慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	蒸気前駆物質を用いた蛍光ナノ粒子の気相燃焼合成と粒子サイズ制御に関する研究
Sub Title	Size-controlled nanophosphors prepared by gas-phase flame synthesis with vapor precursors
Author	横森, 剛(Yokomori, Takeshi)
Publisher	
Publication year	2010
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2009.)
JaLC DOI	
Abstract	本研究では, 蒸気前駆物質を利用した蛍光ナノ粒子の気相燃焼合成法において, 合成された粒子の形状特性及び蛍光発光特性について検討を加えた. また, 噴霧液滴前駆物質を利用した気相燃焼合成法についても実施した. 測定・ 分析ではTEM, SEM観察, XRD分析及び蛍光分光計測を実施した. 結果, 蒸気前駆物質を利用した際には, 粒子サイズは前駆物質蒸気分圧, 合成火炎温度及び合成燃焼場圧力の各条件に依存するが, 蛍光発光強度は合成火炎温度のみに依存することが分かり, この発光の依存性は合成火炎温度の違いによる結晶構造の変化に起因していることが明らかとなった. また, 噴霧液滴前駆物質を利用した際には, ナノ粒子のサイズは噴霧液滴径と濃度にのみ強く依存することが明らかとなった.
Notes	研究種目 : 若手研究(B) 研究期間 : 2008 ~ 2009 課題番号 : 20760140 研究分野 : 工学 科研費の分科・ 細目 : 機械工学・ 熱工学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_20760140seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

様式Ｃ-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（Ｂ）
研究期間：2008～2009
課題番号：２０７６０１４０
研究課題名（和文）　蒸気前駆物質を用いた蛍光ナノ粒子の気相燃焼合成と粒子サイズ制御に関する研究

研究課題名（英文）　Size-controlled nanophosphors prepared by gas-phase flame synthesis with vapor precursors

研究代表者
横森　剛（YOKOMORI　TAKESHI）
慶應義塾大学・理工学部・専任講師
研究者番号：90453539

研究成果の概要（和文）：
本研究では，蒸気前駆物質を利用した蛍光ナノ粒子の気相燃焼合成法において，合成された粒子の形状特性及び蛍光発光特性について検討を加えた．また，噴霧液滴前駆物質を利用した気相燃焼合成法についても実施した．測定・分析では TEM,・SEM 観察, XRD 分析及び蛍光分光計測を実施した．結果，蒸気前駆物質を利用した際には，粒子サイズは前駆物質蒸気分圧，合成火炎温度及び合成燃焼場圧力の各条件に依存するが，蛍光発光強度は合成火炎温度のみに依存することが分かり，この発光の依存性は合成火炎温度の違いによる結晶構造の変化に起因していることが明らかとなった．また，噴霧液滴前駆物質を利用した際には，ナノ粒子のサイズは噴霧液滴径と濃度にのみ強く依存することが明らかとなった．

研究成果の概要（英文）：
Rare earth doped nanophosphors were prepared by a gas-phase flame synthesis method, in which some vapors or liquid sprays were used as precursors. The prepared nanophosphors were examined by TEM, SEM, XRD, and fluorescence spectroscopy. The size of nanophosphors prepared with vapor precursors depended on partial pressure of vapor precursor, flame temperature and combustible gas pressure. On the other hand, the photoluminescence characteristics of those phosphors only depend on flame temperature, which influenced on the crystalline structure. As for flame synthesis with liquid spray precursors, the size was controlled by spray droplet size and concentration.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2008 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総　計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学
科研費の分科・細目：機械工学・熱工学
キーワード：燃焼合成，気体燃焼，蛍光，ナノ粒子，拡散火炎，TEM，XRD

１．研究開始当初の背景

希土類系酸化物蛍光ナノ粒子は，蛍光発光特性を有するナノサイズの粒子であることから，バイオマーカー，セキュリティ認証技術等の最先端分野への応用が期待される高機能材料である．近年のバイオ医療，生化学試験，ナノテク素材への関心の強まりから，蛍光ナノ粒子に対する需要は年々高まってきており，高品質の蛍光ナノ粒子を高精度，高効率で合成する手法の確立が重要視されている．

高品質な蛍光ナノ粒子として，より微小かつ発光強度が強い粒子であることが挙げられる．現在行われている主な合成法に，液相合成法，スプレー熱分解法などがあるが，発光強度強化のためアニリング等の再処理を必要とし，それが粒子サイズの増大を招くなど多くの課題を抱えている．それに対し，本研究で取り組む蛍光ナノ粒子の気相燃焼合成法は，蒸気状態などの前駆物質を高温燃焼反応場で酸化させて合成するため，粒子同士の焼結が少なく，高純度，高結晶度で微小なナノ粒子がワンステップで合成できる優れた合成法であると考えられる．

一般的に蛍光ナノ粒子の発光特性は，粒子径や結晶構造に依存することが知られているが，燃焼合成法においては，合成条件等も含めてそれらの関連性が明らかになっていない部分が多い．特に，ナノメートルサイズの蛍光粒子の発光特性は，その結晶構造，表面上の原子欠陥，量子サイズ効果など様々な因子の影響を受け，複雑な現象を有していると考えられるため，合成条件も含めた詳細な調査・検討が必要であると考えられる．

２．研究の目的

本研究では，上記の研究背景を踏まえ，希土類系酸化物蛍光ナノ粒子の気相燃焼合成法による合成試験を実施する．そして，合成条件と粒子特性（形態，蛍光特性等）との関連性について検討を加え，現象に対する理解を深めると共に，燃焼合成法における蛍光ナノ粒子合成の条件最適化を目指すことを目的とする．具体的には，燃焼合成法における合成条件と，合成された粒子の粒子形状・結晶構造・蛍光発光特性などの関連性について，SEM や XRD，蛍光光学計測などの分析から実験的に詳細に解明してゆく．

３．研究の方法

(1). 燃焼合成装置

図１に本研究で使用した実験装置の概略図を示す．実験装置は，前駆物質供給室，同軸二重円管バーナー，燃焼室，粒子捕集器からなる．同軸二重円管バーナーは内管径が 5.4mm，外管径が 22.4mm となっている．内管バーナーからは燃料と希釈剤と前駆物質の混合気を，外管バーナーからは酸素と希釈剤を各々噴出させる仕様としている．尚，内管から噴出される燃料と前駆物質を完全に酸化させるため，外管からの酸素は燃料に対する化学量論比より十分多くの量を流せるように設定している．また，内外各噴流は，互いの流れのせん断が極力少なくなるようにするため，各々の出口断面平均流速が 0.3 m/s で同速となるように噴出流量を設定している．

前駆物質供給室については，図１に示すように，前駆物質を蒸気化するための蒸発室を設けた．蒸発室は容積 2.0 ℓ のステンレス製円筒容器となっている．蒸発室には実験開始前に前駆物質を封入し，その後，下部の電気加熱器及び側壁のリボンヒーターによって加熱され，内部を約 550Kの高温に維持することで前駆物質を蒸気化する．蒸発室は，内管供給路，燃料供給路，真空ポンプ，圧力計測装置に接続されており，任意の流量，圧力にて内管バーナーへ燃料及び前駆物質蒸気を供給することが可能となっている．

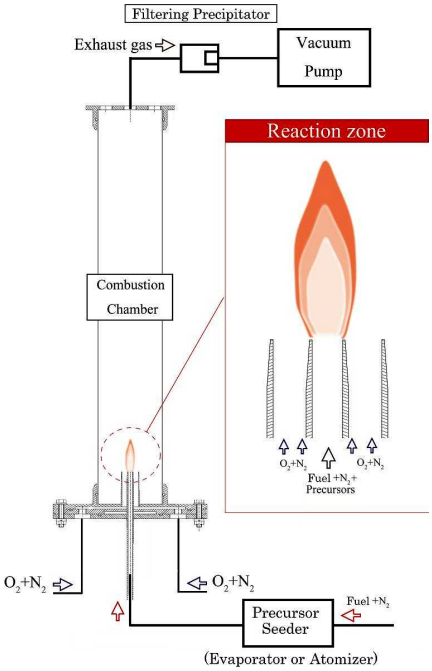

Fig. 1　Experimental apparatus.

また，前駆物質供給装置には，蒸気前駆物質の代わりに液滴（スプレー）前駆物質も供給できるように，別途，液滴噴霧装置に変更することも可能となっている．液滴噴霧装置では，1.7MHz の超音波振動装置によって液体の状の前駆物質溶液を粒径約 5μm の液滴にスプレー状に噴霧し，内管燃料流に分散・追従させることが可能となっている．

以上の装置により，燃料流中に混合・分散された前駆物質蒸気又は噴霧液滴が，バーナー上に形成される燃料-酸化剤拡散火炎を通過することで分解・酸化反応を起こし，結果として対象とする蛍光ナノ粒子を合成することが出来る構造となっている．

最後に，合成された粒子は，燃焼室出口に設けられた粒子捕集器によって捕集される．捕集器では，燃焼ガス中に浮遊しているナノ粒子を石英製濾過フィルターによって捕捉・堆積させることで，粒子特性分析に必要充分な量を捕集することが可能となっている．

(2). 前駆物質

蒸気化した前駆物質を使用する際には，常圧で 200～300℃程度の低沸点を有する蒸気化が容易なジピバロイルメタン錯体($R(C_{11}H_{19}O_2)_3$, R:希土類元素)を使用すた．今回，蒸気化した前駆物質を用いて合成を実施した蛍光ナノ粒子は，Y_2O_3:Yb,Er(アップコンバージョン)及び Y_2O_3:Tb(ダウンコンバージョン)の 2 種類であり，$Tb(C_{11}H_{19}O_2)_3$, $Y(C_{11}H_{19}O_2)_3$, $Yb(C_{11}H_{19}O_2)_3$, $Er(C_{11}H_{19}O_2)_3$ の任意の錯体を適量に混合することで前駆物質とした．

一方，噴霧化した前駆物質を使用する際には，各希土類硝酸塩水和物を純水に溶解させた水溶液を使用した．特にこの合成試験では，Y_2O_3:Eu, Gd_2O_3:Eu の 2 種類の粒子を合成対象としたため，各希土類の硝酸塩水和物（$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$）を任意の量に混合した水溶液を前駆物質として使用した．

(3). 合成燃焼場条件

今回の燃焼合成では，合成場（火炎）の条件を種々変化させ，その合成条件が粒子特性に与える影響について検討を行う．そこで合成場条件として，主に合成火炎温度及び合成場圧力をパラメータとして任意に変化させ，それらが粒子形状や結晶構造・蛍光発光特性にどのような影響を与えるかを検討した．なお，合成火炎温度を変化させる際には，燃料（メタン又は水素）・酸化剤（酸素）を窒素にて希釈することで実現し，また合成場圧力を変化させる際には，装置内部全体を真空ポンプや電子制御弁等から成る PID 圧力制御装置によって適切に調整することとした．

(4). 粒子特性分析

得られた粒子は FE-TEM(FEI TECNAI F20 200kV)，FE-SEM(FEI:Sirion)にて形状観察，XRD(Bruker:D8 Advance)にて結晶構造分析を行った．また，蛍光発光特性については，分光蛍光光度計(Shimadzu: RF-5300PC)，又は半導体レーザー（励起）と分光器(Ocean Optics 製 HR4000)を組み合わせた光学システムからスペクトル分析を行った．

４．研究成果

図 2 に，蒸気前駆物質を使用し Y_2O_3:Yb,Er 蛍光粒子を合成した際の粒子の TEM 画像を示す．ここで，これら粒子の画像((a)～(c))は合成火炎温度，燃焼反応場圧力を各々変化させて合成したものであり，また，各条件に対応する火炎写真((d)～(f))も示してある．これらの画像を見ると，合成粒子同士は殆ど焼結しておらず，(a)(c)の粒子は六角形の断面形状をしており，一方で(b)の粒子は長方形の断面形状をしていることがわかる．また，合成された粒子サイズは，各条件によって異なって

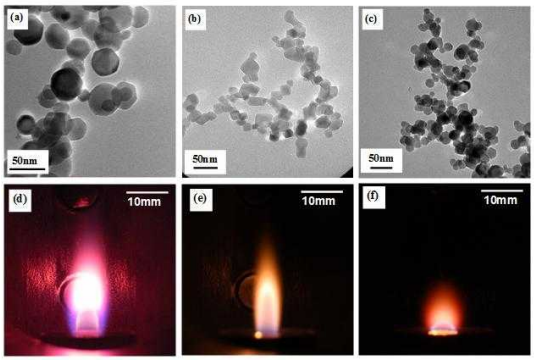

Fig. 2 TEM images of phosphors and flames; (a)(d) T_{ad}=3056K, p=100kPa, (b)(e) T_{ad}=2643K ,p=100kPa, (c)(f) T_{ad}= 2891K, p=25kPa.

いることも分かる．

次に，図 3(a)に合成火炎温度 T_{ad}，(b)に燃焼反応場圧力 p を変化させて合成した際の平均粒子径を示す．なお，各図には，前駆物質蒸気分圧 p_p を幾つか変えた場合のプロットも示してある．まず，図 3(a)より合成火炎温度 T_{ad} を低くしていくにつれ粒子径が小さくなることが分かる．これは，合成火炎温度が低いほうが，粒子結晶が成長する温度領域に滞留する時間が短くなるためだと考えられる．また，前駆物質蒸気分圧 p_p が低くなるにつれ粒子径が小さくなっていることが分かる．これは前駆物質蒸気分圧 p_p が低くなるにつれ前駆物質の分子数密度が低くなるためだと考えられる．また，図 3(b)より燃焼反応場圧力を低くしていくにつれ，粒子径は小さ

くなっている．これは燃焼反応場圧力が低くなると図 2(f)のように火炎長さが短くなり，粒子結晶が成長する高温領域に滞留する時間が短くなるためだと考えられる．以上のことより，合成火炎温度や合成場圧力，また前駆物質蒸気分圧を変化されることで，粒子径を制御して蛍光ナノ粒子を合成できることが明らかとなった．但し，今回実施した蒸気前駆物質を用いた合成試験では，粒子径は最大でも数十 nm にまでしか成長しなかったことも付け加えておく．

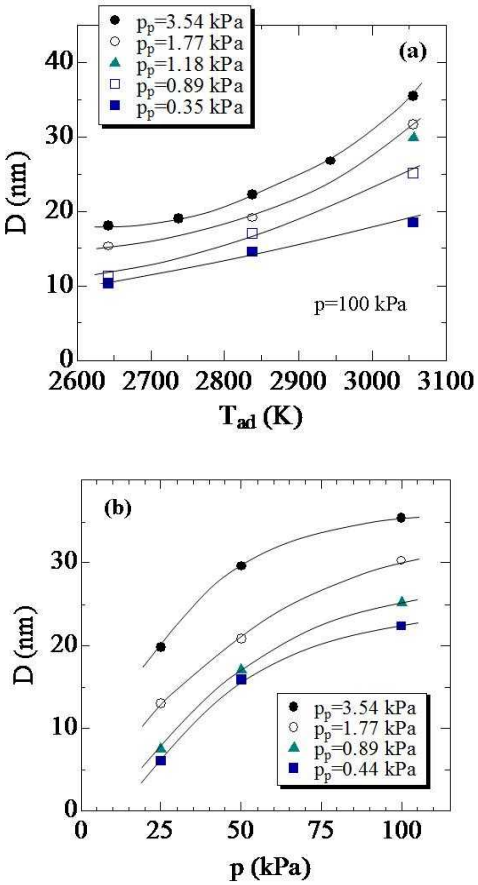

Fig. 3 Average particle diameters as functions of (a) flame temperature and (b) combustible gas pressure.

次に，図 4(a)に前駆物質蒸気分圧 p_p を変化させて合成した粒子の蛍光発光スペクトルを示す．横軸は発光波長，縦軸は発光強度である．前駆物質蒸気分圧 p_p を変化させると粒子径の異なる粒子が合成されるが，その蛍光発光スペクトルに大きな違いは見られない．よって合成された粒子では蛍光発光特性は粒子径に依存していないことが分かる．一方，図 4(b)には合成火炎温度 T_{ad} を変化させて合成した粒子の蛍光発光スペクトルを示す．このスペクトルを見ると，合成火炎温度を低くすると蛍光発光強度が弱くなることが分かる．また，高温の火炎温度で合成された粒子の発光のピークは約 672nm 付近にあるのに対し，低温で合成された粒子の発光ピークは約 660nm 付近にある．これらのことは，粒子を構成する発光中心イオンのバンド構造が異なることに起因すると考えられるが，この点に関しては後述する．また，燃焼反応場圧力 p を変化させた場合では，蛍光発光特性は燃焼反応場圧力には殆ど依存せず，主に合成火炎温度 T_{ad} によって変化する傾向が強く見られた．従って，蛍光発光特性は，合成火炎温度に強く依存しているということが出来る．

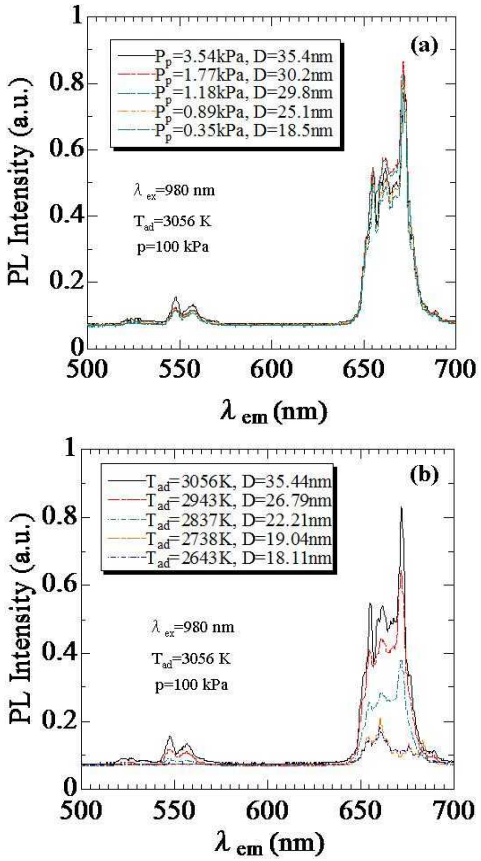

Fig. 4 Photoluminescence spectra with (a) partial pressure of vapor precursors and (b) flame temperature.

図 5 には，各合成火炎温度 T_{ad} において得られた粒子の XRD 分析結果を示す．この結果を見ると，高温の火炎温度にて合成された粒子の結晶構造は単斜晶となっているのに対し，低温にて合成された粒子は立方晶の結晶構造となっている様子が伺える．従って，先述の蛍光発光特性の変化は，合成火炎温度の違いにより異なる結晶構造を持つ粒子が創製され，その結晶構造の違いにより発光中心イオンのバンド構造も変化したために現れた現象であると考えることができる．

また，同様な合成試験及び粒子特性分析を Y_2O_3:Tb 蛍光粒子についても実施したところ，ほぼ同様な結果が得られた．

以上のことから，蒸気前駆物質を利用した蛍光ナノ粒子の燃焼合成法では，粒子径は前駆物質蒸気分圧，合成火炎温度，燃焼反応場圧力の各合成条件を適切に設定することで制御が可能であるが，一方，粒子の蛍光発光特性は合成時の火炎温度に強く左右され，Y_2O_3:Yb,Er や Y_2O_3:Tb 蛍光粒子において高発光強度を得るためには合成火炎温度を高温にする必要があると言える．

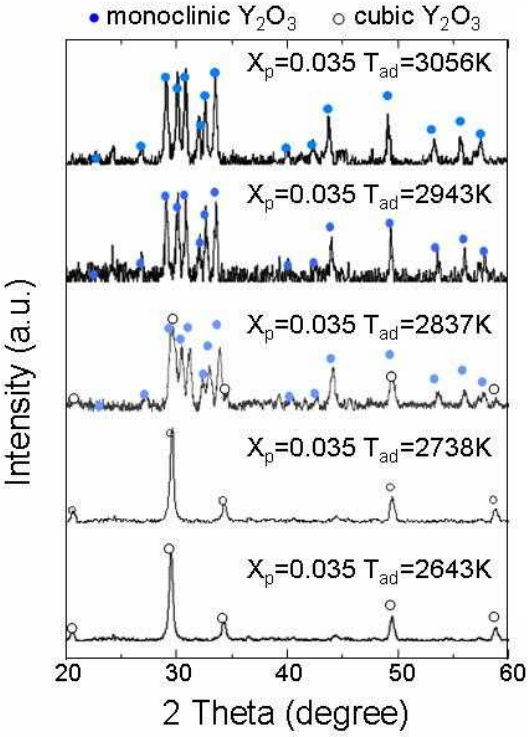

Fig. 5 XRD patterns for various flame temperatures.

次に，比較的大きなサイズのナノ粒子（粒子径数百 nm 程度）についての簡便な合成について検討するために，前駆物質を蒸気ではなく噴霧液滴として合成した場合の結果を示す．なお，蒸気の噴霧液滴への変更は，2. 研究の方法(1)で述べた様に，蒸発室を液滴噴霧装置へと代替することで成される．図 6 は，前駆物質に 0.3M の希土類硝酸塩混合水溶液を使用して Gd_2O_3:Eu 蛍光粒子を合成した際の SEM 画像であり，(a)は合成火炎温度 T_{ad}=2050 K,(c)は T_{ad}=1365K のものである．この粒子画像を見ると，どちらの画像の粒子もほぼ球形の粒子となっており，また粒子径はどちらも約 500nm であった．さらに，前駆物質硝酸塩溶液の濃度を 0.1M，0.01M と変化させたところ，粒子径は濃度の低下によって減少するが，火炎温度の違いには殆ど影響を受けずに一定であった．これは，個々の粒子は，前駆物質溶液の溶媒の蒸発によって残された溶質の結晶化により創製されるため，その合成粒子サイズは各単一前駆物質溶液液滴中に存在する前駆物質量で決まることに起因している．つまり，粒子径は前駆物質液滴径と濃度に強く依存し，その他の合成条件には殆ど影響を受けないということが言える．但し，これらの粒子画像を詳細に見てみると(a)の高温の合成火炎温度の場合には多くの粒子が割れた殻のような構造を持っているのに対し，(b)の低温合成火炎温度の場合には，そのような殻構造の粒子は殆ど観察されないことがわかる．これは次のように考えることができる．まず，噴霧液滴による燃焼合成法では，粒子の合成過程としては，液滴の火炎への接近もしくは通過時に，液滴溶媒の蒸発が起こり，溶質の濃度増加により結晶化が進行する．この際，蒸発速度が極めて早いと液滴の外殻部分から結晶化が始まり，内部には溶液が残った殻構造を持つ粒子が創製される．その後，さらにその状態にて高温に粒子が晒されると，内部の溶液は蒸発し内部圧力が上昇するために粒子の殻の部分が破壊され，殻が割れた形状となる．つまり，合成火炎温度が高い場合には，液滴の蒸発速度も速くなるため，割れた殻の形状を持つ粒子が多く観察されたものと考えられる．

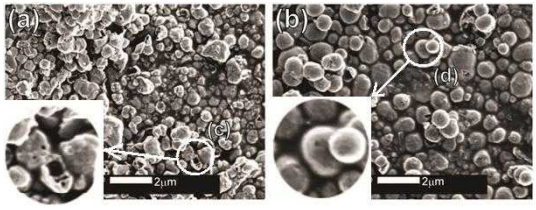

Fig. 6 SEM images of Gd_2O_3:Eu phosphors prepared by flame spray synthesis.

また，上記の方法にて種々の条件にて合成された粒子の蛍光発光特性及び結晶構造について分析・検討を加えた結果，先述の蒸気前駆物質を使用した際の結果と同様な傾向，つまり蛍光発光特性は粒子径には依存しない一方で合成火炎温度に強く影響を受け，その影響は結晶構造の変化によるものであることが明らかとなった．

以上のことより，液滴噴霧前駆物質を利用した蛍光ナノ粒子の燃焼合成法では，粒子サイズは前駆物質液滴径と濃度によって決まるが，一方，粒子の蛍光発光特性は合成時の火炎温度に強く左右されるため，最適な蛍光発光を得るためには合成火炎温度に注意する必要があると言える．

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 3 件）

1. Yasuo Iwako, Yuki Akimoto, Masaki Omiya, Toshihisa Ueda and Takeshi Yokomori, Photoluminescence of cubic and monoclinic Gd_2O_3:Eu phosphors prepared by flame spray pyrolysis, Journal of Luminescence, 査読有, Vol.130, pp.1470-1474, 2010.
2. Yasuo Iwako, Yuki Akimoto, Masaki Omiya, Toshihisa Ueda, Takeshi Yokomori, Photoluminescence of Cubic and Monoclinic Gd2O3:Eu Phosphors Prepared by Spray Flame Synthesis, Proceedings of Fourth International Conference on Advances and Trends in Engineering Materials and their Applications (AES-ATEMA), 査読有, pp.161-166, 2009.
3. Takeshi Yokomori, Junichi Tajima, Yasuo Iwako, Masahiko Mizomoto and Toshihisa Ueda, Flame Synthesis of Y2O3:Yb,Er Nanophosphors with Vapor Precursors, Proceedings of 7th Asia-Pacific Conference on Combustion, 査読有, p.126, ID:10184, 2009.

〔学会発表〕（計 8 件）

1. 松田 優 他, 蛍光ナノ粒子 Y_2O_3:Tb の気相燃焼合成法に関する研究, 日本機械学会関東学生会第 49 回学生員卒業研究発表講演前刷集, pp.443-444, 2010 年 3 月 10 日, 東京.
2. 飽本 勇己 他, スプレー燃焼合成法による立方晶および単斜晶 Gd_2O_3:Eu 微粒子の発光特性, 日本機械学会関東学生会第 49 回学生員卒業研究発表講演前刷集, pp.405-406, 2010 年 3 月 10 日, 東京.
3. 岩子 泰生 他, スプレー燃焼合成法による単斜晶・立方晶 Gd_2O_3:Eu 蛍光微粒子の発光特性, 第 47 回燃焼シンポジウム講演論文集, pp.330-331, 2009 年 12 月 4 日, 札幌.
4. 横森 剛 他, 減圧メタン酸素拡散火炎による蛍光ナノ粒子の燃焼合成, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2009 講演論文集, p.29-30, 2009 年 11.月 7 日, 山口.
5. Takeshi Yokomori, Introduction of combustion, reactive-thermal fluid science Laboratory, Keio university, Sixth International Conference on Flow Dynamics, 2009 年 11 月 6 日, Sendai, Japan.
6. 田島 純一 他, 粒子径を制御した希土類系酸化物蛍光ナノ粒子の気相燃焼合成法, 第 46 回燃焼シンポジウム講演論文集, pp.504-505, 2008 年 12 月 5 日, 京都.
7. Takeshi Yokomori et al., Gas-Phase Flame Synthesis of T2O3:Yb,Er Nanophosphors, Work-In-Progress, 32nd Symposium (International) on Combustion, 2008 年 8 月 5 日, Montreal, Canada.
8. 横森 剛 他, 希土類系酸化物蛍光ナノ粒子の気相燃焼合成法, 第 45 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, pp.221-222, 2008 年 5 月 21 日, つくば.

〔その他〕
ホームページ:
http://www.yokomori.mech.keio.ac.jp/

６．研究組織
(1)研究代表者
横森　剛（YOKOMORI　TAKESHI）
慶應義塾大学・理工学部・専任講師
研究者番号：90453539

(2)研究分担者
該当なし

(3)連携研究者
該当なし