

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5540407号
(P5540407)

(45) 発行日 平成26年7月2日 (2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月16日 (2014.5.16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/00 (2006.01)

C O 9 K 11/00 A

C O 9 K 11/67 (2006.01)

C O 9 K 11/67 C Q B

C O 1 G 33/00 (2006.01)

C O 1 G 33/00 Z N M

C O 1 G 35/00 (2006.01)

C O 1 G 35/00

B 8 2 B 1/00 (2006.01)

B 8 2 B 1/00

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2009-99595 (P2009-99595)
 (22) 出願日 平成21年4月16日 (2009.4.16)
 (65) 公開番号 特開2010-37540 (P2010-37540A)
 (43) 公開日 平成22年2月18日 (2010.2.18)
 審査請求日 平成24年4月12日 (2012.4.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-180826 (P2008-180826)
 (32) 優先日 平成20年7月11日 (2008.7.11)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (72) 発明者 小澤 忠司
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 佐々木 高義
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
 行政法人物質・材料研究機構内

審査官 磯貝 香苗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光ナノシート及びこれを用いた蛍光照明体、太陽電池及びカラーディスプレイ。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ペロブスカイト型八面体結晶が面状に結合してなるナノシートであって、前記八面体結晶のそれぞれがシート面に対して垂直な方向に3段以上の重構造となった多重結晶シート構造を有し、段重ねとなった八面体結晶間に発光中心となる元素が固溶されているとともに、前記ペロブスカイト型八面体結晶はタンタル酸化物またはニオブ酸化物よりなることを特徴とする発光ナノシート。

【請求項2】

請求項1に記載の発光ナノシートにおいて、前記発光中心元素は希土類元素であることを特徴とする発光ナノシート。

【請求項3】

励起源からの励起エネルギーを受けて、所定波長の可視光を発する蛍光体からなる蛍光照明体であって、前記蛍光体が、請求項1又は2に記載の発光ナノシートであることを特徴とする蛍光照明体。

【請求項4】

光を受けて発電する光電変換素子を用い、前記光電変換素子の受光面側に太陽光を励起源とし、太陽光とは異なる波長の光を発光する光フィルターが設けてある太陽電池であって、前記光フィルターとして、請求項1又は2に記載の発光ナノシートよりなることを特徴とする太陽電池。

【請求項5】

互いに異なる励起源からの異なる励起エネルギーを受けて相互に異なる色に発光する発光体からなるカラーディスプレイであって、前記発光体は前記請求項 1 又は 2 に記載の発光ナノシート又は、これと他のナノシート若しくは他の発光体との組合せにより構成されていることを特徴とするカラーディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ペロブスカイト型八面体結晶が面状に結合してなるナノシートに発光中心元素を固溶した発光ナノシート及びこれを用いた蛍光照明体、太陽電池とカラーディスプレイに関する。

10

【背景技術】

【0002】

この種、発光ナノシートは、従来の粒子型の発光体に比べ、発光中心元素に、励起源が到りやすいという観点からその開発が望まれていた。

特許文献1に示すように、ナノシート間に発光中心元素（イオン）を保持するものが知られている（図8（a）参照）が、これでは、励起源からのエネルギーが充分には活用されなかった。

このため、図8（b）に示すようなナノシート内に発光中心元素を固溶化したものが望まれるに到った。

発光中心を結晶構造内に取り込むことによってホストであるナノシートから発光中心への励起エネルギーの遷移がナノシートで発光中心等を挟み込んだものよりも効率的である。

20

また、ホストであるナノシートから発光中心への励起エネルギーの遷移に水などの媒介を必要としないので温度や湿度に対して安定した発光特性が得られることが確認できた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、このような研究過程にて得られた知見に基づいた新たな発光ナノシートを提供することを目的とし、また、その発光ナノシートの用途を提供することを課題とした。

【課題を解決するための手段】

【0004】

30

発明1の発光ナノシートは、ペロブスカイト型八面体結晶が面状に結合してなるナノシートであって、前記八面体結晶のそれぞれがシート面に対して垂直な方向に3段以上の重構造となった多重結晶状シート構造（図8（c）に示す）を有し、段重ねとなった八面体結晶間に発光中心となる元素が固溶されてなることを特徴とする。

【0005】

発明2は、発明1の発光ナノシートにおいて、前記ペロブスカイト型八面体結晶はタンタル酸化物またはニオブ酸化物よりなり、前記発光中心元素は希土類元素（イオン）であることを特徴とする。

【0006】

発明3は、励起源からの励起エネルギーを受けて、所定波長の可視光を発する蛍光体からなる蛍光照明体であって、前記蛍光体が、発明1又は2の発光ナノシートであることを特徴とする。

40

【0007】

発明4は、光を受けて発電する光電変換素子を用い、前記光電変換素子の受光面側に太陽光を励起源とし、太陽光とは異なる波長の光を発光する光フィルターが設けてある太陽電池であって、前記光フィルターとして、発明1又は2の発光ナノシートよりなることを特徴とする。

【0008】

発明5は、互いに異なる励起源からの異なる励起エネルギーを受けて相互に異なる色に発光する発光体からなるカラーディスプレイであって、前記発光体は前記発明1又は2の発

50

光ナノシート又は、これと他のナノシート若しくは他の発光体との組合せにより構成されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

発明1、2により、従来と同様な発光中心元素（イオン）を用いたとしても、その結晶構造の違いにより発光色が全く異なるものであった。

これは、おそらく、励起源からの変換効率がシングルタイプ（図8（b）に示す）ペロブスカイト型ナノシートに比べ遙かに向上するとともに、変化しても発光色に関係しない要素までもが大幅に向上して、発光色に影響を与えることになったのではないかと思われる。

10

ともあれ、単純な機能向上では解しがたい新たな現象が生じているものであり、新たな発光物質として認識すべきものである。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】レーザービームを拡散している（ $K_{1.5}Eu_{0.5}$ ） Ta_3O_{10} ナノシートサスペンションのチンダル効果の写真

【図2】（ $K_{1.5}Eu_{0.5}$ ） Ta_3O_{10} ナノシートの放射線X線を用いた面内回折パターン

【図3】（ $K_{1.5}Eu_{0.5}$ ） Ta_3O_{10} ナノシートの（a）TEM像と（b）制限視野電子線回折パターン

20

【図4】原子間力顕微鏡で観察した（ $K_{1.5}Eu_{0.5}$ ） Ta_3O_{10} ナノシートの形状

【図5】凝縮した（ $K_{1.5}Eu_{0.5}$ ） Ta_3O_{10} ナノシートのX線回折パターン。点線はタンタルダブルペロブスカイト構造モデルに基づいて計算された回折パターン。

【図6】（ $K_{1.5}Eu_{0.5}$ ） Ta_3O_{10} ナノシートの（a）励起スペクトル（704 nmでの蛍光で計測）と（b）蛍光スペクトル（314 nmで励起）。

【図7】紫外線照射によって発光している（ $K_{1.5}Eu_{0.5}$ ） Ta_3O_{10} ナノシートサスペンションの写真

【図8】結晶構造の違いと発光中心元素の位置関係を示す模式図。（a）ナノシート間に介在した発光中心元素。（b）シングルペロブスカイト型ナノシート中に発光中心元素を固溶化した例。（c）ダブルペロブスカイト型ナノシート中に発光中心元素を固溶化した例。（d）ダブルペロブスカイト型層状物中に発光中心元素を固溶化した例。

30

【図9】発光特性の相違を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0011】

下記非特許文献1のFigure 2に記載のある様にペロブスカイト型の物質は様々な希土類イオンを発光中心としてペロブスカイト型構造内に取り入れることによって発光物質となることは従来周知の技術である。この周知技術をもってすれば、本発明においても、Eu以外の希土類イオンを発光中心として結晶構造内に含ませること、及びそれにより様々な発光色が得られるようにすることは容易になしえることである。

40

また、ペロブスカイト型には、実施例に示すようなタンタル酸化物の他にニオブ酸を用いたものも同様な発光体となることが周知である。この周知技術からすれば、下記実施例の原材料をタンタル酸からニオブ酸に変えることで、ダブルペロブスカイト型（3重結晶シート構造）のニオブ酸化物ナノシートを得ることができ、希土類イオンの種類を変えることによって様々な発光色が得られるようにすることは容易になしえることである。

【0012】

また、ニオブやタンタルを含んだ層状ペロブスカイト中のアルカリ金属イオンは非特許文献2と3にあるように他のアルカリ金属イオン（ Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ ）や1価のイオン（ NH_4^+ 、 Ag^+ 、 H^+ 、 $n-C_8H_{17}NH_3^+$ 、 $C_5H_5NH^+$ 、 Tl^+ ）などと容易にイオン交換が出来るので K^+ を上記の1価の陽イオンに置換しえることも

50

周知の技術である。この周知技術からすれば、下記実施例の K^+ に代わり上記の 1 価の陽イオンを用いた様々なダブルペロブスカイト型のニオブやタンタル酸化物発光ナノシートが得られるようにすることも容易になしえることである

【0013】

更に、ニオブやタンタルを含んだ層状ペロブスカイト中の希土類サイトのみならずアルカリ金属サイトにも希土類発光中心をドーピングすることが可能であることが非特許文献 4 により明らかにされている。当該公知技術からすれば、下記実施例の $(K_{1-5}Eu_{0-5})Ta_3O_{10}$ 発光ナノシートのみならず、 $A_2Ta_3O_{10}$ と A を様々な比率のアルカリ金属 (Li, Na, K, Rb, Cs), アルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr, Ba), 希土類 (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) としたダブルペロブスカイト型のニオブやタンタル酸化物発光ナノシートを容易に得ることができる。

10

これらの物質において A のタンタルに対する元素組成比は、2 が基本であるが、電気化学的な反応や酸処理などを行うことによってペロブスカイト型構造を維持しつつ、A サイトの元素量を減少 (16 モル % まで減)、または増加 (22.5 モル % まで増) 出来ることが非特許文献 6 および 7 に報告された公知事実である。この公知事実からすれば、ダブルペロブスカイト型ニオブおよびタンタル酸化物発光ナノシート中の A サイト元素の増減も容易になしえるものである。

【0014】

実施例ではダブルペロブスカイト型の発光ナノシート $(K_{1-5}Eu_{0-5})Ta_3O_{10}$ の事例を示したが、ダブルペロブスカイトにもう一段前記八面体結晶がシート面に対して垂直な方向に 4 段重ねとなった 4 重結晶シート構造を有したトリプルペロブスカイト型ナノシートの合成を非特許文献 8 により明らかにされている。

20

下記実施例は、従来周知のシングルペロブスカイト型に対し、ダブルペロブスカイト型において、発光中心元素を含有させることが可能であることを明らかにしており、その原理からすればそれがトリプル以上でも適用することに困難性がないことより、当該従来技術からすれば、トリプルペロブスカイト型や更に前記八面体結晶が段重となったペロブスカイト型ナノシート中の八面体結晶間に発光中心となる元素を固溶したのも容易になしえるものである。

【0015】

30

Eu 発光中心を取り入れた発光材料での発光波長はホストの構造と構成する原子の種類に依存するので、他の各原子サイトに欠損や他元素による置換のあるダブルペロブスカイト型タンタル酸化物ナノシートホストに Eu 発光中心を取り入れた場合にも遠赤色 (704 nm 近傍) 発光が得られる。

原子質量の大きなタンタルやニオブの酸化物をホストとして用いることによって、その重い元素の効果による励起エネルギーの格子振動による消費を抑えられることが容易に予想される。これによって、効率の良い励起エネルギーから発光エネルギーへの変換が出来る。

シリコン系の太陽電池ではその光吸収の最大値は 700 から 900 nm の付近にあるので、紫外線を遠赤色 (704 nm) に変換できる $A_2Ta_3O_{10}$ (A = アルカリ金属、アルカリ土類金属または Eu) 発光ナノシートは光電気変換を効率化するためのフィルターに活用できる。

40

以上要するに、本発明は、下記実施例と、これによって得られた知見を容易に適用した各種の変更例の全てを含むものである。

【実施例】

【0016】

< 合成 >

Eu を発光中心として結晶構造内に含んだダブルペロブスカイト型タンタル酸化物発光ナノシートは 3 つのプロセスによって合成される。まず、第一前駆体となるダブルペロブスカイト型タンタル酸化物 $K(K_{1-5}Eu_{0-5})Ta_3O_{10}$ は原材料である K_2C

50

O_3 、 Eu_2O_3 、そして Ta_2O_5 の粉末体を5:1:3の比率で混合した後、白金坩堝に入れ摂氏1225度で固相反応させることによって得られる。

この第一前駆体 $\text{K}(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ を2M程度の硝酸と3日間室温で反応させることによって、第一前駆体中のアルカリ金属をHにイオン交換した酸性固体である第二前駆体に変化させる。最後にこの第二前駆体と体積の大きなアルカリ性分子であるテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAOH)の水溶液を1週間室温で攪拌反応させ層状酸化物前駆体の一層一層を剥離する。

このことによってEu発光中心を結晶構造内に含んだダブルペロブスカイト型タンタル酸化物発光ナノシートである $(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ は得られる。

一例として $(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ナノシートの合成を示したが、従来周知の技術からすれば、他の $\text{A}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (A = アルカリ金属 (Li , Na , K , Rb , Cs))、アルカリ土類金属または希土類であり、それらとTaとOには欠損があってもよい)ナノシートに関しても同様な方法で得られるとするのに何ら困難はない。

【表1】

実験番号		1
第一前駆体	組成	$\text{K}(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{10}$
	原料	$\text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Ta}_2\text{O}_5$
	混合質量比	5:1:3
	固相反応温度	1225℃
第二前駆体	反応液	硝酸液 (2M)
	反応時間	7 日間
	組成*	$\text{H}(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{10}$
層剥離	溶液	TBAOH 水溶液 (0.085M)
	反応時間	3 日間
ナノシート	組成	$(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{10}$
	層構造	3 層
組成*: 剥離によって得られたナノシートの組成からの推測)		

【0017】

< 評価 >

上記の条件で合成した実験番号1の $(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ナノシートの凝縮体中の元素組成をEPMAによって評価した結果K:Eu:Taの元素組成比が1.5:0.5:3であることから、このナノシートの組成は $(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ であることが確認された。

また、合成されたナノシートはコロイド状に溶液に拡散していることが、そのチンダル効果から確認された(図1)。さらに放射光X線を用いた面内X線回折実験の結果、このナノシートがバルク前駆体のペロブスカイト系構造を維持していることが確認された(図2)。そして透過型電子顕微鏡を用いたナノシートの形状観察では、均一の厚さを持ったナノシートが形成されていることが確認され、制限視野電子線回折の結果、得られたナノシートは前駆体のペロブスカイト系構造を維持していることが確認された(図3)。原子間力顕微鏡での形状観察ではこのナノシートが2.4(2)nmの均一の厚さであることが確認された(図4)。ナノシートサスペンションを遠心機で凝縮したもののX線回折は $(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ タンタルダブルペロブスカイト構造をモデルとして計算された回折と良く一致していることから、このナノシートはタンタルダブルペロブスカイト構造を持つことが確認された(図5)。

図6では704nm(遠赤色)近傍で最強発光高度を持つ $(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ナノシートの蛍光特性を示す。他の多くのEu発光中心を含む発光物質は $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_2$ という遷移による612nm近傍での赤色発光が最強強度となっているが、 $(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ナノシートでは Eu^{3+} の $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_4$ という高波長側での遷移による遠赤色発光が最強強度となっている。最強発光強度が得られる発光

波長は、発光中心が取り込まれるホストの構造や構成する原子の種類に依存することから、 $(K_{1.5}Eu_{0.5})Ta_3O_{10}$ ナノシートにおける遠赤色発光はタンタルダブルペロブスカイト型ナノシートホストに Eu 発光中心を取り入れたことによって得られた特性と言える。また、 $(K_{1.5}Eu_{0.5})Ta_3O_{10}$ ナノシートの励起スペクトルからは、 Eu^{3+} 発光中心の直接励起より 314 nm 付近でのナノシートホストの励起による発光の方がはるかに発光効率が高いことが確認された。さらに、このナノシートでは肉眼で確認できるほどの光度の発光が得られる (図 7)。

【0018】

< シングルとダブルの相違 >

既存のニオブやタンタルペロブスカイト型酸化物ナノシートはニオブまたはタンタルと酸素によって構成されている八面体がシートと垂直な方向に 2 つ積層している (シングルペロブスカイト) 構造 (図 8 (b) 参照) を持っている。

(a) Eu^{3+} 発光中心を酸化物ナノシート間に既存のタイプの発光物質。本実施例のものは八面体がシートと垂直な方向に 3 つ積層している (ダブルペロブスカイト) 構造を持っている (図 8 (c) 参照)。物質の特性は構造に高く依存するので本発明のダブルペロブスカイト型酸化物ナノシート ($(K_{1.5}Eu_{0.5})Ta_3O_{10}$) は、既存のシングルペロブスカイト型ナノシート (Eu^{3+} 発光中心をドーピングしたシングルペロブスカイト型酸化物ナノシート: $Eu_{0.56}Ta_2O_7$) とは異なった物性を示す可能性がある と推測できる。

実際に同じ励起源 (波長 314 nm の光) により Eu^{3+} 発光中心をドーピングしたシングルペロブスカイト型ナノシートは 615 nm 付近 (図 9 (a)) の赤色発光を示すが、本実施例のダブルシングルペロブスカイト型ナノシートに Eu^{3+} 発光中心をドーピングしたものでは 704 nm 付近の遠赤色発光 (図 9 (b)) を示す。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献 1】特開 2004 - 285812

【非特許文献】

【0020】

【非特許文献 1】Chemistry of Materials、Vol.9p664、1997、Kudo

【非特許文献 2】Materials Research Bulletin、Vol.22p413、1987、Gopalakrishnan et al.

【非特許文献 3】Solid State Ionics、Vol.93p177、1997、Toda et al.

【非特許文献 4】Materials Research Bulletin、Vol.16p1429、1981、Dionet et al.

【非特許文献 5】Journal of Alloys and Compounds、vol.311p159、2000、Bizeto et al.

【非特許文献 6】Physica C、Vol.455-448p26、2006、Kato et al.

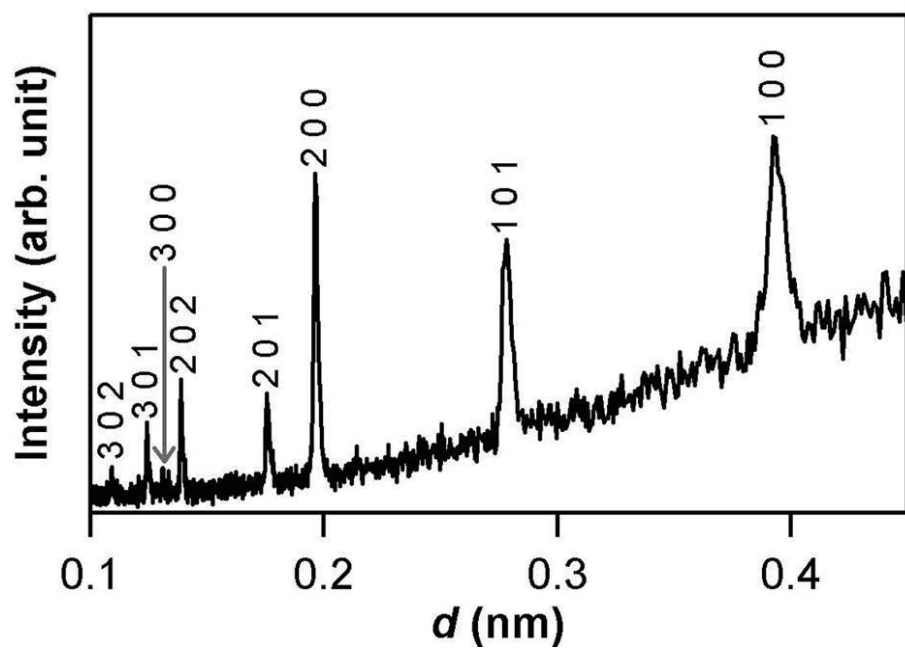
【非特許文献 7】Journal of Physical Chemistry C、Vol.112p1312、2008、Ozawa et al.

【非特許文献 8】Chemistry of Materials、Vol.2p279、1990、Treacy et al.

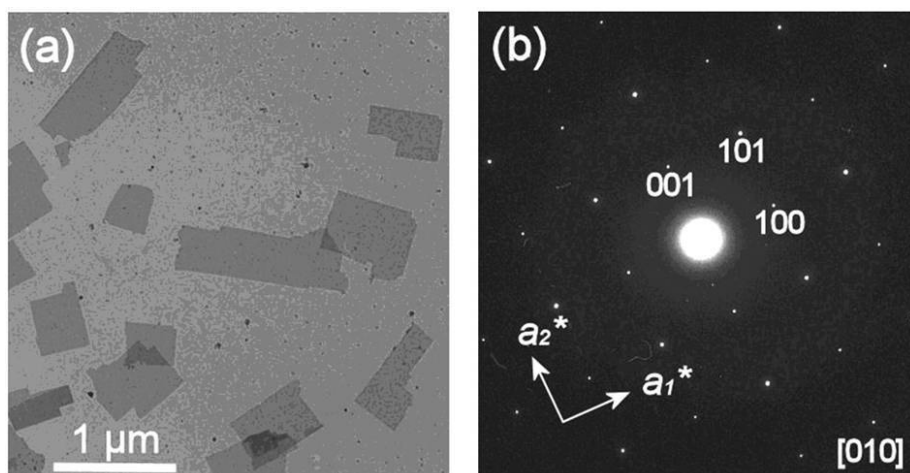
【図 1】



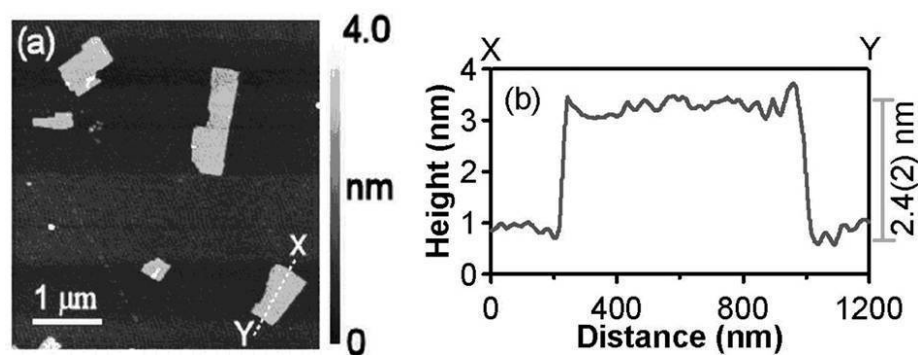
【図2】



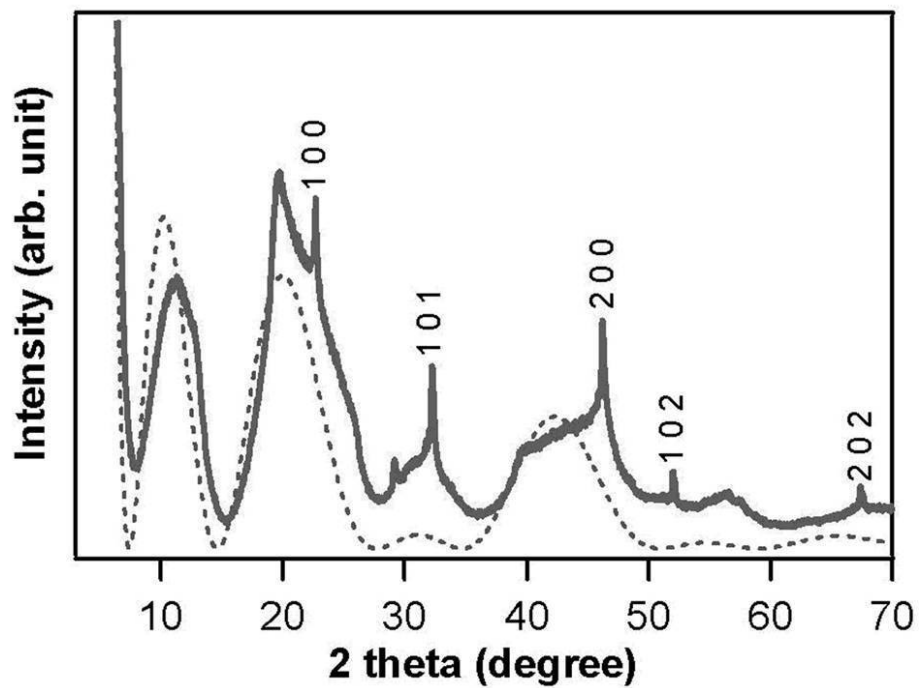
【図3】



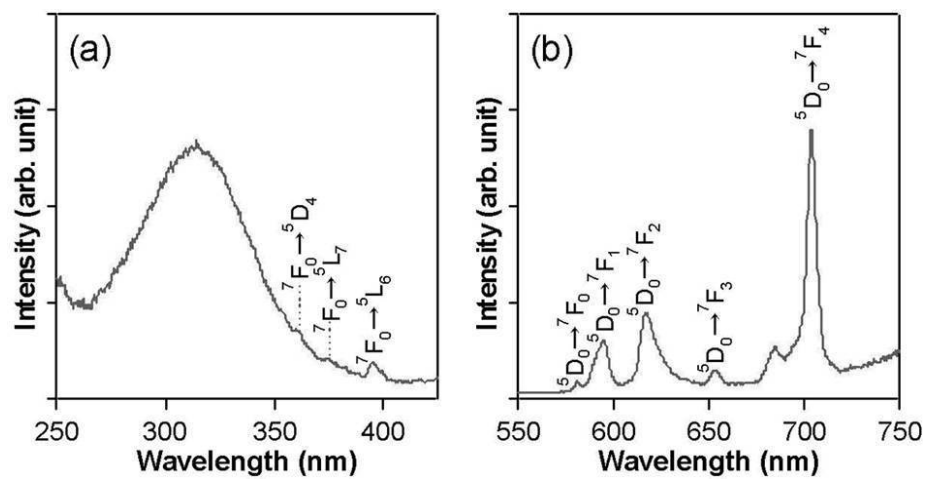
【図4】



【 図 5 】



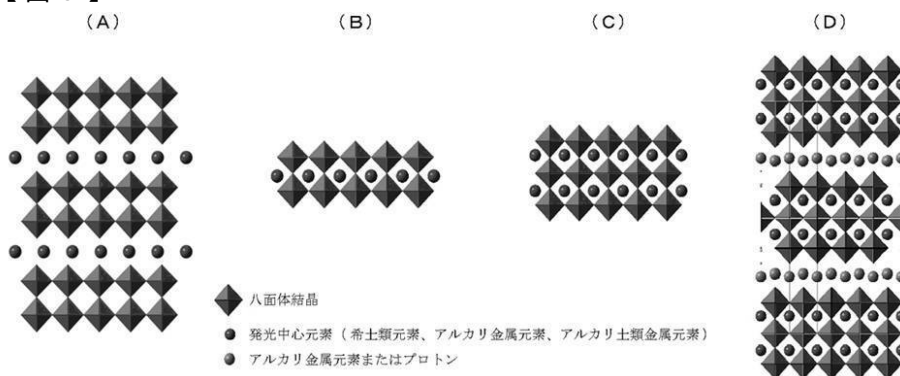
【 図 6 】



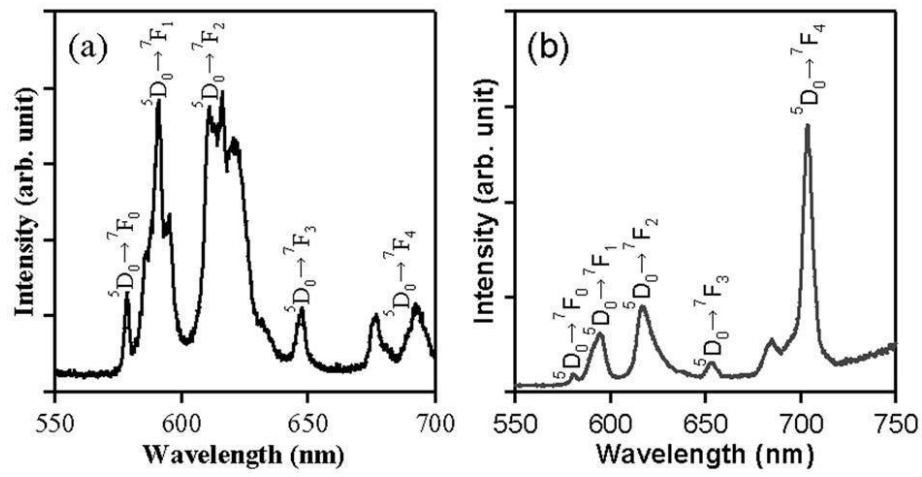
【図 7】



【図 8】



【 図 9 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-173785(JP,A)

特開2008-231313(JP,A)

特開2008-037961(JP,A)

Shintato Ida, Chikako Ogawa, Mihar Eguchi, W Justin Youngblood, Thomas E. Mallouk, and Yasumichi Matsumoto, "Photoluminescence of Perovskite Nanosheets Prepared by Exfoliation of Layered Oxides, $K_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, KLnNb_2O_7 , and $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ (Ln: Lanthanide Ion)", J. Am. Chem. Soc., 米国, 2008年8月5日, vol.130, No.22, 7052-7059

Tadashi C. Ozawa, Katsutoshi Fukuda, Kosho Akatsuka, Yasuo Ebina, and Takayoshi Sasaki, "Preparation and Characterization of the Eu^{3+} Doped Perovskite Nanosheet Phosphor: $\text{La}_{0.90}\text{Eu}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$ ", Chem. Mater., 2007年, 19, 6575-6580

Tadashi C. Ozawa, Katsutoshi Fukuda, Kosho Akatsuka, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Keiji Kurashima, and Kosuke Kosuda, "($\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}$) Ta_3O_{10} : A Far-Red Luminescent Nanosheet Phosphor with the Double Perovskite Structure", J. Phys. Chem. C, 2008年1月10日, 112, 17115-17120

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/00 - 11/89

B82B 3/00

B82Y 20/00

C01G 33/00

C01G 35/00

Caplus/REGISTRY(STN)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)