

希土類イオン/TiNbO₅ ナノシート層状体の作製とその発光特性

大学院自然科学教育部 教授 伊田進太郎

// 前期課程 磯京一郎

酸化チタンや酸化ニオブなど金属酸化物ナノシートは、希土類イオンをナノシートの層間に取り込みながら、容易に層状構造を形成する。層間の希土類イオンの発光はホスト層であるナノシートの種類や構造に強く影響を受け、Eu³⁺イオンの場合は、酸化チタン系のナノシートでは比較的強い発光が得られるが、酸化ニオブ系のナノシートではその発光は非常に弱くなる。また、いくつかの希土類/酸化物ナノシート層状体では、層間に取り込まれた希土類イオンの発光はフリーな希土類イオンの発光とは異なり、高温度下でその発光強度が増大や、スペクトルホールバーニング等が観察される。これはナノシート層間が希土類イオンに対して特殊な反応場を与えていることに起因する。このようなナノ空間は完全に外界と隔絶されているわけではなく、プロトンなどの低分子は拡散の効果によりナノ空間を出入りできると考えられるため、層間の希土類イオン原子レベルで環境は pH によって僅かに変化し、その結果その発光は pH 等の影響を受けやすいと考えられる。そこで、本研究では、TiNbO₅ ナノシートの層間に希土類イオンが挿入された層状体を作製し、層間希土類イオンの発光の pH 依存性を調査した。

TiNbO₅ ナノシートの層間に希土類イオンが挿入された層状体 (Eu_{0.05}Tb_{0.41}TiNb_{1.06}O_{5.34}) は Fig1. に示すような工程で作製した。作成したサンプルを軽水溶液中および重水溶液中で pH2,7,13 の条件下におき、そのときの発光スペクトルを蛍光分光光度計により測定し、さらに発光寿命測定も行った。

ナノシートの出発層状体である KTiNbO₅ は、XRD パターンから単層であることが確認された。この層状体を剥離してナノシートを合成したのち、LB(Langmuir-Blodgett)法によりシリコン基板に担持したところ、AFM 観察により厚さ 1nm 以下のナノシートが確認できた。結晶データベースよりその理論的な厚さは、0.46nm であり、この厚さは表面吸着水を考慮すると単層のナノシートに剥離されていることが分かった。合成した TiNbO₅ ナノシートは、コロイド溶液中で負の電荷をもっている。そのため適切に pH を調整した後、Eu³⁺ Tb³⁺ を含む水溶液と

混合すると、静電的な相互作用により直ちに TiNbO₅ ナノシート層間に希土類イオンを取り込みながら沈殿し、層状体を形成する。作成した層状体を pH2,pH7,pH13 の水溶液中に分散させ、紫外線(300nm)照射しスペクトルを測定したところ、低 pH から高 pH になるにつれ、テルビウムの 545nm 付近(⁵D₄→⁷F₆ 遷移)の発光強度がユウロピウムの 614nm 付近(⁵D₀→⁷F₂ 遷移)の発光強度が弱くなるため、緑色→黄色→赤色と発光色の変化がみられた。(Fig.2)この色の変化とともに二種の希土類イオンの発光寿命も変化し、低 pH 側でテルビウムの発光寿命が長くなり(1.5msec)、高 pH 側でユウロピウムの発光寿命が長くなった。(1.1msec)また、分散液を重水にした場合、発光寿命が軽水を用いたときより長くなり、低 pH 側のテルビウムの発光寿命(2.2msec) 高 pH 側でユウロピウムの発光寿命(2.4msec)となった。その理由としては、希土類イオンに水和した重水の O-D の振動が軽水の O-H の振動が遅く、発光に使われるエネルギーのロスが少ないためと考えられた。重水中と軽水中で測定した発光寿命の測定結果から、希土類イオンの第一配位圏の水和数計算をした。その結果、発光強度が強くて pH 条件では、水和数が少なく、強度が弱まっているときは、水和数が多いことが分かった。すなわち、pH によって希土類イオンの水和数は変化し、水和水の存在が発光の減衰を促したと考えられた。

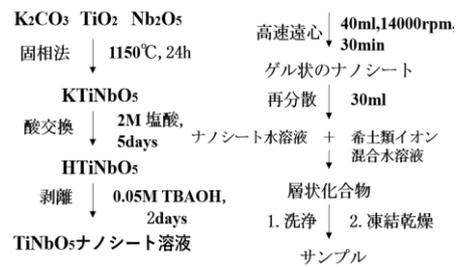


Fig1.Preparation process of Ln³⁺/TiNbO₅ nanosheet with layered structure

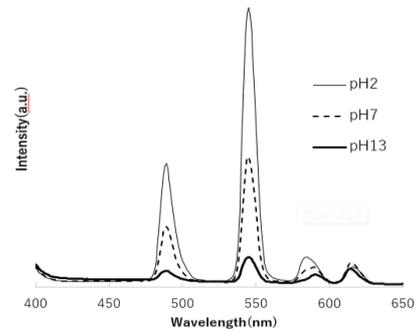


Fig2.Photoluminescence spectra for each pH(2,7,13)