

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560815

研究課題名(和文)バナジウム酸塩化合物系レア・アースフリー蛍光体の発光メカニズムの解明と特性制御

研究課題名(英文)Rare-earth-free phosphors based on vanadate compounds and the luminescent mechanism

研究代表者

松嶋 雄太 (Matsushima, Yuta)

山形大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30323744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：多くの蛍光体には希土類元素(レア・アース)が添加されているが、将来にわたる安定供給が不安視されている元素である。希少元素に頼らない機能材料開発は持続的発展社会の鍵となり、本課題においてレア・アースを含まない蛍光体開発としてバナジウム酸塩化合物蛍光体の研究に取り組んだ。その結果、バナジウム酸塩化合物において濃青から黄色までの蛍光を実現し、配位子の一部をフッ素に置き換えたフルオロバナジウム酸塩化合物において赤色系蛍光を実現した。結晶構造的考察の結果、発光エネルギーとバナジウム酸塩クラスター(V04四面体)の構造的特徴の間の相関を見出し、任意の発光波長を実現するための材料設計指針を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Rare-earths are commonly used in inorganic phosphors as the luminescent center as well as the major constituents. However, they are a rare metal and rare-earth-free materials are the key for realization of a sustainably developing society.

In this work, we focused on the vanadate compounds which emit deep-blue to yellow phosphorescence under the UV irradiation. Red phosphorescence was attained with alkali fluorovanadates. The structural investigation revealed a correlation between the luminescent energy and the structural features as compounds with the longer V-O distance in the V04 clusters tend to have lower energy of the luminescence.

研究分野：無機固体科学

キーワード：レア・アースフリー バナジウム酸塩化合物 蛍光体 発光メカニズム 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

蛍光体は、紫外線やX線、電子線などの高エネルギー照射を可視化するための機能材料であり、照明、EL、ディスプレイなどの光電子デバイスで利用されている。多くの蛍光体には、母体化合物の成分あるいは発光中心として希土類元素(レア・アース)が使用されているが、希土類元素の価格および供給は埋蔵量だけでなく地政学的要因による影響も受け、将来にわたる安定供給に対するリスク要因になっている。希少元素に頼らない機能材料開発は持続的発展社会の鍵となる技術であり、メカニズム解明は所望の特性を持つ高性能蛍光体材料の設計を可能にすることが期待される。

筆者らは、一部のバナジウム酸塩化合物中でバナジウム酸クラスタ(VO<sub>4</sub>四面体)が発光中心として機能することに着目した。それまで、一連のバナジウム酸塩化合物蛍光体において緑色や黄色蛍光が報告されており、VO<sub>4</sub>クラスタという共通の発光中心でさまざまな発光色を実現できる可能性が示唆された。一方、組成や結晶構造によって発光色などの光学特性が変化することや、組成によって発光性や非発光性の違いを決定する因子が不明であるという課題があった。

2. 研究の目的

本課題では、実際にバナジウム酸塩化合物を合成し、化合物ごとの光学特性の違いを整理することで発光特性に与える因子を特定することを目指した。

その手段として、励起・発光特性評価の他に、X線吸収法によるバナジウム局所構造解析やX線回折結晶構造解析で結晶構造を精密化するとともに、第一原理計算による理論的解釈を加えるなど、さまざまな方面からのアプローチを通じて一連のバナジウム酸塩化合物におけるキーパラメータを解明することを目的とした。この取り組みを通じて得られる知見は、メカニズムに基づく材料設計を可能にするもので、これまで実現してこなかった新たな特性を持つ蛍光体の合成をもたらし、レア・アースフリーによるフルカラーの実現につながるものと期待された。

3. 研究の方法

(1) バナジウム酸塩化合物蛍光体の合成

バナジウム酸塩化合物蛍光体の合成手法として、原料の一部が良質な結晶性蛍光体粒子を育成する融剤として働く「塩化物熱分解法」や、水溶液のpHによる組成制御を可能とする「液相沈殿法」を開発し、合成条件の最適化を行った。

(2) 構造的評価

合成したバナジウム酸塩化合物について、高エネルギー加速器研究機構放射光科学実験施設においてX線吸収スペクトル測定実験を実施し、XANESスペクトルの比較およびEXAFS

解析による局所構造解析を行った。

また、一連のバナジウム酸塩化合物中のVO<sub>4</sub>四面体クラスタの歪みの観点で発光特性を整理するために、X線構造解析による結晶構造の精密化を実施した。

(3) 第一原理計算

実験的に得られた特性を理論的に裏付けるために、DV-Xα法[ ]に基づく第一原理計算を実施し、バナジウムおよび配位している酸素の電子状態の観点から発光特性の違いを考察した。

4. 研究成果

(1) 濃青～黄色蛍光体の合成

塩化物熱分解法や水溶液沈殿法を用いて、濃青色～黄色蛍光体を合成した。これらバナジウム酸塩化合物蛍光体の組成を示す。また、図1に発光スペクトルを示す。励起は254nmまたは365nmの紫外光である。なお、表1に示す蛍光体の一部は既報のものであったが、本研究において系統立った比較を行った。

表1に示されるように、いずれの蛍光体も比較的高い内部量子収率を示し、中でも黄色蛍光体Zn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>において最大の57%という値が得られた。

表1 バナジウム酸塩化合物蛍光体の比較

組成	蛍光色	ピーク波長 /nm	内部量子収率 /%
Sr <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> Cl	濃青	412	16
Ca <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> Cl	青白	458	44
Ba <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	緑	508	33
Sr <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	黄緑	560	14
Zn <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	黄色	562	57
Mg <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	黄色	596	-

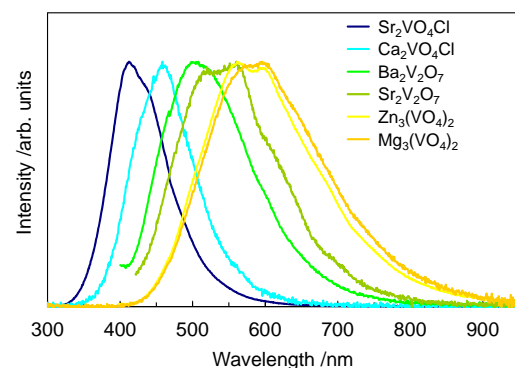


図1 バナジウム酸塩化合物蛍光体の発光スペクトル。励起波長は、Sr<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>Cl、Ca<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>Cl および Mg<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が 254nm で、Ba<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および Zn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が 365nm。

(2)

X線構造解析により、表2のような信頼度因子で各バナジウム酸塩化合物の結晶構造を精密化することができた。

表2 構造解析の信頼度因子

蛍光体	信頼度因子 ( $R_w/R$ または $R_{wp}/R_p$ ) / %
$Sr_2VO_4Cl$	9.6 / 4.9
$Ca_2VO_4Cl$	5.8 / 2.4
$Ba_2V_2O_7$	7.8 / 3.0
$Zn_3(VO_4)_2$	4.7 / 3.3
$Mg_3(VO_4)_2$	7.8 / 4.9

$Sr_2VO_4Cl$ 、 $Ca_2VO_4Cl$  および  $Ba_2V_2O_7$  は単結晶 X 線構造解析、 $Zn_3(VO_4)_2$  および  $Mg_3(VO_4)_2$  は粉末 X 線による Rietveld 解析の結果

この構造精密化により、一連のバナジウム酸塩化合物蛍光体中の  $VO_4$  四面体の構造歪みを決定した。例として、 $Mg_3(VO_4)_2$  の結果を図2に示す。図2は、既報の  $Mg_3(VO_4)_2$  の結晶構造に基づく  $VO_4$  四面体の形状((a)) [ ]と、本研究により決定された  $VO_4$  四面体の形状((b))を図示により比較している。大まかな特徴は一致していたが、図2に示す通り、 $VO_4$  四面体の歪みに違いが見られた。値としてはこの違いは大きくないが、一連のバナジウム酸塩化合物蛍光体では、この  $VO_4$  自体が発光中心として機能しており、本研究においてより正確に構造的と特徴を捉えることができたと言える。

また、このように X 線回折法により決定した構造歪みに基づき、各蛍光体において V-O 距離と発光エネルギーをプロットした結果、図3のような直線的な関係を見出した。

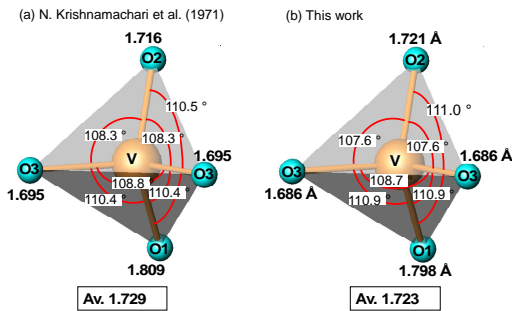


図2  $Mg_3(VO_4)_2$  中の  $VO_4$  四面体の形状の比較。(a)既報の結晶構造に基づく  $VO_4$  四面体 [ ], (b)本研究で決定された  $VO_4$  四面体。なお、結晶学的に3個の酸素サイトが存在し、V-O 距離は大きい順に  $O1 > O2 > O3$  である。

(3)

図3に示すような V-O 距離と発光エネルギーの関係をより詳細に理解するために、第一原理計算を実施した。図4に青白色蛍光体  $Ca_2VO_4Cl$  と黄色蛍光体  $Mg_3(VO_4)_2$  のそれぞれにおける V 3d および O 2p 軌道の部分状態密度の計算結果を示す。一連のバナジウム酸塩化合物蛍光体における発光現象は、O 2p → V 3d の電荷移動による励起、V 3d 内での非発光遷移、そして V 3d → O 2p の遷移による発光のように説明されている [ ]。DV-Xα法に基

づく第一原理計算は、結晶構造ごとに V 3d と O 2p 間のエネルギーギャップの大きさの違いを再現しており、この違いが発光エネルギーの違いに寄与するものと考えられた。また、図3で見られる V-O 間距離と発光エネルギーの直線的な相関は、V 3d - O 2p 間のエネルギーギャップの大きさが V-O 間距離の影響を受けることを示唆しているものと考えられた。

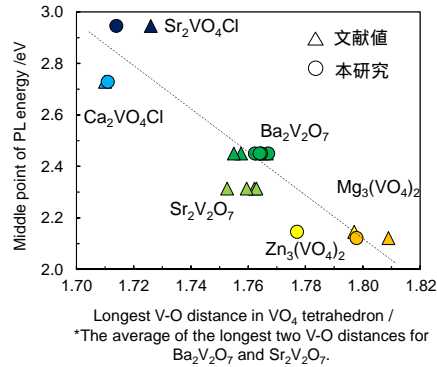
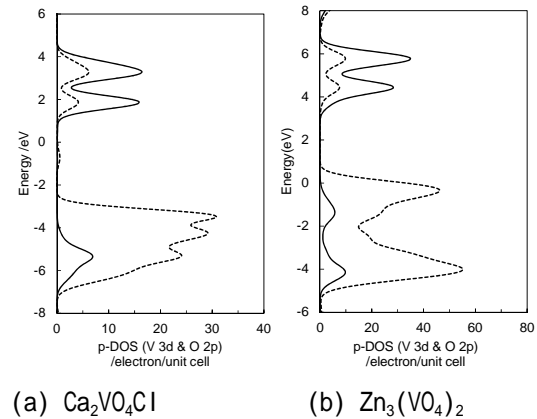


図3 バナジウム酸塩化合物蛍光体における  $VO_4$  四面体中の V-O 距離と発光エネルギーの関係。は文献 [ ]、 [ ] で報告されている結晶構造より算出した V-O 距離に基づくプロットで、 [ ] が本研究により決定した結晶構造より算出した V-O 距離に基づくプロットである。

図3 バナジウム酸塩化合物蛍光体における  $VO_4$  四面体中の V-O 距離と発光エネルギーの関係。は文献 [ ]、 [ ] で報告されている結晶構造より算出した V-O 距離に基づくプロットで、 [ ] が本研究により決定した結晶構造より算出した V-O 距離に基づくプロットである。



(a)  $Ca_2VO_4Cl$  (b)  $Zn_3(VO_4)_2$   
図4 DV-Xα計算により求められた V 3d と O 2p 軌道の部分状態密度の比較。(a)  $Ca_2VO_4Cl$ 、(b)  $Zn_3(VO_4)_2$

<引用文献>

H. Adachi, M. Tsukada, C. Satoko, Discrete Variational X Cluster Calculations. I. Application to Metal Clusters, J. Phys. Soc. Jpn., 45 巻, 1978, 875-883  
N. Krishnamachari, C. Calvo, Refinement of the structure of  $Mg_3(VO_4)_2$ , Canadian

J. Chem. 49 巻、1971、1629-1637

Y. Luo, Z. Xia, B. Lei, Y. Liu, Structural and luminescence properties of  $\text{Sr}_2\text{VO}_4\text{Cl}$  and  $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ : Self-activated luminescence and unusual  $\text{Eu}^{3+}$  emission, RSC Advances, 3 巻、2013、22206-22212

E. Banks, M. Greenblatt, B. Post, The crystal structures of synthetic spodiosites  $\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{Cl}$  and  $\text{Ca}_2\text{AsO}_4\text{Cl}$ , Inorg. Chem., 9 巻、1970、2259-2264

F. C. Hawthorne, C. Calvo, The crystal structure of  $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , J. Solid State Chem., 26 巻、1978、345-355

J. Huang, A. W. Sleight, Crystal structure of high temperature strontium pyrovanadate, Mater. Res. Bull., 27 巻、1992、581-590

R. Gopal, C. Calvo, Crystal structure of high temperature strontium pyrovanadate, Canadian J. Chem., 49 巻、1971、3056-3059

H. Ronde, G. Blasse, The nature of the electronic transitions of the vanadate group, J. Inorg. Nucl. Chem., 40 巻、1978、215-219

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

Y. Matsushima, T. Koide, M. Hiro-oka, M. Shida, A. Sato, S. Sugiyama, M. Ito, Self-activated vanadate compounds toward realization of rare-earth-free full-color phosphors, J. Am. Ceram. Soc., 査読有、98 巻、2015、1236 - 1244

DOI: 10.1111/jace.13463

松嶋雄太、希土類フリー蛍光体の開発戦略、セラミックス、査読無、50 巻、2015、164 - 170

[https://member.ceramic.or.jp/journal/vol\\_no/50/03/50\\_03.html](https://member.ceramic.or.jp/journal/vol_no/50/03/50_03.html)

松嶋雄太、バナジン酸塩化合物に基づくレア・アースフリー蛍光体、色材協会誌、査読無、84 巻、2014、118 - 123

DOI: 10.4011/shikizai.87.118

[学会発表](計 1 5 件)

Y. Matsushima、Rare-earth-free full-color phosphors using 3d transition metals for the luminescent centers、Phosphor Safari 2015

(International symposium on phosphor materials in Niigata)、メディアシップ 2F 日報ホール(新潟県新潟市)、2015 年 7 月 27 ~ 30 日

Y. Matsushima、A. Sato、H. Takahashi、K. Watanabe、Rare-earth-free full-color phosphors with 3d transition metal luminescent centers、11<sup>th</sup> International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications、Vancouver、Canada、Jun 14-19、2015

佐藤茜、松嶋雄太、結晶構造的アプローチによるバナジン酸塩化合物蛍光体の発光メカニズムの解明、日本セラミックス協会 2015 年年会、岡山大学(津島キャンパス)(岡山県岡山市)、2015 年 3 月 18 ~ 20 日

高橋秀明、渡邊啓介、松嶋雄太、鉄を発光中心とする赤色蛍光体の合成、平成 26 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、秋田市にぎわい交流館 AU(あう)(秋田県秋田市)、2014 年 11 月 6・7 日

佐藤茜、松嶋雄太、バナジン酸化合物レア・アースフリー蛍光体の結晶構造と発光特性の関係、平成 26 年度 化学系学協会東北大会、山形大学(米沢キャンパス)(山形県米沢市)、2014 年 9 月 20 ~ 21 日

高橋秀明、渡邊啓介、松嶋雄太、鉄を発光中心に用いたアルミン酸リチウム赤色蛍光体の合成、平成 26 年度 化学系学協会東北大会、山形大学(米沢キャンパス)(山形県米沢市)、2014 年 9 月 20 ~ 21 日

松嶋雄太、高橋秀明、渡邊啓介、鉄を発光中心とするアルミン酸リチウム赤色蛍光体、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、鹿児島大学(郡元キャンパス)(鹿児島県鹿児島市)、2014 年 9 月 9 ~ 11 日

松嶋雄太、バナジン酸塩化合物レア・アースフリー蛍光体の合成と発光色制御、第 2 回ケミカルフィールド研究討論会(日本セラミックス協会 2014 年年会サテライトプログラム)、慶應義塾大学(日吉キャンパス)(神奈川県横浜市)、2014 年 3 月 17 日

Y. Matsushima、M. Hiro-oka、M. Shida、T. Koide、Rare-earth-free phosphors based on vanadate compounds、International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013、Rennes、France、October 27-31、2013

Y. Matsushima, M. Shida, A. Sato, Material design for red emission based on rare-earth-free phosphors with alkali vanadium oxyfluorides、International symposium for the 70<sup>th</sup> anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan、東北大学(川内北キャンパス)(宮城県仙台市)、2013年9月28~30日

佐藤茜、志田美乃里、廣岡正大、松嶋雄太、バナジン酸塩化合物に基づくレア・アースフリー蛍光体のメカニズム解明と赤色発光へ向けた材料設計、日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム、信州大学(長野キャンパス)(長野県長野市)、2013年9月4~6日

Y. Matsushima, M. Hirooka, T. Koide, S. Sugiyama, M. Ito, Rare-earth-free phosphors based on vanadate compounds from blue to yellow, 13<sup>th</sup> Conference of the European Ceramic Society (ECerS XIII)、Limoges, France, June 23-27, 2013

廣岡正大、小出拓宏、杉山翔、松嶋雄太、バナジン酸塩化合物に基づくレア・アースフリー蛍光体の開発、第51回セラミックス基礎科学討論会、仙台国際センター(宮城県仙台市)、2013年1月9・10日

松嶋雄太、廣岡正大、小出拓宏、杉山翔、バナジン酸塩化合物に基づくレア・アースフリー蛍光体、平成24年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、岩手大学工学部(復興祈念 銀河ホール)(岩手県盛岡市)、2012年11月8・9日

M. Hirooka, T. Koide, S. Sugiyama, M. Ito, Y. Matsushima, Rare-earth-free phosphors from deep-blue to yellow based on vanadate compounds、IUMRS-ICEM2012 (International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012)、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)、2012年9月23~28日

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計2件)

名称：蛍光体の製造方法  
発明者：井東道昌、松嶋雄太、小出拓宏、廣岡正大  
権利者：株式会社東海理化、山形大学  
種類：特許  
番号：特願2012-175160、特開2014-034595

出願年月日：2012年8月7日  
国内外の別：国内

名称：蛍光薄膜の製造方法  
発明者：後藤大作、松嶋雄太、佐藤茜  
権利者：株式会社東海理化、山形大学  
種類：特許  
番号：特願2013-210442、特開2014-034595  
出願年月日：平成25年10月7日(2013)  
国内外の別：国内

取得状況(計 0件)

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://mat-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松嶋 雄太 (MATSUSHIMA, Yuta)  
山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：30323744

### (2) 連携研究者

鶴沼 英郎 (UNUMA, Hidero)  
山形大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：30273303

川井 貴裕 (KAWAI, Takahiro)  
山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：50455903

小玉 展宏 (KODAMA, Nobuhiro)  
秋田大学・工学資源学部・教授  
研究者番号：90282152

### (3) 研究協力者

小出 拓宏 (KOIDE, Takuhiro)

廣岡 正大 (HIRO-OKA, Masahiro)

杉山 翔 (SUGIYAMA, Sho)

佐藤 茜 (SATO, Akane)

志田 美乃里 (SHIDA, Minoru)

渡邊 啓介 (WATANABE, Keisuke)

高橋 秀明 (TAKAHASHI, Hide-aki)