

## 無機蛍光体のマイクロスケール化学実験

## Microscale Chemical Experiments on Inorganic Phosphors

平 靖之

Nobuyuki TAIRA

Key words: マイクロスケール実験, 蛍光体, 無機材料, 合成

The experimental methods, results, discussion, and future prospects of microscale chemistry experiments to synthesize the desired inorganic phosphor  $\text{RbVO}_3$  are described. In the experiments, the synthesis was attempted using  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  as starting materials, and the sample preparation was also carried out on a microscale by grinding and mixing. As a result, the samples that were properly mixed and ground emitted light and the desired phosphor  $\text{RbVO}_3$  was obtained. On the other hand, samples with an excess of  $\text{V}_2\text{O}_5$  did not emit light. In the future, the samples will be used as teaching materials for microscale chemistry experiments, and the prospects for improving the experimental method and making the samples into teaching materials will be discussed.

## はじめに

理科という科目において、実験や観察を行うことはその科目を理解する上で、重要な取り組みである。しかしながら、実験や観察は様々な制約により実施が難しいことがある。おもに安全面、予算面、時間面で、実験を行うことを断念しなければならないことがある。「マイクロスケール化学実験」は、実験器具を小さくして、また使用する試薬の量を少なくして行う化学実験であり、理科実験の新しい取り組みとして学校現場で注目されている[1, 2]。マイクロスケール化学実験では、これまで実験を実施する上で心配な点であった安全面において、使用する試薬が少量で危険が少なく、事故防止に役立つ点で改善されている。予算面では、従来の実験器具よりスケールを小さくすることで試薬の節減が可能になっている。また、ドラフトなどの特別な装置が備わった理科実験室でなく、通常の教室で実験が実施できることが特徴である。時間面では、実験操作の簡略化に伴い、実施時間を短縮することができ、限られた授業時間内で実験を行うことができる。以上の特徴に加えて、一人一つの実験器具を用いて実験を行うことができるので、個別実験が可能になり、思考力や判断力の育成につなげることができる。

マイクロスケール化学実験では、色の変化を確かめる

もの、結晶の成長を観察するもの、気体の性質をとらえるもの、身近な現象や物質の性質を探るもの、電気分解・電池の原理を実感するものなど、様々な実験テーマが検討されている[1, 2]。しかしながら、蛍光体に注目した実験テーマがほとんど検討されていないのが現状である。現代の私たちの生活において、蛍光体は身近な材料である。照明としての蛍光灯やLEDなどに利用されている蛍光体は太陽光との比較がしやすく、テレビやスマートフォンなどのディスプレイ材料に用いられる蛍光体は、光の三原色を理解させやすい。小学校、中学校、高校における学習指導要領で「光」について学習することが求められている。そのため、蛍光体は「光」について学ぶ題材としては適切であると考えられる。

著者らは、これまでに蛍光色素を用いたマイクロスケール発光教材の開発を行ってきた[3, 4]。一般的なケミカルライトでは、酸化剤として過酸化水素が用いられている。この試薬は、腐食性が高く、皮膚についた場合は痛みを伴う白斑ができてしまうことがある。低濃度のもはオキシドールなどの外用殺菌消毒剤として用いられるが、重量パーセント濃度で6%を超える濃度の水溶液は、毒物及び劇物取締法により、劇物に指定されてい

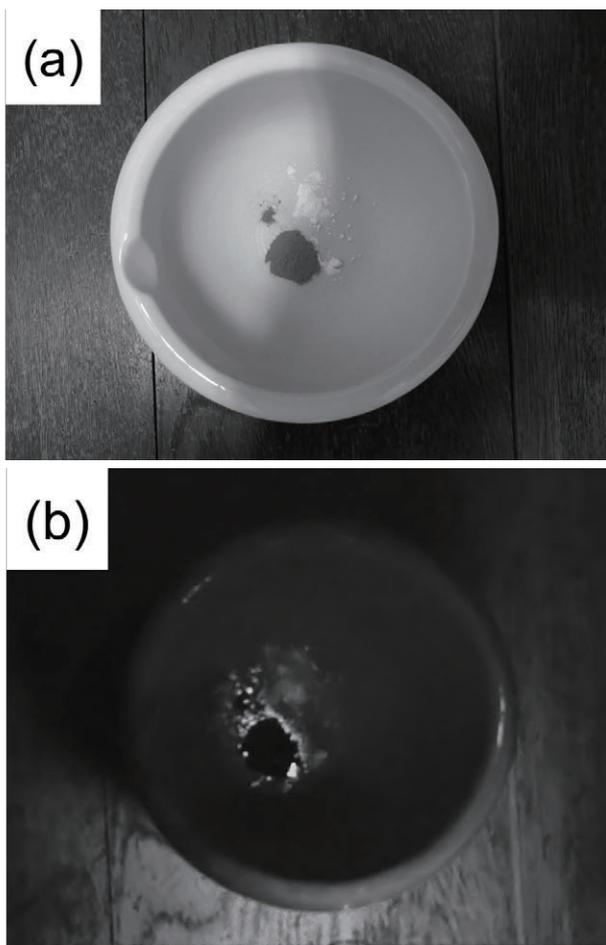


図1 (a) 混合前の  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  の様子, (b) 混合前の  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  に紫外線を照射した様子

る。この有害な過酸化水素を、家庭用漂白剤などの身近な製品で代替できるかを検討した。蛍光色素は有機化合物である。蛍光体やLEDなどに利用されている蛍光体は無機化合物であり、無機蛍光体に関するマイクロスケール化学実験の取り組み例は報告されていない。

ルビジウムおよびセシウムを含むバナジウム酸塩  $\text{RbVO}_3$  および  $\text{CsVO}_3$  は、母体発光を示す高効率な蛍光体材料であることが報告されている[5, 6]。  $\text{RbVO}_3$  および  $\text{CsVO}_3$  は、母体結晶構造内の  $[\text{VO}_4]^{3-}$  イオンの電荷移動遷移によって白色発光を示す。いわゆる母体発光蛍光体であり、90%以上の極めて高い内部量子効率を持つ蛍光体として知られている。これらの物質は新しい合成方法を用いて、加熱することなく室温で合成できることが報告されている[7-10]。この合成方法は、水をわずかに添加することが反応のポイントとなることから、Water Assisted Solid State Reaction (WASSR) 法と名付けられ

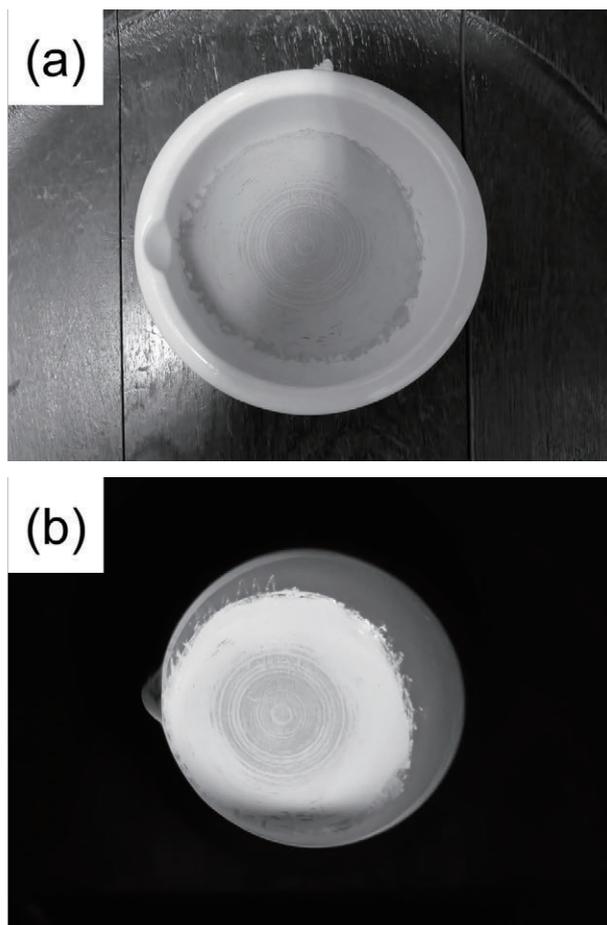


図2 (a) 磨砕・混合後の  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  の様子, (b) 磨砕・混合後の  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  に紫外線を照射した様子

ている。出発物質として  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  および  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  を化学量論比に従って秤量し、乳鉢に出発物質を移した後、約 10wt% のイオン交換水を添加する。添加直後、出発物質は発泡しながら激しく反応し、混合する過程で反応が完結する。

本研究では、無機化合物の蛍光体に関するマイクロスケール化学実験の教材を開発することを目的とする。微量の試料で発光を確認するためには、高い発光効率を持つ蛍光体である必要がある。また、安全に短時間で実験を行うために、WASSR 法で目的の蛍光体が得られることを期待して、 $\text{RbVO}_3$  蛍光体に注目した。 $\text{RbVO}_3$  蛍光体をマイクロスケールで合成を試み、その発光特性を調べた。

#### 実験方法

目的の蛍光体  $\text{RbVO}_3$  の合成を行うために、以下の方

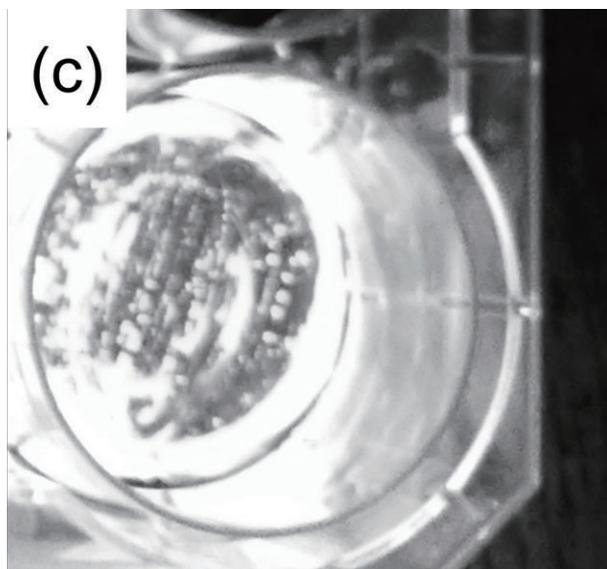
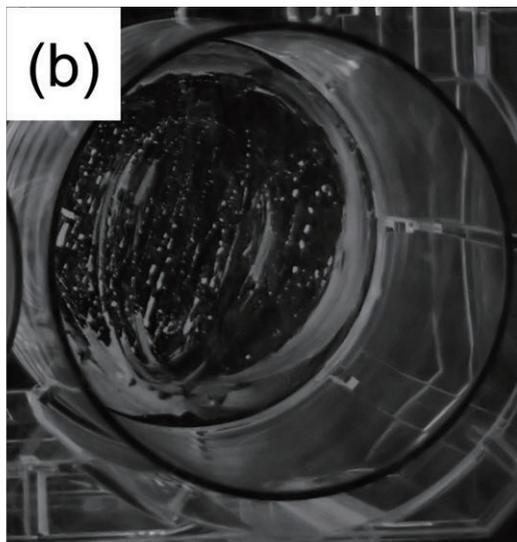
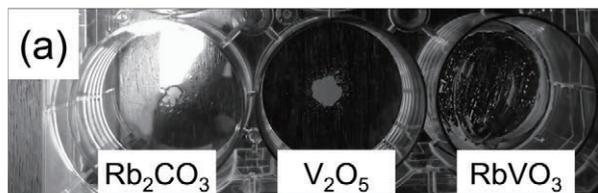


図3 (a) プラスチック製のセルプレート内に入れた試料の様子, (b) マイクロスケールでの RbVO<sub>3</sub> 試料の様子 (その1), (c) マイクロスケールでの RbVO<sub>3</sub> 試料に紫外線を照射した様子 (その1)

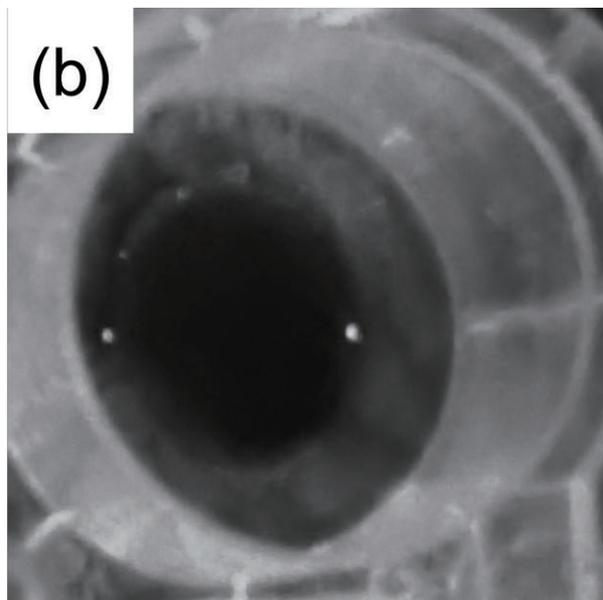
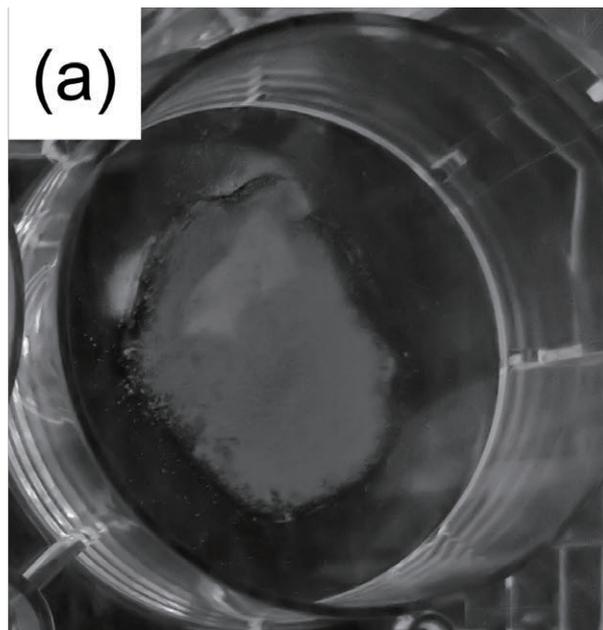


図4 (a) マイクロスケールでの RbVO<sub>3</sub> 試料の様子 (その2), (b) マイクロスケールでの RbVO<sub>3</sub> 試料に紫外線を照射した様子 (その2)

法を適用した[7-10]。出発物質としては、炭酸ルビジウム (Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 株式会社高純度化学研究所製, 純度 99%) および五酸化バナジウム (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 富士フィルム和光純薬株式会社製, 純度 99%) を用いた。所望の 0.5 g の RbVO<sub>3</sub> を得るために, 所定の金属比に合わせて出発物質を秤量し (Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.3131 g, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.2466 g), そこに 0.1 mL の水を添加した。その後, 磁製乳鉢と乳棒を用

いて30分間、磨砕および混合を行った。マイクロスケールでのRbVO<sub>3</sub>の調製を行うために、ミクロスパーテルを使用して出発物質を1杯ずつ計量し、そこにスポイトで1滴の水を加えた。その後、プラスチック製のセルプレート内で木製の割りばしを用いて5分間、磨砕および混合を行った。試料の蛍光特性を調査するため、暗所で波長365 nmの紫外線ランプ（出力4 W）を試料に照射し、その蛍光を観察した。

## 結果

マイクロスケールでの試料調整と比較するために、通常スケールで0.5 gのRbVO<sub>3</sub>を得ることを目指して出発物質に水を添加して磁製乳鉢と乳棒を用いて磨砕および混合を行った。図1に混合前のRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の様子を示す。図1(a)に示すように、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は白色の粉末であり、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はオレンジ色の粉末である。混合前の試料に波長365 nmの紫外線を照射したところ、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とともに発光は観測されなかった。しかしながら、図1(b)に示すように、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が接触している部分がかすかに発光していることが分かった。これらの観察を行った後に、試料に水を添加して30分間、磨砕および混合を行った。水を加えたとき、シューという音とともに気体が発生した。図2に磨砕および混合後のRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の様子を示す。図2(a)に示すように、試料の外観は均一であり、薄いオレンジ色であった。この試料に波長365 nmの紫外線を照射したところ、図2(b)に示すように、試料全体が鮮やかに白色発光していることが分かった。

マイクロスケールでのRbVO<sub>3</sub>蛍光体試料の調製を試みた。図3にマイクロスケールでの試料調製の様子（その1）を示した。図3(a)に示すようにプラスチック製のセルプレートに、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、RbVO<sub>3</sub>試料を個別に入れた。Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に水を加えたとき、かすかにシューという音とともに気体が発生した。図3(b)に示すように、得られたRbVO<sub>3</sub>試料の外観は均一であり、ほぼ白色であった。これらRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、RbVO<sub>3</sub>に波長365 nmの紫外線を照射したところ、図3(c)に示すように、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は発光しなかったが、RbVO<sub>3</sub>試料全体が鮮やかに白色発光していることが分かった。得られた試料はほんの微量ではあったが、はっきりと発光していることを確認することができた。

マイクロスケールでのRbVO<sub>3</sub>蛍光体試料の調製を試みた際、場合によっては、得られた試料が発光しないことがあった。図4にマイクロスケールでの試料調製の様

子（その2）を示した。図4(a)に示すように、得られたRbVO<sub>3</sub>試料の外観は均一であったが、色は図3(b)とは異なりオレンジ色であった。これらRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、RbVO<sub>3</sub>に波長365 nmの紫外線を照射したところ、図4(b)に示すように、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、RbVO<sub>3</sub>すべての試料が発光しなかった。

## 考察

マイクロスケールでの試料調整と比較するために、通常スケールで0.5 gのRbVO<sub>3</sub>を得ることを目指した。0.5 gのRbVO<sub>3</sub>を得ることを目指したため、磁製乳鉢と乳棒を用いて磨砕および混合を行った。図1(a)に示すように、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は白色の粉末であり、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はオレンジ色の粉末である。両者の色が異なることから、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>がよく混合されたかどうかを比較的目的で確認することができると考えられる。混合前の試料に波長365 nmの紫外線を照射したところ、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とともに発光は観測されなかった。このことから、発光が観測されればRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の反応が進行しているとみなすことができる。図1(b)に示すように、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が接触している部分がかすかに発光していることから、磨砕および混合を行う以前に、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の接触によって、わずかではあるがRbVO<sub>3</sub>が短時間で生成していると考えられる。Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>について磨砕および混合を行う前に水を加えたとき、シューという音とともに気体が発生した。これは炭酸塩であるRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>から発生した二酸化炭素CO<sub>2</sub>であると考えられる。試料の外観は均一であり、薄いオレンジ色であったが、磨砕および混合する前と比べて若干色が異なっていることから化学反応が進行していることが示唆される。30分間磨砕および混合後のRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に波長365 nmの紫外線を照射したところ、試料全体が鮮やかに白色発光していた。この発光色は過去の報告と一致していることから[5-6]、目的のRbVO<sub>3</sub>蛍光体が得られていると考えられる。

マイクロスケールでのRbVO<sub>3</sub>蛍光体試料の調製を試みたところ、得られた試料が発光した場合と、発光しなかった場合があった。この化学反応は出発物質Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>によって化学反応式は次のように表される。



目的のRbVO<sub>3</sub>を得るためには、式(1)からRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は1:1で反応すると思われる。Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の式量はそれぞれ230.94、181.88であるので、両者はおおそ近いとみなすことができる。そのため、出発物質

を測り取る際に、精秤するのではなく、ミクロスパーテルで1杯ずつとることで $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ を1:1で測り取ることができるとみなした。

図3にマイクロスケールでの試料調製の様子(その1)を示したように、5分間磨砕および混合を行って得た試料に波長365 nmの紫外線を照射したところ、試料全体が鮮やかに白色発光した。この発光色は過去の報告と一致していることから[5-6]、目的の $\text{RbVO}_3$ 蛍光体が得られていることが分かった。得られた試料はほんの微量ではあったが、はっきりと発光していることを確認することができたのは、 $\text{RbVO}_3$ 蛍光体が効率の高い蛍光体であるためだと考えられる。

図4にマイクロスケールでの試料調製の様子(その2)を示したように、試料が発光しなかったことから目的の $\text{RbVO}_3$ 蛍光体が得られていないことが分かった。5分間の磨砕および混合では時間が少なかったかもしれないので、更に5分間磨砕および混合を行ったが、同様に試料は発光しなかった。

同じ手法を用いて合成を試みたにもかかわらず、結果が異なった理由を考える必要がある。発光した $\text{RbVO}_3$ 試料の外観はほぼ白色であった。一方、発光しなかった試料の外観はオレンジ色であった。このことから、発光しなかった試料にはオレンジ色の $\text{V}_2\text{O}_5$ が過剰に含まれていたのではないかと考えられる。ミクロスパーテルで1杯ずつ等量に測り取っているつもりであったが、少量であるため目的の値からの誤差が大きくなると考えられる。そのため、適量の $\text{V}_2\text{O}_5$ が添加されている試料では目的の $\text{RbVO}_3$ 試料が得られ、過剰量の $\text{V}_2\text{O}_5$ が添加されている試料では目的の $\text{RbVO}_3$ 試料が得られないのだと考えられる。

### 今後の展望

マイクロスケール化学実験で室温において5分間の試料の混合によって無機蛍光体である $\text{RbVO}_3$ を得ることができたので、今後は理科実験の教材として発展させることを目指す。小中学生が、安全に時間内で、全員一人ずつ各自で合成実験を行えるような教材が望ましい。今回提案した実験は、操作は簡単であり、危険な操作は伴わないので、適切な教材になりえると考えている。

しかしながら、実験時に、発光する試料と発光しない試料が得られた。これは試料をミクロスパーテルで測り取っているために生じる誤差のためであると考えているが、今後この問題を解消する必要がある。あらかじめ、出発物質である $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ を過剰に添加するような工夫が

必要かもしれない。

今回は $\text{RbVO}_3$ 蛍光体だけに注目したが、今後は $\text{CsVO}_3$ 蛍光体についても検討を行い、比較してどちらがより適切であるかを見極める必要がある。

さらに今後は実際に生徒・学生に実験を行ってもらい、感想やコメントを得る機会が必要である。感想やコメントから実験をブラッシュアップし、より理解しやすい教材にすることを旨とする。

### まとめ

マイクロスケール化学実験で目的の無機蛍光体 $\text{RbVO}_3$ を合成するための実験方法とその結果、さらに結果の考察、そして今後の展望について述べた。実験では、出発物質として $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ を用いて合成を試み、室温にて5分間の磨砕と混合を行い、マイクロスケールでの試料調整も行った。結果として、適切な混合と磨砕を行った試料が発光し、目的の蛍光体 $\text{RbVO}_3$ が得られた。一方、過剰な $\text{V}_2\text{O}_5$ 添加による試料は発光しない結果となった。今後は、マイクロスケール化学実験の教材としての利用を目指し、実験手法の改善と教材化に向けた展望を述べた。

### 参考文献

1. 芝原寛泰, 佐藤美子. マイクロスケール実験—環境にやさしい理科実験—. オーム社, 2011, 131p.
2. 芝原寛泰ほか. 授業で使えるマイクロスケール実験. 電気書院, 2023, 192p.
3. 大野佳代子, 平靖之. 出前セミナー用マイクロスケール発光教材の開発. 群馬高専レビュー. 2013, vol.31, p.1-4.
4. 大野佳代子, 平靖之. 出前セミナー用マイクロスケール発光教材の開発と実施. 群馬高専レビュー. 2014, vol. 32, p.1-5.
5. Nakajima, T., Isobe, M., Tsuchiya, T. et al. Direct fabrication of metavanadate phosphor films on organic substrates for white-light-emitting devices. *Nature Mater.* 2008, vol.7, p.735-740.
6. Sayer, M. Luminescence in the alkali metavanadates. *Phys. Status Solidi A.* 1970, vol.1, p.269-277.
7. 長谷川拓哉, 戸田健司, 金善旭, 佐藤峰夫. 蛍光体の合成プロセス. *スマートプロセス学会誌.* 2016, vol.5, p.350-357.
8. Kaneko, T., Kim S. W., Toda, A. et al. Synthesis of

YVO<sub>4</sub> Nano Particles by Novel Room Temperature Synthesis Method. *Sci. Adv. Mater.* 2015, vol.7, p.1502-1505.

9. Toda, K., Kim S. W., Hasegawa, T. et al. Novel Soft Chemical Synthesis Methods of Ceramic Materials. *Key Eng. Mater.* 2016, vol.690, p.268-271.
10. Ishigaki T., Madhusudan, P., Kamei, S. et al. Room-Temperature Solid State Contact Reaction Synthesis of Rare Earth Free RbVO<sub>3</sub> Phosphor and Their Photoluminescence Properties. *ECS J Solid State Sci. Technol.* 2018, vol.7 R88.