



様々な反応場中での酸化物合成と元素の価数・配位環境の変化

中野裕美^{1,2}, 紙本小夏², 前田真志², 古田吉雄³

¹ 豊橋技術科学大学 教育研究基盤センター,

² 豊橋技術科学大学 工学研究科 環境・生命工学系, ³ (株)フルテック

キーワード：蛍光体, 反応場, 結晶構造, 発光特性

1. 背景と研究目的

反応場が材料合成に及ぼす影響を調べ、材料の特性と反応場の関係や反応促進のメカニズムを解明することが、本研究の目的である。今回、新規材料として酸化物蛍光体を小型プラズマ照射炉や汎用電気炉を用いて合成をし、それぞれの発光特性や結晶構造の比較を行った。紙面の関係上、行った研究の中から代表的な酸化物蛍光体について、ここに報告する。

2. 実験内容

$\text{Li}_2\text{TiO}_3:\text{Mn}$ 蛍光体を $\text{Li}_2(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ の組成式に基づき、秤量し・混合した。プレス成型した後、1073 K で 5 時間仮焼した。その後、汎用電気炉で 1273 K、1473 K で 15 時間それぞれ焼成した。得られた焼結体については、X 線回折 ((XRD) RINT-2500, Rigaku)、走査型電子顕微鏡 (JST-IT100, JEOL)、シンクロトロン放射光 (BL11S2, あいちシンクロトロン光センター)、分光蛍光光度計 (F-7000, HITACHI) を用いて組織、結晶構造、発光特性の評価・解析を行った。XANES 測定による Mn の価数を評価するための標準試料は、 Mn^{3+} として LiMnO_2 を、 Mn^{4+} として Li_2MnO_3 を使用した。フィッティングは、市販の Athena を使用して解析した。

3. 結果および考察

Li_2TiO_3 を母体材料とし、発光中心イオンとして Mn を添加した蛍光体を 1273 K と 1473 K で焼成し、発光特性を比較した (Fig. 1 (a))。発光強度は、焼成温度の上昇に伴い大幅に低下した。Mn 系蛍光体は Mn^{4+} イオンが発光中心となり Mn^{3+} イオンでは発光を示さない [1]。そこで、XANES により蛍光体の Mn 価数を測定した (Fig. 1 (b))。その結果、 Mn^{4+} 率は 1273 K で焼成した蛍光体で 100%、1473 K で焼成した蛍光体で 61.1% と、 Mn^{4+} 率と発光強度の関係が明確になった。また、焼成温度が高温になると Mn^{3+} 率が高くなった理由は、焼成温度の上昇に伴い電気炉内の酸素分圧が低下したことにより、Mn 価数が 4 価から 3 価になったためであると結論付けた。

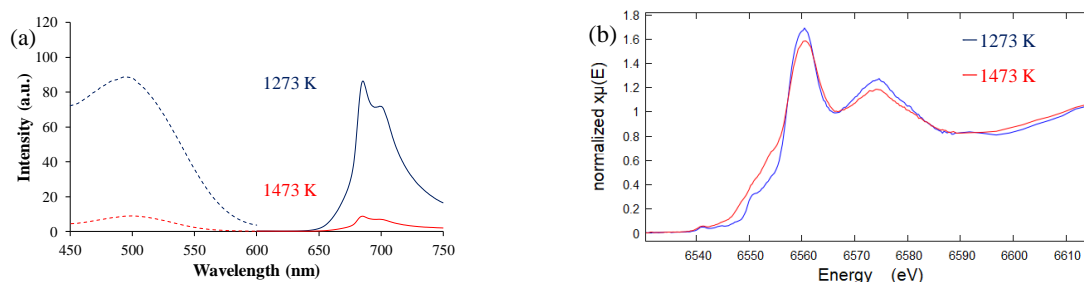


Fig. 1 $\text{Li}_2(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 蛍光体の本焼温度変化による発光特性 (a), および Mn K-edge XANES スペクトル (b).

4. 参考文献

[1] Enhancement of the luminescence efficiency of $\text{Li}_2\text{TiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ red emitting phosphor for white LEDs, K. Seki, S. Kamei, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Ceram. Processing Res. 14 S1, (2013) 67.

謝辞：本研究の一部は、科学研究費補助金 (基盤研究 C No.16K06721) により遂行したので、記して謝意を表します。また、田淵雅夫教授、BL スタッフの皆様、コーディネーター各位には、有用なアドバイス、実験支援等をいただき、深く感謝申し上げます。