

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月28日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560696

研究課題名（和文）ランタノイドのオキシ水酸化物の結晶合成と機能性評価

研究課題名（英文）Crystal Growth and Characterization of lanthanide oxyhydroxide

研究代表者

佐俣 博章（SAMATA HIROAKI）

神戸大学・海事科学研究科・教授

研究者番号：90265554

研究成果の概要（和文）：独自に開発した合成手法を駆使して、ランタノイドのオキシ水酸化物の結晶を合成し、得られた良質な結晶を用いた物性評価により、これまで明らかにされていなかった同物質群の基礎物性を評価した。合成に成功した結晶のうち、ガドリニウムのオキシ水酸化物は、赤色発光中心となるユウロピウムイオンを添加することで高い量子収率を示し、特殊用途の蛍光体の新しいホスト相としての利用が期待できることを示した。

研究成果の概要（英文）：The crystals of lanthanide oxyhydroxide were synthesized by the methods we had originally developed and the characteristics of these materials were revealed.  $\text{Eu}^{3+}$ -doped Gadolinium oxyhydroxide is considered a good representative of new photoluminescent host material with high fluorescence quantum yield.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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：結晶成長・オキシ水酸化物・光物性

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 原子番号57のランタンから71のルテチウムまでの15個の元素からなるランタノイドは、4f電子に基づくその特異な性質により、現在様々な機能性材料の構成元素として利用されている。その応用範囲は、エレクトロニクスからエネルギー産業までと多岐にわたり、我が国の産業を支える重要な元素群になっている。

(2) このランタノイド  $\text{Ln}$  を含む化合物の一つに、本研究で研究対象としたオキシ水酸化物  $\text{LnOOH}$  がある。この化合物の性質は、その結晶合成の困難さなどから、これまでほとんど明らかにされていなかった。これは、ランタノイドを構成元素として含む新しい機能性材料の開発のために必要となる学術的基盤の確立の上で、重大な障害になるものと

考えられた。

(3) また、同化合物群の中には、優れた機能性を有する材料が存在する可能性があった。特に、ランタノイドは、LED を代表とする照明やディスプレイなどで使用される蛍光体の構成元素として盛んに利用されており、ランタノイドを含む単純な化合物である  $\text{LnOOH}$  は、蛍光体のホスト相としての利用が期待できた。

(4) さらに、我々は、ランタノイドのオキシ水酸化物の結晶合成手法の確立に成功し、ランタンおよびネオジムのオキシ水酸化物のミリメートルオーダーの結晶合成に初めて成功していた。

## 2. 研究の目的

(1) 独自に開発した結晶の合成手法において、ランタノイドのオキシ水酸化物の結晶を合成するための条件を明らかにするとともに、その条件下で良質な結晶を合成することを第一の目的とした。

(2) また、得られた良質な結晶を用いて詳細な物性評価を行うことにより、これまで明らかにされていなかったランタノイドのオキシ水酸化物の基礎的な性質を評価することを目的とした。

(3) さらに、蛍光特性などの機能性を評価することで、実用材料としての利用を検討するとともに、結晶構造及び形態制御により、さらなる高機能化を試みることを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 図 1 に、結晶の合成に用いた装置の概略図の一例を示す。本手法では、液相中のイオンを原料とし、液相中に挿入した 2 本の電極間に外部から直流電圧を印加することで、電極表面で結晶を合成した。本手法を用いると、液相中で結晶が成長するため、自然成長面を伴った自形を有する良質な結晶が得られる。合成条件としては、原料及び溶媒の比率、印加電圧、温度、時間を制御した。また、一部の合成では、外部電源による電圧の印加を行わずに結晶を合成した。

(2) 得られた結晶の評価として、まず化合物中の原子の配列を明らかにするための評価を行った。この結晶学的性質の評価として、ICP 発光分光分析装置による組成分析、X 線回折とそのデータを用いた Rietveld 法による

構造解析などを行った。また、光学的性質を評価するために、蛍光分光光度計を用いた蛍光特性の評価と絶対 PL 量子収率測定装置を用いた量子収率の測定をした。

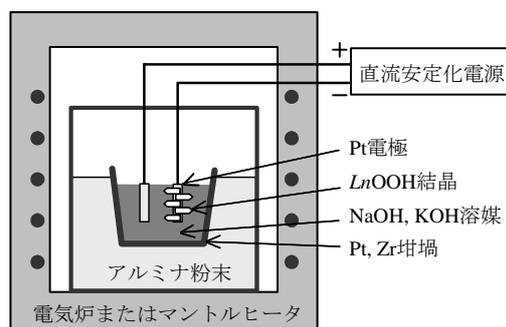


図 1 合成装置の概略図の一例

## 4. 研究成果

(1) 適切な比率の水酸化ナトリウムと水酸化カリウムを溶媒として用い、合成条件を適切に制御することで、ランタン、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウムの 5 つについて、そのオキシ水酸化物の結晶の合成に成功した。合成した結晶の一例として、ガドリニウムのオキシ水酸化物の光学写真を図 2 に示す。結晶は、ミリメートルオーダーの大きさの板状となった。

合成条件の詳細な検討により、それぞれのオキシ水酸化物について、結晶合成が可能となる条件を明らかにした。ある程度の大きさの結晶合成には、温度の適切な制御が最も重要な要素となり、化合物の種類によっては、良質な結晶が合成できる温度範囲が数℃程度しかないなど、その範囲が極端に狭いものがあることが判った。ただし、合成の再現性は高く、適切な温度の制御により、良質な結晶を得ることができた。

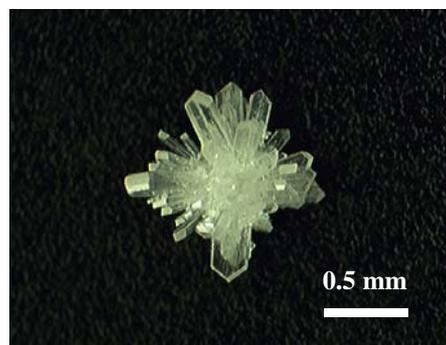


図 2 合成した結晶の光学写真の一例

(2) 合成に成功したオキシ水酸化物のうち、ガドリニウム  $\text{Gd}$  のオキシ水酸化物  $\text{GdOOH}$

は、Gd 自身が発光しないため蛍光体のホスト相として利用できる可能性がある。ここで、ホスト相とは、化合物中に発光中心となる別のイオンを添加することで、蛍光体として利用できるようになる化合物をいう。本研究では、まず、赤色発光中心となるユウロピウムイオン  $\text{Eu}^{3+}$  を添加した  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{OOH}$  ( $x=0\sim 1.0$ ) の結晶を合成した。

得られた結晶は、最大で長さ 1.2 mm 程度の板状となった。粉末 X 線回折のデータを用いた Rietveld 法による結晶構造の解析の結果、合成した結晶の単位胞の体積は、Eu イオンの含有量の増加に伴い直線的に増加した。

この  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{OOH}$  の蛍光特性の評価として、励起スペクトルと発光スペクトルの評価を行った。これらの結果のうち、波長 617 nm で測定した励起スペクトルを図 3 に示す。Eu イオンの置換量が 0.1 以下の低濃度領域では、発光中心の直接励起による発光が置換量の増加に伴い増加した（図中の励起波長 350 nm 以上の領域）。ここで、置換量が 0.1 とは、ホスト相である  $\text{GdOOH}$  中に存在する Gd イオンの 10% が Eu イオンに置き換えられている状態を意味している。一方、励起波長が 315 nm 以下の領域では、ホスト相がエネルギーを受け取り、そのエネルギーが発光中心となるイオンに移動する母体増感と呼ばれる効果が観測された。この効果は、蛍光体の発光効率を上げることに大きく寄与する。

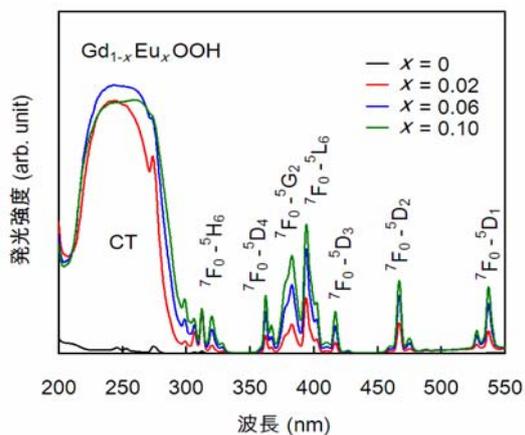


図 3  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{OOH}$  の励起スペクトル

(3) 前述の励起スペクトルの評価は、あくまで試料の持つ相対的な蛍光特性の評価結果である。物質が持つ本質的な特性を評価するためには、絶対的な評価が重要となる。そこで、絶対 PL 量子収率測定装置を用いて、量子収率の置換量依存性の測定を行った。その結果を図 4 に示す。

励起波長 243 nm で測定した  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{OOH}$

の量子収率は、置換量が 0.1 において最大 27% となり、水酸基を含む化合物としては非常に高い値を示した。また、置換量が 0.2 以上になると、濃度消光により量子収率が急激に減少することがわかった。ここで濃度消光とは、化合物中において、発光中心となるイオン（ここでは Eu イオン）の濃度が高くなりすぎて、かえって発光効率が低下する現象をいう。（単純には、発光するイオンの数が多ければ多いほど発光効率が上がりそうに思えるが実際にはそうはならない）

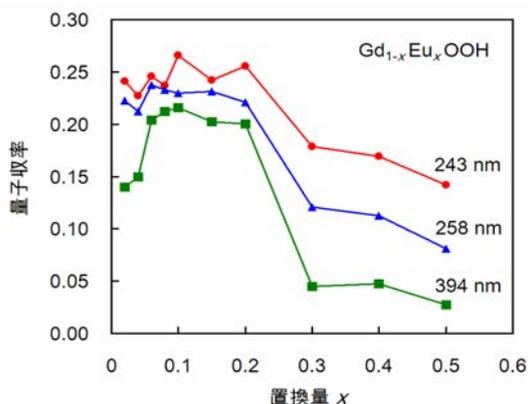


図 4 量子収率の置換量依存性

(4) この量子収率の組成依存性の挙動について、パーコレーションモデルを用いて解析を行った。この解析では、濃度消光が起こる組成から、エネルギーの授受が行われるユウロピウムイオン間の距離とエネルギー授受の次元性を見積もることができる。ここでエネルギー授受の次元性とは、発光中心イオン間でのエネルギーの授受が、各ランタノイド層内だけで行われているか、それとも層間でもエネルギーの授受が行われているかの違いを意味している。層間でのエネルギー授受がなければ二次元的、あれば三次元的と考える。同化合物群に対する解析結果では、同物質内の発光中心イオン間では、三次元的なエネルギー授受が行われているという結果が得られた。

一般に、量子収率を改善するためには、濃度消光により発光効率が低下し始める発光中心の含有量を、より高濃度側にシフトさせることが必要と考えられる。そのためには、発光中心イオン間で、二次元的なエネルギー交換のみが行われようように結晶構造を制御することが有効になる。例えば、ホスト相中の Gd のサイトを大きさ（イオン半径）の異なる別のイオンに置き換えることで、発光中心イオン間の距離を大きくできれば、量子収率

を改善できる可能性がある。

(5) そこで、ホスト相中の Gd サイトに、大きさの異なるイットリウム Y やランタン La などの希土類イオンを同時置換した結晶を合成し、その結晶学的性質と光学的性質を評価し、同系における同時置換効果を評価した。

作製した同時置換型物質の結晶構造は、全組成範囲で空間群  $P2_1/m$  の単斜晶となり、その単位格子体積は同時置換した元素の含有量に依存して変化した。

蛍光特性を評価した結果、同時置換した元素の大きさによらず、量子収率は置換量に依存して低下した。一方で、ホスト相の Gd を全て La に置き換えた  $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{OOH}$  では、その量子収率が 32 % となり、Eu イオン間の距離をわずか数%変化させるだけで、量子収率が大幅に改善することが判った。

以上の結果から、ひずみの少ない結晶構造を有し、かつ蛍光イオン間の距離をさらに大きくすることができれば、さらなる蛍光特性の改善が可能であると結論した。

(6) ガドリニウム Gd のオキシ水酸化物  $\text{GdOOH}$  は、フッ化物、酸化物、硫化物などの既存の蛍光体と比べて、アルカリ雰囲気下で高い化学的安定性を有するため、特殊用途の蛍光体ホスト相としての利用が期待できる。

また、ホスト相の構成元素を他の元素に容易に置換できることが実験的に判ったため、元素置換により結晶構造を制御することで、蛍光特性のさらなる改善が期待できる。ランタノイドのオキシ水酸化物をホスト相とした同時置換型蛍光体の特性が明らかにできれば、今後の新しい蛍光体の設計に関する新しい知見が得られると考える。

さらに、長波長光を短波長光に変換する技術であるアップコンバージョンなどが実現できれば、光医療や短波長レーザーへの応用も期待できる。

(7) ランタノイドは、優れた機能を発現する様々な物質群を形成し、学術面・産業面で広範に利用されている。資源の乏しい我が国においては、希少元素の枯渇に対応することが死活問題である。本研究では、我が国の元素戦略上の学術的基盤を強固にすることに寄与する新しいデータが提供できたと考える。また、今後これらの研究成果の上に、ランタノイド科学の体系化が実現していくことを期待している。

## 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 1 件) (総計 11 件)

- ① Hiroaki Samata, Satoshi Tanaka, Soichiro Mizusaki, Yujiro Nagata, Tadashi C. Ozawa, Akira Sato, Kosuke Kosuda, Synthesis and Characterization of  $\text{CaPd}_3\text{O}_4$  Crystals, Journal of Crystallization Process and Technology, 査読有, Vol. 2, 2012, pp.16-20

[学会発表] (計 3 件) (総計 15 件)

- ① 小林克年, 佐俣博章, 永田勇二郎, 水崎壮一郎, 小澤忠,  $\text{Gd}_{1-x}\text{RE}_x\text{Eu}_y\text{OOH}$  (RE: 希土類イオン) の蛍光特性, 日本物理学会, 2011. 9. 21, 富山大学
- ② H. Samata, D. Itakura, K. Kobayashi, S. Mizusaki, Y. Nagata, T.C. Ozawa, Synthesis and Fluorescence Quantum Yield of  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x\text{OOH}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) Crystals, Seventh International Conference on Inorganic Materials, 2010. 9. 12, Biarritz, France
- ③ 板倉大祐, 佐俣博章, 水崎壮一郎, 永田勇二郎, 小澤忠,  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{OOH}$  の合成と量子収率の評価, 日本セラミック協会, 2010. 3. 22, 東京農工大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐俣 博章 (SAMATA HIROAKI)  
神戸大学・海事科学研究科・教授  
研究者番号: 90265554

### (2) 研究分担者

武田 実 (TAKEDA MINORU)  
神戸大学・海事科学研究科・教授  
研究者番号: 50206992

永田 勇二郎 (NAGATA YUJIRO)  
青山学院大学・理工学部・教授  
研究者番号: 90146308

小澤 忠 (OZAWA TADASHI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員  
研究者番号: 90450288