

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420715

研究課題名(和文) 無機蛍光物質の表面制御に基づく化学応答性イメージング材料の開発

研究課題名(英文) Development of Chemically Responsive Imaging Materials Based on Surface Control of Inorganic Phosphors

研究代表者

藤原 忍 (FUJIHARA, Shinobu)

慶應義塾大学・理工学部・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)： 無機蛍光体の発光挙動の変化を利用して、化学的あるいは物理的情報を検出(センシング)あるいは可視化(イメージング)する技術の構築を目指して研究を行った。水溶液の酸化還元性に応答して発光の明滅スイッチングを示す蛍光体や特定の有機分子の存在に応答して発光が増強される蛍光体を設計し、種々の無機合成法を駆使して微細構造が制御された蛍光体材料を作製した。その結果、ハンドリングが容易で簡便に情報をイメージングできる材料群の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)： This work was aimed to establish the technology for sensing and imaging chemical or physical information by using apparent changes of luminescence behavior in inorganic phosphor materials. Actually we designed and fabricated phosphor materials that are responsive to the redox conditions in aqueous solutions by luminescence on/off switching or the presence of certain kinds of organic molecules by luminescence enhancement. Through microstructural control during the fabrication process, we could obtain the materials of easy handling and high convenience for practical sensing/imaging applications.

研究分野：無機材料化学

キーワード：蛍光体 ナノ材料 光物性 表面科学 イメージング センシング

## 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)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はじめた。医療では、がん細胞の可視化のために、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。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、無機物質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試みがなされている。例えば、動作温度が400℃前後の半導体ガスセンサとして機能する酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)厚膜を多孔質化して酸化ユウロピウム(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を添加すると、発光中心としてはたらくEu<sup>3+</sup>イオンのフォトルミネッセンス特性がアセトンやエタノールといった有機可燃性ガスあるいはNO<sub>2</sub>およびO<sub>2</sub>ガスに応答することが報告された。

研究代表者らは従来、無機蛍光体の材料的側面において、表面微細構造に由来する機能発現に注目してきた。本研究課題で新たに注目したのは、蛍光体の粒子表面と外部との化学的・電子的相互作用である。従来の蛍光体(おもに希土類賦活型)は、母体結晶が絶縁体であり、賦活した希土類イオンによる発光も内殻電子(4fおよび5d電子)が関わるだけなので、外部との相互作用という意味では電子的に不活性であった。そのような蛍光体では電子の授受などを基本とする外場応答的な機能発現は期待できない。これに対し研究代表者らは、緑色蛍光体であるCePO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>が外部の化学的環境の変化に応じてその発光強度を定量的に変化させることを見出した(M. Kitsuda and S. Fujihara, *J. Phys. Chem. C* **115**, 2011, 8808)。こうした現象を利用すれば、目に見えないミクロな化学的变化を容易に可視化することができ、無機蛍光物質によるイメージングおよびセンシングという新しい光利用技術の創出につながると期待された。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、無機固体結晶と外部の化学的環境との相互作用(酸化還元、吸脱着現象、可逆的化学反应、電気化学的相互作用など)により発光色が変化したり、発光・消光を制御したりできる新しい蛍光体材料の基盤を構築し、その応用技術を開発することを目的とした。研究開始の時点で、周囲の酸化還元状態がセリウムイオンの価数変化(Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>)に反映されるCePO<sub>4</sub>を母体に用いて、発光希土類イオンであるTb<sup>3+</sup>を賦活した際の発光明滅スイッチング現象を確認し、酸化剤および還元剤濃度と発光強度との関係が指数関数的な定量性を持つことを明らかにしていた。スイッチングの応答原理として、Ce<sup>3+</sup>からTb<sup>3+</sup>へのエネルギー移動が酸化

還元状態により制御されるという機構を提案していたが、その検証を十分行えていなかった。さらに、CePO<sub>4</sub>の形状・形態(バルク、ナノ粒子、薄膜など)と酸化還元作用との関係、酸化還元力の強さと発光強度変化との関係、発光スイッチングの速度など未解明の部分も多かった。研究期間の初期には、このような問題を解決すべく、酸化還元作用による無機結晶の発光スイッチングに関する基礎的研究を重点的に行うこととした。これと同時に、無機結晶の材料化プロセス、すなわちナノ結晶や薄膜といった形状・形態への作り込みにより固体光化学素子への道筋をつけることも目指した。

さらに、新しい蛍光体材料を開発するために、酸化還元の繰り返しによる可逆的な発光明滅スイッチングが確認されたCeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup>において、機構の解明、形状・形態制御、素子の試作を行うことを目指した。また、吸脱着および可逆的化学反应による分子応答性スイッチング機能を開拓するため、発光希土類イオンをドーブした層状金属水酸化物由来の層状ナノシート蛍光体および有機-無機ハイブリッド蛍光体を合成し、インターカレーションによる構造変化と電子的相互作用あるいはナノシート上での表面反応による外場応答性を導入することを試みた。

## 3. 研究の方法

## (1) 材料設計

蛍光体の基本構造は、母体となる結晶中に微量の賦活剤(おもに希土類イオン)が添加されたものであり、まずはCePO<sub>4</sub>およびCeO<sub>2</sub>に一連の希土類イオンをドーブした蛍光体を作製した。CePO<sub>4</sub>中ではセリウムイオンは3価(Ce<sup>3+</sup>)、CeO<sub>2</sub>中では4価(Ce<sup>4+</sup>)の状態を取っており、外部の酸化剤および還元剤との相互作用によりそれぞれ4価および3価との間を行き来することができるが、その応答性は周囲に存在する化学種の酸化還元電位に依存すると考えられるため、応答機構の設計に電気化学的な視点を取り入れた。分子応答性の層状金属水酸化物では、インターカレートされる無機および有機アニオン種と発光挙動との関係を調査した。

## (2) 材料合成

無機物質の材料化には微細構造および合成プロセスのデザインが必要である。応答性の高い比表面積の大きな蛍光体をつくるため、常温に近い温度で精密に核生成および結晶成長を制御してナノ結晶粒子を得ることを主眼とした液相合成実験を行った。具体的な手法は、ゾル-ゲル法、水熱およびゾルボサーマル法、スプレードライ法、液液二相法である。また、薄膜作製のために化学溶液析出法、ディップおよびスピンコート法、SILAR法を用いた。さらに高次構造を制御した材料として、コア-シェル粒子や中空粒子の合成を試みた。

### (3) 評価実験

得られた無機蛍光体材料の構造、組成、形態・微細構造を、X線回折、X線光電子分光、フーリエ変換赤外分光、ラマン分光、電界放射走査型電子顕微鏡、高分解能透過型電子顕微鏡などを用いて行った。材料の光学的性質はUV-VIS-NIR分光光度計および分光蛍光光度計により調査した。蛍光体の化学的な応答性は、酸化還元反応およびインターカレーション反応を水溶液中で行い評価した。

## 4. 研究成果

### (1) CePO<sub>4</sub>系蛍光体

共沈法によって室温で作製された緑色発光 CePO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> ナノロッド粒子 (図1) は、過マンガン酸カリウム水溶液 (酸化剤) および L(+)-アスコルビン酸水溶液 (還元剤) と作用させると、それぞれの濃度に応じた消光および発光の回復を示す。その応答機構の詳細を明らかにし、さらに実用的な形状・形態を持たせることを目的として、高温熱処理によりサイズの大きな焼結粒子、ゾル-ゲル法により透明な薄膜、SILAR法により不透明なナノ結晶膜、多段階溶液法によりサブミクロンサイズ SiO<sub>2</sub>@CePO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> コアシェル粒子をそれぞれ作製し、その発光挙動および酸化還元応答性を調べた。その結果、CePO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> の酸化は母体中の Ce<sup>3+</sup> から Ce<sup>4+</sup> への価数変化と反応溶液中の O<sup>2-</sup> イオンの取り込みの両方を伴っており、そのために粒子表面近傍でのみ消光が進むことがわかった。実際に大きな焼結粒子や緻密なゾル-ゲル薄膜では消光が起こりにくく、ナノ結晶膜やコアシェル粒子では消光しやすいという知見を得た。これらのことから、ハンドリングが容易で応答性の高い材料の形状・形態がわかり、センシング応用への目処がついた。

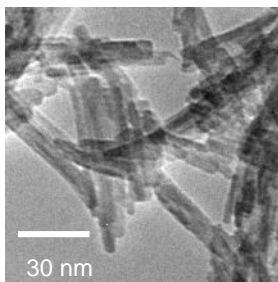


図1 CePO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> 試料の TEM 写真

### (2) CeO<sub>2</sub>系蛍光体

橙色発光を示す CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> について、水熱合成により単結晶的なナノ粒子 (図2)、ゾル-ゲル法により透明な薄膜、テンプレート法により中空粒子をそれぞれ作製し、発光特性と酸化還元応答性との関係を調べた。その結果、粒子の最表面として露出する結晶面の種類によって応答性が変化することがわかり、適切な結晶面が露出したナノサイズの試料において高い酸化還元応答性が得られた。ま

た、薄膜では反応溶液への数秒間の浸漬で消光とその回復が起こり、高速な酸化還元応答が可能であることが見出された。

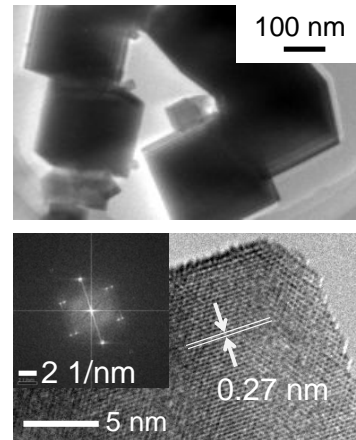


図2 CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> 試料の TEM 写真

中空粒子では、先行研究を参考にしグルコースやスクロースなどの糖を水熱処理してカーボン粒子を合成し、これを鋳型に用いることでサブミクロンサイズの中空 CeO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> 粒子が得られ、同サイズの中実粒子よりも良好な酸化還元応答性を示すことを明らかにした。さらに、カーボン粒子の合成法を一から見直した結果、サイズの揃った中空粒子が得られるようになり、より高い酸化還元応答性を示し、なおかつ回収が容易な蛍光イメージング粒子を実現することができた。

### (3) 層状金属水酸化物系蛍光体

有機分子の挿入により分子応答性スイッチングを示す Y-Eu 系層状水酸化物および Mg-Al-Eu 系層状複水酸化物の構造設計およびプロセス設計に焦点を当てて研究を進めた。Y-Eu 系層状水酸化物のプロセス設計には、不混和な溶媒を利用した液液二相系における合成反応などを導入し、層間アニオン種に応じて新たな表面形態を有する粒子を合成することに成功した。また、合成時における層間への特定の有機分子の取り込みとそれに伴う Eu<sup>3+</sup> の発光増強が確認された。

水熱反応により作製した Mg-Al-Eu 系層状複水酸化物では、高温焼成による酸化物への変換と室温での水溶液への浸漬による水酸化物への変換を交互に繰り返す際、水溶液中に特定の有機分子が存在するときのみ Eu<sup>3+</sup> の発光が増強されることがわかり、有機分子センサとして利用できる可能性が示された。さらに、ゾル-ゲル法により作製した Mg-Al-Eu 系薄膜でも同様に、一度高温焼成により酸化物とした薄膜を室温で水溶液に浸漬すると、特定の有機分子を取り込んだ層状複水酸化物に変換され Eu<sup>3+</sup> の発光が増強された。薄膜化したもので応答性が確認されたことは、より簡便な有機分子センシングデバイスとして利用できる可能性を示している。

#### (4) 新物質の開拓

研究期間全体を通して、酸化還元に応答して実際に蛍光特性が変化する蛍光体材料 ( $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ) と、その可能性が示唆される蛍光体材料 ( $\text{CeVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ) を合成し、微細構造と光学特性との関係を調査した。今後、種々の環境に応答する蛍光体材料へと発展させていく予定である。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

- (1) M. Masuda, M. Hagiwara, and S. Fujihara, "Room-temperature Fabrication of Nanocrystalline  $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$  Films by SILAR Method and Their Luminescence-switching Properties", Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 124, No. 1 (2016), pp. 37-41, [DOI] 10.2109/jcersj2.15189.
- (2) S. Fujihara, "Creation of Multiple Optical Functions Based on Structural Control of Inorganic Luminescent Materials", Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 123, No. 8 (2015), pp. 630-636, [DOI] 10.2109/jcersj2.123.630.
- (3) S. Fujihara, Y. Takano, and M. Kitsuda, "Microstructural Aspects of the  $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$  Phosphor for Luminescence Sensing", International Journal of Applied Ceramic Technology, 査読有, Vol. 12, No. 2 (2015), pp. 411-417, [DOI] 10.1111/ijac.12173.
- (4) N. Kaneko, M. Hagiwara, and S. Fujihara, "Luminescence Sensing of Redox States Using  $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$  Phosphor Thin Films", ECS Journal of Solid State Science and Technology, 査読有, Vol. 3, No. 6 (2014), pp. R109-R114, [DOI] 10.1149/2.020406jss.
- (5) M. Watanabe and S. Fujihara, "One-step Synthesis of Layered Yttrium Hydroxides in Immiscible Liquid-Liquid Systems: Intercalation of Sterically-Bulky Hydrophobic Organic Anions and Doping of Europium Ions", Journal of Solid State Chemistry, 査読有, Vol. 210, No. 1 (2014), pp. 130-137, [DOI] 10.1016/j.jssc.2013.11.012
- (6) Y. Konno, M. Hagiwara, and S. Fujihara, "Synthesis of Blue-luminescent  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  by Using a Biphasic Liquid Method at Low Temperatures", Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 122, No. 1 (2014), pp. 12-16, [DOI] 10.2109/jcersj2.122.12.

〔学会発表〕(計31件)

- (1) 高須 脩平, 萩原学, 藤原忍, "SiO<sub>2</sub>/CePO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> コアシェル型蛍光粒子の作製と酸化還元応答性", 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 3 月 15 日, 早稲田大学 (東京都・新宿区).
- (2) 梅原崇, 萩原学, 藤原忍, "中空構造を有

する球状  $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$  蛍光粒子の作製と酸化還元応答性", 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 2015 年 9 月 17 日, 富山大学 (富山県・富山市).

(3) S. Fujihara, "Luminescence Sensing Using Microstructure-controlled Smart Phosphors", 11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, 2015 年 6 月 16 日, Vancouver (Canada).

(4) 藤原忍, 増田万江美, 田中美桜, 金子奈津美, 萩原学, "ナノ結晶性スマート蛍光体を用いた化学センシング", 第 34 回エレクトロセラミックス研究討論会, 2014 年 10 月 24 日, 東京工業大学 (東京都・目黒区).

(5) S. Fujihara, M. Masuda, M. Tanaka, M. Hagiwara, Y. Takano, and M. Kitsuda, "Redox Sensing Using  $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$  Smart Phosphors", The 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 2014 年 7 月 15 日, Wroclaw (Poland).

(6) N. Kaneko and S. Fujihara, "Nanosized  $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$  Phosphors for Redox-State Imaging", Materials Science & Technology 2013 Conference & Exhibition, 2013 年 10 月 29 日, Montreal (Canada).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.applc.keio.ac.jp/~shinobu/index.html>

#### 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・教授  
研究者番号: 60276417

##### (2) 連携研究者

細野 英司 (HOSONO, Eiji)  
産業技術総合研究所・省エネルギー研究部門・主任研究員  
研究者番号: 80462852

##### (3) 研究協力者

金子 奈津美 (KANEKO, Natsumi)  
高橋 麻実 (TAKAHASHI, Mami)  
増田 万江美 (MASUDA, Maemi)  
今野 芳美 (KONNO, Yoshimi)  
土屋 雄人 (TSUCHIYA, Yuto)  
八神 高史 (YAGAMI, Takashi)  
松本 和浩 (MATSUMOTO, Kazuhiro)  
梅原 崇 (UMEHARA, Takashi)  
杉田 和也 (SUGITA, Kazuya)  
高須 脩平 (TAKASU, Shuhei)