

希土類層状水酸化物の合成とその剥離

大学院自然科学研究科 前期課程 園田優樹

” 助教 伊田進太郎

” 教授 松本泰道

1. 目的

近年、無機材料の研究において無機層状物質を用いたナノスケール材料の研究が盛んに行われている。このようなナノ材料として層状化合物の単層剥離によって得られる二次元平面結晶（ナノシート）がある。ナノシートは、約1nmの厚さ、数 μm の幅を持ち二次元異方性を有する極薄の単結晶である。ナノシートの特徴はそのシート自身が持つ機能だけでなく、シートを積層させたり、シート間に機能分子をインターカレートすることにより新機能を有する層状化合物を作製できることにある。これまで負電荷を持つ層状酸化物ナノシートの報告は数多くなされてきた。正電荷を有するナノシートがあれば、負電荷の酸化物ナノシートと積層させ新たな機能を発現させることが出来る。しかし、正電荷を有する層状水酸化物ナノシートの合成の報告は少ない。それで我々は、水酸化希土類ナノシートの作製を試みた。本発表では、層状希土類水酸化物の合成方法、剥離方法、積層方法、およびその発光特性について報告する。

2. 方法

硝酸Ln(ランタノイド)、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (HMT)を混ぜpH調整をせず85°Cの水浴で1時間攪拌し、生成物を遠心分離、洗浄、真空乾燥を行った。合成した層状希土類水酸化物をホルムアミド中で攪拌することによりナノシートへと剥離した。ナノシート積層膜はLayer-by-layer法(LBL法)により作製した。LBL法ではSi基板を使用し、水酸化物ナノシート懸濁液に5分間浸透させ基板を洗浄した。次に酸化物ナノシート懸濁液に10分間浸透させ再び基板を洗浄した。

3. 結果および検討

合成した層状希土類水酸化物は、XRDより層状構造になっていることが分かり、SEMより $3\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の板状結晶が確認された。IRより層間には DS^- が含まれていることが示された。TG-DTA、ICP、元素分析からEuとSと水の比を求め組成式を $[\text{Eu}^{3+}(\text{OH})_{2.44}][(\text{DS})_{0.56}] \cdot 1.0 \text{H}_2\text{O}$ とした。ホルムアミド中で層状水酸化物の剥離操作を行うと、厚さ1.4nm、幅100~500nmのナノシートへと剥離された。発光特性において、水酸化希土類ナノシートは含有する希土類特有の発光を示した。LBL法で作製した水酸化希土類ナノシート1層だけでは発光しなかったが、EuナノシートとDyナノシートをそれぞれ TiO_6 ナノシートと積層させることにより発光を示した。これは、 TiO_6 ナノシートからEu、Dyナノシートへエネルギー移動が起こることにより発光したものと考えられる。

このように、層状希土類水酸化物はナノシートへと剥離することができ、含有希土類特有の発光を示した。また、Eu、Dyナノシートと TiO_6 ナノシートを積層させることによりエネルギー移動が起こり、発光強度が大きく上がることが分かった。