

様々な反応場中での新規蛍光体酸化物 合成と元素の価数・配位環境の変化

(豊橋技大)中野裕美, 紙本小夏, 前田 真志
(フルテック(株))古田吉雄

使用BL

- 2018年6月19日 BL6N1 (1シフト)
- 2018年7月26日 BL5S1 (1シフト)
- 2018年9月11日 BL1N2 (2シフト)
- 2018年9月19日 BL5S1 (1シフト)
- 2018年10月11日 BL5S1 (1シフト)
- 2018年10月12日 BL1N2 (2シフト)

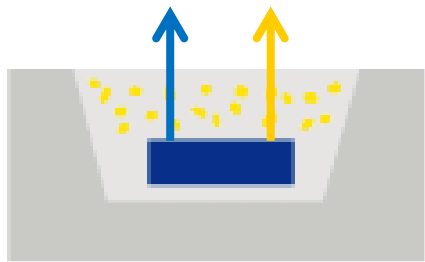
☆1月には有償でBL11S2 を使用している

- 新規蛍光体の取り組み
- 合成時の反応場の工夫
- Mn^{4+} を賦活材とした蛍光体の事例
- シリケート系 Eu^{2+} を賦活材とした蛍光体の事例
- まとめ

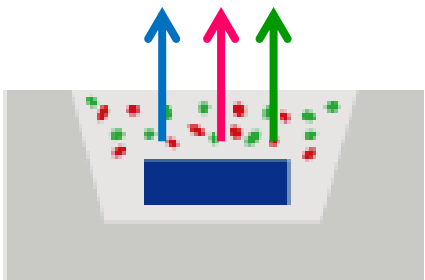
あいちSR光の必要性

- 添加イオンの価数変化
- 発光中心イオンの配向環境の変化
- XAFS結果と発光特性、結晶構造との関連性を
もとにメカニズムの解明

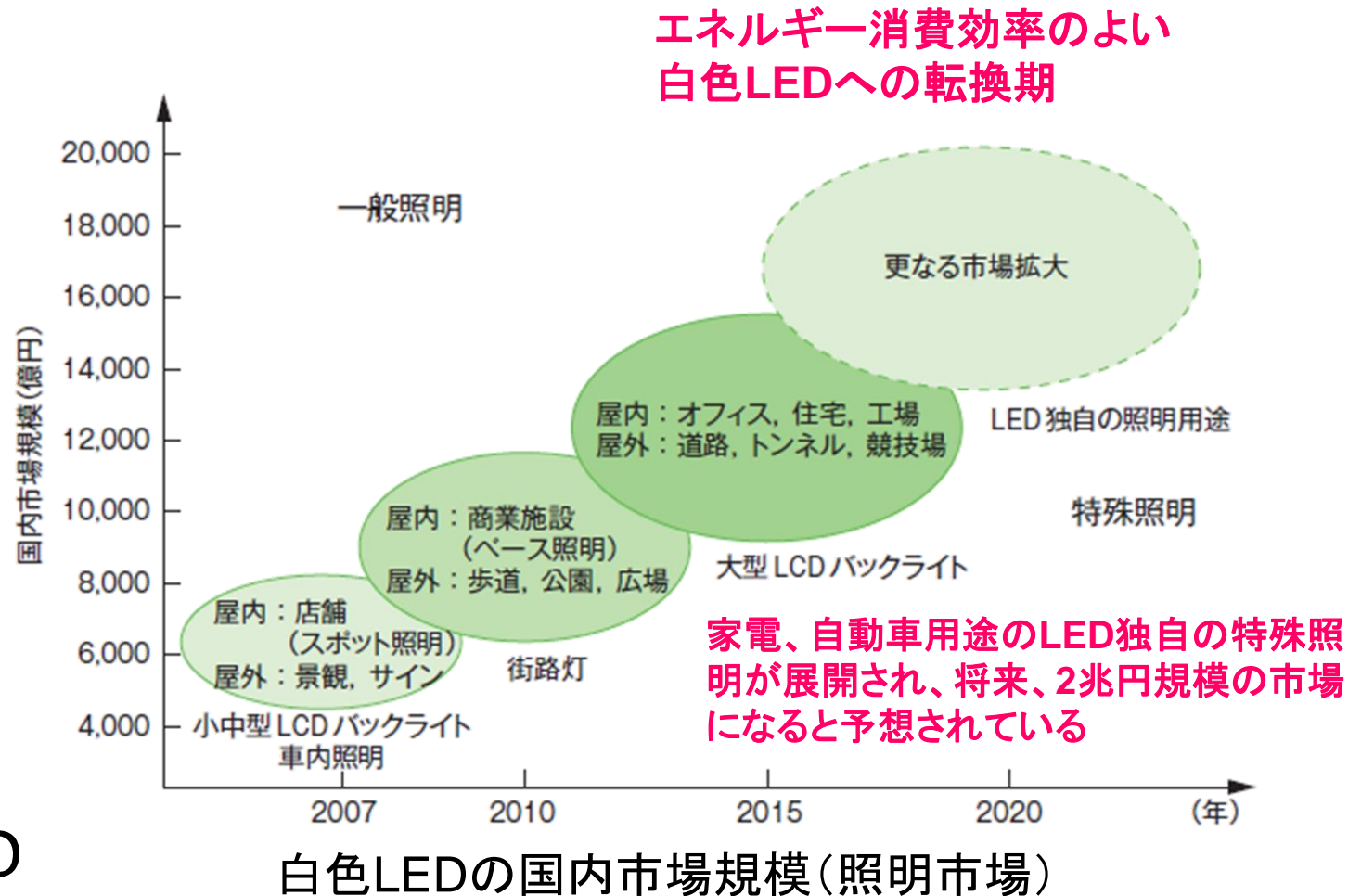
白色LEDの発光原理と市場規模



青色LED
+ 黄色蛍光体

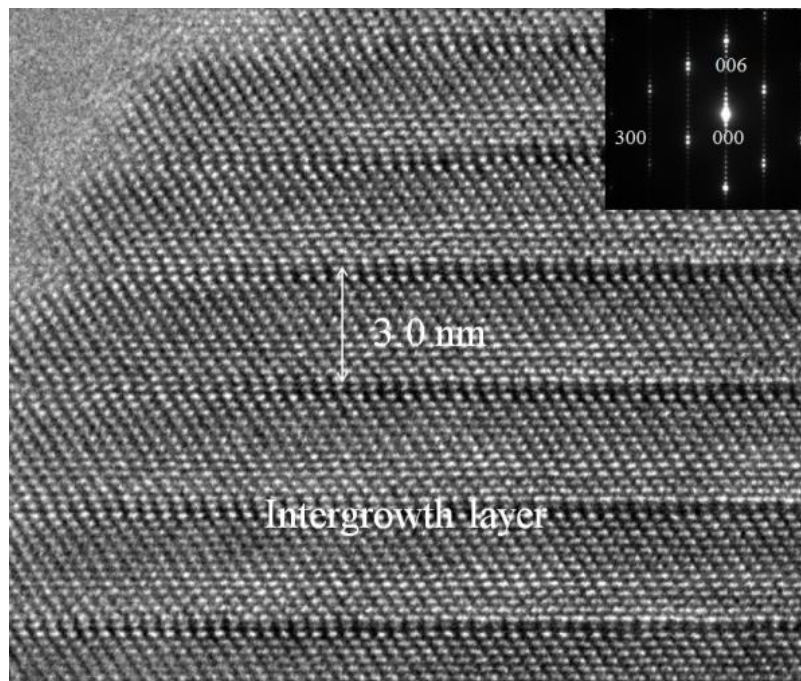


青色(紫外線)LED
+ 赤・緑色蛍光体



組成・構造を制御した材料研究

ユニークな構造を活用したい

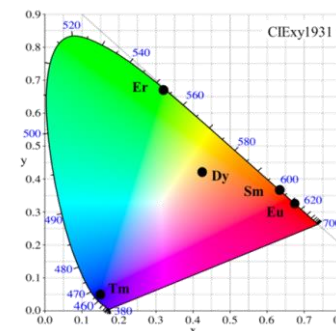


LTT系固溶体

ユニークな周期構造(超構造)を形成

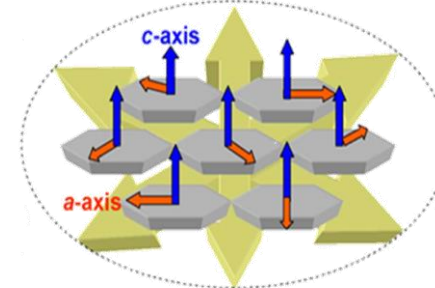
中野、福田、ケミカルエンジニアリング12月号(2014) 20(912)
Nakano et al., APT, 28 (2017) 2373.

Host material for phosphor



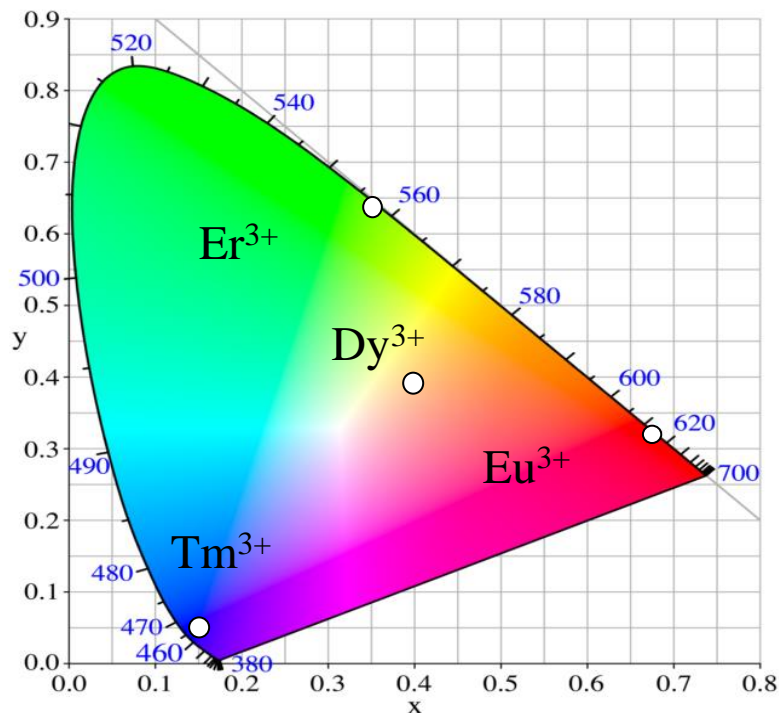
Oriented bulk ceramic

In strong magnetic field



新規蛍光体の色度

Compositions	Chromaticity	
	x	y
$\text{Li}_{1.11}\text{Ta}_{0.89}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	0.675	0.325
$\text{Li}_{1.03}(\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8})_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$	0.350	0.643
$\text{Li}_{1.08}(\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$	0.146	0.053
$\text{Li}_{1.14}(\text{Ta}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{0.86}\text{Ti}_{0.14}\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$	0.409	0.385



クリアで高効率 赤色蛍光体開発
豊橋技科大

【名古屋】豊橋技術科学大学研究基盤センターの中野裕美教授は、赤色純度が高い酸化物系の蛍光体材料を開発した。光の波長の中心が625ナノメートル（ナノは10億分の1）で他の波長の発光が極めて小さい。蛍光体として実用化されている波長400ナノメートルの紫色光で最も長く励起する。ディスプレイのバックライトやプロジェクター光源の赤色の再現性の向上に役立つと期待される。

3個のユウロピウムイオンを発光中心イオンとし、リチウム、タンタル、チタンの酸化物固溶体を母体材料とした。赤色純度が高く、他色を分離する無駄が極めて少ない。材料自体は白色で、励起する波長帯も極めて狭いためバックライトに適している。

蛍光体と異なり、低温・常圧で合成できる。耐湿性が高く、経時変化や温度の影響を受けにくい。吸収したエネルギーが光に変わる効率（内部量子効率）が98%と高く、理論値にも近い。

波長408ナノメートルの青色光でも励起する。紫色光、青色光とも狭い波長帯でしか励起しないため、これらの色にのみ反応するセンサーや、偽造防止用印刷顔料などにも応用できる。励起光としての青色発光タイオード（LED）の美用化技術の開発がさらに進めば、応用範囲がさらに広がる可能性がある。

日刊工業新聞2016年1月

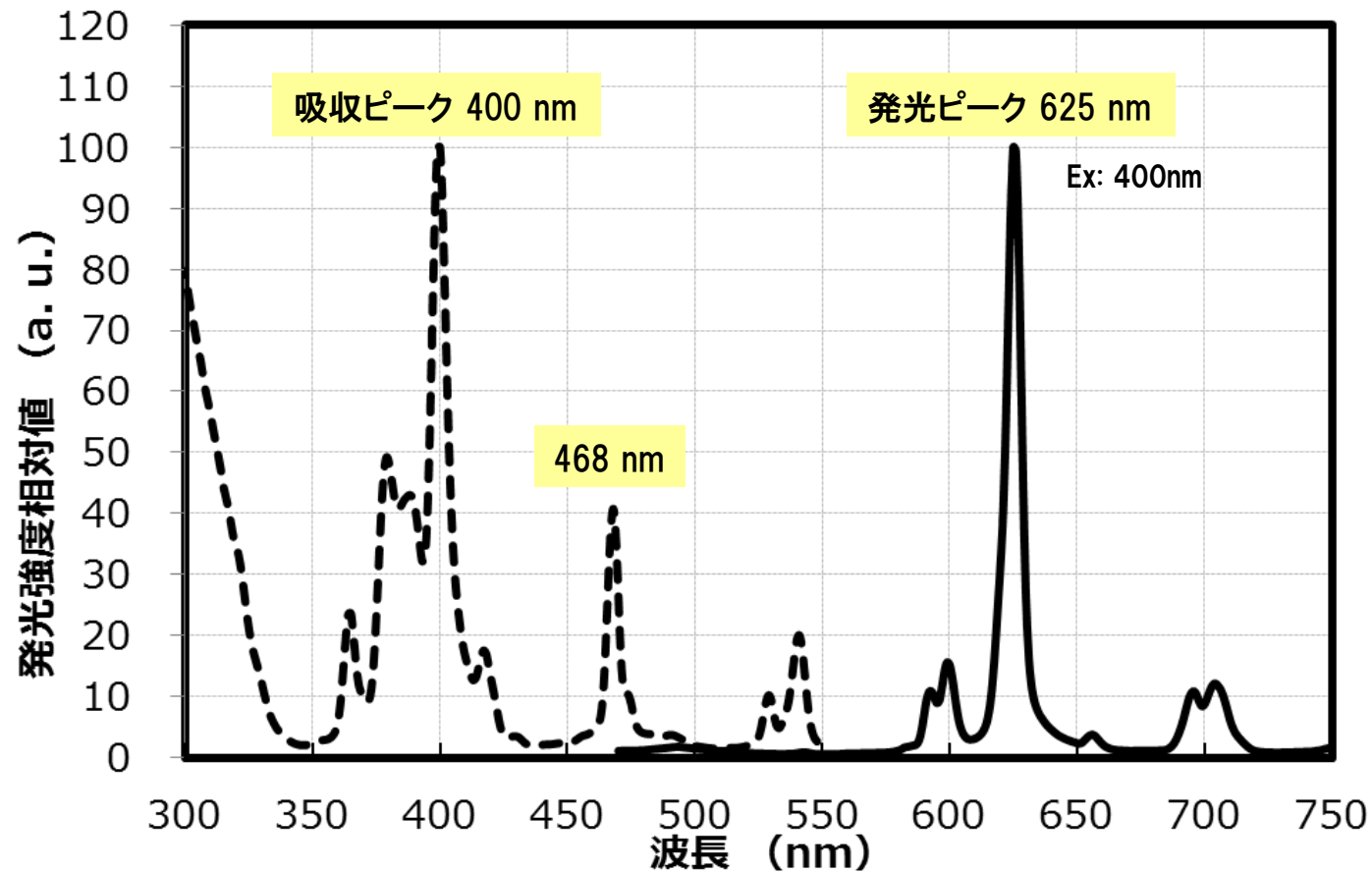


イノベーション・ジャパン2016,2018 出展

赤色蛍光体の励起・発光スペクトル

特徴: 400 nm, 468 nm の励起光（実用化しやすい励起波長）
625 nm の色純度の高い赤色

特許出願中(特願2015-209642)



解説: セラミックス特集号53(2018)No. 7

LI-TA-TI-O系赤色蛍光体

LTT固溶体のメリット

- ・組成を制御しやすい
- ・酸化物としての安定性
- ・焼成温度が低い
- ・希土類種による広い発光色

LTT系固溶体 (母体)

+

RE_2O_3 (発光中心)

↓

LTT:RE³⁺蛍光体

LTT:Eu³⁺蛍光体



可視光

ブラックライト

今回は
希土類以外の賦活材に着目

動機

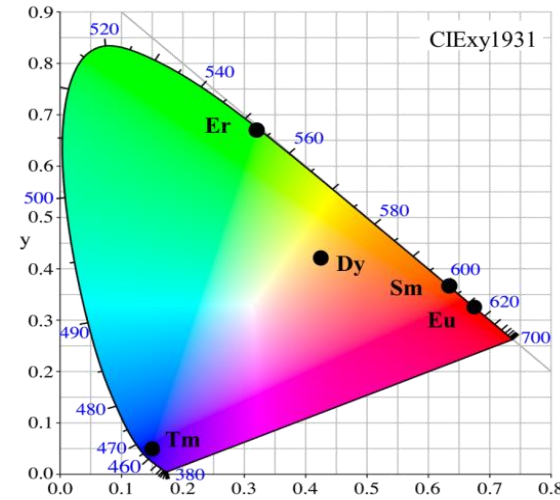
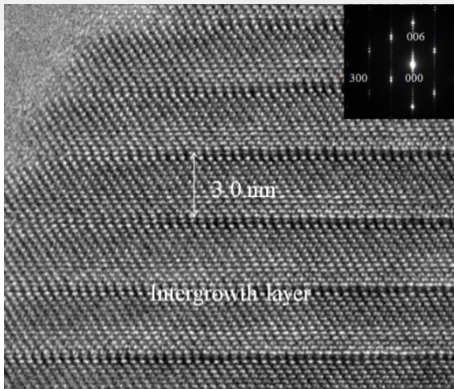
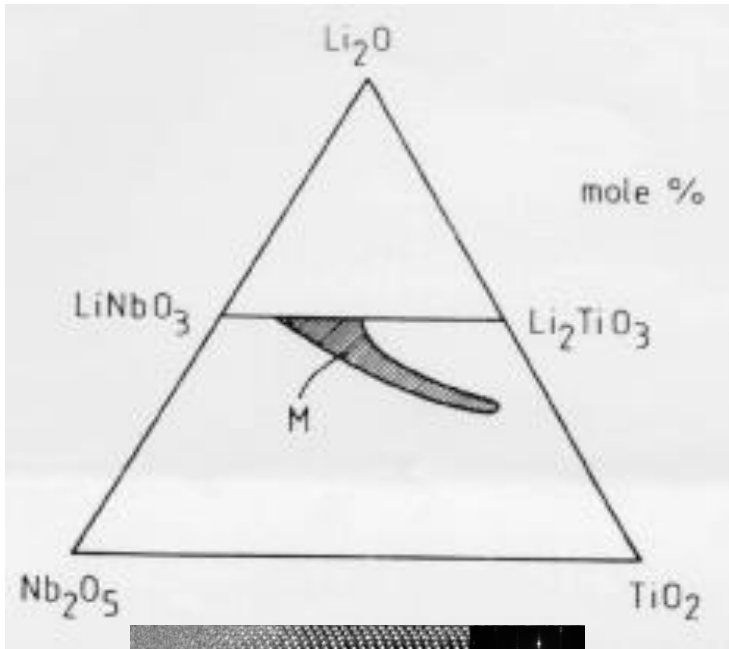
Motivation: **low energy**

Short sintering time

Lower temperature

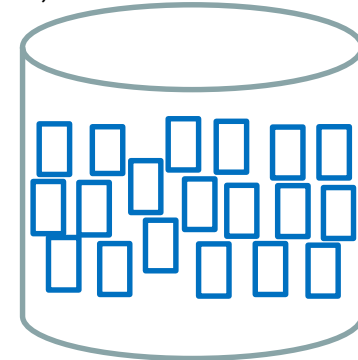
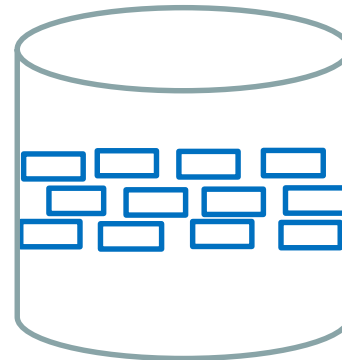
For good applications

M-phase area in Li-Nb-Ti-O system



Phosphors

H. Nakano et al., *Mate. Res. Bull.* 60 (2014) 766-770.

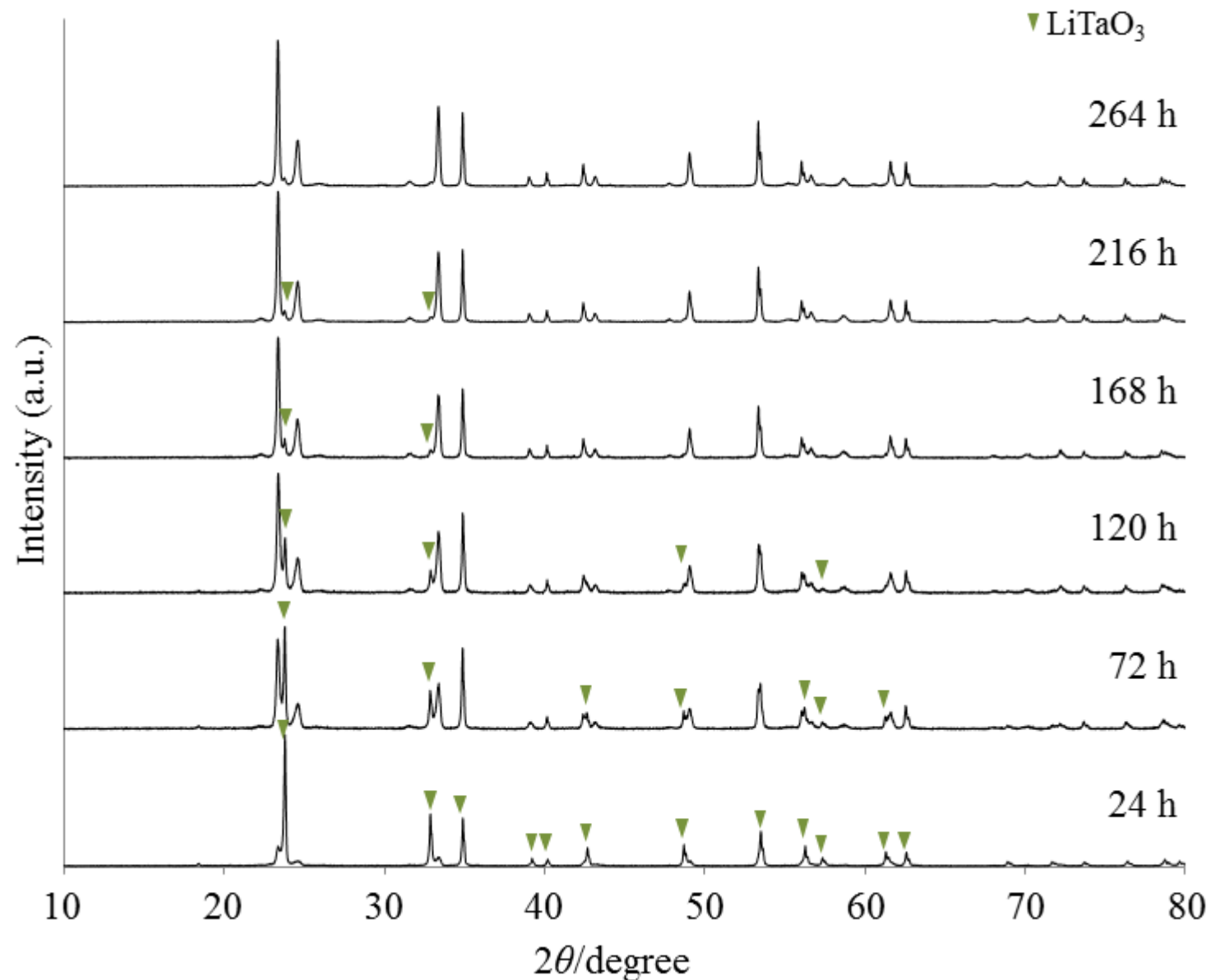


**Oriented
electroceramics**

Smith and West, *Mat. Res. Bull.* (1992)277
700°C2~3h preheating, 1000°C1-2days heating,
and 1100°C **2~10 days** for complete reaction.

H. Nakano et al., *Advanced Powder
Technology*, 28(2017) 2373-2379.

長時間焼成必要 (Tiの少ない領域)



小型加圧ガス雰囲気炉とプラズマ照射雰囲気炉

フルテック(株)社製 共同研究中

プラズマ照射雰囲気炉

加圧ガス雰囲気炉
国内特許出願2017年12月



酸化物の短時間
焼成技術を開発
中野裕美 豊橋工大
科学大の中野裕美教授
開発した。酸化物の短時間
焼成技術を開発し、
小室の加圧ガス雰
囲(Ａ)を維持し、
生物の乾燥や、
１℃を下げたに
コーンポテトの
を乾燥させるに
理のイライラ
用、乾燥時間を
たがって初期に
を焼成する。ボ
などの乾燥とし
き、輸入への進
められている。

開成炉で加圧約
の高圧で焼成、
セラミは酸化物
の材料を均等に
早く上げて材料
成した。焼成工
用電圧に比べて
の１分以内で
コングレーサー
フロアで加圧ガ
給・制御し、材
１００度Cまで
る。今回用いた
は、セラミック
のタンクが耐高
なり、その方向
間隙がわずか
用、乾燥時間を
たがって初期に
を焼成する。ボ
などの乾燥とし
き、輸入への進
められている。

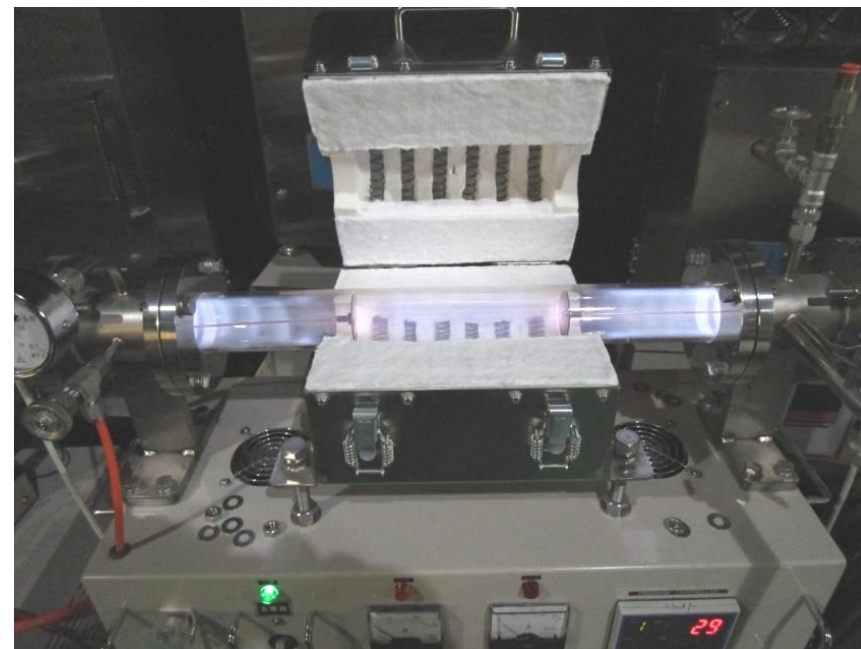
【北中専 中野
米を乾燥して高
交交試験は地
日 豊橋市米
ス株式会社(N
航空宇宙(NA
1970年に米
が連邦政府の
を始めるのは初

NASA初訪問
台湾総統

日刊工業新聞 2018.8.22



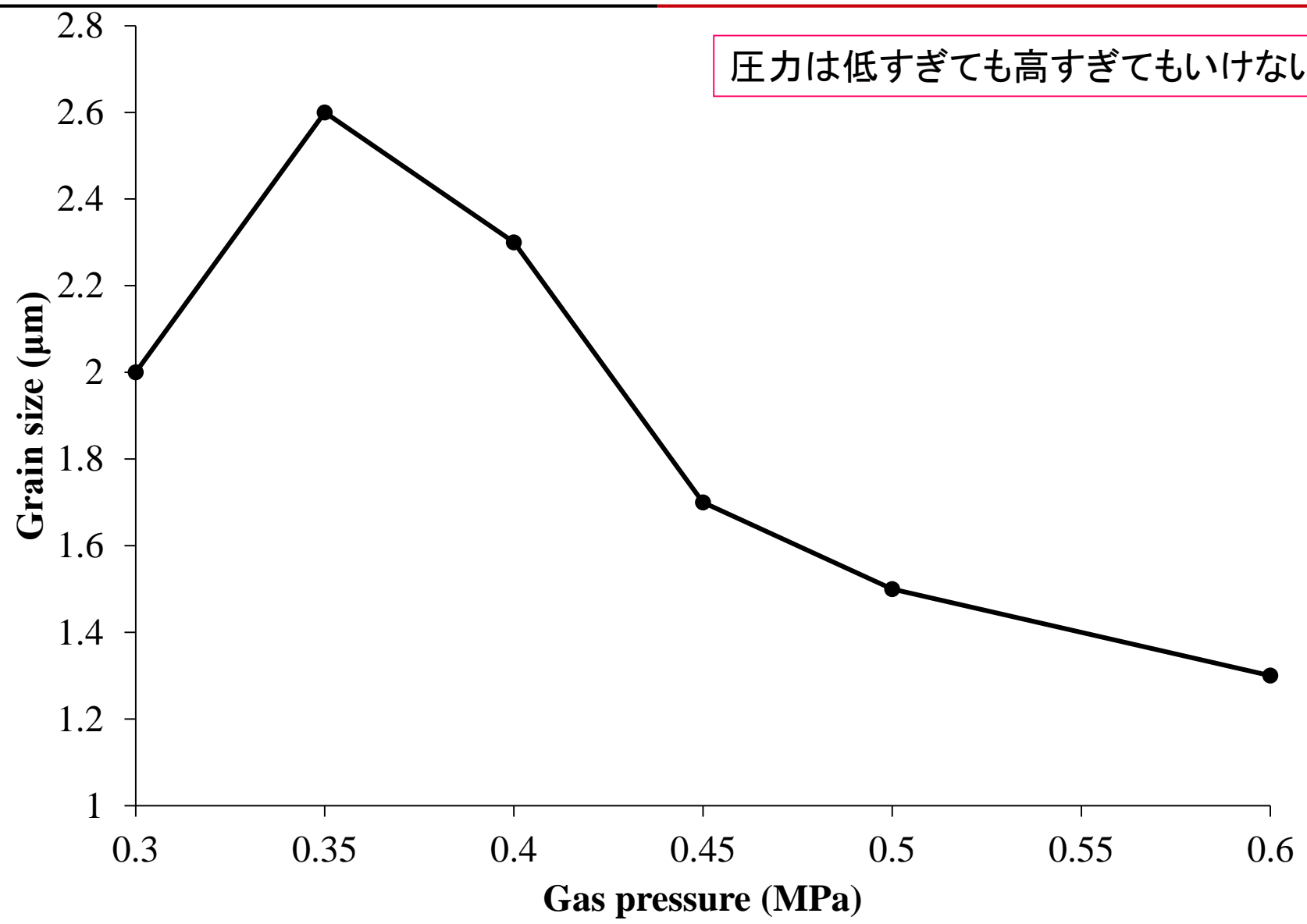
東日新聞1面 2018.8.18



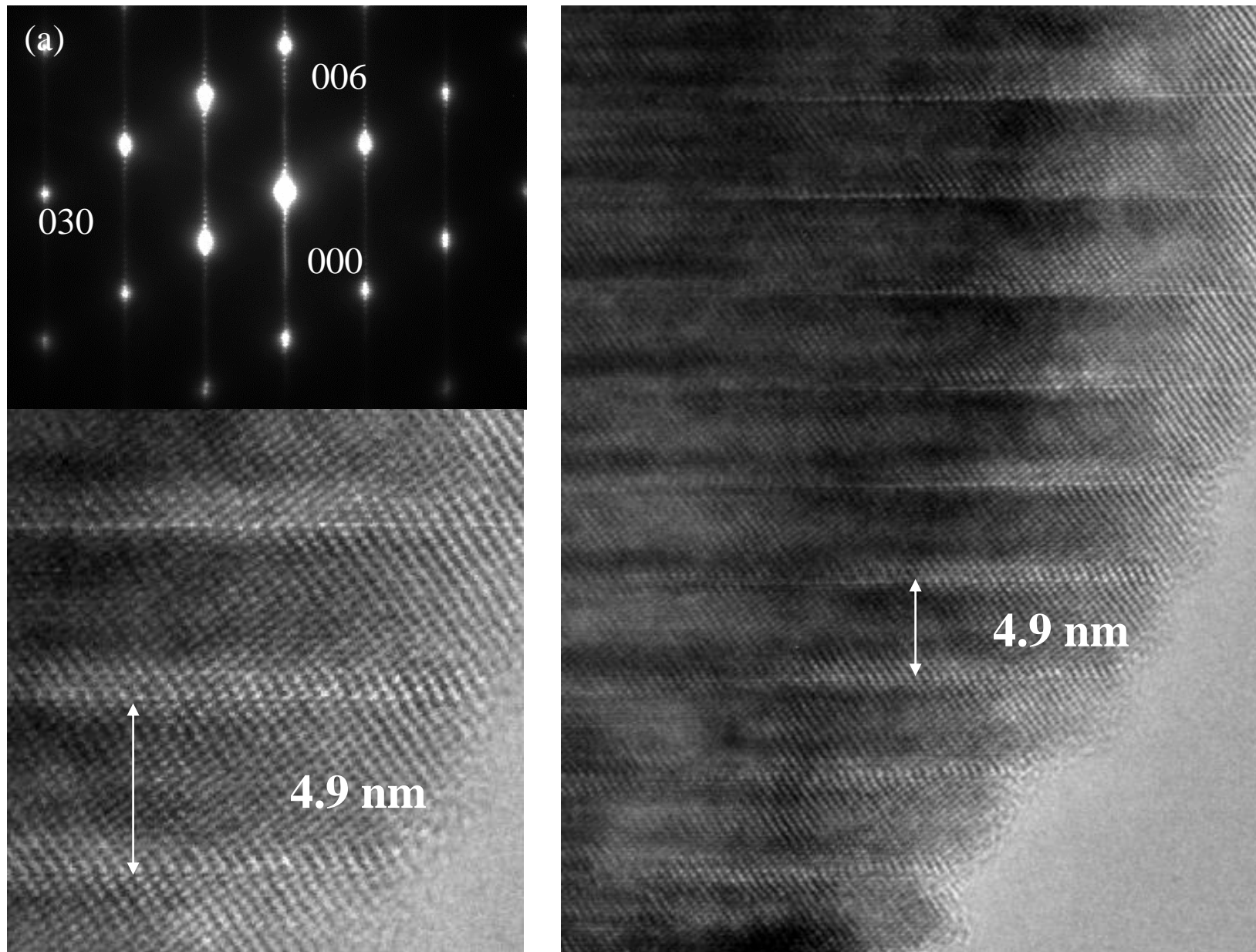
0.1~0.6MPa 1100度まで焼成可能
(1500度までの電気炉もある)

プラズマ照射電圧 ~9kVまで
真空引き / 酸素導入 / 酸素保持 時間を パルス制御

Relationship between grain size and gas pressure

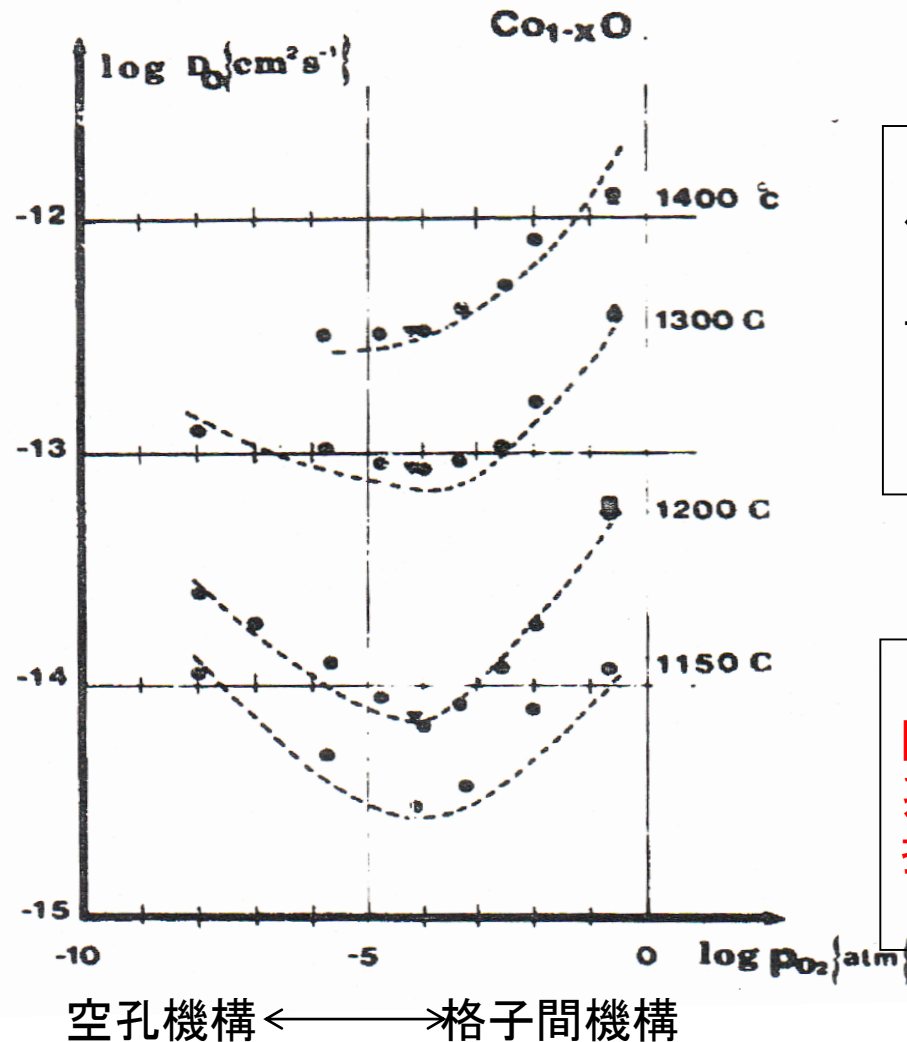


30分の焼成時間で均質な材料合成に成功



Ti 20 mol% at 1373 K for 30 minutes under 0.35 MPa

Mechanism



低酸素分圧: 空孔機構

高酸素分圧: 準格子間機構

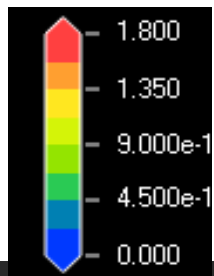
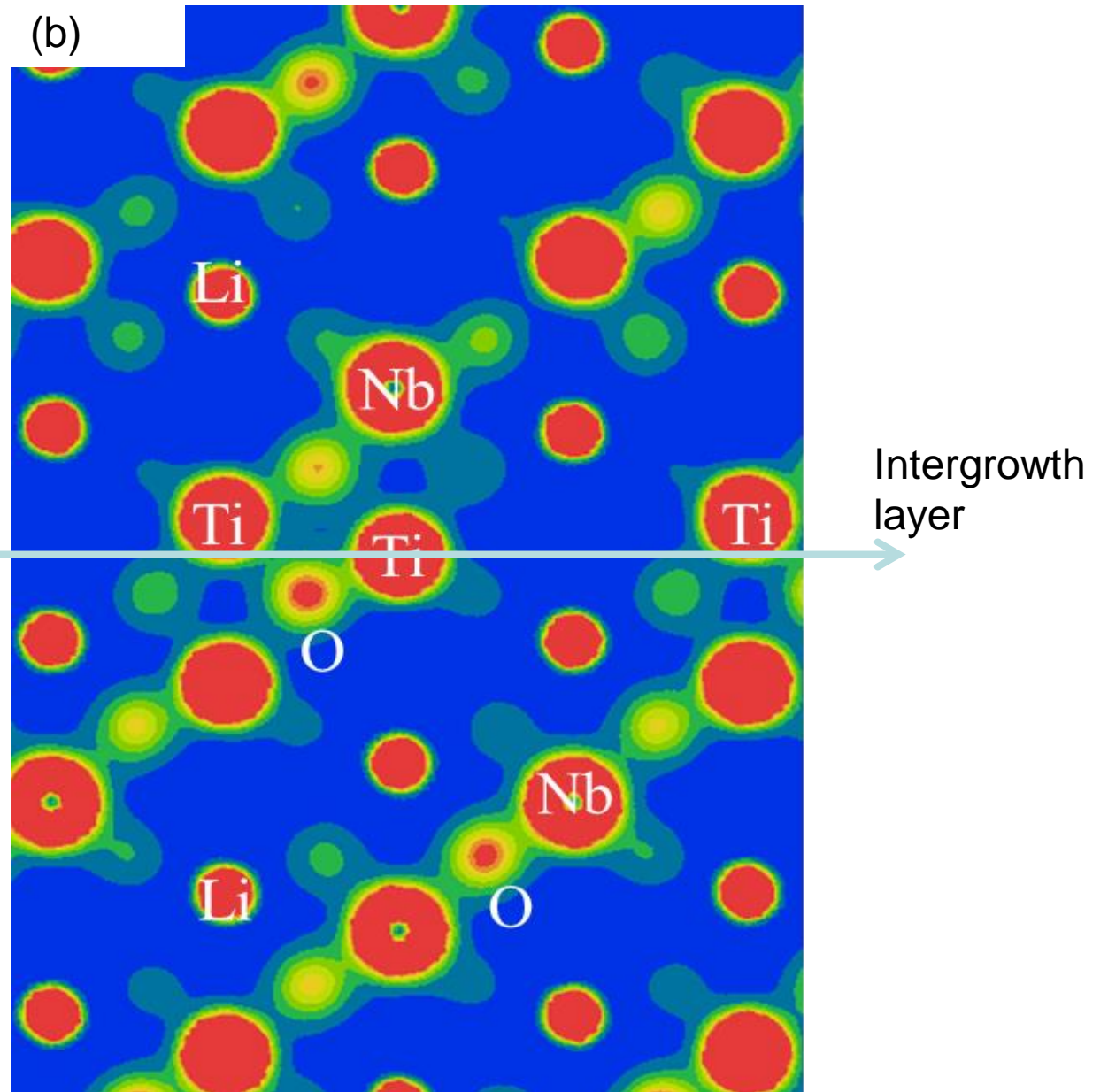
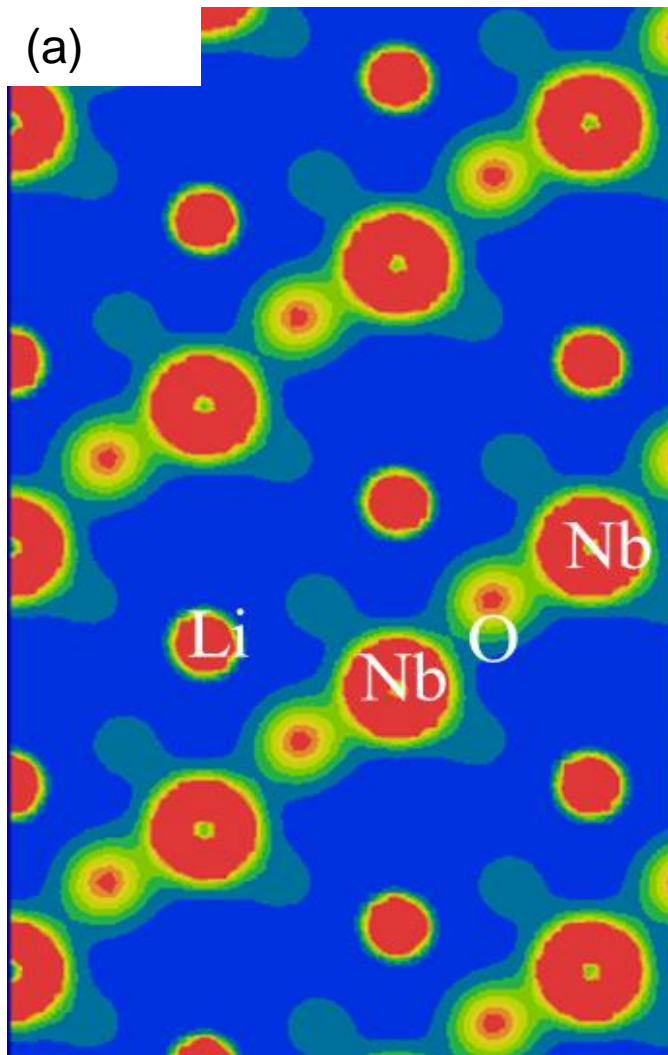
陽イオンの欠陥が優勢である系でも格子間酸素が関与した拡散があり得ることを提示

CoO中の酸素拡散係数の酸素分圧依存性

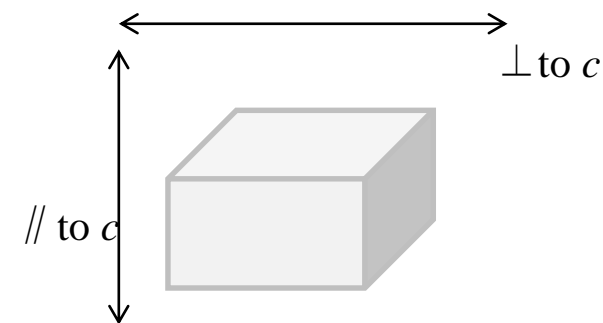
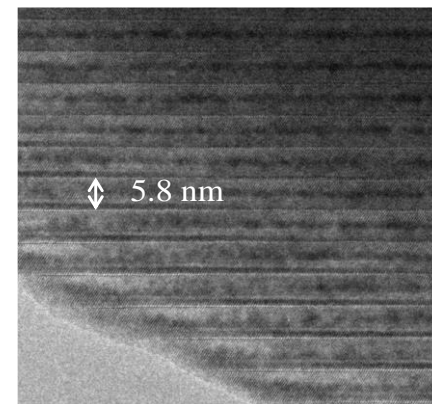
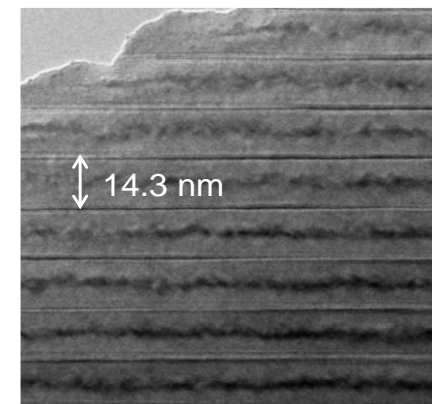
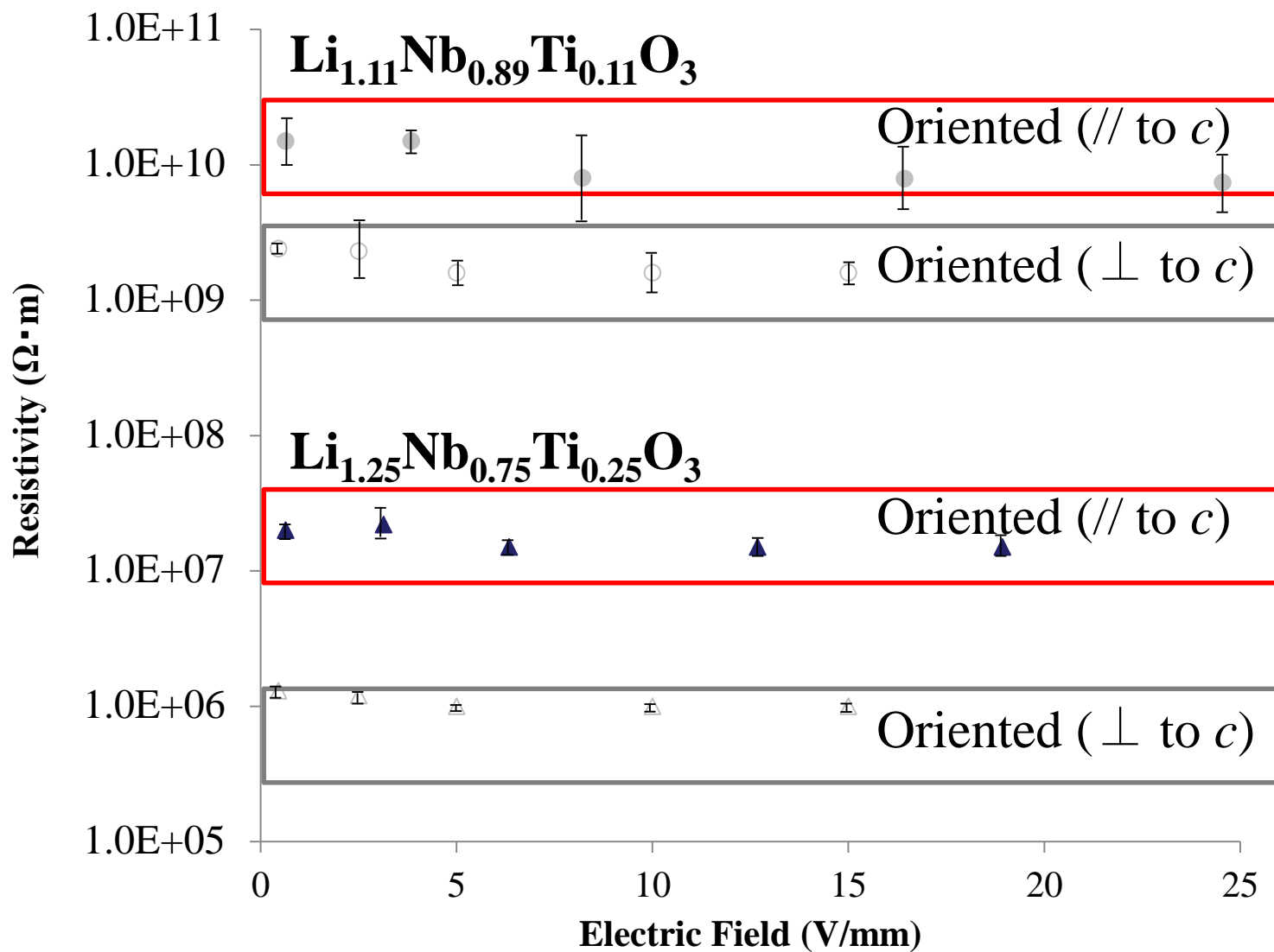
セラミックス25(11) (1990)

Solid State Ionics 28-30(1988) 1221

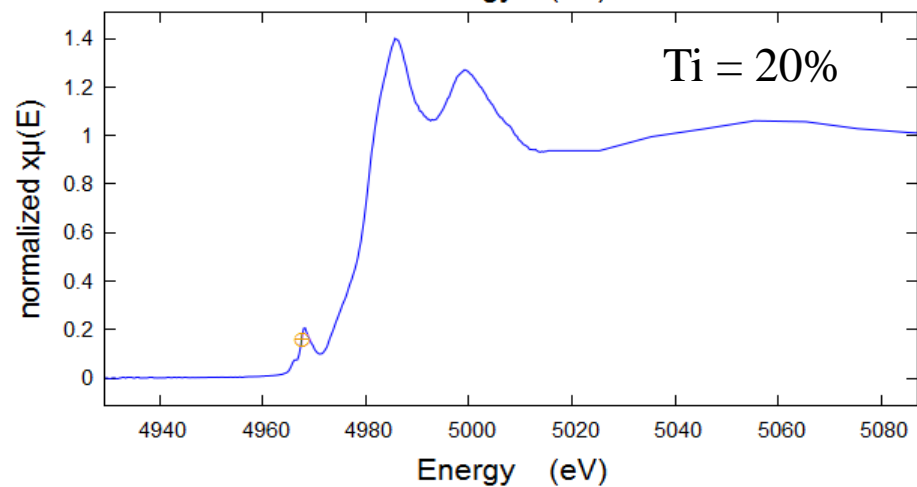
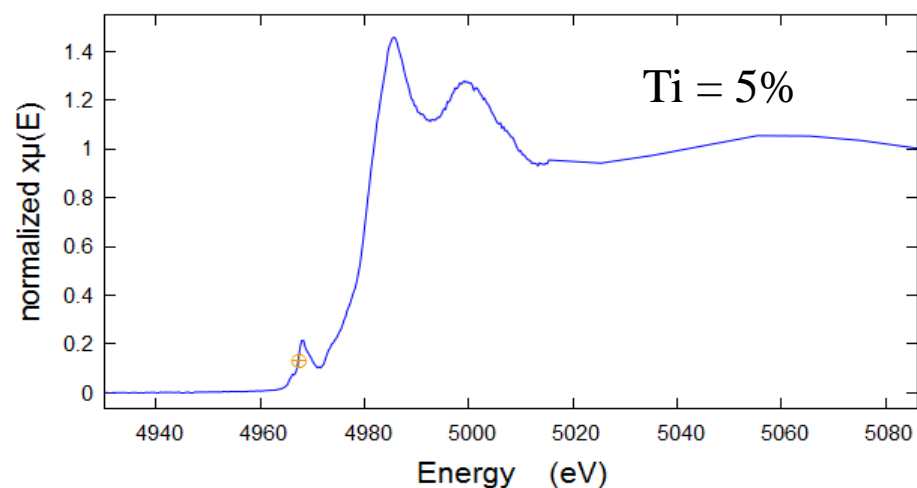
Mechanism of anisotropic motion of oxygen



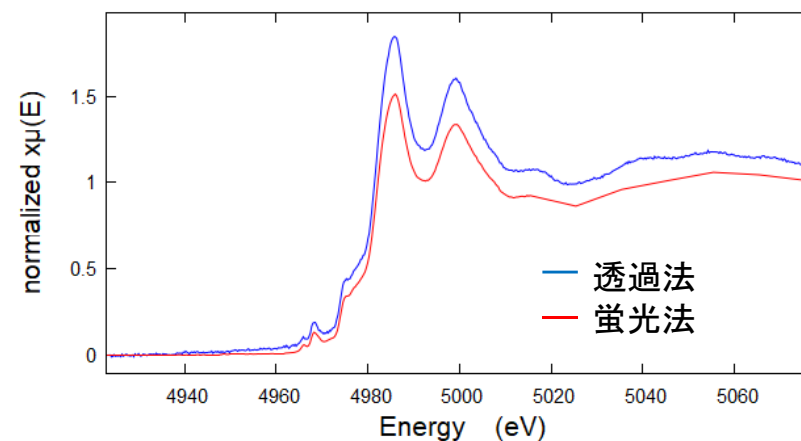
ELECTRIC RESISTIVITY VS COMPOSITION



		superstructure	Ti ³⁺	R-factor
$\text{Li}_{1.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$	Ti = 5%	Δ	17.7%	0.0135234
$\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$	Ti = 20%	\circ	26.5%	0.0197593

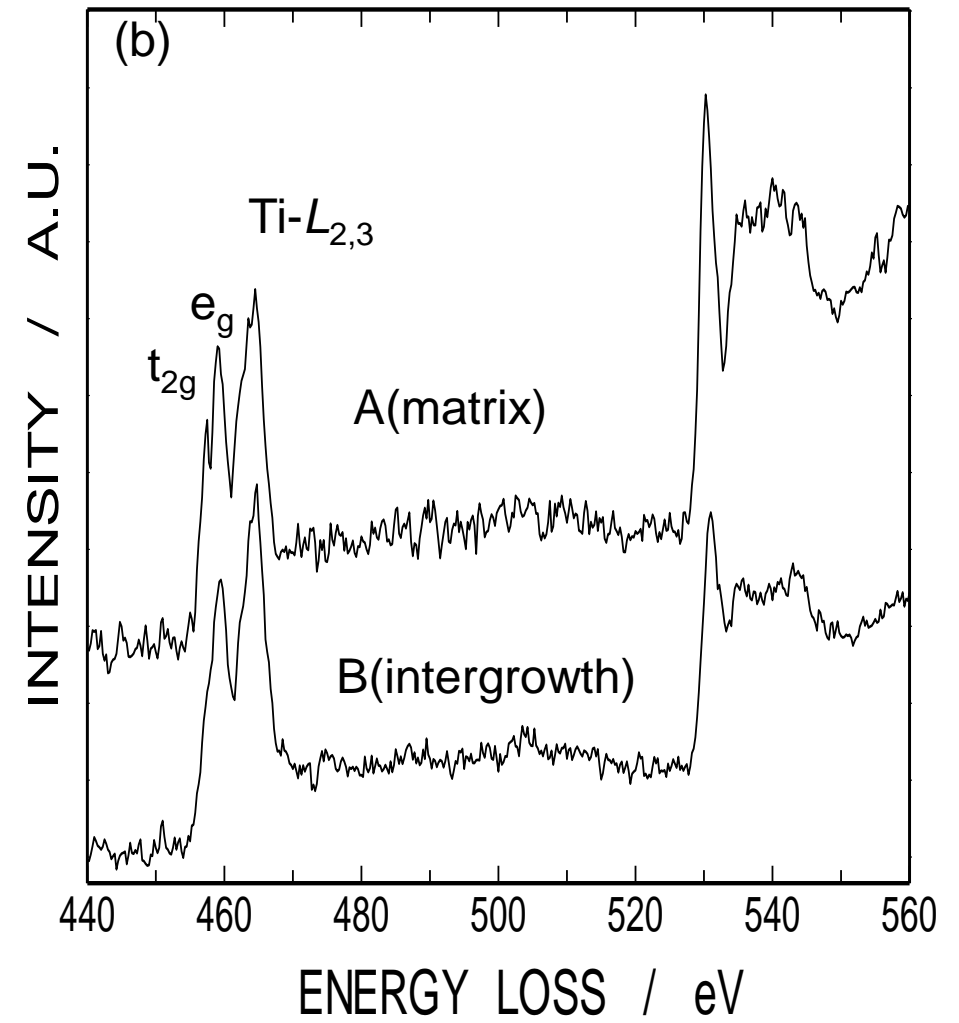
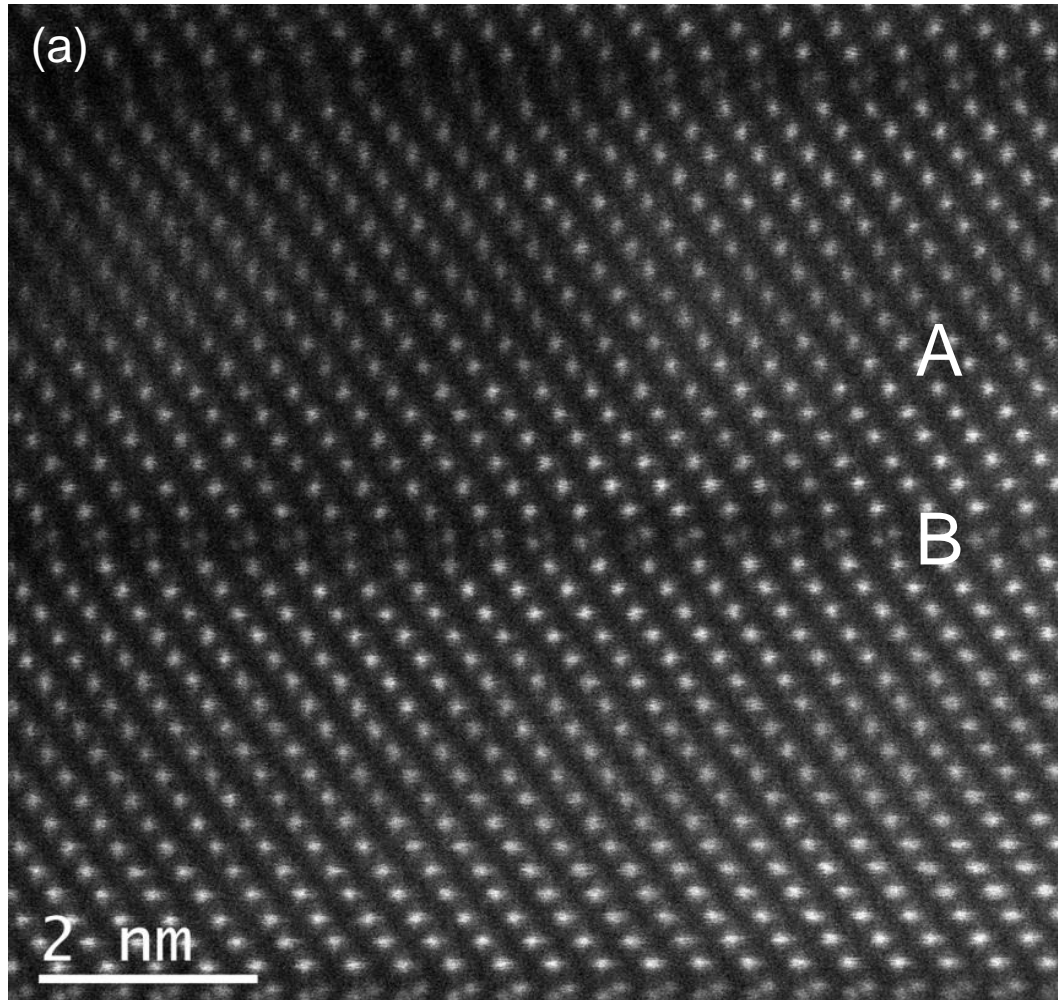


蛍光法は高めの値が出ているが
比較は可能

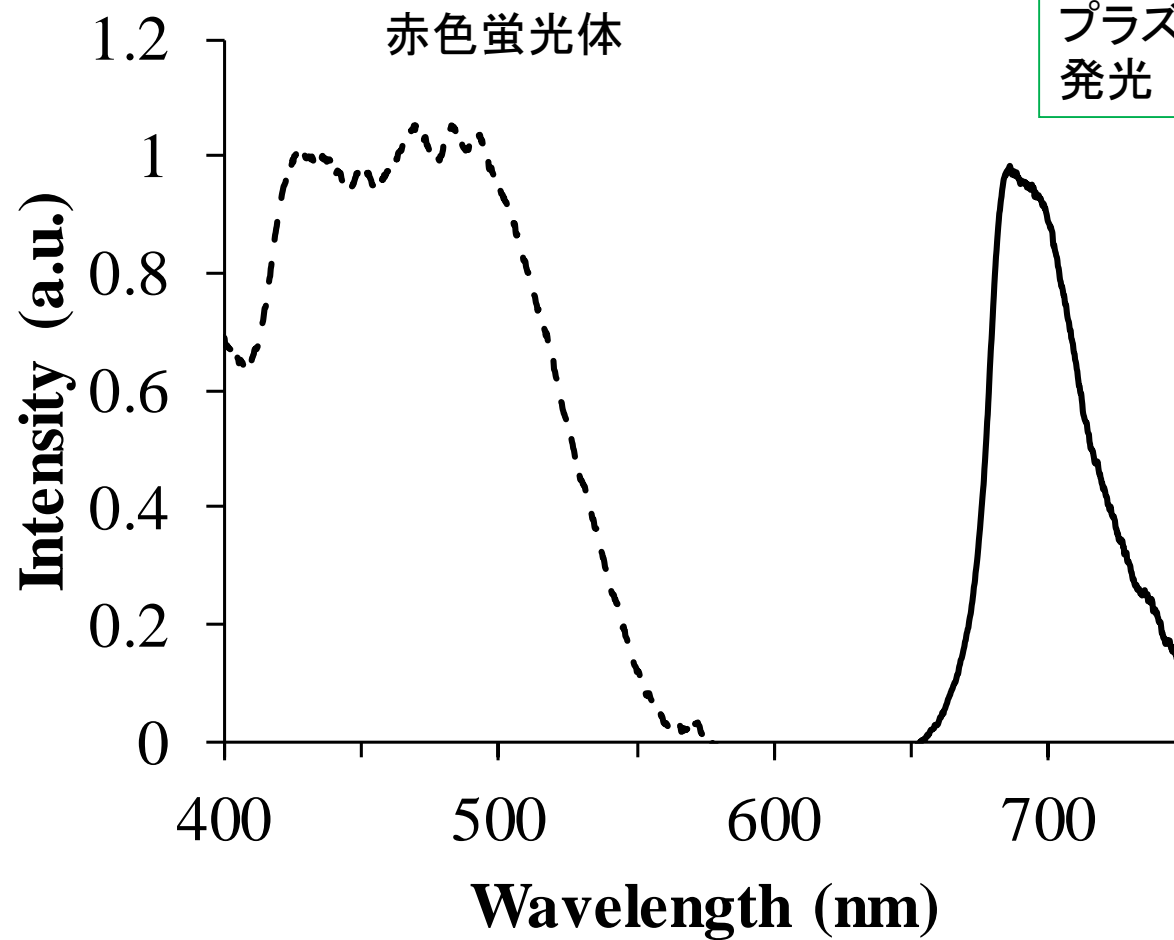


Ti-KのXANESスペクトル

HAADF-STEM image and EELS spectra



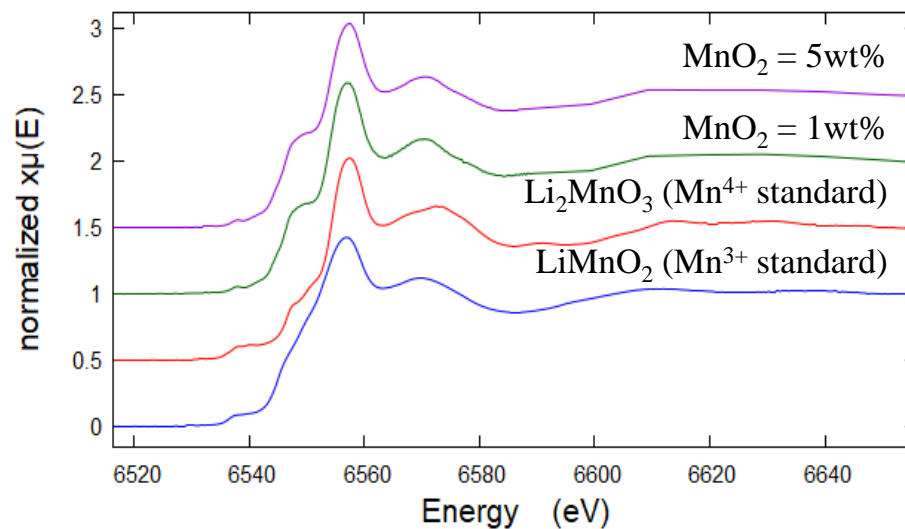
新規蛍光体 LTT:Mn⁴⁺



なぜ発光強度が低いのか？
Mnの価数に着目

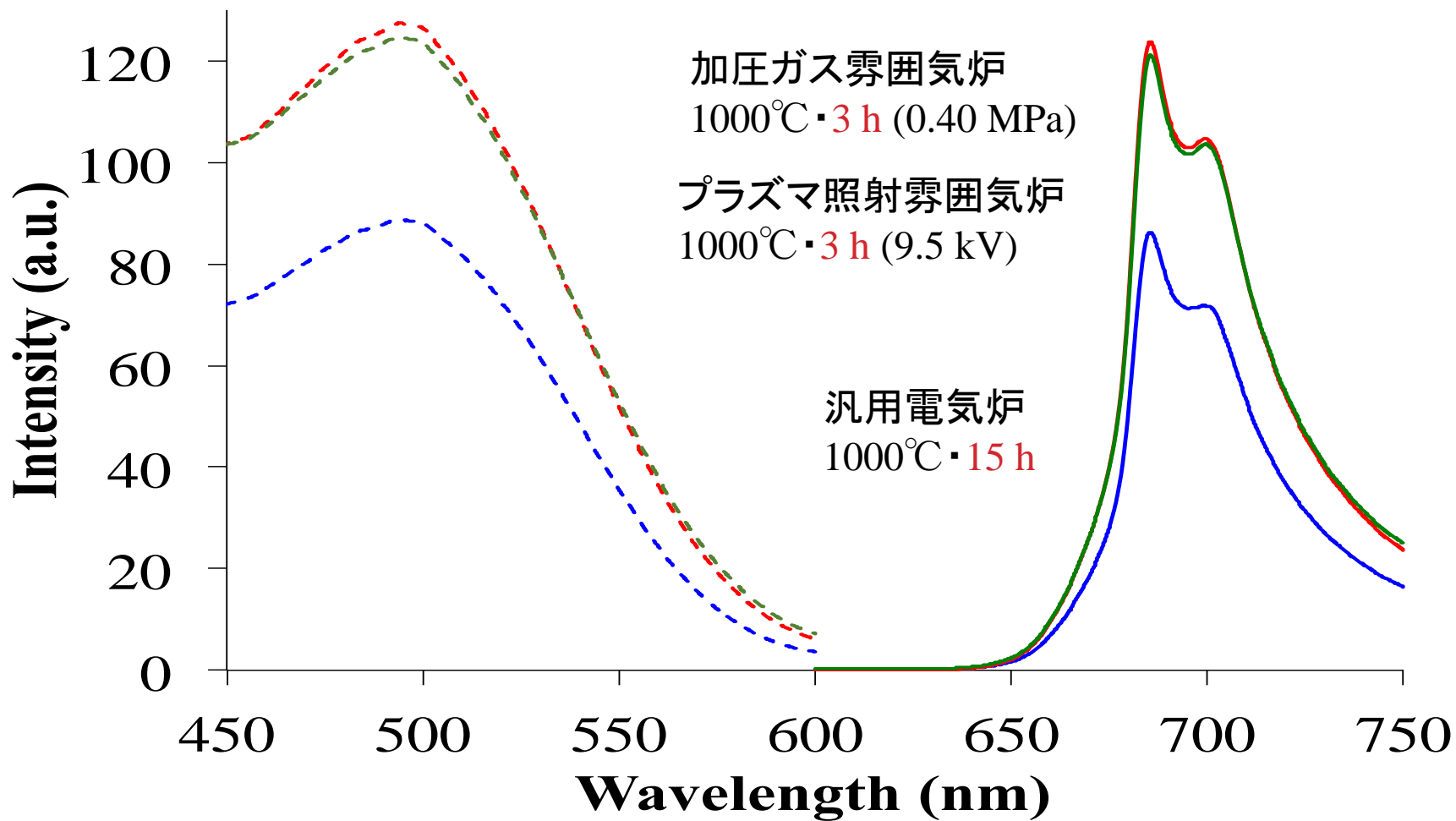
蛍光法

LTT: Mn ⁴⁺	Mn ⁴⁺
発光強度高い MnO ₂ = 1wt%	43.7%
MnO ₂ = 5wt%	37.5%



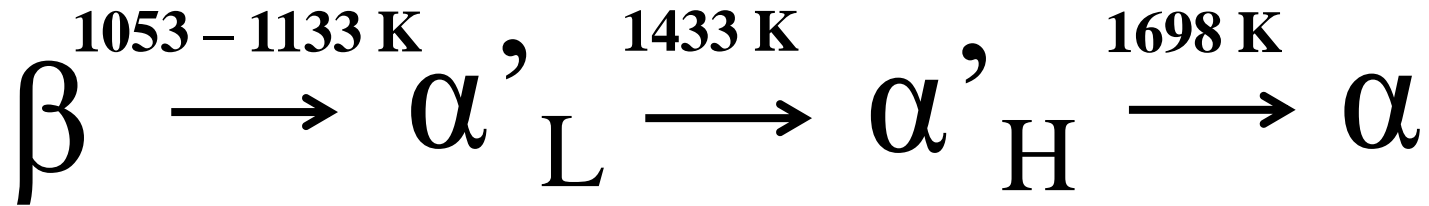
Mn-K のXANESスペクトル

Li₂TiO₃: Mn⁴⁺の励起・発光スペクトル



Li ₂ TiO ₃ : Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺
電気炉・加圧ガス雰囲気気炉 プラズマ照射雰囲気気炉	0%	100%	0%	100%

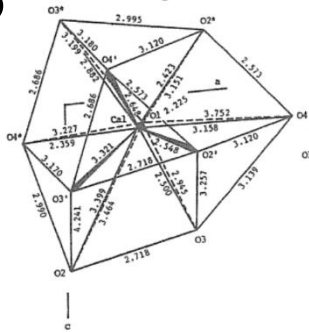
シリケートの構造相転移



大きなイオン半径を持つ添加剤
→安定化

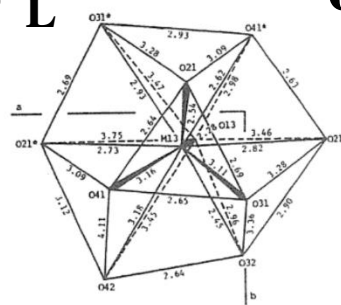
室温相：原子間距離 **短い**

β

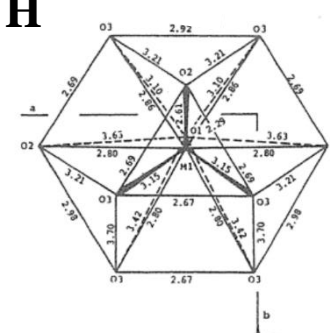


高温相：原子間距離 **長い**

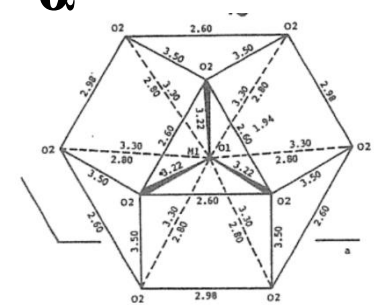
α'_L



α'_H

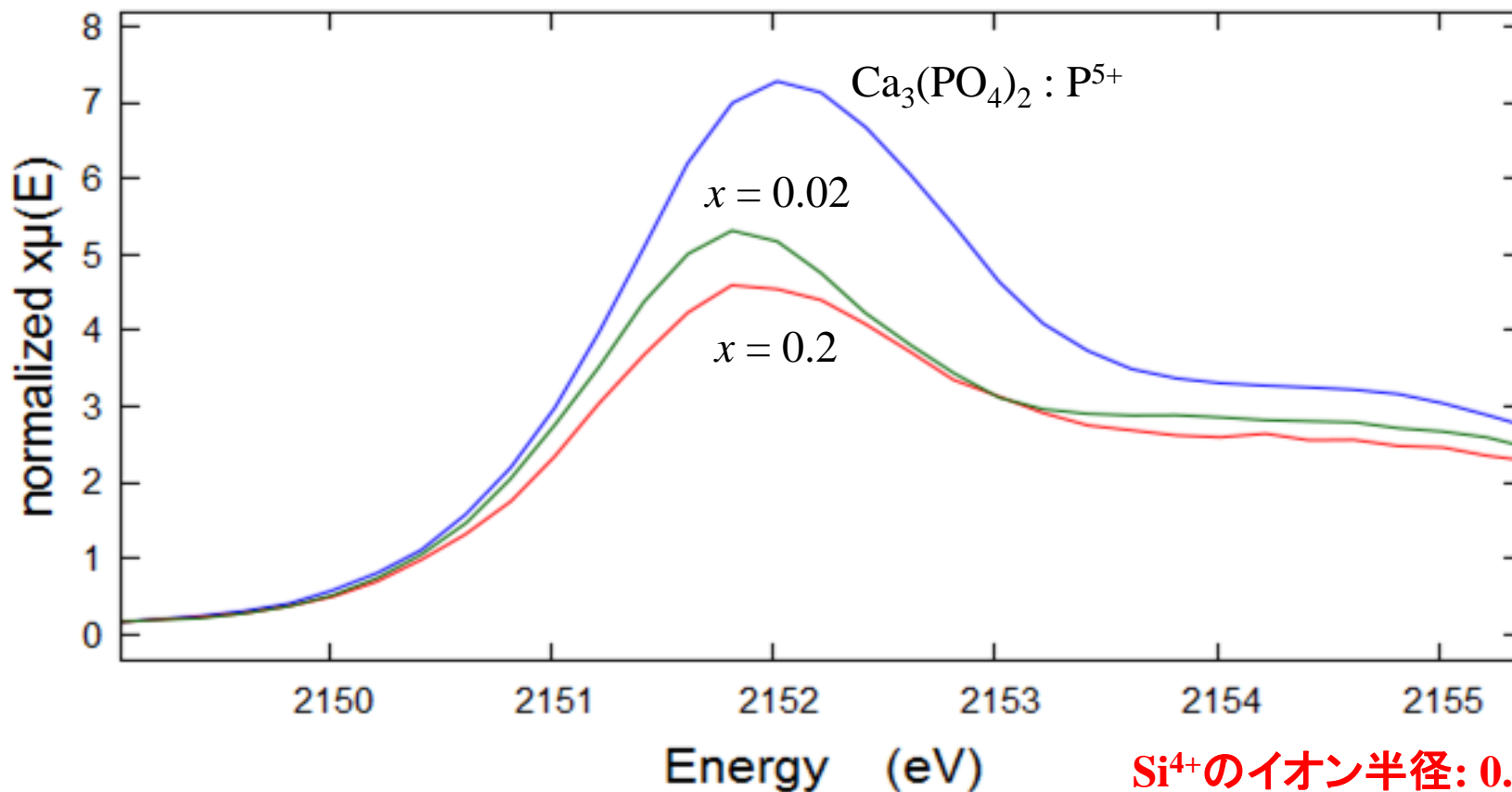


α



Udagawa, Semento Gijutsu Nempo. (1980)

シリケート中のPイオンの価数変化

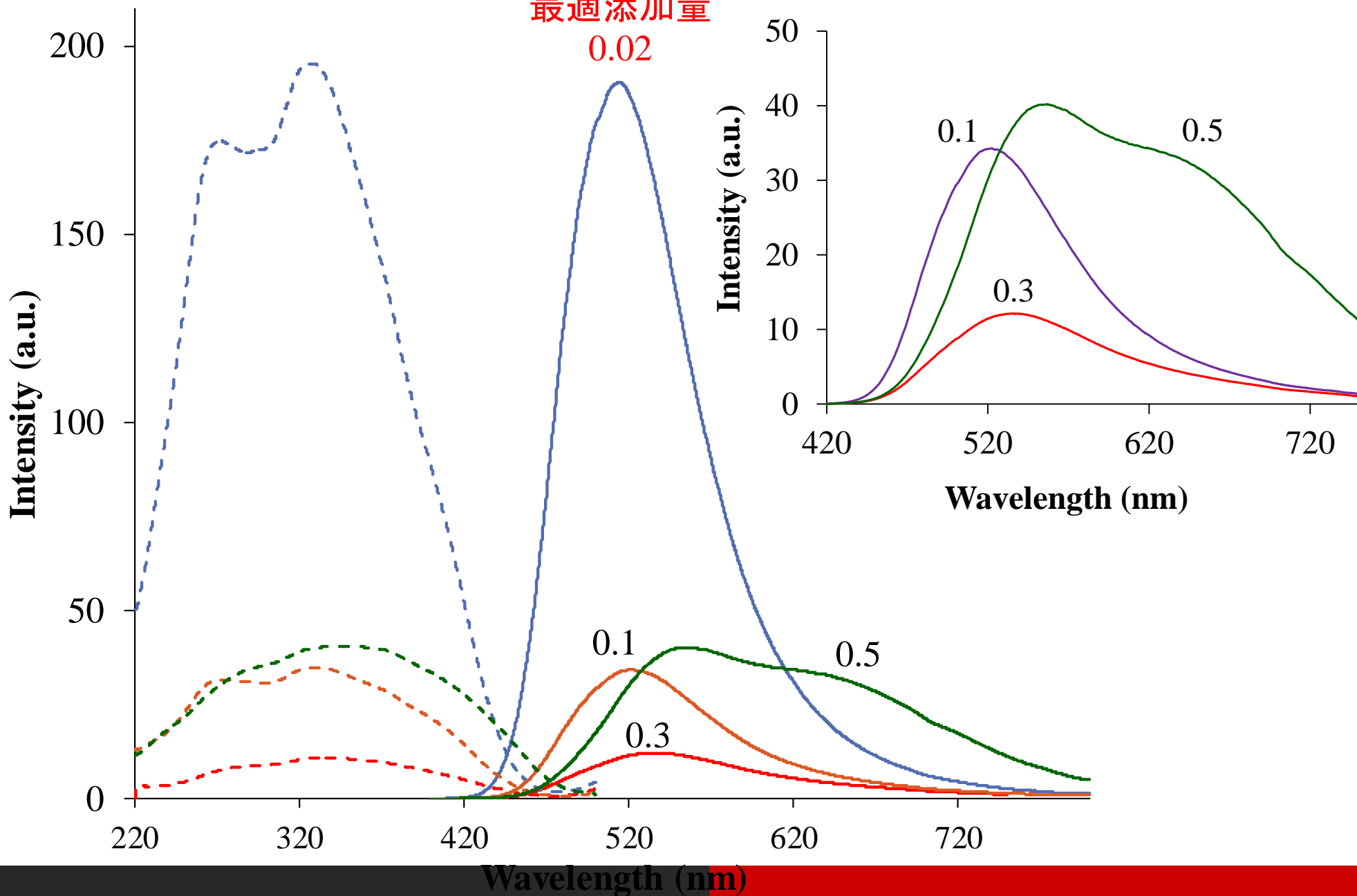


Sample	Energy (eV)	Effective ionic radius (Å)
Ca ₃ (PO ₄) ₂ : P ⁵⁺	2152.04	0.17
$x = 0.02, 0.2$	2151.82	
H ₃ PO ₃ : P ³⁺	2151.22	0.44

Eu添加量と励起・発光スペクトルの関係



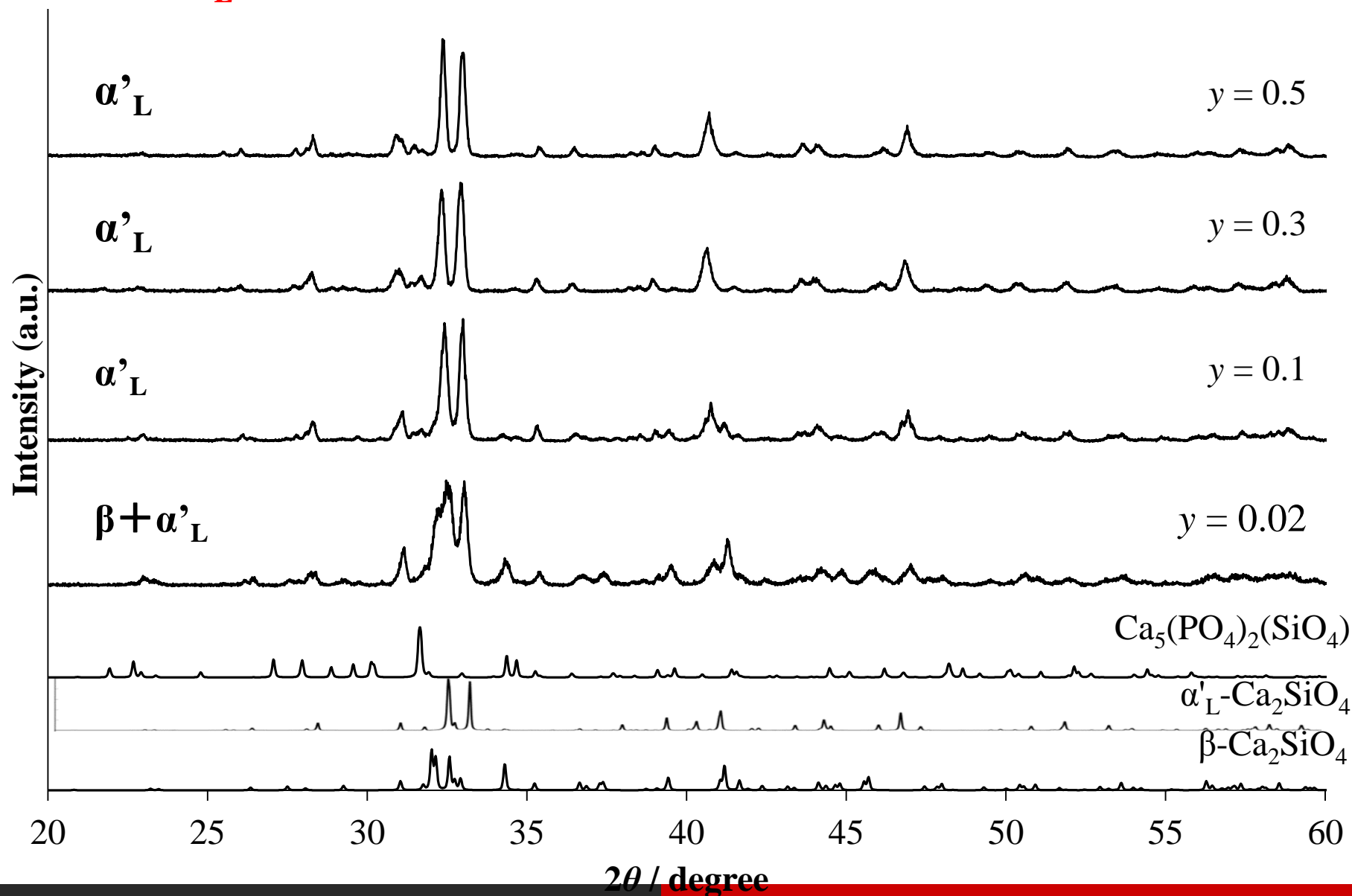
最適添加量
0.02



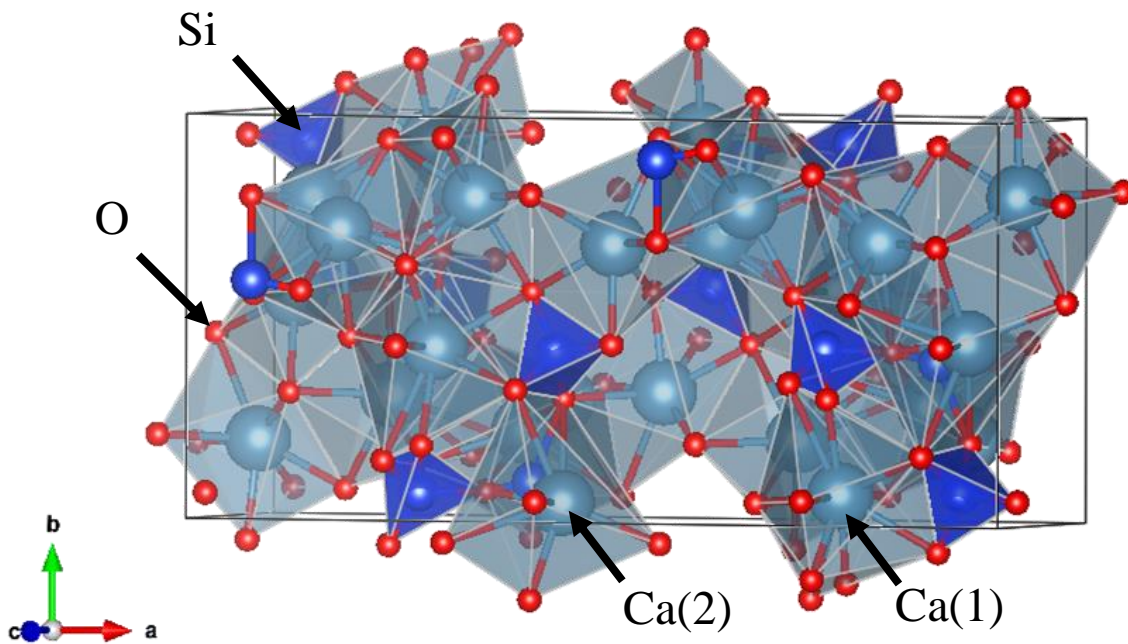
Eu添加量と結晶構造の関係



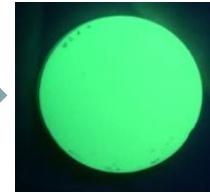
なぜ α'_L 相でEu-Oが短くなる黄色側に発光色がシフトするのか？



シリケート蛍光体のモデル図

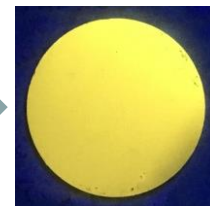


Ca(1)



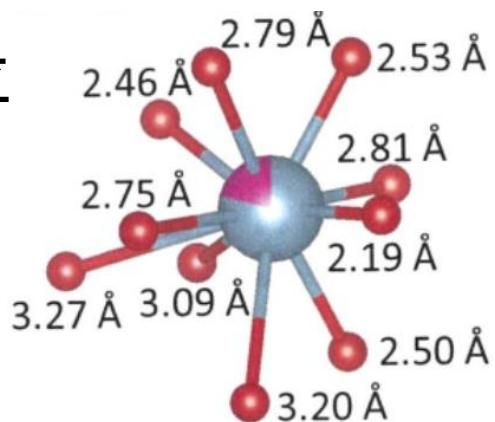
Ca(1)

Ca(2)

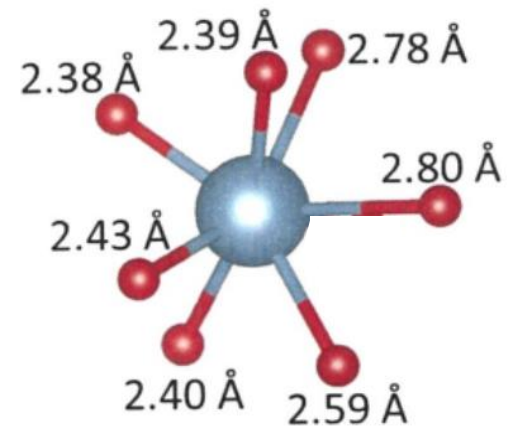


Ca-Oの原子間結合距離

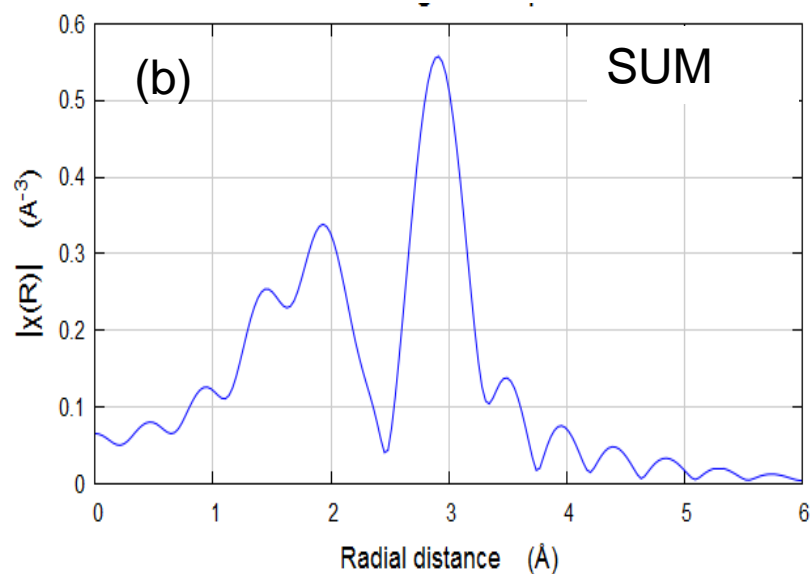
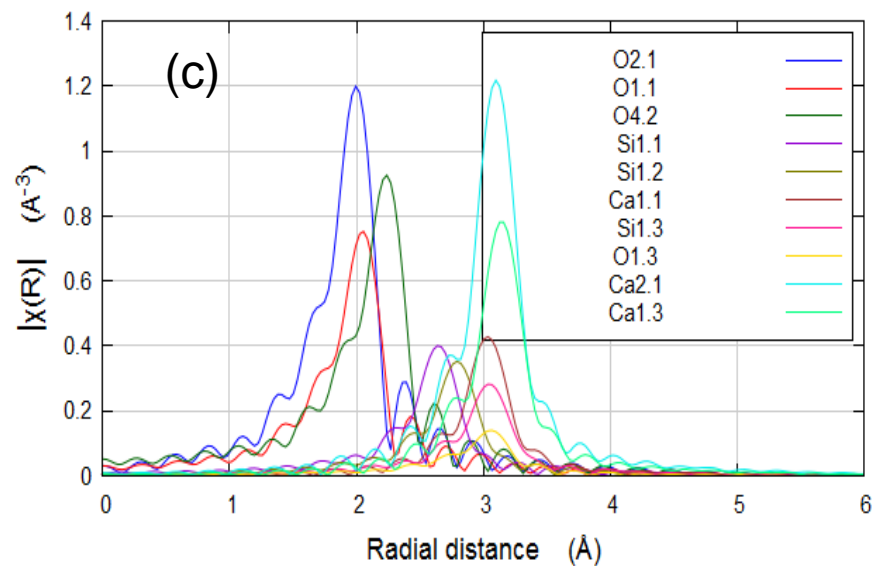
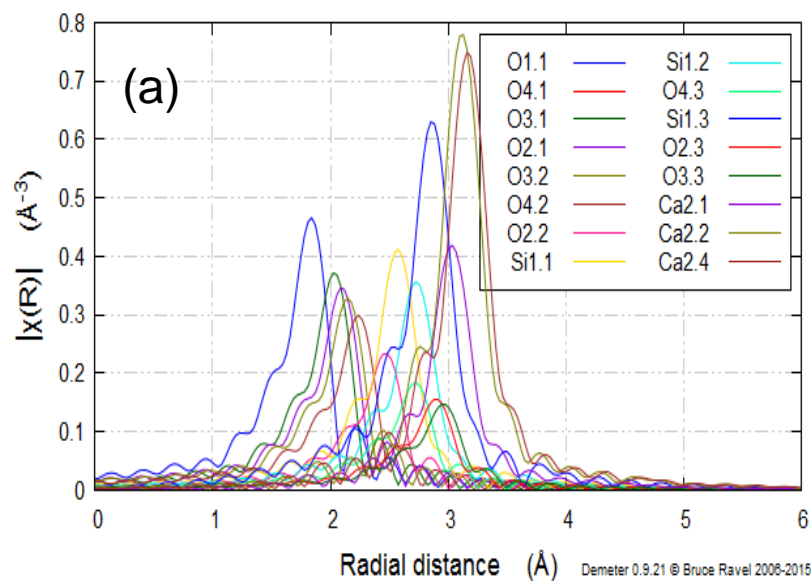
10配位
Ca(1)



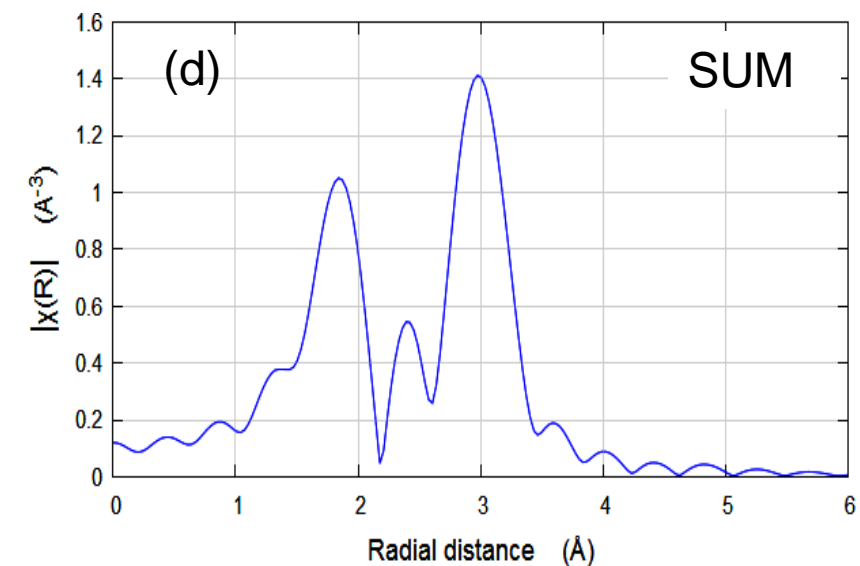
7配位
Ca(2)



XAFSによる配位環境の比較



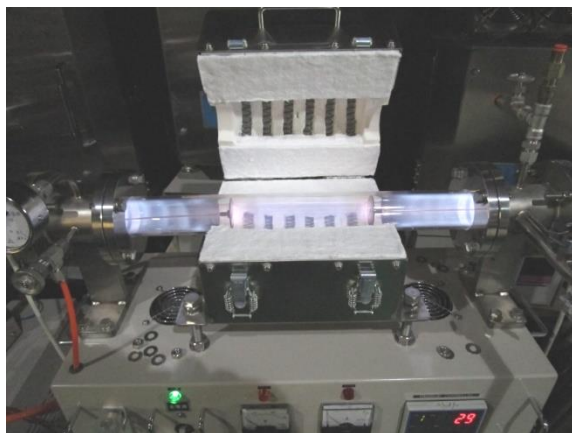
Ca(1)サイトに入る場合



Ca(2)サイトに入る場合

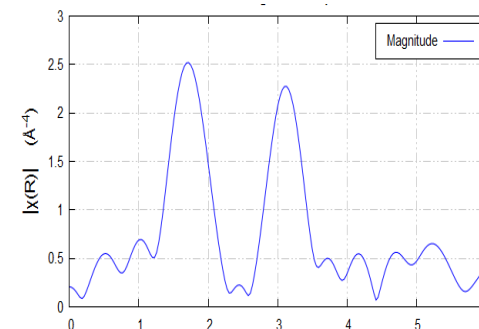
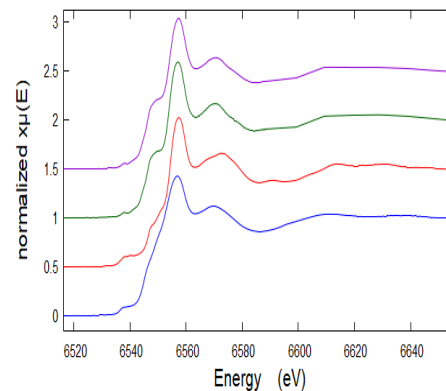
まとめ

プロセッシング: 反応場の工夫

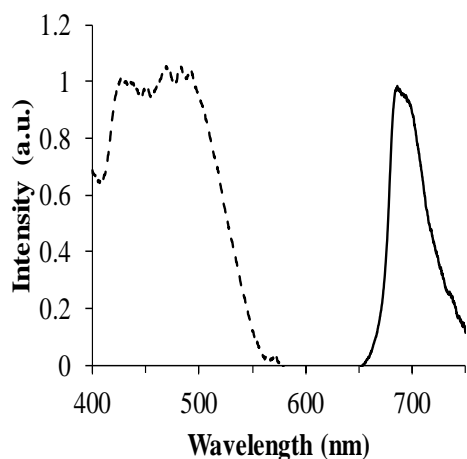


企業との共同研究

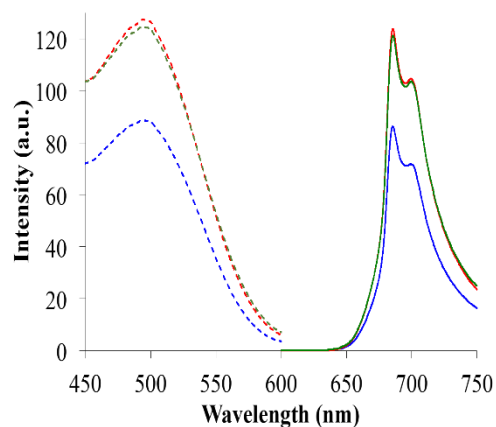
賦活材の価数変化、配位環境



新規蛍光体の合成

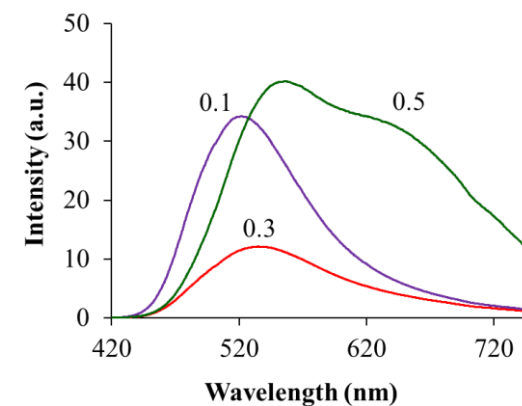
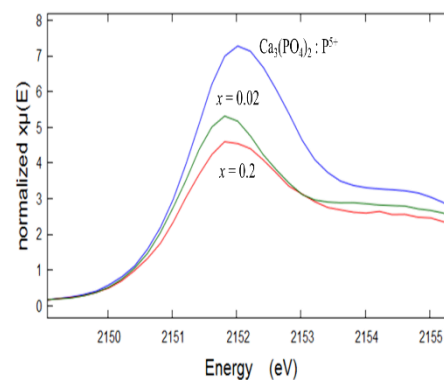


LTT:Mn⁴⁺



Li₂MnTiO₃:Mn⁴⁺

添加イオンの価数変化、配位環境



シリケート系:Eu²⁺



ご清聴ありがとうございました

謝辞:

田淵先生、東コーディネーター、各BL担当のスタッフ
のみなさまに感謝申し上げます。

科学研究費補助金 (No.16K06721) により遂行。

