

ナノ粒子界面を反応場とする金属錯体ナノ粒子の不均一合成と物性評価 (東北大多元研) ○鈴木龍樹・野口裕未・小野寺恒信・笠井均・及川英俊

超空間制御されたナノ材料では、表面・界面の影響や光・電子、熱物性の変化が期待される。特に、有機ナノ粒子は結晶格子の熱的ソフト化によって、原子・分子やバルク物質とは異なる物性が発現する。本研究では、ハロゲン架橋銅(I)二核錯体 $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ (Fig. 1) のナノ粒子を作製し、その光学特性評価を行った。 $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ 誘導体は温度上昇とともに発光量子収率が上昇して室温で高輝度発光、いわゆる熱活性化遅延蛍光を示す。しかし、この $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ 誘導体は汎用有機溶媒に難溶であるため、従来の再沈法ではナノ粒子の作製が困難であった。

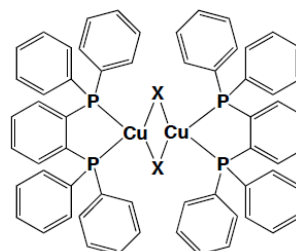


Fig. 1 Chemical structure of $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ (X = Cl, Br, I)

従来の再沈法に代わるものとして、我々は大きな比表面積を有するナノ粒子界面を反応場とすることに着想し、配位子前駆体ナノ粒子とハロゲン化銅(I)との不均一合成による $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ 誘導体ナノ粒子の作製を試みた。実際には、配位子前駆体 dppb を従来の再沈法によりナノ粒子化した後、臭化銅(I)を加えることで $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ ナノ粒子を得ることに成功した (Fig. 2)。興味深いことには、不均一反応の前後でナノ粒子の形状が大きく変化した。不均一反応の進行と終了は、粉末法X線回折測定による結晶構造の変化として確認した。また、配位子前駆体 dppb ナノ粒子は蛍光を示さないのに対し、臭化銅(I)を加えたところ、分散液から黄色発光が観測された。その蛍光極大波長はバルク結晶と比べて長波長シフトすることが分かった。本手法では錯体分子の合成とナノ粒子化が同時に達成されるばかりか、通常では得られない新たな組成・結晶構造を有するナノ粒子が作製できる可能性がある。詳細は当日報告する。

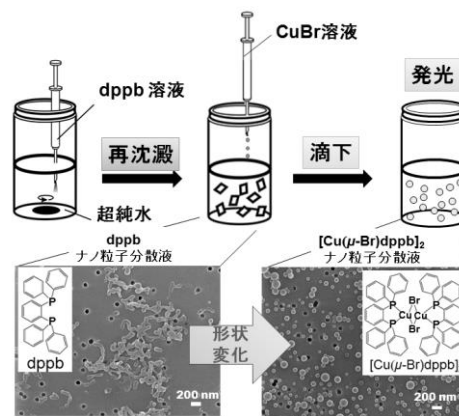


Fig. 2 Fabrication process and SEM images of dppb and $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ nanoparticles.

Heterogeneous fabrication of metal-complex nanoparticles at the nanoparticle interface and their optoelectronic properties
Ryuju Suzuki, Hiromi Noguchi, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, and Hidetoshi Oikawa
(Tohoku University, b2sm5040@mail.tagen.tohoku.ac.jp)

Nanomaterials have been attracted much interest so far. Especially, organic nanoparticles provide some interesting properties, being different from both isolated molecules and corresponding bulk materials, which are attributed to thermal softening of organic nanocrystal lattice. In the present study, we have fabricated nanoparticles of copper(I) halide complexes, $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ (Fig. 1), and investigated their optical properties. $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ derivatives are unique complexes characterized by thermally activated delayed fluorescence (TADF). However, since $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ is much insoluble in common organic solvents, it was difficult to apply the conventional reprecipitation method.

Instead of the conventional reprecipitation method, we have tried heterogeneous reaction between ligand nanoparticles and copper(I) halide in order to obtain nanoparticles of $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ (X = Cl, Br, I). As a typical procedure, nanoparticles of dppb ligand were first fabricated by the conventional reprecipitation method, and then acetonitrile solution of copper(I) bromide was added dropwise to produce $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ nanoparticles (Fig. 2). The resulting nanoparticles were characterized by means of SEM, DLS, and fluorescence spectroscopy.