ナノ粒子を新規合成し、得られた PEDOT 保護 M1-CN-M2 ナノ粒子 (PEDOT/Fe-CN-M2) の薄膜化、およびその分光電気化学特性を探索することを目的とした。導電性高分子シェル-錯体粒子コア間の電子的相互作用を考察し、有機・無機材料の「ナノ領域界面」での複合化が与える影響について、明確にすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

PEDOT のモノマー合成 (O. Stephane et al. J. Electroanal. Chem. 443, 217, 1998) およびポリマー化 (C. A. Cutler et al. Macromolecules, 38, 3068, 2005) を行い、K カチオン交換した PEDOT を大量合成した。3.0 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  と遷移金属塩化物 4.5 mM  $M_2Cl_2$  ( $M_2 = Co, Fe$ ) と 7.5 mM PEDOT を水溶液中 12 時間混合し、アセトンを加え遠心分離精製し、PEDOT/Fe-CN-M<sub>2</sub> を粉末として単離した。PEDOT および原料錯体の混合比率を変化させ、最も安定な溶液分散状態を保つ PEDOT/Fe-CN-M2 の合成条件について、検討を行った。得られた PEDOT/Fe-CN-M2 のキャラクタリゼーション (元素分析, XRD, ICP, TGA, XPS, UV-Vis-NIR, TEM) を行い、合成条件と得られた物理・化学構造 (粒子径や金属組成など) について検討を行った。PEDOT/Fe-CN-M2 粉末を、水・メタノール混合溶媒に再分散させ、スピンコート法もしくは垂直ディップ法によって PEDOT/Fe-CN-M2 薄膜を作成した。基板には透明電極 ITO を用いた。溶液濃度、コーティング回転速度およびディップ浸漬速度を検討し、膜厚制御を検討した。PEDOT/Fe-CN-M2 薄膜のキャラクタリゼーションとして、薄膜の UV-Vis-NIR スペクトル、電気化学測定 (サイクリックボルタンメトリー) および AFM による表面モルフォロジー観察を行った。電気化学測定から得た Redox 電位・Redox 反応に基づき、外部電圧を変化させた際の PEDOT/Fe-CN-M2 薄膜の UV-Vis-NIR スペクトル変化 (分光電気化学測定) を測定した。また、PEDOT/Fe-CN-Fe に関しては、水溶液に pH 変化による色変化観察を行い、UV-Vis

スペクトルで検討を行った。酸性試薬として HCl 水溶液、塩基性試薬としてヒドラジンを選択し、pH メータにて pH 測定を行った。

## 4. 研究成果

電子顕微鏡により、得られた PEDOT/Fe-CN-M<sub>2</sub> は 2~3 nm の粒子径を有し、表面保護剤の PEDOT により高い水分散性を示した。実際に PEDOT のスルホン酸基が Fe-CN-M<sub>2</sub> の遷移金属部位に配位し表面安定化することを FT-IR によって確認した。現在まで Fe-CN-M<sub>2</sub> 粒子のポリマー保護剤として、非イオン性もしくはカチオン性が使用されていたが、アニオン性ポリマーの方が保護量が少なく合成可能であり、アニオン性配位によって非常に高い保護力を示すことを明らかとした。

合成した PEDOT 保護 Fe-CN-M<sub>2</sub> ( $M_2 = Fe, Co$ ) 粉末を、水・メタノール混合溶媒に再分散可能であった。薄膜の UV-Vis-NIR スペクトルでは、各々錯体の MMCT 由来の最大吸収波長を示し、薄膜化が可能であることが示された。電気化学測定 (サイクリックボルタンメトリー) では、 $Fe^{II}/Fe^{III}$  の酸化還元反応をしめした。また、薄膜プロセスを繰り返すことにより、膜厚制御が可能であった。また、薄膜化の際に PEDOT/Fe-CN-M2 層の間にイオン性高分子をバインディングとして挿入すると、静電相互作用により薄膜の物理的強度が増すことがわかった。また、AFM 表面観察によって、PEDOT シェルまでの直径と考えられる粒子径 10 nm 程度のフラットネスの高い凹凸が観察された。

PEDOT/Fe-CN-Fe 薄膜においては、分光電気化学測定によって外部電圧により有色 (青) 無色のエレクトロクロミック特性を示すことが明らかとなった。応答速度は数  $\mu s$  の高速応答を示すことが明らかとなり、導電性高分子による応答性向上が示唆された。

また、PEDOT シェルおよび Fe-CN-Fe コア間の電子的相互作用を詳細に示す結果として、PEDOT/Fe-CN-Fe 水溶液に、アルカリ性試薬としてヒドラジン、酸性試薬として塩酸を用い、それらの添加によって pH を変化させると、pH によって PEDOT/Fe-CN-Fe 水溶液が赤、黄色、橙、緑、青といったマルチカラーに変化することを明らかとした。この pH マルチカラーセンシングは、シェル部位の PEDOT とコア部位の Fe-CN-Fe 間の電子移動反応によって達成されるメカニズムを明らかとした。以上の結果は、4 件の国内学会発表および 1 件の国際論文誌 (Chemical Communications, 2009, 7203-7205.) に発表し、新しい科学的知見として国際的にも高い評価を得た。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

1. Mami Yamada, Naoto Ohnishi, Makoto Watanabe, and Yasuko Hino, "Prussian Blue Nanoparticles Protected by Water-Soluble  $\pi$ -Conjugated Polymer PEDOT-S: Synthesis and Multiple-Color pH-Sensing with Redox Reaction", *Chemical Communications*, 2009, 7203-7205.

[学会発表](計4件)

1. 山田真実, 集積型金属錯体のナノ粒子材料化 - 物性と応用, 超分子研究会 - 精密無機化学を基盤とする超分子金属錯体, 慶應義塾大学(2010年1月21日)
2. 山田真実, 集積型金属錯体のナノ粒子材料化 - 合成と活用, 第2回固体材料合成および評価技術の新展開, ラフォーレ蔵王(2009年9月11日)
3. 山田真実, 集積型金属錯体ナノ粒子 - 新しい有機-無機複合材料としての魅力 -, 第3回超分子若手懇談会, 晴海グランドホテル(2009年8月26日)
4. 山田真実, 3次元錯体ナノ粒子の合成と機能 - 複合金属ナノ材料前駆体としての活用, 第2回日本化学会東海支部若手研究者フォーラム, 名古屋大学(2008年12月20日)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:

国内外の別:

[その他]

<http://www.tuat.ac.jp/m-yamada/frame.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者 山田 真実(YAMADA MAMI)  
東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・特任准教授

研究者番号: 60362026

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし