

2023 年度 若手・女性研究者奨励金 レポート

研究課題	発光色変調可能な光る炭素自立膜の開発とセンシング応用
キーワード	①導電性発光炭素自立膜、②発光性希土類錯体、③酸化グラフェン

研究者の所属・氏名等

フリガナ 氏 名	オオマガリ ヒトミ 大曲 仁美
配付時の所属先・職位等 (令和5年4月1日現在)	青山学院大学 理工学部 助教
現在の所属先・職位等	産業技術総合研究所・研究員
プロフィール	2019年3月に熊本大学大学院自然科学研究科で博士(理学)(指導教員:速水真也教授)を修得。金属錯体、二次元材料の特に磁気・電気化学特性、またそれらの複合化による多機能性材料の開発をおこなってきた。2019年4月から2024年3月まで5年間、青山学院大学理工学部化学・生命科学科にて助教を務める。錯体化学(長谷川美貴教授)研究室所属。主に希土類錯体の発光特性について研究。分子設計や得意とする二次元材料との複合化も進めていた。2024年4月より、産業技術総合研究所(つくばセンター)、材料・化学領域ナノ材料研究部門の研究員に着任。錯体化学の知識を活かし、材料の創出から産学官連携による材料の社会実装を目指した研究に取り組む。

1. 研究の概要

希土類イオンと相性のよいエネルギードナー準位をもつ芳香族系の有機分子を結合させた金属錯体は、紫外光などの光を照射すると強く発光する。本研究では、この発光性希土類錯体を導電性の炭素材料に担持し、発光色変調可能な炭素材料の開発およびセンシング材としての応用を目的とした。

2. 研究の動機、目的

発光性の Ln 錯体は、吸光係数の高い芳香族有機分子を配位子として用いることで、強い発光を示すことが知られており、遷移金属錯体とは異なりストークスシフトが大きいことが特徴である。さらに Ln 元素は内殻遷移金属であり、性質を司る f 軌道の電子は配位子場の影響をほとんど受けないため、金属の種類に固有の電子状態が電子遷移に直接的に表れる。一方、Ln イオンの酸化還元電位は深いところにあり、電子状態を価数で制御することが困難である。Ln イオンの中でもユウロピウム (Eu) は酸化還元電位が低く、Eu(II)は青色、Eu(III)は赤色と酸化数に応じて発光色が劇的に変化することが知られている。このフルオロクロミック現象を利用することで、LED やフルカラーディスプレイなどへ応用が期待される。しかし、Eu(II)は非常に不安定であり、無機酸化物として機械的発光の発光色変調に用いられている (Xu, *Progress Mater. Sci.*, 2019.) 例を除くと、Eu(II)を安定に保持することができる金属錯体の報告は、1980年代にされて以来今日まで見当たらない。GO と Eu 錯体とを複合化させ、その粉末が発光を示す例は報告されている (B. K. Gupta, P. M. Ajayan *et al.*, *Nano Lett.*, 2011.) が、GO と Eu 錯体を複合化させ、電圧に応答した Eu(II) ⇌ Eu(III)フルオロクロミッ

クデバイスに着目した研究例は錯体化学の分野を含め国際的にみても現在のところ見当たらない。これはGOが一般に蛍光の消光剤として機能するため導入する発光性分子の綿密な分子設計が必要であり、また複合化による凝集が、自立膜形成を妨げるため、光る炭素膜の形成は困難とされてきたからである。

本研究では、強発光性を示すEu錯体EuPhenCn (n=14, 18, 22)を導電性の層状無機化合物へ導入することで、これまで錯体のみでは困難とされていたEu(II)状態を、電圧を印加することで安定に作り出す。錯体分子の効率的な酸化還元応答を得るために、導電性の向上を補助する物質との複合体を構築する。これによりその欠点を補い、さらには複合化による他の特性も付与した多機能性材料の開発を、分子設計・素材選びから材料応用まで一連の研究計画により、本研究目的を達成する。

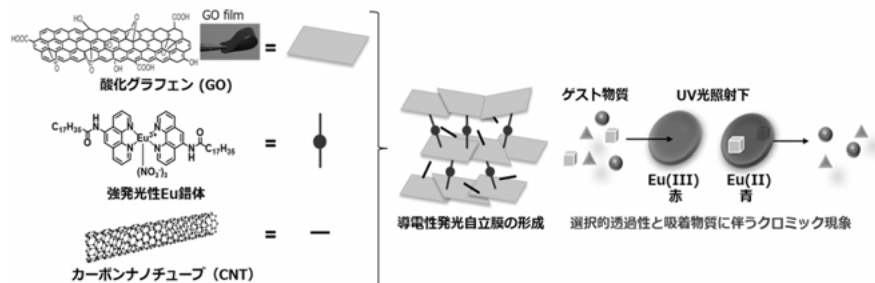


図1 本研究の目的

3. 研究の結果

炭素鎖をもつ強発光性Eu錯体のEuPhenCnを酸化グラフェン(GO)に担持し、Eu錯体の炭素鎖数n=14, 18, 22に対するEuPhenCn/GO複合自立膜の発光特性を評価した。発光量子収率はそれぞれ、EuPhenC14/GOが15.3%, EuPhenC18/GOが36.4%, およびEuPhen22/GOが31.7%であり、炭素鎖n=18の場合が最も効率よく発光することがわかった。また発光寿命はEu錯体の炭素鎖数を変化させても大きな違いはみられなかった。

つづいて、最もよい発光量子収率を示すEuPhenC18/GOに対し、導電性向上のために2つの操作をおこなった。1つ目は加熱による酸化グラフェンの還元である。酸化グラフェンは加熱によりシート表面の酸素官能基が脱離し、還元型酸化グラフェン(rGO)を形成する。rGOはグラフェンのような導電性を示すことが知られている。EuPhen18/GOを加熱還元し、EuPhenC18/rGOを作製し、発光量子収率を測定したところ24%程度まで減少していた。また、この試料の導電性を測定したところ、わずかではあるが導電性の向上がみられた。そこで、UV照射下でEuPhenC18/rGOの±1.8V領域のサイクリックボルタンメトリー(CV)を測定し、酸化還元による発光色の色調変調の観察を試みたが、電位を変化させても発光色の变化を観測することはできなかった。2つ目に、イオン液体への浸漬を試みた。EuPhenC18/rGOをイオン液体であるBMIMに浸漬し、導電性の測定をおこなったところ、導電性の向上が見られた。一方、先ほどと同様に、CVを測定したがこちらも発光色の变化の観測にはいかなかった。

以上のことから、EuPhenCn/GO自立膜の導電性が向上したにも関わらず、Eu(III)/Eu(II)の酸化還元反応を観測することができなかった。

そこで、導入する分子自体の設計を改めておこなった。以前、これまでITO電極の間に発光性Eu錯体と電解質としてILを導入した系において、Eu錯体の赤色発光が±2.0V付近で早い応答速度で可逆的にOn/Offすることを見出している(ACS Appl. Mat. Int., 2020, 12, 41,

EuPhenCn の炭素数	GO				rGO			
	UV光照射		なし		UV光照射		なし	
14	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
18	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
22	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり

図2 EuPhenCn/GO および/rGO の炭素鎖数ごとの発光の様子

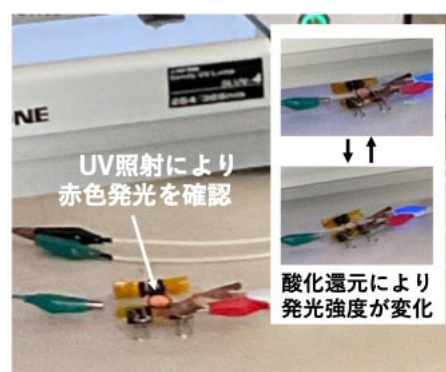


図3 電気化学実験の様子とEuLmPの酸化還元による発光強度の様子

46390-46396.)。本研究では、先行研究と同じくヘリカルな骨格をもつ EuLm を合成し、発光特性と酸化還元の評価をおこなった。EuLm の固体状態での発光量子収率は 10%程度であり、EuPhenC18 より低い値であったが、EuLm は電解質を混合したアセトニトリル溶液中で 0.8V および-0.4V にそれぞれ Eu の酸化・還元電位を示した。また ITO 透明電極で UV 照射下で±1.8V で CV 測定をおこなったところ、酸化還元ピークが確認できた電位付近で、発光の強弱の変化を観測することに成功した。現在、EuLm に炭素鎖を導入した EuLm の合成と GO への担持による発光性能評価を行っている。これまでの EuPhenCn/GO では観測できなかった電位変化における発光変調を目指し、引き続き研究を進めていく。

4. 研究者としてのこれからの展望

研究者にとって、一つの事象を熱心に継続的に研究していくことは言うまでもなく大切なことですが、「他分野にも関心を寄せ、広い視野で科学を理解しようとする」ことは、自身の研究を多角的に捉えて深掘りすることにつながると考えています。新しい現象や分野への興味を持ち続け、他研究者との積極的なコミュニケーションも取りつつ、自身を成長させていきたいと考えています。現在は、大学ではなく国立研究所へ所属しており、より社会実装を見据えた研究がメインとなっていますが、本質は変わらず、これまでおこなってきた基礎研究の技術・知識また考え方は、基盤を築くために非常に重要とされています。今後は基礎研究から応用までを一貫としておこなえる研究者を目指し、研究で社会に貢献できるよう、日々努力していく所存です。

5. 支援者（寄付企業等や社会一般）等へのメッセージ

本研究を進めるにあたり支援くださった皆様に感謝申し上げます。本研究のような基礎研究は、すぐに応用などに結びつくものではなく、地道な継続が将来の社会的意義につながると考えております。研究成果が日常で役に立つ技術へと応用されることは一番の社会貢献であり、研究者が目指すところではありますが、化学者として基礎の大切さも忘れずに、「基礎研究のすばらしさ・大切さ」も企業の方や一般の方々に、学会発表や広報を通じてアピールしていきたいと思っています。今後も研究に精進し、様々な形で社会貢献をしていくとともに、後の世代に化学の楽しさを伝えていきたいと思っています。