

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620064

研究課題名(和文)無機・有機複合体におけるランタニド錯体の多機能性発光特性の研究

研究課題名(英文) Multifunctional inorganic-organic composite phosphors with lanthanide complexes embedded in fibrous clays

研究代表者

海崎 純男 (Kaizaki, Sumio)

大阪大学・産学連携本部・特任教授

研究者番号：20089874

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：マグネシウムケイ酸塩セピオライト(SEP)のMgイオンをランタニドイオンとイオン交換して光増感配位子を配位して得た研究目的の視認性発光についてはSEPとベンゾフェノン系とポリピリジン及びβ-ジケトン配位子を含むSEP:Euが実用化レベルの紫外光励起の蛍光灯下視認性赤色発光を示すことがわかった。これらの紫外部と4f-4f発光強度比を視認性発光の基準とすることができた。さらに配位子による光安定性の違いに基づき、高耐光性強発光体の合成に成功した。紫外光照射によって、発光強度が30分で20%近く増大することを見出した。この原因はSEP内トラップ電子による熱ルミネッセンスが関連していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Multifunctional luminescence such as temperature dependent luminescence for the phosphors, Ligand@SEP:Ln, are exhibited where light harvesting ligands such as 1,10-phenanthroline (phen) and/or 1,4-dibenzoylbenzene(dbb) coordinate with Eu(III) and Tb(III) complexes embedded into fibrous magnesium silicate clay sepiolite(SEP) in which the magnesium ion are ion exchanged. For these phosphors, a variety of the photostability are observed under UV (300 nm) irradiation; decreasing 50 % of the 4f-4f luminescence intensity after 10 min for phen@SEP:Eu³⁺, probably due to the decomposition of phen, whereas increasing 20 % of the intensity for dbb@SEP:Eu³⁺ and dbb@SEP:Tb³⁺ after 20 min. This may be elucidated by the thermoluminescence in connection with the trapped electrons in the SEP clay. The photostable practically usable naked eye visible phosphor is prepared by considering the difference of ligands in photostability.

研究分野：錯体化学

キーワード：fibrous clays multifunction photostability Lanthanide phosphors Temperature dependence

1. 研究開始当初の背景

本研究の切掛けとなったのは、これまでの本研究代表者が行ってきた蛍光性ランタニド錯体の安定化を目指すマヤブルーの再現である。古代マヤ人が作り出したマヤブルーは、数百年に及び中米の過酷な熱帯気候下で優れた高耐候性を示すことから、21世紀のナノ材料として海外で活発に基礎研究が行われている。マヤブルーでは、インジゴが安価な繊維状粘土パリゴルスカイトのナノチャンネル構造に取り込まれて、高耐候性が実現している。本研究代表者らはマヤブルーの再現を試み、無機顔料の王者フタロシアニン銅と同程度で色差1.0以下を示す高耐候性の青・赤・黄色顔料の合成に成功した。さらに、類似の繊維状粘土セピオライト ($\text{SEP}=\text{Mg}_8(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) とランタニドイオン (Ln) 及び光増感配位子 (Ligand) からなる無機・有機複合体錯体 Ligand@Clay:SEP が多機能性発光特性を發揮して、蛍光灯下視認性発光し、可視光励起発光、温度や励起光依存マルチカラー発光が見られることを明らかにした。これらの発光特性は光増感配位子だけでなく、粘土のトラップ電子が関わっていて、従来にない全く新しいタイプの多様な発光特性を発現するものである。本無機・有機ハイブリッド蛍光体は、繊維状粘土組成中の Mg イオンが Ln イオンでイオン交換され、繊維状粘土の構成成分に希土類イオンが直接結合して、「この Ln イオンに光増感配位子が結合配位した希土類錯体を形成して、粘土の発光励起準位と Ln 錯体の 4f 励起準位が相互作用できる配置にある。

2. 研究の目的

X 繊維状粘土とランタニドイオン及び光増感配位子からなる無機・有機複合体における錯体では、通常のランタニド錯体とは異なり、可視光励起視認性発光、励起波長依存マルチカラー発光及び温度逆依存高温発光などの多機能性発光特性が見られる。この独特の発光性は粘土のトラップ電子が関与している

ものであって、その発光機構を解明することは新しい発光特性をコントロールすることができ、新規蓄光材や有機半導体素子の開発に繋がるものである。

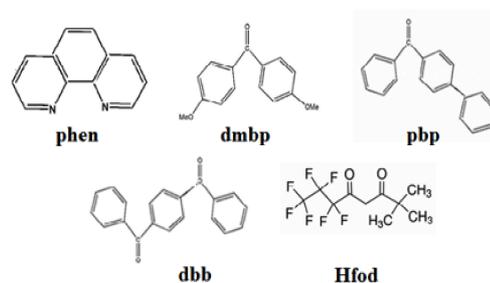
3. 研究の方法

粘土の種類・分散性・粒度の違いが、ランタニドイオンやポリピリジルやベンゾフェノン系配位子などの光増感配位子の組合せ及び反応条件 (ランタニド含有量・温度・溶媒) によって、発光性 (温度依存性・光安定性) にどのように影響するかを詳細に検討する。

4. 研究成果

はじめに:

繊維状粘土セピオライト (SEP) に三価ユウロピウムイオン (Eu^{3+}) を取込んだ SEP: Eu^{3+} に光増感配位子 (Ligand: スキーム 1) と SEP が配位した新しいタイプの無機・有機複合体における埋込み型ランタニド錯体 Ligand @ SEP: Eu^{3+} (図 1) を合成し、それらの特異な発光特性を検討した。



スキーム 1 光増感配位子

1,10-phenanthroline = phen; 4,4'-dimethoxybenzophenone = dmbp; 4-phenylbenzophenone = pbp; 1,4-dibenzoylbenzene = dbb; 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octadionate = Hfod

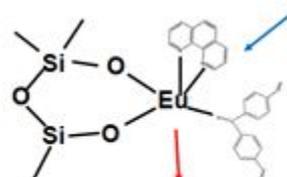


図 1

1) マイクロ波合成:

イオン交換: ユウロピウム(III)イオンのイオン交換では、通常法と同様の条件

(80 ℃ ; 0.005M Eu³⁺溶液)で5分間マイクロ波照射して得られた SEP:Eu³⁺ (MW)は、ICP分析からEuの含有量はそれぞれ1.10重量%であって、2時間の通常法とEuの含有量はほぼ同じであるが、マイクロ波合成では短時間でイオン交換することが明らかになった。

発光体の合成: ユウロピウム(III)イオンの導入したセピオライト SEP:Eu³⁺に phen と dbb を加えて、エタノール中で攪拌しながら、80 ℃ で5分間 マイクロ波を照射した後、60 ℃ で蒸発乾固して得られた phen-dbb@SEP-Eu³⁺ (MW)と通常法で得られた phen-dbb@SEP:Eu³⁺では300 nm 励起の発光スペクトルはほぼ同じである。このことはマイクロ波による短時間での合成が可能であることを示している。

2) 視認性高輝度発光体の検索:

phen やベンゾフェノン系配位子がそれぞれ単独で配位した phen@SEP:Eu³⁺などでは発光強度は弱い、phen と dmbp、pbp および dbb との混合配位子錯体 dmbp・phen@SEP:Eu³⁺、pbp・phen@SEP:Eu³⁺ と dbb・phen@SEP:Eu³⁺では蛍光灯下視認性高輝度発光が観測された。これらの三つの錯体の発光スペクトル強度を比較すると、375nm 励起で pbp・phen@SEP:Eu³⁺ < dmbp・phen@SEP:Eu³⁺ < dbb・phen@SEP:Eu³⁺ となり、視認性発光の強さと一致している。混合配位子系で高輝度発光が見られるのは、450 nm 付近の発光強度が 615 nm 付近の 4f-4f 発光に比較して弱くなっているためである。Eu(III) 錯体の ⁵D₀→⁷F₁(590nm) と ⁵D₀→⁷F₂(615 nm) の発光強度比 ($R=I(^7F_2)/I(^7F_1)$)はいずれも一般に(phen)Eu 錯体で観測される R 値に近い3.0であって、Eu 錯体の非対称性がほぼ同じであることを示唆している。dbb・phen@SEP:Eu³⁺を含む混合配位子系錯体 fod・dbb・phen@SEP:Eu³⁺では R は7以上で、これは tris(β-diketonate)Eu 錯体で見られる R 値に近い。このことはこれらの

ligands@SEP: Eu³⁺は一般的な Eu 錯体と同様の構造・対称性や配位状態(分極性)をもっていることが明らかになった。このような R 値から明らかにたつたことは本研究の対象とするユウロピウム錯体は一般のユウロピウム錯体と同じ構造と配位状態を示すことである。

3) 温度変化発光: ベンゾフェノン系化合物を配位した錯体 dmbp@SEP:Eu³⁺は室温から温度上昇に伴って、赤色発光が強くなる。これの温度変化発光測定では、図2のように30 ℃ ~100 ℃ で450 nm の dmbp 由来発光と Eu³⁺の615 nm の発光の強度が共に減少して、これら

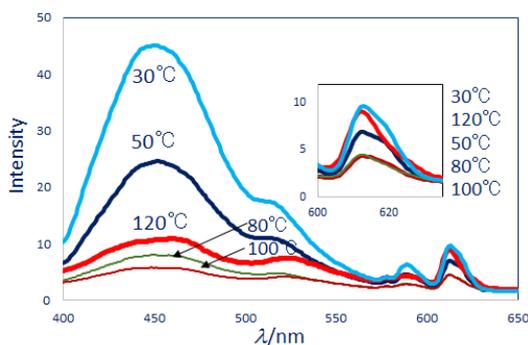


図2

の強度比は 50 ℃ で $I_{615}/I_{450}=0.5$ と 80 ~ 120 ℃ で ca. 1.0 となり、615 nm の発光強度が 450 nm 付近のものよりも相対的に強くなるために、高温で視認性赤色発光が強くなる。サンプルを 120 ℃ で測定すると 450 nm の強度が 80 ℃ と 100 ℃ の場合よりも強くなるが 615 nm のピーク強度は図4の挿入図のように 30 ℃ の場合と同程度になる。このような温度変化発光特性の原因については、後述する。

4) 時間変化発光と光安定性:

表1 紫外線照射の発光強度の半減期

		$t_{1/2}/m$
(i)	phen	146
	phen@SEP	4.90
	phen@SEP:Eu	6.50
(ii)	dmbp	8.80
	dmbp@SEP	6.60
	dmbp@SEP:Eu	46 日 (Em446) RT-OSL? (Em615Ex300)
(iii)	dbb	0.17
	dbb@SEP	安定
	dbb@SEP:Eu	安定 (Em615Ex336)
	dbb@SEP:Eu	強度増大 (Em615Ex300) 11 (Em615Ex432)

単一配位子系

時間変化発光測定によって明らかな紫外線照射の影響は光増感配位子(スキーム 1)によって大きく異なる。表 1 に示すように、単一配位子系では 3 つのグループに分類でき、(i) は phen で、phen@SEP < phen@SEP:Eu << phen(neat) の順で長くなり、phen@SEP と phen@SEP:Eu (図 3.) より phen 自体は紫外線照射による半減期

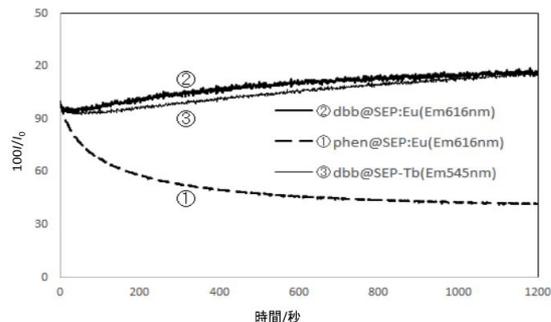


図3 紫外線照射による初期発光強度(I_0)と発光強度(I)の相対比($100/I_0$)の時間変化

(50%減少)は短く、SEP が光触媒となっていることを示唆している。(ii)は 1, dmbp で、dmbp 自体と dmbp@SEP は同程度の半減期であるが、dmbp@SEP:Eu は非常に安定で、dmbp@SEP < dmbp(neat) < dmbp@SEP:Eu の順に長くなる。(iii)は 1,4-dibenzoylbenzene(dbb)で、この場合、dbb(neat)<<dbb@SEP = dbb@SEP:Eu の順に長くなり、dbb 自体は $t_{1/2}=0.17$ 分と非常に不安定であるが、dbb@SEP:Ln の 300 nm 励起時間蛍光測定では、Eu(III)錯体(dbb@SEP:Eu)と Tb(III)錯体(dbb@SEP:Tb)に特有の 4f-4f 遷移のシャープな発光ピークの強度は時間とともに増大し 30 分後には初期値よりも約 20%増加した。(図 3.) また、dbb@SEP:Eu の 120 での蛍光時間変化の 30 分の増加率は約 80%である。これには SEP 粘土内のトラップ電子が関わっていると考えられる。実際に SEP の $g=2.0$ 付近に観測される ESR シグナル強度の紫外線照射下における時間変化を測定したところ、スピン濃度の増加は蛍光と同じ傾向であった。したがって、このような蛍光の時間変化が関連している可能性があり、これらの実験結果から、

温度変化発光が熱ルミネッセンスによるものと考えられる。

混合配位子系

これまで最も視認性がよい発光体は phen-dbb-Hfod@SEP:Eu で、実用化レベルの $I_{615}/I_{383}=26$ であるが、表 2 に示すように、

表2 紫外線照射の発光強度の半減期

	$t_{1/2}/m$
phen-dbb-fod@SEP:Eu	3.90
phen-dbb@SEP:Eu	9.80
phen-fod@SEP:Eu	7.80
phen-hfac@SEP:Eu	22.0
dbb-hfac@SEP:Eu	278

時間変化発光では紫外線照射で半減期が 3.9 分と極めて光安定性が悪い。これは単一配位子系の光安定性から見て、明らかなように phen を含むためであるが、ddb と hfac(hexafluoroacetone)を含むものは比較的安定であることから、ddb-hfac@SEP-Eu を合成したところ、非常に光安定性($t_{1/2}=278$ 分)のよく、 $I_{615}/I_{383}=73$ と視認性発光も優れている。

結語：本研究で得られた新しい意見はこれまで報告されている粘土に取り込まれたランタニド錯体では見られない新規現象を含み。これが図 1 に示すような繊維状粘土が配位子となってランタニドイオンを配位して、トラップ電子の影響で多機能性発光特性を発揮していると考えられる。今後の研究によって、新しいパラダイムへ進展する可能性がある。

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 1 件)

〔学会発表〕(計 10 件)

1) 海崎 純男

無機有機複合体からなる維状粘土に取り込まれたランタニド錯体の発光特性
第 64 回錯体化学会討論会
平成 26 年 9 月 18 日 (中央大)

- 2) 海崎 純男、
無機有機複合体からなる維状粘土に取
込まれたランタニド錯体の発光特性
第 58 回粘土科学会討論会
平成 26 年 9 月 26 日 (福島)
- 3) 城谷 大、
繊維状粘土に取り込まれた光増感配位
子を含むランタニド錯体からなる無機
有機複合体の発光特性
日本化学会第 95 回春季年会
平成 27 年 3 月 27 日 (名古屋大)
- 4) 海崎 純男、
無機・有機複合体における繊維状粘土に
取り込まれた希土類錯体の発光特性
第 32 回希土類科学会討論会 (鹿児島)
平成 27 年 5 月
- 5) 海崎 純男、
LUMINESCENCE CHARACTERISTICS OF
LANTHANIDE COMPLEXES EMBEDDED IN
FIBROUS CLAYS
Phosphor Safari 2015 (Niigata)
平成27年6月
- 6) 海崎 純男
無機・有機複合体における繊維状粘土セ
ピオライトに取り込まれたランタニド錯
体の発光特性
第59回粘土科学会討論会 (山口大)
平成 27 年9月
- 7) 海崎 純男、
Multifunctional Luminescence
Characteristics of Lanthanide
Complexes embedded into Fibrous
Clays
Rare Earth 2016 (Sapporo)
平成 27 年 5 月
- 8) 海崎 純男
繊維状粘土に取り込まれたユウロピウム
(III)錯体の合成と発光特性
第 66 回錯体化学会討論会 (福岡大)
平成 28 年 9 月

- 9) 海崎 純男
無機・有機複合体からなる繊維状粘土に
取込まれたユウロピウム(III)錯体の合成
と発光特性
第60回粘土科学会討論会 (九州大)
平成28年9月
- 10) 海崎 純男
粘土に取り込まれたランタニド錯体か
らなる無機有機複合発光体の光安定性
日本化学会第97回春季年会
平成29年3月19日 (慶応大)
〔図書〕(計 0 件)
〔産業財産権〕
出願状況 (計 1 件)
名称: 無機・有機複合蛍光体組成物及び製造
法
発明者: 岩松雅子・戸屋圭子・加藤由美子・
城谷大・牧幹子・海崎純男
権利者: 海崎純男・野口浩章
種類:
番号: 特願 2014 - 211229
出願年月日: 平成 26 年 10 月 15 日
国内外の別: 国内
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〕
ホームページ等なし
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
海崎 純男 (KAIZAKI Sumio)
大阪大学産学連携本部 特任教授
研究者番号: 20089874
- (2) 研究分担者
赤井 智子 (AKAI Tomoko)
産業技術総合研究所関西センター
高機能ガラスグループ研究グループ長
研究者番号: 00356338
佐藤 久子 (SATO Hisako)
愛媛大学大学院理工学研究科
(理学部化学科) 教授
研究者番号: 20500359
- (3) 連携研究者
山崎 鈴子 (YMAZAKI Suzuko)
山口大学大学院創成科学研究科
理学系学域 化学分野 教授
研究者番号: 80202240
中田博保 (NAKATA Hiroyasu)

大阪教育大学 教育学部 教授

研究者番号：60116069

(4)研究協力者

松村竹子 (MATSUMURA Takeko)

(有)ミネルバライトラボ 代表

梶原 篤 (KAJIWARA Atsushi)

奈良教育大学 教授

城谷 大 (SHIROTANI Dai)

大阪大学産学連携本部 実験補助

岩松 雅子 (IWAMATSU Masako)

大阪大学産学連携本部 実験補助

加藤 由美子 (KATO Yumiko)

大阪大学産学連携本部 実験補助

戸屋 圭子 (TOYA Keiko)

大阪大学産学連携本部 実験補助