

機関番号：34315

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560632

研究課題名（和文）酸化ゲルマニウム及び酸化タンタル系蛍光体・光触媒材料のゾル・ゲル法による作製

研究課題名（英文）Sol-gel preparation of phosphor and photocatalyst materials based on germanium and tantalum oxides

研究代表者

小島 一男（KOJIMA KAZUO）

立命館大学・生命科学部・教授

研究者番号：30131311

研究成果の概要（和文）：

ゾル・ゲル法により作製した、マンガンとユウロピウムイオンを含む酸化亜鉛 - 酸化ゲルマニウムの緑色蛍光体は、3 時間以上続く長い残光を示した。マンガンイオンを含む酸化マグネシウム - 酸化亜鉛 - 酸化ゲルマニウムセラミックスは、組成に依存して赤、黄、緑色の蛍光体となった。高い光触媒性を示すゲルマン酸亜鉛の透明薄膜の作製に成功した。この膜にマンガンイオンを添加すると強い緑色蛍光を示した。酸化タンタル光触媒薄膜も作製できた。

研究成果の概要（英文）：

Sol-gel derived zinc oxide-germanium oxide green-color phosphors, doped with manganese and europium ions, showed long afterglow lasting for over 3 hours. Magnesium oxide-zinc oxide-germanium oxide ceramics, doped with manganese ions, were found to be red, yellow, or green phosphors, depending on the ceramics composition. Zinc germanate transparent thin films, prepared by sol-gel method, showed high photocatalytic activity. These films doped with manganese ions emitted intense green phosphorescence. Tantalum-oxide photocatalytic thin films were also produced.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：無機物理化学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：蛍光体、光触媒、薄膜、酸化ゲルマニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化タンタル、ゾル・ゲル法、

1. 研究開始当初の背景

（1）蛍光体および光触媒の研究は、現在、国内外で非常に活発に行われており、例えば国内では毎年、日本化学会、日本セラミックス協会、応用物理学会、日本希土類学会などでシンポジウムが組まれ、数多くの研究発表がなされている。

蛍光体は、この半世紀において、初期の白黒テレビからカラーテレビのブラウン管用、

液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイと高品質化、大型化、薄型化が進み、より高機能の蛍光体が開発され実装されてきた。また蛍光体は顔料や塗料への利用も多い。しかし、液晶テレビで暗色（特に黒色）の発色が難しいこと、また高速の動画再生時における残像現象など、問題点も残されている。さらに光の三原色である青・緑・赤色蛍光体の高輝度化、色純度や解像度の向上の点で改良が求めら

れている。環境への影響を考慮して、水銀や鉛等の使用を制限することや省エネルギー化に向けた発想も必要である。残光体については、従来の主な研究対象は酸化物結晶に希土類の Eu^{3+} イオンを添加したものであったが、最近、亜鉛ホウケイ酸塩系ガラスに Tb^{3+} を添加した新規長残光体が報告された。光触媒では、特に TiO_2 光触媒の研究が国内外で極めて盛んであるが、 TiO_2 以外の新規光触媒の開拓も必要とされている。

(2) 無機蛍光体の多くは希土類や遷移金属イオンを母体材料に含有させて作製される。母体材料の多くは SiO_2 系材料である。これに対して GeO_2 系や Ta_2O_5 系材料は、屈折率が高く、フォノンエネルギーが低いため、ドープした希土類や遷移金属イオンの発光により適した母体材料となる。

(3) 申請者は約 18 年前から、独自にゾル・ゲル法によって作製した GeO_2 系や Ta_2O_5 系のガラス及びセラミックス発光材料の研究を行ってきた。また TiO_2 光触媒については、金微粒子含有 TiO_2 膜に関する論文を公表してきた。

(4) ZnO-GeO_2 及び MgO-GeO_2 を用いる蛍光体については、 ZnO または MgO を用いることによって母体材料の構造が変化し、 Mn^{2+} による発光波長が変化することを既に報告した。すなわち、 ZnO-GeO_2 および MgO-GeO_2 を用いると、それぞれ緑および赤色の発光が確認された。この発光波長の違いは、ガラスおよびセラミックス結晶のネットワーク構造が構築される際に、 ZnO および MgO を含む系では Mn^{2+} イオンの配位数がそれぞれ 4 および 6 になることが原因である。この時、ガラスセラミックス中で Zn_2GeO_4 と MgGeO_3 という結晶相の生成が確認されており、これらの結晶中で Mn^{2+} がそれぞれ Zn^{2+} 及び Mg^{2+} と置換しているのである。ゾル・ゲル法でなく固相反応法により、九州大の森永らは、母体材料に MgO と GeO_2 を用いて試料を作製し、特定の組成で紫外線照射後に残光を示すことを報告した。

(5) 以上の研究背景から、 Mn^{2+} を含有する ZnO-MgO-GeO_2 材料を作れば、これまでの成果を発展させて、1つの材料で Mn^{2+} による緑色と赤色蛍光体を作り分けることができるのではとの本研究の着想に至った。また、上記のように九州大の森永らの研究から、この材料は残光体になる可能性がある予想されるため、 Mn^{2+} からの移動エネルギーを蓄える可能性のある Eu^{3+} を添加することとした。 GeO_2 は 250nm 付近に吸収端を持つことから紫外線照射により光触媒性を示す可能性があり、また ZnO は光触媒性を持つことから、

ZnO-GeO_2 材料は新規光触媒となる可能性が高い。 Ta_2O_5 については、申請者はこれまでバルク体や薄膜の蛍光特性を報告してきたが、 Ta_2O_5 球状粒子作製の論文を参考にして、粒子に Tb^{3+} を含有させて緑色微粒子蛍光体を作製すれば、解像度や顔料の流動性の向上が期待される蛍光体を作製できるのではないかとの着想に至った。一方、 Ta_2O_5 は GeO_2 と同様に 250nm 付近に吸収端を持つことから、紫外線照射により光触媒性が期待される。このように、蛍光体でも光触媒でも紫外線で照射・励起するが、蛍光体では励起エネルギーが Mn^{2+} や Tb^{3+} へエネルギー移動することを利用し、一方、光触媒では電子・正孔の電荷分離を利用するのである。

2. 研究の目的

(1) ゾル・ゲル法により、 Mn^{2+} 及び Eu^{3+} を含有する ZnO-GeO_2 の高輝度緑色蛍光体・長残光体を作製する。ここで緑色は Mn^{2+} に起因し、 Eu^{3+} は Mn^{2+} からのエネルギーを一時蓄えて長残光体とする役割を担う。

(2) また、 Mn^{2+} を含有する ZnO-MgO-GeO_2 材料を作製し、その組成比を変化させることで1つの材料から Mn^{2+} による緑色と赤色蛍光体を作り分ける。これら蛍光体では、市販の蛍光体を上回る蛍光量子効率 60% 以上を目指す。

(3) ZnO-GeO_2 については、ゾル・ゲル法により組成比を変化させて紫外光が有効な光触媒膜を作製する。

(4) 一方、 Tb^{3+} を Ta_2O_5 に含有させて、球状で大きさの揃った緑色微粒子蛍光体を作製する。また紫外光が有効な Ta_2O_5 光触媒膜を作製する。

3. 研究の方法

(1) Mn^{2+} 及び Eu^{3+} を含有する ZnO-GeO_2 の緑色蛍光体・長残光体を、研究代表者らの論文 (*Thin Solid Films*, 496, 169 (2006)) に基づいて作製した。すなわち、テトラエトキシゲルマニウム、蒸留水、酢酸、1-ブタノール、硝酸マンガン(II)六水和物、酢酸亜鉛二水和物、トリスアセチルアセトナトユウロピウムからゾル溶液を調製した。この溶液を乾燥させて乾燥ゲルとし、630 まで注意深く加熱処理してガラスを得た。さらに、700 から 1000 まで加熱処理して蛍光体セラミックスとした。

(2) 同様の方法により、 Mn^{2+} を含有する ZnO-MgO-GeO_2 蛍光体を作製した。この場合、亜鉛とマグネシウム試薬を同時に溶解させることに特に留意した。

(3) 蛍光体・長残光体の評価は、蛍光分光光度計、蛍光絶対量子収率測定装置、ナノ秒パルスレーザー蛍光寿命測定装置、X線回折装置、走査型電子顕微鏡などを用いて詳細に行った。

(4) 上記方法において、 Mn^{2+} や Eu^{3+} を含まないゾル溶液を調製し、石英ガラス基板にディップコーティングすることで、 $ZnO-GeO_2$ 光触媒膜を作製した。ディップコーティングの際、ゾル溶液の流動性を上げるため、溶媒量を増やした。

(5) Tb^{3+} 含有 Ta_2O_5 緑色微粒子蛍光体を論文 (T. Ogihara ほか, *J. Mater. Sci.*, 21, 2771 (1986)) を参考に作製した。すなわち、エタノール、1-ブタノール、蒸留水、ソルビタントリオレートを秤量し、混合、攪拌して溶液を得た。次に、エタノール、1-ブタノールを別に秤量し、それにトリスアセチルアセトナトテルビウム・三水和物を加え、攪拌し溶解させた。これに、乾燥室素雰囲気下でタンタルエトキシドを加えて攪拌し溶液を得た。前者と後者の溶液を混合し、24時間静置し、沈殿物を分離して24時間自然乾燥した後、100℃で24時間乾燥することで粒子を得た。

(6) Ta_2O_5 光触媒膜はディップコーティング法により石英ガラス基板上に作製した。

4. 研究成果

(1) ゾル・ゲル法により Mn^{2+} 及び Eu^{3+} を共存する $ZnO-GeO_2$ の緑色蛍光体・長残光体粉末多結晶セラミックスを作製し、最大蛍光量子収率 62.4 % が得られた。また、還元雰囲気下で熱処理した試料において、残光時間 180 分以上の長残光が得られ、これには Eu^{3+} 含有結晶が関与していることが示唆された。今後、長残光体としての実用化に向けた検討を行う。

(2) $MnO-MgO-ZnO-GeO_2$ 系のガラスセラミックスをゾル・ゲル法により作製した。 MgO と ZnO の割合を調整することで、いずれも Mn^{2+} に起因する赤、黄、緑色蛍光体を作り分けることに成功した。これは、 Mn^{2+} が、 MgO の Mg^{2+} を置換すると赤色蛍光を、 ZnO の Zn^{2+} を置換すると緑色蛍光を示し、さらに2色の割合により黄色にもなる。221 nm 励起により $MgGeO_3$ 中の Mn^{2+} による赤色蛍光が、また 254 nm 励起により Zn_2GeO_4 中の Mn^{2+} による緑色蛍光が得られることが明らかとなった。

(3) ゾル・ゲル法により Zn_2GeO_4 透明結晶膜 (菱面体晶、膜厚: 150-220 nm、光吸収ピーク位置: 約 240 nm、バンドギャップエネルギー

ー: 約 4.8 eV) を作製することに成功した。この膜は紫外光照射により高い光触媒性を示し、水溶液における色素メチレンブルー分解に対する一次反応速度定数は最大で 0.097/min であり、これは TiO_2 の値よりも大きかった。今後、光触媒膜としての実用化が期待される。また、この膜に Mn^{2+} を少量含有させて作製した $Mn^{2+}:Zn_2GeO_4$ 膜は、強い緑色蛍光 (最大蛍光量子収率 51.2 %、最長蛍光寿命 13.4 ms) を示した。今後、緑色蛍光膜としての実用化が期待され、また薄膜型電界発光材料としての基礎実験を行う予定である。なお、 $Mn^{2+}:Zn_2GeO_4$ 膜は、緑色蛍光が強いほど光触媒活性が劣るといった結果となった。さらに、60 ZnO -40 GeO_2 出発組成で作製した膜では興味深いことに Zn_2GeO_4 ナノロッドが生成した。今後、この生成機構について検討を行う。

(4) ゾル・ゲル法により球状で大きさ (数 μm) の揃った Tb^{3+} 含有 Ta_2O_5 緑色微粒子蛍光体を作製することに成功した。また、 Ta_2O_5 および Nb_2O_5 膜をゾル・ゲル法により作製し、これらの膜では紫外線照射により光触媒活性が認められ、活性は Ta_2O_5 において高い傾向にあった。さらに Ag 含有 Nb_2O_5 系可視光応答型光触媒膜を作製できた。

(5) GeO_2 系蛍光体の展開として HfO_2 に注目し、 Tb^{3+} 含有 HfO_2 緑色球状粒子蛍光体の作製に成功した。

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)

[雑誌論文] (計 5 件)

著者名: T. Sanada, S. Kato, Y. Morimoto, S. Ikeda, K. Kojima, N. Wada, 論文標題: Preparation of a Mn^{2+} doped $ZnO-Ta_2O_5$ phosphor by a sol gel method, 雑誌名: Journal of Ceramic Processing Research, 査読: 有、巻: 12、発行年: 2011、ページ: s5-s8

著者名: T. Sanada, Y. Wakai, H. Nakashita, T. Matsumoto, C. Yogi, S. Ikeda, N. Wada, K. Kojima, 論文標題: Preparation of Eu^{3+} -doped Ta_2O_5 phosphor particles by sol gel method, 雑誌名: Optical Materials, 査読: 有、巻: 33、発行年: 2010、ページ: 164-169

著者名: T. Sanada, H. Seto, Y. Morimoto, Y. Yamamoto, N. Wada, K. Kojima, 論文標題: Luminescence and long-lasting afterglow in Mn^{2+} and Eu^{3+} co-doped $ZnO-GeO_2$ glasses and glass ceramics prepared by sol gel method, 雑誌名:

J. Sol-Gel Sci. Tech., 査読：有、巻：56、発行年：2010、ページ：82-86
著者名：N. Wada, M. Katayama, K. Kojima, K. Ozutsumi、論文標題：Dispersion and Fluorescence of Tb^{3+} in B_2O_3 -CaO Glass、雑誌名：Phys. Chem. Glasses (European Journal of Glass Science and Technology Part B)、査読：有、巻：50、発行年：2009、ページ：361-366
著者名：T. Sanada, M. Kawai, H. Nakashita, T. Matsumoto, N. Wada, K. Kojima、論文標題：Preparation of undoped and Tb^{3+} -doped fluorescent HfO_2 spherical particles、雑誌名：J. Ceram. Soc. Jpn., 査読：有、巻：116、発行年：2008、ページ：1265-1269

[学会発表](計20件)

発表者名：眞田智衛、山田絵美、中山美智代、小島一男、和田憲幸、発表標題：ゾル-ゲル法で作製した Mn^{2+} 含有 Zn_2GeO_4 薄膜の発光特性と光触媒性、学会名等：日本セラミックス協会2011年年会、発表年月日：2011年3月16日、発表場所：静岡大学(静岡県)

発表者名：K. Kojima, E. Yamada, M. Nakayama, C. Yogi, T. Sanada, N. Wada、発表標題：Sol-gel preparation of undoped and Mn^{2+} -doped Zn_2GeO_4 Thin Films by Sol-Gel Method、学会名等：The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、発表年月日：2010年12月18日、発表場所：ホノルル(米国)

発表者名：K. Otoizumi, C. Yogi, N. Wada, K. Kojima、発表標題：Evaluation of Photocatalytic Activity of Ta_2O_5 Films Prepared by Sol-Gel Method、学会名等：3rd International Congress on Ceramics、発表年月日：2010年11月5日、発表場所：大阪国際会議場(大阪府)

発表者名：T. Sanada, M. Abe, K. Yamamoto, N. Wada, K. Kojima、発表標題：Preparation and Optical Properties of Tb^{3+} -doped GeO_2 - ZrO_2 Thin Films by Sol-Gel Method、学会名等：3rd International Congress on Ceramics、発表年月日：2010年11月5日、発表場所：大阪国際会議場(大阪府)

発表者名：秋田大地、眞田智衛、和田憲幸、小島一男、片山真祥、稲田康宏、小堤和彦、発表標題：ゾル-ゲル法を用いて作製した Mn^{2+} および Eu^{3+} を共含有した ZnO - GeO_2 ガラスセラミックスの発光と構造評価、学会名等：第13回 XAFS 討論会、発表年月日：2010年9月6日、発表場所：立命館大学(滋賀県)

発表者名：井田貴夫、与儀千尋、眞田智衛、和田憲幸、小島一男、発表標題：可視光照射下における $AgNbO_3$ 光触媒膜の評価、学会名等：日本ゾル-ゲル学会第8回討論会、発表年月日：2010年7月30日、発表場所：名古屋大学(愛知県)

発表者名：T. Sanada, Y. Wakai, H. Nakashita, T. Matsumoto, C. Yogi, S. Ikeda, N. Wada, K. Kojima、発表標題：Preparation of Eu^{3+} -doped Ta_2O_5 phosphor particles by sol gel method、学会名等：3rd International Workshop on Photoluminescence in Rare Earth : Photonic Materials and Devices、発表年月日：2010年4月29日、発表場所：フィレンツェ(イタリア)

発表者名：明光真澄、小島一男、眞田智衛、池田慎吾、松本太一、中下宏、河合雅士、発表標題： Tb^{3+} 含有 HfO_2 球状粒子の作製および光学特性、学会名等：日本化学会第90春季年会、発表年月日：2010年3月27日、発表場所：近畿大学(大阪府)

発表者名：山田絵美、与儀千尋、眞田智衛、和田憲幸、小島一男、発表標題： Zn_2GeO_4 光触媒膜のゾル-ゲル法による作製と評価、学会名等：第16回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開、発表年月日：2009年12月2日、発表場所：川崎市 KSP ホール(神奈川県)

発表者名：井田貴夫、与儀千尋、和田憲幸、池田慎吾、小島一男、発表標題：可視光照射下における $AgNbO_3$ 光触媒膜の評価、学会名等：日本化学会西日本大会2009、発表年月日：2009年11月8日、発表場所：愛媛大学(愛媛県)

発表者名：増川芳昭、眞田智衛、池田慎吾、和田憲幸、小島一男、発表標題：ゾル-ゲル法による Tb^{3+} 含有 HfO_2 - Ta_2O_5 系薄膜の作製と光学特性、学会名等：日本化学会西日本大会2009、発表年月日：2009年11月7日、発表場所：愛媛大学(愛媛県)

発表者名：森本悠介、眞田智衛、池田慎吾、和田憲幸、小島一男、発表標題：ゾル-ゲル法によって作製した Mn 含有 MgO - ZnO - GeO_2 系ガラスセラミックスの発光、学会名等：日本化学会西日本大会2009、発表年月日：2009年11月7日、発表場所：愛媛大学(愛媛県)

発表者名：T. Sanada, S. Kato, Y. Morimoto, S. Ikeda, K. Kojima, N. Wada、発表標題：Preparation of Mn^{2+} doped ZnO - Ta_2O_5 phosphor by sol gel method、学会名等：THE PHOSPHOR SAFARI、発表年月日：2009年11月5日、発表場所：新潟 NST Hall(新潟県)

発表者名：Y. Morimoto, T. Sanada, S. Ikeda, K. Kojima, N. Wada、発表標題：Luminescence of Mn doped MgO-ZnO-GeO₂ glass ceramics、学会名等：THE PHOSPHOR SAFARI、発表年月日：2009年11月5日、発表場所：新潟 NST Hall (新潟県)

発表者名：加藤慧、森本悠介、眞田智衛、池田慎吾、和田憲幸、小島一男、発表標題：ゾル - ゲル法によって作製した Mn 含有 ZnO-Ta₂O₅ 系ガラスおよびセラミックスの発光、学会名等：日本ゾルーゲル学会第7回討論会、発表年月日：2009年7月31日、発表場所：メルパルク京都(京都府)

発表者名：眞田智衛、与儀千尋、池田慎吾、小島一男、発表標題：蛍光材料、光触媒、金属ナノ粒子分散高分子材料の作製、学会名等：第4回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、発表年月日：2009年7月23日、発表場所：関西大学(大阪府)

発表者名：若井保孝、中下宏、松本太一、和田憲幸、眞田智衛、池田慎吾、小島一男、発表標題：ゾルーゲル法による Eu³⁺ 含有 Ta₂O₅ 蛍光体粒子の作製と特性、学会名等：日本化学会第89春季年会、発表年月日：2009年3月29日、発表場所：日本大学理工学部(千葉県)

発表者名：田中岳志、眞田智衛、和田憲幸、小島一男、発表標題：ゾルーゲル法を用いて作製した Tb³⁺ 含有 HfO₂ 薄膜の光学特性、学会名等：第47回セラミックス基礎科学討論会、発表年月日：2009年1月8日、発表場所：大阪国際会議場(大阪府)

発表者名：山田絵美、与儀千尋、眞田智衛、和田憲幸、小島一男、発表標題：ゾルーゲル法による ZnO-GeO₂ 系光触媒膜の作製、学会名等：第47回セラミックス基礎科学討論会、発表年月日：2009年1月8日、発表場所：大阪国際会議場(大阪府)

発表者名：T. Sanada, H. Seto, Y. Morimoto, Y. Yamamoto, N. Wada, K. Kojima、発表標題：Luminescence and Afterglow in Mn²⁺ and Eu³⁺ Co-doped ZnO-GeO₂ Glasses and Glass Ceramics Prepared by Sol Gel Method、学会名等：Joint Conference of The 2nd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics and The 1st International Conference on Science and Technology of Solid Surface and Interface、発表年月日：2008年5月31日、発表場所：千葉 OVTA (千葉県)

[図書] (計 0 件)
[産業財産権]
出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小島 一男 (KOJIMA KAZUO)
立命館大学・生命科学部・教授
研究者番号：30131311