

令和 2 年 5 月 25 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06801

研究課題名（和文）フルオロクロミック無機蛍光体の開発と応用

研究課題名（英文）Development and Application of Fluorochromic Inorganic Phosphors

研究代表者

藤原 忍 (Fujihara, Shinobu)

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：60276417

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：無機蛍光体は蛍光灯や白色LEDなどに使われている発光材料である。本研究では、外部からの物理的あるいは化学的な刺激を受けて発光特性が変化するフルオロクロミズムという新たな機能を無機蛍光体に付与することを目指した。実際に、水素ガスや過酸化水素など反応性の高い化学物質の存在下で発光強度が著しく低下するような応答性を確認することができ、化学センサなどへの応用を見込める無機蛍光体の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質の発光現象を利用して、身の回りの化学的および物理的情報を可視化する技術が注目されている。そのような物質のほとんどは有機物質であるが、繰り返しての利用や過酷な環境下での利用には、耐久性に優れた無機物質が望まれる。本研究では、無機蛍光体の発光特性が結晶の歪み、欠陥の生成、表面状態の変化などに対して敏感であることに着目し、水素ガスや過酸化水素に高感度に応答する無機物質の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：Inorganic phosphors are luminescent materials that are widely used in fluorescent lamps and white LEDs. In this study, we aimed at creating a new function in inorganic phosphors; it is fluorochromism that can be recognized as changes of luminescent properties in response to physical or chemical stimuli. Actually we have succeeded in synthesizing inorganic phosphors that are highly responsive to reactive chemical substances such as hydrogen gas and hydrogen peroxide. We believe that they are promising as materials in developing new types of chemical sensors.

研究分野：無機材料化学

キーワード：蛍光体 希土類元素 フルオロクロミズム 光物性 表面科学 イメージング 化学センサ 蛍光センサ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

発光を利用した化学的および物理的情報の可視化(イメージングおよびセンシング)が種々の工業あるいは医療分野において重要な要素技術となり始めてきた。例えば、がん細胞の酵素と共存しているときだけ発光する有機蛍光分子が開発され、手術時に細かく散らばったがん細胞のみを摘出するのに役立つようになった。一方で、有機分子は一般に化学的・熱的安定性に乏しく利用できる環境が著しく制限される。そこで、無機蛍光体の発光を利用してより過酷な環境下での化学的・物理的变化を可視化するいくつかの試みがなされた。とくに、燃焼系など極度の高温にさらされる材料の表面温度を、蛍光体を利用して測定する技術が注目された。化学的变化については、液体中での酸化還元反応や金属イオンの存在状況を蛍光体の発光挙動の変化を通して可視化する試みが当研究室を含むいくつかの研究グループで開始された。当研究室では、発光挙動の変化をフルオロクロミズムとして捉え、無機蛍光体における現象の理解と応用展開を目指した。

2. 研究の目的

無機蛍光体と外部環境との相互作用に基づくフルオロクロミズム現象発現のために必要な材料科学的基盤を構築し、その工学的応用技術を開発するために、以下の3つの目標を定めた。すなわち、第1に、相互作用の様式に応じたフルオロクロミズムの発現が可能な新規蛍光体を合成すること、第2に、良好なフルオロクロミズムを示す蛍光体のプロセッシングデザインと微細構造制御を行うこと、第3に、フルオロクロミズムに基づくセンシング・イメージングを実現する固体素子を開発することである。

3. 研究の方法

フルオロクロミック無機蛍光体の開発に向け、基礎ステージ(材料デザイン、合成実験、評価実験)から応用ステージ(固体光学素子の開発に向けた試験)へと段階的に研究を進めた。材料の種類に応じてそれぞれ副研究課題を設定し、多角的な視点からフルオロクロミズムの実現に関連した研究を、当研究室所属の大学院生の協力を得て同時に進行した。合成には、ゾル-ゲル法、水熱法、ソルボサーマル法、ウェットコーティング法など、蛍光体の微細構造制御に有利な種々の液相合成技術を採用した。評価には、所属機関保有の一連の分析・解析装置を使用するとともに、種々の応答性を評価できる実験系を新たに構築した。さらに、フルオロクロミズムの発現機構に応じて、得られた蛍光体を新しい固体素子として応用するための技術を研究協力者とともに開発した。

4. 研究成果

以下では、材料の種類と合成法に応じて設けた複数の副研究課題のなかで、とくに進展が見られた課題の主要な研究成果を、蛍光体の種類で分類して報告する。

(1) $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体のフルオロクロミズム

金属硝酸塩およびタングステン酸ナトリウム(Na_2WO_4)を原料に用いた水熱法により、約50 nmのサイズをもつナノ粒子が凝集して構成された大きさ約1.5 μm の $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ マイクロ粒子を合成した(図1)。 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体は、 CaWO_4 母体自体も青色発光を示し、さらに賦活した Eu^{3+} イオンの赤色発光も見られる。そこで、還元剤としてL(+)-アスコルビン酸(ビタミンC)、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウム(塩素系漂白剤の主成分)水溶液を用いて $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ の酸化還元応答性を調べた。その結果、青色発光と赤色発光では応答性が異なり、これらの発光の励起波長の違いから、紫(青色発光と赤色発光の混合)青(赤色発光の消滅)の2色スイッチングと、赤色発光のみの明滅スイッチングといった多角的なフルオロクロミズム現象が発現することを見いだした(図2)。この成果はECS Journal of Solid State Science and Technology誌にオープンアクセス論文として掲載された(<https://doi.org/10.1149/2.0171805jss>)。

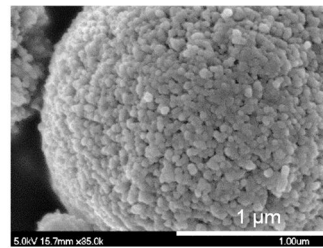


図1 水熱法を用いて得られた $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の走査型電子顕微鏡写真。

(2) $\text{Y}_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ のフルオロクロミズム

$\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ と $\text{Y}_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ は基本的に同じ結晶構造をもっている。 CaWO_4 中の Ca^{2+} を Eu^{3+} で置換すると必然的に格子欠陥が生じるが、 Y_2WO_6 中の Y^{3+} と Eu^{3+} は同じ価数のイオンなので置換による欠陥の生成はない。一般に、格子欠陥の存在は蛍光体の発光強度を低下させる最大の要因である。フルオロクロミズム発現の初期状態の発光強度は高

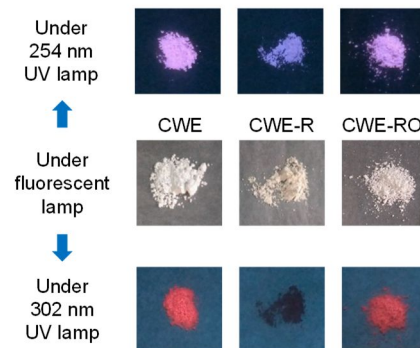


図2 フルオロクロミック $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体(CWE)の光学写真。CWE-Rは還元処理後、CWE-ROは還元・酸化処理後の試料。それぞれ、蛍光灯(真ん中)、254 nmの紫外線ランプ(上)、302 nmの紫外線ランプ(下)の照射下で撮影。

い方が望ましく、そのために $Y_2WO_6:Eu^{3+}$ は $CaWO_4:Eu^{3+}$ よりも優れた蛍光体であると予想した。実際に Eu^{3+} による赤色発光の強度は $Y_2WO_6:Eu^{3+}$ の方がはるかに高いことが確認された (図 3)。

次に、金属硝酸塩およびタングステン酸 (H_2WO_4) を原料に用いた水熱法により、約 50 nm のサイズをもつナノ粒子が凝集して構成された大きさ約 10 μm の $Y_2WO_6:Eu^{3+}$ マイクロ粒子を合成した。液体中での酸化還元応答性を調べようとしたが、 $Y_2WO_6:Eu^{3+}$ は L(+)-アスコルビン酸中で溶解してしまい困難であった。そこで、気相中での酸化還元応答性の調査に切り替えて研究を進めたところ、700 程度の高温で水素ガスと反応し発光強度が大きく減少することがわかった。さらに、空気(酸素)中で再加熱すると発光が復活することもわかった。これらの結果は無機蛍光体を用いた水素ガスセンサの可能性を示唆している。しかしながら、700 という温度はセンサとして使用するには高すぎる温度である。そこで、水素との反応性を高めて低温で使用できるように白金を触媒として用いることを考えた。実際に、一度合成した $Y_2WO_6:Eu^{3+}$ マイクロ粒子に後処理として白金ナノ粒子を担持したところ、担持プロセスおよび担持量の最適化により、150 で良好な水素ガス検知能力を発揮できるマイクロ粒子を得ることに成功した(図 4)。この温度は従来の半導体型水素ガスセンサの動作温度 400 よりもかなり低く、安全に使用できる光学式水素ガスセンサとして有望である。以上の成果は ACS Omega 誌にオープンアクセス論文として掲載された (<http://doi.org/10.1021/acsomega.9b04476>)。

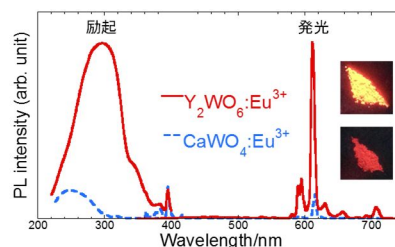


図3 $CaWO_4:Eu^{3+}$ 蛍光体と $Y_2WO_6:Eu^{3+}$ 蛍光体の励起・発光スペクトルの強度の比較。図中の写真は紫外線照射下における $CaWO_4:Eu^{3+}$ (下) と $Y_2WO_6:Eu^{3+}$ (上) の発光の様子。

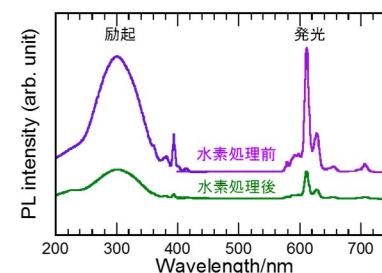


図4 Ptナノ粒子を担持した $Y_2WO_6:Eu^{3+}$ 蛍光体の水素処理 (4% H_2 /96% N_2 雰囲気下 150°C で 15 分間保持) 前後の励起・発光スペクトル。

700 程度の高温で水素ガスと反応し発光強度が大きく減少することがわかった。さらに、空気(酸素)中で再加熱すると発光が復活することもわかった。これらの結果は無機蛍光体を用いた水素ガスセンサの可能性を示唆している。しかしながら、700 という温度はセンサとして使用するには高すぎる温度である。そこで、水素との反応性を高めて低温で使用できるように白金を触媒として用いることを考えた。実際に、一度合成した $Y_2WO_6:Eu^{3+}$ マイクロ粒子に後処理として白金ナノ粒子を担持したところ、担持プロセスおよび担持量の最適化により、150 で良好な水素ガス検知能力を発揮できるマイクロ粒子を得ることに成功した(図 4)。この温度は従来の半導体型水素ガスセンサの動作温度 400 よりもかなり低く、安全に使用できる光学式水素ガスセンサとして有望である。以上の成果は ACS Omega 誌にオープンアクセス論文として掲載された (<http://doi.org/10.1021/acsomega.9b04476>)。

(3) $YVO_4:Eu^{3+}$ のフルオロクロミズム

$YVO_4:Eu^{3+}$ は古くから知られている代表的な赤色蛍光体の 1 つである。本研究では、バナジウムアルコキッドを有機相に、希土類塩化物を水相に溶解させて得られる互いに不混和な液液 2 相系を用いたゾル-ゲル法により、 $YVO_4:Eu^{3+}$ ナノ/マイクロ構造体を粉体および基板上に固定した膜として作製した。窒素吸着を用いた表面構造解析により、得られた構造体は階層的な多孔質構造を有する高比表面積な蛍光体粒子であることがわかった。これを用いた化学センシングの対象を殺菌技術への応用が期待される過酸化水素とし、多孔質構造および粒子全体のサイズをさまざまに制御し、過酸化水素への応答性を調べた。その結果、 $YVO_4:Eu^{3+}$ ナノ/マイクロ構造体は表面に過酸化水素が吸着した状態では赤色発光の強度が大きく低下し、過酸化水素を取り除くと強度が回復することがわかった。さらに、2 相プロセスにおける溶液組成の改善や添加物の効果により機械的強度の高い膜試料 (図 5a) を得ることができ、水溶液中の過酸化水素の濃度に対する定量的な発光強度の変化 (図 5b) と、気相中の過酸化水素に対する高速かつ高感度な応答性を実現することができた。以上の成果の一部は ACS Omega 誌にオープンアクセス論文として掲載されるとともに (<http://doi.org/10.1021/acsomega.9b02915>)、Journal of the Ceramic Society of Japan 誌 2020 年 8 月号にも掲載予定である。

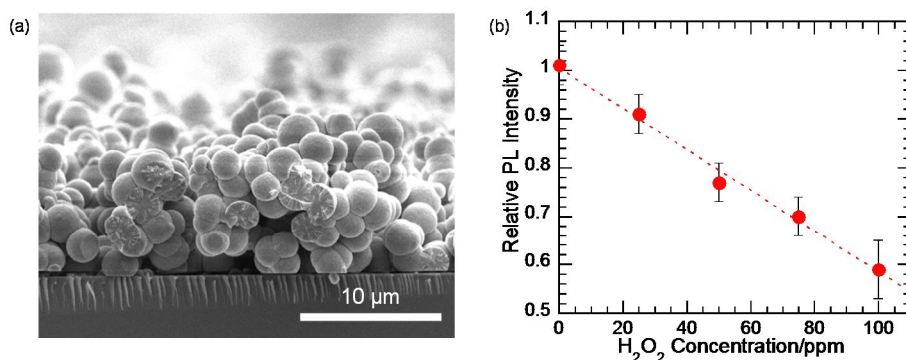


図5 (a) 2相ゾル-ゲル法を用いて石英ガラス基板上に析出させた $Y_2WO_6:Eu^{3+}$ 蛍光体膜の走査型電子顕微鏡写真。(b) (a) の膜を種々の濃度の過酸化水素水溶液中に室温で 10 分間浸漬した後の発光強度の変化 (純水に浸漬した場合を 1 として規格化)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 S. Takasu, M. Hagiwara, and S. Fujihara	4. 巻 1
2. 論文標題 Hydrothermal Synthesis of Monodispersed CeP04:Tb3+ Porous Microspheres and Their Redox-responsive Luminescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 SN Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s42452-019-0854-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 K. Motomiya, K. Sugita, M. Hagiwara, and S. Fujihara	4. 巻 4
2. 論文標題 Biphasic Sol-Gel Synthesis of Microstructured/Nanostructured YV04:Eu3+ Materials and Their H2O2 Sensing Ability	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 20353-20361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b02915	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 M. Muroi, M. Hagiwara, and S. Fujihara	4. 巻 8
2. 論文標題 Fabrication and Refractive Index Control of Transparent and Luminescent Hf02:Ln3+ (Ln3+ = Eu3+, Tb3+) Thin Films for Enhanced Surface Emissions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 R169-R175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0041912jss	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Y. He, R. Hara, M. Hagiwara, and S. Fujihara	4. 巻 5
2. 論文標題 Synthesis of Pt-loaded Y2W06:Eu3+ Microspheres and Their Hydrogen-sensitive Turn-off Luminescence	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 6697-6704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b04476	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 K. Motomiya, M. Hagiwara, and S. Fujihara	4. 巻 -
2. 論文標題 Effect of Micro-/Mesoporous Structures on H2O2 Sensing Ability of YVO4:Eu3+ Phosphor Particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Y. Tsuchiya, M. Hagiwara, and S. Fujihara	4. 巻 7
2. 論文標題 Fluorochromic Properties of Undoped and Ln3+-doped CaWO4 Phosphor Particles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 R50-R56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0171805jss	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 T. Umehara, M. Hagiwara, and S. Fujihara	4. 巻 787
2. 論文標題 Synthesis of Hollow and Aggregated CeO2:Sm3+ Microspheres and Their Redox-responsive Luminescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 1074-1081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2019.02.129	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計30件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 S. Fujihara, H. Ye, R. Hara, and M. Hagiwara
2. 発表標題 Synthesis and Fluorochromic Properties of Eu3+-activated Tungstate Phosphors
3. 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Fujihara, H. Takahashi, T. Umehara, and M. Hagiwara
2. 発表標題 Surface Reactivity of Metal Oxide Nanocrystals as Evaluated by Optical Characterization
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Ye, M. Hagiwara, and S. Fujihara
2. 発表標題 Liquid-phase Synthesis of Pt-loaded Y ₂ W _{0.6} :Eu ³⁺ Phosphor Particles for Hydrogen Gas Sensing
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本宮香純, 萩原学, 藤原忍
2. 発表標題 表面活性な蛍光体粒子の新規合成とH ₂ O ₂ 蛍光センシング
3. 学会等名 第39回電子材料研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原忍
2. 発表標題 表面構造制御に基づくスマートな希土類蛍光体の創製と化学センシングへの応用
3. 学会等名 第34回希土類討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 本宮香純, 萩原学, 藤原忍
2. 発表標題 2相ゾル-ゲル法によるYVO ₄ :Eu ³⁺ ナノ/マイクロ構造体の作製およびH2O2センシング
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会第16回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Fujihara and M. Hagiwara
2. 発表標題 Design and Fabrication of Antireflective Luminescent Coatings by Liquid Processes
3. 学会等名 Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤原忍, 叶洪, 原莉沙子, 萩原学
2. 発表標題 Eu ³⁺ 賦活タングステン酸系蛍光体の微細構造制御とフルオロクロミック特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 本宮香純, 萩原学, 藤原忍
2. 発表標題 無機蛍光体の構造制御に基づくH2O2蛍光センシング機構の構築
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 室井美穂, 萩原学, 藤原忍
2. 発表標題 希土類ドーパフニア薄膜の構造ならびに発光制御
3. 学会等名 第38回エレクトロセラミックス研究討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Ye, M. Hagiwara, S. Fujihara
2. 発表標題 Synthesis of Y ₂ W ₀₆ :Eu ³⁺ particles by hydrothermal method for luminescence sensing applications
3. 学会等名 第38回エレクトロセラミックス研究討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 本宮香純, 萩原学, 藤原忍
2. 発表標題 2相ゾル-ゲル法によるYV ₀₄ :Eu ³⁺ ナノ/マイクロ構造膜の作製およびH ₂ O ₂ センサーへの応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Ye, M. Hagiwara, S. Fujihara
2. 発表標題 H ₂ Reduction Response of Pt/Y ₂ W ₀₆ :Eu ³⁺ Phosphor Particles for Sensing Application
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Fujihara, R. Hara, Y. Tsuchiya, and M. Hagiwara
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Fluorochromic Phosphor Materials
3. 学会等名 The 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 室井美穂、萩原学、藤原忍
2. 発表標題 HfO ₂ :Ln ³⁺ 透明薄膜蛍光体の作製と光学特性の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 室井美穂、萩原学、藤原忍
2. 発表標題 HfO ₂ :Ln ³⁺ 蛍光体を利用した光学薄膜の作製および発光特性の評価
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 本宮香純、萩原学、藤原忍
2. 発表標題 2相ゾル-ゲル法で合成したYVO ₄ :Eu ³⁺ ナノ/マイクロ構造膜によるH ₂ O ₂ センシング
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

無機材料の光機能アセンブリー
<http://www.applc.keio.ac.jp/~shinobu/research1.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----