

ハロリン酸カルシウム-カドミウム蛍光体

Calcium-Cadmium Halophosphate Phosphors

江 本 正 之*
Masayuki Emoto

内 容 梗 概

放電灯用主力蛍光体として一般に使用されているハロリン酸 Ca 蛍光体にかわるハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体の合成条件および蛍光特性を種々検討した。ハロリン酸 Ca 蛍光体は、通常青色部と橙色部に二つの発光スペクトルを有しているが、ハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体においては前記二つの発光スペクトルのほかに適当な焼成条件において、さらに緑色部に第3の発光スペクトルを生じ、その蛍光特性、焼成ふん囲気の効果など従来のハロリン酸 Ca 蛍光体に見られない幾多の特長を有していることがわかった。ここではこれらハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体の一般的な性質について述べる。

1. 緒 言

初期の蛍光放電灯用蛍光体としては、タングステン酸 Ca 蛍光体、ケイ酸亜鉛；Mn 蛍光体およびホウ酸 Cd；Mn 蛍光体の3原色に発光する蛍光体を混合したものが用いられていたが、その効率はいずれも 25 lm/W 程度のものであった。その後比較的不安定でかつ光束も低い赤色に発光するホウ酸 Cd；Mn 蛍光体にかわるものとしてケイ酸 Ca；Pb，Mn 蛍光体が用いられるに及び寿命、光束とも多少改善されたが、いまだ十分とはいえず蛍光体の根本的な改善が望まれていた。1942 年 A. H. Mckeag および P. W. Ranby 氏らによりハロリン酸 Ca 蛍光体⁽¹⁾が発見され、その後多くの研究結果が発表された。本蛍光体は可視部全波長域にわたって広い発光スペクトルをもち、一種類の蛍光体で白色または昼光色蛍光放電灯を自由に作りうる利点を有し、製造原価も安く明るい蛍光体であるため、その後蛍光放電灯の主力蛍光体として用いられるに至った。日立においては、このハロリン酸 Ca 蛍光体にかわる放電灯用蛍光体として独自の新しい蛍光体ハロリン酸 Ca-Cd を開発した⁽²⁾。ここではハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体の蛍光特性、特に活剤の添加量および焼成ふん囲気を変えた場合の発光スペクトルの変化、ハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体における Cd 置換量を変えた場合における格子定数と発光スペクトルとの関係、ハロリン酸塩蛍光体中における活剤 Sb の挙動、ピロリン酸塩を主成分とするハロリン酸塩蛍光体の組成と蛍光輝度との関係、緑色発光を示すメタアンチモン酸塩蛍光体、および緑色発光を呈するハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体について検討した結果を述べる。

2. ハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体の蛍光特性

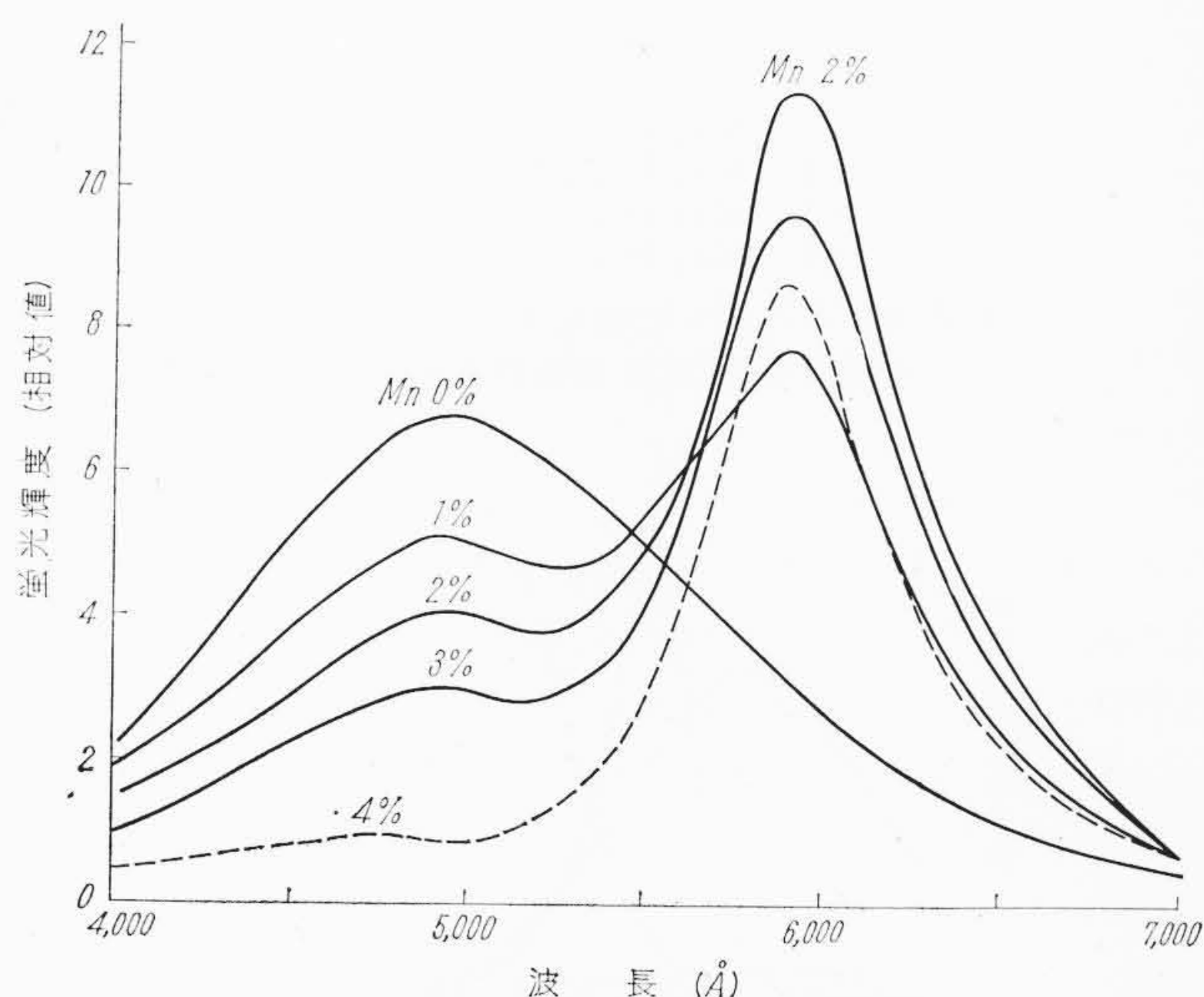
ハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体は、つぎの式であらわされる物質を基本としている。



ただし X はハロゲン、すなわち F，Cl，Br を表わし $x+y=10$ でこの範囲の値を種々とりうるものである。この種の物質の結晶構造は天然に産する燐灰石と同一構造をもち、一般にアパタイト構造と称せられている。ハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体は、アパタイト構造をもつ上記の基体物質に少量の Sb を第1活剤として加え、さらに必要があれば第2活剤として Mn を加え、適当な焼成条件で焼成するときに見える。

2.1 活剤 Sb および Mn 量と発光スペクトルとの関係

第1図は $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CaF}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CdCl}_2$ の基体組成に、第1活剤として Sb のみを加えた場合および Sb 量を一定にして第2活剤としての Mn 量を変化させ、窒素気流中で焼成した蛍光体の紫外線励



第1図 ハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体の発光スペクトルにおよぼす Mn の影響
 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CaF}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CdCl}_2$; Sb, xwt% Mn (Sb は一定)

起による発光スペクトルの変化を示したものである。

活剤として Sb のみを使用した場合には、4,800 Å 付近に蛍光のピークをもつ青色に発光する蛍光体がえられるが、Sb と Mn を同時に使用すると 4,800 Å 付近の青色部と 5,900 Å 付近の橙色部に二つの発光スペクトルを有する蛍光体がえられる。青色部の蛍光は Mn 量が少ないほど強いが、橙色部の蛍光は逆に Mn 量が増加するにつれて増大し、Mn 量が最適値になったときに最強になり、それ以上 Mn 量が増加するとまた減少する。したがって本蛍光体の発光スペクトルは、Sb 量を一定にして Mn 量を増加させると青色から青白色、白色、暖白色を経て橙色にまで自由に変化させることができる。

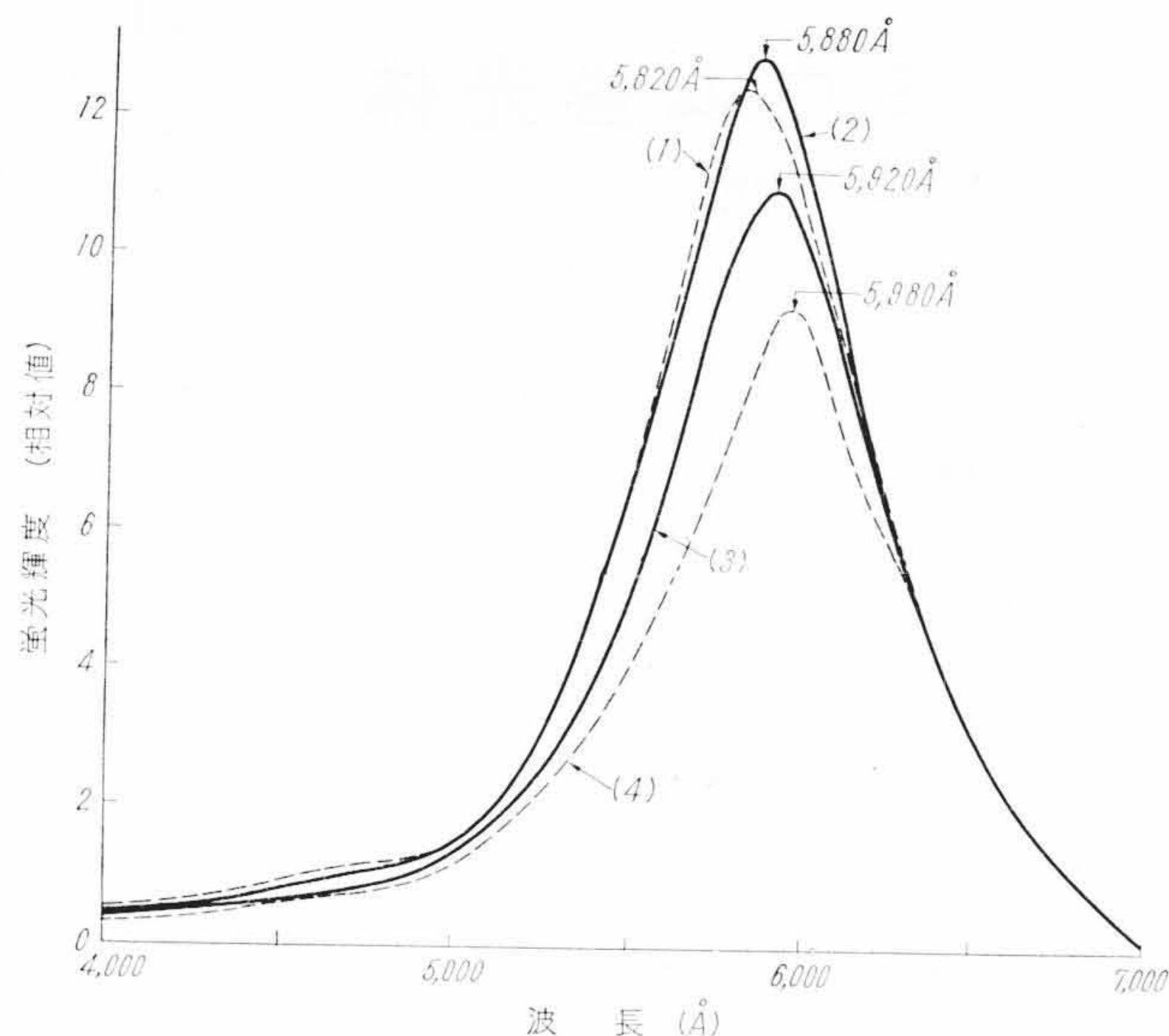
2.2 ハロゲン化合物の種類を変えた場合の発光スペクトル

ハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体においては、基体の組成特にハロゲン化合物の種類およびその混合化を変えることにより発光スペクトルが変化する。第2図はハロリン酸 Ca-Cd におけるハロゲン化合物を 1.0CdF_2 ， $\frac{2}{3}\text{CdF}_2 \cdot \frac{1}{3}\text{CdCl}_2$ ， $\frac{1}{3}\text{CdF}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{CdCl}_2$ ， 1.0CdCl_2 と変え、活剤 Sb および Mn を加えて焼成した蛍光体の発光スペクトルを示す。図より橙色部における発光スペクトルの山の位置は、ハロゲン化合物として加えられる弗化物の量が減少し、塩化物の量が増加するにつれて連続的に長波長側に移行していることが認められる。

2.3 焼成法と発光スペクトルとの関係

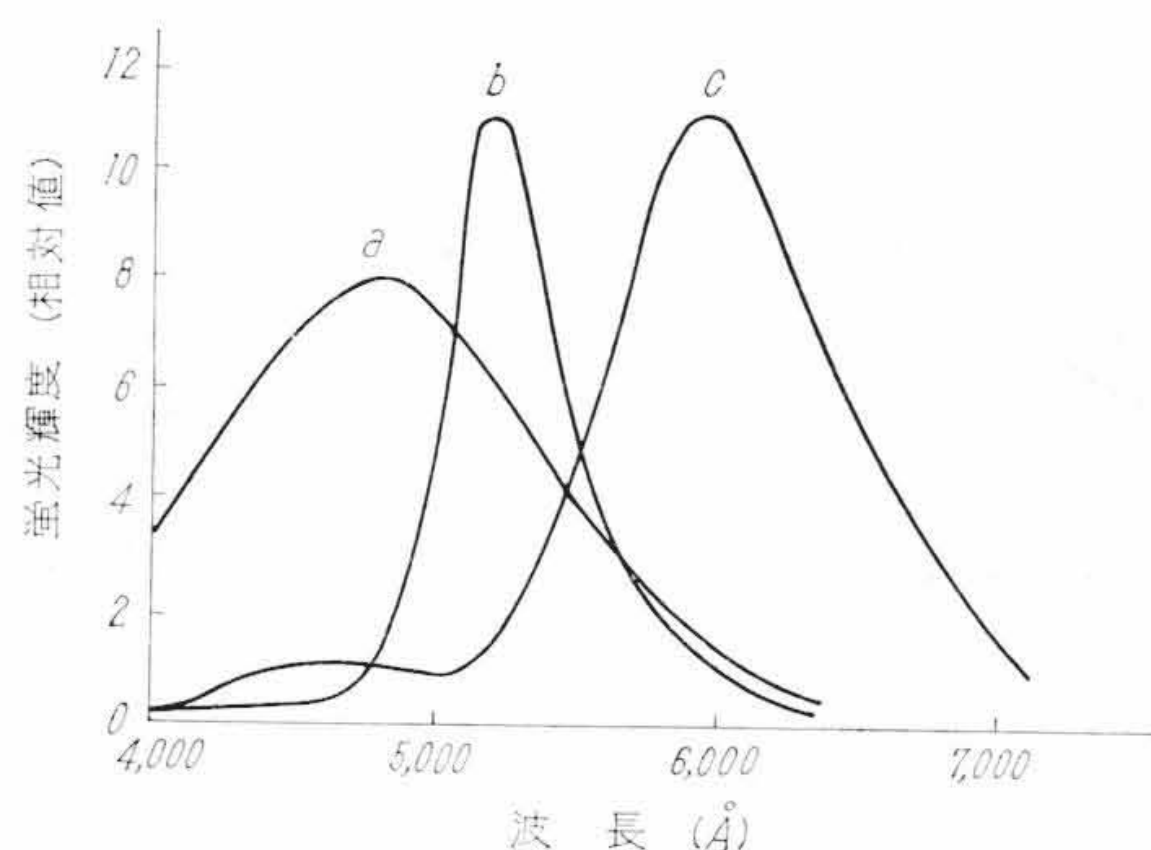
ハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体は、その合成法により従来のハロリン酸 Ca 蛍光体に見られる青色部および橙色部の主要な発光スペクトルのほかにさらに緑色部に第3の発光スペクトルを生ずる。本蛍光体はそ

* 日立製作所中央研究所 工博



- (1) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.0\text{CdF}_2$
 (2) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{CdF}_2 \cdot \frac{1}{3}\text{CdCl}_2$
 (3) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{3}\text{CdF}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{CdCl}_2$
 (4) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.0\text{CdCl}_2$

第2図 ハロゲン化物を変えた場合におけるハロリン酸Ca-Cd蛍光体の発光スペクトル



- (a) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CaF}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CdCl}_2$: Sb
 (b) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.0\text{CdCl}_2$: Sb, Mn 酸素中焼成
 (c) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.0\text{CdCl}_2$: Sb, Mn 窒素中焼成

第3図 焼成ふん囲気を変えた場合におけるハロリン酸Ca-Cd蛍光体の発光スペクトル

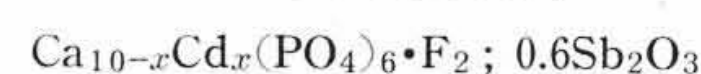
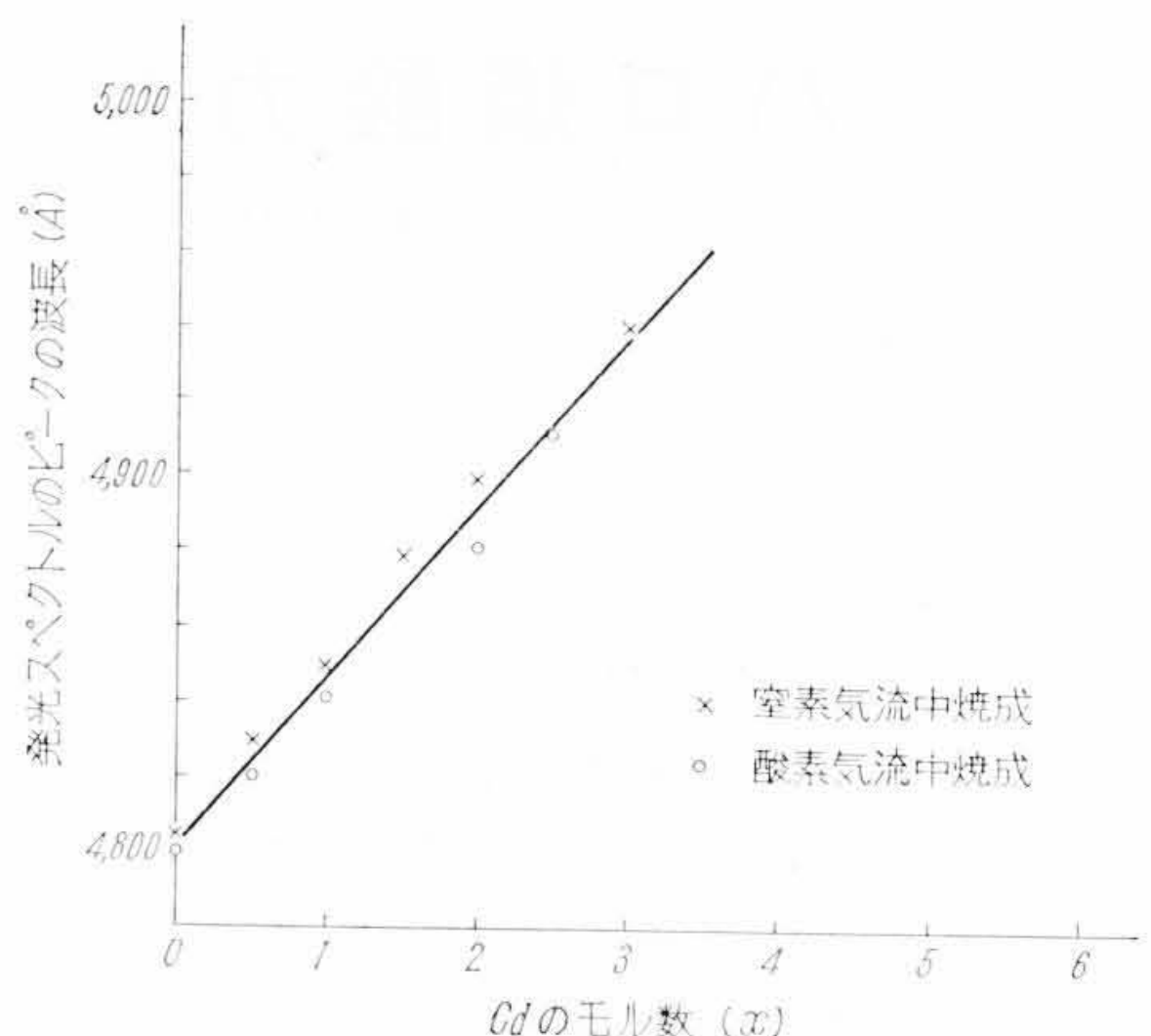
の合成法を変えることにより、これら三つの発光スペクトルをそれぞれ単独または同時に強調することができ、その蛍光色を自由に調整しうる利点を有している。つぎの第3図にこれら三つの代表的な発光スペクトルを示す。

図において(a)の青色に発光する蛍光体は、活剤としてSbのみを使用した場合であり、(b)の緑色および(c)の橙色に発光する蛍光体は、活剤としてSbとMnを同時に使用した場合である。ハロリン酸Ca-Cd蛍光体は、同一組成の蛍光体原料においても、たとえば(b)および(c)に示すように焼成ふん囲気により蛍光特性が大きく変化し、酸化性気流中で焼成する場合には緑色、中性気流中の焼成では橙色の蛍光がそれぞれ強調される。すなわちハロリン酸Ca-Cd蛍光体は、従来より知られているハロリン酸Ca蛍光体に比較して緑色蛍光が一つ余分に存在するため、一種類の蛍光体で種々の色度をもつ蛍光放電灯を作ろうとする際に、自由度が一つ増加したことになるきわめて有利である。

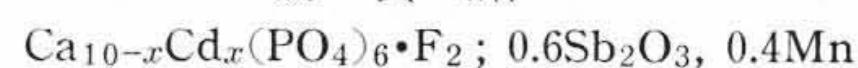
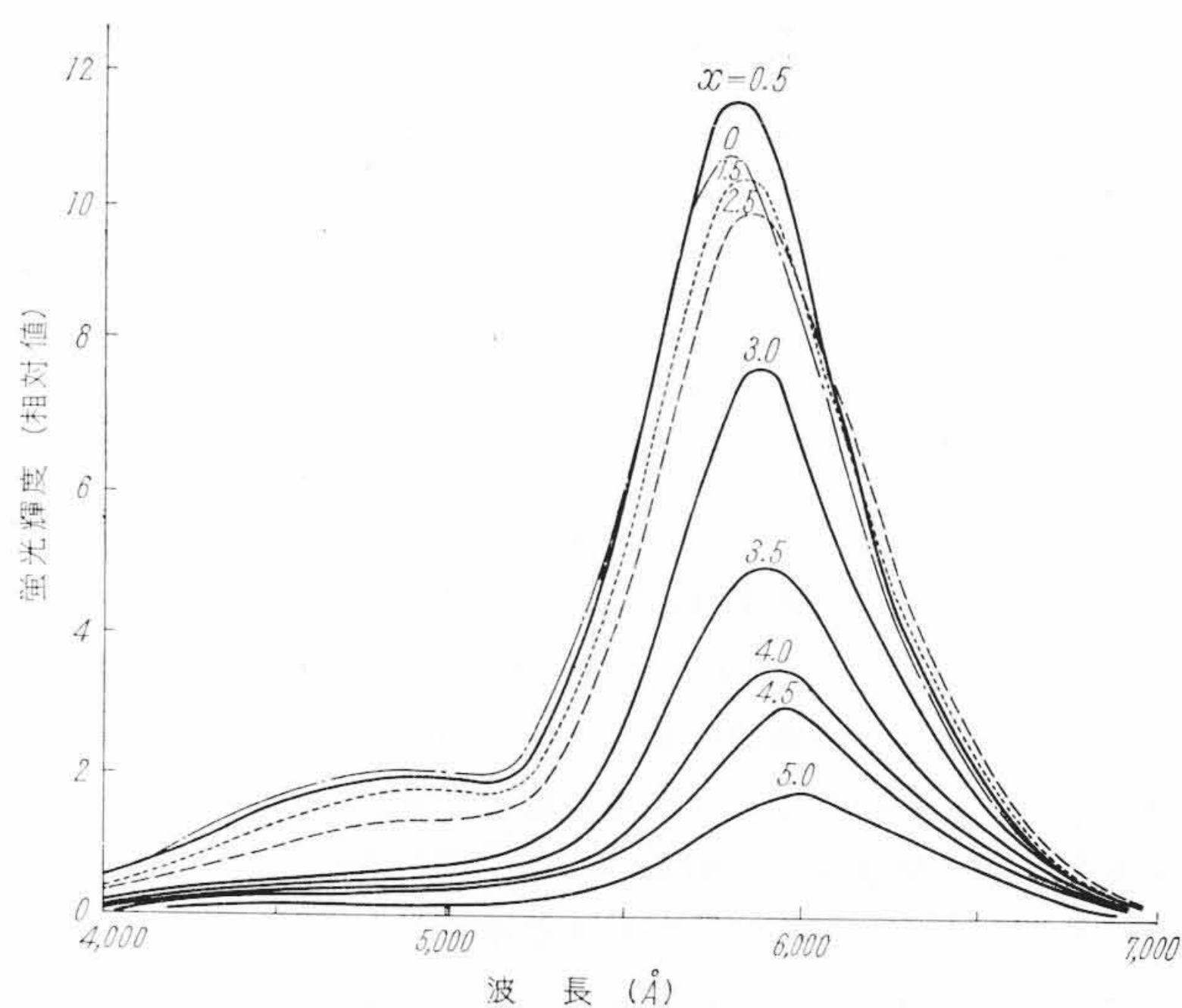
3. ハロリン酸Ca-Cd蛍光体の格子定数と発光スペクトルとの関係⁽⁴⁾

3.1 Cd置換量と発光スペクトルのピーク

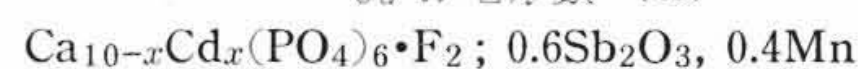
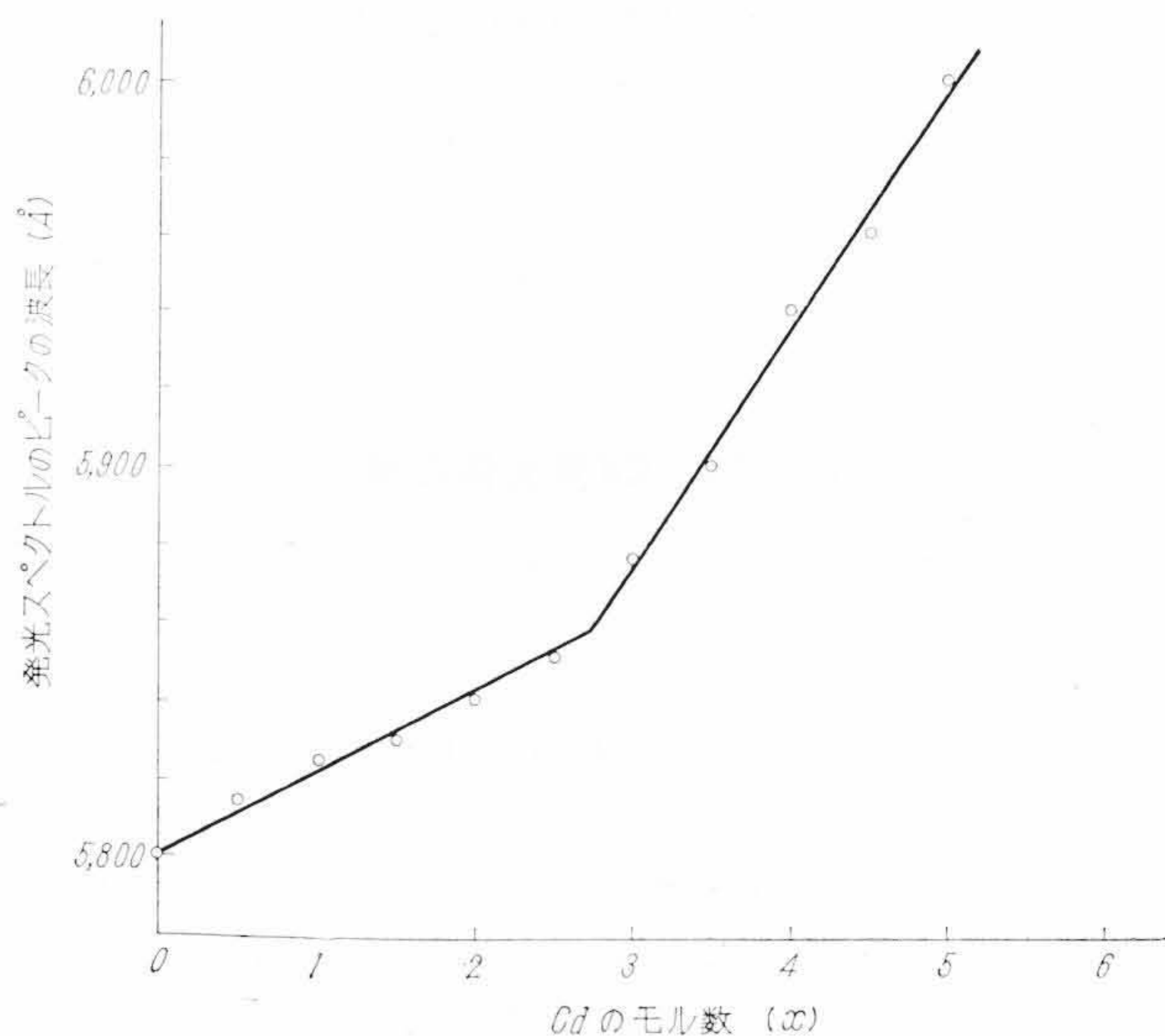
Caの一部を等モルのCdで置換した $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$ なる一



第4図 ハロリン酸Ca-Cd蛍光体における発光スペクトルピークの移行(その1)



第5図 ハロリン酸Ca-Cd蛍光体の発光スペクトル



第6図 ハロリン酸Ca-Cd蛍光体における発光スペクトルピークの移行(その2)

般式で表わされるハロリン酸Ca-Cdの基体原料に、活剤Sbの単独およびSbとMnを同時に添加して焼成した蛍光体の発光スペクトルおよびそのピークの移行を検討した。結果を次の第4~6図に示す。この場合Sb単独を使用した場合の4,800Å付近におけるピークは、

連続的に長波長側に移行するが、Sb と Mn を同時に使用した場合の 5,800 Å 付近のピークの移行は、Cd 置換量が 3.0 モル付近を境とし、その傾斜が異なっていることがわかる。

3.2 Cd 置換による格子定数の変化

ハロリン酸塩蛍光体の基体構造は、アパタイト構造を有し、たとえば $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ のフロロアパタイトにおいては、 $a=9.37$, $c=6.88$, $c/a=0.734$ の格子定数をもち C_{6h}^2 の空間群をもつ六方晶系であることが知られている⁽⁵⁾。いま Ca の一部を等モルの Cd で置換することによる格子定数の全般的傾向を見るために $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$ なる基体組成の a 軸および c 軸における格子定数の変化を検討した。結果をつぎの第 7 図に示す。

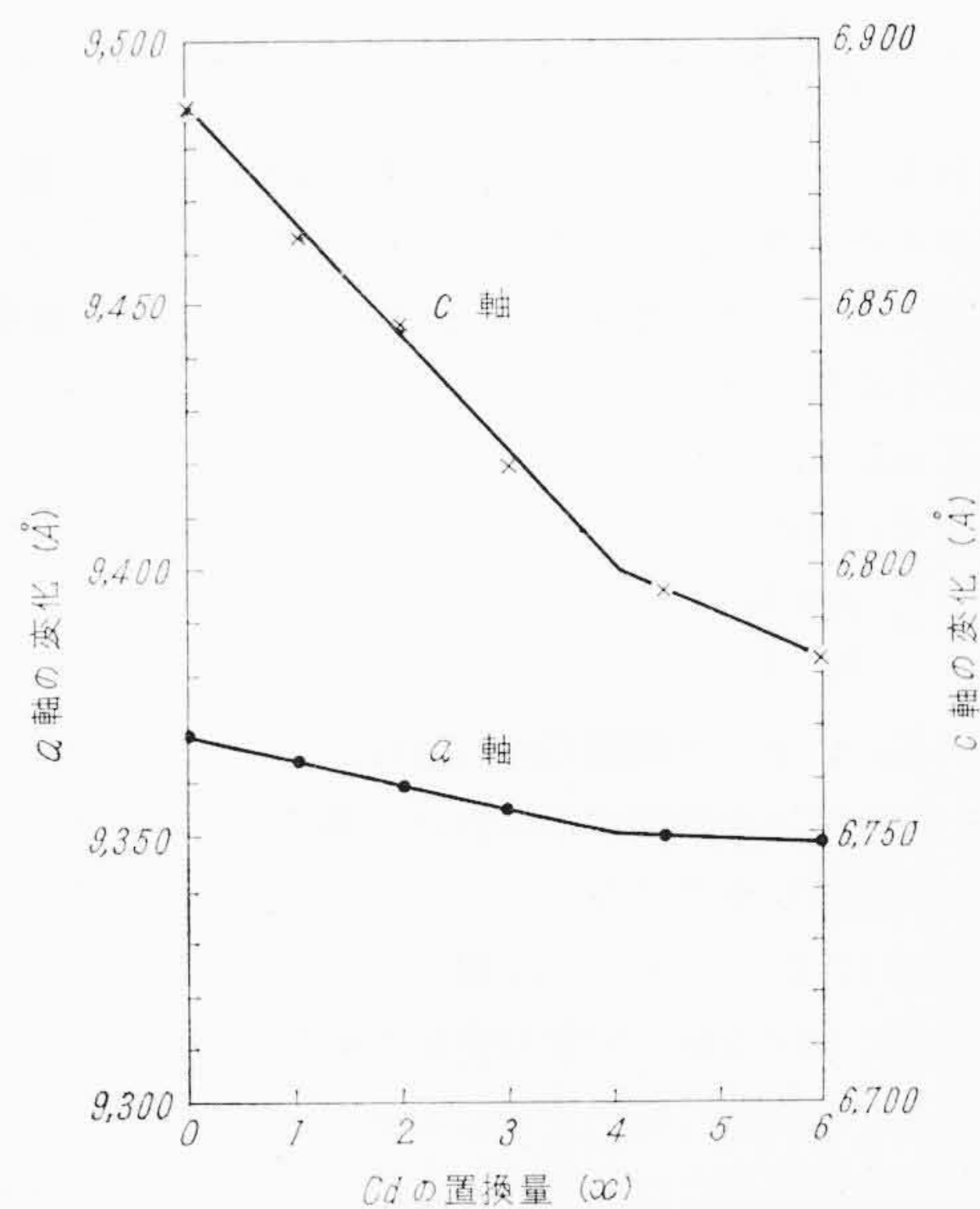
図より a 軸および c 軸における格子定数の変化は、 a 軸に比較して c 軸が著しく大であり、いずれも Cd 置換量が 3.5 モル付近でカーブの傾斜が不連続的に変化していることがわかる。

3.3 考察

アパタイト結晶 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$ 中の Ca (イオン半径 0.99 Å) の一部を等モルの Cd (イオン半径 0.97 Å) で置換する場合を考えて見るに、Cd のイオン半径は Ca のイオン半径に比較して小さいため、その格子定数は Cd の置換量が増加するにつれて小さくなることが予想されるが、実測値も第 7 図に見られるように小さくなっている。この場合 c 軸に比較して a 軸の変化がとくに小さくなっている理由は、アパタイト構造においては第 8 図に見られるように Ca 原子が c 軸方向をささえている形になっているのに対し、 a 軸方向は酸素原子でささえられ、Ca 原子を置換する Cd 原子の影響が現われにくくなっていることによるものと推察される。また Ca を置換する Cd の量が 4.0 モル付近までは固溶体を作って均一に置換されていくが、それ以上 Cd が多くなるともはや固溶体を作りえなくなり、新しい相を生じ始めていることが X 線回析の自記記録から確認される⁽⁶⁾。したがってこの領域は、アパタイト構造としてはかなり不完全なひずみの多い状態になっていると推定される。

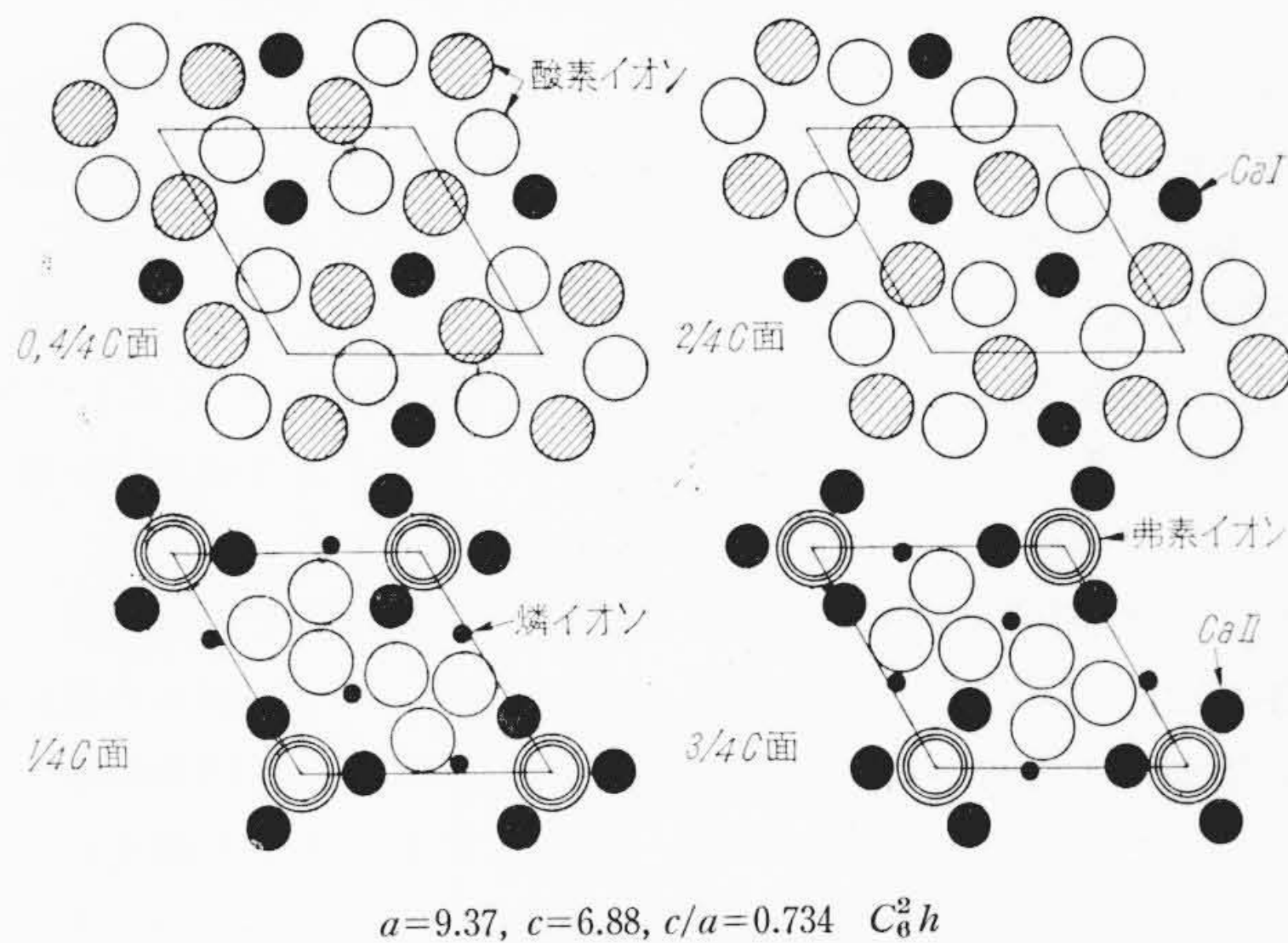
いま活剤 Sb を添加した場合および添加しない場合につき、同一組成同一焼成条件でえられたハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体の母体色を比較すると、Sb を添加した場合は完全にアパタイトなり純白の母体色になるに反し、活剤を添加しない場合は反応が十分に行なわれないことによる Cd の着色が現われる。これより Sb の存在は、アパタイトの形成を容易にしているといえるが、この事実は活剤 Sb を添加した場合の c 軸における格子定数の変化が Cd 置換量の 4.0 モルをすぎた領域においてもほぼ直線的に変化することも対応している。

つぎに活剤として Sb と Mn を同時に添加した場合の c 軸における格子定数の変化を見ると、Cd 置換量の 3.5 モル以上では第 7 図とは逆に格子定数減少の傾向がさらに著しくなりカーブは下向きとなる。次にこの理由について考える。活剤 Sb および Mn は、ハロリン酸 Ca 中の Ca^{++} イオンを置換して主結晶中にはいっているものと考えられるが、アパタイト結晶中の Ca の占める位置は第 8 図に示されるように、 c 軸方向のささえとなっている Ca(I) および a 軸方向のささえとなっている Ca(II) の 2 種類がある。W. L. Wanmaker 氏はハロゲンの割合が多いほどアパタイト中に Sb がよくはいることから、Sb はハロゲンと隣り合っている Ca(II) の位置にはいると述べている⁽⁷⁾。また笠井氏は、電子スピン共鳴のスペクトルの測定から Mn^{++} の大部分が Ca(I) の側にはいることを確認している⁽⁸⁾。すなわち活剤 Sb および Mn が置換する Ca の位置は、それぞれ異なっていることが知られている。Cd の置換量が 3.5 モル以上においては、Ca(I) を置換する Mn^{++} のイオン半径 (0.8 Å) が Ca のイオン半径に比較してかなり小さいため、Sb を単独に使用した場合と異なり Cd の Ca(I) あるいは Ca(II) を置換する均衡がくずれ c 軸に



組成 $\text{Ca}_{9.0-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{CaF}_2$

第 7 図 ハロリン酸 Ca-Cd における Cd の置換量と格子定数との関係



$a=9.37$, $c=6.88$, $c/a=0.734$ C_{6h}^2

第 8 図 ハロリン酸カルシウム $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2]$ の結晶構造

における格子定数の傾向がますます著しくなり、カーブの傾斜が大きくなったものと考えられる。

一方 Sb の単独および Sb と Mn を添加した場合における a 軸方向の格子定数は、Ca を置換する Cd 量が増加してもほとんど変化がなく、また Mn を添加したことによる影響も現われない。このことより a 軸方向における格子定数の変化は、活剤として添加した Sb のみに原因しているといえる。この理由としては Ca^{++} よりもイオン半径の小さい Sb^{+++} が Ca(II) を置換する以外に Ca(II) を中心とする近傍の格子間位置にはいりこみ、 Ca^{++} を置換する Cd^{++} および Sb^{+++} による格子定数の減少の効果を打ち消したことによるものと考えられるが、この格子間位置にはいった Sb が有効でないことは、Cd 置換量が著しく多くなった場合に蛍光輝度が減少する事実からもうかがわれる。

活剤として Sb のみを使用した場合および Sb と Mn を同時に使用した場合のいずれにおいても、ハロリン酸 Ca-Cd 蛍光体における発光スペクトルのピークの位置は、Cd 置換量が増加するとともに長波長側にずれているが、この移行についてはつぎのように考えることができる。蛍光体における発光は、活剤イオンの外殻電子が励起状態から基底状態への光学的遷移により生ずるものであるが、いま励起状態におけるエネルギー準位を E_2 、基底状態のエネルギー準位を E_1 としこの間の遷移による発光の波長を λ とすれば

$$\lambda = \frac{c_0 h}{E_2 - E_1} \dots \dots \dots (1)$$

で表わされる。ここで c_0 は光の速度、 h は Planck の定数である。また各エネルギー準位は、活剤イオンの種類およびそのエネルギー準位の種類により定まる量 k_i と、基体結晶の光学的誘電率 k_0 を用いて次のように表わされる。

$$E_i = k_i / k_0 \dots \dots \dots (2)$$

したがって(1)式は

$$\lambda = \frac{c_0 h k_0}{k_2 - k_1} \dots \dots \dots (3)$$

で表わされる。いまハロ磷酸Caの基体においてCaよりもイオン半径の小さいCdでCaを置換する場合は、第7図に見られるように基体結晶の格子定数が小さくなっているが、この格子定数の変化に対応して誘電率は変化することは明らかであるから、上記ハロ磷酸Ca-Cd蛍光体における格子定数の変化と蛍光スペクトルにおけるピークの移行とを定性的に説明することができる。しかしながらさらに定量的な議論を進めるためには、結晶内部における電場の強さと Mn^{++} のエネルギー準位と高さとの関係について Orger⁽⁹⁾ の取り扱いに準じた量子力学的な考察を行なわなければならない。

4. ハロ磷酸塩蛍光体中のSbの挙動

Butler氏⁽⁹⁾によれば、ハロ磷酸Caにおける青色部および橙色部の蛍光に参与している活剤Sbは、3価の状態が有効であると言っているが、筆者はこの間の関係を明らかにすることを目的とし、ハロ磷酸Caおよびハロ磷酸Ca-Cd蛍光体について、Sbの添加量を一定にして焼成時間を変えた場合、および焼成時間を一定にしてSbの添加量を変えた場合につき、蛍光体中に残留する3価のSb量と青色および橙色部における蛍光強度を比較検討した。

4.1 焼成時間を変えた場合における3価のSb量と蛍光輝度

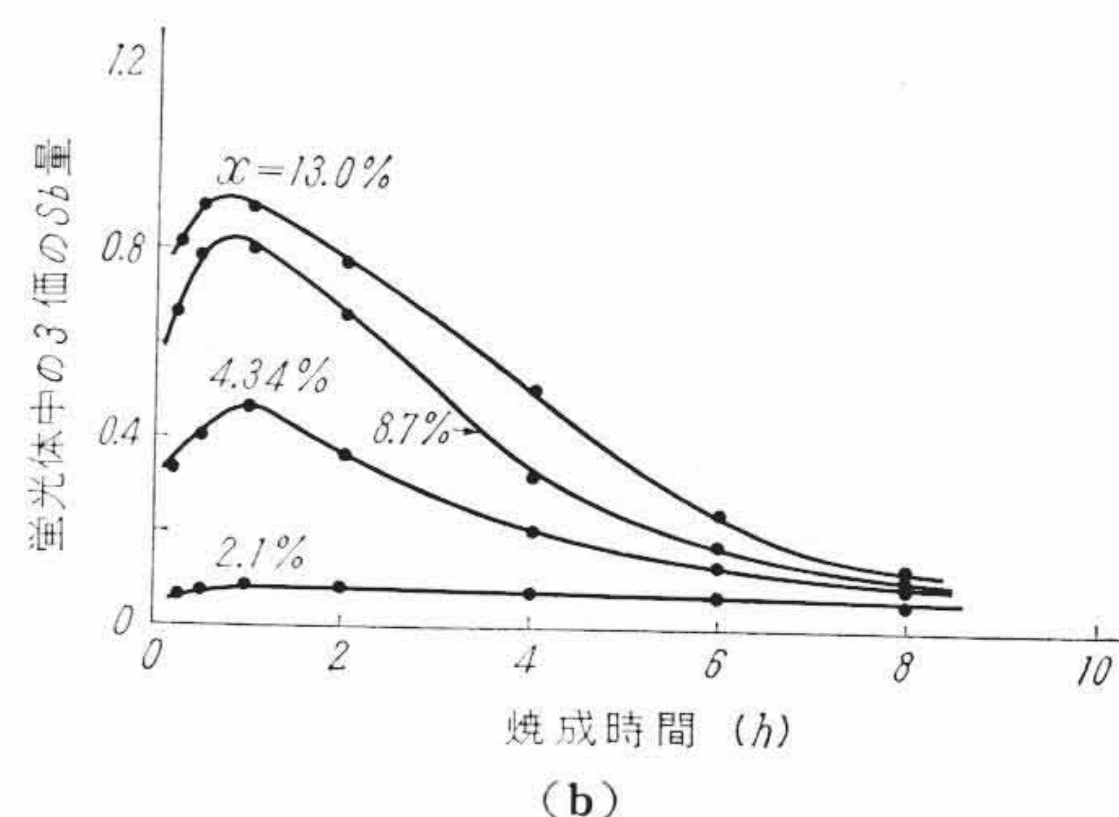
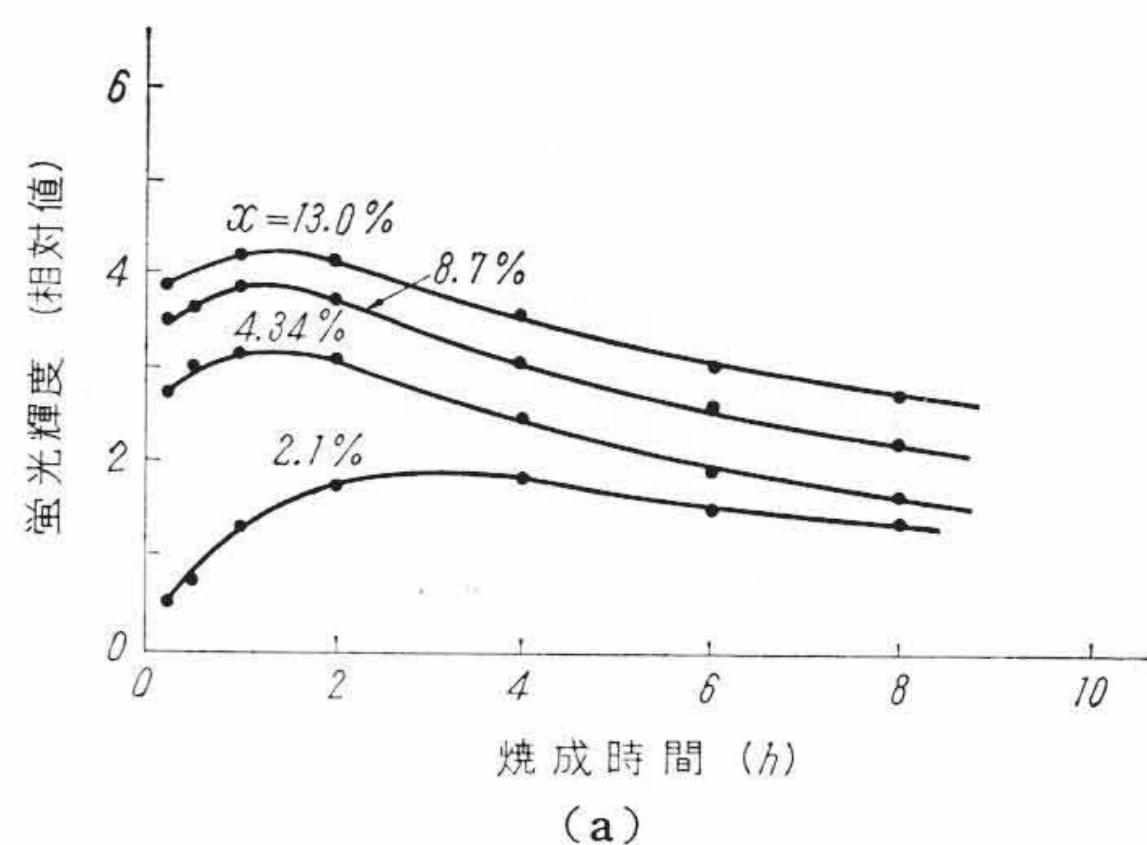
第9図は $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot 1.0CaF_2$ の組成をもつハロ磷酸Caの基体原料に添加する活剤 Sb_2O_3 の量を2.1, 4.34, 8.7および13.0wt%と変えて焼成した蛍光体の焼成時間と $4,800\text{\AA}$ における蛍光輝度および蛍光体中に残留する3価のSb量との関係を示したものである。これよりいずれも0.5~2.0 hrの焼成時間で蛍光輝度がピークに達し、これより焼成時間が長くと除々に輝度が減少していることがわかる。また Sb_2O_3 の添加量と蛍光輝度との関係は、 Sb_2O_3 の添加量が少なくなるにつれて輝度のピークを示す最適の焼成時間が長くなる傾向を示している。一方、蛍光体中に残留する3価のSb量は、蛍光輝度の場合と同様の傾向をたどり0.5~2.0 hrで極大に達し、これより焼成時間が長くなると除々に減少している。すなわちハロ磷酸Ca蛍光体の蛍光輝度と蛍光体中に残留する3価Sbの傾向は非常によく対応していることがわかるが、この事実はハロ磷酸Ca蛍光体における活剤Sbが3価の状態として有効に作用していることを示すものである。

4.2 焼成時間一定の場合における3価のSb量と蛍光輝度

4.2.1 Mnの添加量を変えた場合

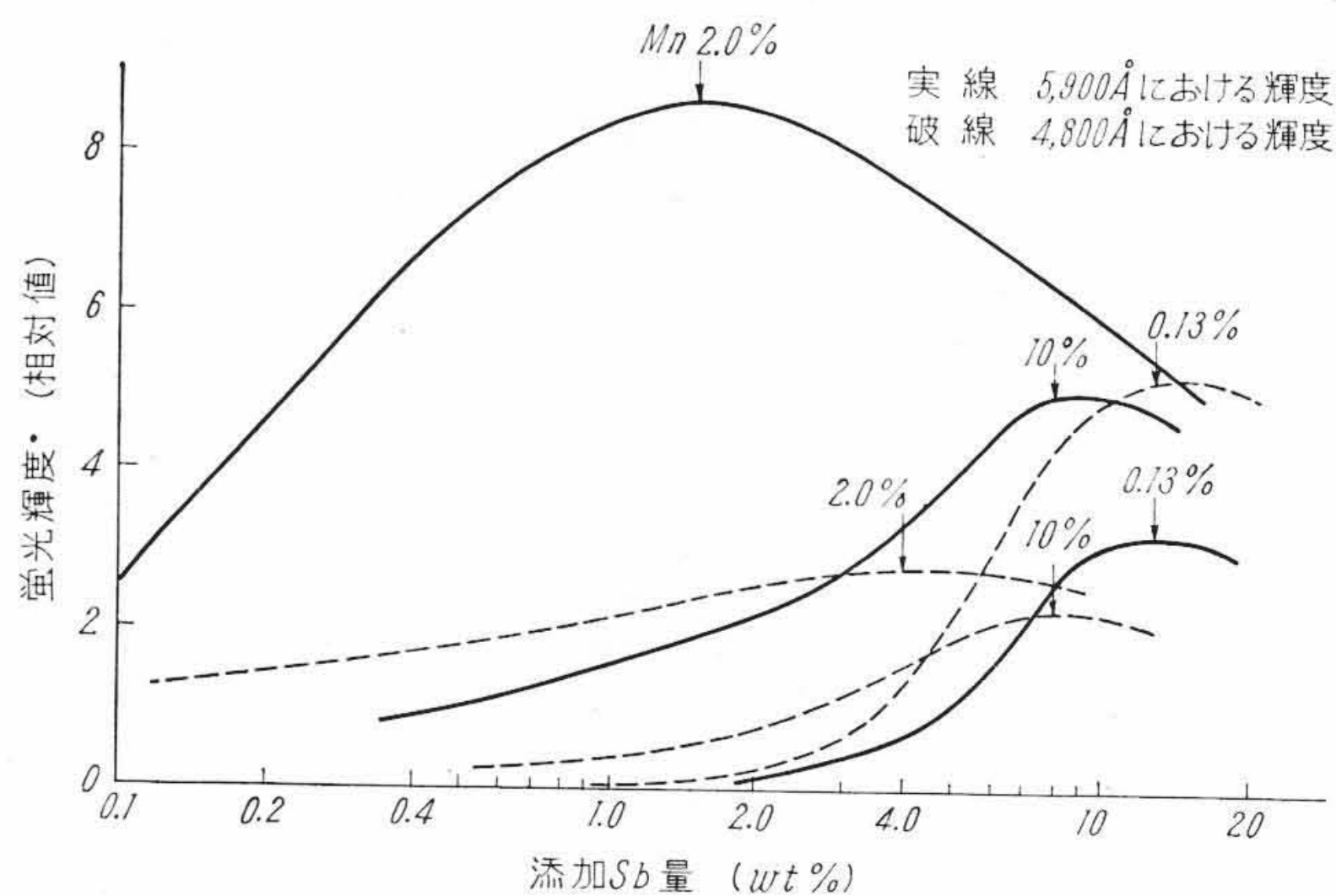
$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot \frac{2}{3}CaF_2 \cdot \frac{1}{3}CaCl_2$ の基体組成に対し、活剤Mnを0.13, 1.0および2.0 wt%になるよう配合し、活剤 Sb_2O_3 の添加量を変えて合成した蛍光体の $4,800\text{\AA}$ および $5,900\text{\AA}$ における蛍光輝度および蛍光体中に残留する3価のSb量を調べた。結果を第10図および第11図に示す。

図より $5,900\text{\AA}$ における赤橙色の蛍光は、Mn濃度が大となるほど強くなるが、この場合Mn量と添加する Sb_2O_3 量間には密接な関係があり、Mn量が2.0 wt%の場合では Sb_2O_3 量の1.5 wt%付近、Mn量が1.0 wt%では Sb_2O_3 量の8 wt%付近、Mn量が0.13 wt%では Sb_2O_3 量の13 wt%付近でそれぞれ最高の蛍光輝度



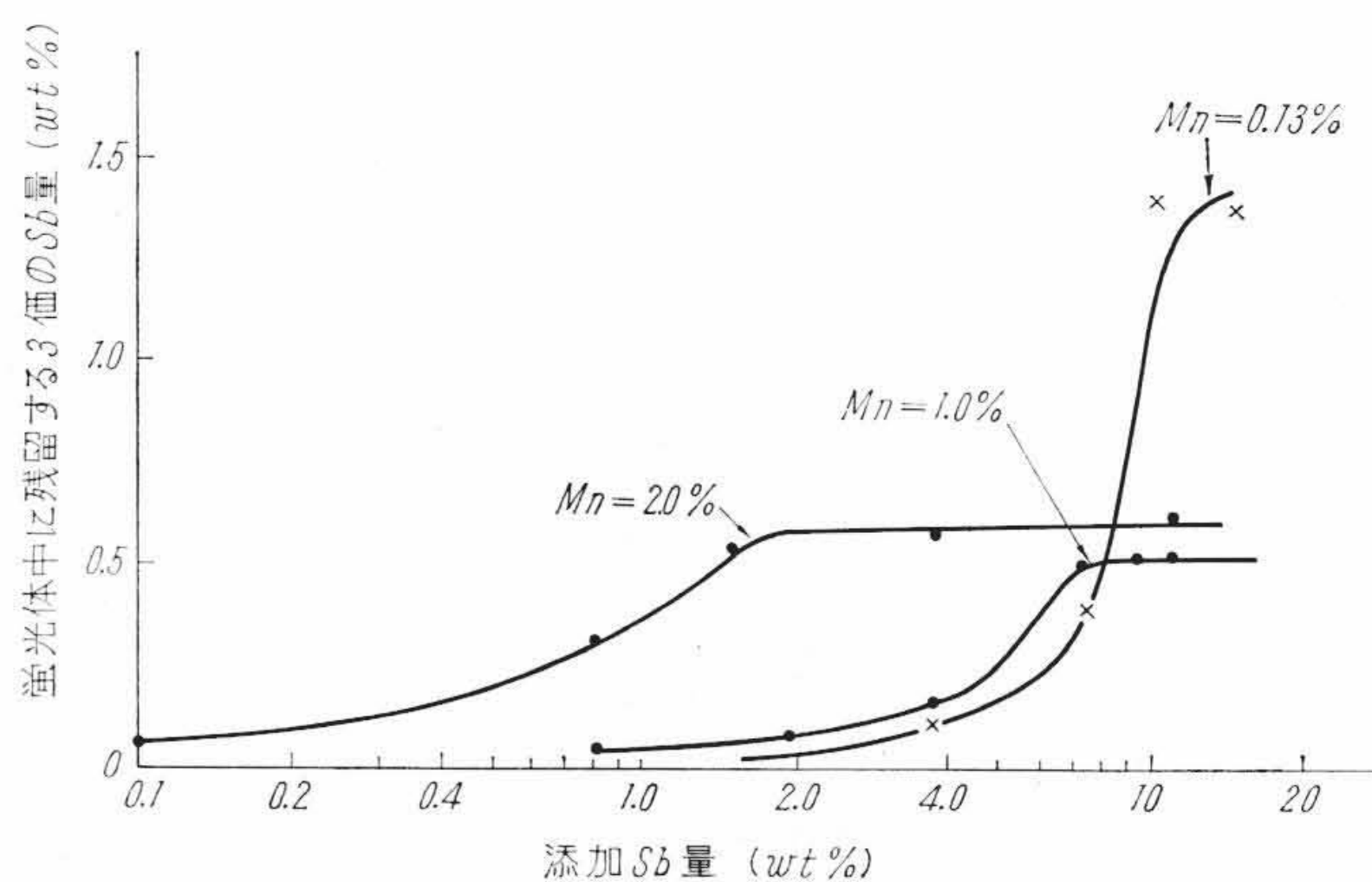
組成 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot 1.0CaF_2$; x wt% Sb_2O_3

第9図 ハロ磷酸Ca蛍光体の焼成時間と蛍光輝度および Sb^{+++} 量との関係



組成 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot \frac{2}{3}CaF_2 \cdot \frac{1}{3}CaCl_2$; x wt% Sb_2O_3 , Mn

第10図 添加Sb量と蛍光輝度との関係

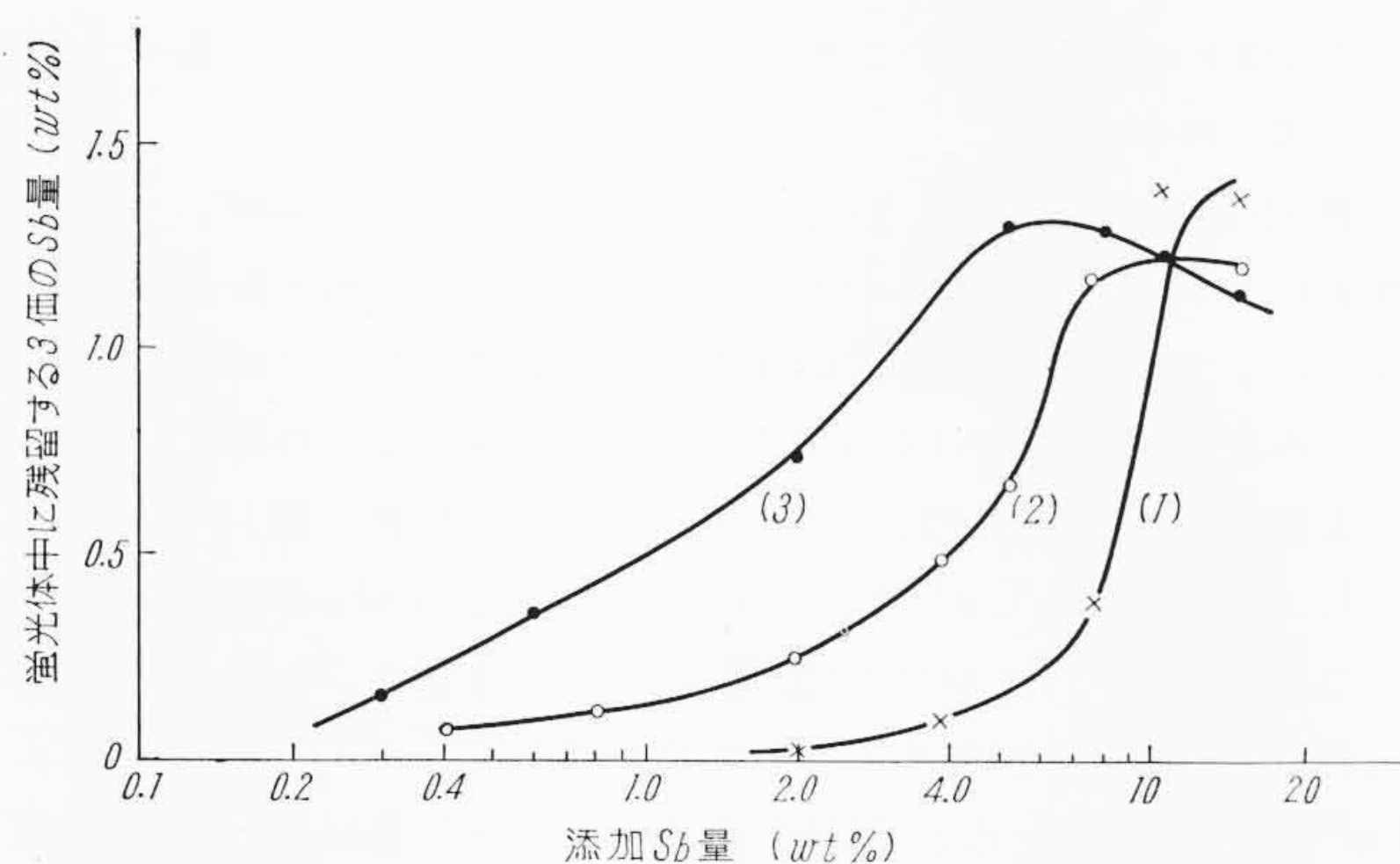


組成 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot \frac{2}{3}CaF_2 \cdot \frac{1}{3}CaCl_2$; x wt% Sb_2O_3 , Mn

第11図 添加Sb量と蛍光体中に残留する3価のSb量

を与えている。一方、蛍光体中に残留する3価のSb量は、第11図に示すように蛍光輝度の最高になった添加Sb量のところでそれぞれ対応して飽和している。

以上の事実は活剤Mnの量が多くなるにしたがって、3価のSb



組成 (1) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{CaF}_2 \cdot \frac{1}{3}\text{CaCl}_2$; Sb_2O_3 0.13wt% Mn
 (2) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{6}{9}\text{CaF}_2 \cdot \frac{2}{9}\text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{9}\text{CaCl}_2$; Sb_2O_3 0.13wt% Mn
 (3) $3[\text{Ca}_{2.93}\text{Cd}_{0.07}(\text{PO}_4)_2] \cdot \frac{2}{3}\text{CaF}_2 \cdot \frac{1}{3}\text{CaCl}_2$; Sb_2O_3 0.13wt% Mn

第 12 図 添加 Sb_2O_3 量と蛍光体中に残留する 3 価の Sb 量

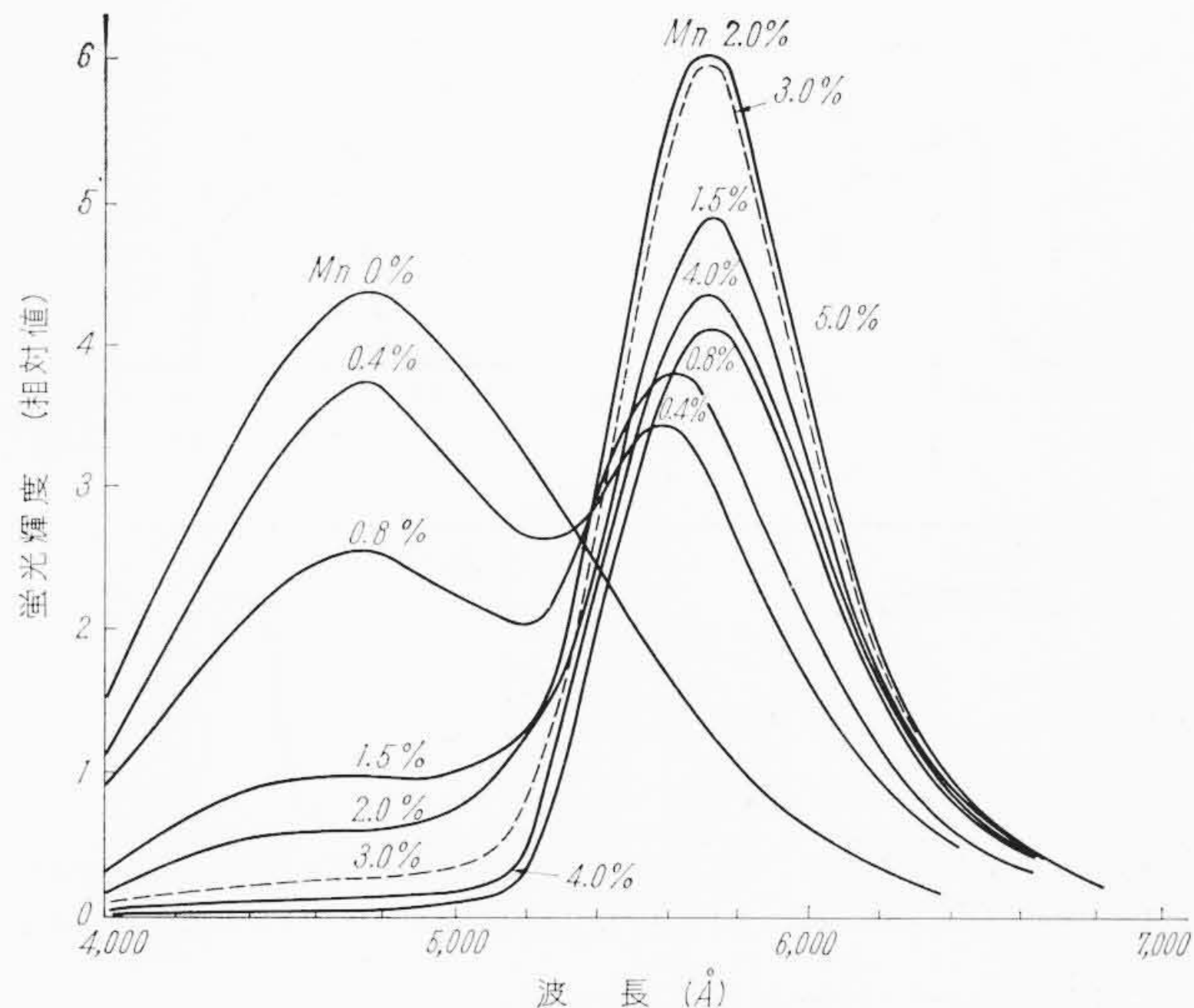
がハロ燐酸塩蛍光体の結晶中にはいりやすくなることを示している。

4.2.2 組成を変えた場合

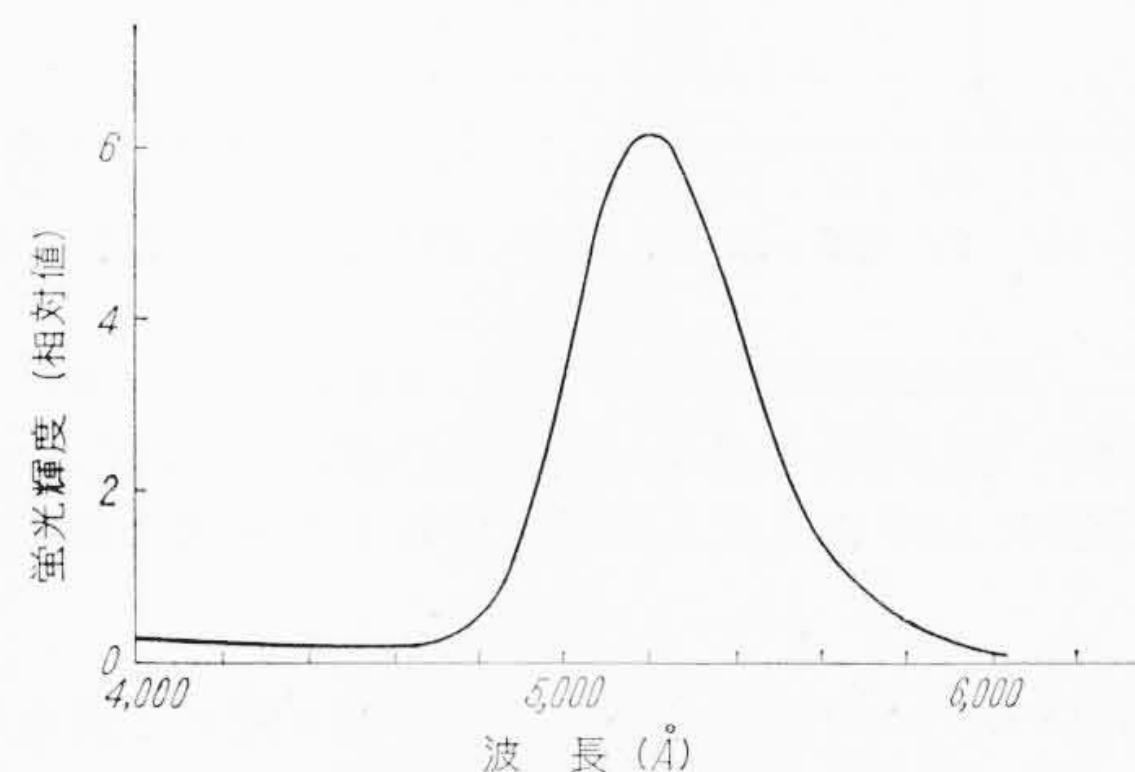
$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{CaF}_2 \cdot \frac{1}{3}\text{CaCl}_2$ (1) の組成をもつハロ燐酸 Ca において, CaCl_2 および正燐酸 Ca 中の Ca の一部を等モルの Cd で置換した $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{6}{9}\text{CaF}_2 \cdot \frac{2}{9}\text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{9}\text{CaCl}_2$ (2) および $3[\text{Ca}_{2.93}\text{Cd}_{0.07}(\text{PO}_4)_2] \cdot \frac{2}{3}\text{CaF}_2 \cdot \frac{1}{3}\text{CaCl}_2$ (3) の基体組成に一定量の Mn を加え, 添加する Sb_2O_3 の量を種々変えて合成した蛍光体の組成と蛍光体中に残留する 3 価の Sb 量との関係を検討した。最適輝度を与えるに必要な活剤 Sb_2O_3 量は, ハロ燐酸塩の正燐酸 Ca 中の Ca を Cd で置換した (3) の組成が最も添加する Sb_2O_3 の量が少なくすみ, 最も多く必要とするのが Cd を含まないハロ燐酸 Ca (1) の組成である。第 12 図に添加 Sb_2O_3 の量と蛍光体中に残留する 3 価の Sb 量との関係を示す。これより正燐酸 Ca 中の Ca の一部を Cd で置換した場合が最も立ちあがり早く, 添加 Sb_2O_3 の量が比較的少なくとも結晶中によくはいっていることがわかる。これに反し Cd を含まない従来のハロ燐酸 Ca 蛍光体は, 立ちあがり最もおそく, 添加 Sb_2O_3 量の 10 wt% 付近で飽和している。またハロ燐酸塩におけるハロゲン化物中の Ca の一部を Cd で置換した場合はこの中間にくる。これらの事実より, ハロ燐酸 Ca 中の Ca の一部を等モルの Cd で置換することにより, 3 価の Sb が基体結晶中にはいりやすくなるものと考えられるが, この場合特に正燐酸 Ca 中の Ca を Cd で置換した場合に Sb が最もはいりやすいことがわかる。すなわちハロ燐酸 Ca-Cd 蛍光体はハロ燐酸 Ca 蛍光体よりも合成しやすいといえる。

4.2.3 考 察

基体の組成, 添加 Mn 量, 添加 Sb 量を変えて合成したハロ燐酸塩蛍光体中に残留する 3 価の Sb 量は, Sb_2O_3 添加量のいかんにかかわらず 1.0wt% 前後であり最初の添加量に対して著しく少ない。すなわち 3 価の Sb のハロ燐酸塩蛍光体に対する固溶限は 1.0 wt% 前後であり, 添加した Sb_2O_3 の大部分は, 焼成過程において逃げているか, または 3 価の Sb 以外の高原子価状態になっていると推察されるが, この点については後述することにする。Sb を活剤としたハロ燐酸塩蛍光体中に残留する 3 価の Sb 量の飽和点は, 第 9 図に見られるように蛍光輝度の飽和点と一致し, 3 価の Sb 量の減少とともに蛍光輝度もまた減少している。この事実は, ハロ燐酸塩蛍光体の青色蛍光には 3 価の Sb が有効であることを示しているが, 焼成時間を増加することによる 3 価の Sb 量と蛍光輝度の減少の割合が必ずしも一致しないことにより, 蛍光体中に残留する 3 価の Sb のすべてが蛍光に関与しているのではなく, ハロ燐酸塩の結晶内において有効に位置した 3 価の Sb の



第 13 図 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0.9 \text{CaF}_2$; Sb, Mn 蛍光体の発光スペクトル



第 14 図 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{CdCl}_2$; Sb, Mn 蛍光体の発光スペクトル

みが発光中心として作用しているものと考えられる。また Sb と Mn を活剤とした場合においても第 10 図および第 11 図に見られるように, 蛍光体中に残留する 3 価の Sb 量が飽和しはじめる位置において赤橙色の発光がピークに達している。すなわち, 活剤 Sb_2O_3 の同一添加量において, 蛍光輝度および蛍光体中に残留する 3 価の Sb 量が最高になる事実は, 青色および橙色の蛍光に関与している Sb が 3 価の状態で作動していることを示すものである。

5. $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を主成分としたハロ燐酸塩蛍光体

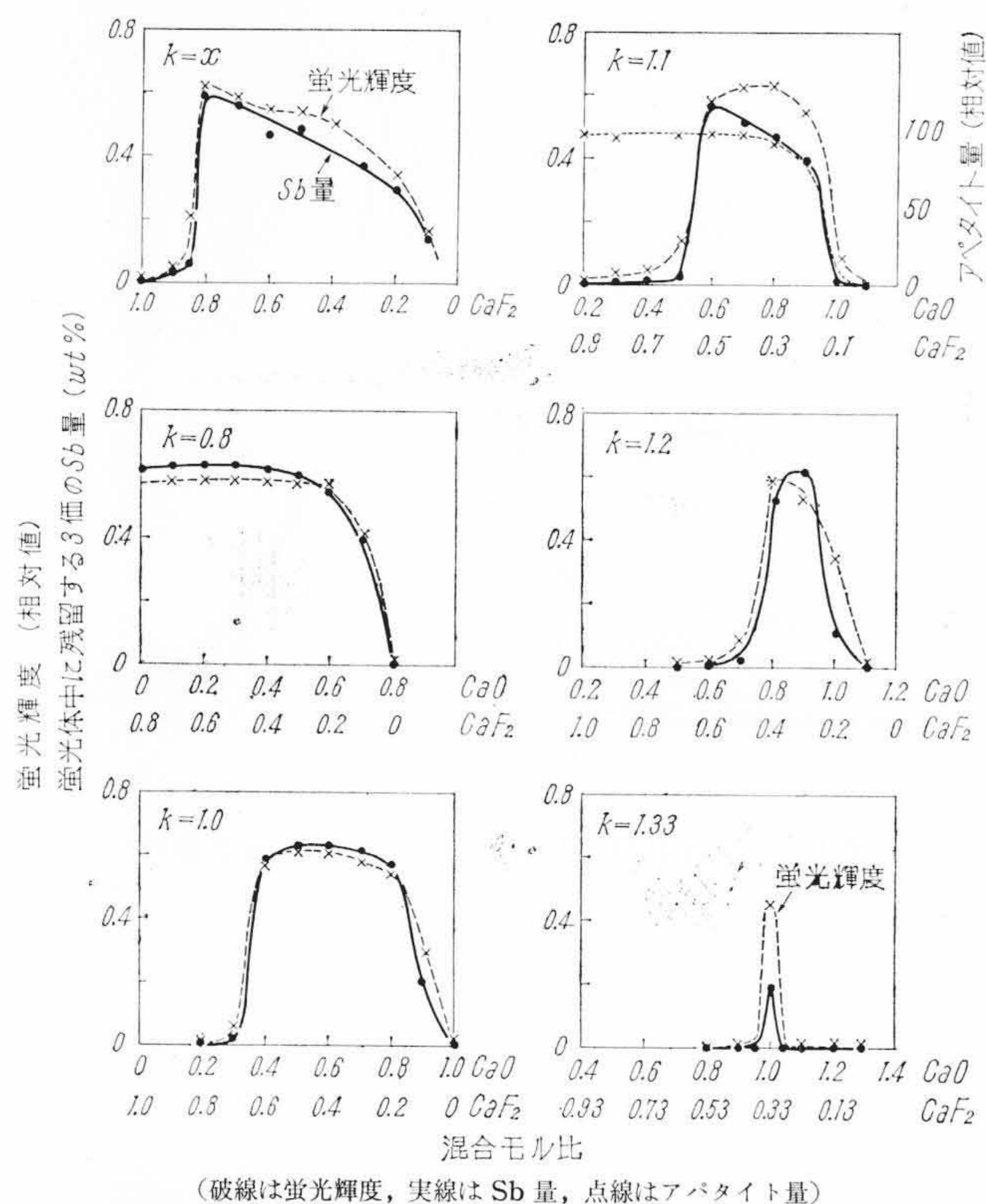
通常のハロ燐酸塩蛍光体は, $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{X}_2$ の一般式で表わされるアパタイト構造をもつ基体組成に活剤を添加して焼成することにより得られるが, 実際にこの蛍光体を合成する場合には正規のアパタイトの組成よりもいく分 CaO の不足した組成, すなわち燐酸基が過剰になるように基体原料を配合した場合がよいといわれている。ここではこの原因を追求するために正規のハロ燐酸塩の基体組成とは著しく異なった配合組成をもつ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-MX}_2$ 系および $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CaO-CaF}_2$ 系蛍光体について検討した。

5.1 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-MX}_2$ 系蛍光体

ハロゲン化物 MX_2 (CaF_2 , CdCl_2 , CdF_2 など) の種類および配合比を変えた $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{MX}_2$ なる一般式で表わされる基体組成においては, 活剤の種類および焼成条件を変えることにより青色, 青白色, 緑色および橙色に発光する蛍光体を得られる。次の第 13 図および第 14 図は $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CaF}_2$ 系および $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CdCl}_2$ 系蛍光体の代表的な発光スペクトルを示したものである。

5.2 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CaO-CaF}_2$ 系蛍光体⁽¹¹⁾

一般式 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot (k-x)\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2$; 1.0 wt% Sb_2O_3 の組成をもつ



第15図 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot (k-x)\text{CaO} \cdot x\text{CaF}_2$; 1.0wt% Sb_2O_3 系
蛍光体における組成と蛍光輝度および残留3価Sb量

蛍光体において、 k の値および x の値を種々変えて焼成した蛍光体の組成と4,800Åにおける蛍光輝度、蛍光体中に残留している3価のSb量およびアパタイト生成量との関係を次の第15図に示す。

図に見られるように、この場合も蛍光輝度と蛍光体中に残留する3価のSb量とは非常によく対応していることがわかる。また全般的に定数 k の値が大きくなるにつれて、Sbのはいりうる組成領域の幅が狭くなる傾向があり、 $k=1.33$ の $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1.0\text{CaO} \cdot 0.33\text{CaF}_2$ の組成、すなわちハロ磷酸塩の組成近傍においては、わずかに組成がずれるとSbがほとんどはいらなくなることがわかる。すなわちこの系の蛍光体においては、 $k=0.8 \sim 1.2$ の場合に見られるように、この青色蛍光に有効な3価のSbは、多少配合組成がずれても安定かつ容易に結晶中に導入され明るい蛍光体を得られるが、この点は蛍光体合成上きわめて有利な点であり、正規のハロ磷酸塩の配合組成をもつ蛍光体には見られない現象である。またこの $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CaO-CaF}_2$ 系蛍光体は、正規のハロ磷酸塩の組成をもつ蛍光体に比較して添加 Sb_2O_3 量が著しく少なくてよいが、この事実は本蛍光体の合成が容易であることを示すものである。

5.3 考 察

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CaF}_2$ 系蛍光体中最も明るい蛍光体の配合組成 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0.9\text{CaF}_2$; Sb, Mn 蛍光体について考えて見るに、蛍光体中に残留するFの量は分析結果によると2.5wt%であり、 CaF_2 のモル数に換算すると0.205モルとなる。したがって残りの CaF_2 が分解したことになるが、FはPを伴い PF_5 として逃げることが一般的に知られている。いま逃げた F_2 が全部 PF_5 として逃げたものと仮定すれば、最終蛍光体の組成は、 $1.0\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1.13\text{CaO} \cdot 0.238\text{CaF}_2$ となり正規のハロ磷酸塩の組成 $1.0\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1.0\text{CaO} \cdot 0.33\text{CaF}_2$ にきわめて近いものになる。すなわち蛍光体中に残留するFの量から逆にアパタイトの生成が予想されるが、X線解析の結果もこの事実を証明している。次に緑色発光を示す $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CdCl}_2$ 系蛍光体は、Cd, SbおよびMnが不可欠であり、酸化性気流中の焼成が望ましい。この緑色蛍光に対しては、蛍光体中に残留する3価のSb量は直接関係がなく、む

しろCdとの相関において考えられる高原子価の Sb^{5+} に基因するものと考えられる。

第15図に見られるように、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot (k-x)\text{CaO} \cdot x\text{CaF}_2$; Sb系蛍光体においては、蛍光体中に残留する3価のSb量と蛍光輝度とは非常によく対応している。いまこの間の関係をさらに詳細に検討するために $k=1.1$ の場合を取り上げ、CaOと CaF_2 との配合比が異なる本蛍光体中に生成されるアパタイトの量を比較し第15図に示す。これより添加するCaOの量が次第に減少し、 CaF_2 の量が多くなるにつれてアパタイト量は蛍光輝度および3価のSb量と平行して上昇していることがわかる。ところがさらにCaOの量が減少し、 CaF_2 の量が多くなると、試料中のアパタイトの量が多いにもかかわらず蛍光輝度が急激に減少し、アパタイトの生成量と蛍光輝度間に比例関係が成立しなくなる⁽¹²⁾。この CaF_2 過剰の領域においては、3価の状態として添加した Sb_2O_3 が CaF_2 と反応して $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ を生じ、アパタイト結晶中に3価のSbが固溶し得なくなることにより蛍光輝度の低下をもたらしたものと考えられることができるが、この点については CaF_2 過剰の領域にある蛍光体を希酸で処理した場合に、不溶性残渣として非発光性の $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ が残ることよりも実証される。

6. 緑色発光を示すハロ磷酸Ca-Cd蛍光体

ハロ磷酸Ca-Cd蛍光体は、通常青色部および橙色部に二つの発光スペクトルの山を有しているが、適当な焼成条件において緑色部に第3の発光スペクトルの山を生ずる特長を有している。ここではハロ磷酸Ca-Cd蛍光体の酸化性気流中における焼成過程において、希酸に不溶性の緑色に発光するメタアンチモン酸Ca-Cd蛍光体および希酸に易溶性の緑色発光を示すハロ磷酸Ca-Cd蛍光体を一部生ずることを確認した経過およびその蛍光特性について述べる。

6.1 メタアンチモン酸Ca-Cd蛍光体⁽¹³⁾

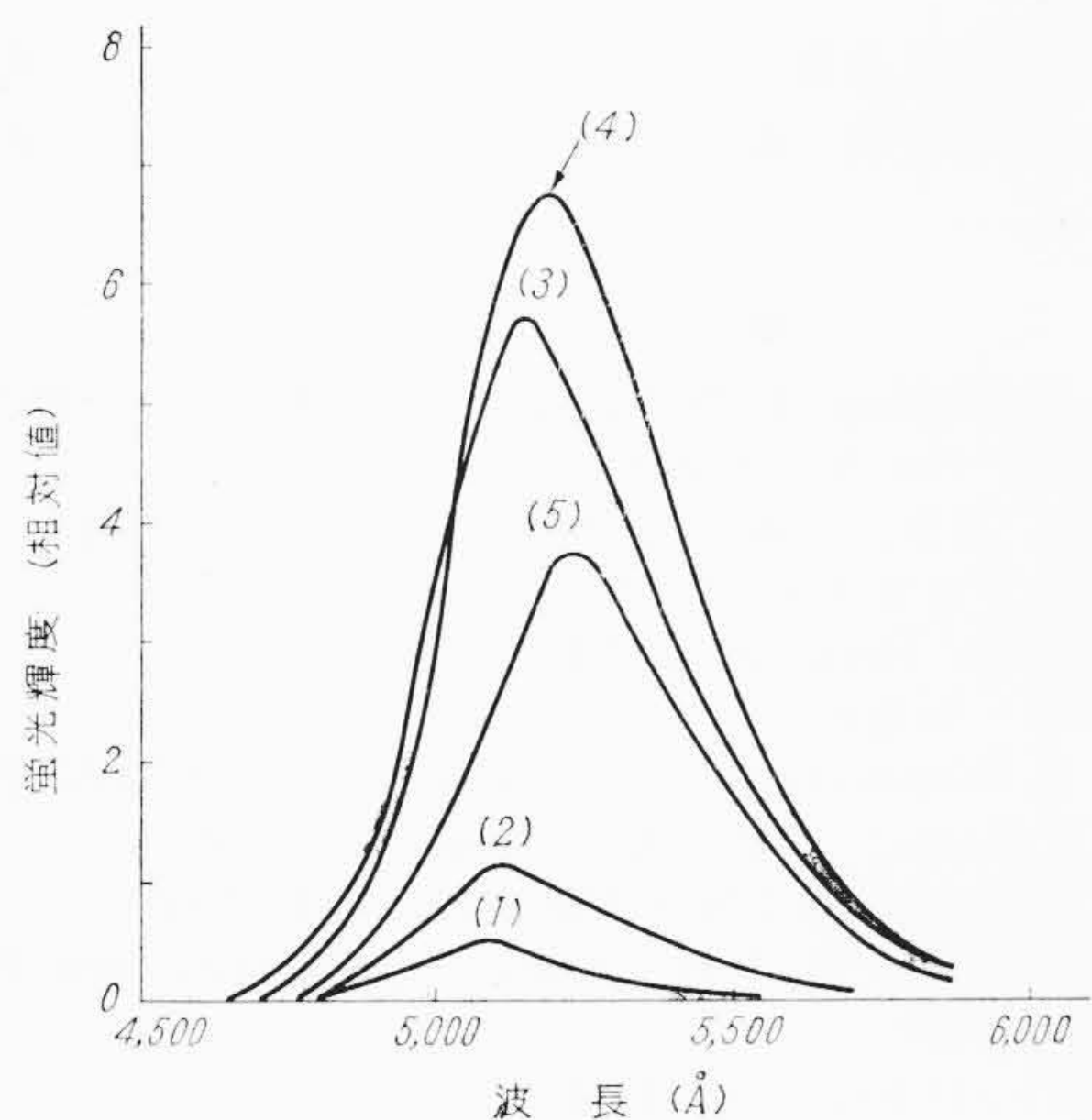
酸化性気流中の焼成により得られる緑色発光を示すハロ磷酸Ca-Cd蛍光体を、たとえば3NのHClのような希酸で処理すると、大部分は溶けるが一部は不溶性残渣として残る。この残渣は

- 2,537Åの紫外線により緑色の蛍光と強い緑色の残光を示す。
- 化学分析によれば、Ca, Cd, SbおよびMnが検出されるがPは検出されない。
- ハロ磷酸塩蛍光体に見られるいわゆるアパタイト形の結晶構造を示さない。

ことより一部にアンチモン酸塩蛍光体ができているのではないかとの推定のもとに、これらの成分原料を用いて本蛍光体の合成を試みた。種々検討の結果、アンチモン酸塩蛍光体としてはメタアンチモン酸塩の組成がよく、酸素気流中の焼成が最もよいことがわかった。陽根成分であるCa原子の一部を等モルのCd原子で置換したメタアンチモン酸塩蛍光体の発光スペクトルを第16図に示す。

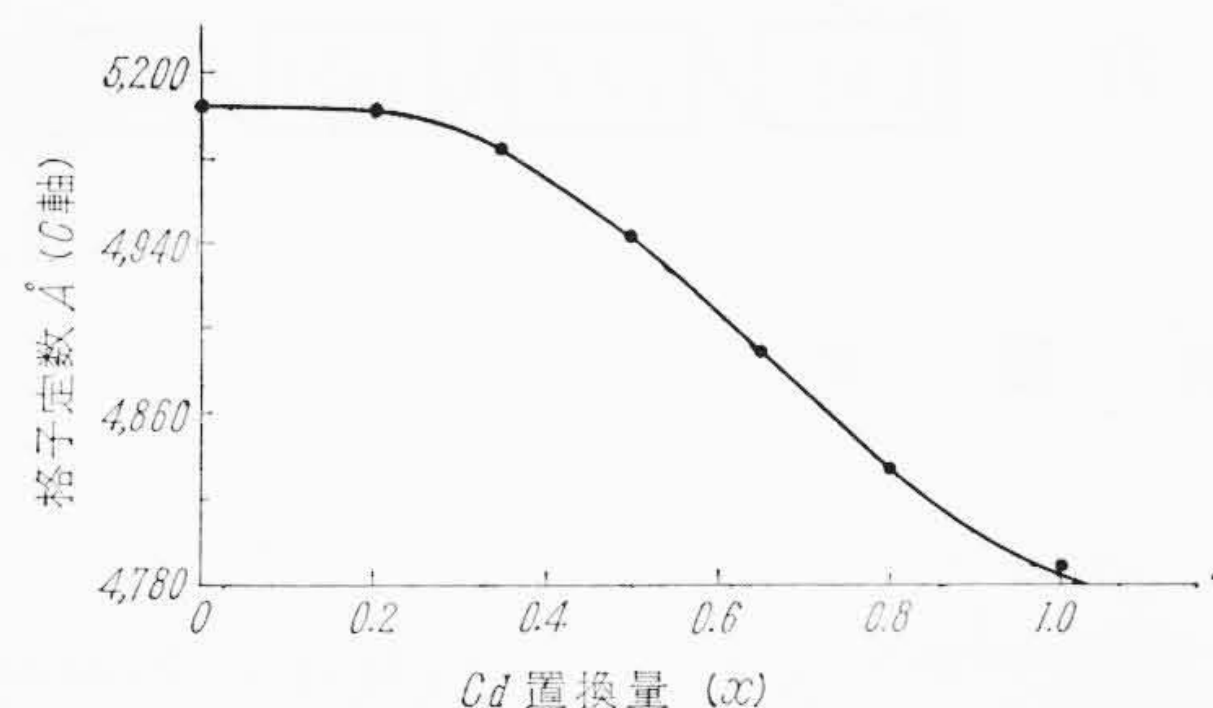
図に見られるようにその蛍光輝度は、組成が $0.5\text{CaO} \cdot 0.5\text{CdO} \cdot 1.0\text{Sb}_2\text{O}_3$ の場合に最もよく、これよりCdが多くても少なくとも減少している。次に蛍光輝度と六方晶系をもつ本蛍光体の格子定数の変化とを結びつけて考察を加えて見る。 Ca^{++} のイオン半径と Cd^{++} のイオン半径とを比較すると、後者の方がわずかに小さい。したがってCaを置換するCd量が増加すれば、その格子定数は小さくなるはずである。実際の測定結果を第17図に示す。

c軸方向における格子定数の変化は、Cd置換量の0.35モル付近までは割合に少なく結晶格子のひずみも比較的少ないが、置換量が0.35モルを過ぎると格子定数の変化がさらに大きくなり、同時に格子の乱れも大きくなっている。これに反しa軸方向はほとんど変化を示していない。一方蛍光輝度は、第16図に見られるようにCd置



組成 (1) 1.0 CaO・1.0 Sb₂O₃; Mn
(2) 0.8 CaO・0.2 CdO・1.0 Sb₂O₃; Mn
(3) 0.65 CaO・0.35 CdO・1.0 Sb₂O₃; Mn
(4) 0.5 CaO・0.5 CdO・1.0 Sb₂O₃; Mn
(5) 0.35 CaO・0.65 CdO・1.0 Sb₂O₃; Mn

第16図 メタアンチモン酸 Ca-Cd 蛍光体の発光スペクトル



第17図 メタアンチモン酸 Ca-Cd 蛍光体における Cd 置換量と格子定数との関係

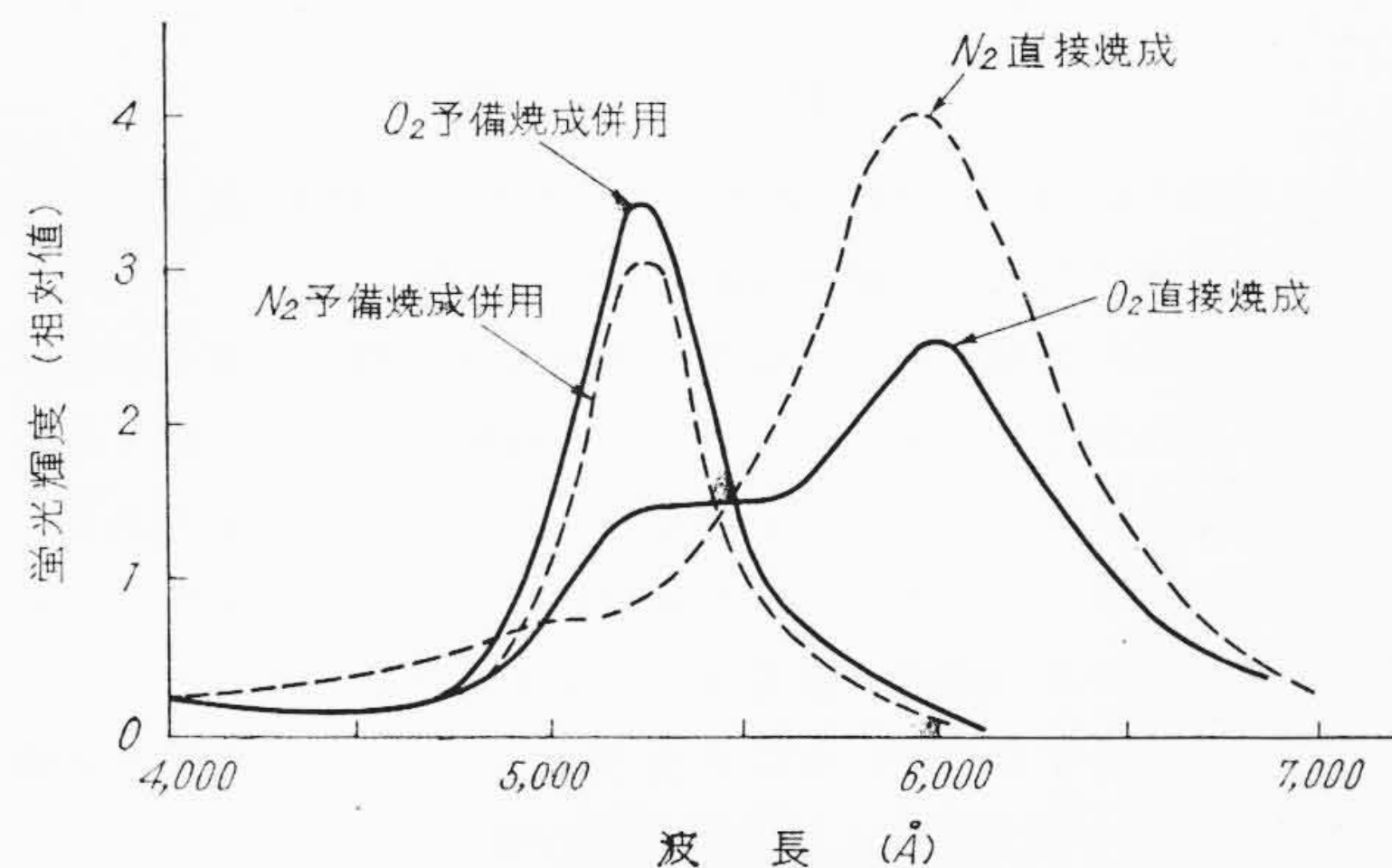
第1表 活剤 Mn の有無による格子定数の変化

組 成	Mn (%)	$-\left(\frac{\Delta c}{c}\right)$	蛍光輝度	備 考
1.0 CaO・1.0 Sb ₂ O ₃	0	0	0	
	1.0	$1 \sim 2 \times 10^{-4}$	6.5	最適焼成条件
	1.0	$1 \sim 2 \times 10^{-4}$	4.5	
0.5 CaO・0.5 CdO・1.0 Sb ₂ O ₃	0	0	0	
	1.0	$6 \sim 7 \times 10^{-4}$	100	最適焼成条件
	1.0	$2 \sim 3 \times 10^{-4}$	45	

換量の 0.5 モル付近において最高に達している。このことより Ca の一部を Cd で置換したメタアンチモン酸 Ca-Cd 蛍光体の蛍光効率には結晶学的にある程度ひずみがかかり、格子の大きく乱れる寸前の状態が最もよいといえる。

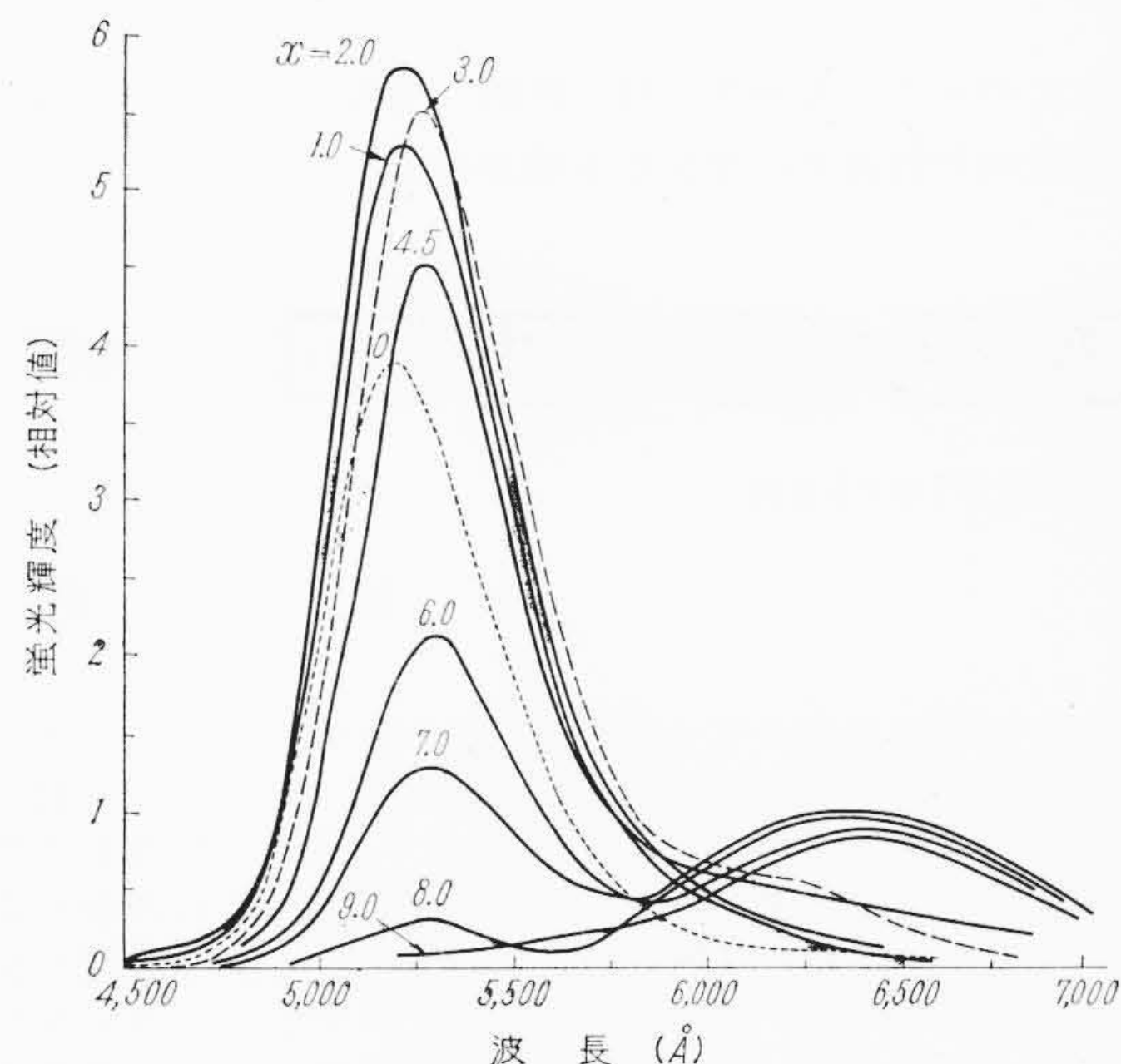
次にメタアンチモン酸 Ca-Cd 蛍光体中への活剤 Mn のはいり方と蛍光効率との関係を考察する。Mn²⁺ のイオン半径は Ca²⁺ および Cd²⁺ よりさらに小さい。したがって Ca または Cd を活剤 Mn で置換すれば格子定数は当然小さくなるはずである。メタアンチモン酸 Ca およびメタアンチモン酸 Ca-Cd の基体組成に活剤 Mn を添加した場合および添加しない場合を同一条件で焼成し、その間の c 軸の変化と蛍光輝度との関係を検討した。結果を第1表に示す。

表より Ca または Cd を Mn で置換した場合の c 軸の変化 $-(\Delta c/c)$ は、Mn が結晶中によくはいっている試料ほど大きく、またこの場合に輝度が大きくなっていることがわかる。すなわち Ca の一部を Cd で置換した場合に蛍光効率の良くなるのは、メタアンチモン酸塩の結晶格子がある程度乱れて比較的イオン半径の小さい Mn²⁺ が結晶格子中に無理なく組み込まれ、これが蛍光中心となりうるためであろう。格子のひずみもあまり大きすぎてもまずいか、第17図の



組成 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2.0\text{CdCl}_2; 0.5\text{Sb}_2\text{O}_3, 0.5\text{Mn}$
(実線は酸素気流中焼成、点線は窒素気流中焼成を示す)

第18図 ハロ燐酸 Ca-Cd 蛍光体における予備焼成の効果

組成 $\text{Ca}_{9.0-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6 \cdot 1.0\text{CdCl}_2; 0.5\text{Sb}_2\text{O}_3, 0.5\text{Mn}$

第19図 緑色蛍光を示すハロ燐酸 Ca-Cd の発光スペクトル

$-(\Delta c/c)$ 曲線の変曲点の近傍が最適であることは、この間の事情を示しているものである。

6.2 緑色蛍光を示すハロ燐酸 Ca-Cd 蛍光体⁽¹⁴⁾

6.1 では緑色に発光するハロ燐酸 Ca-Cd 蛍光体中に、希酸に不溶性のメタアンチモン酸 Ca-Cd 蛍光体を一部生ずることを述べたが、ここでは希酸に易溶性のハロ燐酸 Ca-Cd 蛍光体の特性を述べる。第18図に $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2.0\text{CdCl}_2; 0.5\text{Sb}_2\text{O}_3, 0.5\text{Mn}$ の組成をもつハロ燐酸 Ca-Cd 蛍光体の焼成条件を変えた場合の発光スペクトルを示す。これより緑色発光に対しては酸化性気流中の焼成がよく、特に比較的低温における予備焼成が効果的であることがわかる。次にこの緑色および橙色に発光する蛍光体中に残留する 3 価の Sb 量および希酸に対する不溶性残渣 (Sb⁵⁺ に比例する量) を定量すると 3 価の Sb は橙色発光を生ずる場合に多く、緑色発光を生ずる場合に少ないこと、および希酸に対する不溶性残渣は、緑色発光を発する場合に多く橙色発光が強調される場合に少ないことがわかる。

第19図は一般式 $\text{Ca}_{9.0-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6 \cdot 1.0\text{CdCl}_2; 0.5\text{Sb}_2\text{O}_3, 0.5\text{Mn}$ で表わされるハロ燐酸 Ca-Cd の組成において、Ca を置換する Cd 量を変えて焼成した緑色発光蛍光体の発光スペクトルを示したものである。この緑色発光を示すハロ燐酸 Ca-Cd 蛍光体においても、Cd 置換量が増加するとともに発光スペクトルのピークの位置は、次第に長波長側に移行するが、さらにこの Cd 置換量が多くなり 5.0 モル以上になると、6,300 Å 付近に新しい赤色帯が現われるようになる。

7. 結 言

ハロ磷酸 Ca-Cd 蛍光体の蛍光特性を検討した結果、従来の蛍光放電灯用蛍光体であるハロ磷酸 Ca 蛍光体に比較し

(1) 合成が容易であり、従来の青色および橙色の蛍光のほかにさらに緑色蛍光をだすことができ、一種類の蛍光体で種々の色度をもつ蛍光放電灯を作ろうとする際に色度調整が容易であること

(2) これまでの蛍光体よりも赤色の勝った蛍光体を作りうるため、演色性の点で従来の蛍光体よりもすぐれていること

などの点に特長を有していることを明らかにした。またハロ磷酸 Ca-Cd 蛍光体の蛍光特性と結晶構造間の関係を明らかにし、さらに本蛍光体の酸化性気流中における焼成においては、希酸に易溶性のハロ磷酸 Ca-Cd 蛍光体と希酸に不溶性のメタアンチモン酸 Ca-Cd 蛍光体を生ずることを明らかにし、緑色発光蛍光体の特性を明確にした。

終わりにのぞみ、本研究に対し終始ご指導をいただいた日立製作所中央研究所伴野部長に深甚なる感謝の意を表するものである。ま

たX線解析に多大な協力をいただいた光石主任研究員、実験に協力いただいた中野正博、飯島賀子の諸氏に対し厚く感謝の意を表するものである。

参 考 文 献

- (1) A. H. Makeag, P. W. Ranby: U. S. Pat. No. 2488733
- (2) 青木: Pat. No. 205848 (昭 29-967)
- (3) 伴野, 青木, 江本: 日立評論 38, 75 (昭 31-3)
- (4) 江本: 日本化学会第 15 年会 (昭 37)
- (5) Struktur Berichte II, 100 (1928~1932)
- (6) 光石: 未発表
- (7) W. L. Wanmaker: J. Physiq Radium, 17, 636 (1956)
- (8) P. H. Kasai: J. Phy. Chem., 66, 674 (1962)
- (9) L. E. Orgel: J. Chem. Phy., 23, 1004 (1955)
- (10) K. H. Butler & C. W. Jerome: J. Electrochem. Soc., 97, 265 (1950)
- (11) 江本: 日本化学会第 11 年会 (昭 33)
- (12) 光石: 物理学会第 12 回年会 (昭 32)
- (13) 江本: 日本化学会第 9 年会 (昭 31)
- (14) 江本: 日本化学会第 8 年会 (昭 30)



特許第270838号

特 許 の 紹 介



渡 辺 潔・小 室 孝次郎

原 子 炉 用 燃 料 要 素

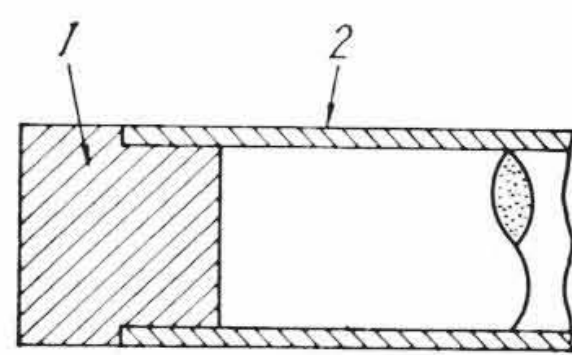
重水または軽水冷却式原子炉に用いられる燃料要素は、ウラン燃料をアルミニウム系金属で被覆した形で提供されるのが一般的であるが。この両端部を密封する熔接は、ウラン燃料の特質および原子炉燃料要素としての要求から、非常に厳しい条件下におかれる。

すなわちウラン燃料は 480°C 以上に加熱されると短時間でもその特性が失われるので、熔接に際してウラン燃料がそのような温度に加熱されないようにしなければならず、熔接による密封は完全で、かつ外形的に精巧な形状をうるものでなければならない。普通、この種燃料要素は、第1図に示すようにキャップ1を被筒2の端部に熔接して両端部を密封している。しかしこの構造では、キャップ1と被筒2との熱容量の差で、被筒2のみが熔融し良好な熔接部をうる事がむずかしい。

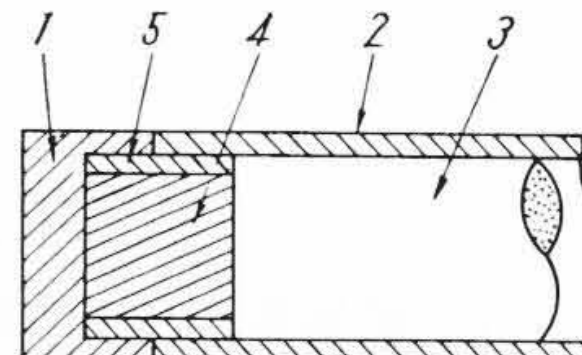
この発明は第2図に示すように、被筒2の端部をウラン燃料よりいくらか延長し、被筒2と同一または類似材質でしかも肉厚Tが、被筒肉厚tに対して

$$T = t \pm t/2$$

の関係にあるような環状体5を被筒端部の内周にはめ込んでキャップ1との接合部のバックアップリングとし、しかもこれらウラン燃



第1図



第2図

料3環状体5およびキャップ1によって形成される空室内に熱伝導度高く、しかも比較的熱容量の大きいブロック4を介在して、前記被筒端部と、キャップを衝合熔接した燃料要素を提案するものである。

このようにして、熔接すると被筒2、キャップ1および環状体5の熱容量に大差がないため、一様に加熱熔融され、良好な熔接部をうる事ができるとともに、ここで与えられる熱は環状体5からいったんブロックに吸収されさらにキャップ部を経て外部に拡散されるので燃料体に高温が作用することはない、すぐれた燃料要素が得られる。(丸山)

特許第286682号

松 本 政 吉・守 田 孝 博

原 子 炉

この発明は、炉心の一部を過熱部としている原子炉の、過熱部の冷却効果を改善するもので、過熱部の燃料棒を蒸気の流れに対してほぼ直角になるように配置することを提案するものである。

過熱部を冷却する蒸気は、水に比べ伝熱特性が低く冷却能力が弱い、しかし過熱部は温度が高く燃料に対する熱的条件はきわめて過酷である。ところで燃料棒を蒸気の流れに対し直角に配置すると、蒸気は燃料棒によりかく乱され、熱貫流率が大きくなってそれだけ冷却効果が上昇し、蒸気の伝熱特性の劣性をカバーすることができる、また燃料棒を蒸気の流れに直角に配置することは、蒸気流方向における燃料配置を適当にし、発熱分布を調整できるもので、このように、この発明によると過熱部の設計を熱的な面で合理的に行なえる。(丸山)

