

授業・学生実験に適した蛍光体セラミックスの短時間合成

平 靖之*

大東文化大学 経営学科 (〒355-8501 埼玉県東松山市岩殿 560)

*taira@ic.daito.ac.jp

Rapid Synthesis of Phosphor Ceramics for Classroom and Student Laboratory Experiments

Nobuyuki TAIRA

Department of Business Administration, Daito Bunka University
(560 Iwadono, Higashi-matsuyama, Saitama, 355-8501, Japan)

(Received May 8, 2026; Accepted May 25, 2026)

Abstract

The microscale chemistry experiments for synthesizing the desired inorganic phosphors AVO_3 ($A = \text{Rb}$ and Cs) are described. In the experiments, the synthesis was attempted from A_2CO_3 ($A = \text{Rb}$ and Cs) and V_2O_5 as starting materials, and sample preparation was carried out on a microscale by grinding and mixing. As a result, properly mixed and ground samples exhibited luminescence, and the desired phosphors AVO_3 were obtained. During experiments conducted in lectures, when attempting to prepare RbVO_3 phosphors on a microscale, some students' samples did not show luminescence. It was found that when the $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ phase, which is different from the target RbVO_3 phosphor, was synthesized, the sample did not show luminescence under ultraviolet irradiation. The emission intensity of RbVO_3 tended to be higher than that of CsVO_3 . This is because the hemihydrate $\text{CsVO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ was obtained, and it was found that the emission intensity of anhydrous CsVO_3 was comparable to or higher than that of RbVO_3 . These samples will be used as teaching materials for microscale chemistry experiments, and the prospects for improving the experimental method and developing teaching materials will be discussed.

Keywords: Ceramics, Phosphor, Rapid Synthesis, Microscale Experiment

1. はじめに

「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、科学・工学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]。筆者はこれまでに、マイクロスケール化学実験で蛍光体セラミックス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、実施アンケートの考察、そして今後の展望について報告した[3-4]。安全に短時間で

実験を行うために、水をわずかに添加することが反応のポイントとなる Water Assisted Solid State Reaction (WASSR) 法で目的の蛍光体が得られることを期待して、 RbVO_3 蛍光体に注目した[5-8]。実施アンケートによると[4]、参加学生には実験はおおむね好評であり、蛍光体セラミックスを短時間で合成する学生実験のテーマとして適切であると考えられる。しかしながら、学生によっては得られた試料が発光しないことがあり、その理由を明らかにする必要がある。

本研究では、WASSR 法を用いて RbVO_3 蛍光体のマイクロスケールでの試料合成を行い、どのような合成条件の際に発光する試料が得られるかを明らかにする。また、これまでは RbVO_3 蛍光体のみに注目してきたが、 CsVO_3 蛍光体についてもマイクロスケールでの試料合成の検討を行い、比較してどちらの蛍光体が実験対象としてより適切であるかを見極めることを目的とする。

2. 実験方法

目的の蛍光体 AVO_3 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) の合成を行うために、以下の方法を適用した[5-8]。出発物質として、炭酸ルビジウム (Rb_2CO_3 , 株式会社高純度化学研究所製, 純度 99%) または炭酸セシウム (Cs_2CO_3 , 株式会社高純度化学研究所製, 純度 99%), 五酸化バナジウム (V_2O_5 , 富士フィルム和光純薬株式会社製, 純度 99%) を用いた。マイクロスケールでの AVO_3 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) の合成を行うために、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。比較として、所望の 0.5 g の AVO_3 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) 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、そこに 50 μL の水を添加した。その後、メノウ製の乳鉢と乳棒を用いて 5 分間、磨砕および混合を行った。生成相の同定のために、粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。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、その発光を観察した。

3. 結果と考察

3.1 RbVO_3 蛍光体の検討

大学の教職科目である「理科 3 (化学)」の講義内で本実験を行い、30~40 名の学生に 1 人 1 つの実験器具を与えて実験を行った。説明と片づけの時間を含めて、50 分以内に実験を終えることができた。

図 1(a)に示すように、プラスチック製のセルプレートに、出発物質の Rb_2CO_3 と V_2O_5 , RbVO_3 蛍光体を個別に入れた。出発物質に水を加えたとき、かすかにシューという音とともに気体が発生した。この気体は次に示す化学反応式から二酸化炭素だと考えられる。



得られた RbVO_3 蛍光体の外観は均一であり、ほぼ白色であった。水を加えて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。これら Rb_2CO_3 , V_2O_5 , RbVO_3 蛍光体に波長 365 nm の紫外線を照射したところ、図 1(b)に示すように Rb_2CO_3 と V_2O_5 は発光しなかったが、 RbVO_3 蛍光体全体が鮮やかに白色発光していることがわかった。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。この発光色は過去の報告と一致していることから[9-10]、目的の RbVO_3 蛍光体が得られていると考えられる。

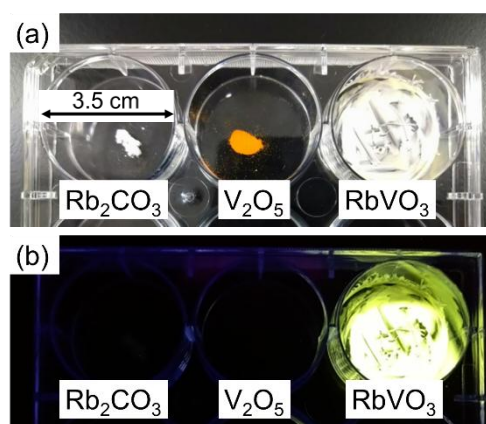


図 1 (a) RbVO_3 試料の外観, (b) RbVO_3 試料の発光

講義内で実験を行い、マイクロスケールで RbVO_3 蛍光体の調製を試みた際、学生によっては得られた試料が発光

しないことがあった。発光しない学生の割合はそれほど多くはなく 10%程度であるが、その理由を明らかにする必要がある。発光した RbVO_3 蛍光体の外観はほぼ白色であったが、発光しなかった試料の外観はオレンジ色であった。以前行ったアンケート結果に、「試料の混合が難しかった」という意見があったことから[4]、混合が不十分なために出発物質が未反応で目的の蛍光体が得られていないのではないかと考えた。発光しない試料の呈するオレンジ色は、未反応の出発物質である V_2O_5 に由来する色であると予想した。図 2 に発光しなかった試料の XRD 測定の結果を示す。マイクロスケールでの試料合成のため、得られた試料の量はかなり少なかったが、結晶相による回折パターンが得られた。得られた試料が少ないために、ガラス製のサンプルホルダーを試料ですべて埋めることができず、ガラスによるブロードなピークが加えて観測された。未反応の出発物質からなる混合相であることを予想したが、XRD パターンを調べたところ $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ が単相で得られていることがわかった[11]。出発物質が未反応なのではなく、目的の RbVO_3 蛍光体とは異なる $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ 相が合成されているために、紫外線を照射しても発光しないことを明らかにした。

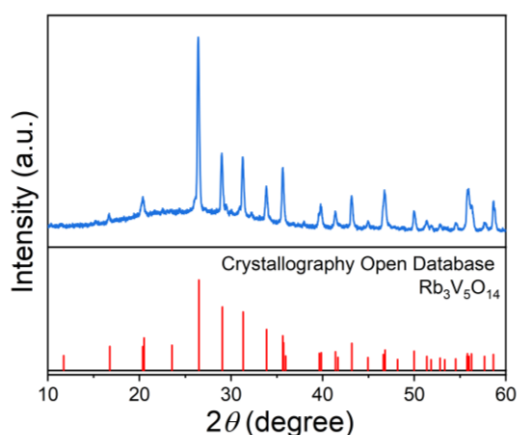


図 2 発光しなかったオレンジ色試料の XRD パターン

目的の RbVO_3 を得るためには、式(1)から Rb_2CO_3 と V_2O_5 は 1:1 で反応すると思われる。 Rb_2CO_3 と V_2O_5 の式量はそれぞれ 230.95, 181.88 であるので、両者はおおよそ近い

とみなすことができる。そのため、出発物質を量り取る際に、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 Rb_2CO_3 と V_2O_5 を 1:1 で測り取ることができることとみなした。しかしながら $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ が生成するので、組成式から推測されるように、 Rb_2CO_3 と V_2O_5 が 3:5 で反応していることが考えられる。そこで、ミクロスパーテルで 1 杯ずつとった粉末試料の質量を調べた。図 3 に、出発物質の Rb_2CO_3 と V_2O_5 をミクロスパーテルで 1 杯ずつ 100 回とったときの質量のヒストグラムを示した。図 3(a)に示すように、 Rb_2CO_3 は粒径が大きいいためか、ミクロスパーテルで 1 杯ずつとったときの質量にばらつきが大きい。一方、図 3(b)に示すように、 V_2O_5 をミクロスパーテルで 1 杯ずつとったときの質量にばらつきは小さい。ばらつきが小さい V_2O_5 に比べて、ばらつきの大きい Rb_2CO_3 の方を少なく量りとってしまったときに、発光しない $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ が生成されるのではないかと考えられる。

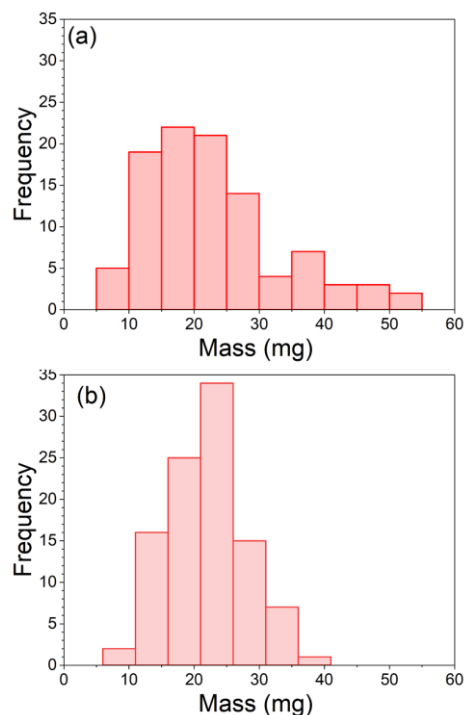


図 3 ミクロスパーテルで 1 杯ずつ量りとった出発物質の質量のヒストグラム, (a) Rb_2CO_3 , (b) V_2O_5

3.2 CsVO_3 蛍光体の検討

過去の報告では、500°Cで焼成して試料を得た場合、前述した RbVO_3 に比べて CsVO_3 の方が発光強度が高いと報告されている[12]。しかしながら、WASSR 法を用いてマイクロスケールで合成を行うと、 RbVO_3 の発光の方が明るいことが多い。図 4(a)に示すように、プラスチック製のセルプレートに、出発物質の Cs_2CO_3 と V_2O_5 、 CsVO_3 蛍光体を個別に入れた。 RbVO_3 に関する式(1)のと同様に、次に示す化学反応式のように反応すると思われる。



これら Cs_2CO_3 、 V_2O_5 、 CsVO_3 蛍光体に波長 365 nm の紫外線を照射したところ、図 4(b)に示すように Cs_2CO_3 と V_2O_5 は発光しなかったが、 CsVO_3 蛍光体が発光していることがわかった。

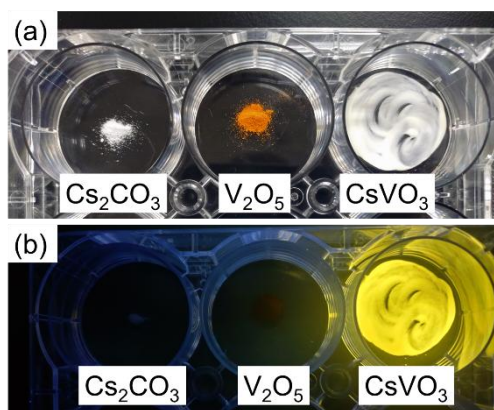


図 4 (a) CsVO_3 試料の外観, (b) CsVO_3 試料の発光

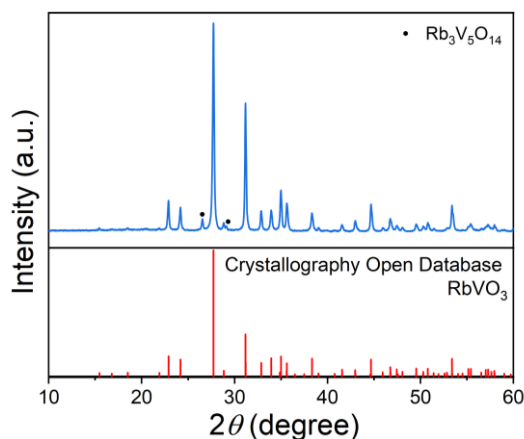


図 5 RbVO_3 蛍光体試料の XRD パターン

図 1(b)と図 4(b)を比較すると、 CsVO_3 に比べて RbVO_3 の発光強度が高いことが推察される。 CsVO_3 に比べて RbVO_3 の発光強度が高い理由を明らかにするために、WASSR 法を用いて 0.5 g の AVO_3 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) の合成を試みた。0.5 g の試料合成を試みたのは、XRD 測定に十分な試料量を得るためである。図 5 に WASSR 法を用いて得た RbVO_3 の XRD パターンを示す。極微量の不純物である $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ 相による回折ピークは観測されたものの、目的の RbVO_3 蛍光体がほとんど単相で得られていることがわかった[13]。

一方、図 6 に WASSR 法を用いて得た CsVO_3 の XRD パターンを示す。回折パターンから、目的の CsVO_3 無水物ではなく、半水和物 $\text{CsVO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ が単相で得られていることがわかった[14]。試料合成の際に WASSR 法を用いることで水を加えたため、半水和物が得られたのだと考えられる。

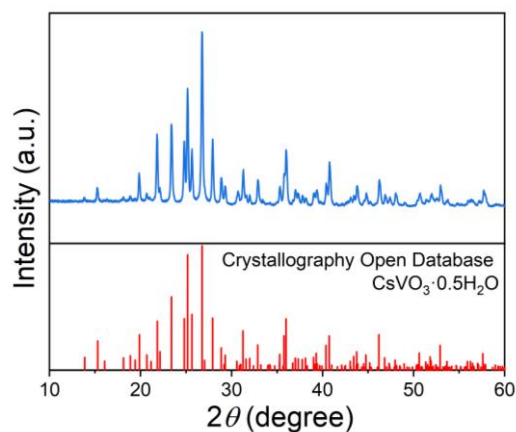


図 6 CsVO_3 蛍光体試料の XRD パターン

半水和物 $\text{CsVO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 試料を 80°C で 24 h 加熱したところ、図 7 に示すように、無水物の CsVO_3 が単相で得られていることがわかった[13]。半水和物 $\text{CsVO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の水を取り除き、目的の無水物 CsVO_3 を得ることができた。そこで、 RbVO_3 と CsVO_3 の発光を比較した画像が図 8 である。蛍光体試料に波長 365 nm の紫外線を照射したところ、鮮やかに発光を示すことがわかった。これらの発光色は過去の報告と一致していることから[12]、目的の

RbVO₃ と CsVO₃ が得られていると考えられる。図 4(b)に示すように、半水和物 CsVO₃·0.5H₂O の発光強度はあまり高くなかったが、無水物 CsVO₃ の発光強度は RbVO₃ のものと比べて同等かそれ以上に高いことがわかった。

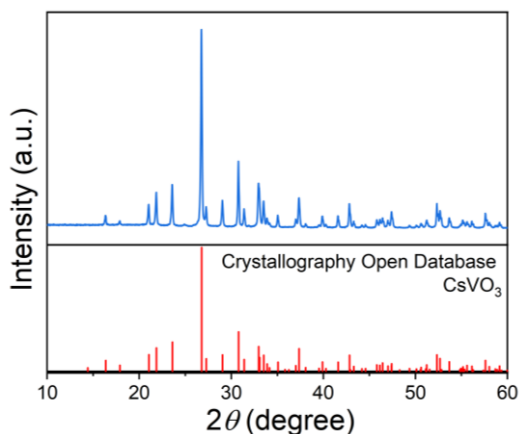


図 7 脱水した CsVO₃ 蛍光体試料の XRD パターン



図 8 RbVO₃ 試料と脱水した CsVO₃ 試料の発光

Cs₂CO₃ と V₂O₅ の式量はそれぞれ 325.82, 181.88 であるので、RbVO₃ 蛍光体の場合と比べて式量の差は少し大きい。マイクロスパテルで 1 杯ずつとることで、Cs₂CO₃ と V₂O₅ を 1 : 1 で測り取ることは難しいと考えられるが、RbVO₃ 蛍光体の場合とは異なり、発光しない相が得られることはなかった。

3.3 今後の検討課題

WASSR 法を用いて、化学物質の使用量を抑え、短時間で蛍光体セラミックスの合成をする化学実験を行ってきた。前述の通り、RbVO₃ 蛍光体を合成する際に出発物質

の V₂O₅ の量が過剰だと、発光しない Rb₃V₅O₁₄ が生成してしまう可能性があることがわかった。しかしながら、実験を行った学生にそれを考察させるのはかなり難しいので、できる限り Rb₃V₅O₁₄ の生成は避けるのが望ましい。例えば、実験開始当初から全員に、V₂O₅ をマイクロスパテルで 1 杯量りとるのに対して、Rb₂CO₃ を 2 杯量りとるよう指導すれば Rb₃V₅O₁₄ の生成を避けられるかもしれない。しかしながら、マイクロスケール化学実験は試薬の使用量を少なくすることが利点であり、試薬の使用量を増やす対応は望ましくないため、実際にそのような指導は行っていない。Rb₃V₅O₁₄ が生成してしまい、紫外線を照射しても試料が発光しない学生はほんの数名である。実験操作は 10 分以内で行うことができるので、発光しなかった学生には、もう 1 度実験をやり直してもらっている。特にそこで改めて注意をしなくても、ほとんどの学生が 2 度目の実験では目的の蛍光体を得ることができている。

これら蛍光体の出発物質の価格は Rb₂CO₃ よりも Cs₂CO₃ の方が安価であるため、予算面では CsVO₃ 蛍光体を実験対象にするのが望ましい。しかしながら、発光がわかりやすいのは RbVO₃ 蛍光体の方であるため、筆者は RbVO₃ 蛍光体に注目して実験をすることが多い。前述の通り、WASSR 法を用いたこれらの合成方法では、半水和物 CsVO₃·0.5H₂O 試料が生成してしまう。おそらくは、ヘアドライヤーなどで半水和物 CsVO₃·0.5H₂O 試料を乾燥させれば、それほど時間をかけずに発光強度の高い CsVO₃ 無水物が得られるかもしれない。しかしながら、今回の実験の意義は室温において蛍光体セラミックスが合成できるところであり、ヘアドライヤーによる加熱で試料合成ができたと誤解させることを避けたい。半水和物 CsVO₃·0.5H₂O 試料も、紫外線を照射すれば発光はするが、試料が半水和物であることを学生に理解させることは難しい。

4. 結論

マイクロスケール化学実験で、目的の無機蛍光体 RbVO₃ および CsVO₃ 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 Rb_2CO_3 または Cs_2CO_3 と V_2O_5 を用いて合成を試み、少量の水を加えて室温にて 5 分間の磨砕と混合を行い、マイクロスケールでの試料合成を行った。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 RbVO_3 および CsVO_3 が得られた。講義内で実験を行い、マイクロスケールで RbVO_3 蛍光体の調製を試みた際、学生によっては得られた試料が発光しないことがあった。これは出発物質が未反応なためではなく、目的の RbVO_3 蛍光体とは異なる $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ 相が合成されているために、紫外線を照射しても発光しないことを明らかにした。 CsVO_3 に比べて RbVO_3 の発光強度が高い傾向にあり、それは半水合物 $\text{CsVO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ が得られているからであり、無水物 CsVO_3 の発光強度は RbVO_3 のものと比べて同等かそれ以上に高いことがわかった。

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).
- [2] 芝原寛泰, 佐藤美子, 柴辻優俊, 齋藤弘一郎, 谷崎雄一, 坂東舞, 田中雄貴, 中神岳司, 中野源太, 沼口和彦, 授業で使えるマイクロスケール実験, 電気書院, (2023).
- [3] 平靖之, 無機蛍光体のマイクロスケール化学実験 大東文化大学 教職課程センター紀要, vol.8, pp.153-158 (2023).
- [4] 平靖之, 蛍光体セラミックスのマイクロスケール化学実験, セラミックス, vol.59, No.8, pp.543-546 (2024).
- [5] 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, vol.5, pp.350-357 (2016).
- [6] T. Kaneko, S. W. Kim, A. Toda, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masaki, and D. H. Yoon, Synthesis of YVO_4 nano particles by novel room temperature synthesis method, *Sci. Adv. Mater.*, vol.7, No.8, pp.1502-1505 (2015).
- [7] K. Toda, S. W. Kim, T. Hasegawa, M. Watanabe, T. Kaneko, A. Toda, A. Itadani, M. Sato, K. Uematsu, T. Ishigaki, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masaki, and D. H. Yoon, Novel soft chemical synthesis methods of ceramic materials, *Key Eng. Mater.*, vol.690, pp.268-271 (2016).
- [8] T. Ishigaki, P. Madhusudan, S. Kamei, K. Uematsu, K. Toda, and M. Sato, Room-temperature solid state contact reaction synthesis of rare earth free RbVO_3 phosphor and their photoluminescence properties, *ECS J Solid State Sci. Technol.*, vol.7, R88 (2018).
- [9] T. Nakajima, M. Isobe, T. Tsuchiya, Y. Ueda, and T. Kumagai, Direct fabrication of metavanadate phosphor films on organic substrates for white-light-emitting devices, *Nature Mater.*, vol.7, pp.735-740 (2008).
- [10] M. Sayer, Luminescence in the alkali metavanadates, *Phys. Status Solidi A.*, vol.1, pp.269-277 (1970).
- [11] J. Yeon, S. H. Kim, P. S. Halasyamani, $\text{A}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ ($\text{A} = \text{K}^+$, Rb^+ , or Tl^+), New polar oxides with a tetragonal tungsten bronze related structural topology: synthesis, structure, and functional properties, *Inorg. Chem.*, vol.49, pp.6986-6993 (2010).
- [12] B. V. Slobodin, A. V. Ishchenko, R. F. Samigullina, O. S. Teslenko, B. V. Shul'gin, and D. Yu. Zhurakovskii, Thermochemical and luminescent properties of RbVO_3 , CsVO_3 , and $\text{Rb}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{VO}_3$, *Inorg. Mater.*, vol.47, pp.1126-1131 (2011).
- [13] F. C. Hawthorne and C. Calvo, The crystal chemistry of the M^+VO_3 ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Tl}, \text{Rb}, \text{and Cs}$) pyroxenes, *J. Solid State Chem.*, vol.22, pp.157-170 (1977).
- [14] N. V. Avtamonova and V. K. Trunov, Crystal structure of cesium metavanadate hemihydrate, *Zh. Strukt. Khim.*, vol.32, pp.171-173 (1991).