

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月28日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21681013

研究課題名 発光ナノシートの合成とその応用に関する研究

研究課題名 Study on preparation of luminescent nanosheets and their applications

研究代表者

伊田 進太郎 (IDA SHINTARO)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70404324

研究成果の概要（和文）：

本研究では、新しいタイプの発光ナノシートや発光効率が高い発光ナノシートの合成を実施し、光機能性材料としてのナノシートの可能性を調査した。その結果、水酸化希土類ナノシート、白色発光、発光効率が高い青色ナノシートなど、新しい発光ナノシートの開発に成功した。また、これらのナノシートの発光はプロトンなどの表面吸着イオンに強く影響を受けることが明らかとなり、発光プローブして応用できる可能性が見えてきた。

研究成果の概要（英文）：

Luminescent nanosheets have the potential to be useful not only as materials for next-generation optical and electro-optical devices but also as the luminescent probes for chemical and bioanalytical sensors. In this study, we succeeded in many types of luminescence nanosheets such as lanthanide hydroxide nanosheets, blue emitting nanosheet with high efficiency. In addition, it was found that these nanosheets have a potential for application as luminescent probes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	12,700,000	3,810,000	16,510,000
2010年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2011年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：発光ナノシート、希土類、層状化合物、超格子、蛍光、エネルギー移動、発光センシング

## 1. 研究開始当初の背景

ナノシートとは、ホスト層とゲスト種からなる層状化合物を水溶液中で剥離することによって得られる二次元平面の単結晶子であり、その厚さはホスト層1層の厚さ(約1nm)とほぼ一致する。例えば、層状ペロブスカイトである  $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$  は、酸処理、アミン系界

面活性剤処理を経て、ナノシートに剥離することができる。ナノシートの厚さは単分子レベルであるため、量子閉じ込め効果に代表されるバルクには見られない様々な物性を示す。また、ナノシートは電荷を帯びているため、交互積層法などの薄膜作製法により、ナノシートを緻密に基板上に積層させること

ができ、複数のナノシートやイオン・錯体を任意の組み合わせで周期的に積層させることも可能になっている。我々は、ナノシートの発光という観点に特化して、研究を行なっている。例えば、これまでに、発光量子効率1-3%程度の赤、緑、青に発光するペロブスカイト型酸化物の蛍光ナノシートや、ナノシート薄膜の蛍光を光電気化学的に制御する手法などを開発してきた。また、最近ではナノシートの蛍光は、表面に吸着した化学種に強く影響を受けやすいことが分かってきた。しかしながら、ナノシート蛍光体の発光メカニズムや、蛍光色の制御、高い発光量子効率のナノシート蛍光体を用いた具体的な応用研究などは殆ど行なわれていない状況である。

## 2. 研究の目的

本研究では、以下の4つの目標に対して研究を実施し、発光ナノシートがもたらす新しい材料展開・応用を提案することを目的とした。

- 1) 1枚で三原色を同時に発光するナノシートなどの新しい蛍光ナノシートの開発
- 2) 発光量子効率が高いナノシート蛍光体の開発
- 3) 異種ナノシートの積層構造を持つ、新しいナノシート蛍光薄膜の作製
- 4) 発光ナノシートを用いたイオン・分子の発光センサーの提案

## 3. 研究の方法

新規希土類水酸化物ナノシートの合成と異種ナノシートの積層構造を持つ、新しいナノシート蛍光薄膜の作製:

界面活性剤(ドデシル硫酸ナトリウム)と硝酸ニッケルを含む溶液に熱処理によってアンモニアを生成する化学種(尿素やヘキサメチレンテトラミン)を加えて、熱処理すると、層間に界面活性剤を含む層状Ni水酸化物が合成される。その層状水酸化物をホルムアミド溶液中で処理すると、ホスト層一層一層がバラバラとなり、Ni水酸化物ナノシートを得ることができる。これまで、2価と3価のイオンを含む層状複水酸化物からはナノシートの剥離ができるとされていたが、上記の発見により、単一の金属イオンしか含まない層状水酸化物からでもナノシートの合成できる可能性が出てきた。そこで、上記の方法を利用して、層状水酸化希土類を作製し、その層状構造を剥離することで、新しい希土類水酸化物ナノシートの作製を試みた。また、作製した水酸化希土類ナノシートと酸化チタンナノシートの積層膜を作成し、その発光特性を評価した。

発光効率の高いLaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>ナノシートの合成:  
ペロブスカイト構造を持つ発光ナノシート溶液を熱すると、蛍光ナノシートの発光強度を増大できる可能性があることが事前実験により分かってきた。そこで、本研究では、LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>ナノシートの発光強度が熱処理によりどのように変化するか以下のような手法で調査した。LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-ナノシートの出発物質として固相法により層状ペロブスカイト酸化物であるKLaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を作製した。K, La, Nbのモル比が1.3:1.0:2.0となるように、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末を秤量し、メノウ乳鉢で30分混合した。その後、1100℃で10時間焼成することで目的の層状酸化物を得た。この粉末0.2gを1M HCl 100mL中で3日間攪拌することで層間のK<sup>+</sup>をH<sup>+</sup>と交換した。この溶液をMill-Qで洗浄・遠心分離後、乾燥させプロトン体層状酸化物(HLaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)粉末を得た。この粉末0.1gを0.1Mエチルアミンもしくは、テトラブチルアンモニウムヒドロキシル溶液50mL中で7日間攪拌し、アミン系イオンを層間にインターカレーションさせることで層状構造を剥離した。その後、遠心分離(3000rpm)で未剥離の層状酸化物を沈殿させ、その上澄みを回収してLaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>ナノシートの分散溶液とした。得られたナノシート分散溶液に60-160℃の熱処理を施し、発光強度の変化を測定した。

白色発光ナノシートの合成:

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を化学量論費で混合させた後、900℃で5時間焼成した。その後、粉末を再度粉砕した後、1100℃で5時間焼成して、目的の層状酸化物

(Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)を得た。希土類イオン(Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>)のドーパ量は、Srのサイトに1-20%になるように混合した。ナノシートへの剥離はまず、得られた層状酸化物を3M HCl中で5日間攪拌処理して、酸化ビスマス層をプロトンと交換した。その後、プロトン体を8倍モルの0.1M テトラブチルアンモニウムヒドロキシル水溶液中で5日間攪拌処理しホスト層を剥離した。最後に、遠心分離(3000rpm, 20min)により未剥離の層状体を沈殿させ、上澄みをナノシートのコロイド溶液とした。

発光ナノシートを用いたイオン・分子の発光センサーや発光素子の提案:

本研究で開発した上記の蛍光ナノシートを用いてイオン・分子などの発光センサーが提案できないかを検討するために、様々なpH条件で作成した蛍光ナノシートの発光強度を測定した。また、ナノシートを発光層とした電極/発光ナノシート/電極構造を作製し、発光素子として応用可能か検討した。



率に発光する蛍光ナノシートの合成にある程度成功した。

LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノシートが青色に発光するメカニズムに関して、似た組成を持つ LaNbO<sub>4</sub> 粒子が同様な青色発光 (Nb-O の Charge transfer によるもの) を示す。LaNbO<sub>4</sub> の場合、主励起ピークが 260nm 以下に存在する。しかしながら、本サンプルでは、励起ピークが 340nm 付近であり、LaNbO<sub>7</sub>-ナノシートのバンド吸収端よりも長波長側に位置するため、LaNbO<sub>4</sub> の青色発光とは発光メカニズムが異なると考えられる。発光メカニズムに関してはさらなる研究が必要である。

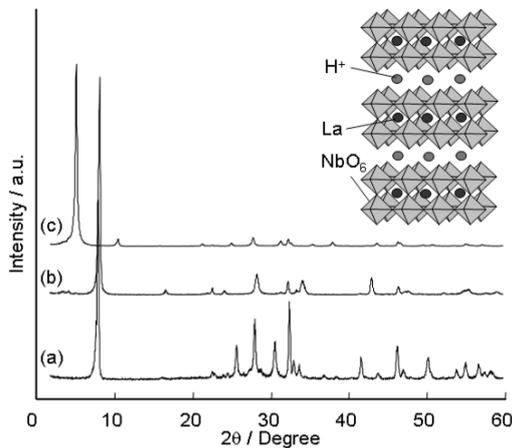


図 4 XRD パターン; (a) KLaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (b) HLaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (c) エチレンアミンがインターカレートした LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

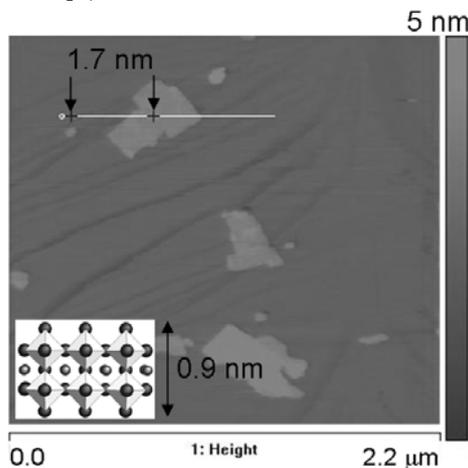


図 5. LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノシートの原子間力顕微鏡像.

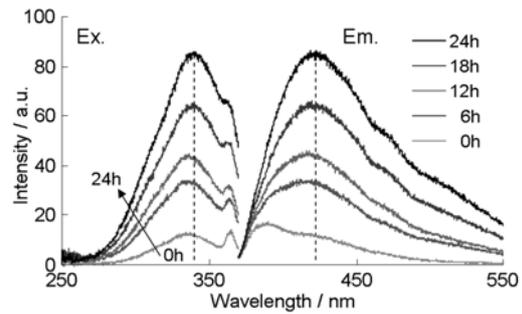


図 6. 120°C で熱処理した LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノシート分散液のフォトルミネッセンススペクトル.

白色発光ナノシートの合成と発光ナノシートを用いたイオン・分子の発光センサーや発光素子の提案:

酸化物系蛍光ナノシートの発光中心は非常に表面近傍に位置するため、その発光は吸着イオンに非常に敏感であり、特定のイオン・分子をセンシングする発光プローブとして期待されている。有機錯体や硫化物系・セレン化合物系ナノ粒子蛍光体も発光プローブとして研究されているが、酸化物ナノシート蛍光体はこれらのナノ蛍光体と比較して、安定かつ無害といった利点があるため、長期間の使用に耐えられる環境モニター用の発光材料として期待されている。

このような、目的を達成するために、希土類ドーブ Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノシートの多色発光を用いた pH センシング手法を開発した。このナノシートの作製プロセスを図 7 に示す。

Ln-doped Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (BST) は、酸化ビスマス層と SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> のペロブスカイト層が交互に積層した構造を持つ。ドーブした希土類イオンは、ペロブスカイト層の Sr サイト (A サイト) に位置していると考えられる。この層状体を酸処理すると酸化ビスマス層がプロトンと交換する。その後、剥離処理によりホスト層がテトラチルアンモニウムヒドロキシル水溶液中でバラバラになりナノシートを得ることができる。上記のナノシートは希土類イオンのドーブ量を調整することで、赤、橙、黄、白色など、発光色を制御できることを見出した。これらのナノシートを用いて pH 変化を発光変化で示せないか検討したところ、

Sr<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.1</sub>Eu<sub>0.1</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノシートはアルカリ性では白色、中性付近では橙色、酸性付近では暗い赤色と、pH 変化に応じて発光色が変わることを見出した。このように、結構ナノシートを用いると、わかりやすい色彩で pH の状態を観察できることが明らかとなった。

その他、ナノシート薄膜を用いた希土類イオンの発光センシングを実施した。その結果

、約1nmの膜厚の酸化チタン系ナノシート薄膜表面に希土類イオン、特に、Eu<sup>3+</sup>が吸着するだけでEu<sup>3+</sup>の蛍光強度が大きく増大することを見出した。つまり、無機物と分子・イオンの吸着でも特定の条件を満たせば、金属錯体のように、強い発光を得られることを示すことが示された。

発光ナノシートを発光素子として用いる応用研究については、デバイス作製してみたものの、電界発光は達成できなかった。ナノシート一枚の縦方向電子物性がまだ、ほとんど明らかになっていないので、デバイス設計や作製の前に、ナノシート1枚の基本的な電気物性を明らかにする必要がある。

このような研究成果は、今後の発光ナノシートの応用展開の可能性を示す結果であり、今後も、さらなる展開や向上を目指して研究を進めていく予定である。

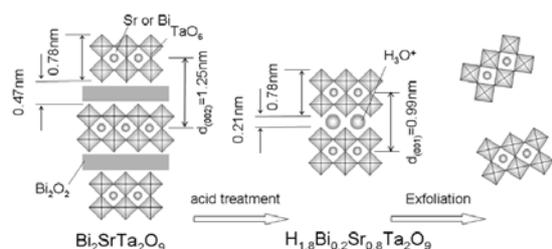


図7. Ln-doped Bi,Sr-Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノシートの作製プロセスモデル図。

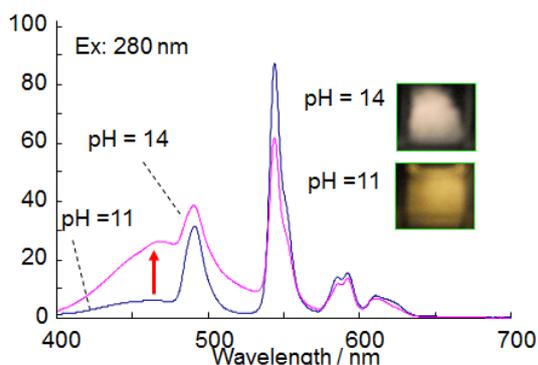


図8. Sr<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.1</sub>Eu<sub>0.1</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノシートを用いた pH センシング。

## 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)

1) S. Ida 他 ” Drastic changes in photoluminescence properties of multilayer films composed of europium hydroxide and titanium oxide nanosheet ” 査読有, Chemical Communications 46, 2010, 877-879

2) O. Altuntasoglu, Y. Matsuda, S. Ida, Y. Matsumoto ” Syntheses of Zinc Oxide and Zinc Hydroxide Single Nanosheets ” 査読有, Chemistry of Materials, 22, 2010, 3158-3164

3) S. Ida, 他, “Preparation of lanthanide hydroxide nanosheets by exfoliation of layered lanthanide hydroxide” 査読有, Journal of Ceramic Processing Research, 12, 2011, S17-S22

4) Funatsu, A., Ida, S., Ogata, C., Matsumoto, Y. “Photoluminescence of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions adsorbed on oxide nanosheet ” 査読有, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 84, 2011, 867-872

[学会発表] (計 13 件)

1) 伊田進太郎 他 “層状水酸化ユーロピウム の合成とナノシートへの剥離” 第26回希土類討論会, 平成21年5月28日, 札幌コンベンションセンター

2) 伊田進太郎 他 “ナノシート多層膜の作製とその発光特性” 第58回高分子討論会, 平成21年9月18日, 熊本大学

3) 伊田進太郎 他 “層状化合物の剥離反応を利用した発光ナノシートの作製” 日本セラミックス協会, 第22回秋季シンポジウム, 平成21年9月18日, 愛媛大学

4) S. Ida 他 ” Preparation of Luminescent Nanosheets by Exfoliation of Layered Oxide ” The Phosphor Safari (International Symposium for Phosphor Materials 2009 in Niigata), 平成21年11月5日, 新潟市 NST ホール。

5) 伊田進太郎 他 “水酸化希土類/酸化チタンナノシート積層膜の作製とその発光特性” 日本セラミックス協会2010年年会, 平成22年3月23日, 東京農工大学。

6) 伊田進太郎 他 ” 希土類を賦活した Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub> の作製とナノシートへの剥離” 第27回希土類討論会, 平成22年5月27日, 北九州国際会議場

7) 伊田進太郎 “無機二次元ナノ結晶の作製とその光機能” 平成22年度繊維学会年次大会, 平成22年6月17日, タワーホール船堀

8) S. Ida, 他” Preparation of Luminescent nanosheets by exfoliation of layered perovskite oxide” 218th ECS Meeting, 平成 22 年 10 月 15 日, Las Vegas, NV, USA.

9) S. Ida “Preparation of Luminescent Nanosheet by Exfoliation of Layered Compounds ” Phosphor Safari 2010, 平成 22 年 11 月 10 日, Sungkyunkwan University, Seoul, Korea.

10) S. Ida “Preparation of Luminescent Nanosheets by Exfoliation of Layered Materials” The 3rd International Congress on Ceramics, 平成 22 年 11 月 17 日, Osaka International Convention Center.

11) 伊田進太郎 他 “LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノシートの作製と発光特性” 第 28 回希土類討論会, 平成 23 年 5 月 12 日、船堀タワーホール (江戸区)

12) S. Ida 他 “Preparation of Luminescence Nanosheets Derived from Lanthanide-Doped Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>” Phosphor Safari 2011, 平成 23 年 11 月 22 日, 朱鷺メッセ (新潟市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊田 進太郎 (IDA SHINTARO)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70404324