

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15284

研究課題名（和文）新規結晶構造・特異的配位多面体歪を有する白色・赤色蛍光体の無容器プロセッシング

研究課題名（英文）Containerless Processing of White and Red Phosphors with Novel Crystal Structures and Unique Coordination Polyhedral Distortions

研究代表者

福島 潤（Fukushima, Jun）

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：80634063

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、無容器プロセッシングによる急冷効果を利用した準安定新規白色蛍光体の創出に挑戦した。冷却速度コントロールを行うことができるガス浮遊型無容器プロセッシング装置を開発し、La-W-O系新規準安定相の合成を行った。La₂O₃-W₂O₃擬二元系相図におけるW₂O₃約80 mol%の共晶組成付近において白色蛍光を確認した。組成検討実験から、この準安定相は、共晶組成より若干Laリッチであると推定された。また、この準安定相を含む試料は既知の蛍光体であるCaWO₄と比較して赤色成分の大きな白色蛍光を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質探索空間を拡大するという点で、冷却速度をコントロール可能なガス浮遊型無容器プロセッシング装置の開発ができたことは意義深い。また、実際に準安定新規蛍光体が合成し、物質探索空間の拡張が可能となることを実証した点で学術的意義がある。また、演色性の高い白色蛍光体の創出は将来的に照明の省エネルギー化につながると考えられ、社会的意義のあるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, a new metastable white phosphor was prepared by using the quenching effect of containerless processing. Novel gas-floating containerless processing system have been developed. The device can control the cooling rate and synthesized a new metastable phase in the La-W-O system, which shows white fluorescence near the eutectic composition of about 80 mol% W₂O₃ in the La₂O₃-W₂O₃ phase diagram. The metastable phase was estimated to be slightly richer in La than the eutectic composition from the compositional study experiments. The sample containing this metastable phase showed white fluorescence with a high red component than that of CaWO₄.

研究分野：材料プロセッシング

キーワード：蛍光体 無容器浮遊法

1. 研究開始当初の背景

白色LEDは、長寿命・高効率な次世代光源として、照明用途やスマートフォンのバックライトとして応用が始まっている。一方、青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせた高効率白色LEDは、赤色成分が不足し演色性が低いという課題がある。これを解決できれば、冬季・夏季の空調に匹敵するエネルギーを使用している照明分野の省エネルギー化が達成できる。蛍光体の化学的安定性を確保しつつ演色性を向上させるためには、酸化物を母体構造とし、赤色成分を多く含む単相白色蛍光材料の開発、もしくは白色LEDに適した赤色蛍光体の開発が必要である。

結晶構造や配位多面体歪は、一般的に組成や温度などの熱力学的パラメータによって一義的に定められる。従って、所望の結晶構造や配位多面体歪を得るためには、平衡条件から逃れた材料プロセスの導入が必要である。

無容器プロセスは既存の非平衡プロセスと比較し以下の優れた特徴を持つ(図1)。

- ①容器壁という核生成点が無いため、過冷却を容易に達成できる
- ②過冷却により準安定相を創出できる
- ③配位多面体歪の大きな融液状態を急冷により凍結できる(ニューガラス創出)

以上より、無容器プロセスは、新規結晶構造および配位多面体歪の創出に有利な特徴を有するため、高演色性酸化物系蛍光体の開発に効果的な手法である。

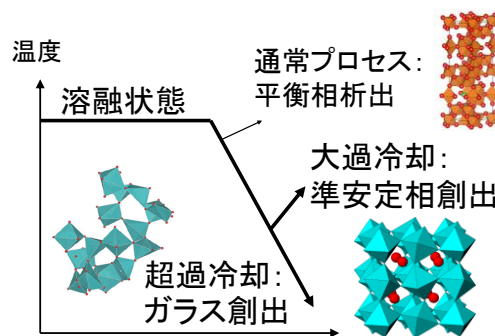


図1 無容器プロセスの特徴

2. 研究の目的

本研究では、新奇白色・赤色新規蛍光体材料の創製を目的とし、無容器プロセスによる急冷効果を利用した準安定相の創出に挑戦した。具体的には、高温における材料探索と冷却速度のコントロールを可能にするレーザー照射+ハロゲンランプヒーターハイブリッド装置の開発と、それによる準安定蛍光体の創出に取り組んだ。

3. 研究の方法

La_2O_3 と WO_3 原料粉末を $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 20 \text{ mol}\% : 80 \text{ mol}\%$ 共晶組成(融点: 約 $1043 \text{ }^\circ\text{C}$)で秤量し、乳鉢にて30分以上混合した。また、任意の重量で混合原料を秤量して $\phi 6 \text{ mm}$ のペレットに成形した。続いて、酸素ガスで浮遊させてハロゲンランプ、 CO_2 レーザーおよびその両方で数秒加熱・溶融した後、加熱をやめることで自然急冷した。単一相合性を目的とした実験では、組成を変化させた。共晶組成を基準とし、Wリッチ側においては、 $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 20-x \text{ mol}\% : 80+x \text{ mol}\%$ ($x = 0.5, 1.25, 2.5, 5$)、Laリッチ側においては、 $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 20+x \text{ mol}\% : 80-x \text{ mol}\%$ ($x = 1, 2, 3$)となるように調製した。試料の相同定は(株)Rigaku製の全自動多目的X線回折装置(SmartLab SE, XRD)を用いて試料の相同定を行った。また、励起・蛍光スペクトル測定は、日本分光製JASCO FP-6600型分光蛍光光度計(JASCO、光源:キセノンランプ)を使用した。元素分析および微細構造分析ではSEM-EDX、TEMを使用した。

4. 研究成果

(1) レーザー照射+ハロゲンランプヒーターハイブリッド装置の開発

新規結晶構造および配位多面体歪の創出に関する主パラメータは急冷速度となる。よって、 CO_2 レーザー照射で溶融に必要なベースの熱を供給しつつ、冷却過程において様々な出力でハロゲンランプヒーターを用いた加熱をおこなうことで、冷却速度のコントロールが可能なガス浮遊型無容器プロセス装置を開発した。また、高温サーモカメラを用いて、溶融状態とその時の温度を計測しながら無容器プロセスによる材料創製を行うことに成功した。

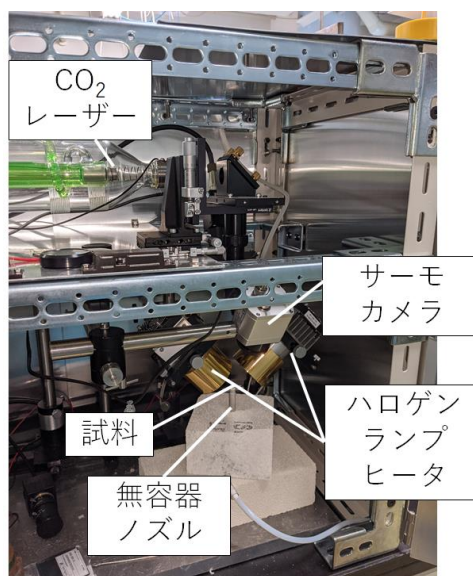


図2 開発した装置写真

(2) 白色蛍光体 La-W-O 系新規準安定相合成
 La-W-O 系新規準安定相の合成を無容器プロセスにより行い、 La_2O_3 - WO_3 擬二元系相図において、 WO_3 が約 80 mol% 付近の共晶組成において新規白色蛍光体の創製に成功した。

合成条件を明確にするため、組成を変化させて合成実験を行った。共晶組成より WO_3 リッチの条件では、 $\text{La}_2\text{O}_3=19.5\text{mol}\%$ 以外の組成では既知の結晶構造しか得られず、蛍光を示さなかった。特に $\text{La}_2\text{O}_3=15\text{mol}\%$ では融点が高くなり、熔融も困難であった。しかし、 $\text{La}_2\text{O}_3=19.5\text{mol}\%$ の試料では unknown 相が若干見られ (図 3)、ごく一部サンプルが蛍光を示した。一方、 La_2O_3 リッチ側では比較的安定に unknown 相が生じ、白色蛍光を示した (図 4)。蛍光を示さないサンプルが得られることもあったが、その場合は unknown 相が含まれなかった。また、 800°C でアニールすると、unknown 相は消失し既知の結晶構造 ($\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ と $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$) を持つ La-W-O 系酸化物となった。また、アニール後のサンプルは蛍光を示さなかった。このことから、この unknown 相が過冷却によって得られた準安定相であると推定した。また、上記組成検討実験から、unknown 相は共晶組成より若干 La リッチであると推定されるが、未だ単一相は得られず、完全な組成決定には至らなかった。さらに、得られた試料が少なくとも 3 相以上の多相であり、かつピークが重なることから、Rietveld 解析は困難であった。EDX や EPMA を用いた組成分析でも、多相のため準安定相の組成と断定はできなかった。また、粉末 XRD 解析から得た d 値と TEM による電子線回折から d 値を比較し、蛍光相の単結晶部分が見つけれないか試したが、 $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ の d 値に相当する部分は見つけれられたものの、準安定相のみと判断するに足る解析結果を得ることはできなかった。よって、結晶構造の確定には至らなかった。

この unknown 相を含む試料は既知の蛍光体である CaWO_4 と比較して赤色成分の大きな白色蛍光を示した (図 5)。いずれもブロードな発光であることから、 W^{6+} の電荷移動遷移型発光である。無容器蛍光サンプルの励起スペクトルのピークは 290 nm、蛍光スペクトルのピークは 506 nm であった。また、 CaWO_4 蛍光体の励起スペクトルのピークは 246 nm、蛍光スペクトルのピークは 461 nm であると報告されている^[1]。今回作製した試料は、励起スペクトル・蛍光スペクトルともに長波長側シフトしたことが確認された。これは、無容器法における急冷により結晶構造に歪が生じ、結果として WO_4 配位環境の変化によって発光スペクトルが長波長側へシフトしたと考えられる。一方、単相合成が困難で結晶構造の同定が不完全であったことから、歪の定量と赤色発光の関係を特定するまでには至らなかった。ただ、上記結果より、無容器プロセスにより赤色成分を多く含む白色蛍光体が作製できたといえる。

参考文献

[1] Y. Tsuchiya et. al., *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 7, R5 0-R56 (2018)

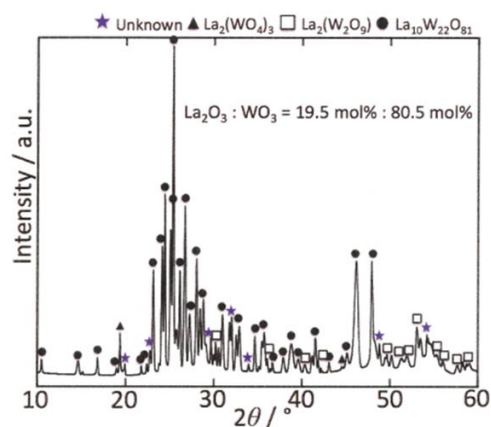


図 3 WO_3 リッチ組成 ($\text{La}_2\text{O}_3:\text{WO}_3=19.5$ mol%:80.5 mol%) で合成した試料の XRD 結果

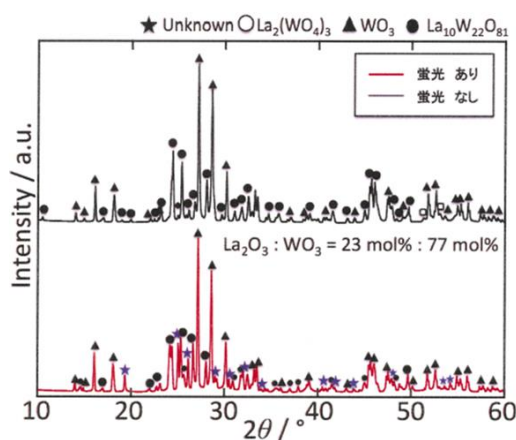


図 4 La_2O_3 リッチ組成 ($\text{La}_2\text{O}_3:\text{WO}_3=23$ mol%:77 mol%) で合成した試料の XRD 結果
 (上) 蛍光なし (下) 蛍光あり

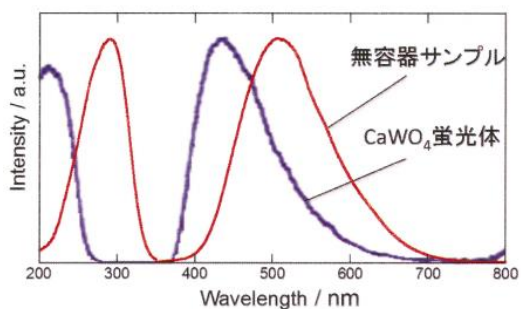


図 5 新規白色蛍光体と、 CaWO_4 蛍光体^[1] の励起・蛍光スペクトル比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 福島潤、キムヒヨンス
2. 発表標題 無容器材料プロセッシング研究グループの紹介-La-W-0系新規蛍光体の創製-
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第180回秋季講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------