

ポリエーテル溶媒中でのユーロピウムイオンの酸化還元挙動と発光特性

SATテクノロジー・ショーケース2023

■ はじめに

希土類錯体は、イオン種に特有の色純度の高い発光スペクトルや、長い発光寿命などの優れた特異的な発光特性を有する。その中でもEuイオンは、その価数によって発光色が異なり、Eu³⁺はf-f遷移による赤色発光、Eu²⁺はd-f遷移による青色発光を示す。安定なEu³⁺に比べて、空気中や溶液中で不安定なEu²⁺発光の有機溶媒中での研究や、Eu²⁺⇌Eu³⁺の発光制御に関する研究は非常に少ない。そこで、エチレングリコール鎖が金属カチオンを抱擁し、その金属カチオンを安定化させるという特徴を持つことから、エチレングリコール鎖を導入することにより、有機溶媒中でEu²⁺を安定化させ、Eu³⁺及びEu²⁺の電気化学的な発光色の制御を目指した。

■ 実験

Polyethylene glycol (MW =400, PEG₄₀₀)に、支持電解質としてLithium trifluoromethane sulfonate (LiCF₃SO₃)を500 mmol/Lとなるように溶解させた(溶液①)。溶液①に、発光材料としてEu(NO₃)₃・6H₂Oを10 mmol/Lとなるように溶解させた(溶液②)。溶液②に対して、作用極にITOガラス、対極に白金線、参照電極にAg/Ag⁺を用いてサイクリックボルタメトリー(CV)を行った。また、3電極型電気化学セルを構築し、還元電位である-1.65 Vを印加する前後の発光スペクトルを測定した。

■ 結果と考察

Fig. 1に調製した溶液のCV測定結果を示す。Euを含む溶液②はEuが含まれていない溶液①に比べて電流が流れていることが分かる。また、Euを含む溶液②では、-1.65 V付近で還元ピークになり、0.450 V付近で酸化ピークが見られた。以上より、PEG₄₀₀中でEuイオンの電気化学的な酸化還元を示すことが示唆された。

Fig.2に溶液②に還元電位である-1.65 Vを印加した際の発光スペクトルを示す。電位印加前に比べ、還元電位の印加後はEu³⁺の発光である615 nmの赤色発光が約0.91倍に減少した一方、430 nm付近の青色発光が約6.34倍に増加した。このような挙動は他の一般的な溶媒中では見られなかったことから、ポリエーテル溶媒中ではEu³⁺/Eu²⁺の安定的な酸化還元反応が可能となり、発光色の制御が実現したことが示唆された。

■ 参考文献

1) H. Ohno, H. Yoshihara, Solid State Ionics, 1995, 80, 251-259.

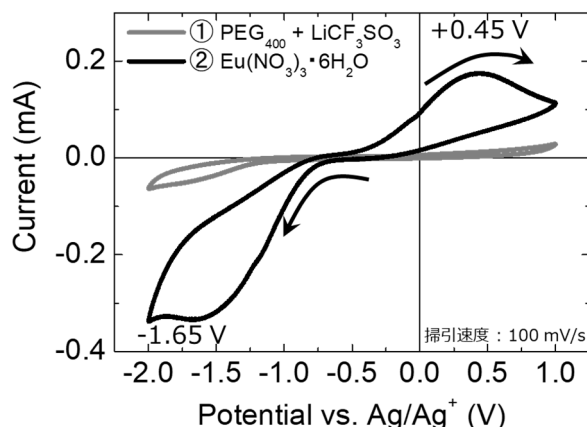


Fig.1 Cyclic voltammogram (bottom) of ① and ② solution in PEG₄₀₀.

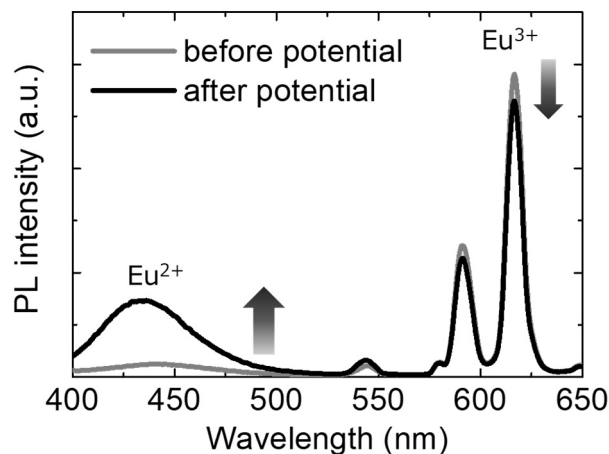


Fig.2 Emission spectra of Eu(NO₃)₃·6H₂O solution in 3-electrode electrochemical cell with/without application of reduction potential (-1.65 V).

代表発表者 藪田 龍人(やぶた りょうと)
所 属 千葉大学大学院 融合理工学府
先進理化学専攻物質科学コース
問合せ先 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33
千葉大学工学部 8 号棟 3 階東ウイング
TEL・FAX:043-290-3457
yaburyou@chiba-u.jp

■キーワード: (1)酸化還元反応
(2)Eu イオン
(3)発光
(4)エレクトロフルオロクロミズム