

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 9 月 5 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410233

研究課題名(和文) 高機能性蛍光材料創成のための単分散無機ナノ粒子精密合成法の確立

研究課題名(英文) Synthesis processes of monodisperse inorganic nanoparticles for preparation of functional phosphors

研究代表者

柴 史之 (Shiba, Fumiyuki)

千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授

研究者番号：10312969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：高機能性無機蛍光体ナノ粒子創成を目指して、ナノ粒子生成反応の精密制御法を検討し、得られた粒子の蛍光特性の評価を行った。加水分解反応による単分散オキシ水酸化ガリウムの合成と形態制御と焼成による酸化ガリウムへの変換、ニトリロ三酢酸ナトリウムカルシウムを反応資源とした針状フッ化リン酸ガリウム粒子の水熱合成、タングステン酸カルシウムナノ粒子の液相反応における添加剤効果、およびリン酸ガリウム粒子水熱反応におけるpH効果について、主に検討を行った。

研究成果の概要(英文)：Procedures for precisely-controlled chemical syntheses of inorganic nano-particles have been investigated to prepare functional inorganic phosphors in aqueous phase. The substances that have been examined are gallium oxide that is converted from monodisperse gallium oxyhydroxide particles synthesized via hydrolysis reaction of gallium nitrate, calcium phosphate fluoride of needle-shape particles that are hydrothermally synthesized by using sodium calcium nitrilotriacetate as a calcium resource, calcium tungstate that is synthesized in aqueous phase in the presence of growth modifiers, and gallium phosphate that is hydrothermally synthesized under various pH conditions.

研究分野：コロイド化学

キーワード：無機ナノ粒子合成 液相反応 化学反応制御 蛍光体

## 1. 研究開始当初の背景

蛍光体は紫外光やX線、電子線との刺激により、光を発する物質であり、古くからディスプレイ材料や照明器具、シンチレータなどに広く利用されてきた。加えて、近年では高性能レーザー材料やバイオイメージング分野、超解像顕微鏡法への適用など、様々な応用領域に用途が広がっている。本研究で取り扱う無機蛍光体は、一般に微粒子・ナノ粒子という固体状態で利用される。この固体構造ないしは発光中心との相互作用が、蛍光発光に重要な役割を担っており、個々の分子が発光する有機系蛍光体（ローダミンBなど）と一線を画する存在といえる。また無機物質であることの特質から、一般に高耐久性という特徴をも有している。

無機蛍光体には、固体マトリクス中のドープメントが発光中心となる場合 ( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 等) と、固体マトリクス自体が発光を発する場合 ( $CaF_2$ など) とがある。また極めて小さな半導体 ( $CdSe$ 等) のナノ粒子 (いわゆる量子ドット) では、電子準位の離散化により蛍光発光を示し、発光波長が量子ドットのサイズに依存する。量子ドットは、無機結晶のサイズが発光発光特性を支配する代表的な例となっている。一方で、最近の  $\beta$ - $NaF_4$  ナノ粒子の報告例 (Ding et al., *CrystEngComm*, **15**, 8366 (2013)) は、量子ドットよりも大きなサイズのナノ粒子蛍光体においても、粒子のサイズや形状が発光特性の支配要因になり得ることを示唆しており、粒子のサイズ・形態制御は、蛍光材料の高機能化を検討する上で重要な要素であるといえる。しかしながら、ナノ粒子蛍光体のサイズ・形状等とその蛍光特性の影響、特に定量的な検討は、あまり行われていないのが現状である。この理由の一つは、サイズ・形態の効果を系統的に検証できるような単分散蛍光体ナノ粒子材料の合成手法が、必ずしも確立されていないためである。

ナノ粒子のサイズ・形態制御は、コロイド化学などのナノ粒子を扱う学術領域において、重用かつ盛んに研究されている分野であり、申請者は一貫して無機ナノ粒子の合成および生成機構に関する研究に従事してきた。この経験・知見をもとに、新しい発想や手法を導入して、無機蛍光体ナノ粒子の精密合成法確立しすることで、無機ナノ粒子蛍光材料の蛍光特性について定量的議論に耐えうる新たな知見を与えるものと期待される。

無機蛍光物質は、様々な研究が古くから行われているが、申請者の様に、ナノ粒子合成を専門とする者が関与し、精密に制御された蛍光体材料を得ることで、一層の深化が期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、『蛍光特性評価のためのサイズ・形態を系統的に変化させた単分散無機蛍光体ナノ粒子の合成法の確立』であり、

「単分散ナノ粒子合成手法の確立」、「サイズ・形態制御法の開発」、および「粒子合成と特性評価」という研究要素から構成されている。この一連の研究過程を、複数種の蛍光材料に適用することで、特定の物質においての比較に加え、物質間での議論、たとえば発光機構との関係性などの解明の足掛かりとすることを旨とした。

本研究で実施した蛍光材料ないし前駆材料は、 $Ga_2O_3/GaOOH$ 、 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2:Eu^{3+}/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 、 $CaWO_4$ 、および  $GaPO_4$  であり、いずれも水溶液相中での合成反応制御法の検討と確立を行った。

## 3. 研究の方法

本研究では、まず題材とした物質それぞれに対する、適切な反応系を選択し、その上でその反応の制御方法の検討を行った。合成した粒子の評価結果を、合成条件にフィードバックし、最適条件の探索を行った。得られた粒子は電子顕微鏡観察等によるキャラクタリゼーションを行った。具体的な方法・条件は、以下の通りである。

(1) 酸化ガリウム ( $Ga_2O_3$ ): 前駆材料としてオキシ水酸化ガリウム ( $GaOOH$ ) を合成し、これを加熱脱水することで蛍光性の  $\beta$ - $Ga_2O_3$  を得た。 $GaOOH$  の精密合成法として、 $Ga^{3+}$  塩の加水分解反応を用いた。すなわち、所定濃度の塩基 ( $NaOH$  または  $CH_3COONa$ ) 水溶液 14 mL に、0.167 mol/L の  $Ga(NO_3)_3$  水溶液 6 mL を添加し、40~70°C で 7 日間反応させた。得られた沈殿を良く洗浄し、凍結乾燥した  $GaOOH$  粉末を 700°C・4 時間の条件で加熱して  $Ga_2O_3$  への変換した。

(2) ヒドロキシアパタイト ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , 以下 HAP) および  $Eu^{3+}$  付活化フッ化リン酸カルシウム ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2:Eu^{3+}$ ): ニトリロ三酢酸ナトリウムカルシウム ( $NaCa$ -NTA) 沈殿を  $Ca^{2+}$  供給源とした水熱合成反応を用いた。まず  $Ca(NO_3)_2$  水溶液を  $Na_3$ -NTA 水溶液を、モル比 1:1 で混合して  $NaCa$ -NTA の沈殿を生成させた。ここに  $Na_2HPO_4$  水溶液を添加した後、オートクレーブに移して 150°C で静置し、反応させた。またこの条件に所定量の  $NaF$ ,  $EuCl_3$  を添加し、 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2:Eu^{3+}$  の合成を行った。

(3) タングステン酸カルシウム ( $CaWO_4$ ):  $Ca^{2+}$  イオンと  $WO_4^{2-}$  イオンのイオン反応制御法を検討した。所定温度 (40~70°C) に恒温した  $Na_2WO_4$  水溶液に、 $Ca(NO_3)_2$  水溶液を添加し、恒温静置することで反応させた。このとき、有機酸塩などの添加剤併用によるサイズ形態制御の効果を検討した。

(4) リン酸ガリウム ( $GaPO_4$ ): 水熱反応による合成条件の検討を行った。0.06 mol/L の  $Ga(NO_3)_3$  水溶液に、所定濃度の  $NaH_2PO_4$  溶液 5 mL を添加した (pH が 2.3 前後となるように、

NaOH/HNO<sub>3</sub>でpHを調整した)。この溶液をオートクレーブに移し、150°Cで3日間、水熱反応を行った。

いずれの系においても、得られた粒子は電子顕微鏡 (TEM:Hitachi H-7650 / SEM:JEOL JSM-6700F) による形態観察・サイズ測定、粉末 X 線回折 (Bruker D8 Advance, Cu K $\alpha$  線  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) による同定、および蛍光分光分析 (日本分光 FP-8300) による蛍光特性評価を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 単分散オキシ水酸化ガリウムの合成と $\beta$ -酸化ガリウムへの変換

水溶液相における GaOOH の生成反応式は、  

$$\text{Ga}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{GaOOH} + \text{H}_2\text{O}$$

で記述される。この反応は OH<sup>-</sup>が十分に存在する塩基性条件はもちろん、弱酸性領域でも、溶媒である H<sub>2</sub>O を OH<sup>-</sup>イオンの供給源として進行する。本研究では、まず GaOOH 粒子生成に於ける pH 効果の検討を行った。この結果弱酸性領域での合成が、反応速度は遅いものの、単分散性の良い粒子が生成することから、精密合成に適していると判断し、この pH 領域を中心に合成条件の最適化を行った。

Fig. 1 は塩基水溶液として 0.18 mol/L の NaOH を用いた場合に、生成した GaOOH 粒子の TEM 画像である (反応時間 3 日間)。反応温度を上げると、40°Cでのスピンドル形状から、70°Cでのロッド状粒子へと、形状が長くなる傾向が見られた。一方、単分散性は 40°C, 55°C では良好であるが、70°Cでは多分散化した。なお、制限視野電子により、この長軸方向が、GaOOH (斜方晶) の c 軸方向に対応していることを確認した。これらの粒子の収率は、40°Cでは反応時間 3 日で 25%、7 日で 45%、14 日でも 60%であり、また 70°Cでも 3 日で 60%、と非常に低い。また 40°Cこれは、反応 pH が 2.7 程度と低く、反応中の OH<sup>-</sup>イオン濃度が低いことに起因していると考えられる。

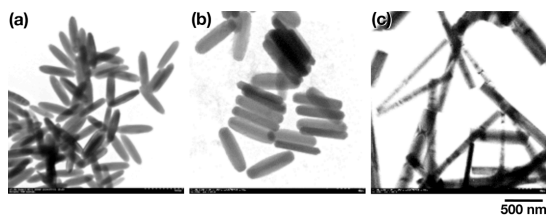


Fig. 1 塩基に NaOH を用いて生成した GaOOH 粒子の TEM 像 (a) 40°C, (b) 55°C, (c) 70°C

Fig. 2 は、塩基水溶液に 0.21 mol/L の CH<sub>3</sub>COONa 溶液を用いて合成した GaOOH の TEM 画像である (反応時間 3 日間)。40°Cおよび 55°Cでは、単分散性の高い、スピンドル形状の粒子であるが、アスペクト比は Fig. 1 の NaOH 系よりもかなり小さかった。また 70°Cではくさび形の粒子となり、単分散性も維持されていた。CH<sub>3</sub>COONa に、GaOOH の形態制御効果があることが示唆される。一方、CH<sub>3</sub>COONa

系での収率は 40°Cで 45%、55°Cで 60%、70°Cで 75%程度であり、NaOH 系よりも pH が若干高い (pH 3.3) ことを考慮すれば、CH<sub>3</sub>COONa の存在は、反応速度には、ほとんど影響を与えていないと思われる。

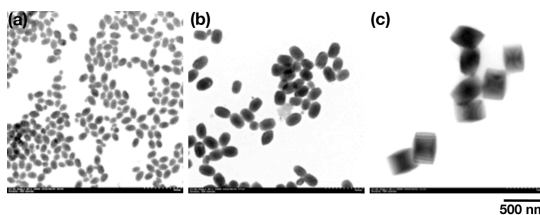


Fig. 2 塩基に CH<sub>3</sub>COONa を用いて生成した GaOOH 粒子の TEM 像 (a) 40°C, (b) 55°C, (c) 70°C

Fig. 3 は、Fig. 2(c) の GaOOH 粒子、およびこれを 700°C・4 時間の加熱脱水で変換した  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の SEM 画像である。変換過程において、個々の粒子のサイズは、脱水による収縮と、結晶構造の変化によるアスペクト比の変化が観察された。一方、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子表面にはポイドが観察された。また、この加熱脱水過程においては、Fig. 4 に示した様に、XRD パターンの半値幅は広がっており、多結晶化していることがわかる。

この  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子は、ブラックライト照射により青白い蛍光を発した。Fig. 5 はこの粒子の蛍光スペクトルである。発光スペクトルは、450 nm 付近に極大を持ち、350~600 nm の可視光の比較的広い波長範囲で発光を示した。一方、励起スペクトルのピーク波長は、およそ 260 nm (4.8 eV) であり、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンドギャップ (4.8~4.9 eV) に一致した。

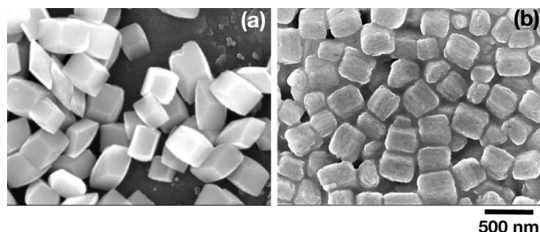


Fig. 3 (a) Fig. 2(c) の GaOOH 粒子、および、(b) この粒子を加熱脱水して得られた  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の SEM 画像

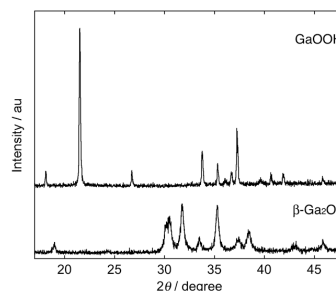


Fig. 4 Fig. 3 の GaOOH 粒子および  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の XRD パターン (Cu K $\alpha$  線,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )

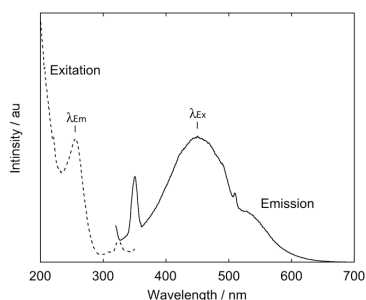


Fig. 5 Fig. 3 (b) の  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粒子の蛍光スペクトル

(2) NaCa-NTA を前駆材料とした針状ヒドロキシアパタイト・ $\text{Eu}^{3+}$  付活化フッ化リン酸カルシウム粒子の合成

NTA は代表的なキレート剤であるが、 $\text{Na}^+$  のイオンの存在下で、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液と  $\text{Na}_3\text{-NTA}$  水溶液を、モル比で 1:1 となる条件で混合すると、30 分程度かけて NaCa-NTA の沈殿を生成する。ここに  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液を加えて、オートクレーブ中で  $150^\circ\text{C} \cdot 48$  時間の水熱反応を行ったところ、Fig. 6 のような針状のヒドロキシアパタイト (HAP) 粒子を得た。長さは  $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、太さは  $50 \sim 100 \text{ nm}$  程度であった。一方、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液と  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液を混合した後に  $\text{Na}_3\text{-NTA}$  水溶液を添加した場合には、 $\text{Na}_3\text{-NTA}$  添加の効果はなく、長さ  $100 \text{ nm}$  程度のロッド状の、未添加とほぼ同じ粒子が生成した。

Fig. 7 は、本研究の水熱合成過程を XRD 分析により追跡した結果である。水熱反応開始時点では、NaCa-NTA のみであるが、2 時間で HAP のピークが出現し、反応の進行とともにピーク強度が強くなっている。一方、NaCa-NTA のピークは徐々に減少し、48 時間までに完全に消失した。この挙動は、Fig. 8 に示した SEM 画像とも対応している。すなわち、NaCa-NTA が徐放性の  $\text{Ca}^{2+}$  供給源として作用することで、成長期の過飽和度が低く維持されると同時に、NaCa-NTA の溶解で供給される  $\text{Ca}^{2+}$  によって HAP が成長していることを示している。

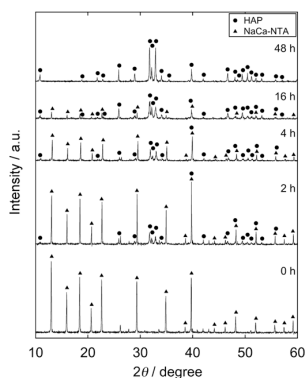


Fig. 7 HAP 生成過程における沈殿の XRD パターンの経時変化

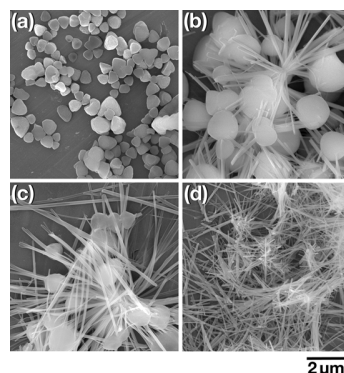


Fig. 8 HAP 生成過程における沈殿の経時変化 (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 16 h。

Fig. 9 に、この反応系に NaF と  $\text{EuCl}_3$  を、Ca に対して、それぞれ 20 mol%, 3 mol% 添加して合成した  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$  粒子の TEM 画像および蛍光スペクトルである。HAP と同様、針状形状の粒子が得られたが、HAP よりも、やや太く、短い傾向がみられた。これは HAP 系における  $\text{OH}^-$  イオン濃度に比べ、 $\text{F}^-$  イオン濃度が高いことにより、核生成時の過飽和度が高く、生成粒子数が増えたことと、組成の違いにより、側面の成長速度定数が大きくなったためであると考えられる。またこの粒子の蛍光スペクトルには、 $590 \text{ nm}$  および  $620 \text{ nm}$  付近に、 $\text{Eu}^{3+}$  に起因する鋭い発光ピークが観察された。

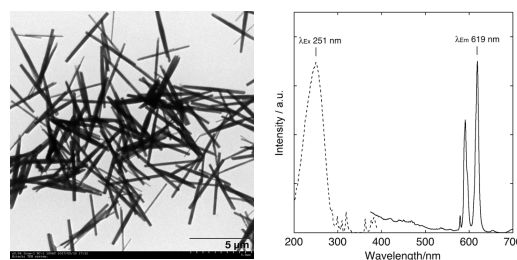


Fig. 9 本研究で合成した  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$  針状粒子の (左) TEM 画像と (右) 蛍光スペクトル

### (3) タングステン酸カルシウム

主に、成長制御剤による  $\text{Ca}^{2+} + \text{WO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaWO}_4$  の反応制御を検討した。Fig. 10 は、 $60^\circ\text{C}$  における合成で、クエン酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{-Cit}$ ) 添加効果を示したものである。 $\text{Na}_3\text{-Cit}$  未添加の場合、長軸が  $5 \mu\text{m}$  であったのに対して、 $\text{Na}_3\text{-Cit}$  を添加した場合は、 $500 \text{ nm}$  と、約 1/10 サイズになり、また単分散性も向上した。一方で、収率は未添加のほぼ 100% から 40% へと低下し、単分散性の向上と引き替えに、反応速度が抑制されていることがわかった。これは  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが  $\text{Cit}^{3-}$  イオンと錯体を形成するため、 $[\text{Ca}^{2+}]$  が低下して過飽和度が低く制御されている結果であると考えられる。また、XRD の半値幅から、クエン酸未添加ではほぼ単結晶であったものが、クエン酸添加で多結晶化していることが示唆されている。

Fig. 11 は、これらの粒子の蛍光スペクトルである。発光スペクトルの形状は、ほぼ同じ

であるが、同一の測定条件にもかかわらず、クエン酸未添加の方が発光強度は強い。これは、粒子サイズや単結晶/多結晶の違い、あるいはクエン酸イオンの吸着によるものであると思われる。

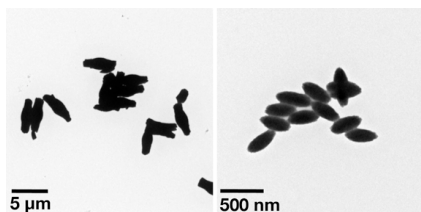


Fig. 10 CaWO<sub>4</sub>粒子のTEM画像 (左)クエン酸ナトリウムなし, (右)クエン酸ナトリウムあり

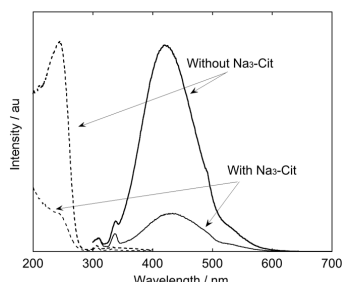


Fig. 11 Fig. 10 の粒子の蛍光スペクトル

#### (4) リン酸ガリウムの水熱合成

Fig. 12 の TEM 画像は、添加した NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液の濃度による生成粒子形状の変化を示している。NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液の濃度が低い場合、大きな粒子と非常に細かい粒子が共存していたが、濃度を上げると、粒子のサイズが小さく、また細長い形状となる傾向が見られた。また Fig. 11 (a) で見られるような微細な粒子の生成も抑制された。一方、XRD 測定の結果、(a) の粒子は Ga(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O であり、(b) (c) は無水の GaPO<sub>4</sub> であった。

GaPO<sub>4</sub> は Ga<sup>3+</sup> と PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> のイオン反応により生成するが、水溶液中では、pH に応じて、それぞれ OH<sup>-</sup> イオン、H<sup>+</sup> イオンが配位した、ヒドロキシ錯体、リン酸水素イオン状態で存在している。今回の pH 領域では、Ga イオンは GaOH<sup>2+</sup> 錯体ないし Ga(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> 錯体、リン酸イオンは主に H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> として存在していると考えられる。今後は、粒子のサイズ・形態制御法の確立とともに、これらの化学種と構造の関係についても検討する必要がある。

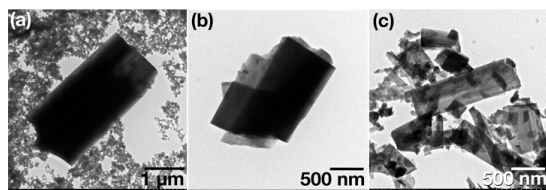


Fig. 12 異なる濃度の NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液を用いて水熱合成されたリン酸ガリウム粒子の TEM 画像。C<sub>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></sub> = (a) 0.2 mol/L, (b) 0.4 mol/L, (c) 0.8 mol/L

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 湯浅美奈子, 大川祐輔, 柴史之, 「単分散オキシ水酸化ガリウム微粒子の液相合成」, 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014 年 9 月 5 日, 東京理科大 (東京都・新宿区)
- ② 鈴木拓海, 大川祐輔, 柴史之, 「ヒドロキシアパタイト針状粒子の水熱合成」, 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014 年 9 月 5 日, 東京理科大 (東京都・新宿区)
- ③ 湯浅美奈子, 大川祐輔, 柴史之, 「単分散 GaOOH 微粒子の液相合成とその生成過程」, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, 2015 年 9 月 10 日, 鹿児島大学 (鹿児島県・鹿児島市)
- ④ 鈴木拓海, 大川祐輔, 柴史之, 「ヒドロキシアパタイト粒子の水熱合成における NTA 添加効果とその作用機構」, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, 2015 年 9 月 10 日, 鹿児島大学 (鹿児島県・鹿児島市)
- ⑤ 吉田翔平, 大川祐輔, 柴史之, 「リン酸ガリウム粒子の水熱合成法の検討」, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月 24 日, 北海道教育大学旭川校 (北海道・旭川市)

[その他]

ホームページ等

<http://photo-m.tp.chiba-u.jp/~shiba/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

柴史之 (SHIBA, Fumiyuki)

千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授

研究者番号: 10312969