

令和 3 年 6 月 27 日現在

機関番号：56101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06828

研究課題名（和文）セラミックス蛍光体の表面修飾における結合構造モデルと発光効率への影響

研究課題名（英文）Structure model of surface modification of ceramics phosphors and influence on the emission efficiency

研究代表者

小西 智也（Konishi, Tomoya）

阿南工業高等専門学校・創造技術工学科・教授

研究者番号：90455163

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：近赤外光を照射すると可視光を発するEr³⁺添加セラミックスナノ蛍光体は、セキュリティ印刷技術分野、またバイオイメージング分野での応用が期待される。ここで、水溶液中に蛍光体を均一分散させるためには親水性機能性高分子等による表面修飾が有用であるが、水環境プロセスでは水酸基の導入による発光強度の大幅な低下もしくは発光の消失を抑制する必要があった。本研究では、Er³⁺添加NaYF₄蛍光体の水熱合成を行い、アクリル酸処理により試料表面の水酸基を除去し、ラジカル重合によるマクロモノマーの表面修飾を行った。その結果、表面修飾処理後において、もとの50-60%の発光強度を維持できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希土類添加セラミックスナノ蛍光体インクの製造において、ポリマーによる表面修飾プロセスのコスト低減に貢献できる。これにより、簡便かつ強力な偽造防止技術、安価な医療用画像診断技術の発展につながり、その成果は社会学、情報科学、医学、生化学など多岐に波及を見込むことができる。また、本研究の成果は、様々な機能性ポリマーの修飾に応用することができ、例えば、発光特性に化学応答性（pH、濃度など）・物理応答性（温度、電場など）、標的応答性（吸着対象など）を有する、新たな機能性蛍光体への展開も期待できる。

研究成果の概要（英文）：Er³⁺-doped NaYF₄ nanophosphors are potentially used for security ink and fluorescence bioimaging probes. Surface modification of nanophosphors with vinyl group and macromonomers is useful for homogeneous dispersion of phosphors in solvent. It is necessary, however, to investigate the effect of the surface modification on luminescence properties. In this study, we examined the hydrothermal synthesis of Er³⁺-doped NaYF₄ nanophosphors and the effect of surface modification on the upconversion emission intensity under 980 nm excitation. It was found that the emission intensities of 550 and 670 nm emission bands maintained by 50 % and 60 % after surface modification, respectively. Surface modified-Er³⁺-doped NaYF₄ particles were dispersed in ethanol-hexane solvent and upconversion emission was visible in the solution along the light path of 980 nm laser excitation.

研究分野：材料科学

キーワード：セラミックス蛍光体 アップコンバージョン発光 希土類イオン 表面修飾

1. 研究開始当初の背景

発光中心として Er^{3+} などの希土類イオンを添加したセラミックナノ粒子は、近赤外励起による可視発光、いわゆるアップコンバージョン発光 (UC 発光) が可能である。この通常とは異なる蛍光を利用した、蛍光バイオイメージング・プローブや偽造防止印刷用の認証インクへの応用が期待される。ここで蛍光体粒子の溶媒中での分散安定化・機能化のため、ポリマーによる表面修飾が必須であり、発光中心イオンの発光効率を下げずに表面修飾するための理論・方法論の確立が課題となる。

本研究では水熱合成法による Er^{3+} 添加セラミック蛍光体の合成法に着目した。100°C以上1気圧以上の高温・高圧の水溶液からセラミックが直接析出することにより、短時間合成、低不純物組成、粒径の微細化と均一化が可能となる。水熱合成によるセラミック蛍光体の合成においては表面に水酸基が導入されることが多く、これが Er^{3+} の非輻射緩和を助長するため、発光効率が低下してしまうことが課題となる。また、続く表面修飾処理も水環境中で行うとやはり粒子表面に水酸基が導入されることが多く、発光効率の低下につながる。

これまでに $\text{LaOCl}:\text{Er}^{3+}$ ナノ蛍光体にカルボキシル基による表面修飾を行い、水環境で処理した場合は発光が失われたが、非水環境で処理した場合は発光が維持されたことを報告した。いずれの場合も赤外分光分析により、表面修飾分子および水酸基による吸収ピークを確認したが、吸収幅の違いやピークシフトが見られた。この結果は、表面に存在する同じ分子・官能基でも、蛍光体表面に結合している構造の違いによって Er^{3+} の非輻射緩和速度も異なることを示唆している。さらに予備実験を進めたところ、表面に強く結合している (加熱した場合、より高温で離脱する) 官能基と弱く結合している官能基があり、強く結合している官能基が多いほど Er^{3+} の発光強度が低下しやすいことがわかった。

プロセスとしては、水熱合成で作製した Er^{3+} 添加セラミック蛍光体を、水環境中で表面修飾を行うことが簡便であるが、発光効率を低下させないためには、最終的に水酸基が導入されないように工夫する必要がある。また、適切な表面修飾構造を選択する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、 Er^{3+} 添加 NaYF_4 ナノ蛍光体の水熱合成を行い、水環境中におけるマクロモノマーによる表面修飾を行った。振動エネルギーと非輻射遷移過程の観点から水酸基を含まない結合構造を検討し、発光強度の大幅な低下を抑制した表面修飾プロセスの提案を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 水熱合成

Y_2O_3 と Er_2O_3 を HNO_3 に溶解して 0.4 mol/L の $\text{Y}_{0.98}\text{Er}_{0.02}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を作製した。さらに NaOH 、 NH_4F 、 NaNO_3 、エタノール、オレイン酸を加え、水熱合成の原料用液とした。 NaOH はオレイン酸の脱プロトン化を促進し、 Er^{3+} への配位を促進するために加えた。

原料溶液を 30 mL テフロン容器に 20 mL 入れ、ステンレス製オートクレーブにセットした。回転機構付きのオープンで 230°C / 2h 反応させ、室温になるまで自然冷却した。得られた溶液を遠沈管に入れ、遠心分離 (10000 G / 10 min) したのち上澄み液を除去した。沈殿物をエタノール-ヘキサン混合液中に再分散させ、遠心分離することを 3 回繰り返すことで、粒子洗浄を行った。得られた沈殿物を 60°C / 24 h で乾燥し、試料粉末を得た。

(2) 表面修飾処理

水熱合成により作製した $\text{NaY}_{0.98}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ ナノ蛍光体試料 0.09 g を 0.1 mol/L アクリル酸水溶液 2 mL とともに小型反応バイアルに入れた。反応容器に専用の攪拌子を入れ、予め 80°C に設定しておいたヒートスターラーで 1 h 時間加熱攪拌した。得られた溶液を純水で流しながら遠沈管に移し、10000 G / 10 min の遠心分離を行った。沈殿物を 60°C / 24 h 乾燥させた。

小型反応バイアルにエタノール 0.6 mL、純水 1.2 mL を入れ、窒素バブリングを 3 分間行った。続いてマクロモノマー (メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート) を 0.05 g 入れ、攪拌し、完全に溶解させた。2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを 0.005 g および乾燥した試料粉末を 0.02 g 加えた。予め 60°C に設定しておいたヒートスターラーで 3 h 加熱攪拌した。得られた溶液を純水で流しながら遠沈管に移し、10000 G / 10 min の遠心分離を行った。沈殿物を 60°C の恒温器で 24 時間乾燥し試料を得た。

(3) 分析方法

水熱合成後、および表面修飾処理の各段階において、表面構造を確認するため、KBr プレート法により FT-IR スペクトル測定を行った。試料を粉末試料ホルダーに圧縮成形して入れ、980 nm-LD 励起における蛍光スペクトルを室温にて測定した。試料の結晶構造は Cu-K α 粉末 X 線回折測定により分析した。

4. 研究成果

(1) 作製した試料

水熱合成後、遠心分離で回収された沈殿物を 60°C で乾燥したところ、白色の粉末試料が得られた。水熱合成後、アクリル酸処理後、マクロモノマーによる表面修飾処理後の試料の外観写真を Fig. 1 の上段に示す。いずれの試料も白色の粉末試料であり、それぞれの工程後において顕著な外観の変化は見られなかった。また、Fig. 1 の下段に、980 nm-LD (50 mW) による励起光照射における外観写真を示す。いずれも、目視により UC 発光を確認することができた。

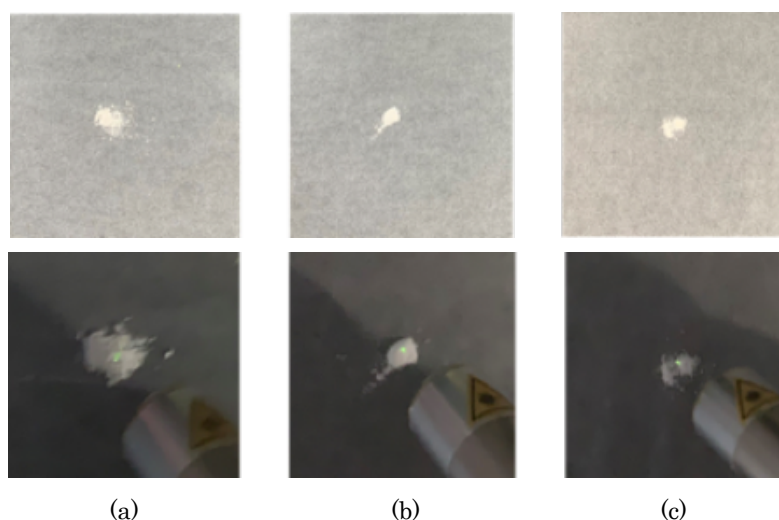


Fig. 1: 作製製の各段階 (a) 水熱合成後, (b) アクリル酸処理後, (c) 表面修飾処理後における試料の外観(上段)と 980 nmLD 照射による UC 発光の外観写真.

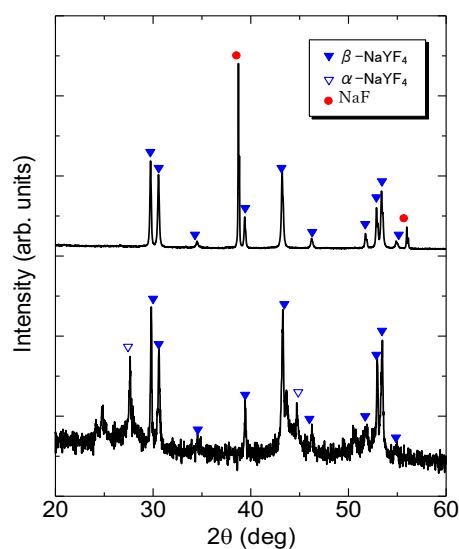


Fig. 2: 水熱合成後(上段), マクロモノマー修飾処理後(下段)における試料の粉末 X 線回折パターン.

水熱合成後試料の粉末 X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。回折パターンは、横軸に回折角度、

縦軸に回折強度をプロットしている。水熱合成後の試料においては β - NaYF_4 (六方晶) と副生成物である NaF の回折ピークが見られたことから、作製した試料は Y^{3+} サイトに Er^{3+} が置換固溶された β - NaYF_4 と NaF の混合物であると同定した。副生成物として NaF が得られた要因として、オートクレーブの密閉性等の問題による、水熱合成中の組成変動などが考えられる。マクロモノマー修飾後の粉末 X 線回折パターンでは副生成物である NaF のピークは消失し、 β - NaYF_4 (六方晶) 及び α - NaYF_4 (立方晶) の回折ピークが見られた。 NaF は水溶性のため、アクリル酸処理やマクロモノマー表面修飾処理により溶媒中に溶出したと考えられる。

水熱合成直後の試料の FE-SEM 観察により、粒径約 80 nm の NaF 結晶粒と、粒径約 390 nm の β - NaYF_4 結晶粒が観察された。

(2) 表面修飾による表面構造の変化

水熱合成後(as-prepared), アクリル酸処理後(with acrylic acid), マクロモノマー修飾処理後(with macromonomer)の $\text{NaY}_{0.98}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ 試料の FT-IR 測定結果を Fig. 3 に示す。水熱合成後の試料において 3560 cm^{-1} 付近に水酸基による鋭い吸収が観測された。これは表面に物理的に吸着した水分子によるものではなく、化学的な水酸化物等によるものである。すなわち、水熱合成で作製したナノ蛍光体の表面は水酸化物であることが示唆された。また、アクリル酸処理後において水酸化物による吸収が消失し、アクリル酸による吸収が $800\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ にかけて観測された。すなわち、Fig. 4 に示すようにナノ蛍光体表面の水酸基とアクリル酸のカルボキシル基による水素と反応し脱水したことにより、ナノ蛍光体表面がプラスに帯電し、脱プロトン化されたアクリル酸アニオンと静電吸着することにより、ビニル基で表面改質されたと考えられる。

マクロモノマー修飾処理後の試料においては 2900 cm^{-1} において C-H 伸縮振動による吸収が観測された。このことから、Fig. 4 に示すように、表面のアクリル酸によるビニル基とマクロモノマーのビニル基がラジカル重合することにより、粒子表面がマクロモノマーによって表面修飾されたと考えられる。

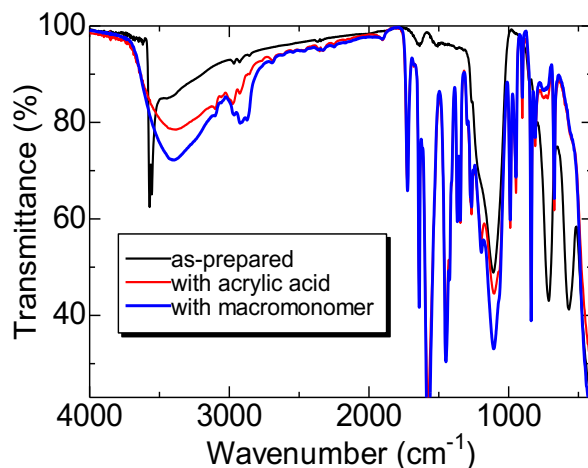


Fig. 3: 水熱合成後(上段), マクロモノマー修飾処理後(下段)における試料の粉末 X 線回折パターン。

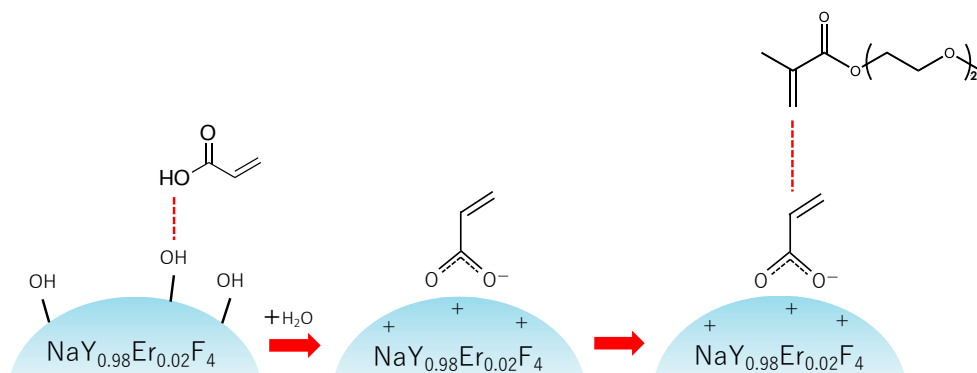


Fig. 4: アクリル酸処理と表面修飾処理による表面構造変化の模式図。

(3) 発光強度の変化

各試料の蛍光スペクトル測定結果を Fig. 5 に示す. いずれの試料においても 550 nm 付近 (緑色域) と 670 nm 付近 (赤色域) に複数の鋭いピークからなる発光帯が確認できた. 本来, 蛍光体粒子表面に吸着した有機分子は発光強度を大幅に低下させる, あるいは発光を消失させる要因となる. 本研究では, 表面水酸基を除去しながら表面修飾する処理を検討した結果, 発光強度の低下を従来に比べて大幅に抑制することができた. 例えば, アクリル酸処理後あるいはマクロモノマー表面修飾処理後の 550 nm 帯の発光強度は, 水熱合成直後の発光強度の約 50% を維持した. 同様に, 670 nm 帯の発光においても, 水熱合成直後と比較してアクリル酸処理後は約 50%, マクロモノマー表面修飾処理後は約 60% の発光強度を維持した. これらの値は, FE-SEM 観察で確認した同じ形状の粉末試料が, 同じ空間充填率で試料ホルダーに圧縮成形されたと仮定した場合の見積もり値であり, より詳細な発光効率への影響を調べるためには, 量子収率や蛍光寿命を調べる必要がある.

また, マクロモノマー表面修飾処理後に, 550 nm 帯の発光強度に比べて, 670 nm 帯の赤色強度の減少がわずかに抑えられたのは, 550 nm 帯と 670 nm 帯では発光のメカニズムが異なるためである. 670 nm 帯の発光はフォノン介助エネルギー移動 (PET) による発光が支配的である. 粒子表面近傍に存在する Er^{3+} は, 表面吸着したマクロモノマー分子の振動エネルギーの介助による PET が促進され, 赤色域の発光強度の低下がわずかに抑制されたと考えられる.

Fig. 6 に示すように, マクロモノマーによる表面修飾処理を施したことにより, $\text{NaY}_{0.98}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ 試料表面が親水性となり, エタノール-ヘキサン溶媒に均一分散させることができた. これを光学セルに入れ, 側面から 980 nm-LD を照射したところ, レーザー光路に沿ってアップコンバージョン発光を目視により観測することができた.

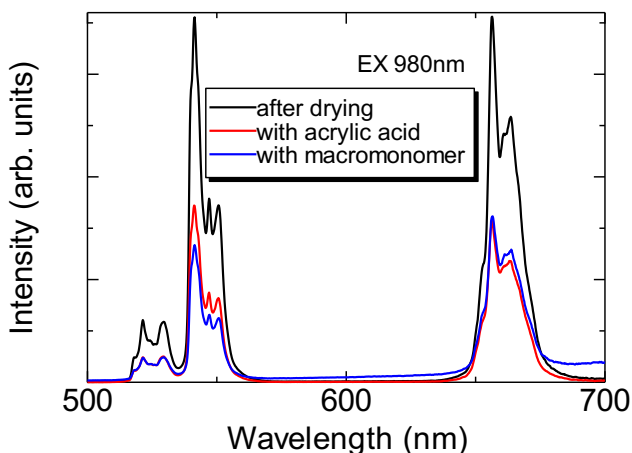


Fig. 5: 水熱合成直後, アクリル酸処理後, マクロモノマー表面修飾処理後における $\text{NaY}_{0.98}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ 試料の 980 nm 励起アップコンバージョン発光スペクトル.



Fig. 6: マクロモノマーによる表面修飾処理後, エタノール-ヘキサン溶媒に分散させた溶液を光学セルに入れ, 側面から 980 nm-LD を照射したところ, レーザー光路に沿ってアップコンバージョン発光が目視により観測された.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小西 智也, 釜野 勝, 上原 信知, 藤原 健志, 香西 貴典, 徐 微微, 鎌田 隼
2. 発表標題 セキュリティ印刷に向けたアップコンバージョン発光ナノ蛍光体のスケールアップ合成
3. 学会等名 第27回日本MRS年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 清水 祐弥, 鎌田 隼, 徐 微微, 香西 貴典, 藤原 健志, 鄭 涛, 釜野 勝, 小西 智也
2. 発表標題 水熱合成による希土類イオン添加オキシ塩化ランタン系セラミックス蛍光体の作製
3. 学会等名 LED 総合フォーラム 2018 in 徳島 論文集
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 元木 涼香, 鎌田 隼, 徐 微微, 香西 貴典, 藤原 健志, 鄭 涛, 釜野 勝, 小西 智也
2. 発表標題 Er ³⁺ 添加LaOClナノ蛍光体の表面修飾
3. 学会等名 LED 総合フォーラム 2019 in 徳島 論文集
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千崎 幹人, 廣中 厚祐, 香西 貴典, 藤原 健志, 鄭 涛, 釜野 勝, 小西 智也
2. 発表標題 Er ³⁺ :La ₂ O ₃ アップコンバージョン蛍光体のYb ³⁺ 添加効果
3. 学会等名 LED 総合フォーラム 2020 in 徳島 論文集
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大西 優, 廣中 厚祐, 香西 貴典, 藤原 健志, 鄭 涛, 釜野 勝, 小西 智也
2. 発表標題 Er3+添加La203蛍光体の作製条件が結晶構造と蛍光スペクトルに及ぼす影響
3. 学会等名 LED 総合フォーラム 2020 in 徳島 論文集
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大西 優, 廣中 厚祐, 香西 貴典, 藤原 健志, 鄭 涛, 釜野 勝, 小西 智也
2. 発表標題 Er3+添加La203 蛍光体の焼成温度が発光特性に及ぼす影響
3. 学会等名 2020 年度応用物理・物理系学会 中国四国支部合同学術講演会 講演予稿集
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松浦 由実, 廣中 厚祐, 香西 貴典, 藤原 健志, 鄭 涛, 釜野 勝, 小西 智也
2. 発表標題 Er3+添加NaYF4ナノ蛍光体の水熱合成と表面処理
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------