

有機ナノケージ分子に包接された超微小酸化亜鉛粒子の合成と光学特性

(筑波大院数物¹⁾) ○相良 圭吾¹・三原 のぞみ¹・志賀 拓也¹・二瓶 雅之¹

Synthesis and Optical Properties of Ultrasmall Zinc Oxide Particle Encapsulated within an Organic Nano-Cage Molecule

(¹Univ. of Tsukuba) ○Keigo Sagara¹, Nozomi Mihara¹, Takuya Shiga¹, Masayuki Nihei¹

Ultrasmall metal oxide particles, which have the diameter less than 2 nm, are known to exhibit completely different properties from those of bulk metal oxides due to the increase in the ratio of surface atom and the emergence of quantum effect. However, a versatile synthesis method has not been established yet. Herein we report the synthesis of ultrasmall zinc oxide (ZnO) particles encapsulated within an organic nano-cage (OC) molecule (ZnO@OC). ZnO@OC was grown from an octanuclear Zn(II) complex (Zn₈@OC), which was formed by the complexation of OCs and Zn²⁺ ions (Fig. 1). Resulting ZnO particles have a diameter of 2.1±0.2 nm, which corresponds to the cavity size of OC. We investigated their optical absorption properties for the ZnO particles after reducing imines of OC. As a result, the band gap energy (E_g) of ZnO was estimated to be $E_g > 4.35$ eV.

Keywords : organic cage molecule; metal oxides; zinc oxide; nanoparticles

金属酸化物を 2 nm 以下まで微細化した超微小酸化物粒子は、比表面積の増大や量子性の顕在化によりバルクとは全く異なる性質を示すが、汎用性の高い合成法は未だ無い。当研究室では直径約 2 nm の親水性内部空間をもつ有機ナノケージ分子 OC を反応場として用いることで、粒径 1.9 nm の酸化鉄ナノ粒子を合成できることを報告している¹⁾。本研究では、粒子サイズに依存したバンド構造を示す酸化亜鉛に着目し、OC 包接型酸化亜鉛粒子(ZnO@OC)の合成および光学特性の調査をおこなった。

OC に 15 当量の Zn²⁺と 30 当量の NEt₃を添加した結果、Zn(II)8 核錯体(Zn₈@OC)が生成した(Fig. 1)。引き続いて過剰量の Zn²⁺と NEt₃を添加した反応溶液について TEM 測定をおこなったところ、平均粒径 2.1±0.2 nm の ZnO 粒子が観測された。平均粒径が OC の内径とほぼ一致していることから、観測された ZnO 粒子は OC に包接されていると考えられる。ZnO@OC のイミン部位をアミンに還元し光吸収特性を調査した結果、包接された ZnO のバンドギャップは 4.35 eV 以上であることが示唆された。
1) Nihei et al., *JACS*, **2018**, 140, 17753.

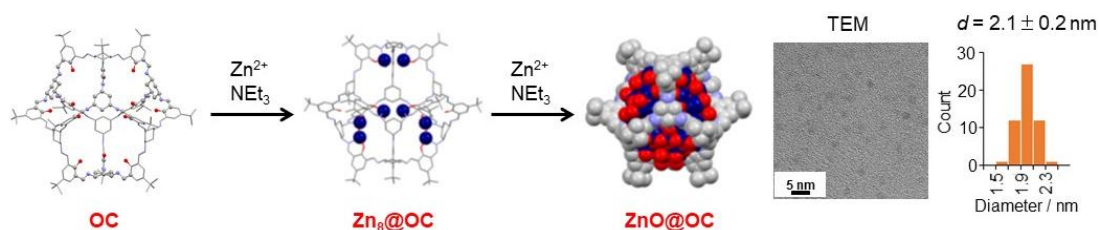


Fig. 1