噴霧乾燥法による近赤外励起希土類添加LaOCl ナノ蛍光体の作製

Fabrication of rare-earth-doped LaOCl nanophosphors by using spray dryer

07111

研究代表者 阿南工業高等専門学校 准教授 小 西 智 也 Tomoya Konishi

Fluorescence bioimaging is a technique to visualize biological phenomena both in vivo and in vitro by specific adsorption of fluorescence probes to target organic tissues. One of the most serious problems in the fluorescence bioimaging is the limitation of observation time due to color-fading of the organic fluorescence probes and damages on the bio system, both of which are caused by the excitation of ultraviolet irradiation. This problem will be solved by using upconversion emission of rare-earth doped inorganic nanophosphors under infrared excitation. For the practical application of inorganic phosphors by using upconversion emission of doped rare earth, it is essential to choose an appropriate matrix with a low maximum phonon energy for efficient emissions and practical chemical durability. It is also important to prepare the phosphors in small particle-sizes with nanometer-order to probe micrometer-order cells. Lanthanum oxyhalides (LaOCl), as an intermediate host between oxides and halides, have both moderate phonon energy and chemical durability. LaOCl nanoparticles containing trivalent erbium ions (Er^{3+}) are prepared through a self-hydrolysis process of hydrated chlorides of lanthanum (LaCl_3) and erbium. However, this process costs much time $\sim 12\text{h}$ to dry LaCl_3 aqueous solution. In this study, the acceleration of this process was demonstrated by using a spray dryer. The powder prepared by spray drying of Er^{3+} doped LaCl_3 aqueous solution was calcined at 700°C in air and nitrogen (N_2) atmospheres. The samples after calcination were evaluated by fluorescence emission, X-ray diffraction, and dynamic laser scattering. X-ray diffraction measurement showed that the sample after calcination in a N_2 atmosphere contained LaOCl nanoparticles in LaCl_3 matrix. Dynamic laser scattering measurement showed that the average particle size of LaOCl was about 600 nm. The Er^{3+} doped LaOCl nanoparticles showed visible upconversion emission around 500 and 660 nm after calcination under excitation at 980 nm. It was shown that rare-earth doped LaOCl nano phosphor was prepared by spray drying followed by calcination in a N_2 atmosphere.

研究目的

生体内の物質の移動を始めとする諸現象を可視化する
蛍光バイオイメージングは、バイオ・メディカル分

野のキーテクノロジーの一つである¹⁾。従来の蛍光バイオイメージングは、紫外光を可視光へと変換し観察を行う方法であるが、紫外光を用いることで、有機色素が退色し、生体組織にダメージを与えてしまい、数分程度の短時間の観察しか行えないという問題がある。そこで、近赤外光を用いたアップコンバージョン(UC)という現象に着目した。UCは、近赤外光を可視光に変換することができ、セラミックスにドーパされた希土類イオンに特異的な現象である。たとえば Er^{3+} イオンは、980nmの近赤外光励起により550nm付近および670nm付近に可視光を発光する。近赤外光を励起光に用いることにより、細胞が破壊されず長時間の観察が可能となり、紫外光に比べて散乱されにくいいため生体組織深部の観察が可能となる。高効率アップコンバージョン発光のためには、最大フォノンエネルギーが小さく、化学的耐久性のあるホストセラミックスの選択が必要となる³⁾。ここでは、低フォノンエネルギーで化学的耐久性のある LaOCl に着目した⁴⁾。これを蛍光バイオイメージング用の蛍光プローブとして応用するためには、希土類添加 LaOCl ナノ蛍光体を作製し、標的認識性をもつ生体機能性ポリマーで表面修飾を行えばよい^{5,6)}。

本研究は、噴霧乾燥を応用し、希土類添加 LaOCl ナノ蛍光体を工業的に効率よく作製するための検討を目的とする。

研究成果の概要

1. はじめに

希土類添加 LaOCl 蛍光体は、 LaCl_3 水和物の自己加水分解反応を用いることで容易作製可能である。 Er^{3+} などの希土類イオンを賦活した LaCl_3 水和物を400℃以上で加熱すると、(1)式に示すように LaCl_3 と自身の水和水が加水分解反応を起こし、 LaOCl が生成する⁷⁾。

この方法は容易であるが、水溶液の乾燥や熱処理に12h以上かかり、大量生産も困難である。しかし、この処理を噴霧乾燥法と組み合わせることにより、大幅な時間短縮や生産量の向上が見込まれると考えられる。

他の噴霧乾燥によるナノ粒子作製研究では、ノズルの改良によりなるべく小さい液滴を噴霧し、直接ナノサイズの粉体を造粒するアプローチが主である。本研

究は、従来の噴霧乾燥の技術でマイクロサイズの粉体を造粒すると同時に、その内部に目的のナノ粒子を析出させようとする点で異なる。すなわちFig.1に示すように、希土類イオンで賦活した LaCl_3 水溶液を噴霧乾燥することにより、 $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ マイクロ粉体を造粒する。このとき、乾燥時の加熱により自己加水分解反応が進行し、 $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ マイクロ粉体内部に LaOCl ナノ粒子が析出することが期待される。 LaCl_3 は水溶性であり、 LaOCl は難水溶性であるので、造粒された粉体を水などの溶媒に入れるだけで、 LaOCl ナノ粒子分散溶液が容易に得られると考えられる。

しかし、現行の噴霧乾燥機では乾燥温度が300℃以下、乾燥時間が数十秒以内と限られており、この条件でどのような粉体が得られるのかは不明である。本研究では、希土類添加 LaOCl ナノ粒子作製プロセスのスケールアップを目的として、希土類添加 LaCl_3 水溶液を噴霧乾燥した場合に得られる粉体について検討を行った。さらに、得られた希土類添加 LaOCl ナノ蛍光体を様々な溶媒に分散させた場合の表面状態および発光特性の変化についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

試薬級の $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ秤量し、0.5mol/lの LaCl_3 水溶液、0.02mol/lの ErCl_3 水溶液をそれぞれ作製した。 La^{3+} と Er^{3+} のモル比が100:0.1となるようにそれらを混合することで、0.1mol%の Er^{3+} で賦活した0.5mol/l LaCl_3 水溶液を500ml作製し、噴霧乾燥用の原料溶液とした。

噴霧乾燥機は、藤崎電気株式会社製マイクロミストドライヤMDL-050Bを用いて行った。この装置は四流

Fig.1 Schematic illustration of precipitation of LaOCl nanophosphors in LaCl_3 powder particles by using spray drying.

体ノズル（エアー用2本，原料溶液用に2本）を有しており，径が10 μ m以下の液滴を噴霧できるのが特徴である。液滴の作製条件として，原料溶液の供給量を各ノズル5 ml/min，エアー供給量各ノズル60NL/minとした。液滴乾燥条件として，乾燥空気の入り口温度を250 $^{\circ}$ C，給気風量を1 m²/minとした。また，このときの乾燥空気の出口温度は130～140 $^{\circ}$ Cであった。作製された粉体は装置下部の捕集びんに集められた。

噴霧乾燥によって得られた粉体はアルミナ製燃焼ボートに入れ，必要に応じて大気雰囲気中，窒素雰囲気中で700 $^{\circ}$ C / 0.5hの熱処理を行った。大気雰囲気中熱処理には市販のマッフル炉を用いた。窒素雰囲気中熱処理では，雰囲気制御可能な横置き管状炉を用い，一度真空引きし，窒素ガスを流しながら行った。熱処理前後で粉末X線回折測定を行い，ナノ粒子析出状態を評価した。

得られた試料を，分散剤として0.1%ヘキサメタリン酸ナトリウムを溶解した水溶液に入れ，ナノ粒子を分散させた。超音波洗浄，遠心分離を3回繰り返すことで，溶媒から未反応のLaCl₃を取り除き，Er³⁺添加LaOClナノ粒子分散水溶液を得た。この状態で動的レーザー散乱法による粒度分布測定を行った。

この分散溶液からEr³⁺添加LaOClナノ粒子のみを分離し，乾燥させて蛍光スペクトル測定用の試料とした。

Er³⁺添加LaOClナノ粒子を蒸留水・エタノール（EtOH）・ジメチルホルムアミド（DMF）・テトラヒドロキシフラン（THF）の溶媒に分散させ，密閉ネジ口管中で120 $^{\circ}$ C / 12hの加熱を行った。これを濾過・乾燥し，得られた粉体について赤外拡散反射スペクトルを測定し，溶媒との反応によるナノ粒子表面の水酸化について検討した。さらにアップコンバージョン発光スペクトルを測定し，発光の変化についても検討した。

2.2 試料分析方法

噴霧乾燥後，熱処理後の試料について，結晶相を同定するために粉末X線回折測定を，アップコンバージョン発光特性を測定するために蛍光スペクトル測定を行った。またナノ粒子分散溶液の粒度分布測定を行った。

粉末X線回折測定装置は株式会社リガク製RINT2000を用い，管球電圧30kV，管球電流14mAで測定を行った。LaCl₃含有量が多い場合は潮解性があるため，必要に応じて，試料ホルダーの粉体試料周辺に真空グリースを塗布し，食品用ラップフィルム（ポ

リ塩化ビニリデン）をかぶせることで防湿を行った。

アップコンバージョン発光スペクトルは蛍光分光光度計（日立ハイテック製F-7000）を用いて測定した。励起光として，cwレーザーダイオード（L9418-04 1W 浜松ホトニクス）による波長980nmの近赤外レーザー光を装置外部から導入した。レーザーダイオードの駆動には，レーザーダイオードコントローラ（Thorlabs製LDC 210C）および温度コントローラ（Thorlabs製TED 200C）を用いた。また，蛍光スペクトルを測定するにあたり，試料粉末はラミネートでパッキングを施した。

ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に分散させたナノ粒子の粒度分布測定は動的レーザー光散乱法により行った。測定装置には日機装株式会社製マイクロトラック（9340UPA）を用い，常温にて測定を行った。

赤外拡散反射スペクトルは，試料をKBrで希釈し，フーリエ変換赤外分光光度系（日本分光株式会社製FT/IR-4200）を用いて窒素雰囲気下で測定した。

3. 結果および考察

3.1 X線回折測定

噴霧乾燥後，熱処理後の試料のX線回折測定結果をFig.2に示す。31 $^{\circ}$ 付近の大きなピークは防湿用のラップによるものである。

噴霧乾燥後の試料では同定されないピークも多数あるものの，弱いながらもLaOClの回折が得られた。LaCl₃の不定水和物母相，水酸化物に加えて，LaOClも生成していることがうかがえる。噴霧乾燥によって脱水が促進され，自己加水分解反応がより進行したものと考えられる。

噴霧乾燥によって得られた粉体を窒素雰囲気中で加熱処理を行うことにより，LaOClのピークがより顕著に表れた。加熱により自己加水分解反応がさらに進行し，水酸化物前駆体からLaOClが生成したためであると考えられる。またLaCl₃の回折ピークも観測されたことから，試料全体がLaOClになってしまったのではなく，脱水されたLaCl₃母相中にLaOClが分散している状態であると考えられる。

一方，大気雰囲気中で加熱処理を行った場合でもLaOClピークが顕著に表れた。ラップによる回折ピーク強度を基準として比較すると，窒素雰囲気中で加熱した場合より強いLaOCl回折強度が得られた。さらに，LaCl₃の回折がほとんど消失したことから，試料の大

Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of powder samples as-prepared by spray-drying of Er^{3+} -doped LaCl_3 aqueous solution (a) and those after calcination at 700°C in nitrogen atmosphere (b) and in air (c).

部分が LaOCl になってしまったと考えられる。これは、 LaCl_3 不定水和物母相も脱水されるとともに、(2)式で示すような大気中の酸素との反応がおり、 LaOCl が生成したものと考えられる。

窒素雰囲気中で焼成した場合は、このような酸素との直接反応による LaOCl 生成は起こらない。

3.2 蛍光スペクトル測定

噴霧乾燥後の試料に500mWの980nm近赤外レーザーを照射したところ、可視域におけるアップコンバージョン発光は観測できなかったが、大気雰囲気中で焼成後、窒素雰囲気中で焼成後の試料では目視による観測が可能であった。水中への溶出により、 LaCl_3 母相を水洗・除去し、遠心分離によって得られた Er^{3+} 添加 LaOCl 粉末のアップコンバージョン発光スペクトル測定結果をFig.3に示す。

噴霧乾燥直後の段階ではX線回折測定により、水和

Fig.3 Upconversion luminescence spectrum under excitation with 980-nm LD of Er^{3+} -doped LaOCl .

水や水酸化物多く残留していることが示唆された。水酸基が残っていると、励起状態の Er^{3+} のエネルギーが水酸基の伸縮振動エネルギーに分配されやすく、輻射緩和速度より非輻射緩和速度のほうが大きくなってしまふ。さらに、第一励起状態の蛍光寿命が小さくなり励起状態吸収が起きにくくなる。これらの要因により噴霧乾燥直後ではアップコンバージョン発光が観測されなかったと考えられる。

3.3 水中に分散させた LaOCl ナノ粒子の粒度分布測定

噴霧乾燥後、大気雰囲気中で焼成した粉体試料および窒素雰囲気中で焼成した粉体試料をそれぞれ0.1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に入れると、 LaCl_3 母相のみが溶解し、 Er^{3+} 添加 LaOCl ナノ粒子は溶出されるため、白濁した。0.1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用いて超音波洗浄・遠心分離を繰り返すことで水溶液中の LaCl_3 を取り除くと、 Er^{3+} 添加 LaOCl ナノ粒子分散水溶液が得られる。このときの粒度分布を動的レーザー光散乱法によって測定した結果をFig.4に示す。

窒素雰囲気中 700°C で焼成した粉体で作製したナノ粒子分散溶液では平均粒径が約600nm、大気雰囲気中 700°C で焼成した粉体で作製したナノ粒子分散溶液では平均粒径が約2000nmであった。窒素雰囲気中で焼成した試料のほうが平均粒径が小さかったのは、X線回折測定の結果とあわせると LaOCl 粒子は LaCl_3 母相中に析出した前駆体のみから生成したと考えられ、粒成長が抑えられたためであると考えられる。一方、大気雰囲気中で焼成した試料は、母相が酸素と反応することによっても LaOCl が生成がされるため、粒径が大きくなってしまったと考えられる。

これにより、窒素雰囲気中で焼成することは LaOCl の粒径をナノサイズに抑えることに有効であることが

Fig.4 Particle size distribution of Er^{3+} -doped LaOCl phosphor dispersed in 0.1% $(\text{NaPO}_3)_6$ aqueous solution. Spray-dried powders were calcined at 700°C in nitrogen atmosphere (a) and in air (b) before immersing in solution.

わかった。また、窒素雰囲気中で焼成した試料でも溶液中に分散した段階で凝集したことも考えられる。これを防ぐためには、界面活性剤やポリマーをあらかじめ溶液中に混ぜておくことなどの処理が必要である。

粉末X線回折測定結果、蛍光スペクトル測定結果、粒度分布測定結果を総合して考察すると、噴霧乾燥により、以下のプロセスが生じていると考えられる。

まず、 LaCl_3 水溶液を噴霧乾燥することにより、 LaCl_3 不定水和物の粉体得られる。粉体内部には、 LaOCl 前駆体としての水酸化物が析出しているが、噴霧乾燥の加熱により、一部 LaOCl が生成している。これを窒素雰囲気中で 700°C / 0.5hの焼成を行うことにより、水酸化物前駆体を LaOCl ナノ粒子とすることが

できる。一方、大気雰囲気中で焼成を行ってしまうと、 LaCl_3 母相も酸素と反応することで LaOCl を生成してしまう。その結果、 LaOCl 粒子の平均粒径が 2000nm まで増大してしまい、試料のほとんどの部分が LaOCl になってしまう。すなわち、 LaOCl ナノ粒子を作製するためには、 LaCl_3 水溶液を噴霧乾燥して得られる粉体を窒素中で焼成する必要がある。

3.5 溶媒との反応による Er^{3+} 添加 LaOCl ナノ粒子表面状態の変化

Er^{3+} 添加 LaOCl ナノ粒子を種々の溶媒中で加熱処理を行い、濾過・乾燥後に測定した赤外拡散反射スペクトルをFig.5に示す。溶媒に蒸留水を用いた場合には、 3600cm^{-1} 付近に水酸基の伸縮振動による吸収が増大した。他の溶媒と比較して分子の小さい H_2O が表面細孔に入り込んだ可能性もあるため、さらに乾燥空気中で 120°C / 12hの加熱を行ったが、スペクトル上に変化は現れなかった。そのため、蒸留水中加熱による 3600cm^{-1} 付近の吸収の増大は、蒸留水によりナノ粒子の表面が水酸化された結果であると考えられる。一方、溶媒に EtOH ・ DMF ・ THF を用いた場合には、水酸基による吸収の顕著な増大はみられなかった。

溶媒中加熱後の粉末について、 980nm 励起によるアップコンバージョン発光スペクトルの測定結果をFig.6に示す。 EtOH ・ DMF ・ THF 中で加熱処理を行った粉末からは明瞭な発光が確認されたが、蒸留水中で加熱処理を行った場合には発光は観測されなかった。これは、蒸留水により粒子の表面が水酸化された結果、 Er^{3+} の励起エネルギーが水酸基の伸縮振動エネ

Fig.5 Infrared diffuse reflectance spectra of Er^{3+} -doped LaOCl samples as-prepared and those after heating at 120°C in various solvents.

Fig.6

ルギーへ分配されるようになり、非輻射緩和速度が増大したためであると考えられる。

以上より、 Er^{3+} 添加LaOClナノ粒子の表面を機能性ポリマー等で修飾するための溶媒としてEtOH・DMF・THFが適していると考えられる。

4. まとめ

Er^{3+} で賦活した LaCl_3 水溶液を噴霧乾燥し、窒素中で熱処理することにより、 LaCl_3 母相中に Er^{3+} 添加LaOClナノ粒子が分散した粉体が得られることがわかった。 LaCl_3 母相のみを溶媒に溶解させることで、平均粒径が600nm程度の Er^{3+} 添加LaOClナノ粒子分散溶液が得られた。この溶液から得られた Er^{3+} 添加LaOClナノ蛍光体からは980nm励起により、可視域に明瞭なアップコンバージョン発光が観測された。これにより、噴霧乾燥により Er^{3+} 添加LaOClナノ蛍光体を容易に作製できることがわかった。機能性ポリマーによる表面修飾を想定して、 Er^{3+} 添加LaOClナノ蛍光体を種々の溶媒中で120℃ / 12hの加熱処理を行い、濾過・乾燥させた。蒸留水中で加熱した場合は表面が水酸化され、アップコンバージョン発光は観測されなくなった。一方、EtOH・DMF・THF中で加熱処理を行った場合では、表面の顕著な水酸化は確認されず、アップコンバージョン発光が観測された。

今後の研究の見通し

噴霧乾燥を応用することにより、希土類添加LaOClナノ粒子作製プロセスの時間短縮・スケールアップを図ることができることがわかった。今後、目的に応じてYOC系やGdOC系など、他のランタノイド酸塩化合物についても拡張する予定である。また、噴霧乾燥と窒素中熱処理によって得られた粉体から、溶媒によってLaOClナノ粒子を溶出・分散した場合の平均粒径は

600nmであった。しかし、この時点ですでに凝集してしまった結果であり、析出時点ではより小さい粒径であった可能性も大である。溶出の時点での凝集を防ぐための手法を検討する予定である。

参考文献

- 1) N. Okamoto, Y. Nukada, K. Tezuka, K. Ohashi, K. Mizuno and T. Tsuji, *Int'l Immunology*, **16** [10] 1515 (2004).
- 2) B. A. Holm, E. J. Bergey, T. De, D. J. Rodman, R. Kapoor, L. Levy, C. S. Friend, and P. N. Prasad, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**, 589 (2002).
- 3) K. Soga, W. Wang, R. E. Riman, J. B. Brown, and K. R. Mikeska, *J. Appl. Phys.* **93**, 2946 (2003).
- 4) J. Hölsä, E. Kestilä, K. Koski, H. Rahiala, J. Alloys Compd., **225** 193 (1995).
- 5) T. Konishi, M. Yamada, K. Soga, D. Matsuura, Y. Nagasaki, *J. Photopolymer Sci. Tech.*, **19**(2) 145 (2006).
- 6) T. Konishi, K. Shimizu, Y. Saito, K. Soga, *J. Photopolymer Sci. Tech.*, **20**(1) 11 (2007).
- 7) T. Konishi, M. Shimizu, Y. Kameyama, K. Soga, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics* **18** 183 (2007).

学会発表

- 1) 小西 智也・市田 晃士・曾我 公平:「噴霧乾燥によるLaOCl前駆体ナノ粒子の作製」“日本セラミックス協会2010年年会で講演予定”。
- 2) 山下 翔, 釜野 勝, 上原 信知, 小西 智也, 塚本 史郎, 正木 和夫, 曾我 公平:「蛍光バイオイメージングへ向けた固相中析出反応によるナノ蛍光体の作製」“レーザー学会学術講演会第29回年次大会 講演予稿集”(E311pII02), p. 137, 徳島市, Jan 10-12 (2009).
- 3) 小西 智也, 山下 翔, 松下 瞳, 釜野 勝, 上原 信知, 塚本 史郎, 正木 和夫, 曾我 公平:「蛍光バイオイメージングへ向けた固相中析出反応によるナノ蛍光体の作製」“第27回固体・表面光化学討論会”(P15), p. 99-100, 徳島市, Nov 22-23 (2008).