

シリカベース有機-無機複合体の発光現象

神戸大学大学院理学研究科化学専攻

内野 隆 司

Photoluminescence characteristics of silica-based organic-inorganic hybrid materials

Takashi Uchino

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University

1. はじめに

直鎖アルキル基などの有機官能基を有するシリコンアルコキシド（一般式 $R_3Si(OC_2H_5)_{4-x}$, $x=1-3$ ）のゲル化や、シリケート/界面活性剤複合体のゲル化などにより、柱状構造や層状構造などの多様な内部構造を有するシリカベース有機-無機複合体の作製が可能である[1-5]。このような有機-無機複合材料の内部構造の形成は、有機官能基間の分子間力に起因する自己組織化能、およびその結果生じる分子集合系テンプレートを利用したものであり、得られる多孔構造は新しい吸着剤、触媒担体、反応媒体として期待されている。有機-無機ナノ複合体の合成はこれまでに、ミセルテンプレート法やマイクロエマルジョン合成法、さらに、有機シラン系原料を用いた方法など様々な方法が提案されている[1-5]。

このように、これまでシリカベース有機-無機複合体は、主として、その特異なナノ~マイクロメートルスケールでの幾何学構造に注目されて研究が行われてきた。しかし、筆者らは近

年、このようなシリカベース有機-無機複合体が、可視発光材料としても利用可能であることを見出し、一連の研究を行っている[6-8]。そこで、本稿では、シリカベース有機-無機複合体の発光特性とその発光機構について、筆者らの最近の研究結果をもとに紹介したい。

2. 発光性シリカベース有機-無機複合体の作製方法

一般式 $R_3Si(OC_2H_5)_{4-x}$ で表わされるような有機シラン系原料を用いることで、様々な2次元、3次元構造を有するシリカベース有機-無機複合体を作製することができる[1]。しかし、発光体の作製には $RSi(OC_2H_5)_3$ 、すなわち、有機官能基をただ一つ有するシリコンアルコキシドが最も適している（その理由については後述する）。そこで、以下ではRとして、 $C_{18}H_{37}$ のオクタデシル基を有するオクタデシルトリエトキシシラン ($C_{18}H_{37}Si(OC_2H_5)_3$) を用いて作製した有機-無機複合体の構造と発光挙動の関係について述べる。

図1は、 $C_{18}H_{37}Si(OC_2H_5)_3$ の加水分解、脱水縮合反応および大気中60℃のエージングによって得た有機-無機複合体のX線回折パターンを示している。これまでに報告されたように[9, 10]、層状結晶構造に起因する一連の回折

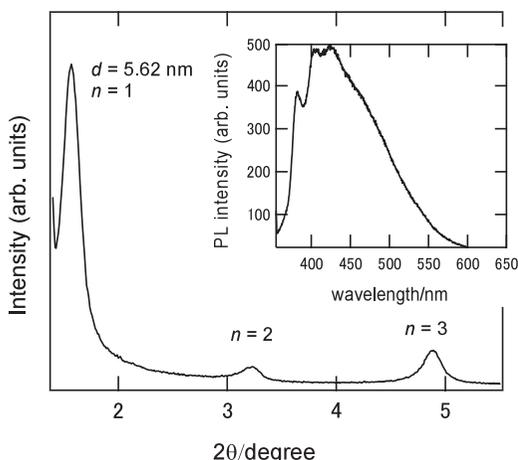


図1. $C_{18}H_{37}Si(OC_2H_5)_3$ の加水分解、脱水縮合反応および大気中 $60^\circ C$ のエージングによって作製した有機-無機複合体のX線回折パターン。挿入図は、同複合体をアルゴン雰囲気中 $400^\circ C$ で2時間加熱処理した試料の発光スペクトル（励起波長 350 nm ）。

ピークが $2\theta = 20^\circ$ 以下に現れていることが分かる。この層状結晶構造を有する有機-無機複合体そのものは殆ど発光挙動を示さない。しかし、同試料をアルゴン雰囲気中 $350^\circ C$ 以上で熱処理することで内部量子収率が20%を超える発光体へと変化する（外部量子収率は15%程度）[8]。図1内挿図は、 $400^\circ C$ で熱処理した試料の発光スペクトルを示すが、本試料は $400 \sim 450\text{ nm}$ 付近に極大を有する青色発光体であることがわかる。ただし、熱処理温度が $450^\circ C$ をこえると急激に発光強度は減少し、 $600^\circ C$ 以上の加熱で殆ど発光は消滅する。このような、加熱温度の増大に伴う発光強度の増大と減少は、オクタデシルトリエトキシシラン以外の直鎖アルキル基を有する $RSi(OC_2H_5)_3$ を出発原料とした試料でも同様に観測される。

3. 発光機構の探索

それでは、なぜ、加熱により有機-無機複合シリカゲルが発光体へと変化するのであろうか。本試料の場合、発光中心が形成される部位として、(1)有機部分（オクタデシル基）、(2)有機-無機複合体部、(3)無機部分（シロキサンまた

はシラノール基）、の3つの可能性が考えられる。そこで、我々は、発光中心が(1)、(2)、(3)のうち、どの部分で形成されるのかを調べるため、オクタデシルトリエトキシシランの加水分解生成物 ($C_{18}H_{37}Si(OH)_3$) から作製したゲル（以下 ODS と略す）に加え、その水酸基が順次メチル基に置き換わった $C_{18}H_{37}Si(CH_3)(OH)_2$ （以下 ODMS と略す）や $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2(OH)$ （以下 ODDMS と略す）から作製したゲルについても加熱に伴う発光挙動の変化を測定した [8]。

図2は、各試料につき最大発光強度を得る加熱条件で熱処理した ODS, ODMS, ODDMS の各発光スペクトルを示す。図2に示すように、発光強度は ODS, ODMS, ODDMS の順に小さくなり、ODDMS では殆ど発光は観測されていないことが分かる。この結果は、発光中心は(1)、(2)のような有機官能基に関係する部分ではなく、(3)の無機部分、すなわちシロキサンまたはシラノール基の熱処理過程で生成していることを強く示唆している。なぜなら、ODMS や ODDMS は、ODS と同様の有機部分および有機-無機複合体部を有しているのに、もし、(1)、(2)の熱分解により発光中心が形成され

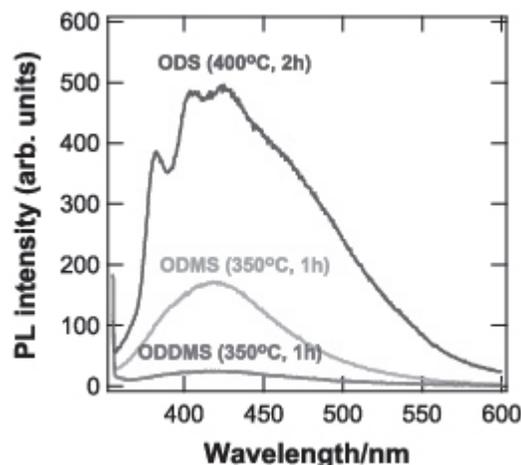


図2. $(C_{18}H_{37}Si(OH)_3)$ (ODS), $C_{18}H_{37}Si(CH_3)(OH)_2$ (ODMS), および $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2(OH)$ (ODDMS) を所定の温度、時間アルゴン雰囲気中で加熱処理した各試料の発光スペクトル（励起波長 350 nm ）。

ているとするならば、ODMSやODDMSからもODSと同様の発光が観測されるはずだからである。事実、有機官能基を全く含まないシリカゲルの熱処理によっても（強度は弱いものの）今回報告した有機-無機複合体と同様の発光が観測されており [11, 12]、このことから、無機部分の熱反応によって発光中心が生成していることが推測される。

図2の結果は、発光中心の形成には、ゲル中のSiが少なくとも二つ以上の水酸基または酸素と結合している必要があることを示している。そこで、我々はシリカベース発光体の発光中心の生成機構として図3のようなモデルを提案した[8]。すなわち、二つ以上の水酸基または酸素を有するSiが加熱に伴う脱水縮合の過程で、2配位ケイ素(=Si:)と4配位ケイ素(=Si(O)₂)の欠陥対からなる発光中心が形成されるというモデルである。我々は、詳細な量子化学計算 [7, 11, 12] により、このような欠陥対が準安定構造として存在し、かつ、その欠陥対の電子遷移のエネルギーが、観測された青色発光の発光励起エネルギー（約3.5 eV, 5 eV）と一致することを確認している。

一般に、全無機ベースのシリカゲルよりも、今回報告したような有機-無機複合シリカゲルを加熱処理する方が強い発光強度が得られる[8]。この結果は、有機-無機複合体中の有機官能基が、図3で示した欠陥対を速度論的に安定化させる働きがあることを示唆している。ただ、熱処理温度が高すぎると、発光中心の生成のみならず、有機官能基の熱分解も進行するこ

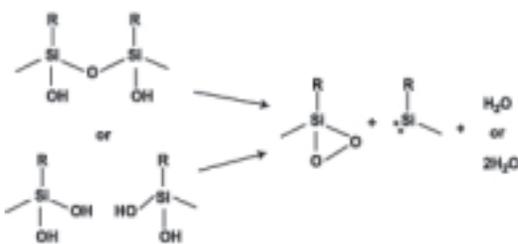


図3. シリカベース有機-無機複合体での発光中心欠陥対の生成モデル [7, 8, 11, 12].

ととなり、欠陥対の熱緩和を阻害する要因が消失する。その結果、準安定構造である欠陥対は、より安定なシロキサン結合へと構造緩和し、発光中心としては機能しなくなる。したがって、試料中の発光中心の濃度は、発光中心の生成反応の進行と、有機官能基の熱分解反応の進行との兼ね合いにより決定されると考えられ、このことが最大発光強度を得る熱処理温度を決定する要因となっているものと推察される。

4. まとめ

これまで、シリカベースの有機-無機複合体は、有機、無機単体では作ることのできないミクロ、メソ、マクロ構造を構築、制御するという観点で主に研究が展開されてきた。しかし、本稿で示したように、有機-無機相互作用は、単なる幾何学構造の制御のみならず、光物性、ひいては電子物性の制御にも利用できるものと期待される。また、今回示したようなオクタデシルトリエトキシシランより作製した発光性有機-無機複合材料は、希土類元素を含まない発光体としても興味ある材料であるといえる。現在、我々のグループでは、試料の組成、作製条件、熱処理条件等のさらなる最適化により、より高い効率で発光可能な有機-無機複合材料を作製すべく研究を行っている。

参考文献

1. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morrell, and M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 3216 (2006).
2. A. B. Descalzo, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, K. Hoffmann, and K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 5924 (2006).
3. D. A. Loy and K. J. Shea, *Chem. Rev.* 95, 1431 (1995).
4. K. J. C. van Bommel, A. Friggeri, and S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 980 (2003).
5. A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, and R. K. Feller, *Chem. Commun.* 2006, 4780 (2006).
6. N. Sagawa and T. Uchino, *Appl. Phys. Lett.* 87, 251923 (2005).

7. N. Sagawa and T. Uchino, J. Phys. Chem. C112, 4581 (2008).
8. A. Nishimura, N. Sagawa, and T. Uchino, J. Phys. Chem. C 113, 4260 (2009).
9. A. N. Parikh et al., J. Am. Chem. Soc. 119, 3135 (1997).
10. A. Shimojima, Y. Sugahara, and K. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 70, 2847 (1997).
11. A. Aboshi, N. Kurumoto, T. Yamada, and T. Uchino, J. Phys. Chem. C 111, 8483 (2007).
12. T. Uchino, N. Kurumoto, and N. Sagawa, Phys. Rev. B 73, 233203 (2006).