

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620164

研究課題名(和文)有機無機ハイブリットプロセスによる高輝度白色発光材料の開発

研究課題名(英文)High fluorescent white light emitting materials via organic-inorganic hybrid process

研究代表者

荻 崇 (Takashi, Ogi)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30508809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、希土類を用いない酸窒化物蛍光体BCNOの高性能化を目的として研究し、次の成果を得た。(1)BCNO原料にAl源を添加することで白色発光蛍光体が合成できることを明らかにした。(2)マイクロ波加熱法より均一発光するBCNO蛍光体の合成に成功した。(3)水熱合成法によりコロイド状カーボン系発光材料の開発とポリマーとの複合化が可能となった。

研究成果の概要(英文)：In this project, we focused on the development of highly luminescent rare-earth free BCNO phosphor and their application to white LED. As a result, the following results were obtained. (1) Direct white light emission from a rare-earth-free BCNO was developed using aluminum source. (2) A microwave heating resulted in the synthesis of homogeneous fluorescent BCNO phosphors. (3) Hydrothermal synthesis method have enabled to synthesize carbonaceous phosphor with colloid state. In addition, light-emitting polymer could be synthesized from a mixture of the prepared carbonaceous phosphor and a polyvinyl alcohol.

研究分野：微粒子工学

キーワード：レアアースフリー蛍光体 有機無機ハイブリットプロセス 酸窒化物 白色LED 機能性微粒子

## 1. 研究開始当初の背景

節電・省エネの観点から現在、白色 LED の普及が急速に高まっている (2012/6/12 朝日新聞)。一方で、現行の白色 LED に利用されている蛍光体には、希土類元素が必須であるため、輸入に依存せず、ありふれた元素のみで構成される蛍光体材料を開発することは重要な研究課題である。申請者は、無機材料である窒化ホウ素(h-BN)の原料中にポリマーを添加する無機有機ハイブリットプロセスにより、B と N の結晶構造中に C と O 原子を組み込ませ、世界で初めて希土類元素を使用しない酸窒化物蛍光体材料 (BCNO) の開発に成功している (Ogi ら: Adv. Mater., 20, 3235(2008))。これらの状況下、この BCNO 蛍光体の原料に、さらに他の 13 族系の金属である Al 系の原料を添加した結果、単一の材料で高輝度に白色発光する蛍光体が発見された。そこで、本研究では、この希土類元素フリー白色発光材料の開発と白色 LED へ向けた応用について研究を実施する。

## 2. 研究の目的

本研究では、有機無機ハイブリットプロセスを用いて、「希土類元素を用いない高輝度白色発光材料の開発」を目的とする。すなわち、(1)固相法による白色発光蛍光体の合成と特性評価 (2)高度分析技術による発光機構の解明、(3)均一発光による高輝度化、(4)白色 LED への応用に向けた微粒子化、ポリマー複合化に取り組む。これより世界に先駆けて希土類を用いない白色発光材料を実現し、白色 LED の省資源化ならびに低コスト化へ繋げる。

## 3. 研究の方法

本研究は、上記の目的を達成するために、Al 源を用いた BCNO 蛍光体粒子の合成と発光特性評価、オートクレーブを用いた水熱合成法によりコロイド状 BCNO 蛍光体の合成、マイクロ波加熱を用いた BCNO ナノ粒子の合成と発光ポリマーの開発について検討した。それぞれの具体的な実験方法については、研究成果の項目に示す。

## 4. 研究成果

### (1)Al 源を用いた BCNO 蛍光体粒子の合成と発光特性評価

(1)では、省資源、省エネルギー型の白色 LED の実現を目指して、単一の材料で白色発光するレアアースフリー蛍光体の開発を目的とする。この目的を達成するために、これまでに当研究室で開発されたレアアースフリー

酸窒化物蛍光体 BCNO と AICNO に着目した。ホウ酸、ポリマー、尿素から黄色蛍光体が合成されるという結果 (Fig.1(a))と、硝酸アルミ、ポリマー、尿素から青色発光体が合成される (Fig.1(b))という知見に基づいて、本研究では、原料にホウ酸、水酸化アルミニウム、ポリマー、尿素を用いることで、単一の材料で白色発光する蛍光体の開発を検討した。

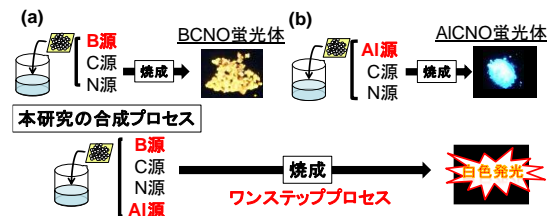


Fig.1 白色蛍光体の合成プロセス  
(a)BCNO 蛍光体、(b)AICNO 蛍光体の合成プロセス

実験は、B 源にホウ酸、N 源に尿素、C 源にポリエチレンイミン (PEI) ( $(-\text{CH}_2\text{CHNH}-)_n$ ,  $M_w = 3000$ ) またはポリエチレングリコール (PEG) ( $(-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$ ,  $M_w = 20000$ ), Al 源の水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) を用いた。超純水にホウ酸、尿素とポリマーを加え、攪拌し溶解させ、そこに水酸化アルミニウムを加えることで原料溶液を調製した。調製した原料溶液をるつぼに入れ、所定の温度と時間で加熱炉内で焼成し、室温まで自然冷却することで、粉末粒子を合成した。

Fig.2 に本研究で合成した粒子と、BCNO 蛍光体、AICNO 蛍光体の発光特性結果を示す。Fig.2(a)の PL 測定結果より合成粒子の発光スペクトルは BCNO 蛍光体と AICNO 蛍光体のスペクトルを積算した波形となっていることが確認された。発光スペクトルはブロードであり、370 nm から 570 nm の広い可視光領域をカバーした半値幅がかなり広い蛍光体であることがわかる。また、励起スペクトルはブロードなスペクトルであり、紫外励起により発光強度が高くなることが確認された。さらに、Fig.2(b)の CIE 色度座標において、合成粒子の発光色は青色と黄色の間にあり、白色発光していることが確認された。これらの結果より、BCNO 蛍光体の原料と AICNO 蛍光体の原料を組み合わせることで白色に発光する新規蛍光体の開発に成功した。さらに、この白色蛍光体は常圧、低温でのワンステッププロセスで合成でき、レアアースを全く使用しない非常に安価な蛍光体という優れた材料である。

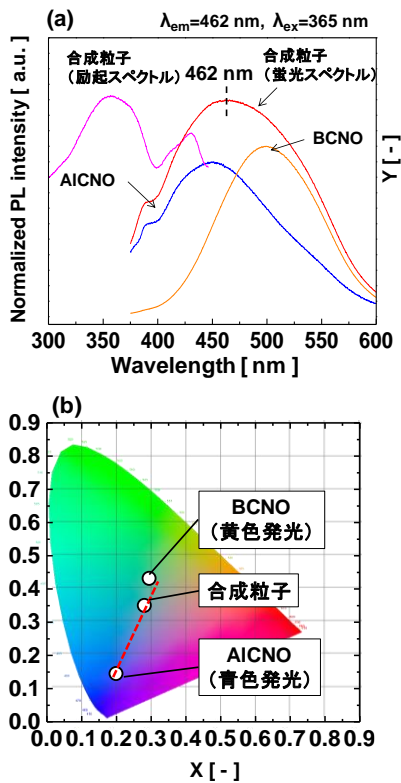


Fig.2 合成粒子の(a)PL測定結果および(b) CIE色度座標

合成粒子およびBCNO蛍光体、AICNO蛍光体のXRD測定結果およびSEM観察結果をFig.3に示す。XRD測定結果より合成された粒子は $B_2O_3$ 、 $Al_5BO_9$ 、 $Al_3O_3N$ およびBNの混晶系であることが確認された。また、SEM写真より合成した白色蛍光体はBCNO蛍光体の板状または膜状粒子中にAICNO蛍光体の粒子が複合化された構造であると明らかとなった。また、粒状部分を拡大して観察すると、BCNO蛍光体、AICNO蛍光体では確認されなかった針状結晶が確認された。この針状部分は従来の蛍光体 (BCNO, AICNO) では確認されていないことから $Al_5BO_9$ だと考えられる。

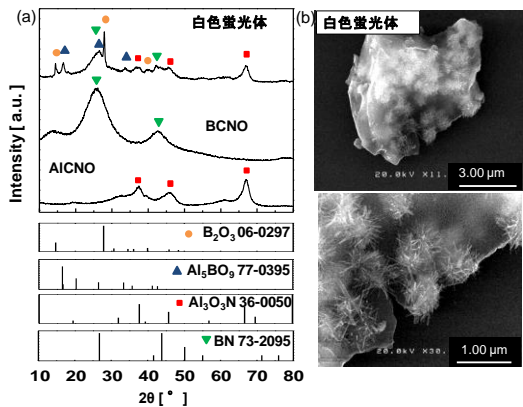


Fig.3 合成粒子の(a)XRD測定結果および(b)SEM観察結果

Fig.4にTEM写真観察結果を示す。膜状部分 (position1) はアモルファス、粒状部分 (position2) は微粒子集合体、そして針状部分は (position3) 高い結晶性をもつことが確認された。また、元素マッピングより膜状部分はB、CとNを多く含み、粒状部分はAlとOを多く含むことがわかった。よって、position1はB、CとNを多く含む膜状アモルファス、position2はAlとOを多く含む多結晶集合体、position3はTEM-EELS測定結果よりAl、BとOを多く含む結晶性の高い針状結晶であることが確認された。既往の研究より、BCNO蛍光体はアモルファスであることが確認されているため、膜状部分がBCNO蛍光体由来であり、多結晶集合体部分がAICNO蛍光体由来であると考えられる。よって、合成粒子の白色発光メカニズムは、膜状部分のBCNO蛍光体の黄色発光と多結晶集合体部分のAICNO蛍光体の青色発光の混色によって白色発光していると考えられる。合成粒子の電子状態および結合状態について、TEM-EELSによる分析を実施した結果より、膜状部にはB、C、NおよびOが存在し、結晶粒子部にはAl、Oの存在することが明らかになった。

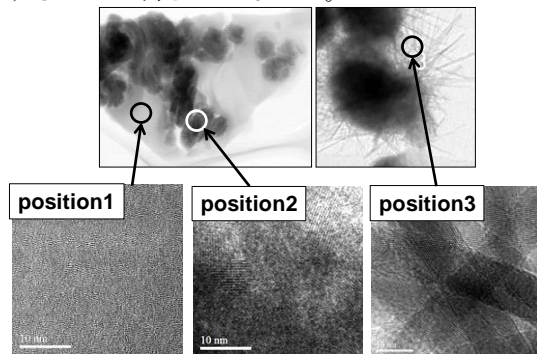


Fig.4 合成粒子のTEM観察結果

## (2) マイクロ波加熱を用いた均一発光 BCNO 蛍光体の開発

本研究では、均一かつ短い時間での反応が実現できるマイクロ波加熱法によるBCNO蛍光体の合成に着目した。マイクロ波加熱法では反応時間が短い、すなわち長時間の加熱を必要としないため、副反応が抑制され、均一な組成を持つ材料を合成できるため、均一な発光を持つBCNO蛍光体を合成できる可能性を秘めている。また、マイクロ波加熱法では水を溶媒とし、有機溶媒を使用せず、さらに無触媒合成条件でも迅速合成ができるため、グリーンケミストリーに適合した化学プロセスへの展開が可能となる。このような利点を化学プラントの熱源として利用することで、プラントのダウンサイジングが可能となり、省エネ化に繋がることを期待できる。以上の



背景より、本研究では、ホウ酸、尿素（またはメラミン）、クエン酸の水溶液を原料として、マイクロ波により反応速度が高められ、蛍光体化が速やかに進行することの期待の下、マイクロ波加熱法による BCNO 蛍光体の合成を検討した。これまでに報告されている BCNO 蛍光体に関する一連の研究において、マイクロ波加熱を用いた BCNO 蛍光体の合成は初めての試みである。

実験は、BCNO 蛍光体粒子の原料溶液は、ホウ酸、尿素またはメラミン、クエン酸・一水和物を溶媒であるイオン交換水に溶解して調製した。マイクロ波は、家庭用電子レンジを用いて照射した。家庭用電子レンジは、単機能電子レンジ (KMB22-0395D/60Hz Kohnan Shoji Co., LTD)を用いた。BCNO 蛍光体粒子を生成する原料溶液は、各試薬をイオン交換水に溶解し、単機能電子レンジに入れ、800 W の出力で、水の乾固までに 80 秒、更に 40 秒加熱して蛍光体粒子を製造した。

Table 1 に Sample 1 の XRF による元素組成の測定結果を示す。XRF の測定結果より、生成した粒子はホウ素、炭素、窒素、および酸素を含有していることが示され、BCNO 蛍光体が合成されていることが分かる。

Table. 1 sample 1 の元素マッピング結果

	Elemental composition [wt%]				
	B%	C%	N%	O%	H%
Sample 1	6.01	33.61	13.01	44.48	1.41
混合物計算値	3.44	22.94	8.92	56.05	4.81

次に Sample 1 の条件で合成した粒子の SEM 観察結果を Fig.5 に示す。SEM 観察結果より、生成粒子は、粒子径が約 10–20 nm の一次粒子が凝集した状態で存在していることがわかる。マイクロ波加熱法より合成された BCNO 蛍光体の一次粒子径は、これまでに報告されている電気加熱炉(800°C、30分)によって合成された BCNO 蛍光体 8 と比較してかなり小さいことが分かり、これはマイクロ波加熱法による反応時間が 120 秒と短時間であることに起因していると考えられる。

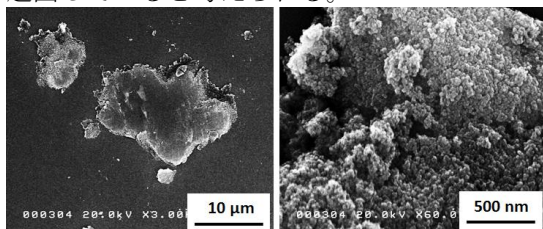


Fig.5 sample 1 の SEM 観察結果

得られた蛍光体 Sample 1 に UV ランプ(350 nm) を照射して蛍光発色させた写真を Fig.6 に示す。 蛍光発色は均一であり、着色した

粒子はなく蛍光体が斑無く発光している様子がわかる。さらに Sample1 に対して、励起波長 350 nm で観察した蛍光顕微鏡の写真より、各粒子は、微細な粒子の凝集粒子であるが、均質に蛍光を示しており、各々の粒子が均質な組成物であることを示唆しているものと考えられる。これより、マイクロ波加熱法を用いることで色むらがなく均一に発光する BCNO 蛍光体粒子が合成できることが明らかとなった。



Fig.6 Sample 1(left)および Sample 5(right) の励起波長 350 nm 照射下のデジカメ写真

### (3)水熱合成法によるコロイド状カーボン系発光材料の開発とポリマーとの複合化

BCNO 発光材料の実用化を考慮した際に、ホウ素源の低下または削除を検討することは重要である。そこでは、本研究では、BCNO 蛍光体の原料からホウ素を取り除き、発光材料の合成を検討した。本研究では、低温かつ短時間で合成が可能な水熱合成法を用いて発光材料の合成を行い、構造解析とポリマーとのコンポジット化を行った。さらにこれまでに行われていない反応時間による発光特性への影響について評価を行った。

実験は、炭素源にクエン酸、窒素源に尿素、溶媒に超純水を用いて混合、攪拌したものを原料溶液として、オートクレーブ装置で所定の温度と時間で加熱を行った。また、合成した試料をポリビニルアルコール(PVA)中に溶解させてコンポジット化を行った。オートクレーブ反応器に原料を投入して加熱開始後、51, 62, 72, 90,120, 180, 300 分でサンプリングを行って得られた液体と UV 照射(365 nm)後の写真を Fig. 7(a)に示す。写真より、反応時間が 72 分辺りから青色に発光することがわかる。Fig. 7(b-d)に得られたサンプルの蛍光・励起スペクトルおよび発光強度と反応時間の相関関係を示す。

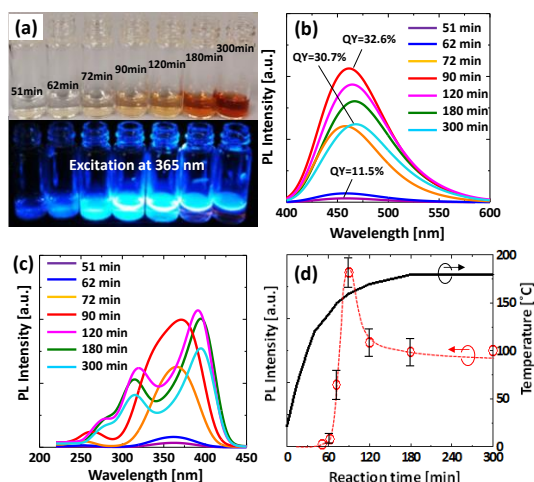


Fig. 7 (a)紫外線照射前後の写真 (b)蛍光特性、(c)励起特性(d)反応時間と温度の影響蛍光強度の経時変化

この結果より、これより、発光強度は合成時間 60 分辺りから急激に上昇しはじめ、90 分で最大値を取った後、低下することが明らかとなった。なお、内部量子効率を測定した結果、32.6%となり、既往の研究 10%以下と比較して高い値となった。さらに、発光強度最大の試料と PVA とのコンポジット化により、量子収率が 43.6%を持つ発光ポリマー材料が合成できることも明らかとした (Fig. 8)。



Fig. 8 カーボン系発光材料を用いたコンポジットフィルム  
(a)励起光照射前(b)励起光照射後(励起波長は 350 nm).

尿素添加による発光特性への影響を実験的に検討した結果、クエン酸のみの試料はほとんど発光を示さず、発光のためには尿素が必要であることが分かった。FTIR 測定結果より、クエン酸粉末で観測された  $C=O$  由来の  $1686\text{ cm}^{-1}$ 、 $1742\text{ cm}^{-1}$  のピークが尿素を添加した試料では  $1585\text{ cm}^{-1}$ 、 $1674\text{ cm}^{-1}$  と低波長側にシフトした(Fig.9)。これより、クエン酸と尿素が反応してアミド結合が生じ、アミド結合が発光に関与していることが明らかとなった。これは、NMR および XPS の測定結果からも裏付けられた。

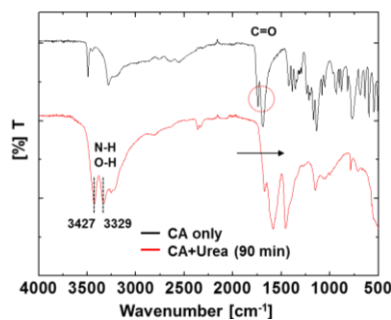


Fig.9 FTIR 測定結果

## 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 14 件)

- ① T. Ogi, R. Zulhijah, T. Iwaki, K. Okuyama, Recent progress in nanoparticle dispersion using bead mill, KONA Powder and Particle Journal, 1-21 (2016), 査読有, Doi:10.14356/kona.2017004
- ② F. A. Permatasari, A. H. Aimon, F. Iskandar, T. Ogi, K. Okuyama, Role of C–N configurations in the photoluminescence of graphene quantum dots synthesized by a hydrothermal route, Scientific Reports, 6, 21042 (2016), 査読有, doi:10.1038/srep21042
- ③ S. Okazaki, K. Hamai, A. F. Arif, T. Ogi, K. Okuyama, Facile synthesis of spherical carbon composite particles via a dry granulation process, Carbon, 94, 439-447 (2015), 査読有, doi:10.1016/j.carbon.2015.07.014
- ④ H. Iwasaki, T. Ogi, F. Iskandar, K. Aishima, K. Okuyama, Microwave synthesis of homogeneous and highly luminescent BCNO nanoparticles for the light emitting polymer materials, Journal of Luminescence, 166, 148-155 (2015), 査読有, doi:10.1016/j.jlumin.2015.05.012
- ⑤ 荻 崇, 奥山 喜久夫, 固相法によるレアアースフリー蛍光体材料の開発, ケミカルエンジニアリング, 60(6), 423-432 (2015), 査読無,
- ⑥ T. Ogi, H. Iwasaki, K. Aishima, F. Iskandar, W-N Wang, K Takimiya, K. Okuyama, Transient nature of graphene quantum dot formation via a hydrothermal reaction, RSC Advances, 4, 55709-55715 (2014), 査読有, DOI: 10.1039/C4RA09159K
- ⑦ T. Tahara, Y. Imajou, A. B. D. Nandiyanto, T. Ogi, T. Iwaki, K. Okuyama, Low-energy bead-milling dispersions of rod-type titania nanoparticles and their optical properties, Advanced Powder Technology, 25(5), 1492-1499 (2014), 査読有, DOI:

- 10.1016/j.appt.2014.04.004
- ⑧ A. B. D. Nandiyanto, A. Suhendi, T. Ogi, R. Umemoto, K. Okuyama, Size- and charge-controllable polystyrene spheres for templates in the preparation of porous silica particles with tunable internal hole configurations, *Chemical Engineering Journal*, 256, 421-430 (2014), 査読有, DOI: 10.1016/j.cej.2014.07.005
- ⑨ T. Ogi, A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama, Nanostructuring strategies in functional fine-particle synthesis towards resource and energy saving applications, *Advanced Powder Technology*, 25(1), 3-17 (2014), 査読有, DOI: 10.1016/j.appt.2013.11.005
- ⑩ B. W. Nuryadin, T. P. Pratiwi, F. Iskandar, M. Abdullah, Khairurrijal, T. Ogi, K. Okuyama, Photoluminescence optimization of BCNO phosphors synthesized using citric acid as a carbon source, *Advanced Powder Technology*, 25(3), 891-895 (2014), 査読有, DOI: 10.1016/j.appt.2014.01.003
- ⑪ I. D. Faryuni, B. W. Nuryadin, F. Iskandar, M. Abdullah, Khairurrijal, T. Ogi, K. Okuyama, Synthesis and photoluminescence of BCNO/SiO<sub>2</sub> nanocomposite phosphor materials, *Journal of Luminescence*, 148, 165-168 (2014), 査読有, DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.12.033
- ⑫ T. Ogi, H. Iwasaki, A. B. D. Nandiyanto, F. Iskandar, W.-N. Wang, K. Okuyama, Direct white light emission from a rare-earth-free aluminum-boron-carbon-oxynitride phosphor, *Journal of Materials Chemistry C*, 2(21), 4297-4303 (2014), 査読有, DOI: 10.1039/C3TC32314E
- ⑬ 荻 崇, 木崎原 裕, I Made Joni, 岩木 貫, 奥山 喜久夫, 酸化チタンの表面改質による無色透明ナノ粒子分散液の作製, *粉体工学会誌*, 50(6), 421-428 (2013), 査読有,
- ⑭ T. Ogi, A.B.D. Nandiyanto, K. Okino, F. Iskandar, W-N Wang, E. Tanabe, K. Okuyama, Towards better phosphor design: effect of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on photoluminescence enhancement of YAG:Ce, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2(5), R91-95 (2013), 査読有,

[学会発表] (計 12 件)

- ① 荻 崇, Lusi Ernawati, Ratna Balgis, 奥山 喜久夫, Wendelin J. Stark, 中空構造を持つシリカ微粒子の合成と透明断熱フィルムへの応用, 化学工学会第 81 年会, (2016/3/14 関西大学)
- ② 相島 佳奈, 荻 崇, 奥山 喜久夫, 岩崎 秀治, 水熱合成法によるグラフェン量子ドットの合成と発光特性評価, 粉体工学

会 2015 年度春期研究発表会  
(2015/5/19 連合会館 (東京))

- ③ 荻 崇, 相島 佳奈, 奥山 喜久夫, 岩崎 秀治, 水熱合成法によるグラフェン量子ドットの合成と発光特性, 化学工学会第 80 年会 (2015/3/21 芝浦工業大学)
- ④ 相島 佳奈, 荻 崇, 奥山 喜久夫, 岩崎 秀治, 水熱合成法によるカーボン系発光材料の合成と特性評価, 化学工学会中国四国支部大学院生発表会 (2014/12/5 広島 RCC 文化センター)
- ⑤ 相島 佳奈, 荻 崇, 奥山 喜久夫, 岩崎 秀治, レアアースフリー液状発光材料の合成と発光特性の評価, 第 46 回化学工学会秋季大会 (2014/9/19 九州大学)
- ⑥ T. Ogi, K. Aishima, K. Okuyama, Synthesis of boron carbon oxynitride phosphor nanofibers via electrospinning, *International Aerosol Conference* (2014/8/29 Busan, Korea)
- ⑦ 荻 崇, 奥山 喜久夫, 固相法によるレアアースフリー白色蛍光体材料の開発, 化学工学会第 79 年会 (2014/3/19 岐阜大学)
- ⑧ K. Okuyama, R. Balgis, T. Ogi, Synthesis of nanostructured fine-particles for energy and resources saving, *The 5th Nanoscience and Nanotechnology Symposium 2013*, (Surabaya, Indonesia, October 23, 2013)
- ⑨ 荻 崇, ナノ粒子ハンドリングプロセスの開発に関する研究, 2013 年度 秋期研究発表会 (2013/10/8 大阪南港 ATC)
- ⑩ 荻 崇, Ferry Iskandar, Asep Bayu Dani Nandiyanto, Wei-Ning Wang, 奥山 喜久夫, 窒素含有ポリマーを用いたレアアースフリー酸窒化物蛍光体の合成, 第 45 回化学工学会秋季大会 (2013/9/18 岡山大学)
- ⑪ 荻 崇, 奥山 喜久夫, エアロゾルプロセスを利用したナノ構造体材料の創製と評価, 第 30 回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2013/8/28 京都大学)
- ⑫ 荻 崇, レアアースフリー酸窒化物蛍光体材料の開発と発光特性の制御, 平成 25 年度中国地区化学工学懇話会 (2013/4/26 広島)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

荻 崇 (TAKASHI OGI)  
広島大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 30508809

(2) 研究分担者

奥山 喜久夫 (OKUYAMA KIKUO)  
広島大学・大学院工学研究院・特任教授  
研究者番号: 00101197