

マイクロエマルジョンを用いたポリオール法による YVO₄:Bi ナノ蛍光体の作製

Synthesis of YVO₄:Eu Nanophosphor by Microemulsion-mediated Polyol Method

長岡技術科学大学 電気系

池口 明良, 磯前 厚, 加藤 有行

Akira Ikeguchi, Atsushi Isomae, Ariyuki Kato

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

Abstract Polyol synthesis utilizing microemulsion as microreactor was done to suppress the aggregation of YVO₄:Bi nanoparticle. The particle size of the sample prepared with microemulsion is 40 nm and the aggregation was suppressed. This method was able to decrease the synthesis temperature to obtain nanoparticles.

1. はじめに

近年、ナノ蛍光体は無機 EL 材料や生体標識など様々な分野で応用されている^[1]。ナノ蛍光体の作製にはソルボサーマル法が広く使われている。またソルボサーマル法を簡便にした方法としてポリオール法が提案されている^[2]。ポリオール法とは、OH 基を持つ溶媒を使用してナノ粒子を作製する方法で、配向能力の高い基を持つ溶媒分子がキレート剤として働き、粒子の成長を抑制する事が出来る。これらの方法の欠点の一つに作製した粒子は凝集が多い事があげられるが、ソルボサーマル法においてはマイクロエマルジョンを用いる事で凝集が抑えられるという報告がある^[3]。マイクロエマルジョンとは水や油などの混ざり合わない液体同士に界面活性剤を用いる事でミセルを生成している分散系のことで、ミセルにより反応領域を抑制し、粒子の凝集を防ぐことができる。今回はポリオール法にマイクロエマルジョンを用い高い量子効率を示すことが知られている黄色蛍光体 YVO₄:Bi^[4]のナノ粒子の合成を試みた。

2. 実験方法

ポリオール法の合成において、まず化学量論量の Y₂O₃, V₂O₅、ドーパントとして Bi₂O₃をそれぞれ酢酸で溶解し、それらを 50ml のジエチレングリコール(SP 値:12.9)に投入した。その後、油として n-ドデカン(SP 値 7.9)を 50ml、共界面活性剤として 1-ブタノール(SP 値 11.3)を 50ml、界面活性剤として span60(HLB 値 4.7)を加え乳化させ、得られたエマルジョンを 60~180°Cでオイルバスで 3 時間加熱還流した。(SP 値とは溶液同士の混ざりやすさを示す値で、SP 値が離れている溶液同士ほど混ざりづらい。HLB 値とは親油性ー親水性のバランスを示す数値で HLB 値が小さいほど親油性が高くなる。)その後、沈殿物を遠心分離で取り出し、エタノールで洗浄し、表面の OH 基を取り除くため電気炉 650°C,30 分で熱処理した。また比較のためにポリオール法にマイクロエマルジョンを用いなかった場合、さらにソルボサーマル法にマイクロエマルジョンを用いた方法でも作製を行った。ソルボサーマル法ではまず化学

量論量の Y_2O_3, NH_4VO_3 、ドーパントとして Bi_2O_3 をそれぞれ酢酸で溶解し 20ml の純水(SP 値 23.4)に投入した。界面活性剤として span60 を加え 80°C で 30 分攪拌、次に共界面活性剤としてエタノール(SP 値 12.7)を 20ml 加え 80°C で 1 時間攪拌、最後に油としてオレイン酸 (SP 値 8.5)を 20ml 加え、80°C で 1 時間攪拌し、エマルジョンを得た。その後、オートクレーブで 280°C、3 時間加熱した。その後、沈殿物を遠心分離で取り出し、エタノールで洗浄した後、電気炉 1000°C、2 時間で熱処理した。これらの方法で作製したナノ蛍光体は XRD,SEM,PL によって特性評価した。

3. 実験結果

Fig.1(a)~(d)にポリオール法にマイクロエマルジョンを用いて 60~180°C の範囲で作製した粒子の SEM 画像を示す。(a)180°C, (b)100°C, (c)80°C, (d)60°C でそれぞれ 40nm, 70nm, 100nm, ~200nm となり、合成温度が高いほど粒径が小さくなることが分かった。またマイクロエマルジョンの効果によりすべての粒子において凝集が抑えられていた。Fig.1(e)~(h)にマイクロエマルジョンを用いずに 60~180°C でポリオール法にて作製した試料の SEM 画像を示す。粒径は (e)180°C, (f)100°C, (g)80°C, (h)60°C でそれぞれ 40~80nm, ~300nm, ~700nm, ~1 μ m となり、合成温度が高いほど粒径が小さくなることが分かった。また、マイクロエマルジョンを用いなかったため、粒子の凝集が多く、粒子サイズもマイクロエマルジョンを用いた場合よりも大きくなっていた。次に Fig.1(i)に 280°C でソルボサーマル法で作製した試料の SEM 画像を示す。粒径は 100nm となり、ポリオール法の方がより低い温度で小さく粒子を合成できていることが分かった。

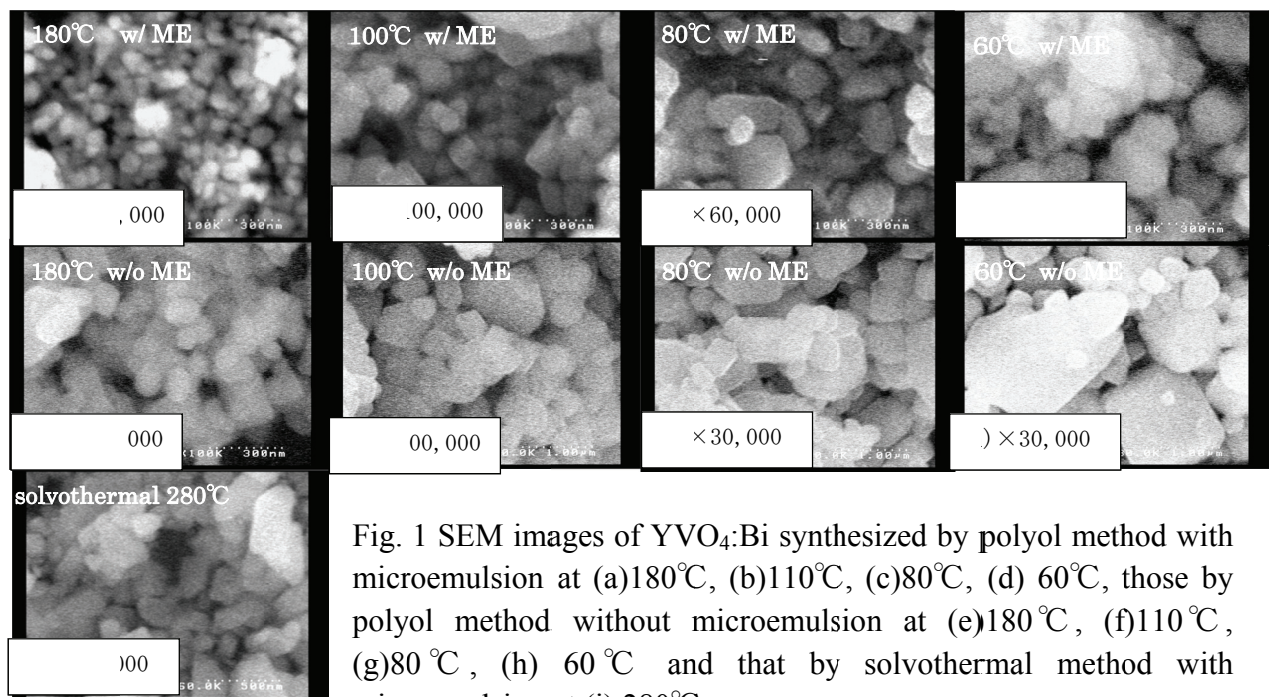


Fig. 1 SEM images of $YVO_4:Bi$ synthesized by polyol method with microemulsion at (a)180°C, (b)110°C, (c)80°C, (d) 60°C, those by polyol method without microemulsion at (e)180°C, (f)110°C, (g)80°C, (h) 60°C and that by solvothermal method with microemulsion at (i) 280°C.

これらの粒子の平均サイズの合成温度依存性を Fig.2(a)に示す。合成温度の上昇に伴って粒子サイズが小さくなっているのが分かる。またマイクロエマルジョンを用いた場合、温度上昇に伴う粒子サイズの変化が少なく、ミセルを形成した事により粒子成長が抑制され、どの温度でも一定サイズ以下の粒子が得られる事が分かった。以上の結果よりマイクロエマルジョンを用いる事で、凝集の抑えられた均一性のある粒子が得られる事が分かった。また、合成温度を100℃以下と低くした場合でも、マイクロエマルジョンを用いることでナノ粒子が得られる事が分かった。次に Fig.3(a)に PL スペクトル、Fig.3(b)にピーク強度の温度依存性を示す。すべての試料から発光ピークが560nm の黄色発光が得られた。マイクロエマルジョンを用いないポリオール法で80℃で合成したものが発光強度が最も強かった。またマイクロエマルジョンを用いなかった場合は全体的に、マイクロエマルジョンを用いた場合よりも強い発光を示した。これは粒子サイズの増加に伴う表面欠陥の減少によるものと考えられる。またソルボサーマル法の発光強度はマイクロエマルジョンを用いたポリオール法で80℃で合成したものとほぼ同程度であった。この結果より、ソルボサーマル法よりも簡便なポリオール法でソルボサーマル法によるものと同程度の発光強度を持つナノサイズの粒子が得られたといえる。

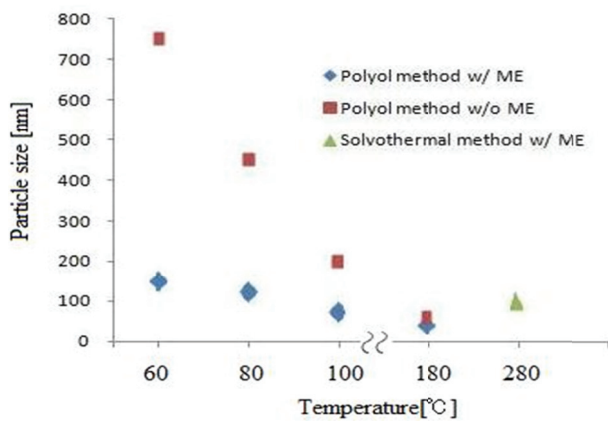


Fig.2 Synthesis temperature dependence of particle size.

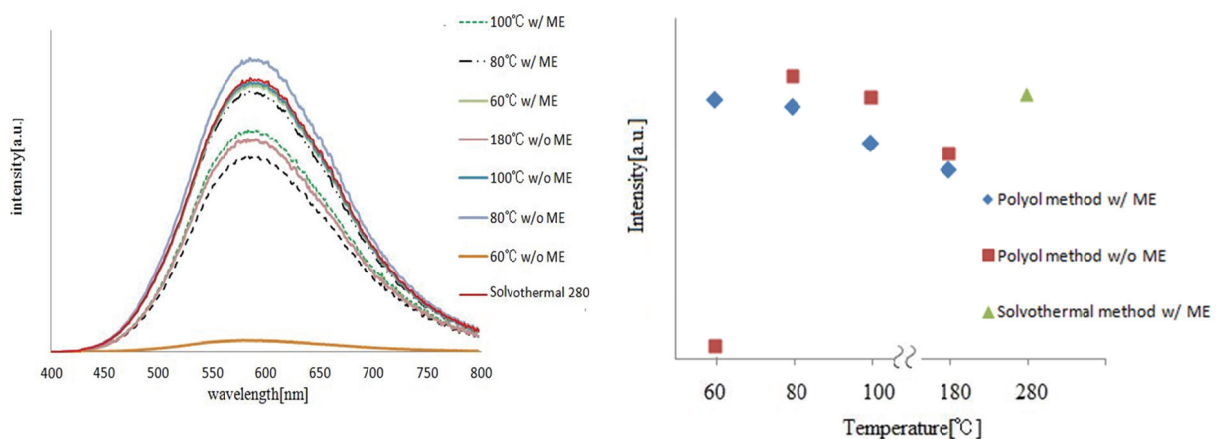


Fig.3 (a) PL spectra of $\text{YVO}_4:\text{Bi}$, (b) Synthesis temperature dependence of PL intensity.

次に、Fig.4に合成した粒子の X 線回折を示す。また、合成後の熱処理前のものの X 線回折も示す。この結果からほとんど粒子で YVO_4 の ICDD データと一致していたが、一部の粒子で不純物相が見られた。これは V_2O_5 が残留物として残ったためと考えられる。また、合成後の熱処理を行わなかった場合でも YVO_4 の ICDD データと一致した粒子が得られた。つまりポリオール法においてジエチレングリコールに原料を投入して加温するだけで $YVO_4:Bi$ が得られている事になるが、発光は得られなかった。発光が得られなかった原因としては熱処理前の粒子にはジエチレングリコールの OH 基が付着しており発光を妨げていたと考えられる。今後の課題としては、この OH 基を取り除くための方法の検討を行いたい。

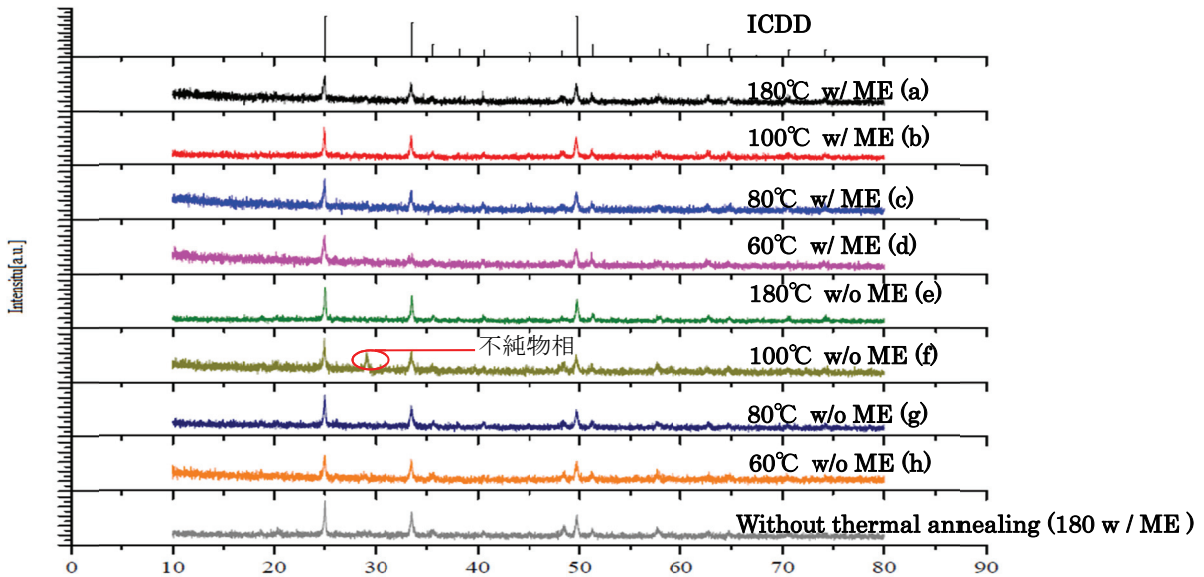


Fig. 4 XRD patterns of $YVO_4:Bi$.

4. まとめ

マイクロエマルジョンを用いたポリオール法によって凝集が抑えられ均一性の取れた $YVO_4:Bi$ 粒子が得られた。マイクロエマルジョンを用いた場合、 100°C 以下の低温合成においてもナノ粒子が得られる事が分かった。マイクロエマルジョンを用いた 80°C の合成でソルボサーマル法と同等の発光強度、サイズのナノ粒子が得られた。合成後の熱処理を行わなかった場合でも $YVO_4:Bi$ 粒子が合成できていた。しかし、この粒子からは発光は得られず、これは粒子表面に残った OH 基が原因と思われる。

参考文献

- 1) R. Asakura *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 5193.
- 2) C. Feldmann *et al.* Adv. Funct. Mater. **2** (2003) 13.
- 3) 磯前 他, 第59回応用物理学会関係連合講演会 (2012) 17p-E2-17.
- 4) 八木 他, 第72回応用物理学会学術講演会 (2011) 31a-P5-3.