研 究

水溶性ケイ素化合物を用いた水熱ゲル化法による $(\text{Ca,Ce})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 蛍光体の低温単相合成

山口 太一, 鈴木 義仁, 垣花 真人

東北大学多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Low Temperature Synthesis of $(\text{Ca,Ce})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ Phosphor by Hydrothermal Gelation Method Using Novel Water Soluble Silicon Compound

Taichi Yamaguchi, Yoshihito Suzuki and Masato Kakihana

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received July 8, 2010

SYNOPSIS

Low temperature synthesis of a $(\text{Ca,Ce})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (CSS) phosphor with a garnet structure has been achieved by a hydrothermal gelation (HTG) method using a water soluble silicon compound. The CSS phase was obtained by calcining a hydrothermally driven gelations matter at 1073 K in the HTG method while synthesis of CSS by a solid state reaction required the calcinations at higher temperature than 1673 K. The low temperature synthesis of CSS stands on the homogeneity of the metallic components in a gel obtained from a homogeneous aqueous solution of starting materials by hydrothermal treatment at 473 K. It was revealed from investigation of the hydrothermal conditions that the homogeneity of the gels was independent of the concentration of components and the time of hydrothermal treatment but dependent on temperature because the temperature affected the rate of the gel formation.

KEY WORDS

hydrothermal gelation method, phosphor, $(\text{Ca,Ce})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, water solution method

1 緒 言

蛍光体は蛍光灯やディスプレイなど身近に利用されている機能性材料である。蛍光灯は照明器具および液晶ディスプレイのバックライトとして使用されているが、環境調和の観点から消費電力が小さく、かつ水銀を使用しない白色LEDへのシフトが進みつつある。白色LEDでは青色LEDに $(\text{Y,Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 蛍光体の黄色発光を組み合わせた2色系白色LEDが主流であるが、演色性などの観点から緑色、赤色発光を組み合わせた3色系白色LEDが求められている。ガーネット型構造を有するケイ素系複合酸化物 $(\text{Ca,Ce})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}^{1-3)}$ は400-500 nmの青色光での励起により500-600 nmにブロードな発光を示す緑色蛍光体であり、3色系白色LEDの緑色成分として用いられている。一般にケイ素含有セラミックスは合成が難しく、CSSは固相法を用いて1673K以上の高温での焼成により合成されている。相純度の高いCSSをより低温で合成する手法の開発が求められている。低温でセラミックスを合成する手法としてゾルゲル法、錯体重合法^{3,4)}などの溶液法が一般的に知られている。溶液法に用いられてきたケイ素原料としてテトラエトキシシラン(TEOS)があるが、TEOSは揮発性を有している

こと、水に不溶であるために水を溶媒とした溶液法には適用できないという問題があった。しかし、筆者らが開発した水溶性ケイ素化合物(WSS)⁵⁾であるシリコングリコキサイドを用いることにより、ケイ素含有セラミックスの合成に水を溶媒とした溶液法を適用することが可能となった。また、WSSは熱を加えることで加水分解しシロキサン結合による一様なゲルを形成する性質を持つ。その性質を活かしゲル中に構成金属を内包することで均一な前駆体を得る水熱ゲル化法⁶⁾が開発された。そこで本研究では、水を溶媒とした溶液法である錯体重合法および水熱ゲル化法を適用することでCSSの低温合成を検討した。そしてCSSの低温合成に成功した水熱ゲル化法についてプロセスのメカニズムの解明を行った。

2 実験方法

2.1 水溶性ケイ素化合物(WSS)の調製

WSSであるシリコングリコキサイドはTEOS(関東化学)とプロピレングリコール(PG 関東化学)を1:3のモル比で混合した。TEOSはPGに不溶であるため混合液は2相に分離した。その混合液

を 353 K で 48 時間攪拌した後、アルコキシド置換反応の触媒として濃塩酸(関東化学)を 100 μl 加えさらに攪拌することで相分離のない様な液体となっている WSS を得た。得られた WSS を水で希釈し 1.0 mol/l に定容し WSS 水溶液とした。

2.2 溶液法による CSS の合成

Ca^{2+} の一部を Ce^{3+} で置換した CSS は、水熱ゲル化(HTG)法、錯体重合(PC)法、および固相(SSR)法により合成した。Fig.1 に PC 法および HTG 法のフローチャートを示す。PC 法および HTG 法では CaCl_2 (関東化学)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学)、 Sc_2O_3 (日本イットリウム)、および WSS を原料に用いた。 CaCl_2 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は蒸留水に溶解して 1.0 mol/l に調製した。 Sc_2O_3 は微量の濃硝酸に溶解した後蒸留水を加えて 1.0 mol/l に調製した。錯体重合法ではこれらの水溶液を $\text{Ca}_{2.931}\text{Ce}_{0.069}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ の組成に従い混合しビーカーに入れた。原料混合溶液に全金属の 4 倍モル量の無水クエン酸(和光純薬)を添加し 353 K で 2 時間攪拌することで金属イオンを錯化した。その後、クエン酸と同モルの PG を加えて 393 K で攪拌しエステル重合反応を進行させた。クエン酸と PG の重合反応が十分に進行し固化したポリエステル樹脂が得られるまで加熱した。樹脂を 773~823 K で熱分解しさらに 1073 K で 12 時間仮焼成することで前駆体を得た。

水熱ゲル化法では、錯体重合法と同様に原料水溶液を混合しテフロン製オートクレーブを用いて 323 K もしくは 473 K で 1~240 時間加熱した。得られたゲルを 393 K で乾燥した。

乾燥させたゲルを 773~823 K で熱処理し有機分を分解した後、1073 K で 12 時間仮焼成することで前駆体を得た。固相法では、原料である CaCO_3 (関東化学)、 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (関東化学)、 Sc_2O_3 および SiO_2 (和光純薬 粒径: 70 nm) を量論比で混合し、メノウ乳鉢を用いて粉碎混合した。混合粉末を 1073 K で 12 時間仮焼成し前駆体を得た。いずれの手法においても得られた前駆体を大気もしくは黒鉛還元雰囲気下で 1273~1673 K において 2 時間本焼成することで試料を得た。

それぞれの試料について分光蛍光光度計(日立, F4500)を用いて励起、発光スペクトルを測定した。励起、発光スペクトル強度は市販 $(\text{Y}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG:Ce) 蛍光体(三菱化学, P46)を基準物質として相対強度を用いて比較した。また、粉末 X 線回折装置(理学, RINT2000)を用いて結晶相の同定を行った。

3 実験結果および考察

3.1 溶液法による CSS の合成

Fig.2 に各合成方法を用いて種々の温度で焼成した試料の X 線回折パターンを示す。いずれの合成方法においても 1673 K で焼成した試料は CSS が主相として得られた。SSR 法による合成では、1573 K で CSS 相が形成され始めた。PC 法では SSR 法より低い 1273 K で CSS 相が形成され始めたものの、 Sc_2O_3 相や $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相などの不純物相の回折強度も強く、CSS の相純度を高くするには 1673 K での焼成が必要であった。一方、

Fig.1 Flowchart of $(\text{Ca}, \text{Ce})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ synthesis by PC and HTG methods.

Fig.2 XRD patterns of CSS samples prepared by various methods.

HTG 法では 1073 K で仮焼成した前駆体でも CSS が主相として得られた。焼成温度を上げるにつれ CSS 相の回折強度が大きくなるとともに不純物相である $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相が減少していった。以上に述べたように本研究において WSS のゲル化能という特徴を利用した HTG 法を用いることにより CSS の低温合成に成功した。

各手法における CSS 相の形成温度の違いは前駆体における構成元素の均一性の違いによるものであると考えられる。固相法では原子レベルで均一に原料を混合することが不可能であるため、結晶形成のために構成元素が熱拡散しなければならない距離が長い。その結果、結晶形成に高い温度での焼成が不可欠となっている。一方溶液法では原子レベルで均一な溶液を経由するため、構成元素が均一に分散している前駆体を得られる。このような均一性の高い前駆体では熱拡散が不要であり、低い温度で結晶化する。HTG 法で合成した場合に 1073 K で焼成した前駆体で CSS 相が得られたのは HTG 法により得たゲル中に構成元素が高い均一性で分散しているためである。このことは HTG 法で得たゲルを 823 K で焼成した試料が X 線回折を示さないアモルファスであったことから支持される (Fig.3)。一方、溶液法である PC 法では SSR 法よりも低い 1273 K で CSS 相が形成され始めたものの、この温度は HTG 法での結晶形成温度 (1073 K) より高かった。PC 法で得たポリエステル樹脂を 823 K で熱分解した試料ではアモルファスではなく CaCO_3 および Sc_2O_3 の回折ピークが観察された (Fig.3)。以上のことから PC 法で得たポリエステル樹脂では均一性が低下していることが示された。その原因として、

Fig.3 XRD patterns of intermediate samples prepared by HTG and PC methods at 832 K.

Fig.4 Emission and excitation spectra of CSS samples prepared by various methods.

水溶媒での PC 法において WSS の加水分解とそれに続く縮重によりシリコン種が偏析することで均一性が低下したことが推察された。

いずれの手法により合成した CSS も蛍光特性を示した。焼成雰囲気を実大気および黒鉛還元雰囲気として蛍光強度を比較したところ、HTG および SSR 法では実大気中で焼成した試料の方が蛍光強度が強く、PC 法では黒鉛還元雰囲気中で焼成した試料の方が蛍光強度が強かった。それらの試料の励起発光スペクトルを Fig.4 に示す。いずれの合成方法においても 1673 K で焼成した試料で最も強かった。錯体重合法、水熱ゲル化法、固相法の順にそれぞれ P46 に対して 1.07 倍、0.99 倍、0.89 倍の発光強度を示した。以上の結果から、水熱ゲル化法では黒鉛還元雰囲気を必要とせず、実大気下で P46 と同程度の発光を示す CSS が合成出来ることが明らかとなった。

3.2 水熱ゲル化法の合成条件検討

CSSの低温合成に成功したHTG法について合成条件の検討を行った。Fig.5に全金属濃度を0.20~1.0 mol/lとして473 Kで24時間水熱処理することにより得たゲルの写真を示す。濃度を1.0 mol/lとした場合には、水熱容器の形状を維持した強固なゲルが得られた。濃度を低くしてもゲルは得られたが、濃度の低下と共にゲルの強度は低下した。このように種々の濃度から得られたゲルを1073 Kで仮焼成した前駆体のXRDパターンをFig.6に示す。いずれの濃度で得たゲルからも1073 Kという低温での焼成によりCSSが得られた。このことから得られたゲルの強度は濃度により変化するものの、ゲルにおける構成元素の高い均一性は維持されていることが示された。

全金属濃度を1.0 mol/lとした場合に473 Kにおける水熱処理時間を1~240時間としてゲル形成に与える水熱処理時間の影響を調べた。1時間の処理時間ではゲルが形成されなかったが、2時間以上の水熱処理で一様なゲルが形成された。2時間の処理で得られたゲルは白色であったが、水熱処理時間が長くなるにつれてゲルの色が白色から褐色へ変化した。

Fig.5 Photos of gels obtained from various concentration, (a) 1.0 mol/l, (b) 0.80 mol/l, (c) 0.67 mol/l, and (d) 0.20 mol/l.

Fig.6 XRD patterns of CSS samples prepared from various concentrations by HTG method with calcination at 1073 K

得られたゲルからは水熱処理時間に依存せずほぼ単相とみなせるCSSが合成された。次にゲル形成温度の影響について調べるために原料混合溶液を323 Kで加熱した。473 Kでの処理では2時間でゲルが形成されたのに対して、323 Kでの熱処理では27時間後に半透明のゲルを得た。このように処理温度はゲル形成の速さに大きな影響を与えていた。Fig.7に323 Kおよび473 Kで形成したゲルを1073 Kで仮焼成して得た前駆体のXRDパターンを示す。いずれの試料でも1073 Kでの熱処理によりCSSが主相として形成されていた。しかしながら2つの試料の相純度を比較すると473 Kでゲル化した試料に比べ323 Kでゲル化した試料の相純度が低かった。

以上に示したように、原料濃度、水熱処理時間、およびゲル化処理温度について検討した結果、濃度および時間は形成されたゲルの均一性に影響しないのに対してゲル化処理温度がゲルの均一性に影響していることが示された。473 Kおよび323 Kではゲルが形成されるまでそれぞれ2および27時間を要した。このことからゲルが形成される速度の違いがゲルにおける均一性に影響していることが示唆された。ゲル形成速度が速い(処理温度が高い)場合と遅い(処理温度が低い)場合のゲル形成の違いを次のように推察した(Fig.8)。ゲル形

Fig.7 XRD patterns of CSS samples prepared by the HTG method with different gelation temperature. The samples were calcined at 1073 K for 12 h.

Fig.8 Models of gelation process (a) slow gelation model at low temperature and (b) fast gelation model at high temperature.

成が速い場合には溶液中に均一に分散している構成金属がその均一性を保った状態でゲル中に内包される。一方、ゲル形成が遅い場合にはシリコン以外の構成元素の一部がゲルのネットワーク中に偏析した状態で内包される。ゲル形成の速度を左右する因子として処理温度が支配的に影響し、ゲルの均一性が決定されると結論付けた。

4 ま と め

WSS をシリコン原料に用いて溶液法である PC 法および HTG 法による CSS の低温合成を検討した。PC 法および HTG 法共に SSR 法に比較して低い温度で CSS 相が得られた。特に HTG 法では SSR 法での合成に比べ 600 K 低い 1073 K での焼成により CSS が主相として得られた。このように HTG 法を用いることによって CSS の低温合成に成功した。水熱処理により形成されたゲル中に構成元素が均一に分散していることが低温合成が達成された要因であることを明らかにした。水熱ゲル化法の CSS の低温合成に寄与する要素を検証したところ、ゲル化温度に由来するゲル化速度の違いが CSS の相純度に影響を与えていることが確認された。以上のように CSS の合成において HTG 法が有効な手法であることを明らかにした。今後は水熱ゲル化法の他のケイ素含有セラミックスへの応用も期待される。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金・新学術領域

研究・融合マテリアル(課題番号: 22107002)にて実施されたものである。

文 献

- 1) Y. Shimomura, T. Honma, M. Shigeiwa, T. Akai, K. Okamoto, and N. Kijima: "Photoluminescence and Crystal Structure of Green-Emitting $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$: Ce^{3+} Phosphor for White Light Emitting Diodes", J. Electrochem. Soc., 154(2007)J35-J38.
- 2) Y. Suzuki, M. Kakihana, Y. Shimomura, and N. Kijima: "Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$: Ce^{3+} phosphor by hydrothermal Si alkoxide gelation", J. Mater. Sci., 43(2008)2213-2216.
- 3) Y. Suzuki, M. Kakihana, Y. Shimomura, and N. Kijima: "Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$: Ce^{3+} Using Polymerizable Complex Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 54(2006)44-47.
- 4) M. Kakihana: "Sol-Gel Preparation of High Temperature Superconducting Oxides", J. Sol-Gel Sci. Tech., 6(1996)7-55.
- 5) Y. Suzuki and M. Kakihana: "Preparation of water soluble silicon compound and its application for synthesis of $(\text{Y,Ce,Gd})_2\text{SiO}_5$ blue emission phosphor", J. Ceram. Soc. Japan, 117(2009)330-334.
- 6) N. Takahashi, Y. Suzuki, and M. Kakihana: "Synthesis of Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} green emission phosphor by hydrothermal gelation method using a novel water soluble silicon compound", J. Ceram. Soc. Japan, 117(2009)313-315.