

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750173

研究課題名 (和文) 層間場の水分子による発光制御

研究課題名 (英文) Control of photoluminescence property by water molecules in the interlayer

研究代表者

伊田 進太郎 (IDA SHINTARO)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：70404324

研究成果の概要：厚さ 1 nm 程度、四方の大きさが数マイクロメートル程度の形状を持つ酸化物発光ナノシート及び、それを利用した層状ナノシート発光体の作製方法を開発した。さらに本研究において、酸化チタンナノシートに挟まれたユーロピウムの発光を、層間水の量・pH 変化・光電気化学反応などによりその発光強度を制御する手法を開発した。また、発光ナノシートにおいては、赤・緑・青の発光に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	0	2,700,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	180,000	3,480,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：層状酸化物、ナノシート、剥離、フォトルミネッセンス、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 

## 1. 研究開始当初の背景

層状酸化物はホスト層とゲストイオン・分子がインターカレートしたユニークな構造を有している。層状酸化物の最も興味ある点は、ホストの機能とゲストの機能を組み合わせることにより、全く予想もしない機能を得ることができる事である。例えば、コバルト層状酸化物では、層間水が存在することによりホスト層で超伝導性が生じることが報告されている。我々は、層間に希土類イオンをインターカレートした物質がホスト層の励起と層間希土類イオンへのエネルギー移動により希土類イオンが異常な強い発光を示

すことなど次々に発見している。

この種の発光材料においては、発光現象に層間水が強く関与しており、湿度の上昇とともに発光強度が上昇する。この場合、湿度の上昇により平衡関係にある層間水の量が増加し、発光が促進するのである。一般に、水がその緩和によって発光を抑制するというこれまでの常識を覆すものである。このように、層状酸化物の層間水が特別な結合状態にあり、その結合状態の変化により様々な発光現象が変化する。

## 2. 研究の目的

(1) 外部電場による層間水の量と結合状態の変化による発光の制御

ナノシート/希土類イオンの組み合わせ、温度、溶液種、及び電場の大きさが発光強度の変化特性に与える影響を明らかに、外部電場により発光強度を制御する手法の開発を目指した。

(2) 新しい発光ナノシートの作製

これまでに報告されているナノシートの発光は、層間希土類イオンに基づく材料しかなく、ナノシートそのものは光らない。そこで本研究では、ナノシート自身を発光させることを目的とした。

### 3. 研究の方法

ナノシートは層状酸化物の剥離によって作製した。層状ナノシート発光体は、交互積層法等で作製した。

発光制御は、図1に示すような装置構成で行なった。0.1 M  $K_2SO_4$  溶液中にサンプル電極を入れ、電極の電位を変化させながらフォトルミネッセンス測定を行った。参照電極には Ag/AgCl 電極、対極には Pt 電極を用いた。作用極は以下のようにして作製した。導電性ダイヤモンド電極をポリカチオンであるポリエチレンイミン (PEI) 水溶液に浸漬し、基板表面に PEI を付着させた。その後、電極をナノシート水溶液と 0.01M  $Ln(CH_3COO)_3$  水溶液 (Ln; Eu, Tb) に交互に浸漬させ、静電的にナノシート/希土類イオン層を電極上に積層させた。各浸漬の過程では水洗により余分なナノシート及び希土類イオンを除去した。上記の手法により、図2に示すような構造を有する希土類含有層状酸化物薄膜を作製した。

新しい発光材料の作製は、層状ペロブスカイト酸化物をナノシート出発材料として様々なナノシートを作製した。ナノシートを合成する出発の層状酸化物として  $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ,  $KLnNb_2O_7$ ,  $RbLnTa_2O_7$ ,  $Bi_{(2-x)}Ln_xSrTa_2O_9$  (Ln: 希土類イオン) を固相法により合成した。合成した層状酸化物を 3 M ~ 0.1 M の HCl で処理して、層間のアルカリ金属イオン及び酸化ビスマス層をプロトンと交換した。その後、作製したプロトン体を 0.1M のアミン系界面活性剤中で数日間攪拌した。この処理により層間にアミン分子がインターカレートされ、層間が大きく膨潤し、宿主層一枚一枚 (ナノシート) が剥離される。攪拌後、遠心分離により剥離不十分な層状酸化物を沈殿させ、上澄み液をナノシート溶液とした。

### 4. 研究成果

(1)の目標に対しては、光電気化学反応によりナノシート層間の希土類イオンの発光

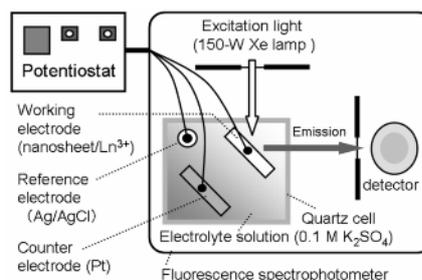


図1. 光電気化学的手法によるナノシート希土類複合薄膜の発光の制御

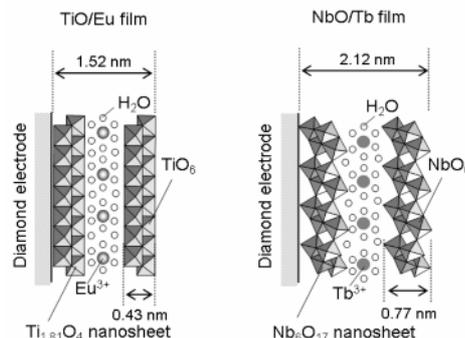


図2. ナノシート/希土類複合薄膜の構造

を ON/OFF させる手法を開発した。層間に希土類イオンがインターカレートした層状物質は、その宿主層が Ti や Nb 酸化物ナノシートであった場合、それらが半導体であるために、バンドギャップエネルギーより大きいエネルギーの光 (UV) を照射することで電子とホールが生成するため、光電気化学反応が生じる可能性がある。その光電気化学反応する化学種が層間の希土類イオンであれば、層間で価数が変化し、その結果発光に変化が生じることになる。UV 照射のもと最も卑な電位では発光しなくなり、それから貴に持って行くと発光するようになり、この変化は電位を変化させることで何回も繰り返される (図3)。発光する電位は、Ti および Nb 酸化物ナノシートのフラットバンド電位に相当し、それより貴な電位では光生成したホールにより希土類イオンが酸化された状態  $Eu^{3+}$  と  $Tb^{3+}$  イオンとなっており、赤と緑の発光がそれぞれ生じる。一方、フラットバンド電位より卑では、これらは光生成した電子により還元状態、例えば  $Eu^{2+}$  や  $Tb^{2+}$  などに還元され、発光がなくなると考えられる。このように、これら層状物質では希土類イオンを光電気化学的に酸化還元反応させることができるために、電位 (電圧) により発光を制御することが可能となった。

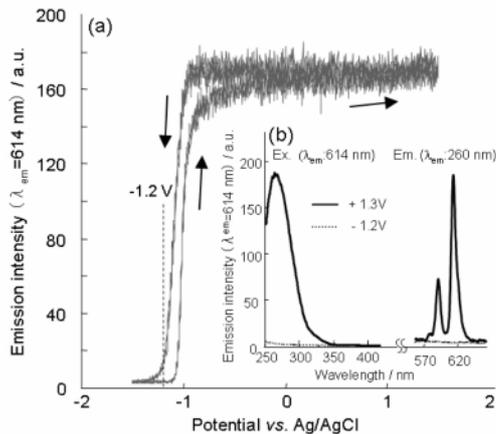


図3. (a) Eu<sup>3+</sup>/酸化チタンナノシートの発光の印加電位依存性、  
(b) アノード・カソード電位におけるフォトルミネッセンススペクトル

(2)の目標に関しては、作製したナノシートの中で Gd<sub>1.4</sub>Eu<sub>0.6</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシート (Eu-GdTiO ナノシート) 及び、La<sub>0.7</sub>Tb<sub>0.3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノシート (Tb-LaTaO ナノシート) 溶液がそれぞれ最も強い Eu<sup>3+</sup>の赤色発光及び Tb<sup>3+</sup>の緑色発光を示した。また、青色発光が Sr<sub>(1-x)</sub>Bi<sub>x</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノシート (SBTO ナノシート) から得られた。図4に合成した Eu-GdTiO ナノシート及び、Tb-LaTaO ナノシート溶液の PL スペクトルを示す。220-330 nm の領域の励起スペクトルは TiO や TaO ネットワークのバンドギャップエネルギーがナノシート内部で Eu<sup>3+</sup>や Tb<sup>3+</sup>にエネルギー移動することに起因すると考えられる。発光スペクトルにおいては Eu<sup>3+</sup>の <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>n</sub> (n=1,2)、Tb<sup>3+</sup>の <sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>n</sub> (n=3,4,5,6) の発光がそれぞれ見られ、これらの発光は肉眼でも観察できた。量子効率が既知のキネネ硫酸塩(量子効率 53.6%)と比較してナノシート溶液の発光効率を計算すると、Eu-GdTiO ナノシート溶液の Eu<sup>3+</sup>の相対発光効率は 3.3%であり、Tb-LaTaO ナノシート溶液の Tb<sup>3+</sup>の相対発光効率は 0.9%であった。これは、ナノシート内部での TiO ネットワークから Gd<sup>3+</sup>、そして Eu<sup>3+</sup>へのエネルギー移動に起因する。

(3)その他の成果として、ナノシート/希土類イオン複合層状発光体は、pH に応じてその発光強度が変化する(高い pH では光り、低い pH では光らない)ことを見出した。

Ln<sup>3+</sup>/ナノシートからなる層状酸化物の発光特性を様々な pH 溶液中で評価すると、発光強度が pH に応じて変化することがわかった。例えば、図5に示すように、Eu<sup>3+</sup>/酸化チタンナノシートからなる層状酸化物は酸性領域では殆ど発光を示さず、塩基性領域

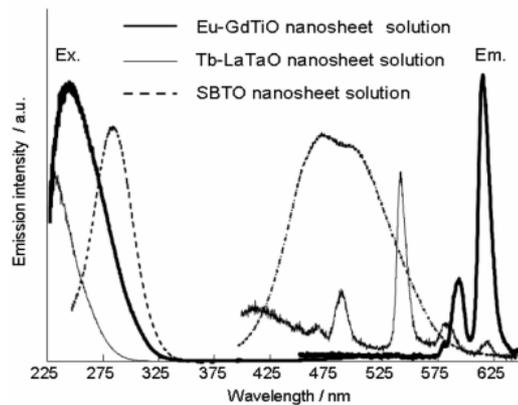


図4. 発光ナノシート溶液のフォトルミネッセンススペクトル

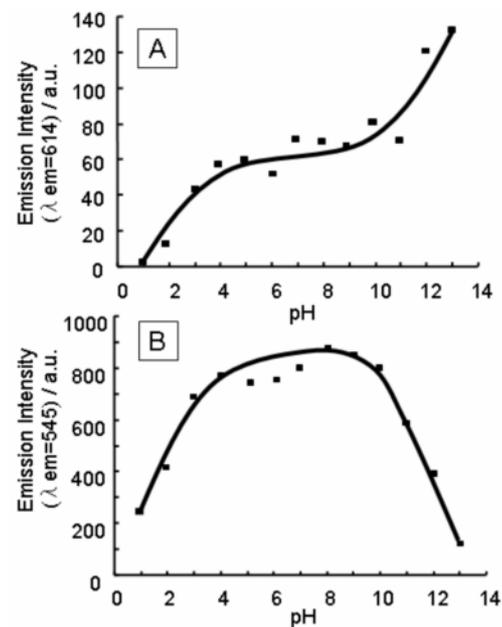


図5. 希土類含有層状酸化物薄膜の発光の pH 依存性 (A); Eu<sup>3+</sup>/酸化チタンナノシート, (B) Tb<sup>3+</sup>/酸化ニオブナノシート(励起波長:260nm)

では強い Eu<sup>3+</sup>の発光を示した。一方、Tb<sup>3+</sup>/酸化ニオブナノシートの場合は、強酸性・強塩基性領域では殆ど発光せず、中性領域のみ Tb<sup>3+</sup>のグリーン発光を示した。また、基板に積層した LBL サンプルの pH サイクル安定性を検討したところ、pH サイクルに応じて Ln<sup>3+</sup>の発光が応答することがわかった。燐光寿命に基づいて層間 Ln<sup>3+</sup>の第一水和圏の水和数を算出すると、強い発光強度が得られた pH 領域では Ln<sup>3+</sup>の第一水和圏の水和数が減少している結果を得た。つまり、このような発光強度の変化は、pH 変化に応じて層間希土類イオンの水和状態が変化するためと考えられる。

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 4件)

Shintaro Ida, Chikako Ogata, and Yasumichi Matsumoto, "Synthesis and photoluminescence properties of Layered oxides intercalated with  $\text{Eu}^{3+}$  ions by electrostatic self-assembly method using oxide nanosheets", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1巻、012014番、2009年、査読有り

Shintaro Ida, Chikako Ogata, and Yasumichi Matsumoto, "pH Dependence of the Photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ - Intercalated Layered Titanium Oxide", Journal of Physical Chemistry C, 113巻、5号、1896-2000頁、2009年、査読有り

Shintaro Ida, Chikako Ogata, Daisuke Shiga, Kazuyoshi Izawa, Keita Ikeue, and Yasumichi Matsumoto, "Dynamic control of photoluminescence for self-assembled nanosheet films intercalated with lanthanide ions by using a photoelectrochemical reaction", Angewandte Chemie International Edition, 47巻、13号、2480-2483頁、2008年、査読有り

Shintaro Ida, Chikako Ogata, Ugur Unal, Kazuyoshi Izawa, Taishi Inoue, Ozge Altuntasoglu, and Yasumichi Matsumoto, "Preparation of a Blue Luminescent Nanosheet Derived from Layered Perovskite  $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ ", Journal of the American Chemical Society, 129巻、29号、8956-8957号、2007年、査読有り

[学会発表](計 7件)

伊田進太郎、「層状ペロブスカイト酸化物の剥離反応を用いた発光ナノシートの作製」、日本セラミックス協会2009年年会、平成21年3月17日、千葉県野田市、東京理科大学理工学部野田キャンパス

Shintaro Ida, "Synthesis and Photoluminescence Properties of Self-assembled Nanosheet Films Intercalated with Lanthanide Ions", The International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2008)、

平成20年12月10日、愛知県名古屋市熱田区、名古屋国際会議場

伊田進太郎、「層状酸化物の剥離反応を用いた発光ナノシートの合成」、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、平成20年9月17日、福岡県北九州市、北九州国際会議場

伊田進太郎、「無機ナノシートの合成とその応用」、第15回KFC九州夏期セラミックス研究会、平成20年8月8日、福岡県福津市、ウェルサンピア福岡

Shintaro Ida, "Preparation of Inorganic Nanosheets by Exfoliation of Layered Oxide", International Joint Student Symposium between Ehwa Womans University and Kumamoto University、平成20年7月7日、熊本県熊本市、熊本大学工学部百周年記念館

伊田進太郎、「光電気化学反応を用いた無機ナノシート・希土類イオン積層膜の発光制御」、電気化学会第75回大会、平成20年3月30日、山梨県甲府市武田、山梨大学

伊田進太郎、「希土類含有層状酸化物の静電自己組織的構築」、文部科学省科学研究費補助金平成16年度発足特定領域研究

「希土類系物質のパノスコピック形態制御と高次機能設計」平成19年度希土類若手研究発表会、平成19年10月11日、福岡県福岡市東区、休暇村志賀島

6. 研究組織

(1)研究代表者

伊田 進太郎 (IDA SHINTARO)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・助教  
研究者番号：70404324

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

緒方 盟子  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
(19年度~20年度)