



愛媛大学

2015年1月26日

第32回学術講演会

第32回無機材料に関する最近の研究成果発表会

—材料研究に新しい風を—

(公財)日本板硝子材料工学助成会

住友会館(泉ガーデンタワー 42階)

単一層で多機能性を有する有機・無機ハイブリッド発光デバイスの開発

# 粘土面での光エネルギー集約を利用した 発光性酸素センシング

愛媛大学  
教授

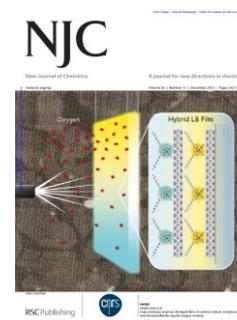
大学院理工学研究科  
佐藤 久子

# 内容

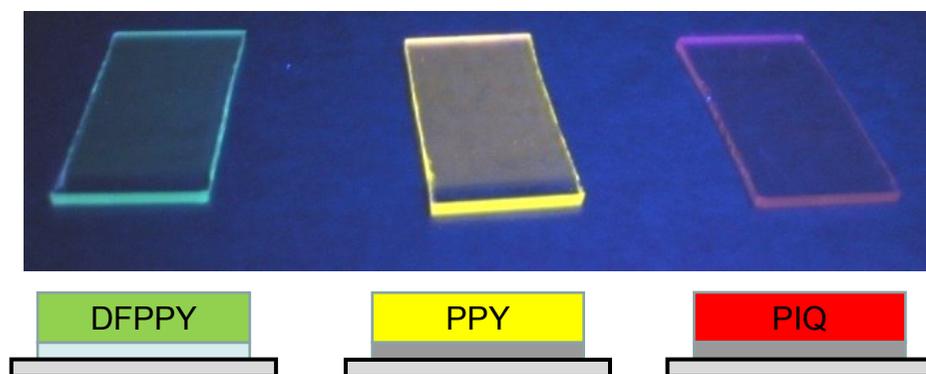
- (1) 粘土・イリジウム錯体複合薄膜の製造
- (2) 複合膜の発光特性と酸素による消光
- (3) 3種類のイリジウム錯体を用いた多色発光化

## 今後の展望

### エネルギー集約系の構築



H. Sato *et al.* *New. J. Chem.* 35, 2467 (2012)  
Hot Article



Ir $\sim$ 1x10<sup>-9</sup> mole

Irradiated  
with a UV  
Lamp in air

# 酸素センサーの用途

---

化学  
分析

医療

酸素  
センサー

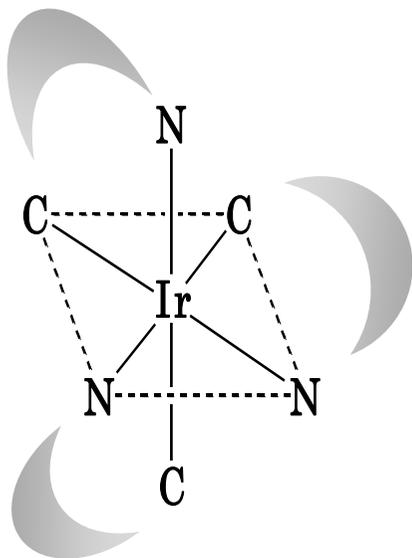
環境  
モニタリング

溶存酸素電極、ジルコニア酸素  
センサーなどが実用化

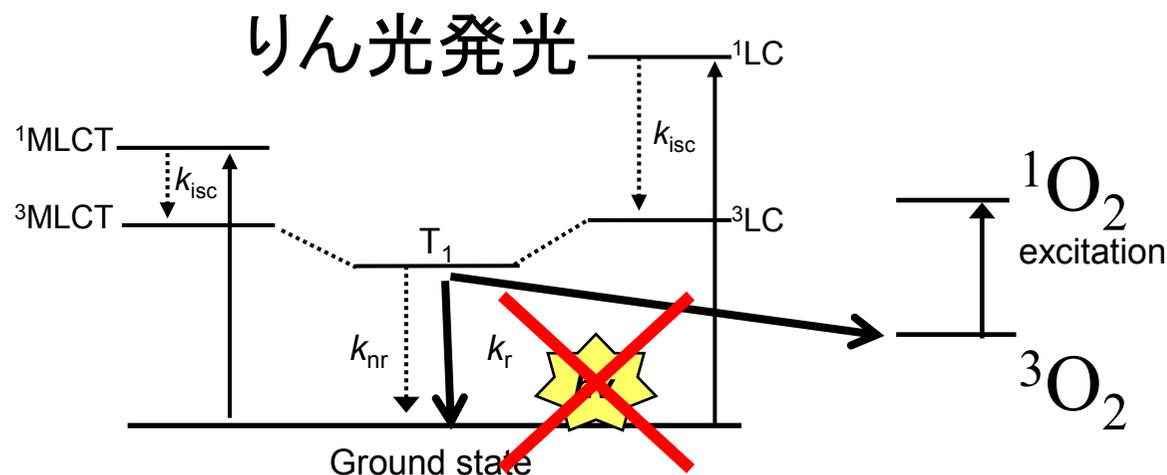
# 発光体としてのイリジウム錯体

## Cyclometalated Ir(III)錯体

脱プロトンして安定キレート  
形成、強い配位場  
ドナー性



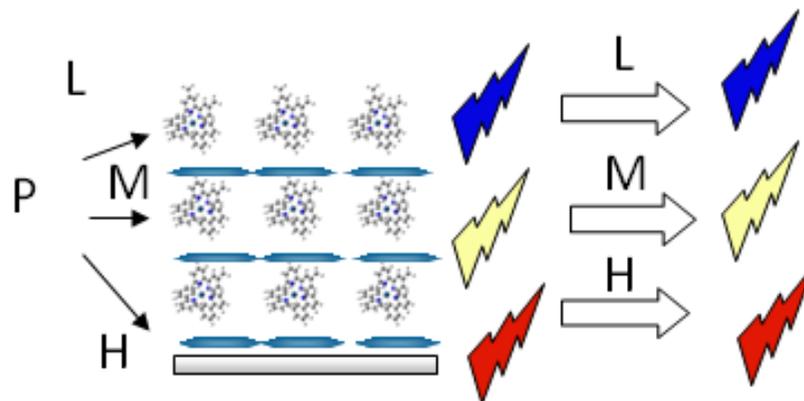
- 励起寿命が長い (0.1~1  $\mu\text{s}$ )
- 高い量子収率をもつ (100~10%)
- 温度、光、酸素に対して安定



配位子によって発光色を広い波長  
範囲で系統的に変えられる

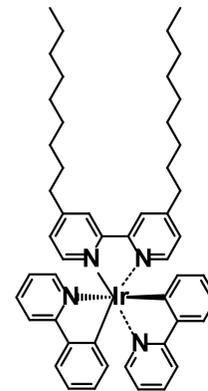
# 私たちの目指すこと: ナノメートルオーダーの厚さの膜を用いた酸素センシングの試み

- ・縮小化
- ・迅速で可逆な応答性
- ・長寿命
- ・高感度
- ・高選択性

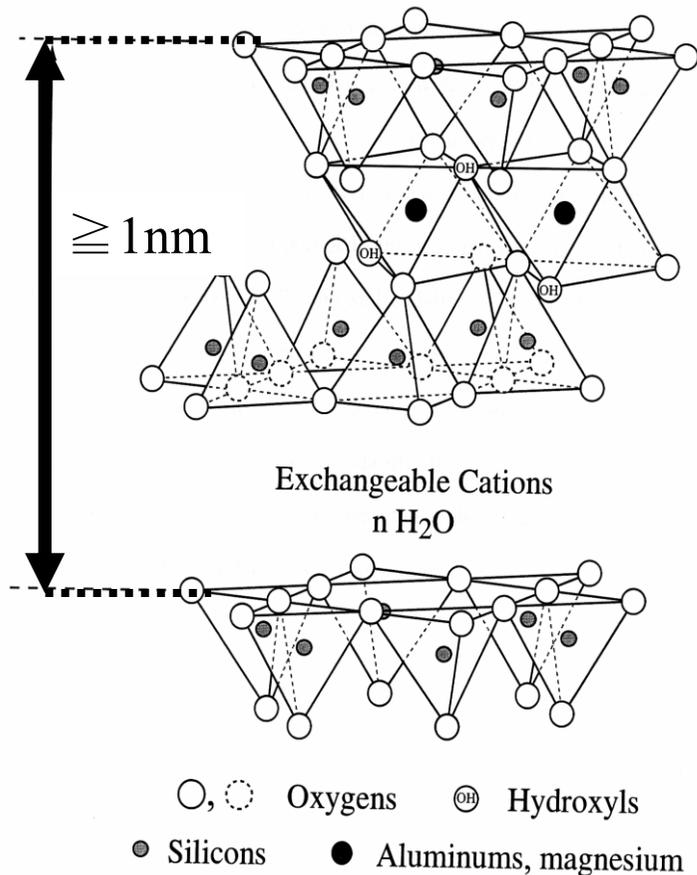


Emitting monolayers for sensing

発光センシングデバイスを目指して  
1ミリメートルの百万分の1の厚さの  
“光る”膜を使って、酸素を検出する“



# 膜強化剤としての粘土鉱物



スメクタイト系粘土鉱物

四面体シート

八面体シート



合成サポナイト



モンモリロナイト



合成ヘクトライト



粘土鉱物とのハイブリッド化により、  
発光強度の増大、発光波長の変調  
が期待される

# 古くからの粘土鉱物の応用

よく知られている粘土の特性

1. 地球上広く分布
2. 大きな表面積 (~100 m<sup>2</sup>/g)
3. 酸触媒性 (例: 酸性白土)
4. 生体に無害 (抗原抗体反応を起こさない)



Sodium montmorillonite

歴史に見る東西の洗たく方法の比較



左: スコッチ式洗たく, Issac Cruikshank (1810), 版画

足で踏んだり, 木製のヘラで叩いたりしてダイナミックな洗たくを行っている。フーズアース (Ca-モンモリロナイト) という粘土が衣服の汚れ落しに使用されていた可能性が強い。

木製のヘラは洗たく以外に, 悪漢退治にも使われている点が何ともほほえましい。

出典: Robert H.S. Robertson, FULLER'S EARTH, 230 (1986) .

右: 江戸時代中期の浮世絵師, 西川祐信 (1671~1751) が描いた灰汁洗いの様子

大和撫子は手洗いにより, しとやかに洗たくを行っている。

花王株式会社/日本清浄文化史, 71 (1971) .

出典: 藤本武彦監修 高分子薬剤入門, 三洋化成工業株式会社, 44 (1992) .

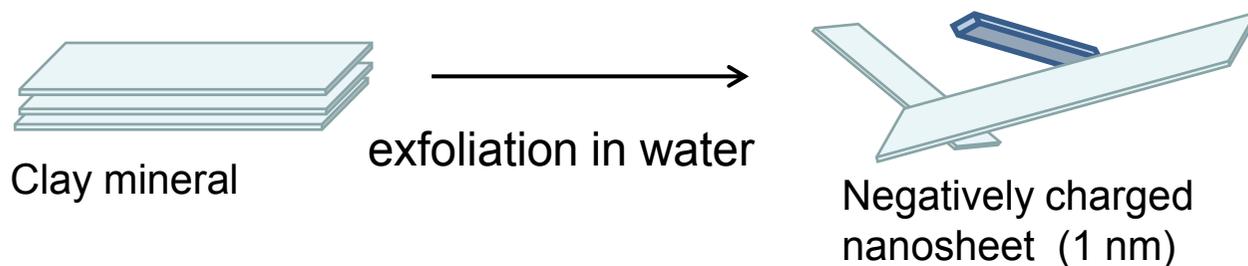
Fuller's earth

“粘土とともに” 古賀慎 著  
(三共出版)

# 最新の材料としての粘土鉱物

## 粘土の先端材料特性:

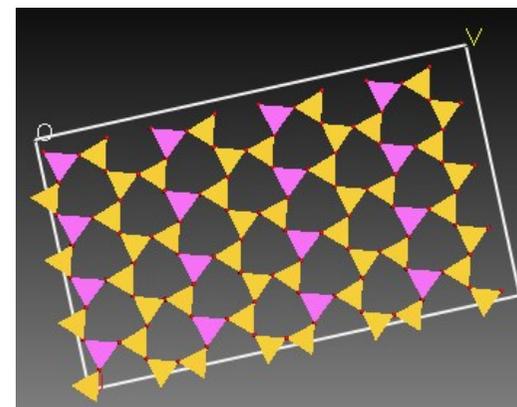
- 剥離によって1ナノメートルの厚さの単一層になる  
→ 無機ナノシート
- フィロシリケート面の2次元周期性  
→ 二次元規則的無機ホスト
- 人工合成による種々の金属イオン含有粘土  
→ 新たな電子的、磁氣的、光学的な特性



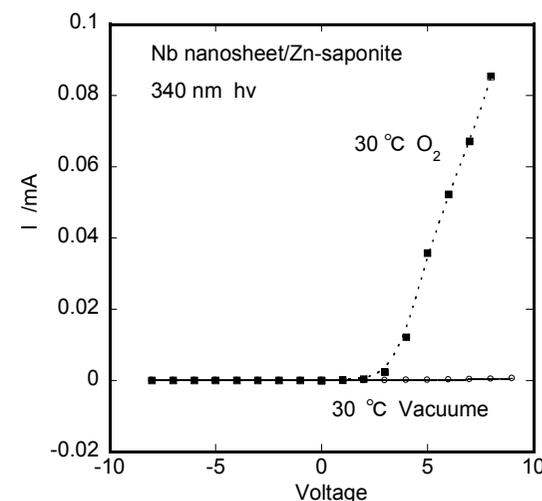
Inorganic nanosheets



合成サポナイトの  
水分散液  
(ナノシート化状態)



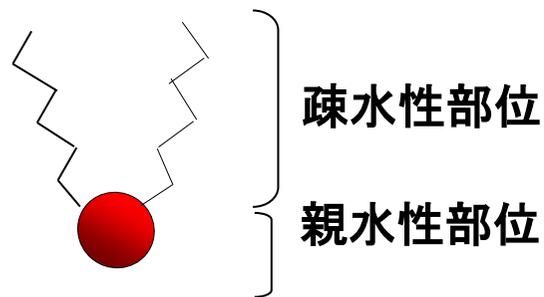
フィロシリケート表面



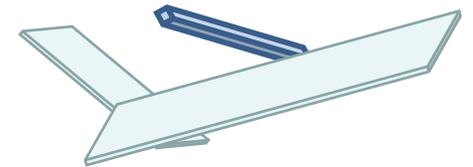
層状ニオブ酸(n型)ナノシートとZn(II)-サポナイトナノシート(p型)をヘテロ接合させたダイオード

# 粘土LB (Langmuir-Blodgett)法 ～錯体・粘土複合薄膜の製造～

両親媒性Ir錯体



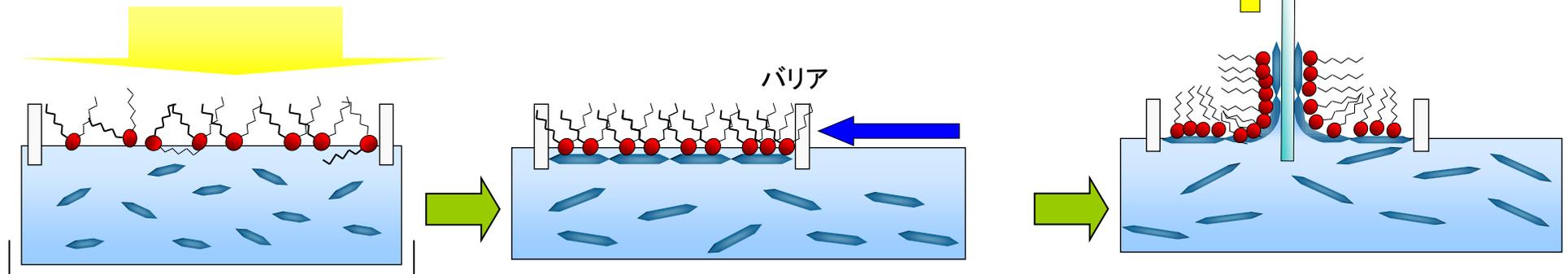
水中で剥離



負に帯電した  
無機ナノシート(厚さ1 nm)

基板 (親水性にしたガラス板)

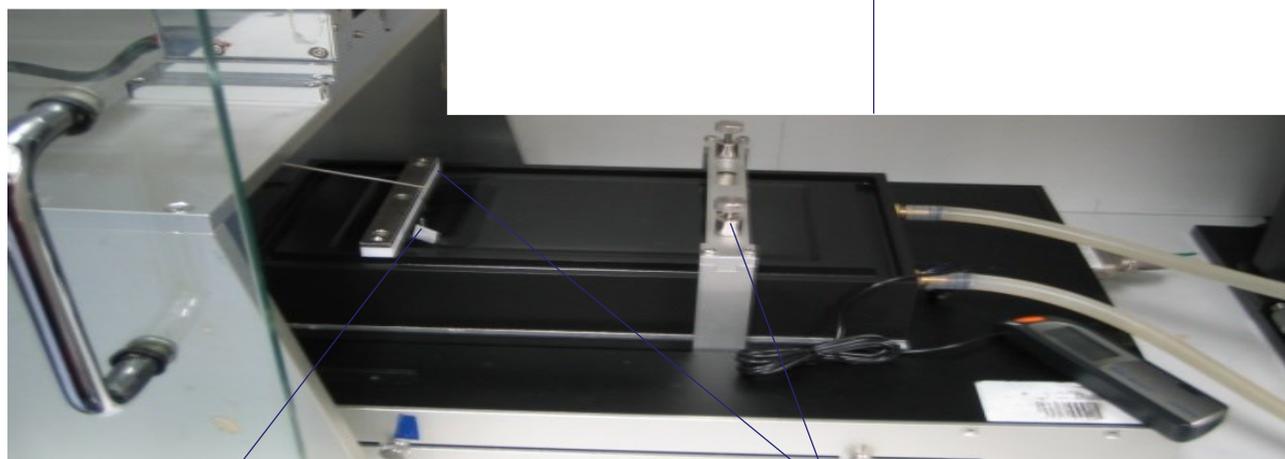
錯体を含む溶液を滴下



# 膜製造の最適化条件:

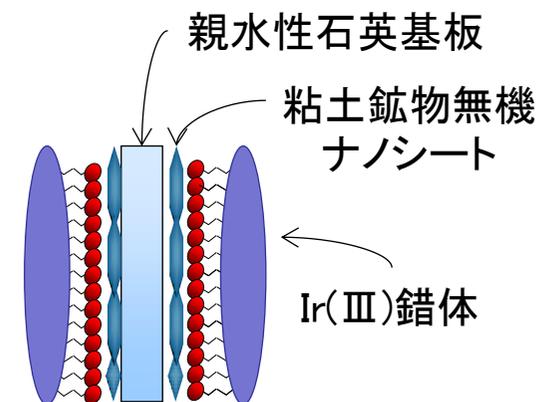
粘土量・温度・引き揚げ時の表面圧など

撥水性水槽(トラフ)



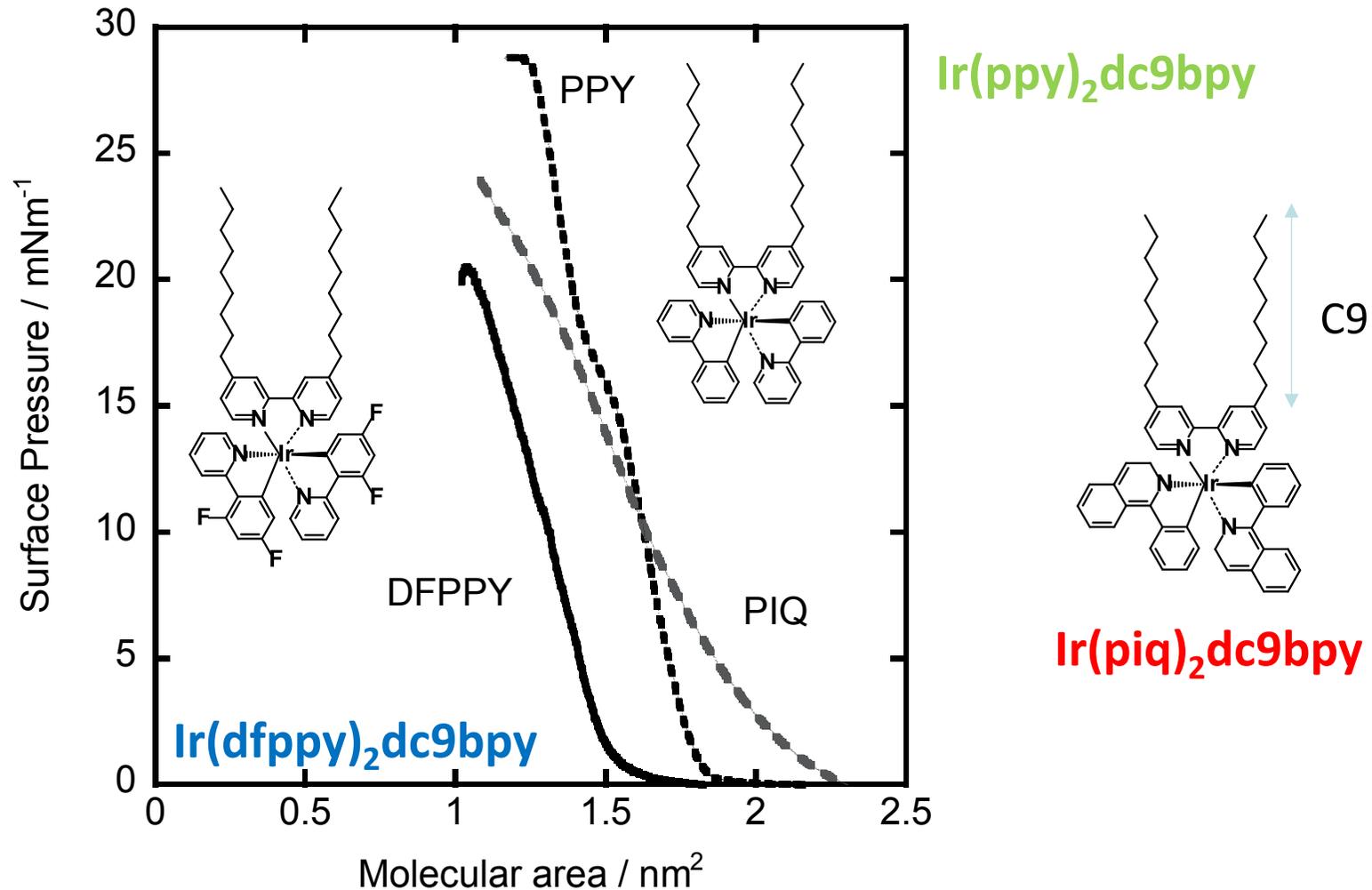
圧力計

バリアー



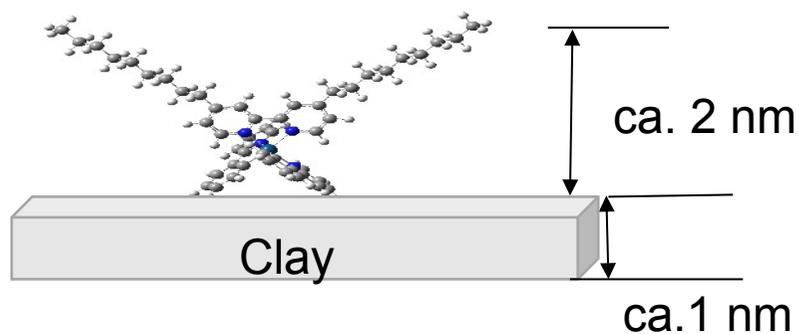
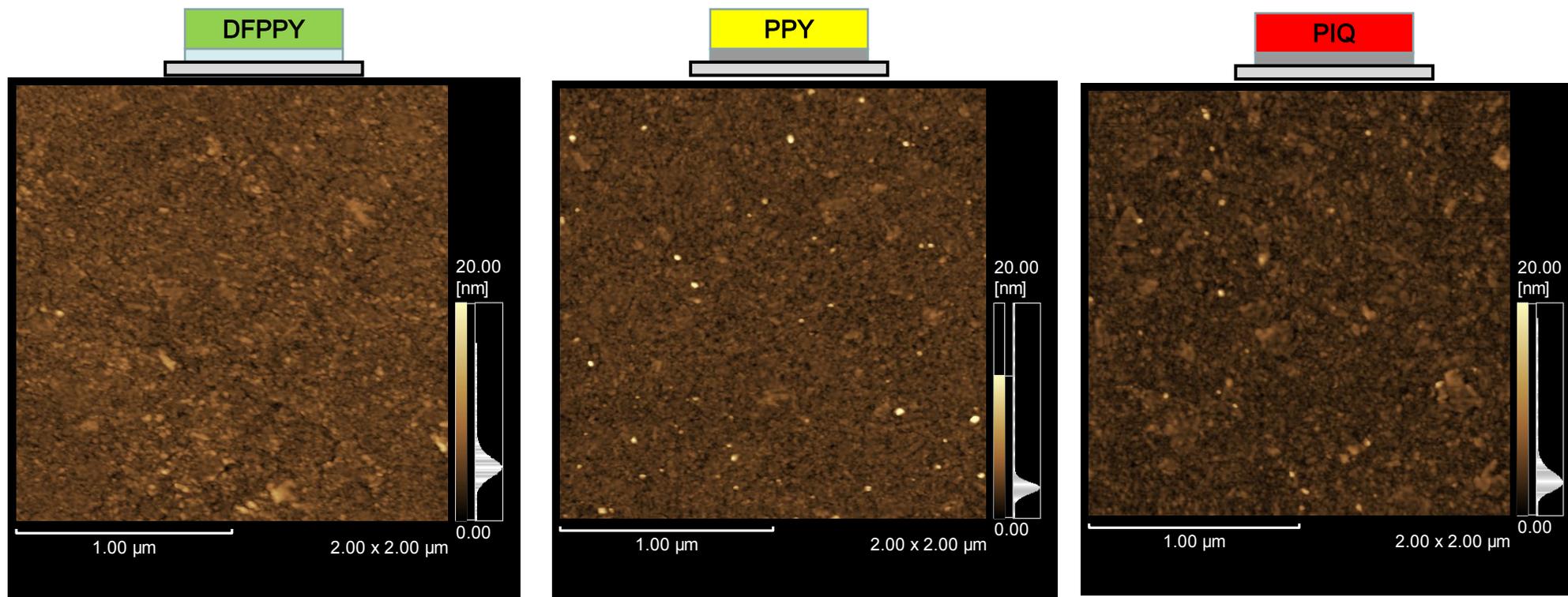
→ トラフ温度  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、粘土量  $10\text{ mgL}^{-1}$ 、  
表面圧  $10\text{ mNm}^{-1}$ を最適条件とした。

# 膜の表面圧力と分子占有面積の関係



➡ アルキル鎖長の短い場合でも堅固なパッキング

# 原子間力顕微鏡による膜の表面観察

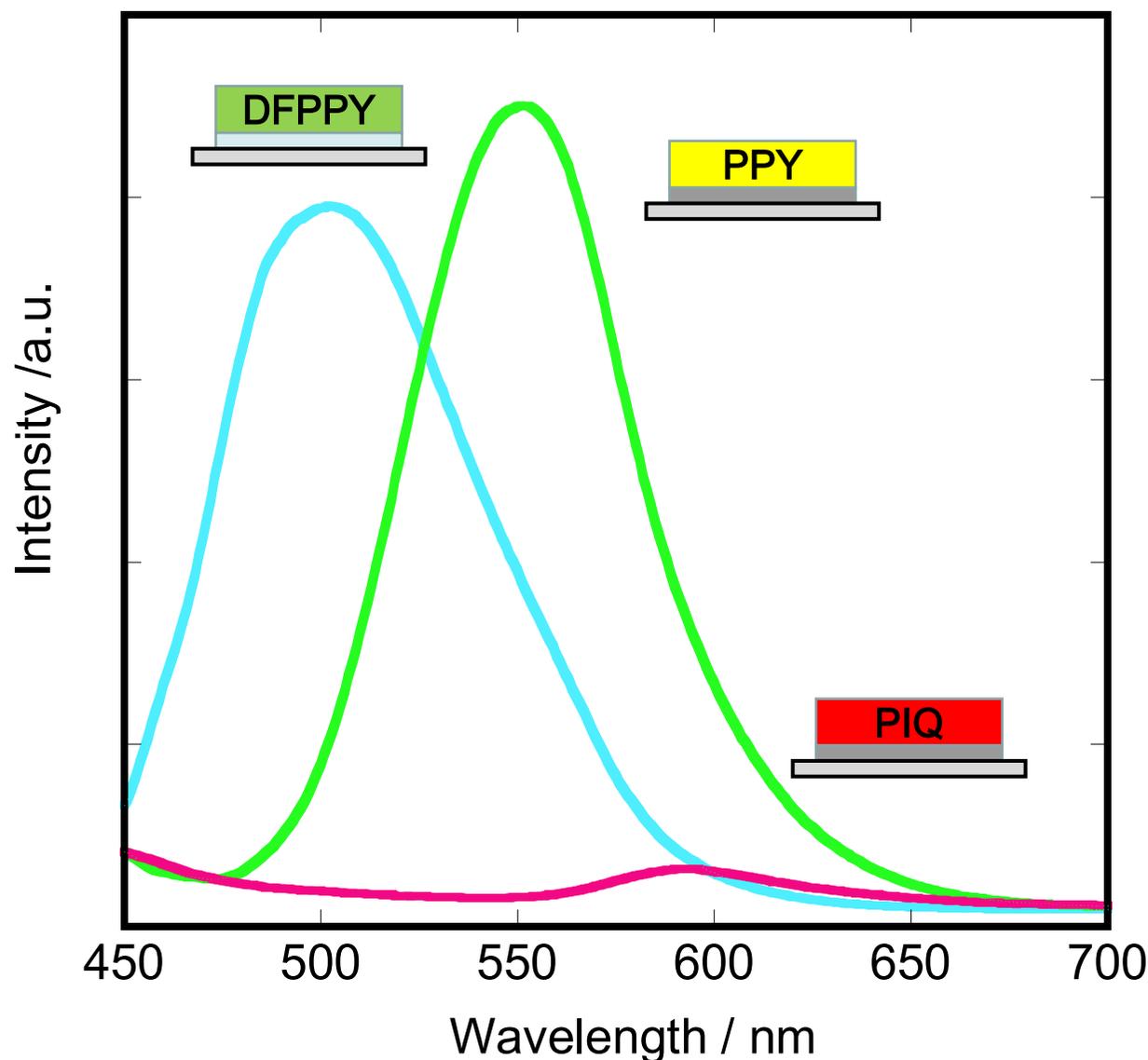


↓  
**厚さ3 nmの平滑な表面が実現**

合成サポナイトとのハイブリッド化

H. Sato, *et al.* *New J. Chem.*, 38, 132-138 (2014)

# ナノメートルオーダーの厚さの薄膜からの 発光スペクトル



(励起波長430 nm; 真空中)

合成サポナイトとの  
ハイブリッドLB膜  
発光の増大



ナノメートルの厚さの膜からでも  
十分な強さの発光が見られる

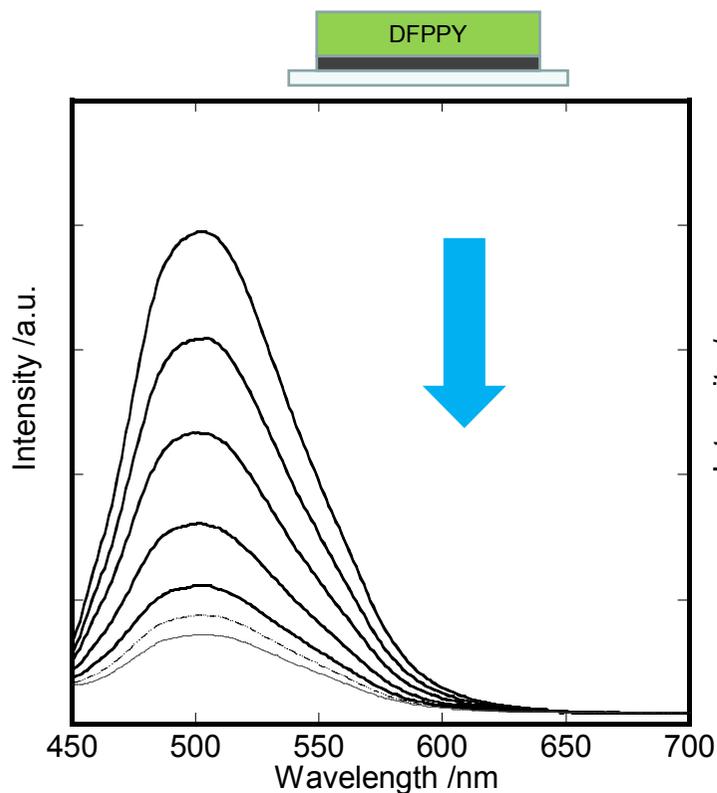
合成サポナイトとのハイブリッド化

H. Sato, *et al.* *New J. Chem.*, 38, 132 (2014)

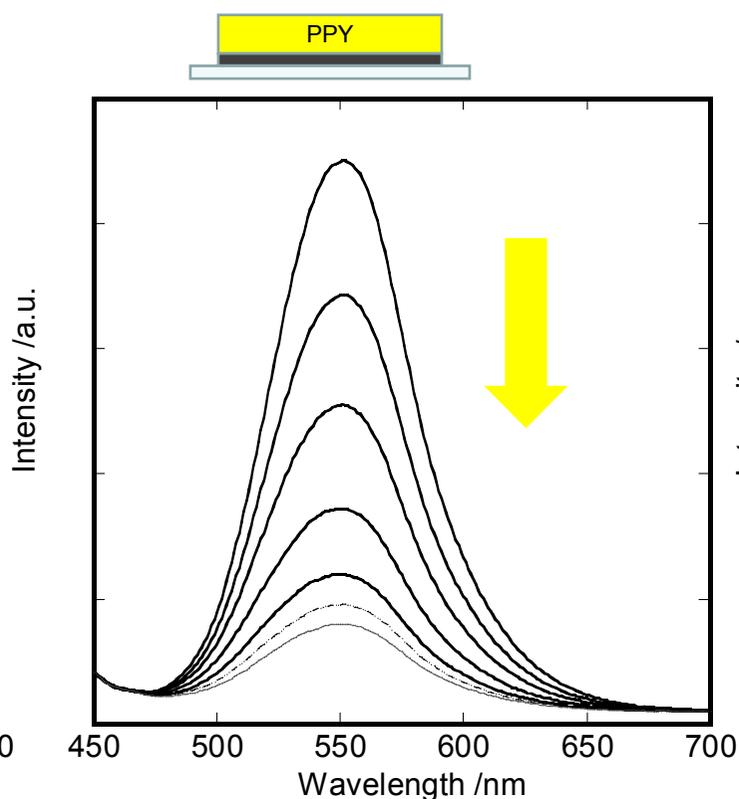
# 発光スペクトルにおよぼす酸素の影響

Oxygen Pressure  
1,4,11,27,53,101 kPa

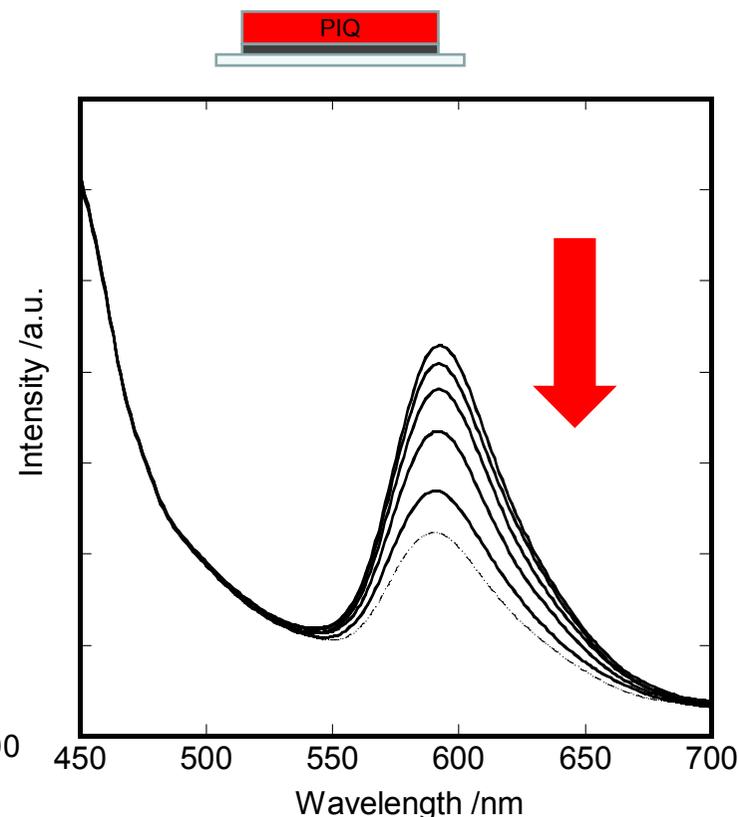
Excitation: 430 nm



500 nm



550 nm



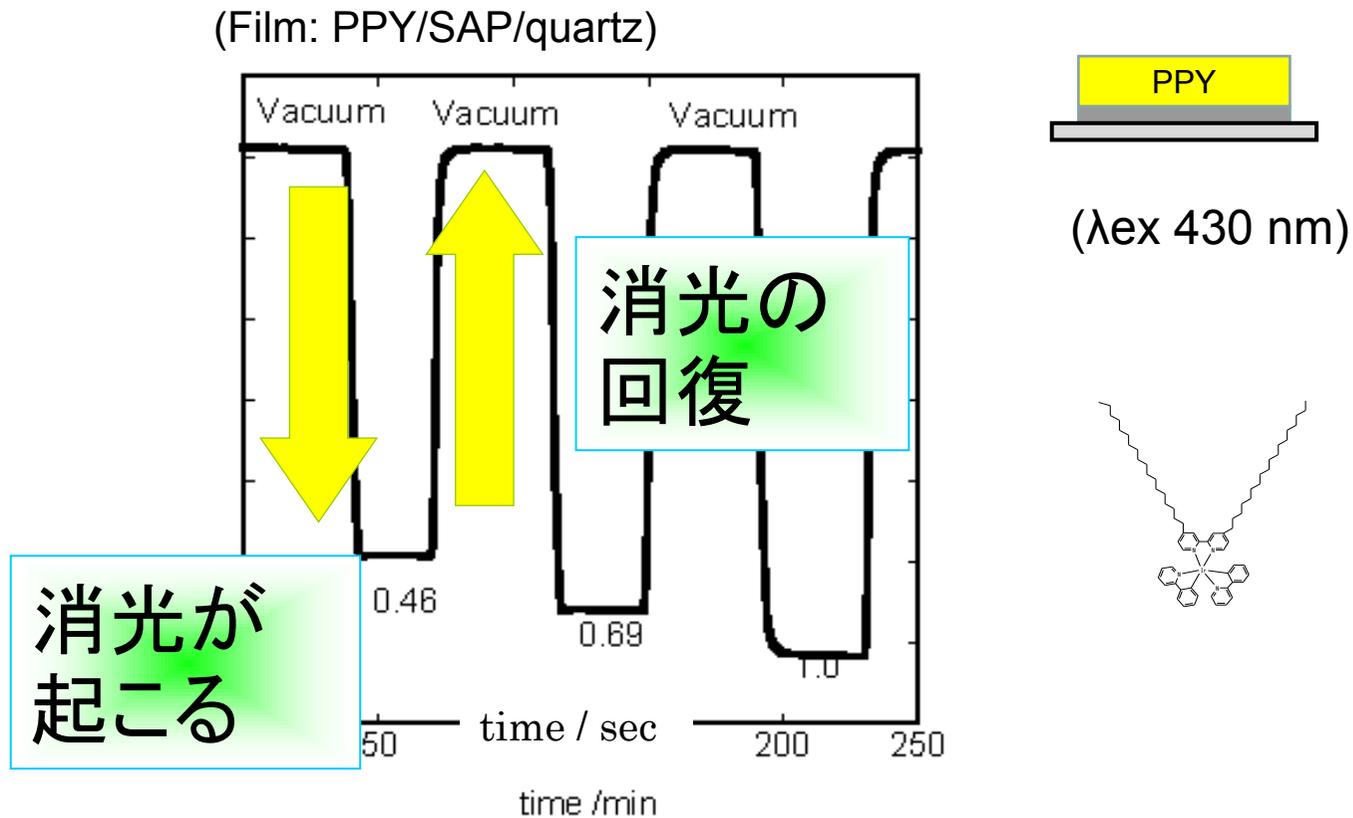
590 nm

High Sensitivity



超薄膜(厚さ3 nm)による酸素センシングの実現

# 酸素に対する応答性



→ **迅速かつ可逆的な変化の達成**

合成サポナイトとのハイブリッド化

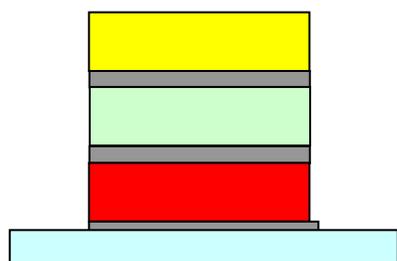
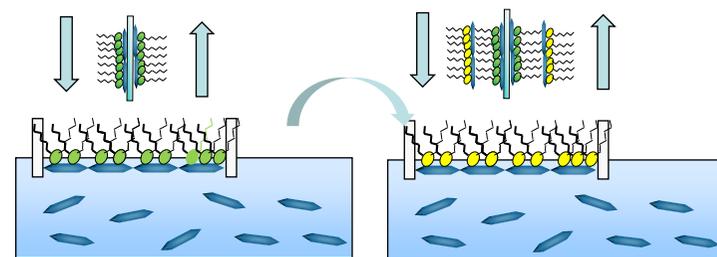
# 人工積層法の利点

Layer-by-layer (LBL) 累積法

⇒ 異種のイリジウム(III)錯体を望む

配列で累積膜を製造可能

異種の錯体膜を  
望み通りの順番で  
積み重ねられる



異種累積3層膜

VS

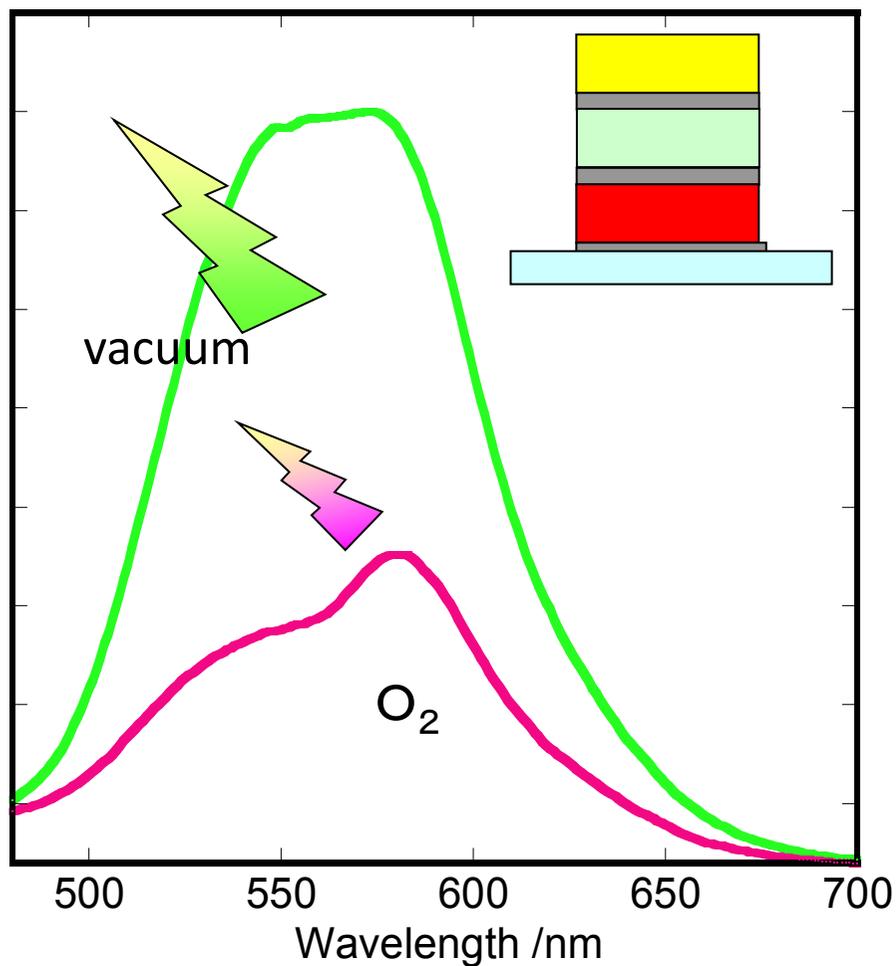


混合単層膜

上の二つはともに3種の錯体を含んでいるが、  
発光の挙動は異なる？

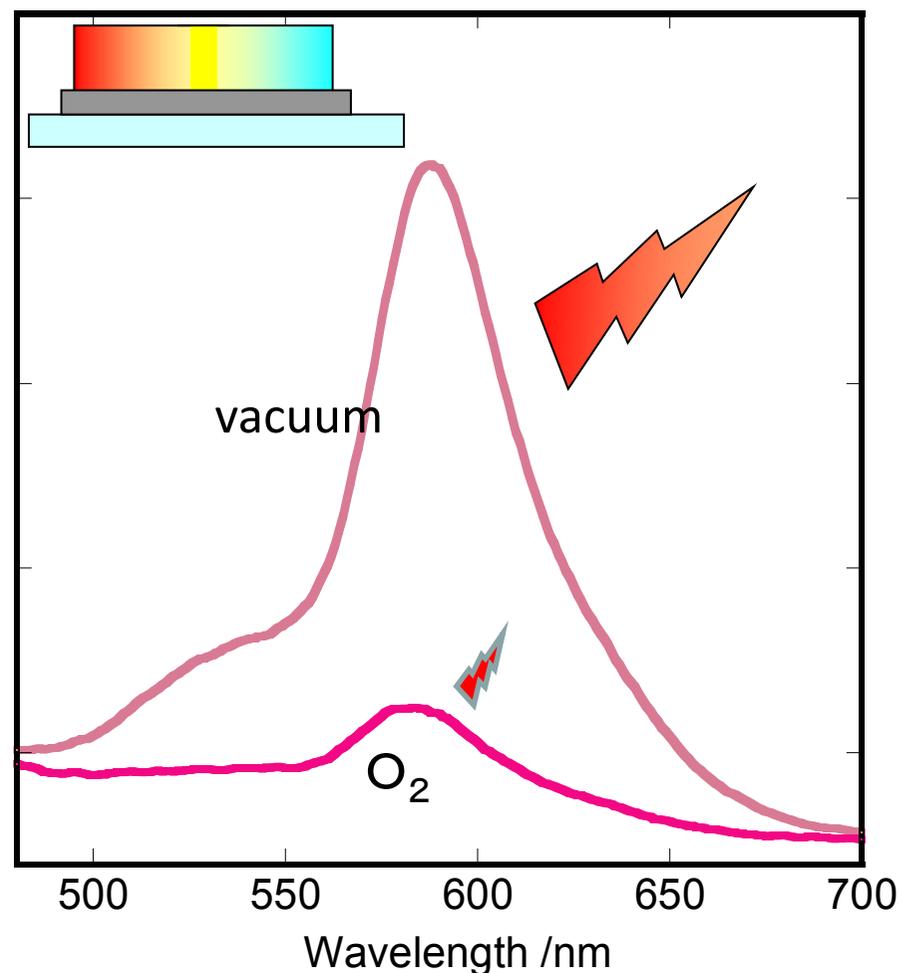
# 3種のIr(III)錯体を人工積層した粘土LB膜 エネルギー効率

## 3種類錯体の人工積層膜



3層積層膜における多色発光化  
合成サポナイトとのハイブリッド化

## 3種類錯体の混合膜



H. Sato, *et al.* *New J. Chem.*, 38, 132 (2014)

# 異種錯体による3層膜による特異な 発光挙動：多色発光化

多層膜中の発光に及ぼす2つの要因:

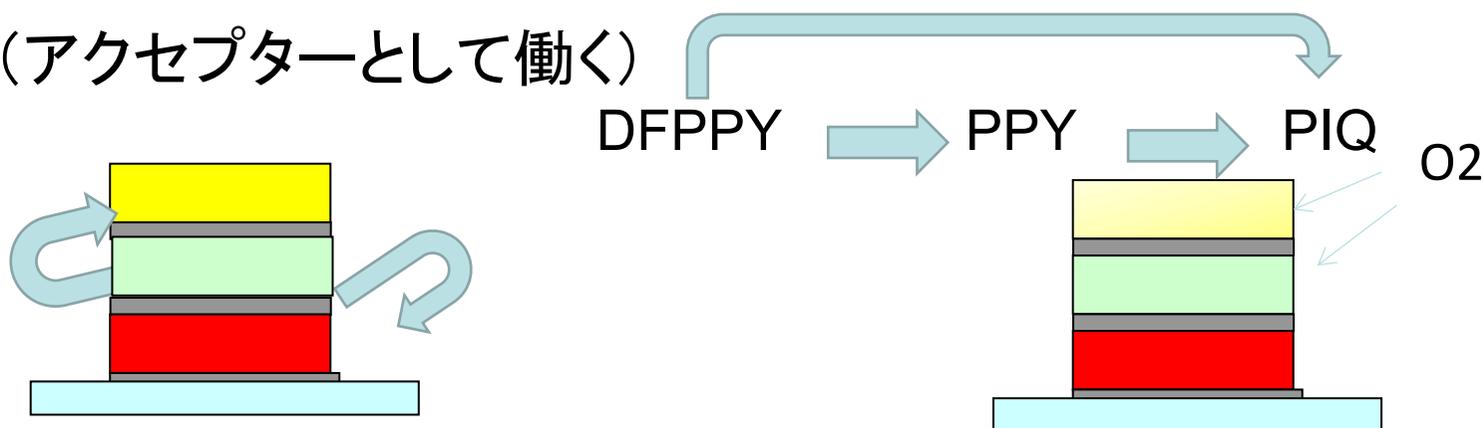
- 1)膜の中への酸素分子の拡散の程度
- 2)錯体間におけるエネルギー移動

多層膜中の各イリジウム(III)錯体の発光における役割:

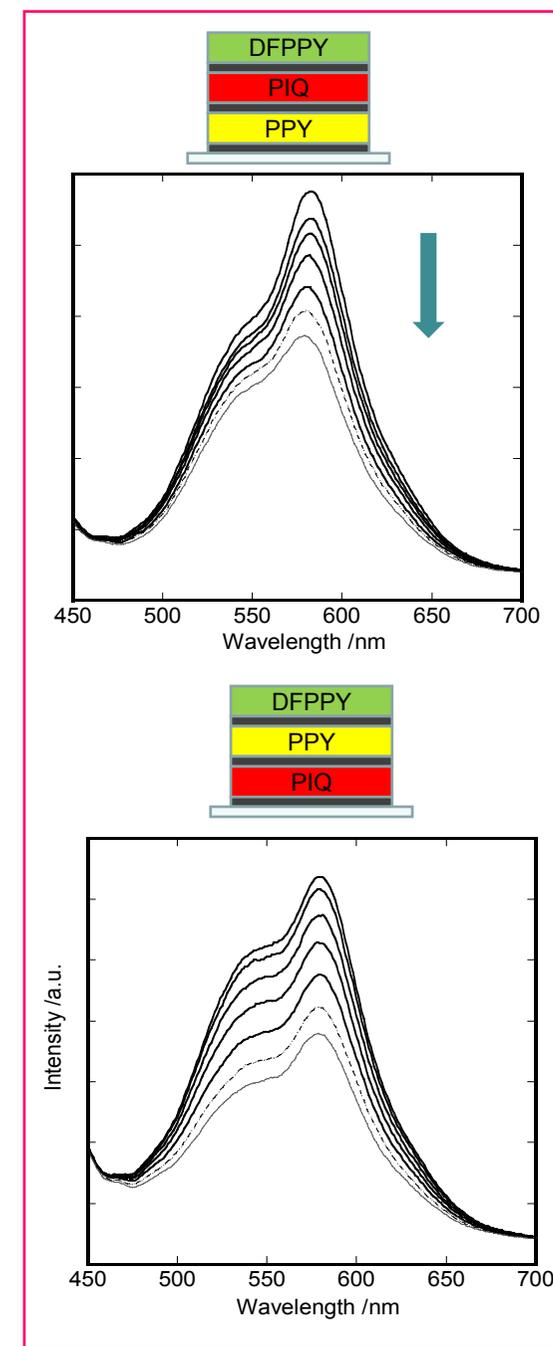
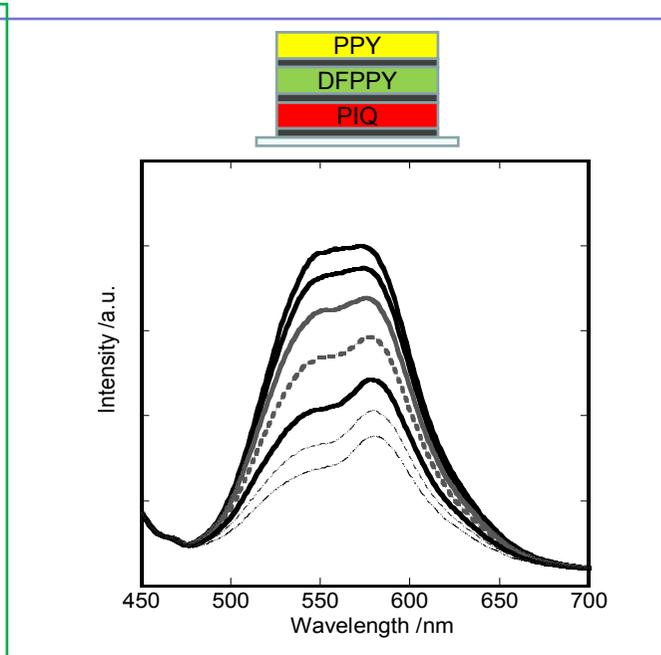
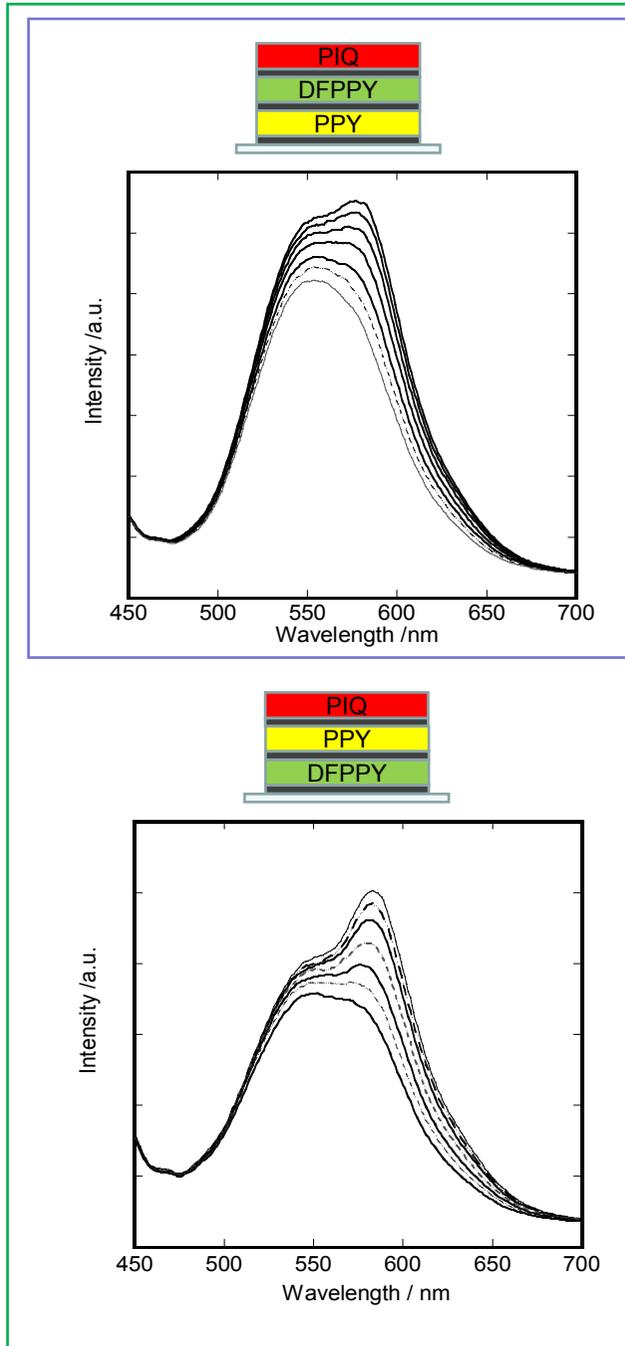
DFPPY (ドナーとして働く)

PPY (ドナーとアクセプターの両面をもつ)

PIQ (アクセプターとして働く)



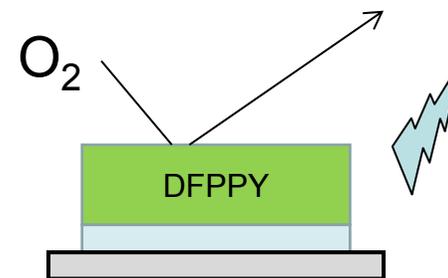
# 種々の人工積層膜からの酸素センシング



真空  
 $P_{O_2}$   
 1,4,11,  
 27,53,101  
 kPa

# まとめ

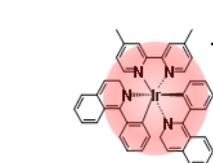
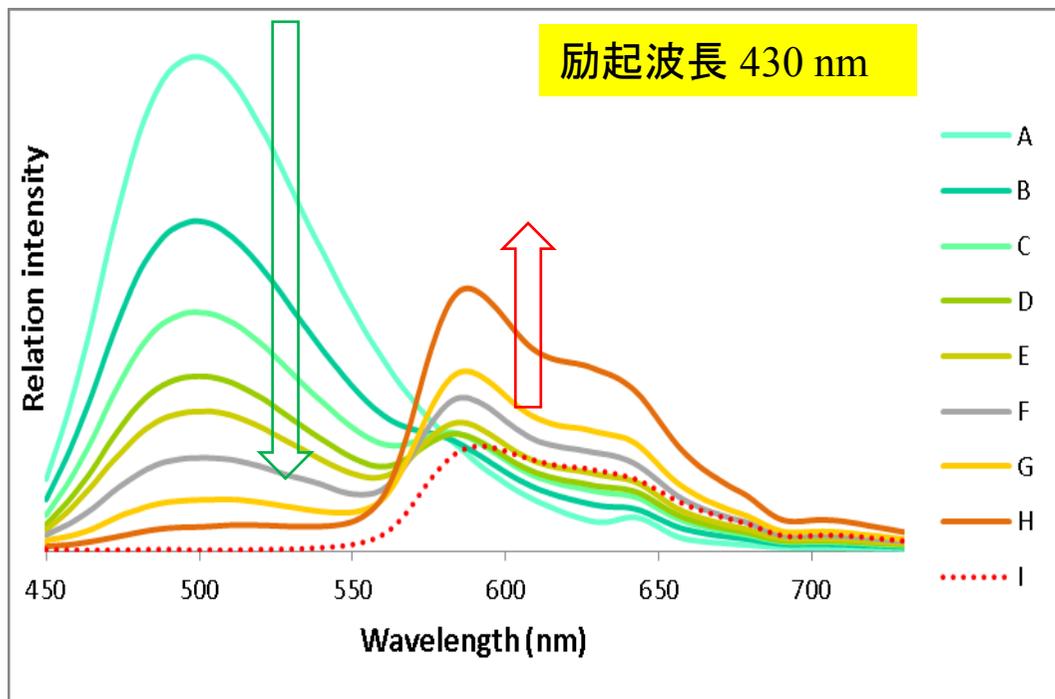
- 粘土とIr(III)錯体とのハイブリッドLB膜によって青、黄、赤色の3色発光と発光酸素センシングを可能とした。
- 青色発光のハイブリッドLB膜を用い、広い温度範囲において酸素分子に対する可逆・迅速な応答性を達成した。
- 3種類の異種錯体を人工積層したLB膜によって、酸素の分圧により発光スペクトルが変わる多色発光性を実現した。



# 光エネルギーの集約:

## アンテナ分子から反応活性点へ

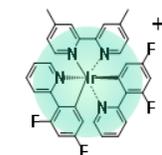
今後の展望



アクセプター  
(0~9%)



ドナー(25%)  
を合成サポナイトコロイド  
に吸着



DEPPY + PIQ



粘土面に吸着したイリジウム錯体間の光エネルギー  
集約系構築: 青色発光から赤色発光への効率的な  
エネルギー移動

H. Sato et al. *Appl. Clay Sci.* 97-98, 84 (2014)

H. Sato et al. *New J. Chem.* 38, 5715 (2014)

# 謝辞

---

愛媛大学理学部化学科

卒業研究生：国吉勇司氏、堤響子氏、中谷康彦氏、小田切健氏、伊藤里加子氏

技術員：越智美和氏、森本和也助教

愛媛大学大学院理工学研究科

（理学系） 長岡伸一教授、小原敬士准教授

（工学系） 白方祥教授、尾崎良太郎准教授

物質材料研究機構：田村堅志博士

東邦大学：山岸皓彦訪問教授、北澤孝史教授、住恵理子氏

北海道大学：加藤優助教

公益財団法人日本板硝子材料工学助成会

科学研究費 基盤研究(B)(23350069) 基盤研究(B)(26288039)

JST A-STEP シーズ探索、シーズ顕在化