

Title	Studies on the Nanohybrids Containing Rare Earth Elements Showing Characteristic Photophysical Properties
Author(s)	片岡, 朋治
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48655">https://hdl.handle.net/11094/48655</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	片岡朋治
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 21977 号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学位論文名	Studies on the Nanohybrids Containing Rare Earth Elements Showing Characteristic Photophysical Properties (光機能を有する希土類ナノハイブリッドに関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 菊地 和也  (副査) 教授 福住 俊一    教授 金谷 茂則    教授 宮田 幹二 教授 高井 義造    教授 伊東 一良    教授 渡部 平司 教授 兼松 泰男

### 論文内容の要旨

本論文は、希土類元素を含むナノハイブリッドおよび、その光機能についての研究成果について述べたものである。本論文は、第一章から第六章により構成される。

第一章は、緒言として本研究の背景、目的および意義について述べた。

第二章では、ナノサイズ領域において粒径制御した硫化ユウロピウム (II) (EuS) を合成し、その直線偏光の偏光面を回転させる機能 (Faraday 効果) について述べた。チオ尿素を硫黄源として利用することで、硫黄源の定量的な導入を可能とした。また、チオ尿素は表面保護剤としても機能し、EuS とナノハイブリッド化していることを確認した。チオ尿素の導入量を変化させることで、EuS ナノ粒子の粒径制御に成功した。さらに、粒径制御された EuS ナノ粒子を用いれば、量子効果によって Faraday スペクトルの応答波長を制御できることを見出した。

第三章では、ナノサイズの EuS をシングルソースプレカーサー法により合成した。効果的な EuS ナノ粒子と表面保護剤のナノハイブリッド化を目的として前駆体錯体を設計した。この前駆体錯体にマイクロ波を照射し、熱還元することで、平均粒径 8 nm の EuS ナノ粒子を合成した。このナノ粒子の発光量子収率は室温で  $27 \pm 5\%$  であり、これまでに報告されている EuS の発光量子収率で最高値を示した。適切な前駆体錯体を選択してナノハイブリッド合成を行うことで、強発光特性を示すナノハイブリッドの合成に成功した。

第四章では、希土類カチオンと有機分子 (4-アセチルビフェニル) をゼオライト細孔内部に閉じ込めて作成したナノハイブリッドについて述べた。直線偏光発光を得るには、発光種の配向が重要となるが、FAU 型ゼオライト細孔は球状であり、その細孔に内包された分子は外部刺激によって配向を揃えることが可能であると予想した。その前段階として、ゼオライト細孔に内包された有機分子の発光特性について溶液中の発光特性と比較しながら検討を行った。溶液中では蛍光を示さない 4-アセチルビフェニルが、ナノハイブリッド化による希土類カチオンとの錯体形成によって、青色蛍光を示すことを見出した。また、特定の希土類イオン ( $Gd^{3+}$  イオン) と共存させたナノハイブリッドにおいては、室温でのりん光発光を観測した。希土類カチオンと 4-アセチルビフェニルをゼオライトナノ細孔に閉じ込め、近距離に固定化することで、発光準位及び項間交差を制御し、ナノハイブリッドの特異的な発光特性を発現でき

ることが分かった。

第五章では、蛍光性色素（フルオレセイン）を内包したゼオライトナノハイブリッドを合成した。このナノハイブリッドをモデル化合物として、ナノハイブリッドが特異的な光機能を示すために重要な点であるゲストの内包を示す手法を提案した。ゼオライト細孔内部に進入できない消光剤としてフラーレンを用いると、ゼオライト細孔内部に存在するフルオレセインとゼオライト外表面に吸着したフルオレセインでは、その蛍光の消光現象に大きな違いが観測された。本方法が、発光性ゲスト化合物がゼオライトホストに内包されていることを明確に示す手法として有効であることがわかった。

第六章では、本研究によって得られた成果を要約し、本論文の結論を述べた。

## 論文審査の結果の要旨

物質の機能、特に光機能は、主に分子自身、分子の集合様式、結晶性などナノオーダーの構造に大きな影響を受ける。従って、物質をナノオーダーのレベルで制御することは、新規機能発現に有効である。本論文では、光機能を有する希土類ナノハイブリッドに関して述べられており、得られた成果を要約すると以下の通りである。

(1) ナノサイズ領域において粒径制御した硫化ユウロピウム (II) (EuS) を合成し、その直線偏光の偏光面を回転させる機能 (Faraday 効果) について述べている。粒径制御された EuS ナノ粒子を用いれば、量子効果によって Faraday スペクトルの応答波長を制御できることを新たに示している。

(2) 効果的な EuS ナノ粒子と表面保護剤のナノハイブリッド化を目的として前駆体錯体を設計し、この前駆体錯体にマイクロ波を照射することで、平均粒径 8 nm の EuS ナノ粒子を合成している。このナノ粒子の発光量子収率は室温で  $27 \pm 5\%$  であり、これまでに報告されている EuS の発光量子収率で最高値である。

(3) 希土類カチオンと 4-アセチルピフェニルをゼオライト細孔内部に閉じ込めて作成したナノハイブリッドにおいて、溶液中では蛍光を示さない 4-アセチルピフェニルが、ナノハイブリッド化による希土類カチオンとの錯体形成によって、青色蛍光を示すことを見出している。また、特定の希土類イオン ( $Gd^{3+}$  イオン) と共存させたナノハイブリッドにおいて、室温でのりん光発光を観測している。

(4) 蛍光性色素（フルオレセイン）を内包したゼオライトナノハイブリッドを合成し、このナノハイブリッドをモデル化合物として、ナノハイブリッドが特異的な光機能を示すために重要な点であるゲストの内包を示す手法を提案している。

以上のように、本論文はナノハイブリッド化が光機能発現のための有効な手段であり、その重要性を示している。これらの成果は、光化学、複合材料化学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。