

革新的ナノ色材の先導研究

研究代表者 大学院総合理工学研究科 物質系工学専攻 教授 伊藤征司郎
共同研究者 工学部応用化学科 准教授 岩崎 光伸

1. 背景

無機ナノ蛍光体は、従来の無機蛍光体微粒子を 100 分の 1 以上の大きさのナノメートルサイズまで微細化したものであり、次世代のプラズマディスプレイパネル(PDP)の蛍光体やナノバイオセンサなど新たな用途が期待されている。昨年度は、 LaPO_4 ナノ粒子に各種希土類イオンをドーブし、三原色に発光する「マルチカラーナノ蛍光体」を合成することに成功した。さらに、これらにナノコーティングすることで蛍光効率が飛躍的に増大することをみいだした。

もう一方のテーマである「フリップフロップ色材」(見る角度により色から赤色に連続的に変化するというフリップフロップ現象を有する色材)に関しては昨年度、赤系、橙系、黄色系のみならず、青赤系や青緑系のフリップフロップ色材の作製に成功している。

2. 目的

マルチカラーナノ蛍光体においては、 LaPO_4 ナノ粒子に Ce, Tb イオンを共ドーブさせて緑色ナノ蛍光体の作製を試みる。また、新しく YAG ナノ粒子の作製にも着手する。さらには、ナノコーティングについても研究を進める。

「フリップフロップ材料」に関しては、色彩変化の材料設計をすべく、色彩変化を干渉波とプラズモン吸収の理論計算によりシミュレーションすることを試みる。さらには、色彩を有する Al アノード酸化皮膜材の機能化についても言及する。

3. 研究組織

研究代表者である伊藤征司郎および共同研究者の岩崎光伸を中心として、「マルチカラーナノ蛍光体」は多木化学(株)黒田武利氏と、「フリップフロップ材料」は日本電気化学工業所(株)長谷川太一氏と共同研究を進めていく。

4. 研究方法

「マルチカラーナノ蛍光体」

ホスト酸化物となる金属塩とドーパントとなる希土類塩化物を溶解したアルコール溶液に、NaOH を予め溶解させておいたエタノール溶液を加熱還流下で所定量を 1 時間かけて

滴下し、さらに所定時間加熱還流を行うことにより合成した。その時の模式図 Fig.1 に示す。その後、遠心分離、洗浄、真空乾燥することで希土類イオンドープ無機酸化物ナノ蛍光体を得た。さらに、ナノ蛍光体を、コーティング剤を溶解させたエタノール溶液中に分散させることで、ナノ蛍光体表面に無機コーティングを行うことで表面改質をおこなった。

「フリップフロップ色材」

Al 基板の前処理： アセトンにて脱脂した純度 99.85% Al 板 (30W×50L×0.5T(mm)) を電解研磨することで。鏡面研磨した。

アノード酸化： 17wt% H_2SO_4 - 0.4g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混合浴中、浴温度 20℃、電流密度 1.0A/dm² の電解条件下で直流定電流電解を行い、厚さ 0.25 μm～1.0 μm の多孔質アノード酸化皮膜を形成させた。

合金ナノロッドの電析： 多孔質アノード酸化皮膜を形成させた Al 板を貴金属イオン含有浴中、浴電圧 6V、電析時間 3～20 分間と変化させて交流定電圧電解をおこない、Al アノード酸化皮膜の細孔中に貴金属ナノロッドを電析させた。

「色彩を有する Al アノード酸化皮膜材の機能化」

前処理を行った純度 99.5 % Al 板を、10～30 °C の 1.0～4.0 M H_2SO_4 溶液中、電圧 9～24 V、電解時間 20～40 分の各範囲で変化させて交流定電圧電解を行い、Al アノード酸化皮膜を形成させた。次に、これを 0.1 M CdSO_4 水溶液に温度 25～60 °C および時間 10～40 分の範囲で変化させて浸漬し、アノード酸化皮膜の細孔中に CdS を析出・固定化させた。

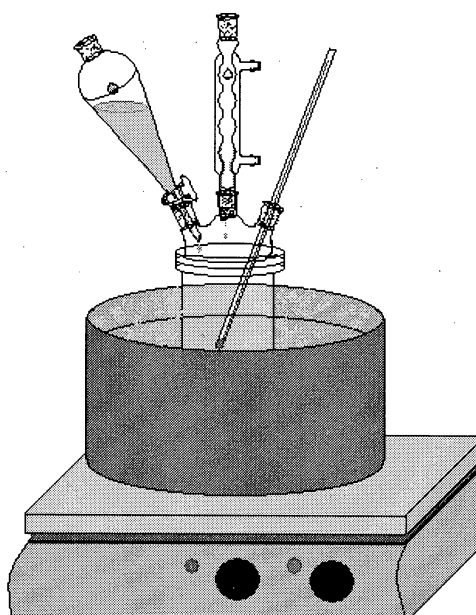


Fig.1 環境調和型合成法による無機酸化物ナノ粒子の合成の模式図

5. 研究成果

5. 1 マルチカラーナノ蛍光体

5. 1. 1 LaPO_4 : Ce, Tb ナノ蛍光体

エタノールと水を 1:1 の割合で混合した溶媒を用い、加熱還流時間を変化させて合成した LaPO_4 :1Ce,4Tb の TEM 写真を Fig.2 に示す。加熱還流時間 1 時間の場合、粒径は長軸 50 nm、短軸 10 nm 程度で、加熱還流時間を 2 時間以上にすると長軸 20 nm、短軸 5 nm 程度と粒径が小さくなっていることがわかる。したがって、粒径は加熱還流時間依存性を持つと考えられる。

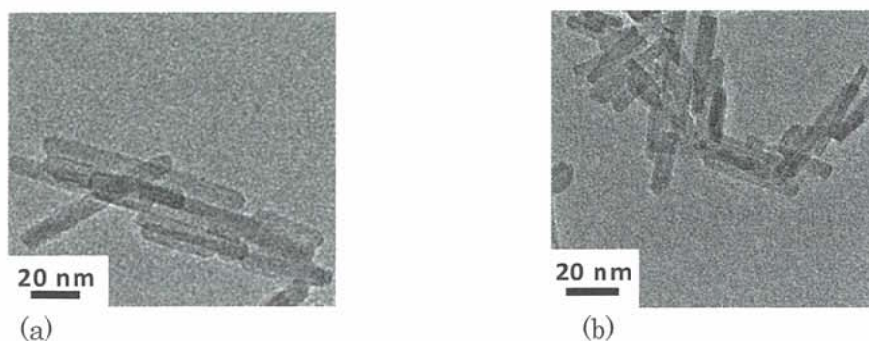


Fig.2 TEM photographs of $\text{LaPO}_4:1\text{Ce},4\text{Tb}$ prepared under various reflux time. (a)1h, (b)4h

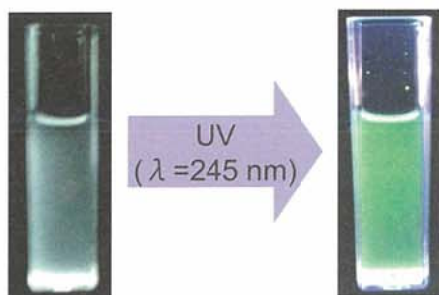


Fig.3 Fluorescence photographs

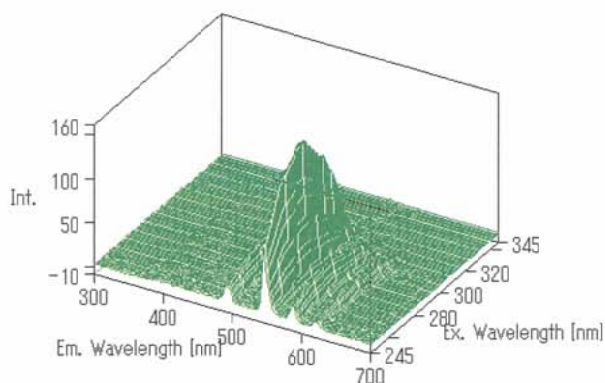


Fig.4 3D-spectra of $\text{LaPO}_4:1\text{Ce},4\text{Tb}$.

$\text{LaPO}_4:1\text{Ce},4\text{Tb}$ ナノ粒子をエタノールに分散させたもの(左)に、UV 照射したもの(右)の写真を Fig.3 に示す。UV 照射により、緑色に強く発光しているのがわかる。つぎに、エタノール量 50 ml と水量 50 ml を混合したものを溶媒にして合成した $\text{LaPO}_4:1\text{Ce},4\text{Tb}$ の三次元蛍光スペクトルを Fig.4 に示す。これより、最適励起波長は 274 nm、最大蛍光波長は 545 nm であることが確認できる。

$\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ と $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ の励起および蛍光スペクトルを比較すると、まず蛍光スペクトルは両者ピーク数、ピーク波長およびピーク強度比が同じである。これは、いずれの蛍光ピークも Tb^{3+} イオンの 4f-4f 遷移であるからである。一方、励起スペクトルでは、最大励起ピークは、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ では 260 nm で $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ では 274 nm であった。さらに、ピークの形もまったく異なっていることがわかる。このことから、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ では Tb^{3+} イオンが直接励起された基底状態に戻るときに発光するのに対して、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ では Tb^{3+} イオンとともに Ce^{3+} イオンも励起され、励起 Ce^{3+} イオンから Tb^{3+} イオンにエネルギー移動して Tb^{3+} イオンから発光する経路も存在することが明らかとなった。

つぎに、励起波長を 274 nm に固定して $\text{LaPO}_4:y\text{Ce},4\text{Tb}$ ($0.5 \leq y \leq 2.5$) の量子効率計算を行った結果を Fig.5 に示す。 $\text{Tb} 4 \text{ mol}\%$ に対して Ce を 1 mol% ドープさせたとき外部量子効

率が 9.9 %，内部量子効率が 38 % と最も量子効率が高くなることが確認できる。 $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ の量子効率は， $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ のものより大きかった。このことから，ドーブした Ce^{3+} イオンが量子効率増大に有効であったことがわかる。すなわち，励起された Ce^{3+} イオンから Tb^{3+} イオンにエネルギー移動することで Tb^{3+} イオンが励起されることにより，蛍光効率が上昇したものと考えられる。

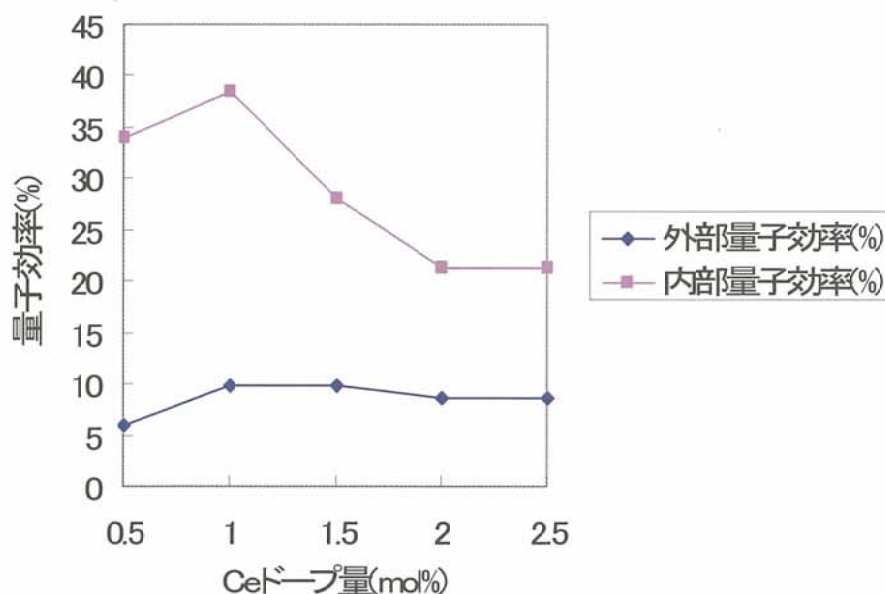


Fig.5 Internal and external quantum efficiencies of $\text{LaPO}_4:y\text{Ce},4\text{Tb}$.

5. 1. 2 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ナノ蛍光体

Y と Al のモル比を 3:5, 系内の pH を酸性, 中性, アルカリ性に変化させて作製し, 800°C で 1 時間焼成を行い水洗した各試料の XRD 回折パターンを Fig.6 に示す。酸性下で作製した場合, 沈殿物がメタノールでの洗浄の際に完全に溶解してしまい, 試料を得られなかった。アルカリ性下で作製した試料(a)では, $\text{Al}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ と YAG のピークが確認できる。また, 中性下で作製した試料(b)では, $\text{Al}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ のピークは確認できず, ほぼ単相の $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ができたといえる。このことから, $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 合成時における最適な系内の pH は中性であることがわかった。

つぎに, 溶媒にエタノールを用い,

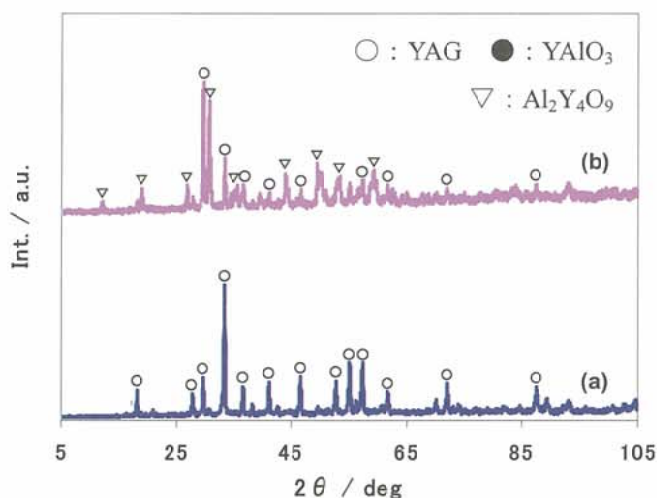


Fig.6 XRD patterns for YAG

1 段階焼成で 800°C で 1 時間熱処理後、水洗を行った試料の 3 次元蛍光スペクトルを Fig.7 に示す。このことから、最大励起波長 454 nm の励起光を照射すると 536 nm 付近に蛍光ピークが確認でき、YAG 結晶内に Ce がドーピングされているとわかる。蛍光スペクトル結果から、Ce³⁺ の 4f 軌道に存在する電子が 454 nm の励起光を照射すると 5d 軌道に励起され、この電子が基底状態に戻るときに 536 nm の蛍光が発したと考えられる。また、量子効率を求めた結果、外部量子効率が 9.4 %、内部量子効率が 28.1 %であった。量子効率自体はあまり高いとはいえないが、YAG:Ce³⁺ 緑色ナノ蛍光体を比較的低温で合成できたことは意義深い。

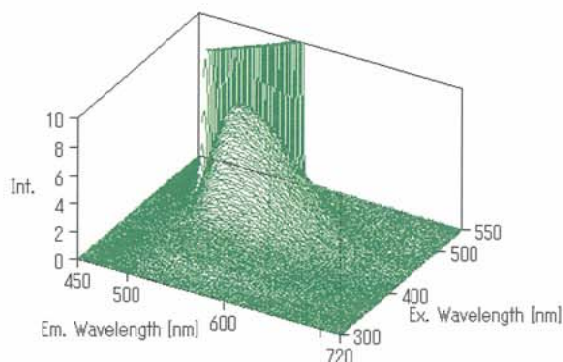


Fig.7 3D-spectra of YAG:Ce.

5. 2 フリップフロップ色材

Ag ナノロッドの電析時間を変えて作製した Ag ナノロッド電析 Al アノード酸化皮膜材 (Ag-AAO) の FF 現象を Fig.8 に示す。入射角により、色彩が徐々に変わっていることが明らかである。0.5 μm の膜厚を有するものでは、同じ膜厚でも電析時間の違いによって色彩が異なっていることが確認でき、バラエティーに富む色彩変化を持つものが作製可能であることがうかがえる。つぎに、フリップフロップ現象の色彩の数値化を行うために Ag-AAO 膜厚 0.5 μm、5 min 電析の多層膜色彩解析を行った。0.5 μm の Ag - AAO を Al₂O₃ - Air 層(99.1 : 0.9)、Al₂O₃ - Ag 層(99.2 : 0.8)および、Al 基板層の三層構造(カッコ数字は体積比)と仮定し、Ag プラズモン吸収も考慮した。Ag プラズモン吸収スペクトルに関しては既報を参考にした。解析方法は、以下のように行った。

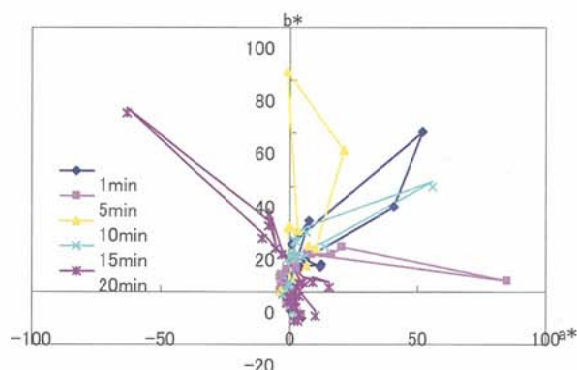


Fig.8 電析時間を変化させて作製した試料の色変化

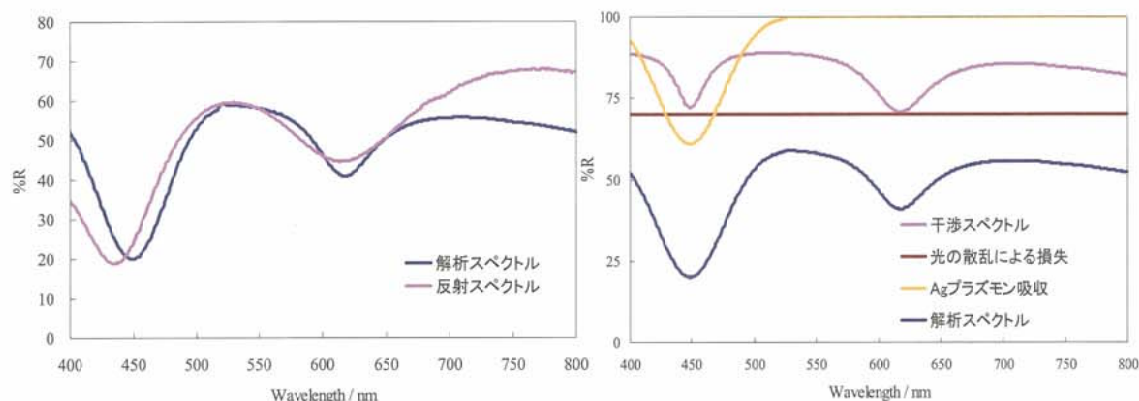


Fig.9 g-AAO 膜厚 0.5 μm の多層膜色彩解析

得られた反射スペクトルと Ag プラズモン吸収および散乱による吸収を足し合わせることで解析スペクトルを求めた。Ag プラズモン吸収によるものは約 450 nm を中心とした約 40%の吸収を持つピークであり、散乱は可視光全体に約 30%吸収するものとして考慮した。その結果、入射角 5°, 受光角 5°と固定した反射スペクトルと多層膜解析した結果を Fig.9 に示す。また、この 2 つのスペクトルから色彩の数値化を行った。結果を Table1 に示す。受光角 5°において、近紫外および近赤外領域を除いて誤差がほぼ 10%以下と良好な結果が得られた。Table1 において a^* , b^* 値ともに類似していることから色彩解析に成功したといえる。以上の解析に用いたサンプルの外観写真を Fig.10 に示す。写真からも角度によって色彩が異なることが確認できる。

Table 1. 色彩の数値化(受光角 5°)

	反射	解析
a^*	-20.6	-20.3
b^*	27.0	29.1

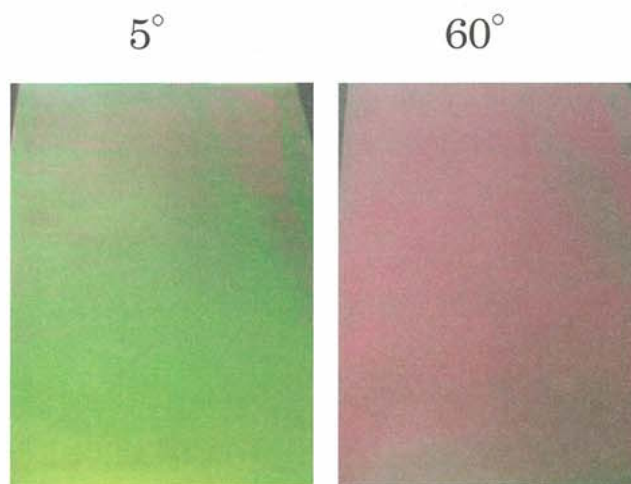


Fig.10 Ag-AAO 膜厚 0.5 μm の外観写真

5. 3 Al アノード酸化皮膜中への金属硫化物の固定化

アノード酸化皮膜とこれに CdS を固定化した皮膜の UV-vis 吸収スペクトルを Fig.11 に示す。アノード酸化皮膜では可視光域に吸収はみられないが、CdS を固定化した皮膜は 510 nm 以下に吸収がみられ、これは CdS の吸収端とほぼ一致している。

つぎに、紫外・可視光および可視光 ($400 \text{ nm} \leq \lambda$) 照射による、各皮膜のアセトアルデヒド気相光酸化分解試験の結果を Table2 に示す。 k は基板 1 dm^2 当たりの見かけの分解速度定数である。電圧 15 V 以上でアノード酸化した CdS 固定化皮膜には可視光活性が発現しているのがわかる。これは、電圧の増加にともなって、 H_2SO_4 溶液中の SO_4^{2-} が S^{2-} に還元されて皮膜中に取り込まれる量も増加し、それにもなって皮膜中の CdS 量が増加したためと思われる。また、電圧 18 V 以上で活性が大幅に増加している。一連の結果から、一般的傾向として次のことがいえる。①アノード酸化する際の浴温が高いほど活性が増加する。②触媒活性に対する H_2SO_4 濃度および電解時間の影響はそれほど大きくはない。③電圧 15 V でアノード酸化した場合、浸漬温度が高く、浸漬時間が長くなると、活性は低下する。④電圧 21 V でアノード酸化した場合は固定化条件によらず活性はほぼ一定である。

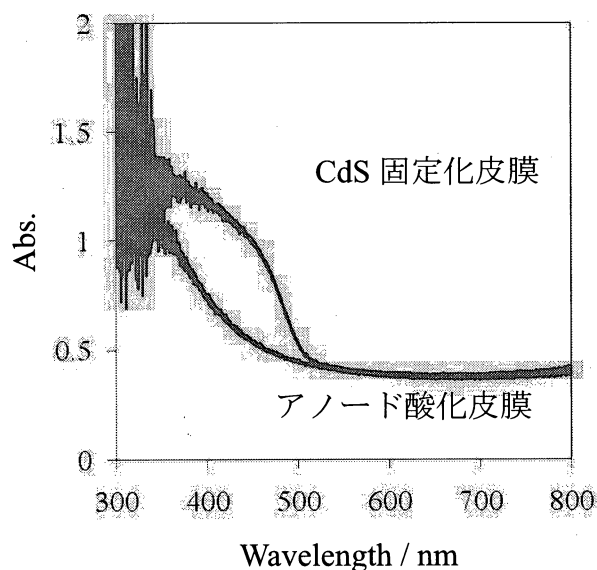


Fig.11 UV-vis spectra

アノード酸化条件

2.0 M H_2SO_4 , A.C. 21 V, 30 min, 20 °C

CdS 固定化条件

0.1 M CdSO_4 , 40 °C, 30 min

Table 2 Photocatalytic activities

測定試料		$k / \text{h}^{-1} \text{dm}^{-2}$	
		UV-vis	Vis
CdS 固定化皮膜	9 V	—	0.05
	12 V	—	0.03
	15 V	0.13	0.13
	18 V	0.74	0.73
	21 V	0.72	0.64
	24 V	—	0.55
アノード酸化皮膜	21 V	0.06	—

アノード酸化条件：2.0 M H_2SO_4 , A.C. 9–24 V , 30 min , 20 °C

CdS 固定化条件：0.1 M CdSO_4 , 40 °C , 30 min

6. 今後の展開

「マルチカラーナノ蛍光体」

希土類イオンドーパナノ蛍光体の表面を改質して、ガン細胞などと結合できる官能基を有するカップリング剤を化学結合することでナノバイオセンサとしての機能を付加させるとともに、より発光強度の高い無機ナノ蛍光体を作製する。

「フリップフロップ色材」

より多彩なフリップフロップ色材を作製する。フリップフロップ色材を多層膜解析することで、所望の色調変化を有するものを定量的に材料設計し、実験および理論の両面から色彩変化を相補的に解析し、最終的に所望のフリップフロップ色材を作製できるように研究を遂行していく。