

大気中焼成による複合ホウ酸塩蛍光体中の Ce 発光イオンの価数調査

Investigation of Ce-ion emission centre in complex borate under air firing synthesis

鳥取大学¹, TEDREC², 新潟大学³石垣 雅^{1,2}, 菊地 拓巳³, 上松 和義³, 戸田健司³, 佐藤峰夫³, 大観 光徳^{1,2}Tottori Univ.¹, TEDREC², Niigata Univ.³ °Tadashi Ishugaki¹, Takumi Kikuchi², Kazuyoshi Uematsu³,Kenji Toda³, Mineo Sato³, Koutoku Ohmi^{1,2}

E-mail: tishigaki@adm.tottori-u.ac.jp

【緒言】希土類の Ce イオンは主に 3 価と 4 価の酸化数をとるとされており、常温常圧下では 4 価の状態が安定なものが多い。このうち 3 価の Ce は発光中心として活用され、Ce³⁺賦活蛍光体は白色 LED やプラズマディスプレイなどの蛍光材料として広く使用されている。Ce³⁺賦活蛍光体の一般的な合成方法は、H₂ ガスや CO ガスなどの還元雰囲気下で 4 価の CeO₂ を還元し、3 価の状態に変化させて母体結晶に賦活している。一方、特定の複合酸化物の原料と CeO₂ との反応では空気中でも Ce の還元が起こり、Ce³⁺の状態が安定に存在するという報告がある⁽¹⁾⁽²⁾。本研究では還元ガスを用いず大気中焼成で Ce³⁺賦活蛍光体を合成し、Ce³⁺で安定する母体結晶として複合ホウ酸塩について調査した。より簡便な方法で Ce³⁺賦活蛍光体を作製し、還元雰囲気中で合成した試料と同等の発光強度を付与することを目指している。

【実験方法】合成は通常の固相法で合成した。出発原料に H₃BO₃ と CeO₂、それぞれの母体結晶に必要なアルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩を使用した。加えて Ce の還元を促進させるために SnO₂、GeO₂ を含む化合物も作製し、比較試料とした。各原料の所定量を秤量し、メノウ乳鉢を用いてエタノール混合した試料を乾燥・成形し、空気雰囲気中で焼成した。焼成温度および焼成時間は各母体結晶に適した条件で作製した。作製した試料は、粉末 X 線回折測定を行い結晶相を同定し、蛍光分光測定により励起・発光スペクトルを観察した。また作製試料中の発光中心として活性な Ce³⁺量を確認するため、試料中の Ce⁴⁺/Ce³⁺の割合を XANES により測定した⁽³⁾。

【結果及び考察】粉末 X 線回折測定を行い、目的物が合成されたことを確認した。しかし、Ca₃(BO₃)₂ と NaBa₄(BO₃)₃ には CeO₂ が回折され、励起・発光スペクトルは観測されなかった。これは、Ba と Ce のイオン半径の差が大きく Ce が賦活されなかったことが原因であると考えられる。これ以外の Ca と Sr サイトに賦活した試料については励起・発光スペクトルが観測され (Fig.1)、Ce³⁺が試料中に賦活されたと推測される。発光した試料については 3 価と 4 価の Ce の割合を確認するために XANES 測定を行った。なお標準試料として 3 価の Ce は Ce(CH₃COO)₃・H₂O、4 価の Ce は CeO₂ を測定した。Fig.2 の XANES スペクトルを比較し、生成物中の 3 価と 4 価の割合を解析したところ、Sr₃(BO₃)₂、NaSr₄(BO₃)₃ および KSr₄(BO₃)₃ では Ce³⁺の割合が数%であったのに対し、CaSn(BO₃)₂ と SrSn(BO₃)₂ では 30%程度存在していることが判明した。これは市販の P46 蛍光体のそれと比べ、大きな値である。賦活サイトのイオン半径が Ce³⁺に近いと固溶しやすく、配位数が大きく配位子との距離が離れた構造であると、大気中の焼成であっても母体結晶中に Ce³⁺として賦活されやすいことが示唆された。この現象は PO₄ や VO₄ などでも再現すると推測される。また、Sn を含む母体では Ce の還元と Sn の酸化が熱力学的に優勢な組合せとなり、Ce³⁺の状態を安定化していると考えられる。なお、この研究の一部は Spring8 課題番号 2012B1524 の下行われた。

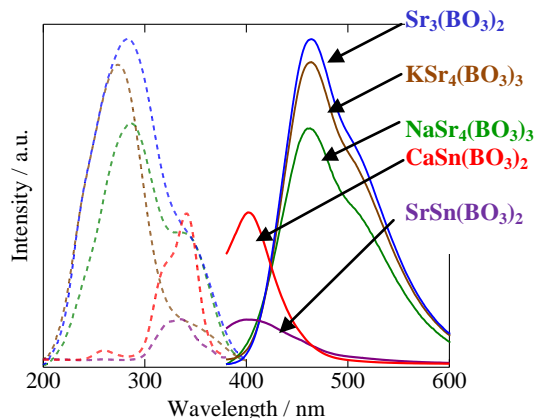
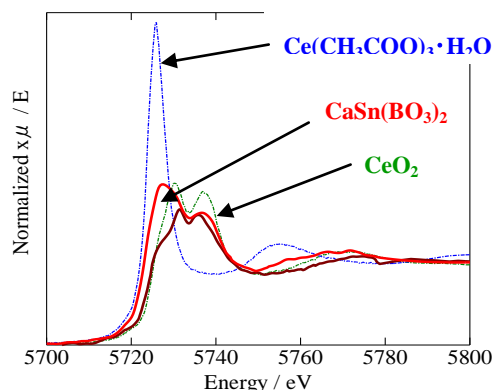


Fig.1 Excitation and emission spectra of samples

Fig.2 Ce L₃-edge XANES spectra of samples

(1)吉村昌弘, 東京工業大学博士論文, p.208~220, 1970

(2)足立吟也, 佐々木正元, 吉田紀史, 希土類の材料技術ハンドブック, p.851~862, 2008