

《様式B》

研究テーマ	「ペーマイトナノ粒子を用いた高付加蛍光材料の開発」		
研究責任者	所属機関名	名古屋工業大学	
	官職又は役職	教授	
	氏名	小澤智宏	メールアドレス ozawa.tomohiro@nitech.ac.jp
共同研究者	所属機関名	名古屋工業大学	
	官職又は役職	プロジェクト教授	
	氏名	増田秀樹	
共同研究者	所属機関名	河合石灰工業株式会社	
	官職又は役職	研究員	
	氏名	太田康博	

(平成 29 年度募集) 第 30 回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000 字程度)

本研究では、豊富に存在する元素のみで構成されたアルミナ水和物のペーマイト (示性式: AlOOH) を主成分とした新規の蛍光材料を創製することを目的としている。蛍光材料に求められる性質として、赤色・緑色・青色の発光の実現、高い内部量子効率、発光スペクトルの半値幅のシャープ化等が挙げられる。本研究では、特に赤色・緑色の発光を示す新規のペーマイトナノ粒子の開発と青色の発光を示すペーマイトナノ粒子のスケールアップについて検討した。

水溶性のキサンテン系色素 (エオシン Y、ローダミン 6G、ローダミン B) と種々粒子径・形状のペーマイトを用い、pH 条件を変更して色素複合粒子の作製を試験した。得られた色素複合粒子の特性は、紫外可視吸収スペクトル、励起-蛍光スペクトル、内部量子効率より評価した。その結果、エオシン Y あるいはローダミン 6G とペーマイトの複合では、良好な蛍光を示す pH 条件があり、それぞれ緑～黄緑色、黄緑～黄色の蛍光を示す色素複合粒子が得られた。一方で、ローダミン B とペーマイトの複合では、いずれの pH 条件でも色素が殆ど吸着しなかった。しかしながら、高分子電解質を使用してペーマイトの表面電荷を調整することでローダミン B と複合化した色素複合粒子が得られ、橙～赤色の蛍光を示すことが確認された。

ソルボサーマル反応を用いて、ペーマイト構造内へ種々量の発光元素 M (M = Te (テルビウム)、Eu (ユーロピウム)) を固溶させたペーマイトナノ粒子の作製も検討した。得られた生成物について、粉末 X 線回折を用いて結晶相を同定し、励起-蛍光スペクトルから蛍光特性を評価した。今回作製した条件では、いずれもペーマイトのシート構造が認められ、緑色、赤色の蛍光を示すペーマイトナノ粒子が得られた。また、発光元素の固溶量が多くなるに従って、蛍光強度の増加が確認された。

青色の蛍光を示すペーマイトナノ粒子のスケールアップ試作 (数十 g/L バッチ) も実施し、スケールアップ時の課題の洗い出しとラボ品との特性の差異の評価を行った。

本研究で得られたペーマイトからなる蛍光材料は、安価かつ簡便なプロセスで合成可能である。今回、蛍光材料の課題のひとつである三原色の実現に注力して開発を進めたが、今後は内部量子効率の改善、演色性の向上を行い、本材料の実用化に向けた開発に取り組む予定である。また、本研究成果の一部の特許出願も考えている。

2. 実施内容および成果の説明（A4で、5ページ以内）

【はじめに】

蛍光材料とは、紫外線などの外部からエネルギーを吸収して異なる光エネルギーを放出する材料のことであり、我々の生活において重要な役割を担っている。身近なところでは、白色発光ダイオードなどの照明機器、パソコンやスマートフォンなどの液晶ディスプレイやバックライト、車載ランプ、および偽造防止用のインキ・塗料などに使用されており、近年では、生体バイオイメージング剤への応用も活発に報告されている。

ベーマイト（示性式： AlOOH ）はアルミナの水和物である。ありふれた元素のみで構成されていることから、安価で環境調和性に優れた材料の一つとして知られている。ベーマイトはプラスチックへの充填剤、触媒用遷移アルミナの原材料、吸着剤、インク受容体など、我々の身の回りの至る所で使用されている。これまでに我々は、ソルボサーマル反応を用いてモノエタノールアミン誘導体をインターカレートした新規のベーマイトナノ粒子（BM-MEA）を作製し、それが青色の発光を示すことを報告している。もし、発光の三原色である赤色・緑色の発光を示すベーマイトを開発できれば、ベーマイトの蛍光材料としての応用が期待できる。

本研究では、赤色・緑色の発光を示す新規のベーマイトナノ粒子を開発することを目的に、①キサンテン系色素との複合、②発光金属イオンの固溶、③典型元素固溶によるバンド制御、④ベーマイト層間への有機化合物のインターカレーションの4つのアプローチで検討した。また、BM-MEAをスケールアップ試作し、ラボ品と特性の比較を実施した。しかしながら、③、④については、本研究期間内に緑色・赤色の発光を実現できなかった。以下に、本研究期間で得られた代表的な成果を記載する。

【実験】

①. 色素剤との複合による緑色および赤色発光を示すベーマイトナノ粒子の検討

①-1. 原材料

粒子サイズ・形状の違いが色素剤との複合に影響するのか調査するために、表1に示す種々粒子径・形状を有するベーマイトを使用した。また、鱗片状ベーマイトについては、ポリスチレンスルホン酸（PSS）、ポリジアリルジメチルアンモニウム（PDDA）を用い、粒子の表面電荷を調整したベーマイトも作製し、使用した。キサンテン系色素には図1～3に示す分子構造を有したエオシンY、ローダミン6G、ローダミンBを用いた。

表1 使用したベーマイトの種類

サンプル名称	粒子径状 [-]	一次粒子径 [nm]	比表面積 [m^2/g]
擬ベーマイト	板状	20～30	265
微細ベーマイト	立方体状	100～200	27
鱗片状ベーマイト	鱗片状	5000	4.7

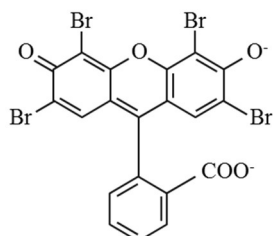


図1 エオシン Y

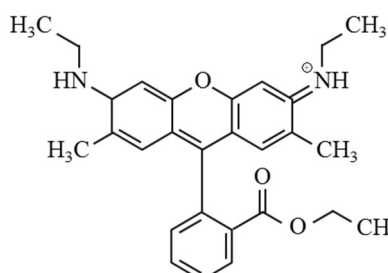


図2 ローダミン 6G

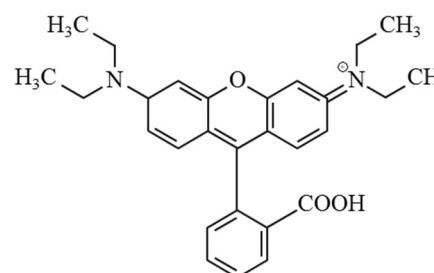


図3 ローダミン B

①-2. 実験手順

50 mL の遠心管に 0.002 M の色素剤水溶液 (25 g) とベーマイト (1 g) を懸濁させ、さらに 0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液あるいは 0.1 M の硝酸を使用して pH 調整を行った後、種々時間転倒攪拌した。攪拌後、遠心分離によって固液分離して上澄みを除去し、さらに純水を使用して沈降物中に含まれる余剰の色素を除去した。粉末として回収するために、沈降物を 60°C で乾燥し、蛍光色素と複合化されたベーマイト (色素複合粒子) を得た。

得られた色素複合粒子の特性は、紫外可視吸収スペクトル (日本分光(株)製 V-630S 紫外可視分光光度計で測定)、励起-蛍光スペクトル及び内部量子効率 (いずれも日立ハイテクサイエンス(株)製 F-7000 分光蛍光光度計で測定) で評価した。

②. 発光金属イオンの固溶によるベーマイトナノ粒子の検討

②-1. 実験手順

硝酸アルミニウム・9水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) と硝酸テルビウム・6水和物 ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) をアルミニウム (Al) とテルビウム (Tb) の原子比が Al : Tb = 99 : 1, 98 : 2, 97 : 3, 96 : 4 及び 95 : 5 になるように純水に添加して溶解させた。この水溶液に炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 水溶液を滴下することで白色のゲルを析出させた。このゲルをろ過によって固液分離し、更に純水及びエタノールを使用して洗浄した。このろ過物を 40°C で乾燥することで、テルビウム (Tb) を含有した水酸化アルミニウムゲル (AHG) を得た。また、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を硝酸ユーロピウム・6水和物 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) に置き換えて、ユーロピウム (Eu) を含有した AHG を作製した。

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製の容器に発光金属イオンを含有した AHG (1.5 g) をモノエタノールアミン (MEA) (30 g) に分散させ、この PTFE 容器を耐圧容器に格納した。この耐圧容器をマグネチックスターラーで攪拌しながら、200°C で 6 時間ソルボサーマル反応を行った。ソルボサーマル反応後、反応物に純水を添加してゲルを形成させた。このゲル状の生成物を回収するために、遠心分離を用いて固液分離・上澄みを除去し、さらに純水を使用して洗浄、エタノールを使用して溶媒置換した。溶媒置換後の固形分を 60°C で乾燥し、乳鉢で軽く粉砕することで、発光元素を固溶した BM-MEA:M (M=Tb, Eu) を得た。

得られた発光元素を固溶した BM-MEA:M の特性は、粉末 X 線回折 (XRD) (Bruker 製 D2-PHASER で測定)、比表面積 (日本ベル(株)製 BELSORP mini II 比表面積/細孔分布測定装置で測定し、BET 法で導出)、励起-蛍光スペクトルによって評価した。

③. BM-MEA のスケールアップ試作

2000 g の MEA 中に 50 g の AHG を分散させた懸濁液を、ガラス内筒を入れたオートクレーブ内に入れ、120°C まで 2 時間の速度で昇温させたのち、120°C で 6 時間ソルボサーマル反応した。得られた反応物から BM-MEA を回収し、XRD を使用して結晶相の同定を行った。

【結果・考察】

①. 色素剤との複合による緑色および赤色発光を示すベーマイトナノ粒子の検討

①-1. エオシン Y との色素複合粒子

図 4 に pH 3, 5, 7, 9, 11 条件下で作製した鱗片状ベーマイトとエオシン Y からなる色素複合粒子の蛍光灯下及び紫外線 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 下の写真を、図 5(a)にそれらの紫外可視吸収スペクトルを、図 5(b)に蛍光スペクトルを示した。

図 4、図 5(a)より、pH 3 の時がもっともエオシン Y の吸着量が多く、pH が高くなるに従って吸着量が少なくなることが確認された。一方で、紫外線 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) 下における蛍光強度は、エオシンが良く吸着している pH 3 や pH 5 の条件で調整された試料よりもむしろ、pH 9~11 で作製したエオシン Y の吸着量が少ない複色素合粒子の方が強かった。また、pH 3 及び pH 9 で作

製した色素複合粒子の内部量子効率 は 1.1% 及び 5.7% であった。これらのことから、ベーマイトへエオシン Y の吸着量を多くすれば発光が強くなるわけではなく、最適な pH 条件で適量の色素を複合することが蛍光特性の向上に大きく影響することがわかった。

pH 条件の違いによるエオシン Y の吸着挙動の違いは、ベーマイトの表面電荷とエオシン Y の帯電に由来すると考えられる。ベーマイトの等電点はおおよそ pH 9 であり、それより低いと粒子表面は正電荷を、高いと負電荷を帯びる。一方で、エオシン Y は中性～塩基性の水溶液中では負に帯電し、酸性の水溶液中では、図 6 に示すようなラクトン環を持つ閉環構造を取り、電気的に中性の状態が存在する。このため、ベーマイトとエオシン Y の電荷が反対の時にエオシン Y が良く吸着した色素複合粒子が得られたと推測される。

一方で、エオシン Y が良く吸着しているにも関わらず、蛍光強度が大きくなる理由には『①ラクトン環を持つ閉環構造のエオシン Y は発光をほとんど示さない』『②粒子表面でエオシン Y が高濃度状態になることで、周囲のエオシン Y 分子に励起エネルギーを受け渡しやすくなり蛍光が消光する』等が考えられる。

微細ベーマイトと擬ベーマイトについても種々 pH 条件下でエオシン Y との複合化を検討し、その結果を図 7 に示した。微細ベーマイト及び擬ベーマイトの比表面積は鱗片状ベーマイトよりも大きいため、pH が低い条件では多くのエオシン Y が吸着していることを確認した。複合時の pH 条件の違いによるエオシン Y の吸着のしやすさに関しては鱗片状ベーマイトを用いたときと同様の傾向が認められ、紫外線 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) 下において、pH 9 で良く蛍光を示すことが確認された。この pH 条件で作製した色素複合粒子の内部量子効率は 7.9% (微細ベーマイト使用)、1.6% (擬ベーマイト) だった。擬ベーマイトで内部量子効率が大きく低下してしまった原因として、比表面積の大きさに起因して乾燥して粉末の試料を回収する際に強い二次凝集を形成してしまい、その結果、粒子表面でエオシン Y が高濃度化されたため、消光してしまったと推測される。

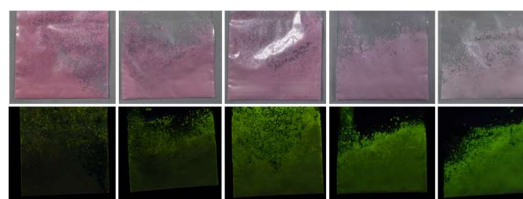


図 4 pH を変えて作製した鱗片状ベーマイトとエオシン Y の色素複合粒子の写真 (左より、pH 3、5、7、9、11 の条件で作製、上：蛍光灯下、下：紫外線 (254 nm) 下)

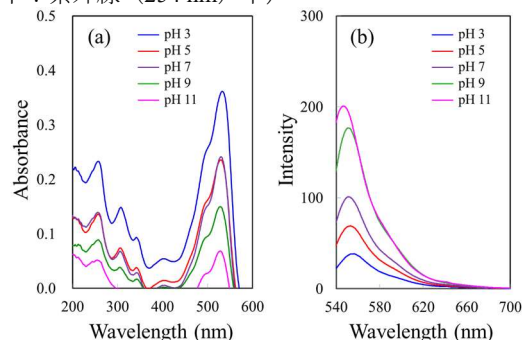


図 5 エオシン Y の色素複合粒子の分光測定結果 (a) 紫外-可視吸収スペクトル、(b) 蛍光スペクトル

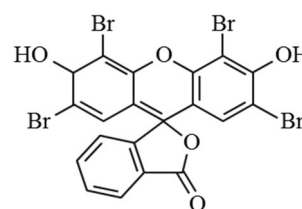


図 6 エオシン Y の閉環体の分子構造

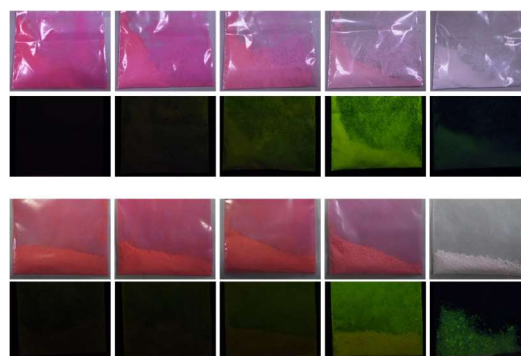


図 7 pH を変えて作製した微細ベーマイトとエオシン Y の色素複合粒子 (左より、pH 3、5、7、9、11 の条件で作製、上から 1 段目：蛍光灯下、上から 2 段目：紫外線 (254 nm) 下) 及び擬ベーマイトとエオシン Y の色素複合粒子 (左より、pH 3、5、7、9、11 の条件で作製、下から 2 段目：蛍光灯下、下から 1 段目：紫外線 (254 nm) 下)

①-3. ローダミン 6G との色素複合粒子

図 8 に pH 3、5、7、9 及び 11 の条件下で作製した鱗片状ベーマイトとローダミン 6G からなる色素複合粒子の蛍光灯下及び紫外線 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) 下の写真を示した。図 8 の蛍光灯の写真より、複合時の pH が高くなるにつれて、ローダミン 6G の吸着による着色が強くなっていること確認された。紫外線 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) 下において、pH 11 で作製した色素複合粒子は強い蛍光を示す様子が観察されたが、それ以外の条件ではローダミン 6G 由来の蛍光が殆ど認められなかった。pH 11 で作製した内部量子効率 は 13.0% であり、エオシン Y で作製した色素複合粒子の 2 倍近い値を示した。

ローダミン 6G は正に帯電することから、ベーマイトの表面電荷が負となる pH 領域 (本研究では pH 11) で作製することで、ローダミン 6G が吸着した色素複合粒子が得られたと考えられる。

①-3. ローダミン B との色素複合粒子

図 9 に pH 3、5、7、9 及び 11 の条件下で作製した鱗片状ベーマイトとローダミン B からなる色素複合粒子の蛍光灯下及び紫外線 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 下の写真を示した。図 9 より、いずれの pH 条件でも鱗片状ベーマイトにローダミン B は殆ど吸着しておらず、紫外線 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) 下において、ローダミン B に由来する橙～赤色の蛍光を認めることができなかった。ローダミン B はローダミン 6G と同様に正に帯電する色素材であるが、pH 条件に対する複合化の挙動に違いが確認された。

ベーマイト表面にローダミン B を吸着させるために、表面電荷を調整した鱗片状ベーマイトを用いて試験した。表面電荷が正の鱗片状ベーマイトではローダミン B が殆ど吸着しなかったが、表面電荷が負の鱗片状ベーマイトを用いたときは、ローダミン B を吸着した色素複合粒子が得られた。わずかではあるが、紫外線 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) 下で橙～赤色の蛍光が確認され、図 10 の励起-蛍光スペクトルより、550 nm の励起光で 600 nm に蛍光を示すことが確認された。しかしながら、発光強度が小さいため、これを向上させることが今後の課題の一つである。

①-4. 色素複合粒子の今後の課題

今回の検討では、複合化時の溶媒に水を用いたが、溶媒の種類を変えることで、より吸着量のコントロールができる可能性がある。また、母材となるベーマイトの粒子径、形状、二次構造がキサンテン系色素との吸着に影響することが予測され、最適化する余地が十分にあると考えられる。これらの点については、今後の課題として検討を行うことが必要と考えている。

②. 発光金属イオンの固溶によるベーマイトナノ粒子の検討

図 11 に種々量の Tb (仕込量 (原子比)) で、Al:Tb=99:1、98:2、97:3、96:4、及び 95:5) を含んだ AHG から作製した BM-MEA:Tb の XRD パターンを示した。いずれの BM-MEA:Tb と、ベーマイトのシート構造に由来する(200)、(002)面の回折ピークが $2\theta = 50^\circ$ 、 65° に検出された。また、(020)面に帰属される回折ピークが $2\theta < 10^\circ$ に認められることから、ベーマイトの層間に MEA をインターカレートしていると推測できる。さらに、いずれの BM-MEA:Tb と、比表面

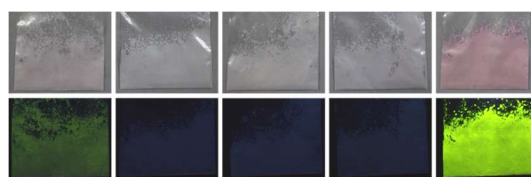


図 8 pH を変えて作製した鱗片状ベーマイトとローダミン 6G の色素複合粒子の写真 (左より、pH 3、5、7、9、11 の条件で作製、上：蛍光灯下、下：紫外線 (254 nm) 下)



図 9 pH を変えて作製した鱗片状ベーマイトとローダミン B の色素複合粒子の写真 (左より、pH 3、5、7、9、11 の条件で作製、上：蛍光灯下、下：紫外線 (254 nm) 下)

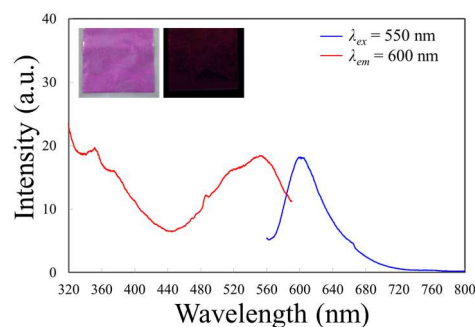


図 10 負電荷の鱗片状ベーマイトとローダミン B の色素複合粒子の励起-蛍光スペクトル (図内左：蛍光灯下の写真、図内右：紫外線 (254 nm) 下の写真)

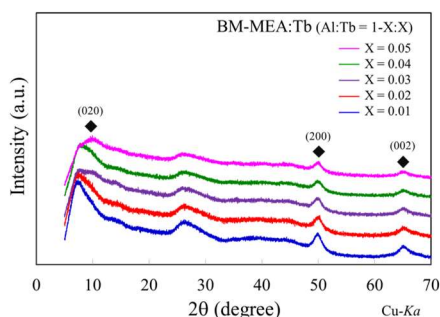


図11 種々量のTbが固溶したBM-MEA: TbのXRDパターン

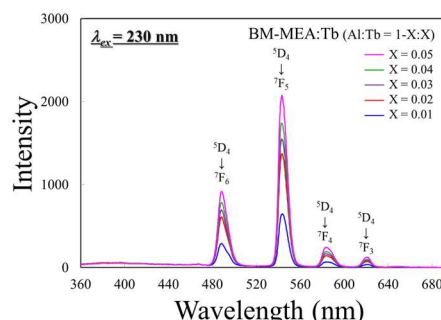


図12 種々量のTbが固溶したBM-MEA: Tbの蛍光スペクトル ($\lambda_{ex}=230\text{ nm}$)

積はおよそ $260\text{ m}^2/\text{g}$ であり、ナノ粒子であることを確認できた。

図12の蛍光スペクトルより、BM-MEA:Tbは540 nmの蛍光波長 ($\lambda_{ex}=230\text{ nm}$) が確認された。BM-MEA:Euにおいては、615 nmの蛍光波長 ($\lambda_{ex}=394\text{ nm}$) が認められた。また、発光元素の固溶量が多くなるに従って、蛍光強度が強くなることが確認された。

今回の検討では、BM-MEA:Mは不揃いの二次凝集体として回収されたため、それを乳鉢で粉碎した試料で評価を行った。しかしながら、粒子の表面および内部に欠陥が生じると蛍光特性は低下するという報告がある。BM-MEA:Mの更なる蛍光特性の向上・実用化のためには、二次粒子径のコントロール、ハンドリング性の向上のための緻密な粒子設計が必要と考えている。

③. スケールアップ試作

予備試験において、MEAの沸点(約170°C)を超える200°Cでソルボサーマル反応すると、ステンレスを激しく腐蝕することが確認された。一方120°Cでは、腐蝕性が大きく低下することが認められ、比較的低温でペーマイト複合体を得られることに優位性があった。120°Cのソルボサーマル反応で得られた生成物の粉末XRD測定の結果より、ラボとほぼ同じ回折パターンのペーマイト複合体が得られ、紫外線ランプ下で青色の蛍光を示すことを確認した。

【結論】

本研究では、緑色・赤色の蛍光を示すペーマイトナノ粒子を開発することを目的に、キサンテン系色素(エオシンY、ローダミン6G、ローダミンB)とペーマイトの複合及びペーマイトへの発光元素(Tb、Eu)の固溶による検討を中心に実施した。また、青色の蛍光を示すBM-MEAに関して、スケールアップ試作を行った。

キサンテン系色素とペーマイトの複合化について、エオシンYはpH9~11の領域が、ローダミン6GではpH11の条件での複合が良く、紫外線励起でそれぞれ緑~黄緑色、黄緑~黄色の蛍光を示した。ローダミンBは、ペーマイトの表面電荷を負に調整することで色素複合粒子が得られ、橙~赤色の蛍光が確認された。今後、更なる蛍光特性の向上のため、色素の吸着量の制御や母材のペーマイトの粒子径・形状・二次構造の最適化が必要と考えている。

発光元素を固溶したBM-MEA:M (M = Tb, Eu)において、紫外線の励起で、BM-MEA:Tbは緑色、BM-MEA:Euは赤色の蛍光を示すことが確認された。今後、二次粒子径の制御やハンドリング性の向上を目的とした緻密な粒子設計が必要と考えている。

BM-MEAのスケールアップ検討では、比較的低温でペーマイト複合体が得られるというメリットの確認ができ、またラボ同等特性の青色の蛍光を示すペーマイト複合体が得られた。

本研究では、緑色及び赤色蛍光を示すペーマイトナノ粒子の作製、青色の蛍光を示すペーマイトナノ粒子のスケールアップ試作における課題の洗い出しに注力したため、関連企業へのPRと特性の評価を受けるまでに至らなかったが、ペーマイトを主成分とした新規の蛍光材料を開発することができた。今後、更なる蛍光特性の改良(蛍光波長の制御、量子効率の向上)を行い、将来的に実用レベルに達する蛍光材料の開発に取り組む。

なお、本研究で得られた成果の一部について、特許出願を考えている。