

卒業論文要旨
縮合リン酸塩緑色蛍光体の合成と酸化還元応答

(材料化学研究室) 池内 健吾

1. 緒言

蛍光体には母体結晶に希土類イオンを添加することにより発光する材料が存在する。その中で希土類としてセリウム(Ce)とテルビウム(Tb)を使用し、緑色に発光する蛍光体が知られている。この発光はCe(+III)からTb(+III)へのエネルギー移動を介して起こる。またCeを三価から四価へ酸化することにより、エネルギー移動が阻害され、発光が弱くなること、次に四価から三価へ還元することにより回復することが報告されている[1]。これらの現象を利用し、酸化または還元雰囲気下などの外部環境によって蛍光特性が変化する無機蛍光体センサーの開発が期待される。そこで、本研究ではCeとTbを用いた縮合リン酸塩の合成と蛍光特性及び酸化還元応答性を検討した。

2. 実験方法

2.1 合成および評価

酸化ランタンと炭酸セリウム八水和物と酸化テルビウムを混合した。この時、組成比をTable 1に示した範囲内で変化させ、混合を行った。その後、 $P/(La+Ce+Tb)=3$ になるようにリン酸を加え、1日静置し、その後、700°Cにて1時間加熱を行い、試料を作製した。またTable 2に示すようにリンと希土類の比、加熱温度、時間についても変化させた。

作製した試料はX線回折(XRD)及びフーリエ変換型赤外分光法(FT-IR)にて化学組成評価、フォトルミネッセンス測定(PL)及び紫外可視(UV-Vis)反射にて機能性評価を行った。

2.2 酸化還元方法

作製した試料を過マンガン酸カリウム水溶液に分散させ、ろ過と乾燥を行い、酸化試料を作製した。この酸化試料をXRD及びPLを用いて評価した。次にアスコルビン酸水溶液を使用し、この酸化試料に対して酸化と同様の処理を行った。本実験ではTable 3の条件下により、酸化還元濃度と反応時間について検討した。酸化還元剤はそれぞれセリウム反応量が等しくなるように調整した。

Table 3 Redox experimental conditions

Conc. / mmol L ⁻¹	KMnO ₄	0.5, 1.0, 2.0, 4.0
		C ₆ H ₈ O ₆
Time / h	KMnO ₄	24, 72, 120, 168
	C ₆ H ₈ O ₆	24, 72, 120, 168

Table 1 Composition ratios

La	0.50~0.85
Ce	0~0.40
Tb	0.05~0.20

Table 2 Synthesis conditions

$P/(La+Ce+Tb)$	2, 4, 5
Heating time / h	3, 6
Temp. / °C	500, 600, 800

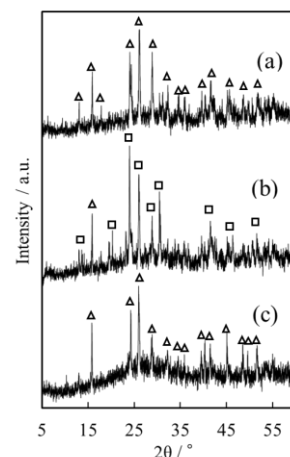


Fig. 1 XRD patterns of samples prepared in (a) $P/(La+Ce+Tb)=3$, (b) 5 and (c) $P/(La+Tb)=3$. Δ : $La(PO_3)_3$, \square : LaP_5O_{14} .

3. 結果および考察

3.1 縮合リン酸塩蛍光体のリンと希土類の比の影響

まずリンと希土類の比を変化させた試料及びセリウムを含まない試料を XRD にて分析した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から $P/(La+Ce+Tb)=3$ 条件において、ポリリン酸塩、 $P/(La+Ce+Tb)=5$ 条件において、ウルトラリン酸塩の構造と一致することが分かった。また FT-IR の結果から全ての試料がリン酸塩を含むことが確認できた。

次に PL スペクトルにて分析した結果を Fig. 2 に示す。全ての条件において 545 nm 付近に発光ピークが見られた。このことから、 $P/(La+Ce+Tb)$ 比を変化させたとしてもピークシフトは起こらず、緑色発光を示すことが分かった。また Ce を含まない試料は蛍光強度が低いことから、縮合リン酸塩蛍光体において Ce は重要な役割を果たしていることが確認できた。

3.2 縮合リン酸塩蛍光体の酸化還元応答性

Fig. 3A は酸化処理前の蛍光強度を 1 とした時、処理後の蛍光強度の変化、Fig. 3B は還元処理を行った後の蛍光強度変化をそれぞれ示す(24 時間処理)。Ce を含まない試料は、元の蛍光強度が弱すぎるから示していない。Fig. 3A から酸化剤の濃度を増加させるにつれて、蛍光強度が低下するが、相対強度は 0.5 以下にはならなかった。XRD の結果から全ての条件において酸化還元処理後の構造に明確な変化はなかった。これらのことから、蛍光体の表面部分が主に酸化しており、内部まで酸化しないことが考えられる。また $P/(La+Ce+Tb)=5$ より $P/(La+Ce+Tb)=3$ の試料が酸化剤に対して反応性が高いことがわかる。反応時間を増加させた時においても、濃度と同様の結果が得られた。Fig. 3B から全ての条件において、還元処理後、元の強度近くまで蛍光強度が回復することがわかった。還元処理後、元の蛍光強度より高くなった試料は、表面上に元々存在した Ce(+IV) が還元されたことが原因であると考えられる。

これらの結果から、縮合リン酸塩蛍光体の酸化還元環境下での明確な蛍光強度変化及び縮合度による環境に対する反応性の差異が見られる。これらのことから縮合リン酸塩蛍光体は酸化還元センサーへの応用が期待できる。

参考文献

- [1] M. Kitsuda, S. Fujihara, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 8808–8815, (2011).

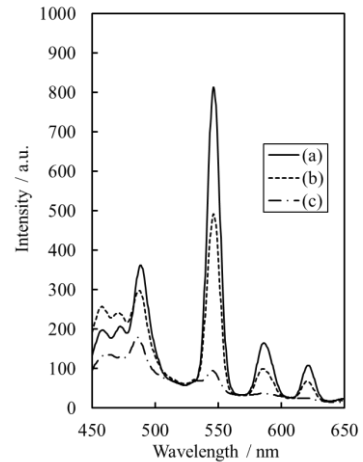


Fig. 2 Emission spectra of samples ($\lambda_{ex}=254$ nm). $P/(La+Ce+Tb)=3$ (a), 5(b) and $P/(La+Tb)=3$ (c).

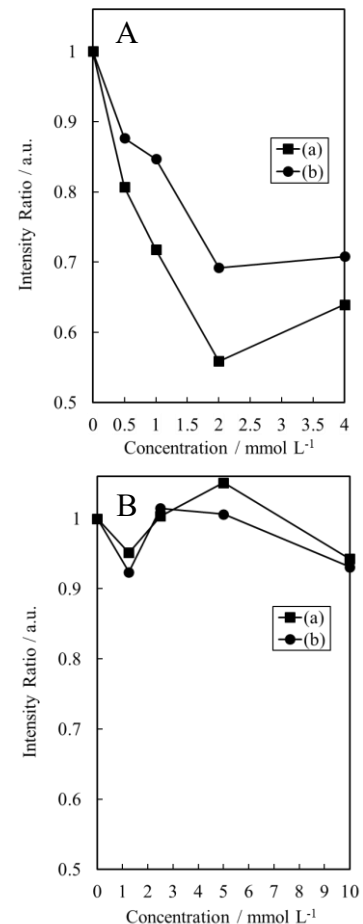


Fig. 3 Changes of fluorescence intensity after oxidation treatment "A" and reduction treatment "B". $P/(La+Ce+Tb)=3$ (a) and 5(b).