

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560682
 研究課題名（和文） 絶縁性金属酸化物材料のナノスケール形態制御による表面活性化と新機能の開発
 研究課題名（英文） Surface activation and functionalization of insulating metal oxide materials by nano-scale morphology control
 研究代表者
 藤原 忍 (FUJIHARA SHINOBU)
 慶應義塾大学・理工学部・准教授
 研究者番号：60276417

研究成果の概要：レアメタルの一種である希土類化合物に対して、その形態をナノスケールで制御することにより、おもに表面を活性化して新しい機能を付与することに成功した。酸化セリウムでは、その形状をナノキューブ状およびナノニードル状に作り分けることで、賦活された希土類イオンの発光を制御することができ、酸化イットリウムではマクロポーラスな形状とすることで、粒子内部表面を有効利用した発光特性が得られた。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2007 年度 | 2,300,000 | 690,000 | 2,990,000 |
| 2008 年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：機能性セラミックス，蛍光体，ナノ結晶，光学特性，多孔質材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 材料とナノテクノロジー

無機材料におけるナノマテリアルサイエンスの進歩はめざましく、国内はもとより世界中の材料研究者がしのぎを削って新規な合成手法の開発と付加価値の高い機能の創製に取り組んできた。特に、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2)、酸化ガリウム (Ga_2O_3) などのいわゆる酸化物半導体に対して、「ナノ」を冠にした学術論文が数多く掲載され、実際にその微細構造をナノスケールで制御することによって、光触媒、色素増感太陽電池、発光素子、固体ガスセンサーといった物理化学・電気化学デバイスの特性向上につながる例が多く示され

た。研究代表者もこの分野において独自の合成方法を開発し一定の成果を得ていた。しかしながら、上記のようなナノ物質の合成に関する研究はもはや成熟期を越えてルーチン化しており、真に新しい合成手法の開拓、物性の顕著なナノサイズ依存性の証明、あるいはナノ物質で構成されたデバイスの定量的な性能評価などを行わずしては社会に役立つテクノロジーとはなり得ないとの認識が示された (W. E. Buhro, Chem. Mater. 16 (2004) 1)。

(2) ナノ材料の電子物性

ところで、酸化物に限らずカルコゲナイド物質 (ZnS , ZnSe , CdSe など) や単元素物

質 (Si, Ge など) 半導体のナノ構造制御によって現れる電子物性変化は, その電子構造の粒子サイズ依存性に起因するものである。粒子サイズが数ナノメートル程度に小さくなると, 電子エネルギーが離散的になってバンドギャップが増大するとともに, 空間的に制限された電子 (励起状態では電子 - ホール対) は閉じ込め効果を受ける。これに対して電子 (あるいはホール) 移動度の極めて低い絶縁性のワイドギャップ酸化物材料では, このような効果が見込める粒子のサイズは 1 nm よりも小さく, 現実的にはバンド構造に基づく機能制御は期待できないと考えられてきた。研究代表者が提案した「絶縁性金属酸化物材料のナノスケール形態制御による表面活性化と新機能の開発」では, 電子の移動ではなく電子の局在化によってもたらされている機能に着目しており, 具体的には表面・界面での触媒作用や外部エネルギーによる電荷移動遷移とそれにもなう発光現象などをいう。

(3) 局在化電子の特徴

局在化した電子が機能を発揮する代表的な例として希土類イオンの 4f 電子が挙げられる。希土類酸化物の電子遷移による発光現象は古くから知られ蛍光体などに応用されている。希土類酸化物のナノ構造化によってもたらされる変化はおもに構造的変化であり, このことが機能物性に及ぼす影響を調べる研究がなされてきた。例えば赤色蛍光体として用いられる $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の発光強度に対するサイズ依存性が調べられ, 80 nm から 5 nm に粒子サイズを減少させることにより発光強度の低下とスペクトルのブロード化が確認された (Zhang et al., *J. Colloid Interf. Sci.* 262 (2003) 588)。 Y_2O_3 は電子絶縁性化合物であり, 5 nm のサイズでは量子サイズ効果は起こらない。 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の電子励起は酸化物イオン (O^{2-}) から Eu^{3+} への電荷移動という局在化過程によって起こるため, 例え電子の閉じ込めが起こってもほとんど意味がない。発光強度の低下は構造の微細化が Eu^{3+} 周囲の歪みの増加および表面欠陥の増大を引き起こすことを示している。これに対して当時, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の発光特性に関して大変興味深い実験結果が示された。すなわち, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ をナノチューブ化すると, ミクロンサイズの市販バルク蛍光体粒子に匹敵するくらいの発光特性を示すというのである (Sekita et al., *Phys. Stat. Solidi B* 241 (2004) R71; 神哲郎ら, 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム予稿集, p. 72)。これが意味するところは, 希土類酸化物の物性がナノスケールという大雑把な尺度では議論できず, より精密な微細構造の変化によって支配されているということである。

(4) 本研究の意義

以上のことから, 局在化電子が表面や界面といった空間に曝された際の物性変化を調べることは, 科学的にも材料の応用においても大変興味深い研究対象であると研究代表者は考えた。

2. 研究の目的

(1) 酸化セリウムのナノ構造制御

電子絶縁性金属酸化物に対して研究代表者が以前から興味をもって材料研究を行っているのは, 蛍石型立方晶構造をもつ酸化セリウム (CeO_2) であり, その結晶成長と構造制御および機能物性に関する調査を進めてきた。これまでの研究で研究代表者は, 結晶学的異方性のない CeO_2 に対して, (1) 化学溶液析出法を用いて作製した薄膜における (100) 優先配向性の付与 (Fujihara et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* 109 (2001) 793), (2) 塩化物水溶液中でのオキシ炭酸セリウム前駆体の異方性結晶成長を利用した形状制御 (Oikawa and Fujihara, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2036), (3) 水熱法による CeO_2 ナノロッドの合成 (東根・藤原, 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム, 2006) といった成果を得るに至っている。特に, ナノロッドの合成時にナノチューブ化の可能性を強く示唆する結果も得られている。 CeO_2 は Ce^{3+}/Ce^{4+} の局在電子の出入りと関連した酸素貯蔵能を有しており, これを利用して自動車排ガス触媒や燃料電池用固体電解質に應用されている。また, 光学的には O^{2-} から Ce^{4+} への電荷移動遷移吸収による紫外線遮蔽剤としての役割も重要である。ナノ構造化によりこれらの用途における性能改善はもとより, 新たな機能の創製も期待されるところである。

(2) 酸化イットリウムのマクロ/ナノ階層構造制御

また, 蛍光体材料のホスト結晶として知られる Y_2O_3 のミクロンサイズ粒子に対し, その内部を表面とつながった空洞にし, 外部光との新しい相互作用様式をもたらしようなフォトリック結晶性粒子を新たに開発することを第 2 の目的とした。これは, ナノ粒子の最表面ではなく, 大きな粒子の内部に多数のナノ表面空間を作り出すという新しい試みである。具体的には, Y_2O_3 に Eu^{3+} を賦活した赤色蛍光体粒子について, このフォトリック結晶性粒子の構造と内部からの発光との相互作用について調査することとした。

3. 研究の方法

(1) CeO_2 系材料の合成

化学液相法および水熱反応法を用いてナ

ノスケールで形態を制御した CeO_2 の合成・評価実験を行った。この場合、単に原料を混ぜて焼くというような従来の固相反応法の考え方ではなく、精密な前駆体のケミカルデザインを行った。すなわち、金属イオン溶液を前駆体として用いた場合の出発原料、溶媒、溶液の反応温度と反応時間を詳細に検討した。また、ナノ構造化するためには、結晶の析出反応の制御が必要であるが、水熱反応装置に加えて本補助金により購入したスプレードライヤーを用いた合成法も導入した。さらに、オキシ炭酸セリウム結晶成長や CeO_2 と CaF_2 の固溶体を合成することにより、より幅広く CeO_2 ナノ構造体の合成、構造ならびに物性の間の関係を調べた。

(2) Y_2O_3 系材料の合成

マクロポーラス Y_2O_3 の合成・評価実験では、粒子の階層構造制御のためにポリスチレン球状粒子 (PSL) テンプレートを使用し、スプレードライヤーにて造粒したのち焼成を行って試料を作製した。さらに Eu^{3+} を賦活して、得られた材料の形態と発光特性の関係を調査した。

(3) 解析・評価

試料の解析・評価には熱重量 - 示差熱分析 (TG-DTA), X 線回折装置 (XRD), X 線光電子分光計 (XPS), フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR), ラマン分光光度計, 紫外 - 可視分光光度計, 蛍光分光光度計, 電界放射走査型電子顕微鏡 (FESEM), 高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) を用いた。

4. 研究成果

(1) CeO_2 の形態制御と機能化

触媒や光学材料などの応用例をもつ機能性材料として広く用いられている CeO_2 に特異な形状を持たせることを目的として研究を行った。球状の微粒子, 多面体状の粒子, ナノロッド, ナノニードル, ナノキューブの形状の粒子を作製した。

最初に, CeCl_3 を原料に用い, 溶液中に溶存して Ce^{3+} を Ce^{4+} に酸化させてしまう O_2 を取り除き, 塩基性の溶液中で $\text{Ce}(\text{OH})_3$ を生成させ, さらに水熱条件下で成長させることでナノチューブの形状をもった粒子の合成を目指した。しかし, 生成した粒子の形状は球状の粒子であり, 水熱条件下で $\text{Ce}(\text{OH})_3$ が直接 CeO_2 に酸化分解したことが考えられる。

そこで, セリウム源として硫酸セリウム () ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$) を用いて, ナノチューブを作製することを目指し実験を行った。この実験では一部にはナノロッド状の粒子が生成していることを確認したが, その多くが微粒子であり凝集していることが分かった。一部にナノロッド状の粒子が得られたという結

果は, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いて NaOH 水溶液で処理をするという塩基性条件下において一部で $\text{Ce}(\text{OH})_3$ が生成しそれが成長したと考えられる。しかし, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ は水に対する溶解度が小さく水熱条件下で溶解し過飽和度が大きくなったことで, 微粒子が生成してしまったのだと考えられる。このことは, 前駆体溶液をつくる際に温度を上げるなどして $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ を溶解させれば, CeO_2 のナノロッドやナノチューブのような1方向に成長した結晶を合成できる可能性があることを示唆しており, この点は今後の調査を要する。

次に, 添加剤の影響を検討した。添加物としてエチレンジアミンおよびオクタデシルアミンを添加し, イオン交換水と無水エタノールの混合溶媒を用いることで, CeO_2 ナノロッドを合成することを目指した。この実験では, ナノロッドではなく多面体状の微粒子が生成した。これは, 上記の CeCl_3 の場合と同様に溶液に存在している O_2 の影響が考えられ, 生成する $\text{Ce}(\text{OH})_3$ を部分的に酸化したと考えられる。これらの結果をあわせると, 溶存している酸素は $\text{Ce}(\text{OH})_3$ が水熱反応で成長することを阻害するといえる。このため, NaCl などの塩化物を添加し溶液への O_2 の溶解度を減少させて合成する方法が考えられ, 1方向に成長した CeO_2 の合成への有効性について調査していく必要がある。

最後に, 原料に $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を用いて, 高濃度の NaOH 水溶液中における CeO_2 のナノロッドおよびナノキューブの合成を目指した。この実験では, 合成条件を詳細に調べることによってナノロッドおよびナノキューブの生成に成功した。特に, 水熱温度の変化によって, これらの形状をつくり分けることができることを見出したことは注目すべき成果である。 Sm^{3+} をドープすることで, その発光について調べたところ形状によって強度に違いが生じることが明らかとなり, これはロッドに生じる歪や欠陥によるものと考えられる。このため, 本研究で開発された合成法では, CeO_2 の形状を制御することによって, 結晶構造 (特に表面構造) に変化を与えその物性を変えることができるといえる。

以上のアプローチとは別に, 尿素の加水分解を利用し低過飽和な状態から優先的にガラス基板上に不均一核生成を引き起こし結晶成長させる化学浴析出法 (Chemical Bath Deposition; CBD 法) を用い, 斜方晶オキシ炭酸セリウム $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の針状結晶を析出させ, これを熱分解することによって CeO_2 ナノ構造体を得るプロセスを見出した。原料のセリウム塩濃度を変えることによってナノ構造体の微細構造が制御できることがわかった。 $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶の熱処理によって得られる CeO_2 は数 nm サイズの微結晶の集合体であるため, これを生かした新

しい機能の発現あるいは従来の機能の向上が期待される。

光機能をさらに追究するために、トリフルオロ酢酸を用いたゾル-ゲル法により CeO_2 と同様の蛍石型構造を持つフッ化カルシウム (CaF_2) との固溶体を作製し、これに賦活剤としてドーブした Eu^{3+} および Sm^{3+} の発光特性への影響を調査した。その結果、 CaF_2 を 10% 含む試料において CeO_2 単体に比べて発光強度の上昇が見られた。このことは、 CeO_2 の機能制御において、酸化物だけではなくフッ化物との固溶も有望であることを示している。

CeO_2 の光学特性、特に発光に関するものは、研究代表者の研究グループが先行しており、本研究によって明らかとなったナノ構造と発光特性の関係は、光機能材料化を進める上で重要な成果のひとつである。

(2) マクロポーラス Y_2O_3 粒子の創製

スプレードライ法を用いてユーロピウムをドーブした Y_2O_3 のマクロポーラス蛍光体の作製およびその光学特性評価を目的とした。特に、空気と Y_2O_3 とで構成される屈折率変調の空間を周期的にならべることによって起こる光学特性に注目した。

まず、酢酸イットリウムを原料として独自に考案した二段階スプレー熱分解法を用い、各種制御条件を変えて $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ を作製し、それぞれの形状及び蛍光特性について検討を行った。最初に行った実験では、マクロポーラス蛍光体粒子の高温、長時間焼成での作製に成功した。この時、粉体を回収してから炉焼成するまでに粉体を空気にさらしている時間が多く、水和してしまったため粒子の凝集が顕著にみられた。TG-DTA 測定によって、PSL と酢酸塩の熱分解機構を調査したところ、酢酸塩は二段階の熱分解反応を経て酸化物になることがわかり、PSL は約 270-350 °C で燃焼した。第一段階での酢酸塩から炭酸塩への熱分解は 200-270 °C の間で起こり、第二段階での酸化物への熱分解による重量変化は 350 °C で起こった。これらの事実を踏まえ、続いての実験では粉体を回収してからすばやく炉焼成を行った。また、原液、噴霧、焼成の条件を順番に制御し、最も強い発光を示す蛍光体合成の最適条件を模索した。

次に、固相法で合成した粒子、高密度のナノ粒子およびマクロポーラス粒子を作製し、光学特性の比較・検討を行った。蛍光特性は高密度ナノ粒子と比較すると、マクロポーラス粒子では強度が下がっていた。しかし、UV ランプを上から照射し、またトランスイルミネーターによる下からの 254 nm 紫外線の照射を行った際、見た目に著しい輝度の低下は見られなかった。また、拡散反射率を測定したところ、いずれの焼成方法で合成された粒

子においても、マクロポーラス粒子がもっとも拡散反射率が低く、粉体も白色であったため、内部ポアによる光散乱が起きていることが分かった。合成条件を最適化した結果、マクロポーラス蛍光体の発光強度は、通常の試料に対して約 70% に達した。

以上、本研究ではマクロポーラス粒子による特異的な光学特性の発現が見られた。これらの成果は先行研究がなくオリジナリティーの高いものである。今後の展望としては、マクロポーラス粒子を薄膜状に均一に並べ、1 つの粒子による光学特性に注目をしていき、さらなる高機能化を追及していきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 6 件)

式部玲・藤原忍、スプレー法を利用したマクロポーラス蛍光体の作製と発光特性、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009 年 3 月 16 日、野田市・東京理科大学

佐藤弘樹・藤原忍、希土類イオンドーブ CeO_2 - CaF_2 固溶体の合成と評価、日本セラミックス協会 2009 年年会 2009 年 3 月 16 日、野田市・東京理科大学

吉田泰隆・藤原忍、化学浴析法を利用したセリウム化合物ナノ構造体の作製、第 47 回セラミックス基礎科学討論会、2009 年 1 月 8 日、大阪市・大阪国際会議場

藤原忍・吉田泰隆・東根泰葉、水熱反応を利用した酸化セリウム結晶の異方性形態制御、日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム、2008 年 9 月 18 日、北九州市・北九州国際会議場

佐藤弘樹・藤原忍、希土類イオンドーブセリア系固溶体の発光特性、日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム、2008 年 9 月 18 日、北九州市・北九州国際会議場

吉田泰隆・藤原忍、Shape-Selective Synthesis of CeO_2 Nanorods and Nanocube, 10th International Conference on Ceramic Processing Science, 2008 年 5 月 27 日、愛知県犬山市・犬山国際観光センター

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 忍 (FUJIHARA SHINOBU)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：60276417

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし