

光電気化学反応を用いた無機ナノシート層間の Eu^{3+} 及び

Tb^{3+} の発光制御

大学院自然科学研究科	助教	伊田進太郎
〃	前期課程	緒方盟子
〃	教授	松本泰道

要旨：

We have developed a new dynamic control system for photoluminescence of self-assembled nanosheet films intercalated with lanthanide (Ln) ions using a photoelectrochemical reaction. The emission of Ln^{3+} occurs under anodic bias, while no emission occurs under cathodic bias. This is due to the oxidation and reduction reaction of $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{n+}$ by holes and electrons under the UV light illumination, respectively. The on/off response of the emission can be easily controlled by varying the applied bias.

無機ナノシートとは層状酸化物の剥離反応により合成できる二次元ナノ結晶子であり、その厚さは剥離前の層状酸化物のホスト層1層の厚さ(約1nm)と等しく、四方の大きさは縦横数百nm~数mmの形状を持つ。これらのナノシートは溶液中で電荷を持つため、layer-by-layer法や静電自己組織的析出(Electrostatic Self-assembly Deposition, ESD)法のようなソフト溶液プロセスを用いて、カチオン性化学種とナノシートが交互に積層した層状酸化物やその薄膜を再構築することが可能である。このような層状酸化物からは、ナノシートの機能性とゲストイオン(カチオン)を組み合わせることにより、全く予想もしない機能が得られることがある。我々は、上記の手法で合成した希土類含有層状酸化物は特異な発光特性を示すことを発見している。例えば、層状酸化物の層間の水分子の特殊な状態により層間の希土類がホスト層のバンドギャップ励起からのエネルギー移動によって強力な異常発光すること、励起スペクトルのホールバーニング発現などが挙げられる。また、酸化チタンや酸化ニオブのナノシートにそのバンドギャップ以上のUV光を照射すると、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の光電流が得られる。これは、ナノシート内部で電荷分離が大きいためであり、電極電位によりその光酸化・還元電流を制御することができる。上記に述べた層間希土類イオンの発光は、層間の Eu^{3+} や Tb^{3+} の発光であり、光電気化学的にナノシート層間の希土類イオンの酸化・還元反応を制御できれば、ホトルミネッセンスを電位により制御することが可能となる。本研究では、希土類イオン(Eu^{3+} や Tb^{3+})が層間にインターカレートされた酸化チタン・酸化ニオブナノシート薄膜の発光を光電気化学反応により、制御する手法を報告する。