



化学的環境に応答するスマートな 蛍光体材料の開発

Development of Smart Phosphors Responsive to Chemical Environment

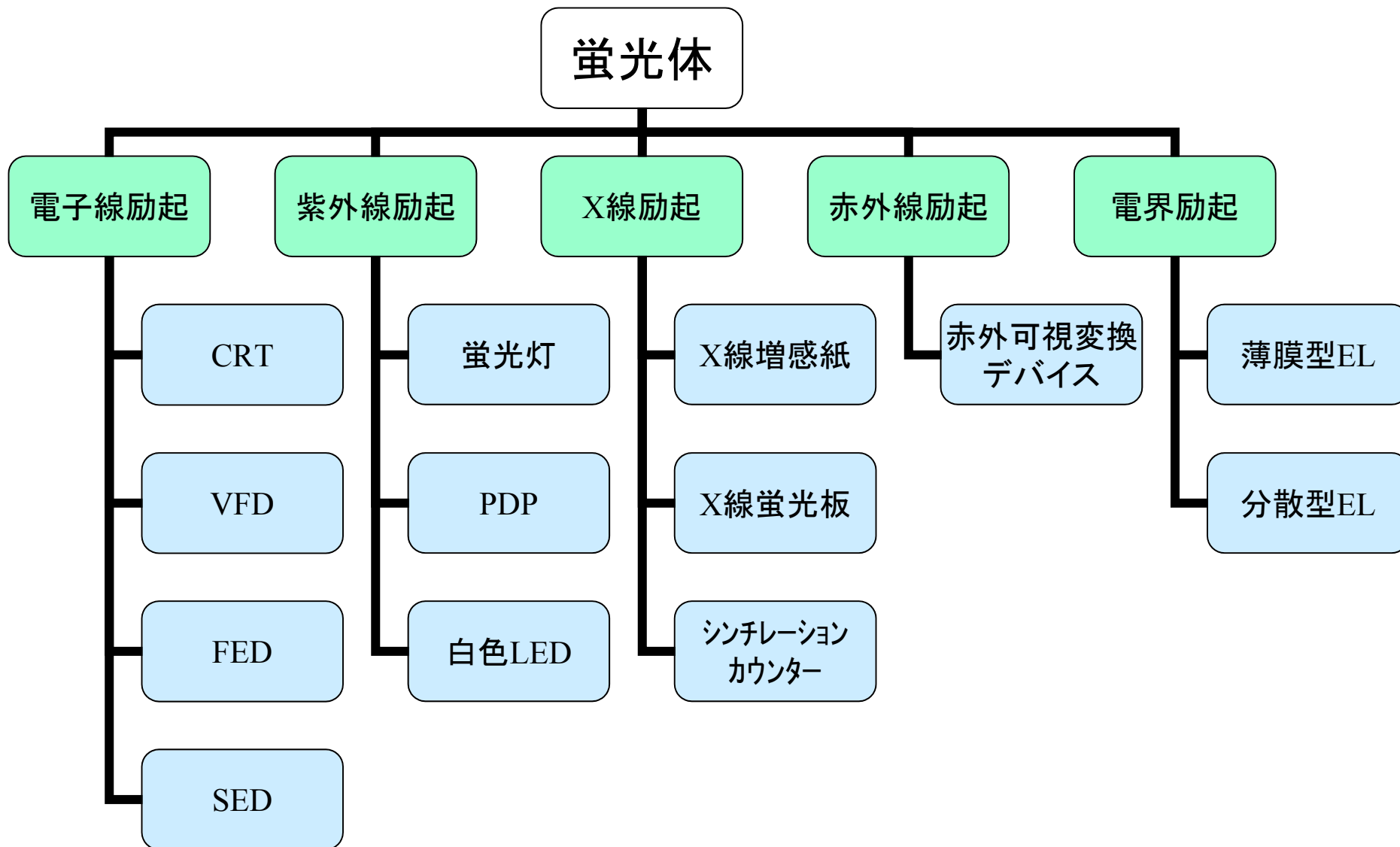
藤原 忍

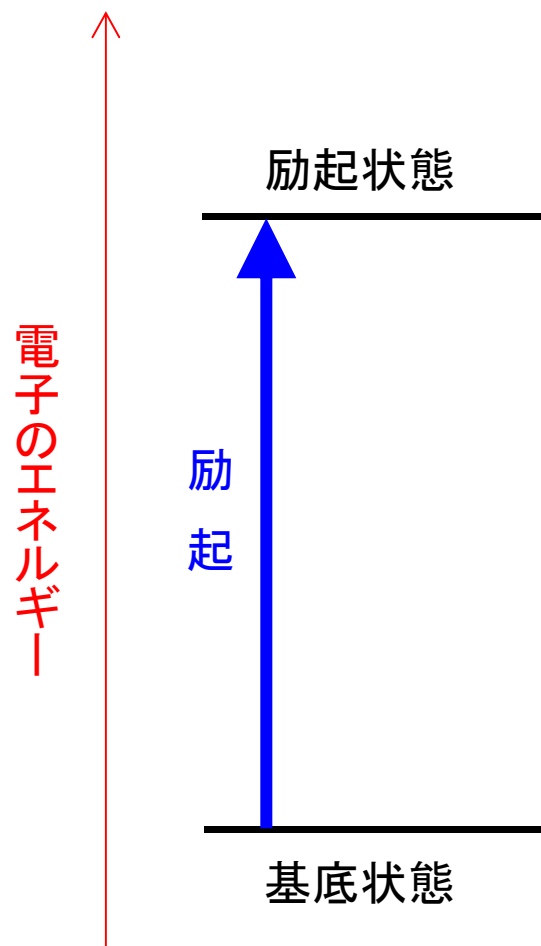
Shinobu FUJIHARA

慶應義塾大学 理工学部 応用化学科



- 研究の背景
- スマート蛍光体とは
- $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ スマート蛍光体 (粉体)
- $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ スマート蛍光体 (薄膜)
- $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$ スマート蛍光体





励起(外部エネルギーの吸収)

光(電磁波)エネルギー

光子の吸収

運動エネルギー

運動する粒子のエネルギーの吸収

電気エネルギー

電場による電子(あるいはホール)の加速と注入

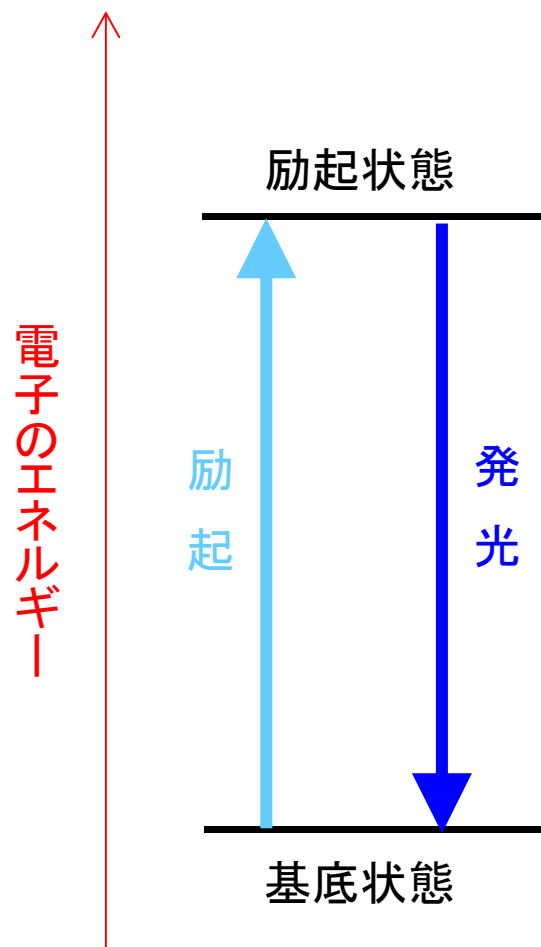
化学エネルギー

化学反応に伴うエネルギー

機械エネルギー

摩擦や破壊によるエネルギーの解放

<http://www.nature.com/nature/videoarchive/x-rays/>



光励起

フォトルミネッセンス
Photoluminescence

電子線励起

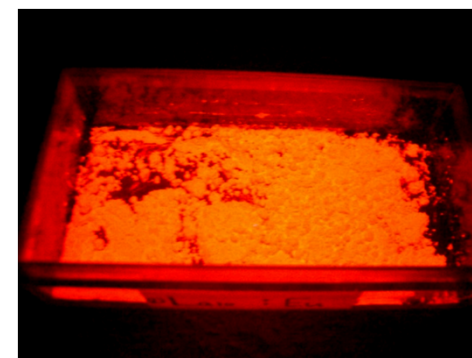
カソードルミネッセンス
Cathodoluminescence

電界励起

エレクトロルミネッセンス
Electroluminescence

化学励起

ケミルミネッセンス
Chemiluminescence



Eu³⁺ドープ蛍光体のフォトルミネッセンス



蛍光灯 → 白色LED

ブラウン管 → 液晶ディスプレイ(白色LED)

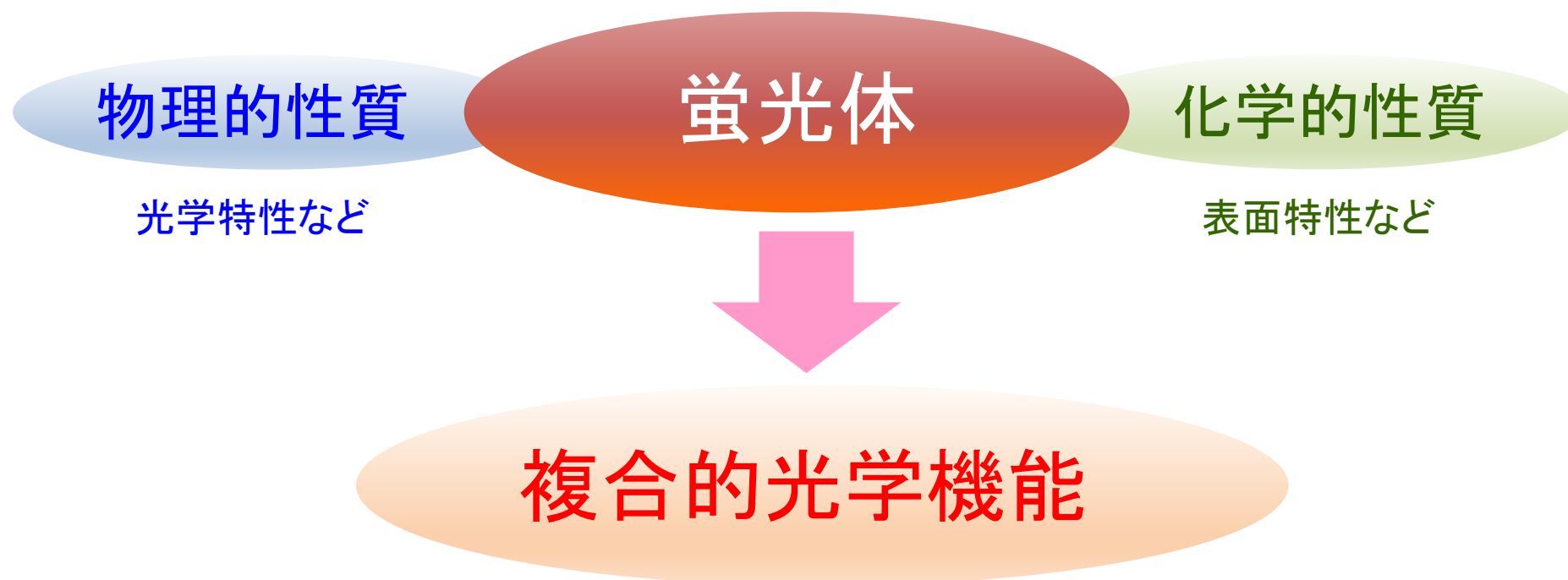
いずれも蛍光体は材料的に中心的役割を果たしている



発光色と発光強度が研究開発の中心



構造制御による物理的・化学的性質の変化と機能創製



- コア-シェル構造に基づく着色蛍光体
- 構造設計に基づく無反射薄膜蛍光体
- スマート蛍光体による化学センシング



- 研究の背景
- スマート蛍光体とは
- $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ スマート蛍光体 (粉体)
- $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ スマート蛍光体 (薄膜)
- $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$ スマート蛍光体



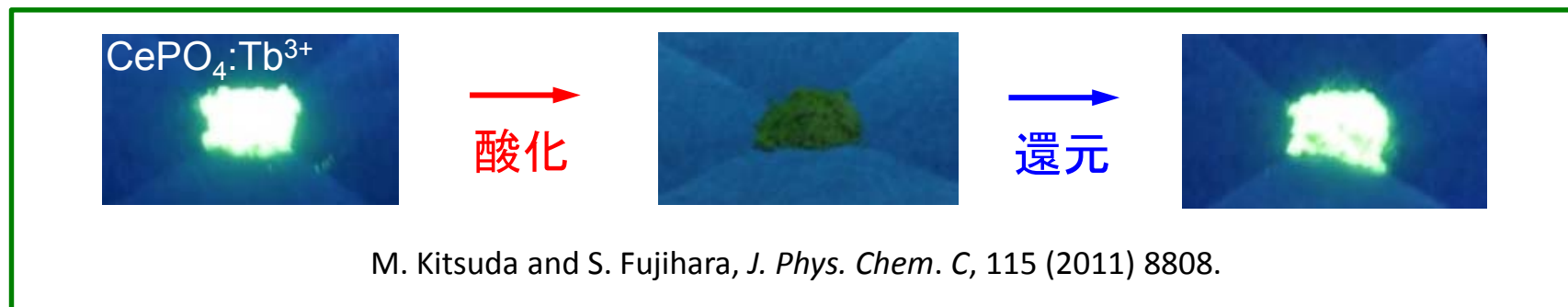
スマート材料 (Smart Materials)

外部環境(温度、応力、電場、磁場など)に応じて材料特性が変化する機能性材料

- 圧電材料(PZTなど)
- 磁歪材料((Tb,Dy)Fe₂など)
- 電歪材料(Pb(Mg,Nb)O₃など)
- 形状記憶合金(NiTiなど)

スマート蛍光体 (Smart Phosphors)

外部環境によって蛍光特性が変化(スイッチング)する無機蛍光体



- ビタミンCセンサー(CePO₄:Tb³⁺分散液) W. Di *et al.*, *Nanotechnol.*, 21 (2010) 075709.
- 酸素センサー(CePO₄:Tb³⁺粉体) W. Di *et al.*, *Nanotechnol.*, 21 (2010) 365501.



蛍光体の構造とスイッチング特性との関係を明らかにする

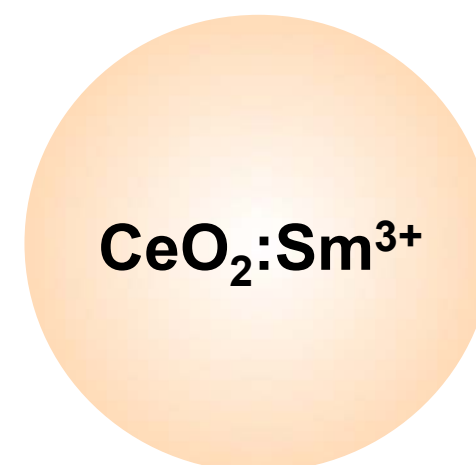
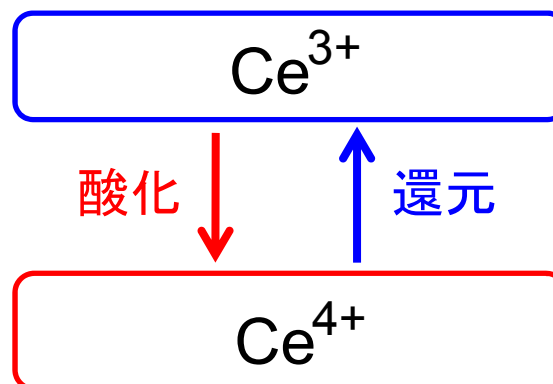
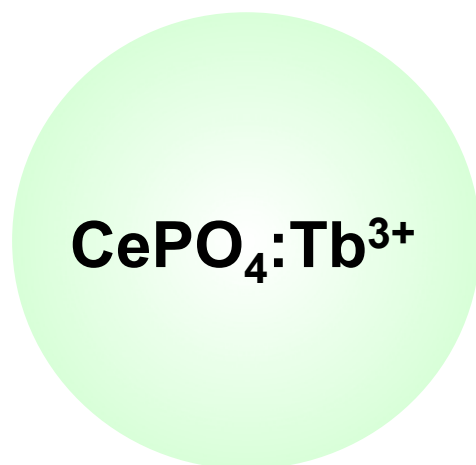
化学的環境(酸化・還元性)



蛍光体母体の結晶構造

蛍光体粒子の表面・界面構造

蛍光体全体の微細構造(粉体および薄膜)



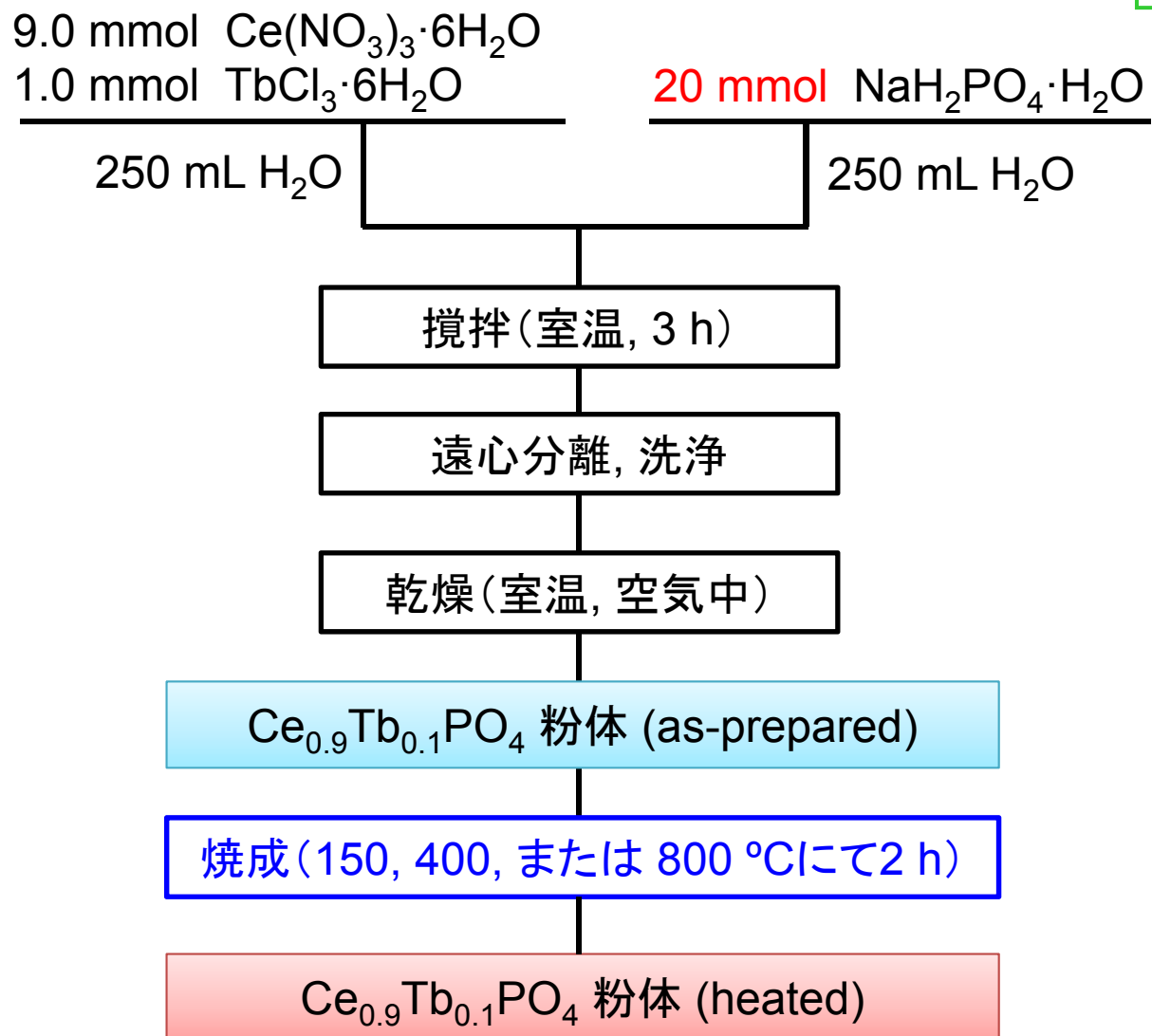


- 研究の背景
- スマート蛍光体とは
- $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ スマート蛍光体 (粉体)
- $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ スマート蛍光体 (薄膜)
- $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$ スマート蛍光体

CePO₄:Tb³⁺粉体試料の合成(共沈法)



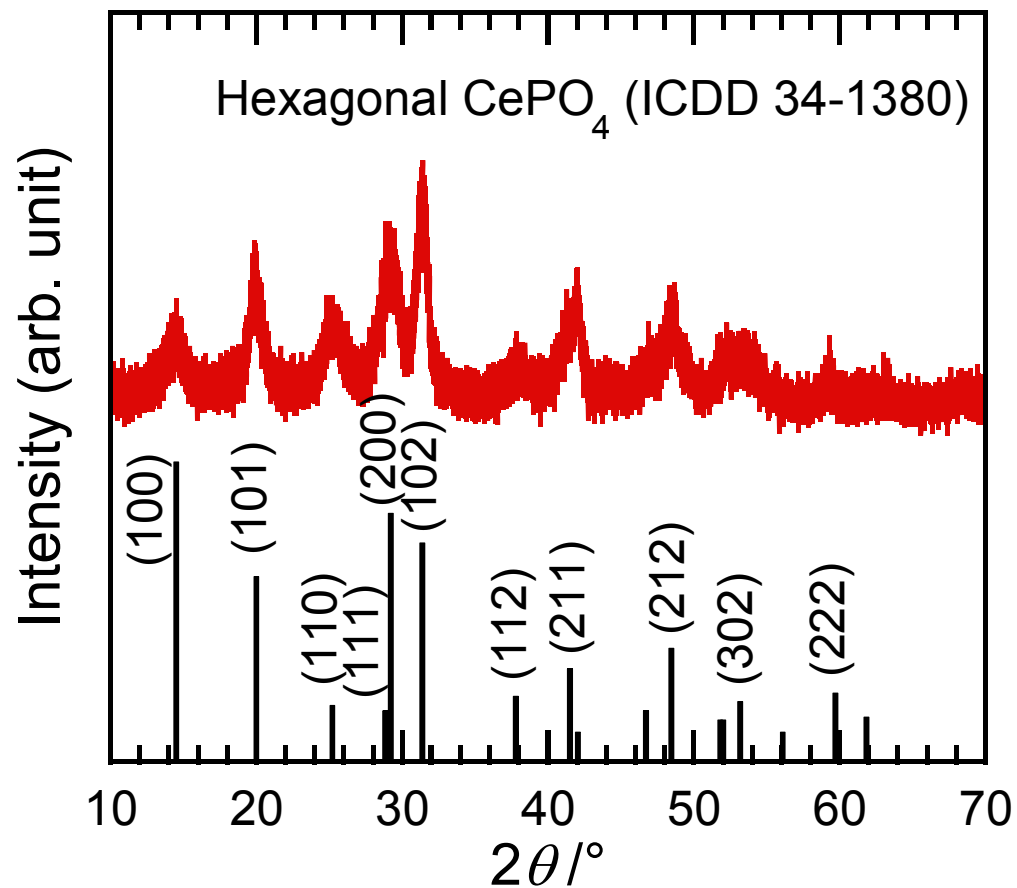
Ce : Tb = 9 : 1



CePO₄:Tb³⁺粉体試料 (as-prepared) の構造

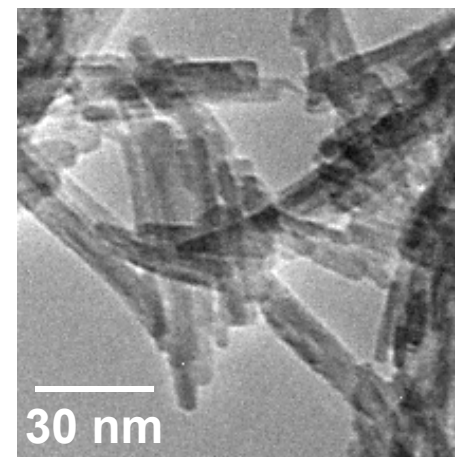


XRD pattern



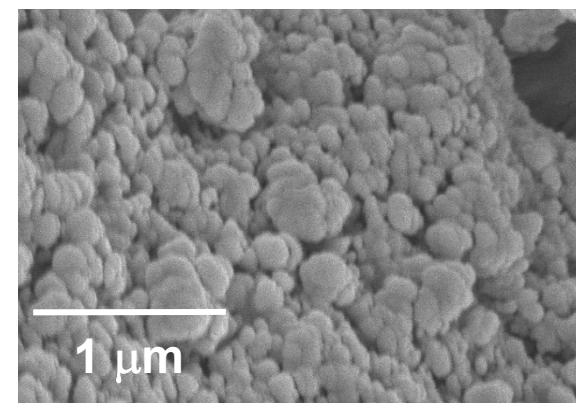
BET surface area: 115 m²/g

FE-TEM



直径: 10 nm以下
長さ: 30 – 50 nm

FE-SEM





As-prepared "Sample A"

酸化

0.3 g 分散・攪拌

0.04 – 0.16 mM KMnO₄ 水溶液 (25 mL)
2 時間, 室温

遠心分離・洗浄・乾燥

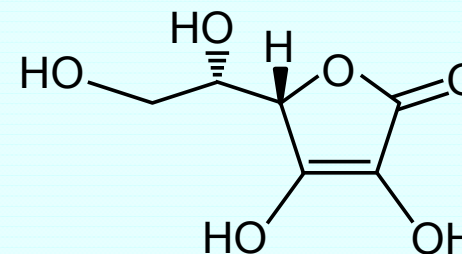
"Sample O"

還元

0.3 g 分散・攪拌

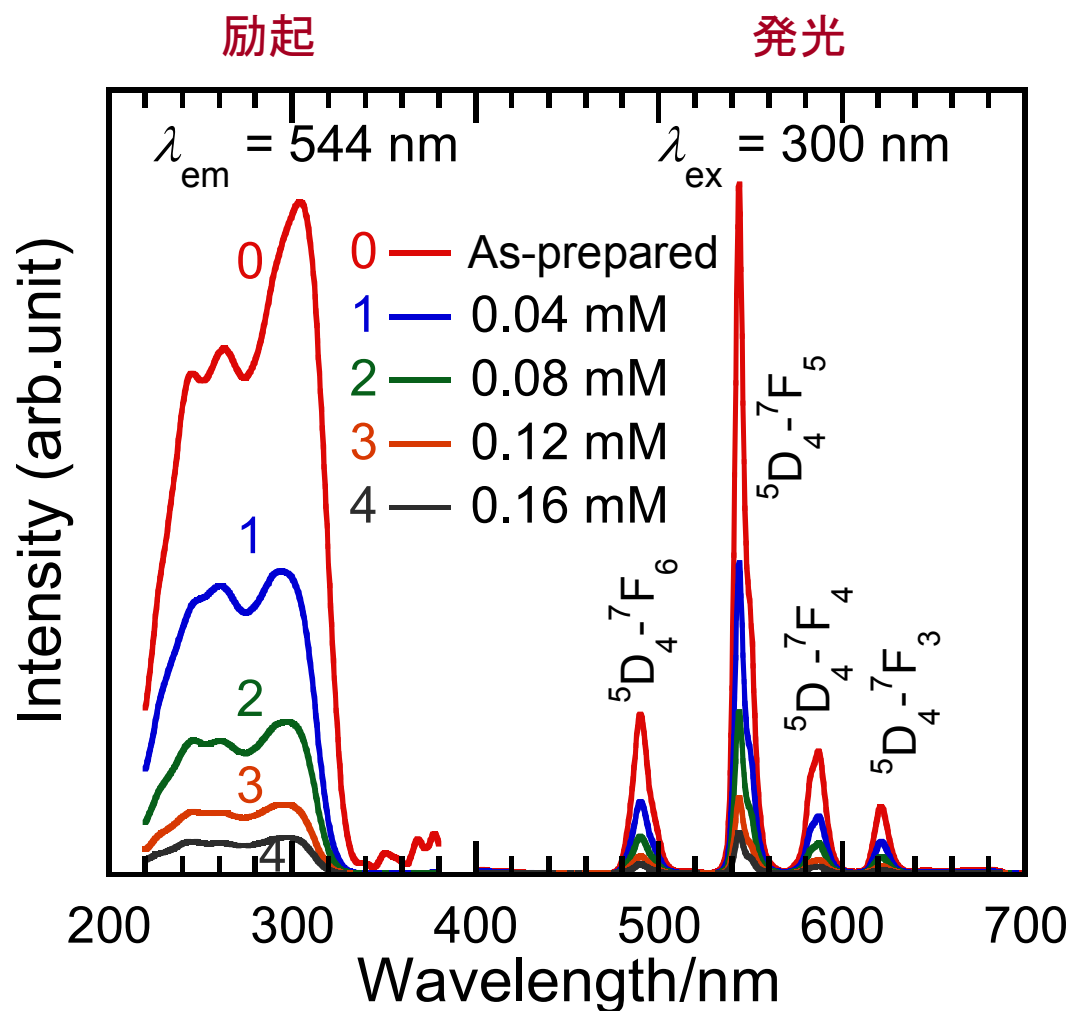
0.1 – 0.4 mM L(+)-アスコルビン酸水溶液 (25 mL)
2 時間, 室温

遠心分離・洗浄・乾燥

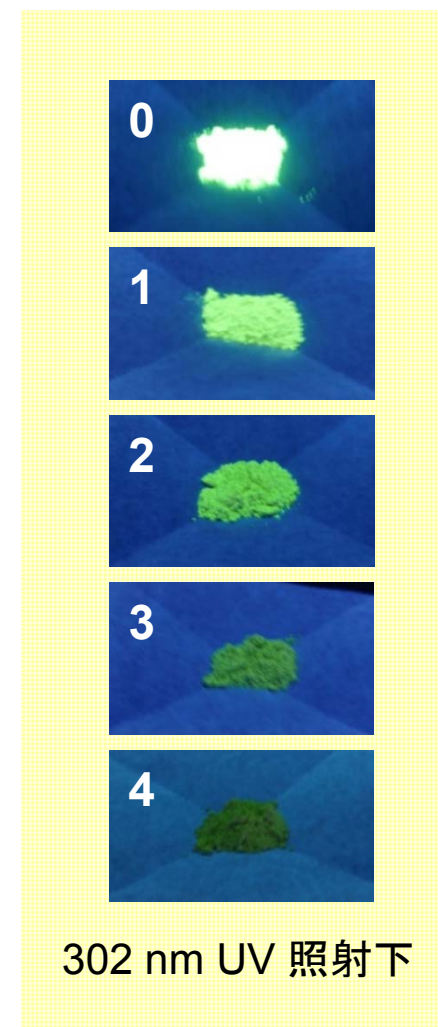


"Sample R"

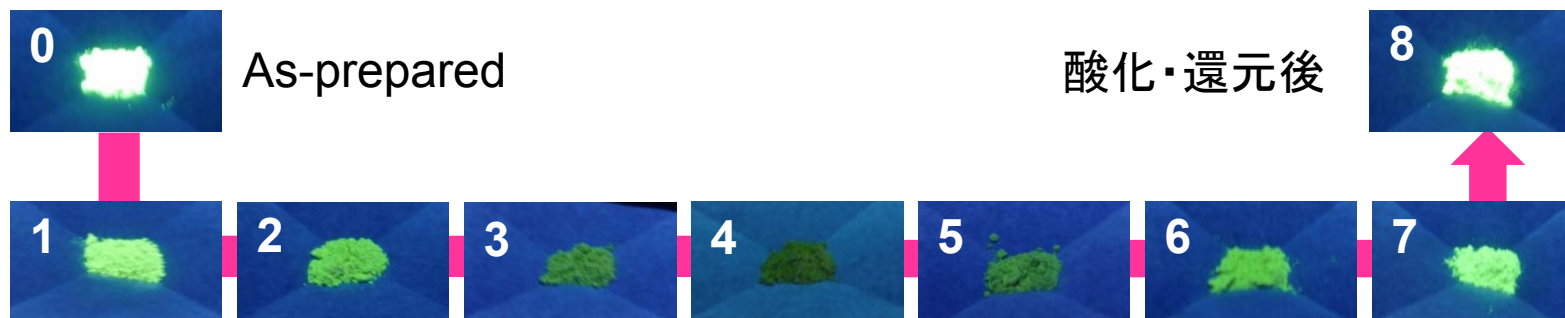
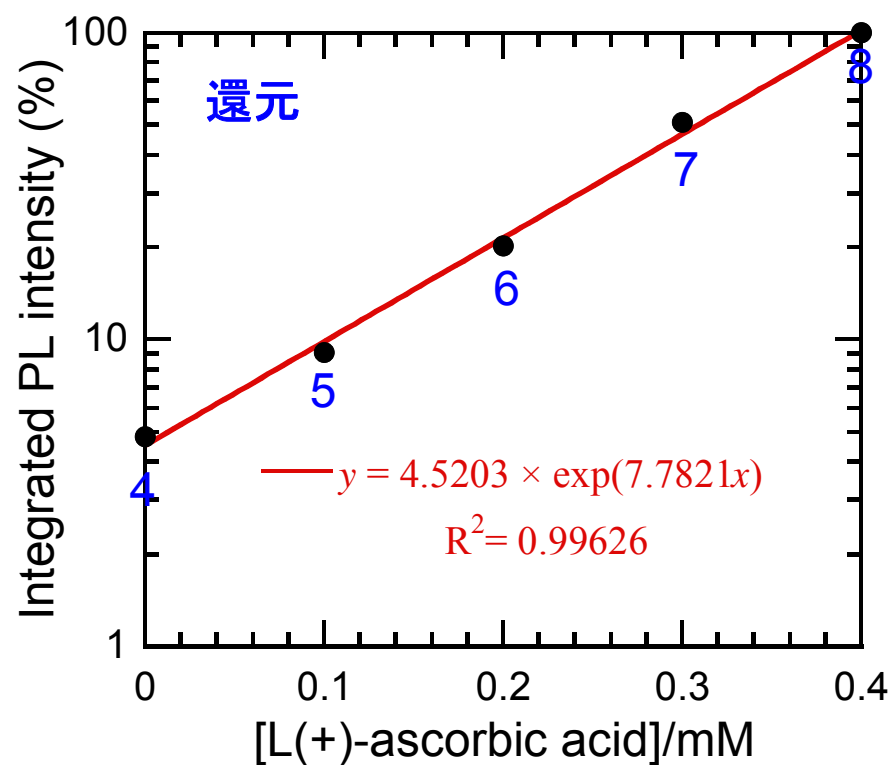
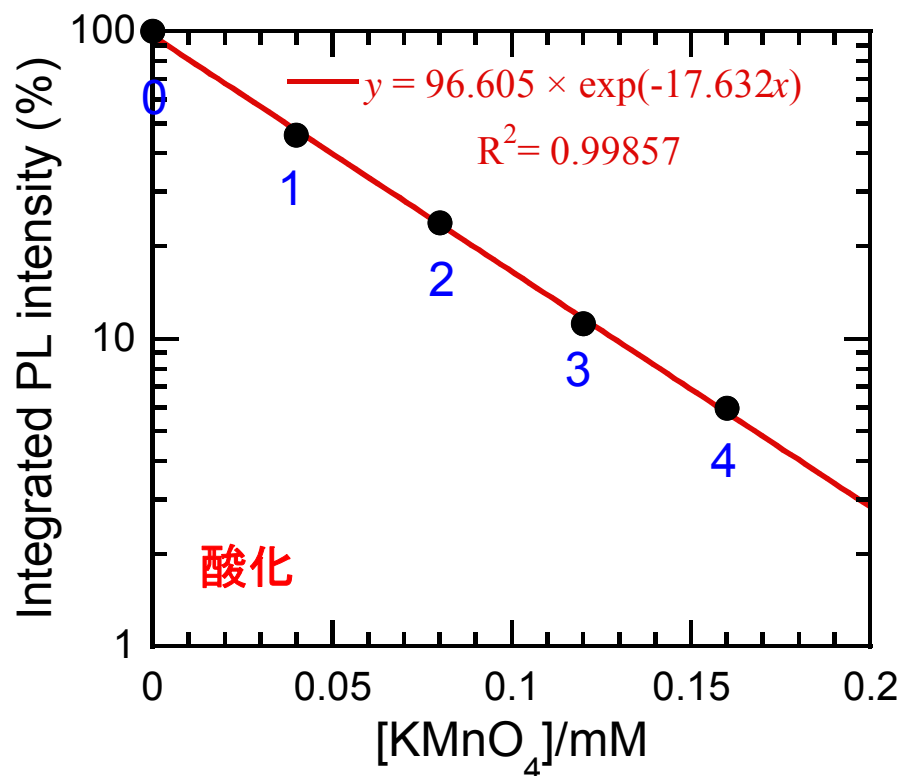
酸化されたCePO₄:Tb³⁺粉体試料のPLスペクトル



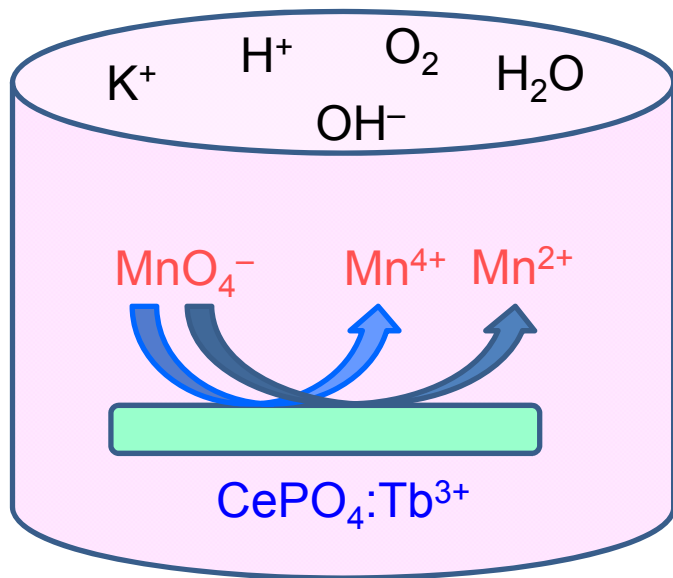
エネルギー移動



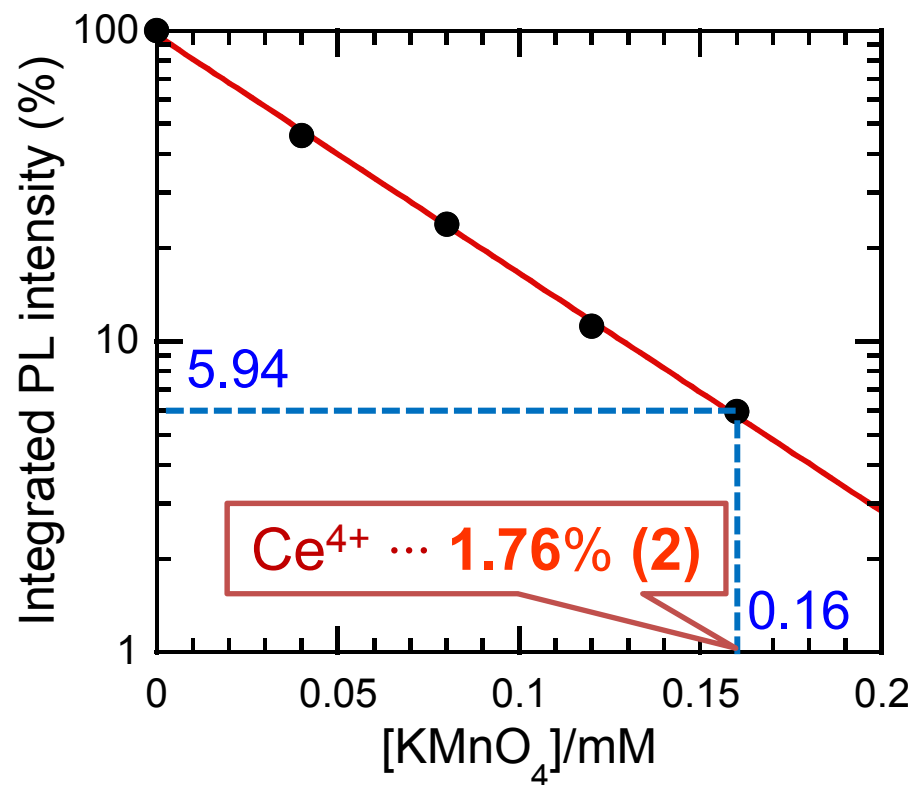
酸化・還元処理にともなう蛍光積分強度の変化



酸化反応のメカニズム



水溶液内における表面反応



Ce³⁺/Ce⁴⁺の酸化半反応



Mn⁷⁺からの還元半反応



[KMnO ₄]/mM	Amount of Ce ⁴⁺ (%)	
–	Eq. (1)	Eq. (2)
0.04	0.263	0.439
0.08	0.527	0.878
0.12	0.790	1.32
0.16	1.05	1.76

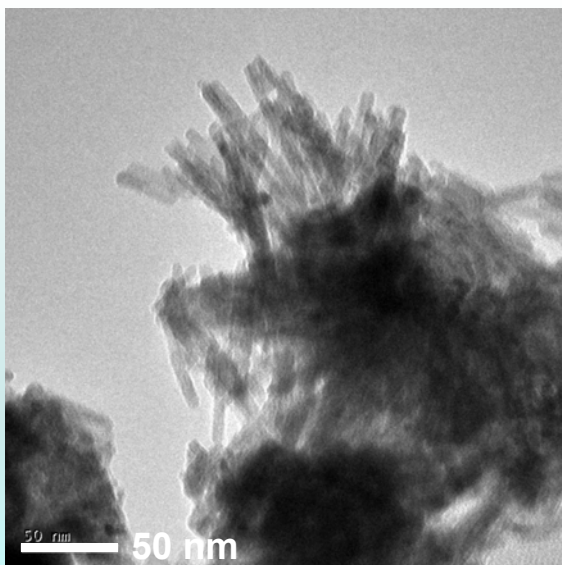
CePO₄:Tb³⁺ 粉体試料の熱処理



as-prepared

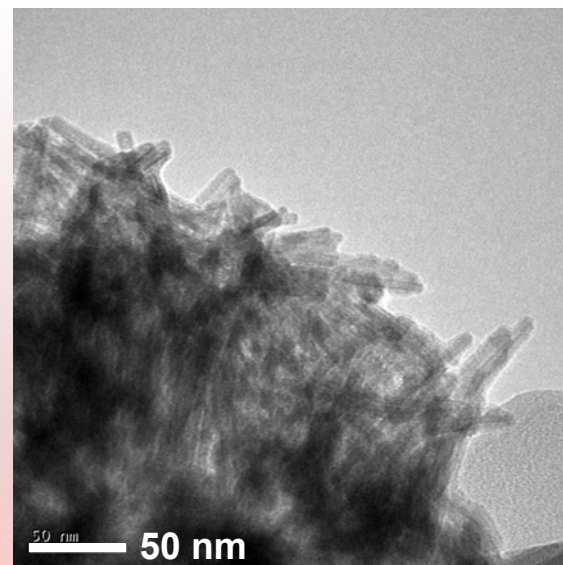
六方晶
ラブドフェン型

BET比表面積
115 m²/g



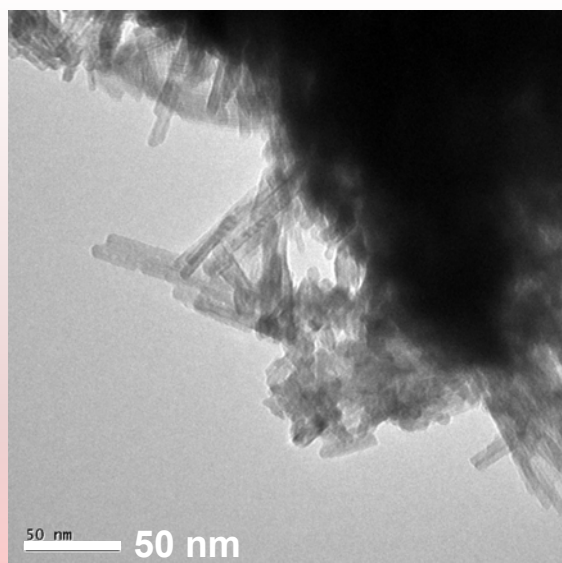
150 °C

六方晶
ラブドフェン型



400 °C

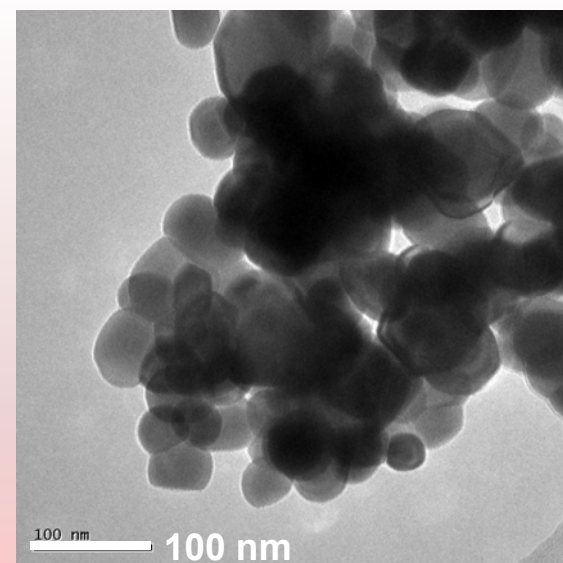
六方晶
ラブドフェン型



800 °C

単斜晶
モナザイト型

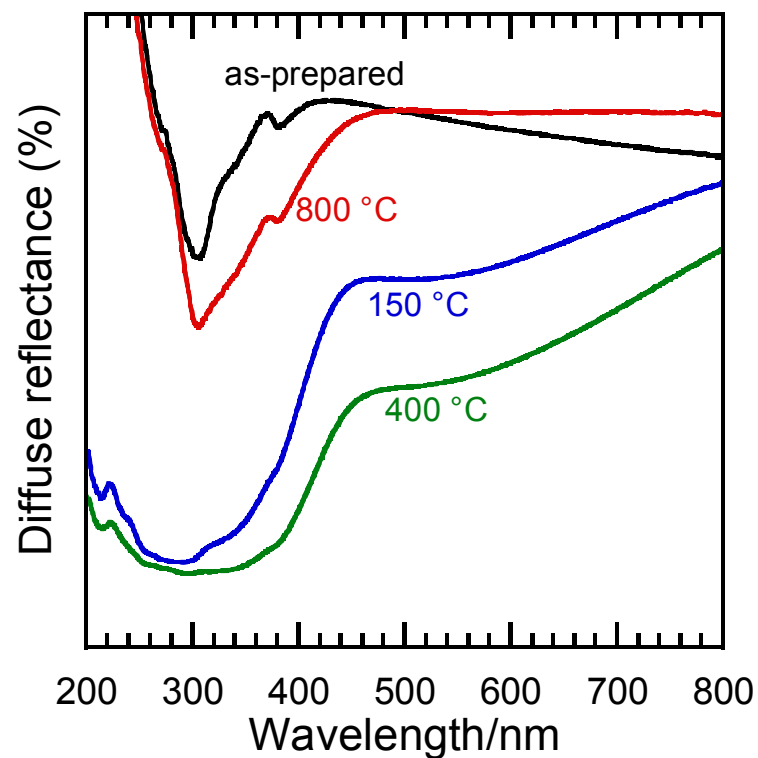
BET比表面積
1.3 m²/g



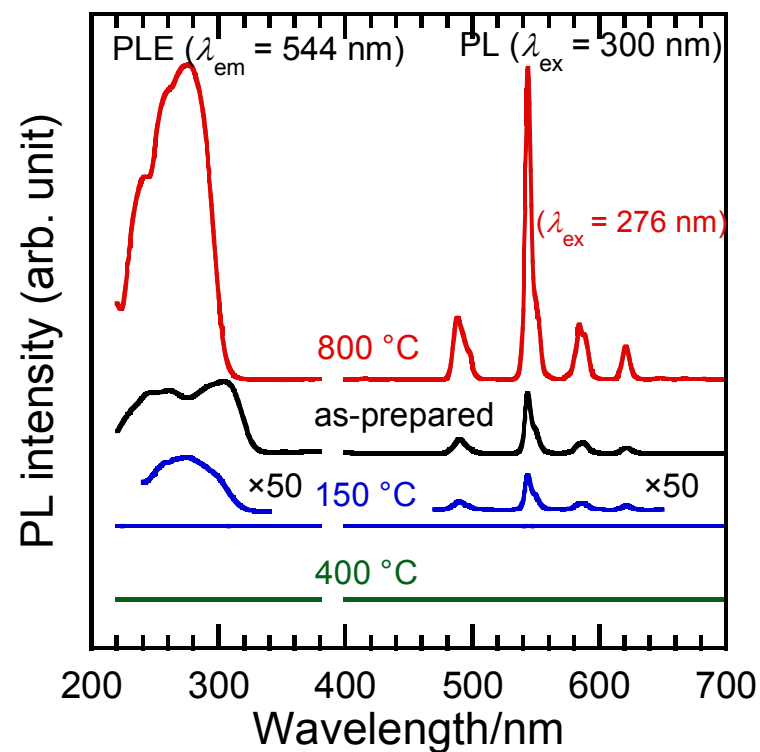
熱処理したCePO₄:Tb³⁺粉体試料の光学特性



拡散反射スペクトル



励起・発光スペクトル



Sample	as-prepared	150 °C	400 °C	800 °C
Fluorescent lamp				
UV lamp (300 nm)				

酸化・還元処理 (2種類のCePO₄:Tb³⁺粉体試料)



酸化

Sample A, Sample 800A

0.4 g 分散・攪拌

50 mM KMnO₄水溶液 (30 mL)
1 または 24 時間, 室温

遠心分離・洗浄・乾燥

Sample 800A

分散直後



24 時間後



Sample O, Sample 800O

0.4 g 分散・攪拌

50 mM L(+)-アスコルビン酸水溶液 (30 mL)
1 または 24 時間, 室温

遠心分離・洗浄・乾燥

還元

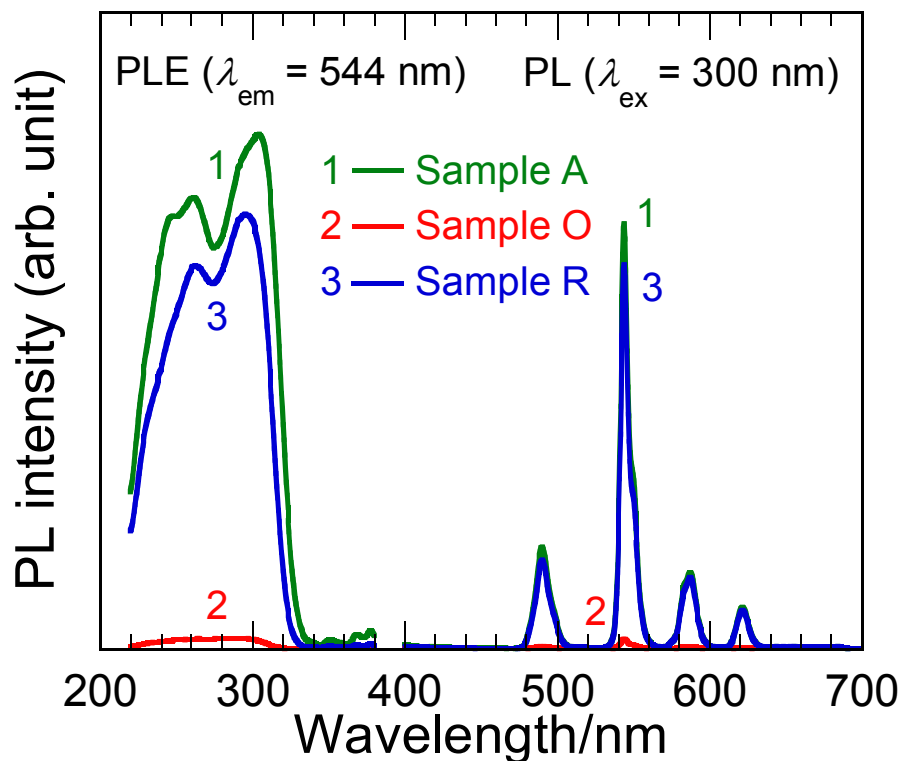
Sample R, Sample 800R

蛍光スイッチング特性 (2種類のCePO₄:Tb³⁺粉体試料)

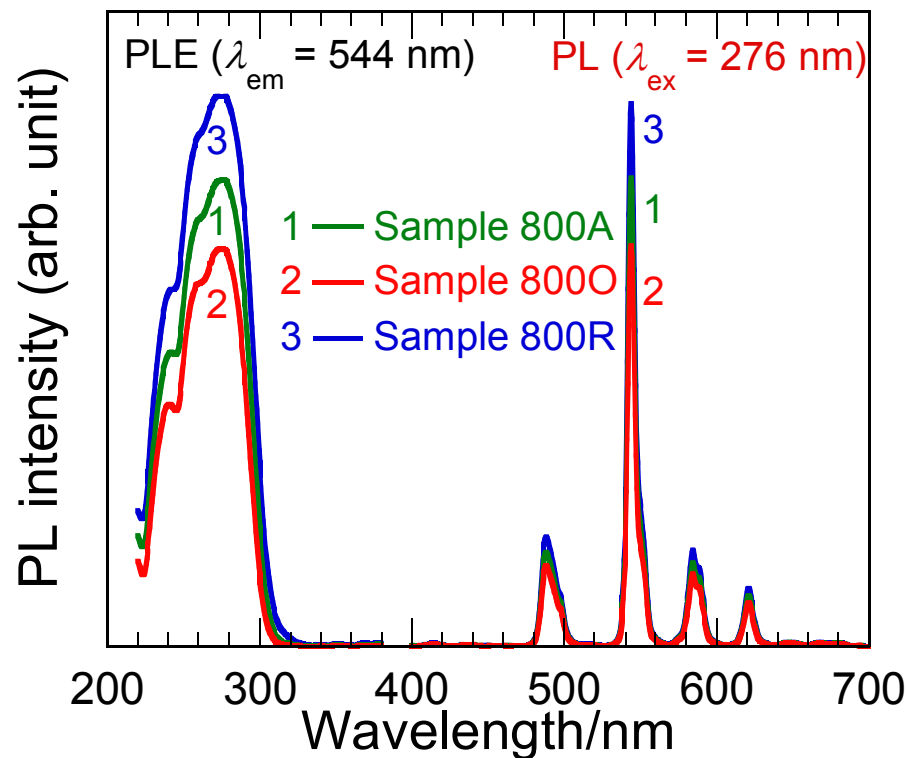


1 時間

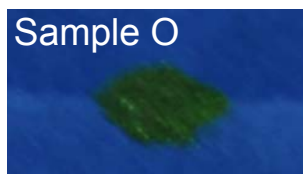
As-prepared 試料



加熱 (800 °C) 試料



酸化によりほぼ消光し、還元により復活する



酸化しても消光しにくく、還元により復活する

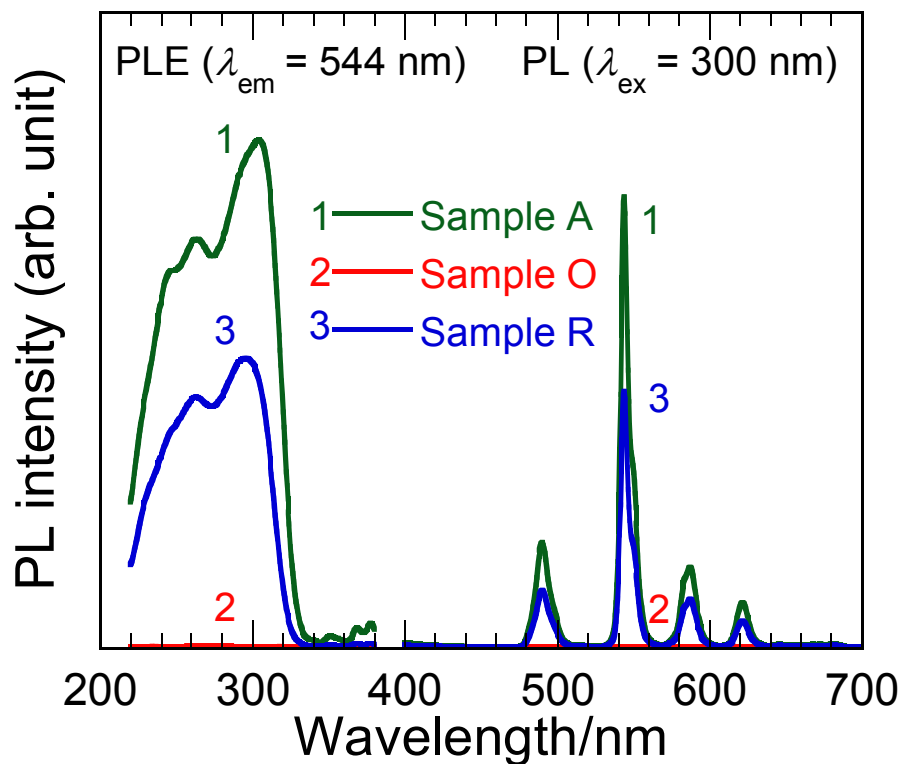


蛍光スイッチング特性(2種類のCePO₄:Tb³⁺粉体試料)

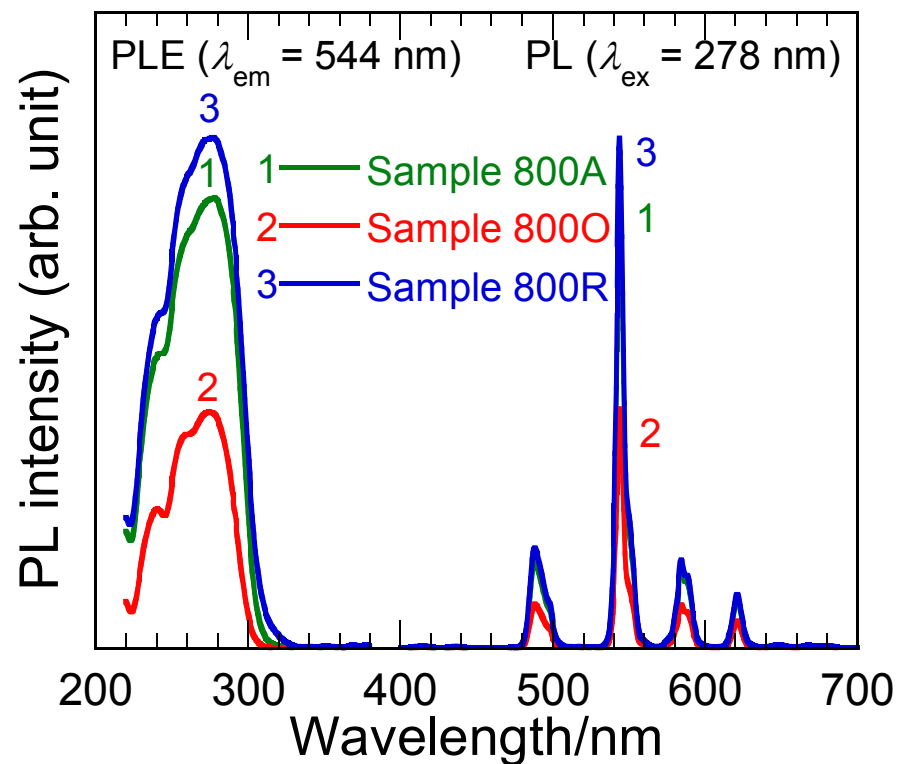


24 時間

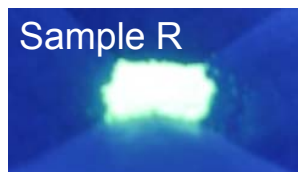
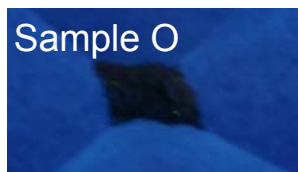
As-prepared 試料



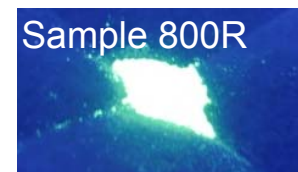
加熱(800 °C) 試料



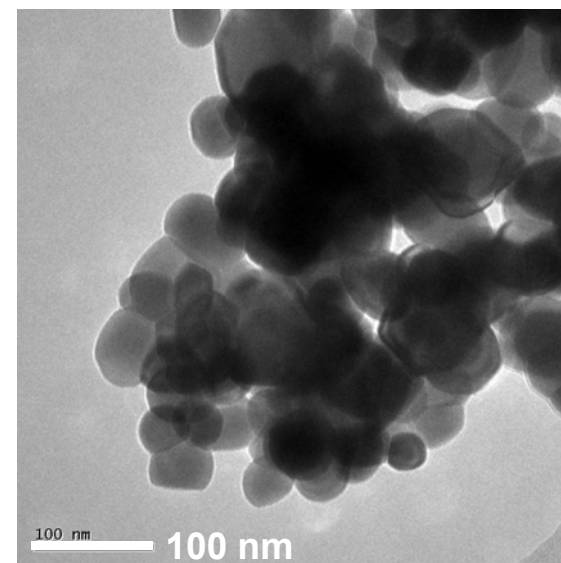
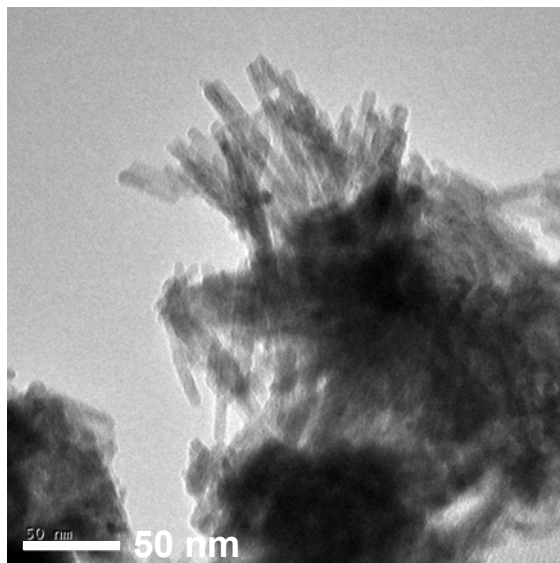
酸化により完全に消光し、還元後も復活しにくい



酸化による消光が進み、還元により復活する



CePO₄:Tb³⁺ 粉体の構造と蛍光スイッチング特性との関係



Sample	As-prepared	Heated (800 °C)
結晶構造	ラドフェン型	モナザイト型
粒子形態	ナノサイズのロッド	サブミクロンサイズの球
結晶性	低い	高い
比表面積	大きい	小さい
蛍光強度	低い	高い
スイッチング特性	応答性が高く鋭敏	応答性が低く鈍感



- 研究の背景
- スマート蛍光体とは
- $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ スマート蛍光体 (粉体)
- $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ スマート蛍光体 (薄膜)
- $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$ スマート蛍光体

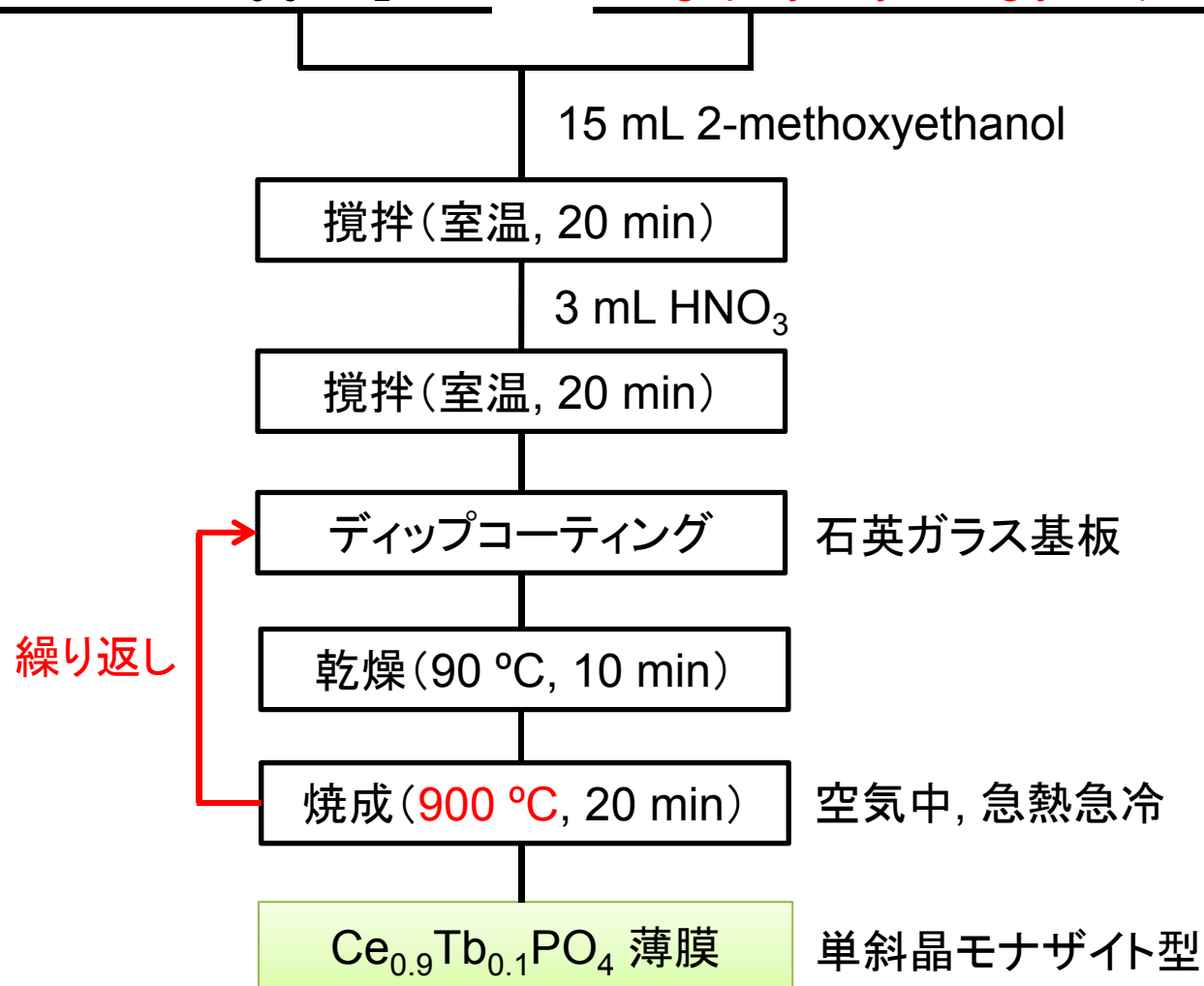
CePO₄:Tb³⁺ 薄膜試料の合成 (ゾルーゲル法)

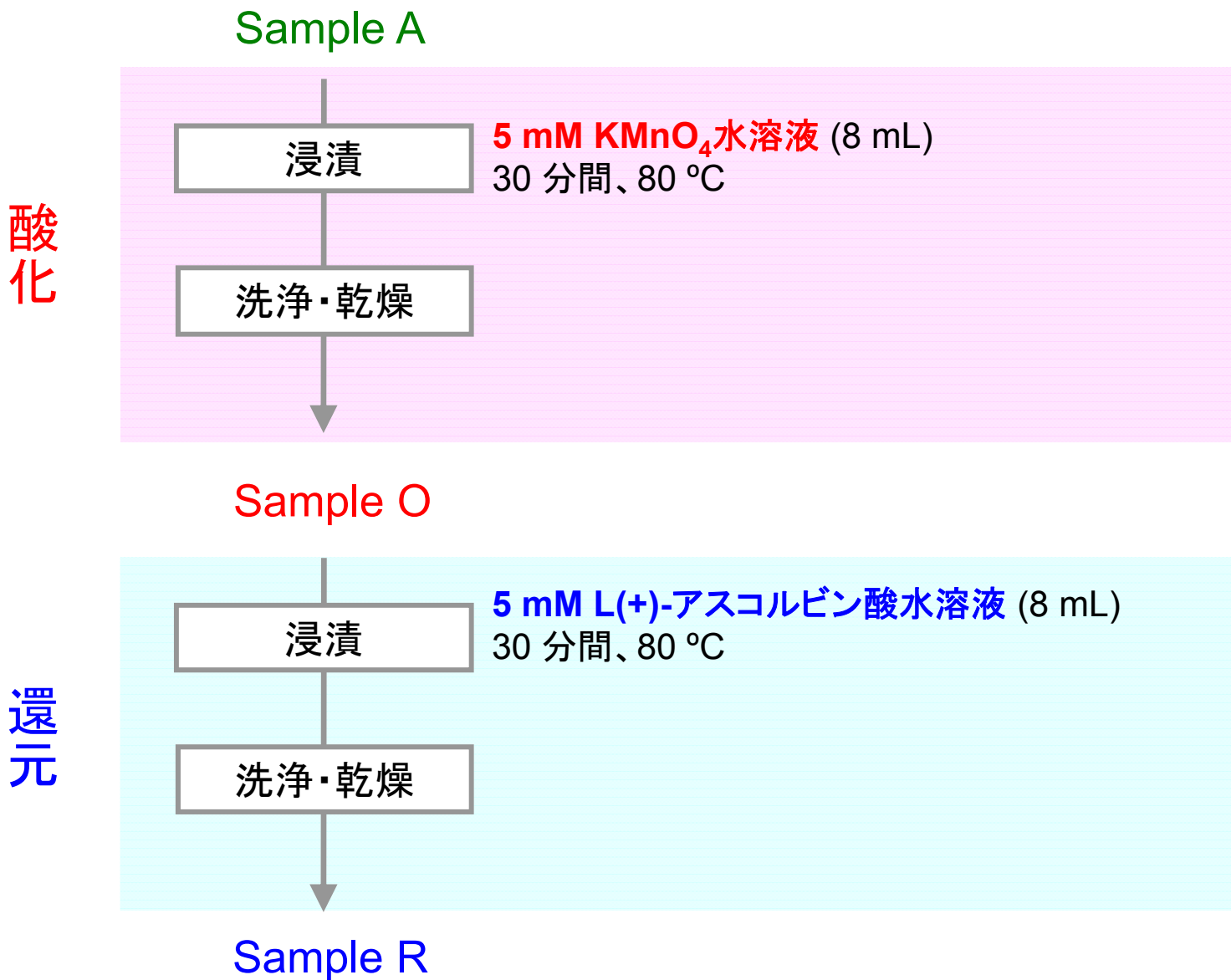


Ce : Tb = 9 : 1

0.09 M Ce(NO₃)₃·6H₂O
0.01 M Tb(NO₃)₃·6H₂O

0.1 M NH₄H₂PO₄·H₂O
1.5 g polyethylene glycol (10,000)

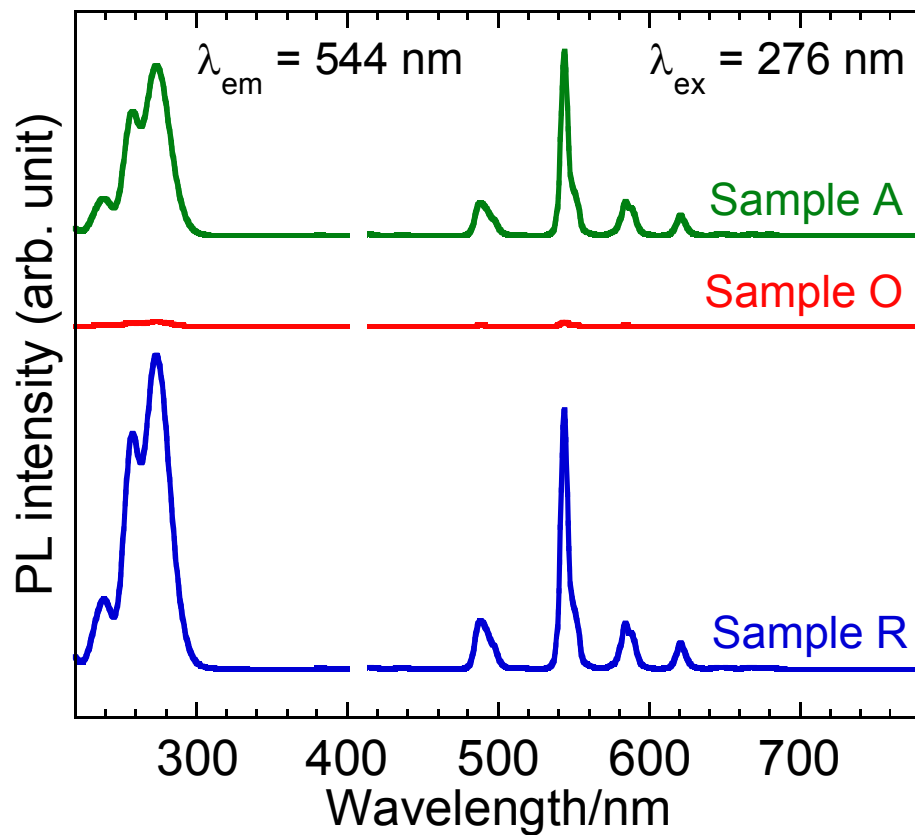




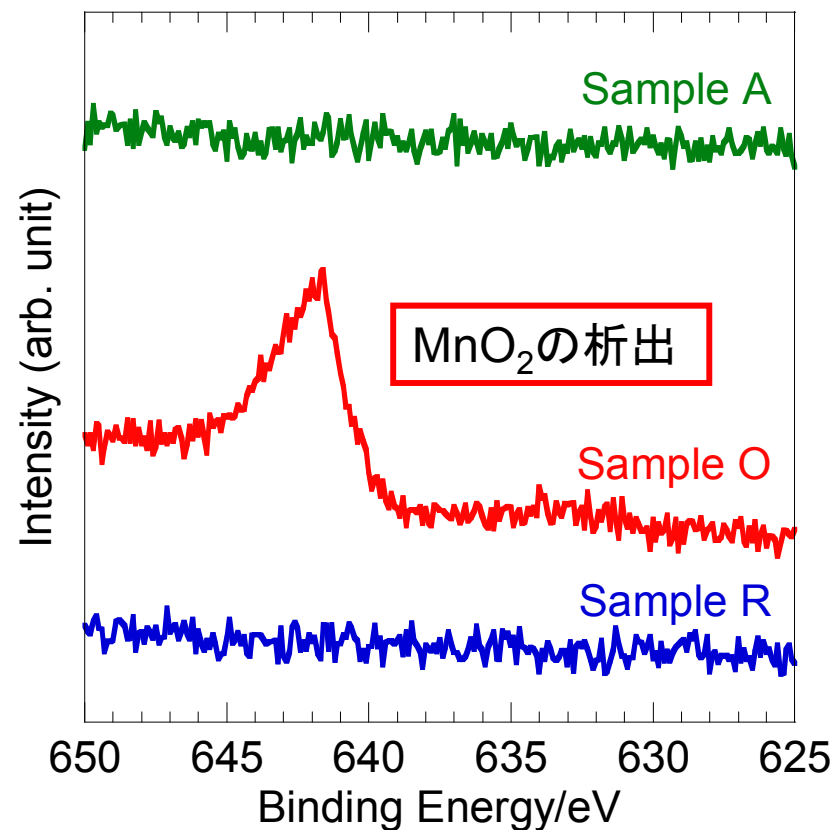
蛍光スイッチング特性 (CePO₄:Tb³⁺ 薄膜試料)



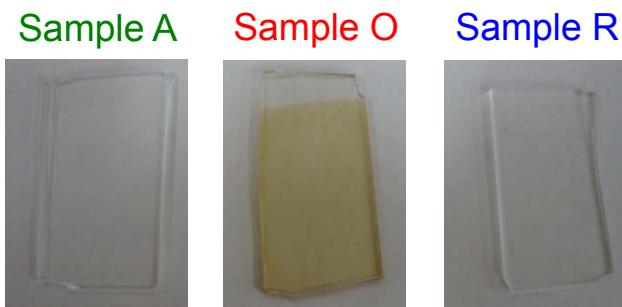
励起・発光スペクトル



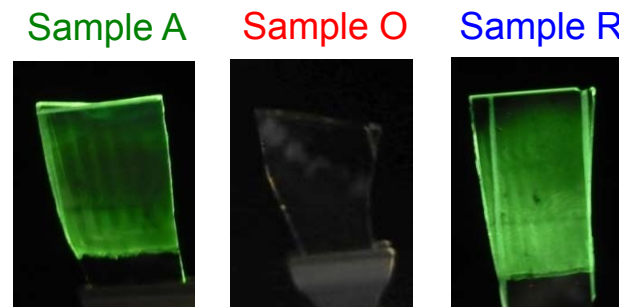
XPSスペクトル (Mn 2p領域)



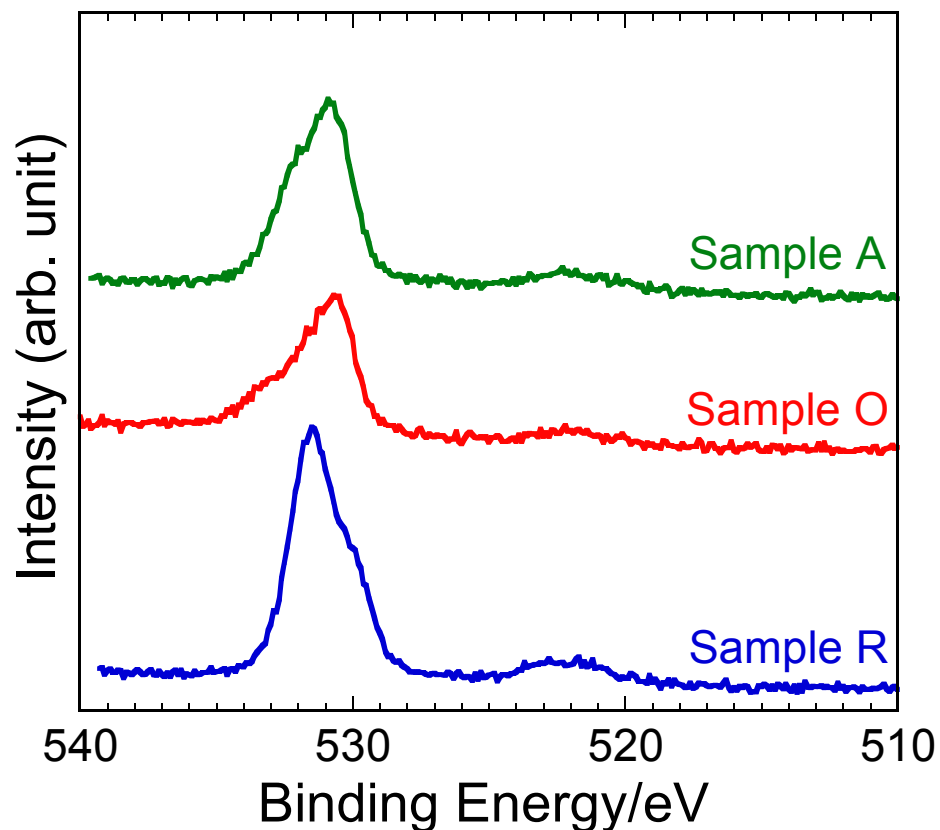
室内灯照射下



紫外線照射下



O 1s XPSスペクトル(CePO₄:Tb³⁺薄膜試料)



非対称なO 1sピークの変遷をおこなう

- CePO₄のP⁵⁺-O²⁻結合 (531.2 eV)*
- CeO₂のCe⁴⁺-O²⁻結合 (529.5 eV)**

* H. Zhang and Y. Zuo, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 4930.

** D. R. Arnott *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 22/23, (1985) 236.



CePO₄:Tb³⁺の酸化反応

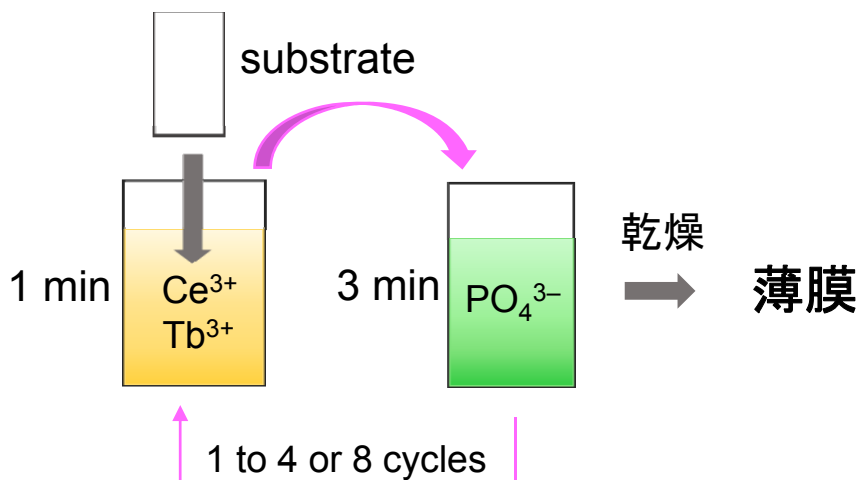


	面積比 (Ce-O/P-O)
Sample A	0.261
Sample O	0.829
Sample R	0.707

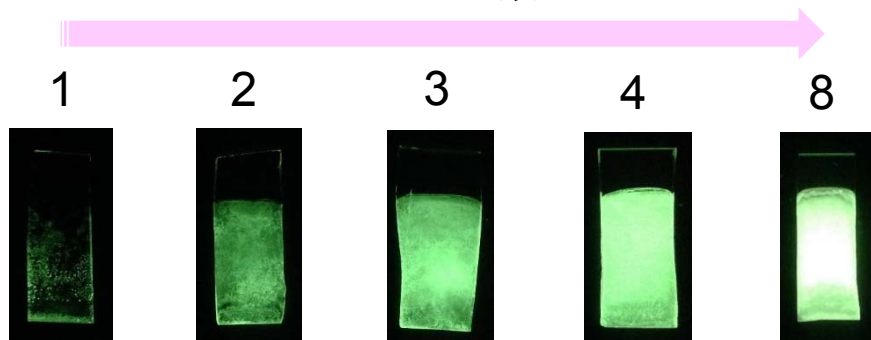
CePO₄:Tb³⁺ 薄膜試料の合成 (SILAR法)



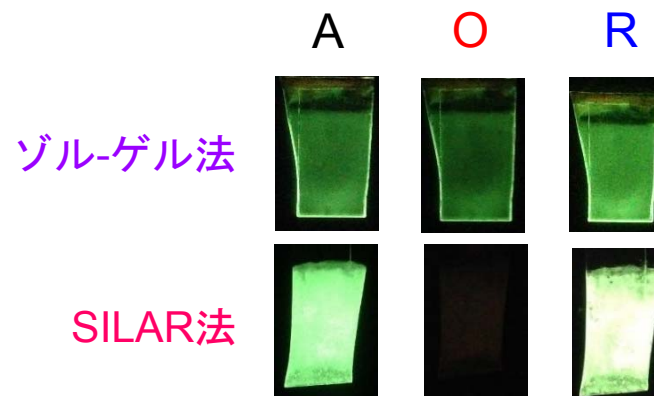
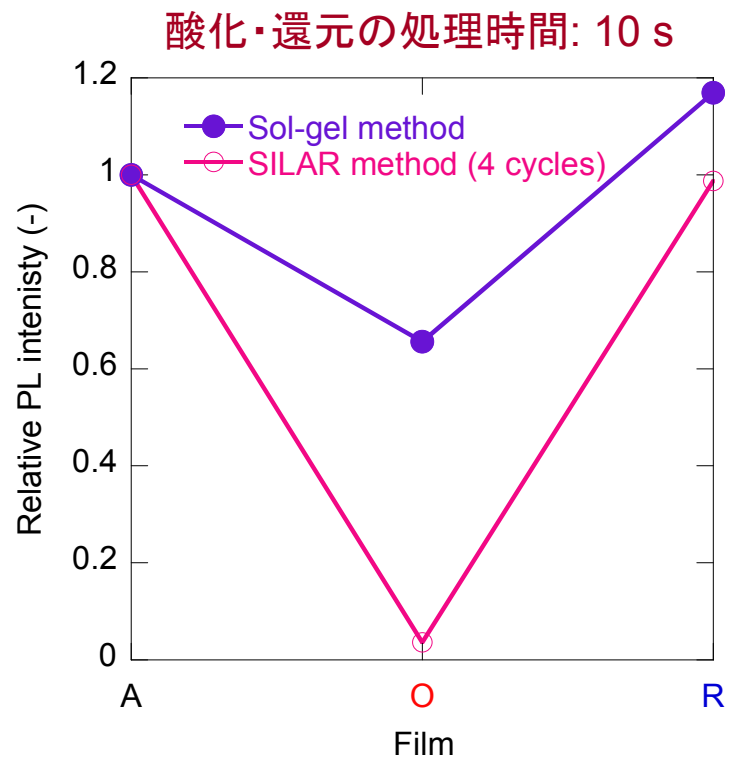
Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method



サイクル数



254 nm UV 照射下





- 研究の背景
- スマート蛍光体とは
- $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ スマート蛍光体 (粉体)
- $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ スマート蛍光体 (薄膜)
- $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$ スマート蛍光体



酸化セリウム (CeO₂)

- セリウムイオンの可逆的な酸化還元と酸素の貯蔵・放出が可能である



- 近紫外領域にバンドギャップがあり ($E_g = 3.4 \text{ eV}$)、優れた紫外線吸収特性を示す

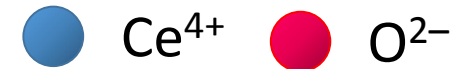
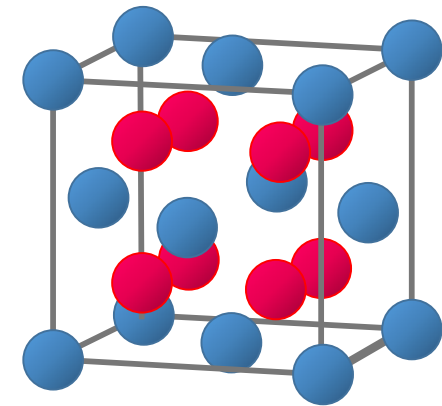
CeO₂:Sm³⁺

Sm³⁺ イオンは許容な磁気双極子遷移 ($\Delta J = 0, \pm 1$; J : 全角運動量) による比較的強いオレンジ色の発光を示すため、反転対称性を持つ立方晶CeO₂でも母体として利用できる

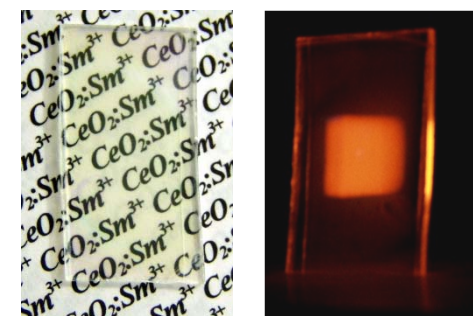
S. Fujihara and M. Oikawa, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 8002.

M. Oikawa and S. Fujihara, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 2036.

Y. Yoshida and S. Fujihara, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2011) 1577.



立方晶蛍石型構造
($a = 0.5411 \text{ nm}$)



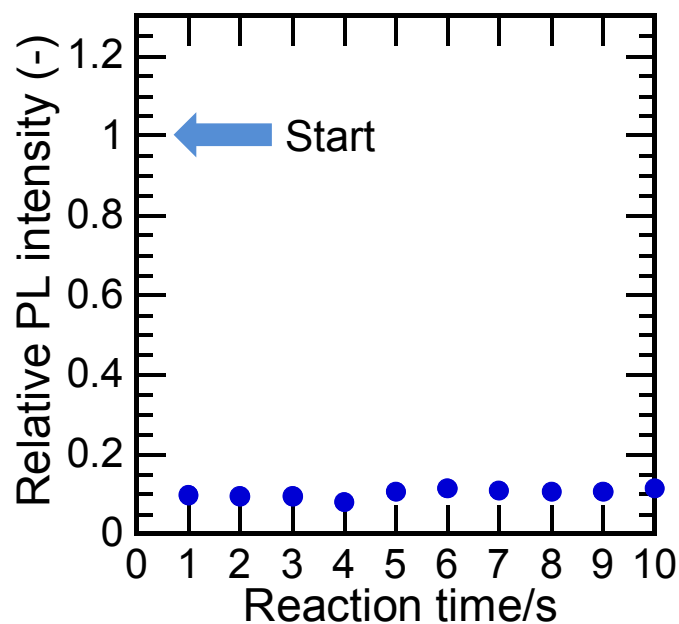
透明薄膜蛍光体

CeO₂:Sm³⁺ 薄膜試料 (ゾル-ゲル法)

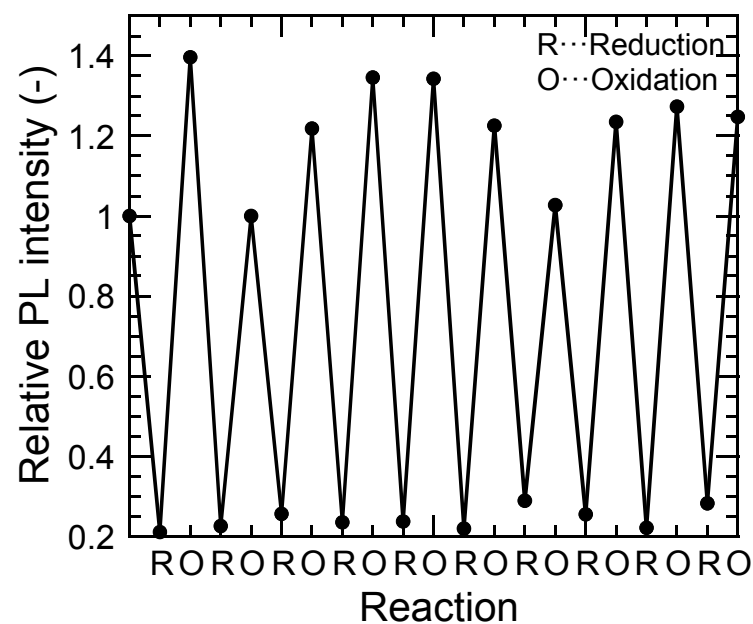


365 nm UV 照射下

応答時間 (還元反応)



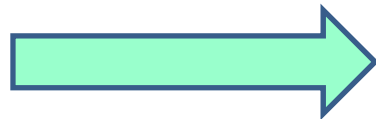
繰り返し応答性 (還元・酸化反応)





無機材料の構造と発光特性の相関性を根源的に理解することにより、新たな機能を有する蛍光体を開発し、新しい光利用技術へと発展させる

構造制御



結晶構造・欠陥構造
表面・界面微細構造
形状・形態(粉体や薄膜)

- 高機能ペイント
- 高機能光源
- 太陽電池用波長変換
- 化学・物理環境イメージング
- ルミネッセンス・センシング

藤原 忍, “光機能アセンブリーに基づく蛍光体の新機能開拓”, セラミックス, 50 (2015) 156.

藤原 忍, “無機発光材料の構造制御に基づく複合的光学機能の創出”, セラミックデータブック 2015/16 (2015) 73.