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フルテック(株)

キーワード: 蛍光体, 反応場, 結晶構造, 発光特性

1. 測定実施日

AichiSR

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)

2. 概要

本研究の概要は、反応場が酸化物材料の合成に及ぼす影響を調べ、材料の特性と反応場の関係や、特性向上のメカニズムを解明することである。

今回、新規材料として酸化物蛍光体を、加圧ガス雰囲気炉、プラズマ照射雰囲気炉、汎用型電気炉を 使って合成をし、それぞれの発光特性や結晶構造・組織の比較を行った。また、発光中心イオンの価数 変化や配位環境については、あいちシンクロトロン光センターのビームラインを使用し、詳細な評価・ 解析を行った。その結果、多くの新知見を得ることができた。紙面の関係上、今回行った測定の中から 酸化物蛍光体について、何度もトレースし信頼性の高い結果についてここに報告する。

3. 背景と研究目的

3-1 背景

低温・短時間で材料を合成するために、様々な焼成炉の開発が進んでいる。マイクロ波、ミリ波焼結、 熱プラズマ焼結、パルス通電焼結、超高圧焼結など常圧〜加圧焼結まで多種・多様な焼結法がある。そ の中で、小型・軽量で、①比較的低い加圧により反応場を変化させることのできる加圧ガス雰囲気炉と、 ②プラズマ照射により反応場を制御するためのプラズマ照射雰囲気炉について、(株)フルテック(電気炉 メーカー)との共同研究により、性能をチェックしながら評価・開発を進めている。前者の加圧ガス雰囲 気炉は 2017 年 12 月に国内特許を出願し、現在は PCT 特許出願を準備中である。

3-2研究目的とシンクロトロン光の必要性

研究の目的とシンクロトロン光の必要性を以下に示す。

 Li₂TiO₃やLi₂O-Ta₂O₅-TiO₂ (LTT)を蛍光体の母体材料として、Mn⁴⁺イオンを添加した蛍光体材料を、 加圧ガス雰囲気炉、プラズマ照射雰囲気炉、汎用型電気炉を使って合成し、発光特性、結晶構造、 組織、Mn 価数、配位環境について比較する。Mn 添加量が少ないため、BL5S1 により XAFS で確 認をする必要がある。

- Li₂O-M₂O₅-TiO₂ (LMT, M = Nb or Ta) 固溶体中のTiイオ ンは、周期構造を形成する際、インターグロース層が Ti³⁺イオンになることがこれまでの XAFS や EELS 解析 により分かってきた[1]。今回、Li₂O-Ta₂O₅-TiO₂(LTT) 系 について、Mn 蛍光体の母体材料に用いた場合、Ti や Mn の価数変化と発光特性の関係性について、BL5S1 に より XANES で確認をする。
- 3. シリケート蛍光体については、添加剤としての P、Al、 Eu が及ぼす発光特性への影響を検討する。Pイオンにつ いては BL6N1 により、また Al と Eu イオンについては BL1N2 により XANES 測定により確認する。

4. 実験内容

LTT 固溶体は、Li_{1+x}Ta_{1-x}Ti_xO₃(0.11 $\leq x \leq 0.33$)の組成式に 従い合成をした。出発原料は、Li₂CO₃、TiO₂、Ta₂O₅(>99.0%) を用いた。初期粉末を秤量後、遊星型ボールミルでエタノー ルにより湿式混合を行った。その後、プレス成型し、1073 K で5時間仮焼後、1373 K で15時間、汎用型電気炉(光洋サ ーモシステム(株))で焼成を行った。焼成のために用いた、 加圧ガス雰囲気炉((株)フルテック製)をFig.1に、プラズ マ照射雰囲気炉((株)フルテック製)をFig.2に示す。

LTT: Mn 蛍光体は、Li_{1+x}Ta_{1-x}Ti_xO₃(0.11 ≤ x ≤ 0.33) に対して、

Fig.1 加圧ガス雰囲気炉 [2]



Fig.2 プラズマ照射雰囲気炉

MnO₂を 0.2 wt%~5 wt%添加し、十分に粉砕・混合後、プレス成型し、1073 K で 5 時間仮焼した。その後、汎用型電気炉で 1373 K で 15 時間焼成した。また、一部はプラズマ照射雰囲気炉にて、9.5 kV のプラズマ電圧下で、1273 K で 3 時間焼成を行った。加圧ガス雰囲気炉については、ガス圧を常圧~0.6 MPa の範囲で変え、1273 K で 3 時間焼成を行った。

Li₂TiO₃: Mn 蛍光体については、Li₂(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃の組成式に基づき秤量し、十分に粉砕・混合後、プレス成型し1073 K で 5 時間仮焼した。仮焼後、汎用型電気炉で1273 K で 15 時間焼成した。また、加 圧ガス雰囲気炉では0.40 MPaの圧力下で1273 K で 3 時間焼成を行い、プラズマ照射雰囲気炉では9.5 kV のプラズマ電圧下で1273 K で 3 時間焼成を行った。

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 (BL5S1, 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 Ti の価数評価については、透過法と蛍光法で測定し比較した。Ti 濃度が 10~25%と比較的濃いため、BN を用いて希

釈し 30 分間めのう乳鉢を使って均質に混合した後、測定した。Ti 価数を評価するための標準試料は、Ti³⁺として Ti₂O₃を、Ti⁴⁺として Li₄Ti₅O₁₂を使用した。また、Mn 価数を評価するための標準試料は、Mn³⁺として LiMnO₂を、Mn⁴⁺として Li₂MnO₃を使用した。線形結合フィッティングには、Athena を用いた。



Fig. 3 Ti-Kの XANES スペクトル 透過法と蛍光法の比較

5. 結果および考察

目的に示した1及 び2について成果が 得られたので、詳し く報告する。

LTT (Ti 25%) 固溶体 について、BL5S1 で 透過法と蛍光法で Ti 価数を測定した。そ の結果、蛍光法のほ うが Ti³⁺率はやや高



Fig. 4 (a) LTT (Ti 25%): MnO₂ = 1 wt% 蛍光体の発光特性および (b) Mn-K の XANES スペクトル

めの値を示すことがわかった。その理由として、Fig.3に示すように、透過法のほうがピークがシャー プであり、これに比較し蛍光法のほうがややピークがつぶれ、標準試料とのマッチングの際、高めの値 が出る傾向を示した。また蛍光法の場合、自己吸収もあるため、Ti添加量の違うもの同士の比較には、 不向きであることも分かった。

LTT (Ti 25%) 固溶体を母体として、MnO₂を1 wt%と5 wt%添加した新規蛍光体について、発光特性を 比較した結果を Fig. 4 に示す。LTT: Mn の新規蛍光体は、480 nm 付近のブロードな励起で 685 nm の比 較的シャープな赤色の発光スペクトルが出現し

た。発光強度を比較した結果、 MnO_2 添加量が 1 wt%のほうがより高い発光強度を示した。Mn系 蛍光体は、 Mn^{4+} イオンが発光中心になり、 Mn^{3+} イオンでは発光は起こらない[3]。そこで、XANES により蛍光体のMn価数を測定した。その結果、 発光強度の高い蛍光体のほうが Mn^{4+} 率は43.7%、 低いほうが 37.5% と Mn^{4+} 率と発光強度の関係が 明確になった。

LTT: Mn 蛍光体について、Mn⁴⁺率が高くない理 由をさぐるため、Mn 添加量を変え、発光強度と の関係を調べた後、Ti と Mn の価数の関係性を



Fig. 5 Li₂TiO₃: Mn 蛍光体の発光スペクトル比較

XANES で検討した。その結果、高い発光強度の時に、 Ti^{3+} 率は高くなる傾向を示したことから、 $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ の時に電子を放出し、 Ti^{4+} イオンが電子を受理して $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ になることが推察された。

LTT: Mn 蛍光体の比較材料として、Li₂TiO₃を母材として Mn を添加する蛍光体を加圧ガス雰囲気炉、

プラズマ照射雰囲気炉、汎用型電気 炉を使って合成し、発光特性、結晶 構造、組織、Mn 価数について比較し た。Fig.5 に、各電気炉で合成した蛍 光体について、発光強度比較した結 果を示す。Li₂TiO₃: Mn 蛍光体の発光 強度は、加圧やプラズマ照射による 反応場を利用することにより3時間 という短時間合成にも関わらず、汎 用タイプの電気炉(15時間)に比べ て高い発光強度を示した。SEM 像観



Fig. 6 Li₂TiO₃: Mn 蛍光体の SEM 像: (a) 加圧ガス雰囲気炉 (3 時間)、(b) プラズマ炉照射雰囲気炉 (3 時間)、(c) 汎用型電気 炉 (15 時間)

察の結果から (Fig. 6)、加圧やプラズマ照射により、電気炉 15 時間焼成とほぼ同等の粒成長を示した。 加圧ガス雰囲気炉やプラズマ照射雰囲気炉で合成した蛍光体のほうが高発光強度を示した理由につい て、今後 XRD-リートベルト解析により、さらに詳細な解析を行い、XAFS の結果とあわせて明らかに する予定である。Li₂TiO₃: Mn 蛍光体の場合には、Mn⁴⁺率はいずれの電気炉で合成した場合にも 100%を 示した。母体の Ti イオンの Ti⁴⁺率も 100%を示したことから、Ti 価数変化が起こりにくい材料であると 考える。一方、LTT については、Ti 添加量によりある組成域では M 相という超構造を形成し、周期構 造を形成するインターグロース相は、Ti³⁺イオンにより構成される [1,4]。このため、Ti イオンの価数変 化が起こりやすい性質を持った材料であることが示唆される。このことが、蛍光体の Mn 価数にも影響 を及ぼし、発光強度に差が出たことが、今回の XANES 測定によりはじめて明らかになった。

6. 今後の課題

今回、シンクロトロン光による XAFS 測定の結果、Mn 価数と Ti 価数の関係や発光強度との関係性が 明確になった。しかし、LTT: Mn の新規蛍光体については、まだ発光強度が低いという課題が残った。 そこで、今後は反応場の条件 (加圧、酸素分圧、プラズマ照射等)を変え、Mn⁴⁺率を上げるための合成 条件を探り、XAFS による正確な測定と XRD-リートベルト解析による解析等により、発光メカニズム と反応場の関係性をさらに解明したいと考えている。

5. 参考文献

- Fabrication and anisotropic electronic property for oriented Li_{1+x-y}Nb_{1-x-3y}Ti_{x+4y}O₃ solid solution by slip casting in a high magnetic field, H. Nakano, S. Furuya, M. Yuasa, T.S. Suzuki, H. Ohsato, Advanced Powder Technology, 28 (2017) 2373.
- Rapid Sintering of Li₂O-Nb₂O₅-TiO₂ Solid Solution by Air Pressure Control and Clarification of Its Mechanism, H. Nakano, K. Kamimoto, T. Yamamoto, Y. Furuta, Materials, 987 (2018) 11.
- Enhancement of the luminescence efficiency of Li₂TiO₃: Mn⁴⁺ 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.
- 4. Microstructural comparison between Nb- and Ta- systems in $Li_{1+x-y}M_{1-x-3y}Ti_{x+4y}O_3$ (M = Nb⁵⁺, Ta⁵⁺) solid solution with superstructure, J. Alloy, and Compds., 618 (2015) 504.

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 意を表す。また、田渕雅夫教授、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、紙面を借りて深く感謝する。