

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790017

研究課題名(和文) 蛍光と光触媒作用を同時に示すマルチモーダルな光エネルギー変換材料の創製

研究課題名(英文) Development of multimodal photoenergy converters with photoluminescence and photocatalytic activity

研究代表者

竹下 覚 (Takeshita, Satoru)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・研究員

研究者番号：90631705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：蛍光と光触媒活性の両方の機能を有するマルチモーダルな光エネルギー変換材料として、Eu³⁺ドープYVO₄ナノ粒子を作製した。紫外光照射下において、得られたナノ粒子がEu³⁺の4f-4f遷移による赤色蛍光と、メチルオレンジの光触媒的分解作用を同時に示すことを明らかにした。また、蛍光と光触媒活性に相補的な関係があり、Eu³⁺濃度・分布を変えることで、制御して一方のモードを引き出すことができることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Eu³⁺-doped YVO₄ nanoparticles were prepared as a model compound of a multimodal photoenergy converter that shows photoluminescence and photocatalytic activity at the same time. The nanoparticles showed two photoenergy converting functions under UV irradiation: red photoluminescence corresponding to 4f-4f transitions of Eu³⁺ and photocatalytic decomposition of methyl orange. These two photoenergy conversion modes have a competitive relation for the compositional range used in this work. The author also found that the dominant photoenergy conversion mode can be controlled by changing Eu³⁺ concentration and distribution.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：蛍光体 光触媒 ナノ材料 光物性

1. 研究開始当初の背景

昨今の資源・エネルギー問題を背景とし、光を励起源とするエネルギー変換材料への期待が高まっている。光触媒とは、光のエネルギーを吸収し、化学反応（本来自発的に進行しないものを含む）を加速する物質である。すなわち、光エネルギー→化学エネルギー変換材料である。蛍光体とは、ある波長の励起光を吸収し、別の波長の蛍光を発する物質である。すなわち、光エネルギー→光エネルギー変換材料である。

従来、蛍光体は蛍光体、光触媒は光触媒としてのみ、それぞれ単一の光エネルギー変換モードのみを有する材料として扱われてきた。たとえば量子収率 50%の蛍光体は、100の光子を吸収したのち、50の光子を蛍光として発し、残りは表面欠陥などを介した再結合により熱損失になることが定説とされてきた。そこで本研究では、表面での損失の一部を光触媒作用に利用できるような材料を新たに提案する(図1)。図1右のように、励起光のエネルギーを蛍光と光触媒作用の2つのモードに同時に変換するマルチモーダルな光エネルギー変換材料が実現すれば、光機能材料に新しいカテゴリーを拓くことができる。

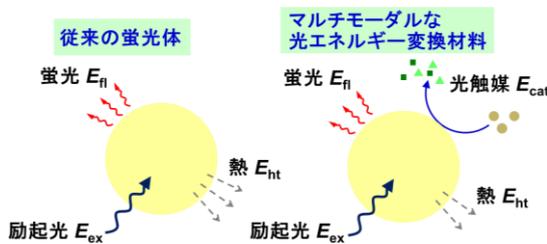


図1 従来の蛍光体(左)と本研究で提案するマルチモーダルな光エネルギー変換系(右)

光触媒と一部の蛍光体は励起プロセスが共通している。両者とも、まず励起光を吸収して電子と正孔を生成する。その後、発光を伴う再結合により緩和する場合は蛍光体に、電子と正孔が空間的に分離し、固体表面での酸化還元反応に使われる場合は光触媒となる。とくに光触媒反応は表面で起こるため、体積に対する表面積の割合が大きいナノ粒子が適している。

研究代表者の先行研究において、蛍光体をナノサイズ化すると、ミクロン粒子には見られない光退色(蛍光の減衰)を示す場合があることを発見した¹⁾。その機構を探究したところ、励起光により生成した電子・正孔が粒子表面の有機物と酸化還元反応を生じており、一部の反応は光触媒反応と共通していた。このことは、表面積の大きな蛍光体ナノ粒子の光触媒活性を探究することで、マルチモーダルな光エネルギー変換系が実現できることを示している。では、このようなマルチモーダルな光エネルギー変換系において、吸収された光のエネルギーは、どんな場合に、蛍

光と光触媒の両モードに、どのくらいの確率で変換されるのか? この疑問に定量的に答えていくことで、マルチモーダルな光エネルギー変換材料の物理化学の基盤を構築できると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 吸収した励起光のエネルギーを、蛍光と光触媒作用の2つのモードに同時に変換するマルチモーダルな光エネルギー変換材料を作製する。

(2) マルチモーダルな光エネルギー変換材料の基盤的物理化学を構築するため、蛍光と光触媒作用を同時に定量する手法を構築し、2つのモードの関係を明らかにする。また、制御して一方のモードを優先的に引き起こすことができるように、光エネルギー変換モードを決める因子を探究する。

(3) 蛍光による外部環境のセンシングなど、従来の光触媒や蛍光体では実現できないマルチモーダルな光エネルギー変換に特有の機能の可能性を追求する。

3. 研究の方法

(1) モデル材料の選定: マルチモーダルな光エネルギー変換系のモデル材料として、 Eu^{3+} ドープ YVO_4 ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$) ナノ粒子を選択した。 YVO_4 の電子構造は、主に O^{2-} の 2p 軌道からなる価電子帯と、主に V^{5+} の 3d 軌道からなる伝導帯で構成されている。 YVO_4 は価電子帯から伝導帯への電子遷移によって波長 250~350 nm の紫外光を吸収し(蛍光体分野では、この光吸収は O^{2-} から V^{5+} への電荷移動遷移として記述される)、電子と正孔を生成する。この電子と正孔が粒子表面まで拡散し(蛍光体分野では、この拡散は VO_4^{3-} 間の励起子のホッピングとして記述される)、光酸化還元反応に用いられると光触媒となる。一方、途中の VO_4^{3-} で電子と正孔が再結合してエネルギーを近傍の Eu^{3+} に受け渡し、 Eu^{3+} の 4f→4f 遷移による発光を示すと、蛍光体となる。すなわち、 YVO_4 の光触媒反応と $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ の蛍光とは、途中までの励起プロセスが共通している。

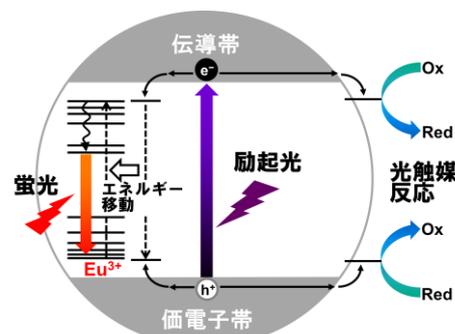


図2 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ の励起・緩和プロセス

(2) モデルナノ粒子の作製：簡便な共沈法によって $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子を作製した。弱塩基性に調整した Na_3VO_4 水溶液に、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を 85°C に加温しながら混合し、沈殿を生成させた。この沈殿を 500°C で焼成し、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子を得た。このとき仕込み $\text{Eu}/(\text{Y} + \text{Eu})$ 濃度を変えることで、種々の濃度で Eu^{3+} が一様にドーブされた $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子を作製した。比較試料として、発光イオンではない La^{3+} をドーブした試料も同様に作製した。

また、 Eu^{3+} をドーブしていない YVO_4 ナノ粒子を $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中で熟成することで、 Eu^{3+} が粒子表面に局在してドーブされた $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子を作製した。

(3) 測定系の構築：光触媒活性と蛍光を同時に定量するためには、両者が互いに干渉しない測定系が求められる。そこで、光触媒反応としてメチルオレンジの酸化的分解を選択した。図3に示すように、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ の励起・蛍光スペクトルとメチルオレンジの吸収スペクトルは重なりが小さく、メチルオレンジによる蛍光の再吸収がほぼ無視できる。すなわち、メチルオレンジの吸収ピークである波長 464 nm の吸光度からメチルオレンジ濃度が、波長 619 nm の蛍光強度から $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ の蛍光特性が、それぞれ互いに阻害されずに測定できる。また、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ -メチルオレンジ系では、励起光と $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子の両方がそろわない限りメチルオレンジの分解が起こらず、この反応が光触媒的に進行することを予備的な実験により確かめた。

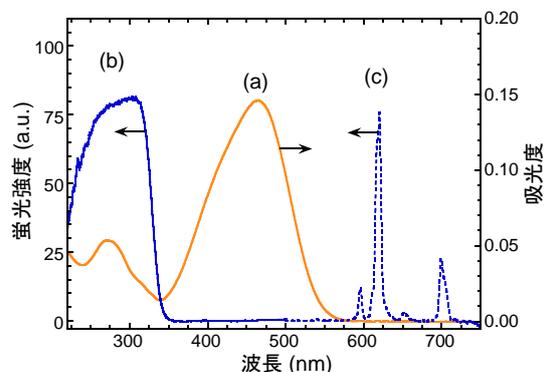


図3 メチルオレンジの(a) 吸収スペクトルおよび $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子分散液の(b) 励起および(c) 蛍光スペクトル。 $\lambda_{\text{em}} = 619.4\text{ nm}$ 、 $\lambda_{\text{ex}} = 315.1\text{ nm}$

$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子を 2.5 mg L^{-1} メチルオレンジ水溶液に分散させ、紫外光 (波長 315 nm) 照射下のメチルオレンジ分解速度から光触媒活性を定量した。また、同じ紫外光照射下で Eu^{3+} の $f \rightarrow f$ 遷移による赤色蛍光の蛍光量子収率を測定した。この $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ -メチルオレンジ系を用いて、以下の2種類の実験を行った。

① 種々の濃度で Eu^{3+} を一様にドーブした $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子や、 Eu^{3+} を表面に局在させ

た $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子について、光触媒活性と蛍光量子効率をそれぞれ定量し、 Eu^{3+} 濃度・分布と光エネルギー変換モードの関係を探究した。

② Eu^{3+} を一様にドーブした $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子-メチルオレンジ系において、光触媒反応中の蛍光量子効率や蛍光強度の経時変化をモニターすることで、蛍光と光触媒作用が同時に発現している状況をつくり、光エネルギー分配を決める因子を探究した。その結果を踏まえ、マルチモーダルな光エネルギー変換系のセンシング材料としての応用可能性を探究した。

4. 研究成果

(1) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子の特性評価： Eu^{3+} 濃度・分布の異なる $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子の電子顕微鏡写真を図4に示す。すべての試料で、粒子径約 $20\sim 25\text{ nm}$ の米粒状のナノ粒子が得られた。また、サイズと形態に Eu^{3+} 濃度や分布の違いによる有意な差異は見られなかった。粉末 X 線回折法により試料の結晶特性を評価したところ、すべての試料が単相の正方晶ジルコン型結晶からなり、結晶性に Eu^{3+} 濃度や分布の違いによる有意な差異は見られなかった。蛍光 X 線分析により Eu^{3+} 濃度を定量したところ、仕込み $\text{Eu}/(\text{Y} + \text{Eu})$ 比と実測値に比例関係が認められた。以後では、試料の Eu^{3+} 濃度を実測 $\text{Eu}/(\text{Y} + \text{Eu})$ 比で示す。

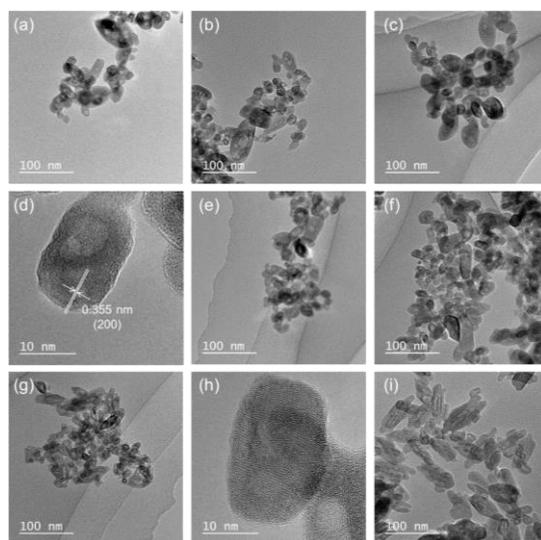


図4 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真。(a-f) 一様ドーブ試料、(g-i) Eu^{3+} 表面局在試料。 Eu^{3+} 濃度 (at%、実測値) : (a) 0.0、(b) 0.8、(c,d) 1.6、(e) 6.8、(f) 12.5、(g,h) 1.8、(i) 7.0

(2) Eu^{3+} 濃度が $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子の蛍光・光触媒活性に与える影響の探究： Eu^{3+} を一様にドーブした $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子について、 Eu^{3+} 濃度に対する蛍光量子効率の変化を図5 (◆) に示す。蛍光量子効率は Eu^{3+} 濃度の増加とともに増大した。

これらの $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子をメチルオレンジ水溶液に分散させ、紫外光を照射して光

触媒活性を評価した。照射時間に対するメチルオレンジ濃度の変化を図6に示す。光触媒活性の指標として、メチルオレンジの分解を一次反応と仮定して反応速度定数を算出し、蛍光量子効率とあわせて図5(●)に示す。光触媒活性はEu³⁺濃度の増加とともに低下した。比較試料として発光イオンではないLa³⁺をドーブしたYVO₄:La³⁺の光触媒活性を測定したところ、La³⁺ドーブによる光触媒活性の低下は見られなかった。すなわち、Eu³⁺ドーブによる光触媒活性の低下は、サイズの異なるイオンがドーブされたことによる結晶のひずみには起因していない。Eu³⁺濃度の増加とともに、光励起によって生じた電子・正孔が表面まで到達する前にEu³⁺にトラップされて発光として再結合する確率が増加したと考えられる。

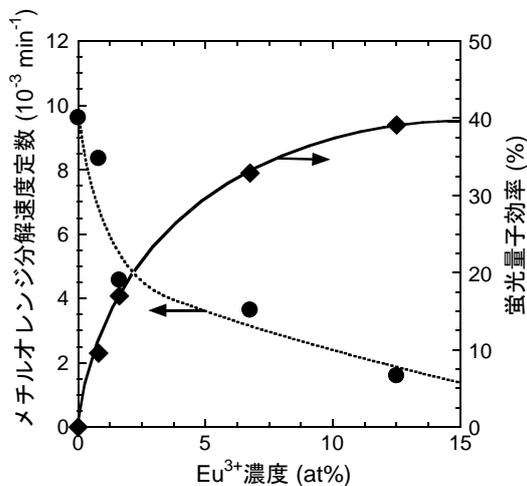


図5 Eu³⁺一様ドーブ試料の光触媒活性および蛍光量子効率のEu³⁺濃度依存性

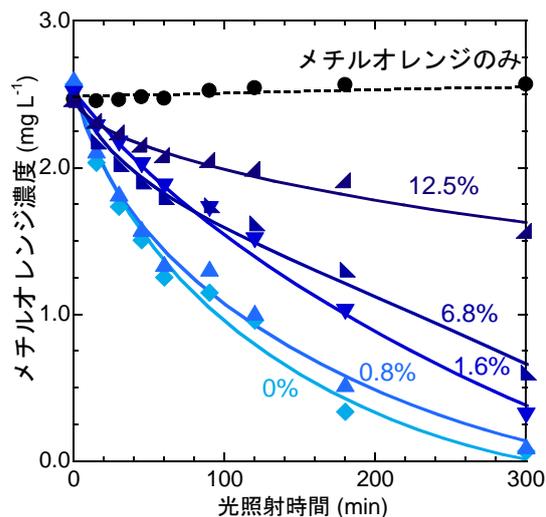


図6 異なる濃度のEu³⁺一様ドーブ試料の紫外光照射によるMO分解挙動。数字はEu³⁺濃度

(3) Eu³⁺分布がYVO₄:Eu³⁺ナノ粒子の蛍光・光触媒活性に与える影響の探究: Eu³⁺を表面に局在させたYVO₄:Eu³⁺ナノ粒子についても、同様に蛍光量子効率と光触媒活性を測定し

た。Eu³⁺濃度・分布状態が異なる試料の光触媒活性と蛍光量子効率の関係を図7にまとめて示す。Eu³⁺を表面に局在させることで、同じEu³⁺濃度で一樣に分布した場合と比べ、光触媒活性は増大し、蛍光量子効率は低下した。この理由は明らかではないが、電子・正孔が表面に局在したEu³⁺間で回遊し、粒子表面の化学種に受け渡される機会が増加した可能性や、表面が高Eu³⁺濃度となることで局所的に電子構造が変化した可能性が考えられる。

図7より、本実験の範囲内において、光触媒活性と蛍光量子効率には負の相関が認められた。この結果は光触媒活性と蛍光にエネルギー的な競合関係があることを示唆している。すなわち、本実験に用いたYVO₄:Eu³⁺ナノ粒子では、図1のエネルギー分配の3つのモード、(i) 蛍光、(ii) 光触媒作用、(iii) 熱(格子振動)のうち、(i)と(ii)に相補的な関係があり、Eu³⁺濃度・分布を変えることで、制御して一方のモードを引き出すことができる。今後、この相補的な関係についてより定量的に探究するためには、(iii) 熱(格子振動)に分配されるエネルギーの定量が求められる。

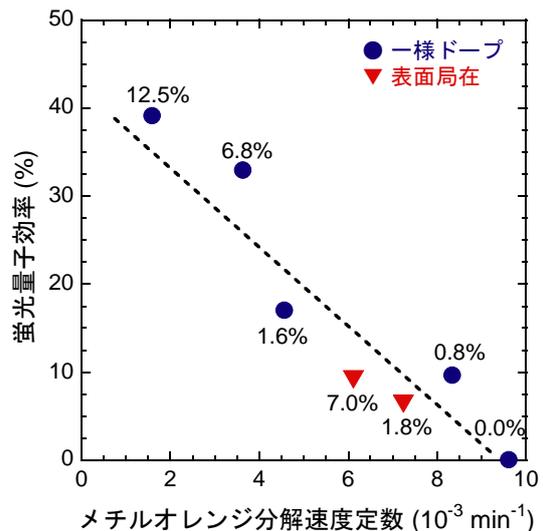


図7 Eu³⁺濃度・分布状態の異なるYVO₄:Eu³⁺ナノ粒子の光触媒活性と蛍光量子効率の関係。数字はEu³⁺濃度

(4) 光触媒反応中の蛍光の同時測定: 光触媒作用と蛍光への光エネルギーの分配についてより詳しく調べるため、光触媒反応中における蛍光の同時測定を行った。まず、光触媒の被分解物であるメチルオレンジをナノ粒子表面に吸着させ、励起光を照射して光触媒反応を開始し、開始直後の蛍光量子効率を測定した。メチルオレンジが存在しない場合でも同様に蛍光量子効率を測定してこれらと比較したところ、図8に示すように、メチルオレンジの有無による有意な差は認められなかった。

次いで、種々の濃度のメチルオレンジ共存下で、励起光を連続照射して光触媒反応を進行させつつ、その時の蛍光強度の経時変化を

モニターした。図9に示すように、蛍光強度は照射初期に約20%低下し、その後はほぼ一定となった。この蛍光強度の挙動の詳細なメカニズムは明らかでないが、メチルオレンジの有無や濃度による顕著な差は見られなかった。

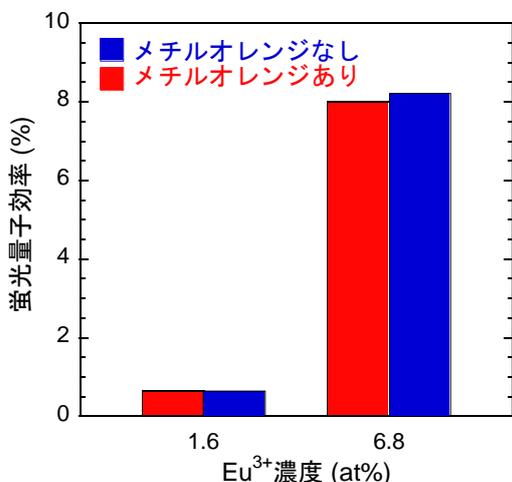


図8 メチルオレンジの有無による YVO₄:Eu³⁺ ナノ粒子の蛍光量子効率の差異

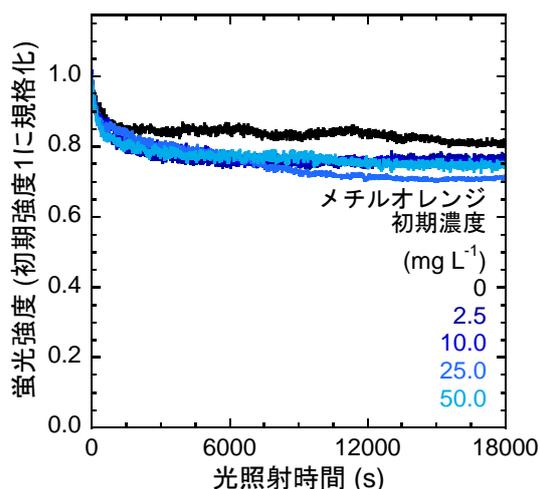


図9 メチルオレンジ共存下における励起光連続照射時の YVO₄:Eu³⁺ ナノ粒子 (Eu³⁺濃度は1.4%) の蛍光強度の時間変化。λ_{em} = 619.4 nm、λ_{ex} = 315.1 nm

これらの結果は、励起光吸収によって生成した電子と正孔がその後たどる経路は、光触媒の被分解物であるメチルオレンジの有無に影響されず、Eu³⁺濃度や分布が決まれば一定の割合で蛍光として消費されることを示唆している。TiO₂などを用いた光触媒反応の先行研究では、光励起された電子は粒子表面に拡散し、表面の酸素に捕捉されて O₂⁻ラジカルなどを生成する。一方、正孔は表面有機物などに直接捕捉されるか、水酸化物イオンや水分子に捕捉されてラジカル種を生成し、これらのラジカル種が有機物の酸化分解を引き起こすとされている。本実験系においては、メチルオレンジが粒子表面に存在せず光触媒反応が起こっていない場合でも、電子・

正孔は一定確率で粒子表面まで拡散し、表面の酸素や水に捕捉され消費されていると考えられる。一方で、クエン酸などの還元力を有する有機物がナノ粒子表面に存在しているときに励起光を連続照射すると、蛍光強度が時間とともに大幅に低下することも明らかになっている^{1,2)}。このようなケースでは、光触媒反応の一部と同様の酸化還元反応により、YVO₄結晶の一部の V⁵⁺が V⁴⁺に還元されて欠陥準位を生じることで、蛍光の失活確率を上げていることが明らかとなっている。以上の結果は、本研究で提案したマルチモーダルな光エネルギー変換系が、蛍光強度の変動を利用した還元剤の選択的なセンシングに利用できる可能性を示唆している。

<引用文献>

- 1) S. Takeshita, H. Ogata, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, Effects of Citrate Additive on Transparency and Photostability Properties of YVO₄:Bi³⁺,Eu³⁺ Nanophosphor, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 157, No. 3, 2010, pp. J74–J80
- 2) H. Hara, S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, A Unique Photofunction of YVO₄:Bi³⁺,Eu³⁺ Nanophosphor: Photoluminescent Indication for Photochemical Decomposition of Polyurethane, Materials Science and Engineering B, Vol. 178, No. 5, 2013, pp. 311–315

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)

- ① Y. Shiraishi, S. Takeshita, T. Isobe, Two Photoenergy Conversion Modes of YVO₄:Eu³⁺ Nanoparticles: Photoluminescence and Photocatalytic Activity, Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vol. 119, No. 24, 2015, pp. 13502–13508, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03425

[学会発表] (計1件)

- ① 白石悠祐、竹下覚、磯部徹彦、YVO₄:Eu³⁺ ナノ粒子のマルチモーダルな光エネルギー変換：光触媒活性と蛍光特性の探究、第33回光がかかわる触媒化学シンポジウム、2014年7月18日、東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区)

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹下 覚 (TAKESHITA, Satoru)

産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・研究員

研究者番号：90631705