

新規  $Ba_3La(P_{1-x}V_xO_4)_3$  ユーリタイトの合成に及ぼすクエンチング効果Quenching effect on the synthesis of novel eulytite type  $Ba_3La(P_{1-x}V_xO_4)_3$ ○進藤大樹<sup>1</sup>, 遠山岳史<sup>2</sup>\*Daiki Shindo<sup>1</sup>, Takeshi Toyama<sup>2</sup>

Abstract: Eulytite is attracting attention as a host crystal for phosphor because it emits light by activated with rare earth ions. Vanadate is self-luminescent upon UV irradiation. Moreover, it is possible to transfer the excitation energy to the activated rare earth ions. However, there are no reports on the synthesis of single phase vanadate eulytite. In this study, we investigated a method for synthesizing vanadate with eulytite structure, which exists at high temperature, by quenching. In the slow cooling method, the vanadate substitution rate was limited to 30%. However, it was possible to synthesize vanadate-substituted eulytite ( $Ba_3La(P_{0.4}V_{0.6}O_4)_3$ ) with 60% substitution by quenching.

## 1. 緒言

ユーリタイト (Eulytite) は歪んだ  $A/BO_6$  八面体を持つ化合物であり, 組成の1つに  $A^{II}B^{III}(X^VO_4)_3$  ( $A=2$  価陽イオン,  $B=3$  価陽イオン,  $X=5$  価陽イオン) が存在する<sup>[1]</sup>. 主な特徴として,  $B^{III}$ をほかの希土類イオン ( $Ln^{3+}$ ) に置換することで  $Ln^{3+}$ の特徴である高い単色性や高発光を付与することが可能である. また, 一般的にバナジウム酸塩蛍光体はバナジウム酸イオンが励起したエネルギーを付活した希土類に伝達して発光を促進させるため, 蛍光体の母体として優れた性質を示す<sup>[2]</sup>. このため, バナジウム酸ユーリタイト ( $Ba_3La(VO_4)_3$ ) は両者の利点を合わせ持った高発光の蛍光体となるものと期待される. しかしながら, これまでの研究においてバナジウム酸ユーリタイトの単一相の合成例は見られない. さらに,  $Ba_3La(VO_4)_3$ の組成ではパルミライト型化合物が得られることが報告されている<sup>[3]</sup>. これは, バナジウムのイオン半径がユーリタイト構造に対して大きいためであると考えられる. そこで, 我々はクエンチング法に注目した. クエンチング法は高温の電気炉から試料を取り出し急冷する方法である. 図1に示すとおり, 高温領域においては結晶の原子間距離は広がるため, バナジウム酸を結晶構造中に取り込んだ状態でもユーリタイト構造を取ることができる. しかしながら, 通常の冷却 (徐冷) では冷却していく過程で原子間距離が狭くなるため相転移が起こり, パルミライト構造となる. 一方, クエンチングでは高温状態のユーリタイト構造を保持した状態の結晶相が得られるのではないかと考えられる. そこで, 本研究では,  $Ba_3La(P_{1-x}V_xO_4)_3$  ( $x=0\sim 1.0$ ) の組成の新規ユーリタイトの合成に及ぼすクエンチング効果について検討を行った.

## 2. 実験方法

原料として,  $Ba(OH)_2$ ,  $La(OH)_3$ ,  $V_2O_5$  および  $(NH_4)_2HPO_4$  を理論組成である  $(3Ba+La)/3((1-x)P+xV)$  ( $x=0\sim 1.0$ ) 原子比 = 1.33 となるよう精秤し, メノウ乳鉢を用いて粉碎混合した. その後,  $400^\circ C$  で3時間仮焼成を行った後,  $1250^\circ C$  で6時間焼成を行った. ユーリタイトの回収は焼成後, 徐冷 (約  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ ) あるいははるつぼを水中に直接投入するクエンチングにより行った.

## 3. 結果および考察

徐冷およびクエンチングを行い得られた生成物のX線回折図形を図2に示す. いずれの条件においてもバナジウム酸を置換固溶することで, ユーリタイト構造を示す  $2\theta=21.8^\circ$ の(310)面の回折ピークが低角度側にシフトするのが明確に確認できた. また, 徐冷ではバナジウム置換率 30%まではユーリタイ

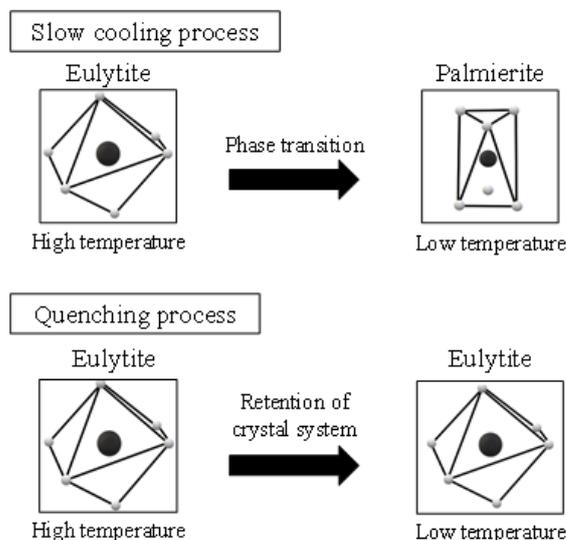


Fig.1 Process schema of quenching effect.

ト単一相であるが、40%以上では新たにパルミライト相の生成が確認された。一方、クエンチング処理を行った場合にはバナジウム置換率60%までユーリタイト単一相を維持することができた。得られたユーリタイト単位格子の体積膨張率を算出したところ、バナジウム置換率0%（リン酸ユーリタイト）に対し、徐冷の限界置換率30%では1.78%、クエンチングの限界置換率60%では4.05%の膨張が認められた。このことから、クエンチングにより単位格子を膨張させることでバナジウム置換率60%までの  $Ba_3La(P_{1-x}V_xO_4)_3$  ( $x=0.1\sim 0.6$ ) の新規リン-バナジウム酸ユーリタイトの合成ができることが明らかとなった。

つぎに、クエンチング効果を明らかにするために、冷却速度を変化させ得られた生成物のX線回折図形を図3に示す。冷却速度が速くなるにつれてパルミライト相、 $Ba_2V_2O_7$ 、 $LaVO_4$ のピーク強度が減少し、ユーリタイト相のピーク強度の増加が確認された。冷却時の反応について熱重量示差熱測定を行った。クエンチングの冷却速度では測定できないため、冷却速度  $50^\circ C \cdot min^{-1}$  で測定した結果を図4に示す。示差熱曲線より3つのピークが確認されたが、 $1250^\circ C$  付近のピークは装置の停止に伴う吸熱ピークである。一方、 $990^\circ C$  のピークはユーリタイト相からパルミライト相への相転移のピークであり、 $901^\circ C$  のピークはX線回折図形で  $Ba_2V_2O_7$  と  $LaVO_4$  が確認されていることから、パルミライト相の分解温度のピークであると考えられる。これらのことから、ユーリタイトの合成には早い冷却速度が必要であり、クエンチングが有効な手段であることが確認され、 $990^\circ C$  の相転移温度をいかに早く通過するかが重要であることが明らかとなった。

#### 4. 結言

クエンチングにより高温状態での格子体積膨張を維持したまま得ることが可能であった。これにより、バナジウム置換率60%までの  $Ba_3La(P_{1-x}V_xO_4)_3$  ( $x=0.1\sim 0.6$ ) の新規ユーリタイトの合成が確認された。さらに、冷却速度の検討により、ユーリタイトの合成には早い冷却速度が必要であり、クエンチングが有効な手段であることが確認された。また、 $990^\circ C$  の相転移温度をいかに早く通過させるかが重要であることも明らかとなった。

#### 5. 参考文献

- [1] Ruijin, et al. : "Photoluminescence characteristics of  $Sm^{3+}$  doped  $Ba_3La(PO_4)_3$  as new orange-red emitting phosphor", *Journal of Luminescence*, Vol.145, pp.717-722, 2014.
- [2] Kai Li et al. : " $Eu^{3+}/Sm^{3+}$ -doped  $Na_2BiMg_2(VO_4)_3$  from substitution of  $Ca^{2+}$  by  $Na^+$  and  $Bi^{3+}$  in  $Ca_2NaMg_2(VO_4)_3$ : Color-tunable luminescence via efficient energy transfer from  $VO_4^{3-}$  to  $Eu^{3+}/Sm^{3+}$  ions", *Dyes and Pigments*, Vol.155, pp.258-264, 2018.
- [3] J.M.S.Skagle, et al. : "The crystal structures of  $Ba_2R_2V_2O_8$  ( $R=La, Nd$ ) and  $Sr_2La_2V_2O_8$ ; palmierite derivatives", *Journal of Material Science*, Vol.35, pp.3251-3256, 2000.

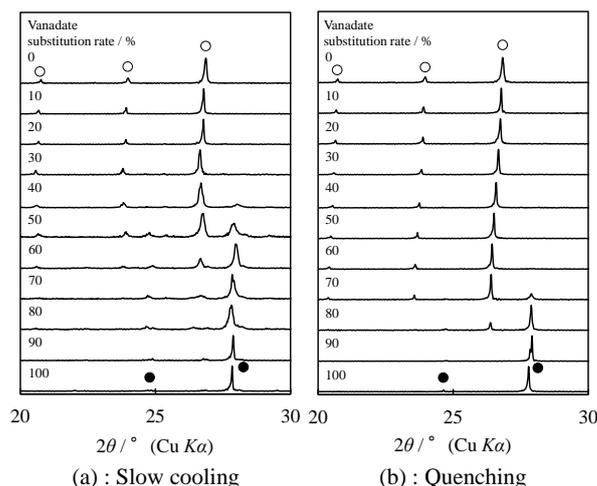


Fig.2 XRD pattern of products obtained by different cooling methods.

○: Eulytite, ●: Palmierite

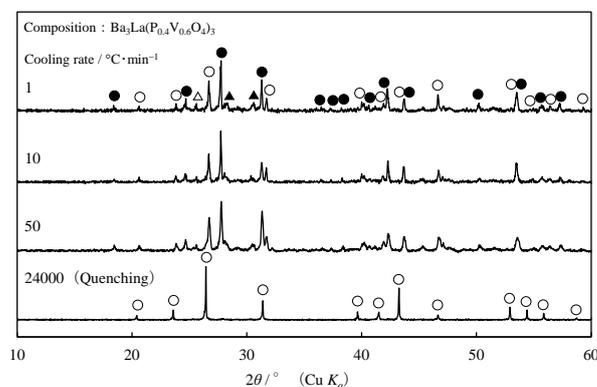


Fig.3 XRD pattern of products obtained by different cooling rate.

○: Eulytite, ●: Palmierite  
△:  $Ba_2V_2O_7$ , ▲:  $LaVO_4$

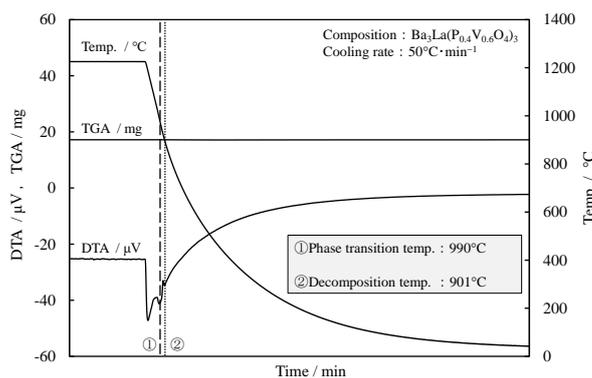


Fig.4 TG-DTA of slow cooling method.