

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25年5月21日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550135

研究課題名（和文）単一分散・球形（Y, Gd）203：Eu3+ + 蛍光体微粒子の合成、粒径制御と蛍光特性

研究課題名（英文）Synthesis, size control and luminescence properties of monodispersed (Y, Gd)203:Eu3+ phosphor microspheres

研究代表者

李 継光 (LI JIGUANG)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員

研究者番号：90354381

研究成果の概要（和文）：均一沈殿法を用い、化学成分 $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}$) を有する単一分散・球形微粒子の合成と粒径制御に成功した。また、球形微粒子の生成範囲を確定した。有機溶媒が各種希土類イオンの同時沈殿を促進することがわかった。塩基性炭酸塩前駆体の仮焼工程で単一分散・球形特徴を有する (Y, Gd)203:Eu3+ 蛍光体微粒子を得た。Gd3+ から Eu3+ へのエネルギー移転を利用し、微粒子の蛍光強度を改善した。細かい蛍光体粒子はより強い蛍光を示すことが分かった。Gd3+ の電気陰度性は Y3+ より低いため、Gd3+ の含有量が増えると蛍光体の電荷移動遷移励起帯の中心はより長い波長に位置する。蛍光体微粒子の蛍光寿命は Gd3+ の含有量に関係なく、約 1.5 ms であることが分かった。

研究成果の概要（英文）：Synthesis and size control of monodispersed microspheres of $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}$) have been successfully achieved via homogeneous precipitation. Formation domain of the monospheres was defined. It was found that the addition of organic co-solvent promotes coprecipitation of the constituent rare-earth cations. Dispersed (Y, Gd)203:Eu3+ phosphor microspheres were obtained by calcining the basic carbonate precursors. It was confirmed that the phosphor monospheres exhibit stronger luminescence of Eu3+ at a decreased particle size. Utilizing the energy transfer from Gd3+ to Eu3+, the luminescence intensity was enhanced. Owing to the lower electronegativity of Gd3+ than Y3+, the phosphors exhibit red-shifted center of the charge transfer excitation band at a higher Gd3+ content. The fluorescence lifetime was determined to be about 1.5 ms for the phosphors, irrespective of the Gd3+ content.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：コロイド・超微粒子・蛍光体・光物性

1. 研究開始当初の背景

(1)Eu3+ ドープ (Y, Gd) 203 固溶体は重要な紅色

蛍光材料の一種として知られている。市販品は凝集された粗大粒子（4-5 ミクロン）であ

る。

(2)分散性の良いかつ球形特徴を有する蛍光体微粒子は高輝度照明や高解像度顕示などの応用に要求されている。

2. 研究の目的

(1)単一分散かつ球形特徴を有する(Y, Gd) 203:Eu³⁺蛍光体微粒子の合成と粒径制御技術の開発

(2)各種希土類イオンの同時沈殿を促進する技術の開発

(3)蛍光体微粒子の蛍光特性(蛍光強度、蛍光寿命)および組成(Eu³⁺とGd³⁺含有量)の影響

(4)蛍光特性に及ぼす粒径の影響

3. 研究の方法

(1)希土類硝酸塩を母塩、尿素を沈殿剤とし、均一沈殿法を用いて(Y, Gd) 203:Eu³⁺蛍光体の塩基性炭酸塩前駆体微粒子を合成する。

(2)有機溶媒の添加効果で沈殿過程や粒径を制御する

(3)塩基性炭酸塩の仮焼工程による単一分散・球形特徴を有する(Y, Gd) 203:Eu³⁺蛍光体微粒子を得る

(4)X-線回折や化学分析手法で沈殿過程と粒子の成分を分析する。走査型電子顕微鏡で粒子の形状やサイズなどを分析する。蛍光分光計で蛍光特性に及ぼす組成や粒径の影響を調べる。

4. 研究成果

(1)均一沈殿の反応温度を85-90°Cとし、希土類イオン(Ln³⁺)の濃度が0.002Mから0.03Mまで、尿素濃度が0.03Mから2.0Mまで変化され、塩基性炭酸塩前駆体微粒子の合成を試した。単一分散・球形特徴を有する微粒子の生成範囲は[Ln³⁺]=0.002-0.02M、[urea]=0.03-0.10Mであることが分かった。より高いLn³⁺濃度で前駆体は凝集粒子になって、良い分散性がなくなる。尿素濃度は以上の範囲を超えると沈殿不十分やミクロンサイズの板状粒子が生成する。X-線回折分析の結果で板状粒子は塩基性炭酸塩(Ln(OH)CO₃·nH₂O)ではなく、正炭酸塩Ln₂(CO₃)₃·nH₂Oであることが分かった。

(2)均一沈殿反応の溶媒とした水の一部を有機溶媒にし(1-butanol、1-propanol、2-propanol、ethylene glycol)、微粒子の形状や粒径におけ

る溶媒組成の影響を調べた。

有機溶媒は沈殿過程と粒径に二つの影響を与えることを確認した。図1は反応時間における塩基性炭酸塩微粒子の化学成分の進化を示す。溶媒が水である場合、各種希土類イオンは不同時沈殿することがわかる。Ethylene glycolの添加効果で、Eu³⁺の優先沈殿が抑制され、より均一な組成を有する塩基性炭酸塩微粒子が得られた。

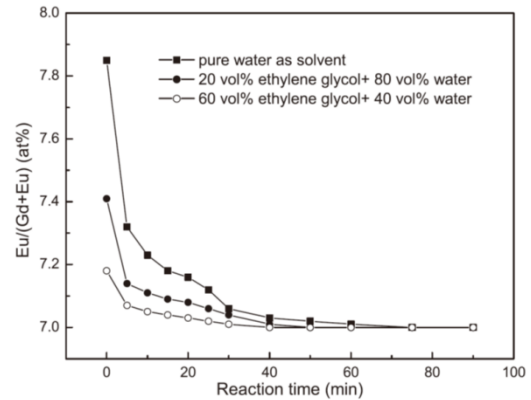


図1. 反応時間における塩基性炭酸塩前駆体微粒子の化学成分の進化

塩基性炭酸塩微粒子の粒径における有機溶媒の影響を調べた。溶媒を水とした場合平均粒径は約430ナノですが、有機溶媒の添加効果でより小さい微粒子が得られる(図2)。これは塩基性炭酸塩粒子の形核密度が増えることを示唆している。有機溶媒の効果は以下両方面から理解できる:(a)混合溶媒中塩基性炭酸塩の溶解度が低くなる、(b)有機溶媒の誘電率が水より低い。(a)と(b)の効果で塩基性炭酸塩粒子の形核密度が高くなる。各種有機溶媒の効果調べし、1-butanolが一番有効であることが分かった。また、有機溶媒の最適含有量は60vol%である。

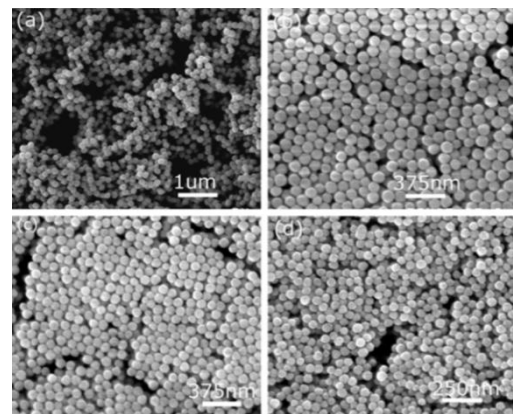


図2. 塩基性炭酸塩微粒子の粒径における有機溶媒の影響。(a) ethylene glycol, (b) 1-propanol, (c) 2-propanol, (d) 1-butanol. (a)-(d)の有機溶媒含有量は60vol%である。

(3) 塩基性炭酸塩前駆体を 800°C で 12 時間仮焼すると均一な組成を有する (Y, Gd) 2O₃:Eu³⁺ 蛍光体が得られた。前駆体の組成がより均一なため、仮焼温度は普段より 200–300°C 低くなった。従って、得た酸化物蛍光体微粒子は良い分散性および球形特徴を持つ、自己組織化による緻密な蛍光膜になりやすい (図 3)。

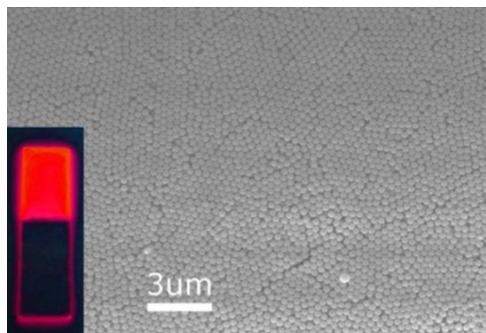
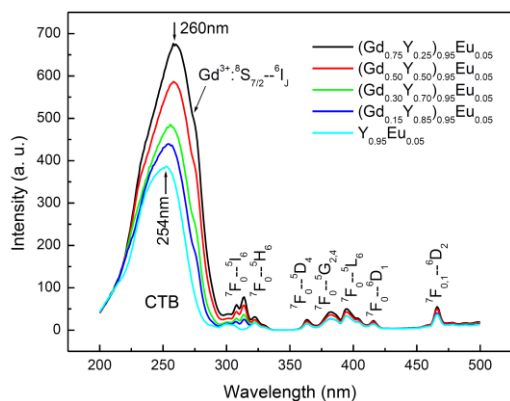


図 3. 単一分散・球形微粒子が自己組織化した蛍光膜の走査電子顕微鏡分析。嵌入図は蛍光膜発光のデジタル写真(励起波長: 254nm)。

(4) 蛍光強度に対する Eu³⁺ や Gd³⁺ の含有量の影響を調べた。Eu³⁺ の最適含有量は 7–9at% であることが分かった。Gd³⁺ の電気陰度性は Y³⁺ より低いため、Gd³⁺ の含有量が増えると蛍光体の電荷移動遷移励起帯 (CTB) の中心はより長い波長に位置することがわかった (図 4)。また、励起スペクトルには Gd³⁺ イオンの ⁸S_{7/2} → ⁶I_{7/2} 遷移が認められるため、Gd³⁺ イオンは Eu³⁺ イオンの発光を敏化することを示唆している。従って、Gd³⁺ 含有量の多い試料はより良い蛍光強度を示す。粒径は蛍光特性に大きい影響を与えることが分かった。蛍光体粒子は多結晶であるため、粒径が小さくなると粒子内部の粒界欠陥は少なくなる。そのため、小さい蛍光体粒子はより強い蛍光を示す。(Gd_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃ の蛍光強度は (Gd_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃ の約 1.9 倍であった。



- DOI:10.1039/c1jm00048a
- ⑤ 李繼光、Zhu Qi、Li Xiaodong、Sun Xudong、石垣隆正、Generalized wet-chemical processing of phosphor monospheres and the effects of composition on photoluminescence、IOP Conference Series: Materials Science and Engineering、査読有、18 卷、2011、102011
DOI:10.1088/1757-899X/18/4/042002
- ⑥ Zhu Qi、李繼光、Li Xiaodong、Sun Xudong、Synthesis of $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})(\text{OH})_3$ nanomaterials and their transformation into single crystalline $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ with enhanced photoluminescence properties、IOP Conference Series: Materials Science and Engineering、査読有、18 卷、2011、102011
DOI:10.1088/1757-899X/18/10/102011
- ⑦ 李繼光、Zhu Qi、Li Xiaodong、Sun Xudong、目義雄、Colloidal processing of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor monospheres of tunable sizes: solvent effects on precipitation kinetics and photoluminescence properties of the oxides、Acta Materialia、査読有、59 卷、2011、3688-3696
DOI:10.1016/j.actamat.2011.03.004
- ⑧ Zhu Qi、李繼光、Zhi Chunyi、Li Xiaodong、Sun Xudong、目義雄、Golberg Dimitri、坂東義雄、Layered rare-earth hydroxides of $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0-1$): structural variations by Eu^{3+} doping, phase conversion to oxides, and the correlation of photoluminescence behaviors、Chemistry of Materials、査読有、22 卷、2010、4204-4213
DOI:10.1021/cm1011586
- ⑨ Zhu Qi、李繼光、Li Xiaodong、Sun Xudong、Selective processing, structural characterization, and photoluminescence behaviors of single crystalline $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ nanorods and nanotubes、Current Nanoscience、査読有、6 卷、2010、496-504
DOI:1573-4137/10

[学会発表] (計 4 件)

- ① 李繼光、Layered rare-earth hydroxides (LRHs): hydrothermal processing, structure characterization, and the exploration of opto-functionalities、The First International Conference on Testing and Evaluation of Inorganic Materials、招待講演、2012 年 10 月 15-18 日、中国・景德鎮
- ② 李繼光、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor monospheres of tunable sizes: solvent effects and photoluminescence properties、3rd International Conference on Smart materials

- and Nanotechnology in Engineering、一般講演、2011 年 12 月 5-8 日、中国・深セン
- ③ 李繼光、Generalized Wet-Chemical Processing of Phosphor Monospheres and the Compositional Impacts on Photoluminescence、3rd International Conference on Ceramics (ICC3)、一般講演、2010 年 11 月 14-18、日本・大阪国際会議場
- ④ Zhu Qi、李繼光、Li Xiaodong、Sun Xudong、Synthesis of $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})(\text{OH})_3$ Nanomaterials and Their Transformation into Single Crystalline $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ with Enhanced Photoluminescence Properties、3rd International Conference on Ceramics (ICC3)、一般講演、2010 年 11 月 14-18、日本・大阪国際会議場

6. 研究組織

(1) 研究代表者

李繼光 (LI JIGUANG)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員

研究者番号：9 0 3 5 4 3 8 1

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし