

1 はじめに

セリウムは原子番号 58 の元素で元素記号は Ce である。やわらかく、銀白色で銅よりも多く地殻中に埋蔵されていて資源豊富な金属である。またセリウムは希土類元素(レアアース)であり 4f 軌道に不対電子を持っており、希土類元素の不対電子は光や電気エネルギーをもらうことにより一時的に他の軌道に移ることが可能である。そして、元の軌道に戻るときにもらったエネルギーを光として放出するのが発光の原理である。昨年度までの研究で複合酸化物の 1 つであるイットリウムアルミニウムガーネットに Ce をドープした YAG:Ce にのみ注目し、蛍光スペクトルによる評価を行ってきたが、本研究では YAG:Ce の発光性のみならず、セリウムの特性や発光性を調べるために、それぞれの組み合わせにおける特徴に焦点を当てて、セリウムの性質の研究を行った。さらに、セリウムの特性の研究については、主な化合物の特徴を踏まえた上で、現代において身近に利用されている技術に関連しているものについて焦点を当て研究を行った。その際に、セリウムの価数の変化にも注目した。

エネルギーをもらう(励起)



図1 励起エネルギーによる発光

2 研究内容

2-1 元素の特性について

セリウムにおける基本的事項は物質名セリウム, CAS 番号 7440-45-1, 原子量 140.116, 換算係数 1ppm=5.83mg/m³(気体, 25°C)である。また、主なセリウムの化合物とその特徴が表 1 である。これらの中でも現代において身近に利用されているものとして以下酸化セリウムに焦点を当てた。

No	化学式	特徴
1	CeO ₂	高純度酸化セリウムは淡黄白色粉末, 工業品は灰黄色である。桃色, 赤褐色おものもある。
2	Ce ₂ (CO ₃) ₃	銀光沢の結晶である。粉末にすると黄灰色となる。
3	Ce(NO ₃) ₃	無色板状で潮解性の結晶である。水, エタノールに溶けやすい。酸に可溶。硫酸上で結晶水を失う。100°Cで水 3 分子失う。
4	Ce(OH) ₃	白色のゲル状の沈殿であり, 空気中で酸化されて灰, 黄などの色を呈する。
5	Ce(OH) ₄	1.5 水和物は黄色ゲル状の沈殿, 2 水和物は明黄色である。
6	CeCl ₃	白色の潮解性結晶である。

表1 主なセリウムの化合物と特徴

2-1-1 排ガス浄化三元触媒

酸化セリウムは Ce^{3+} と Ce^{4+} の酸化還元電位が 1.61V と比較的小さいことから酸化還元が容易に可逆的に起こるために、酸化雰囲気下では酸素を取り込み、還元雰囲気下では酸素を供給する酸素吸蔵放出能 (Oxygen Storage Capacity; OSC) を示す。この OSC を活用したものが排ガス浄化三元触媒である。自動車の排ガスには、二酸化炭素や水蒸気に加え、有害物質である炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物が含まれており、これらの有害物質を浄化する触媒として排ガス浄化三元触媒が搭載されているが、三成分を同時に浄化するには燃料と空気 (酸素) の重量比を理論空燃比 (14.7) とよばれる一定の値に制御しなければならない。しかし、排ガス中の酸素濃度が運転条件などにより変動すると主触媒の効率は悪くなる。ここで助触媒として酸化セリウムを用い

ることで先ほど述べたように CeO_2 において、 Ce^{3+} と Ce^{4+} で容易に可逆的に起こるため、酸素が足りない時には酸素を放出し、酸素が余るときは酸素を吸蔵することで酸素濃度を調節し、常に浄化率を高く保つ働きをしている。OSC を発揮し、主触媒が効率よく働くことを助ける。炭化水素、一酸化炭素は酸素と反応し、酸化反応によって水と二酸化炭素になる。NO_x は酸素を奪われる還元反応によって窒素と酸素になる。しかし、酸化セリウムの OSC 機能は高温域で容易に発現し、300℃以下の低温域では大きく機能が低下するという問題点がある。最近のガソリン車の飛躍的な燃費の向上や、ハイブリッド車の普及により低温下での浄化する必要性が高まっている。

2-1-2 紫外線吸収

酸化セリウムにおいては、可視光領域での透明性が高いこと、そして光触媒活性が低いことなどから、紫外線遮断材として用いられている。 CeO_2 の電子構造は、電子の充満した価電子帯と電子の存在しないからの軌道である伝導体からなり、価電子帯は O_{2p} 軌道により、伝導体は Ce_{4f} 軌道でそれぞれ構成される。そして価電子帯の上端と伝導体の上端のエネルギー差であるバンドギャップエネルギーは、ちょうど紫外線に相当するので、 CeO_2 にバンドギャップ以上のエネルギー、すなわち紫外線より短い波長の光を照射すると、その光は吸収されて価電子帯の電子が伝

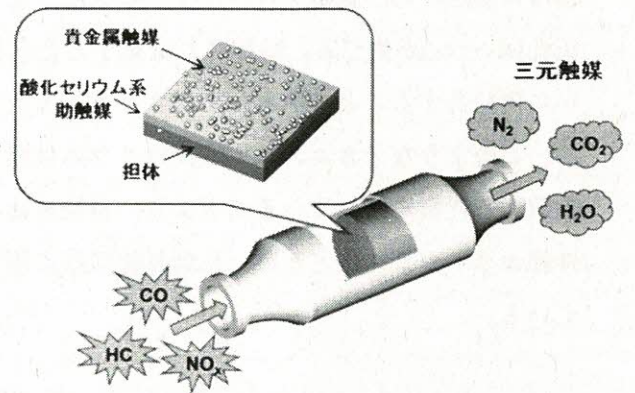


図2 自動車排気ガス浄化触媒(三元触媒)の概略図

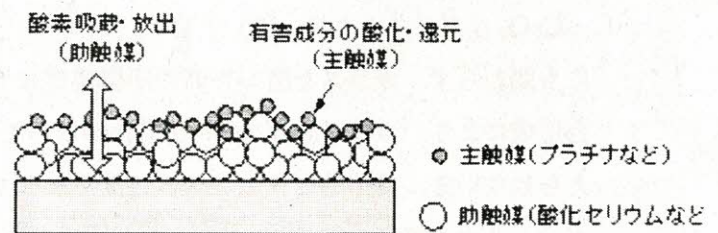


図3 三元触媒の働き

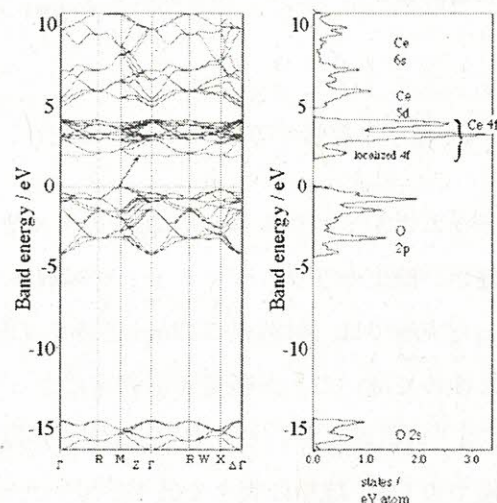


図4 酸化セリウムの電子構造

導帯に励起され、価電子帯には電子の欠陥、すなわち正孔(ホール)が生じる。励起された電子と正孔は速やかに再結合することで熱としてエネルギーを放出する。このようなメカニズムで酸化セリウムは紫外線を吸収する性質を持っていることより、日焼け止めや紫外線カットガラスなどといった紫外線吸収に用いられている。

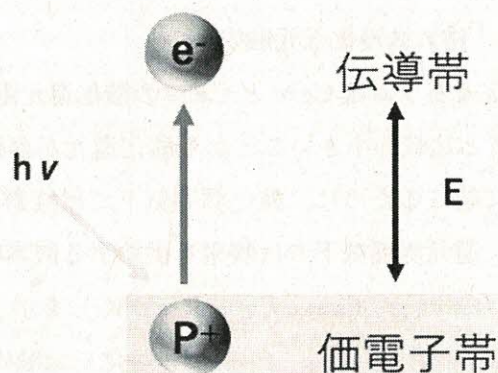


図5 価電子帯から伝導帯への電子の移動の略図

2-1-3 ガラス研磨

CeO₂はガラスより少し硬いだけで、アルミナ (Al₂O₃) やジルコニア (ZrO₂) に比べてやわらかいにも関わらず、ガラスを磨いた時の研磨速度は早い。これはガラス表面における Ce-O-Si-O の化学結合形成により、ガラス表面の Si-O 結合が弱められる化学的な研磨効果が加わっているからであると考えられている。具体的なメカニズムは酸化セリウム砥粒がガラス研磨に有効な理由とも関連しているが、セリウム原子は Ce³⁺と Ce⁴⁺の二種類の価数を取ることができ、研磨プロセス中に酸化還元が行われる。Ce³⁺が Ce⁴⁺に変化する際に供与された電子が Si-O 結合の反結合性軌道に入ることにより Si-O 結合の結合を弱め、伸長する能力を有するからである。+3 価のセリウム原子を表現するために砥粒モデルとして Ce₂O₃ クラスターを用いた実験結果では Si-O 結合距離が伸長したことが確認されている。このメカニズムは高速で平坦化しなければならないシリコンウェハの表面の研磨には欠かせないものである。

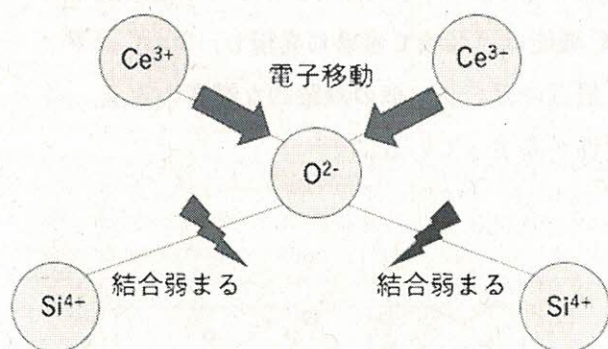


図6 Ce 原子と結合する 2 つの Si-O 結合

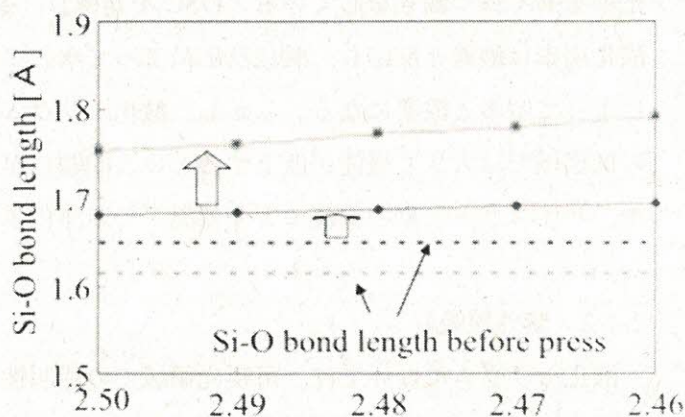


図7 Ce 原子と結合する Si-O 結合の結合距離

2-1-4 新たな酸化セリウムナノロッド材料の開発

セリウムアルミニウム合金を 70°C のアルカリ水溶液に浸漬するという非常に簡便な手法により、極めて細かい酸化セリウムナノロッドを高収率で作製する方法である。実際に水酸化ナトリウム水溶液で行った実験では、材料が 5~7nm と極めて細いナノロッドであることに伴い、比表面積が 200m²/g 以上と極めて高いことが吸着等温測定によって明らかにされている。さらに、最大の特徴としては 200°C 以下の低温においても OSC 機能の発現が明らかになったことである。これまでの酸化セリウムの低温での OSC 機能は大きく低下していたが、改善することができた理由としては、加熱条件が穏や

かであるからである。このことにより、より活性な結晶面がナノロッド表面に露出し、その表面積が極めて高いことが今回の結果の原因である。低温条件下における排気ガス触媒の機能性向上に利用できる可能性も期待されている。

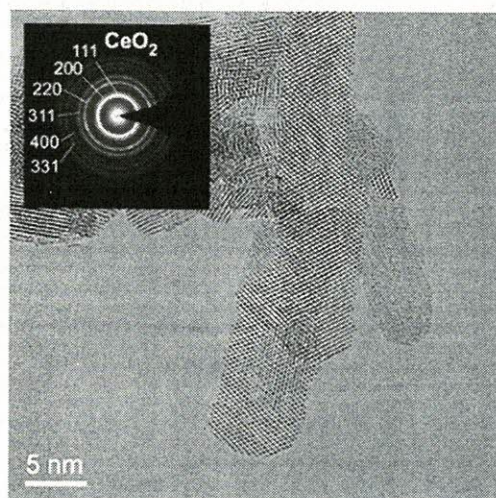


図8 CeO₂ ナノロッドの高分解能透過電子顕微鏡像

2-2 セリウムとその組み合わせにおける発光

Ce³⁺は基底状態で外部環境から遮蔽された5d軌道に遷移することから強い発光を示すこと、料中のセリウムの発光中心価数は3価のみであったことが確認されている。

2-2-2 YAG:Ce

複合酸化物の1つであるイットリウムアルミあり、白色LEDに用いられる黄色蛍光体の代であることだけではなく蛍光体そのものが黄色制御することで発光波長を容易に変化させている。しかし、YAG:Ceの合成には多くのエ要することから生産コストが高いという課題もある。この課題を解決すべく、強力な機械的作用を加えることにより、非加熱・短時間で目的化合物を合成する機械的手法における合成の考察も行われている。

2-2-3 白色LED

白色LEDのほとんどは、青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせ、青と黄の補色関係を利用して白色とする方式を基本構成としている。青色LEDには電圧をかけると発光する窒化ガリウム半導体を用いられ、黄色蛍光体には少量のセリウムイオンを含むイットリウムアルミニウムガーネット(YAG:Ce)が

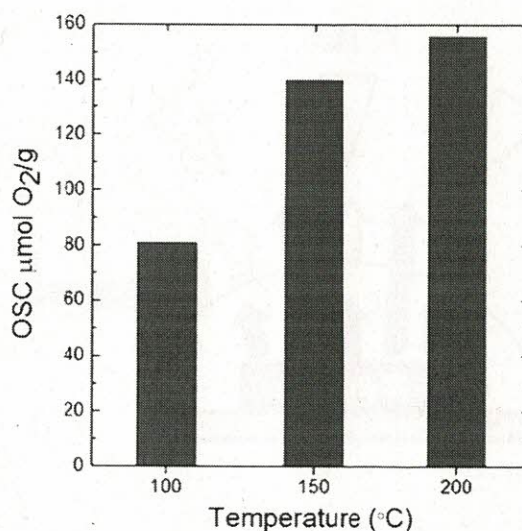


図9 低温域におけるOSC機能の発現性について

4f軌道に電子を有し、励起によって空軌道のが知られている。XASFの測定結果では、試り、非発光の4価状態の観測は行われなかつ

ニウムガーネットにCeをドーブしたもので表的なものである。YAG:Ceは発光色が黄色に着色している。さらにCe³⁺周囲の結晶場をとができ今後も需要が高まることが期待されエネルギーを消費し、多段階の製造プロセスを

最もよく使用されている。YAG:Ce 蛍光体が青色 LED の青色光吸収により黄色発光を行い、かつ吸収されなかった青色光と黄色光の混色により擬似白色を形成している。この方式では単一の蛍光体のみでは白色 LED を構成できるために光学特性の調整が容易で、しかも青色 LED の透過光を利用できるため発光効率が高いという特徴がある。しかしながら、光の三原色である赤緑青のうちの赤色光成分を大きくかけているために、青白い白色となる。

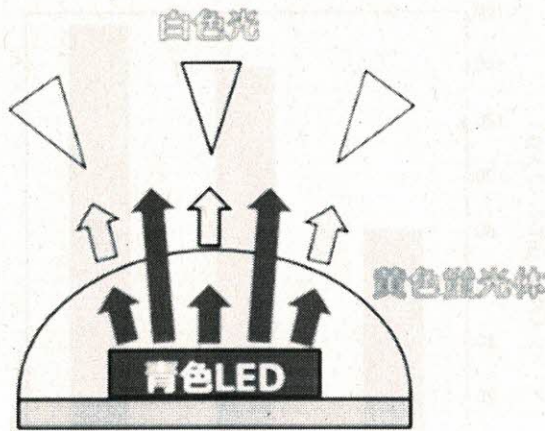


図 10 白色 LED の概略図

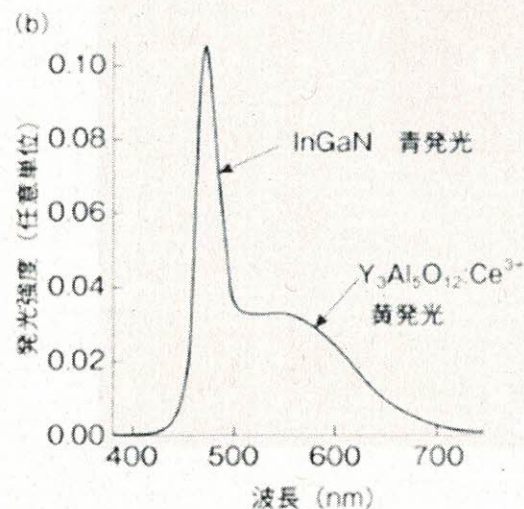


図 11 白色 LED に基本構成

2-2-1 セリウム酸窒化物青色蛍光体

酸窒化物を蛍光体母体に使用すると発光中心との共有結合性が強まるため励起波長が長波長化する。酸窒化物蛍光体の代表例である α サイアロン合成時に副生成物として合成される

$\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$ に発光中心として Ce をドーピングすると、近紫外域に励起波長をもち青色発光を示す優れた蛍光体になることが明らかにされている。さらにこれは 405nm の近い紫外 LED 励起用蛍光体としての応用も可能である。緑色や赤色蛍光体と組み合わせることで演色性の高い白色 LED とすることもできる。

青色 LED と黄色蛍光体における白色 LED の光の三原色の赤色光成分が欠けていることにより青白い白色となる問題を解決している。

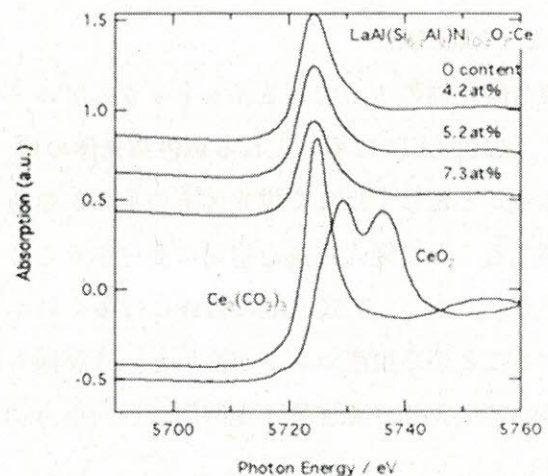


図 12 Ce の X 線吸収端近傍スペクトル

2-2-4 セリウムチオシアネート錯体

市販の 50 種類以上の配位子と Ce(III) とを混合して、新規の発光性 Ce(III) の探索の実験により発見された錯体である。混合の結果、アセトニトリル中においてチオシアネートイオン(SCN^-)と混合すると強い青色発光を示すことを見出した。さらに、発光波長が溶媒環境により大きく変化することも発見されている。これらの結果より、Ce(III) と SCN^- の滴定実験において、 $\text{SCN}^-/\text{Ce}^{3+}=3\text{equiv}$ で吸収及び発光の変化が収束した。その時の発光量子収率は 40% であり、発光寿命は 30ns であった。また、 $^{13}\text{CNMR}$ から SCN^- のシグナルのみの低磁場シフト、IR での SCN^- ピークのみのブロード化が観測されていることより、Ce(III) に SCN^- が配位していることが確認されている。

$\text{SCN}^-/\text{Ce}^{3+}=3\text{equiv}$ の混合物作成後、様々な溶媒に溶解し、発光・吸収スペクトルを測定すると、発光スペクトルのピーク波長が酸素配位性溶媒ではアセトニトリル中にくらべて短長化し、ピリジン中では長波長化し緑色に発光することが確認されている。しかし、2,6-ジメチルピリジン置換基の立体障害により配位が阻害される溶媒では長波長化せず、アセトニトリル中とほぼ変わらない青色発光であった。このことより、溶媒分子が Ce(III) へ配位することで発光色が変化していることを確認することができた。吸収スペクトルからはシフトしていることよりストークスシフトの違いではなく、5d 軌道のエネルギー準位が変化することにより発光色が変化したと考えられている。

3 まとめ

これまでは YAG:Ce の発光の有無を組み合わせの物質を変え実験を行ってきたが、今回は YAG:Ce ではなくセリウムに着目することで黄色発光のみならず、組み合わせにおけるその他の色の発光及び特性について様々な角度から研究することができた。これにより、セリウムが様々な用途に使われている理由は主に酸化還元が容易に可逆的に起こるためであると考えられる。また、セリウムの組み合わせにおける発光性について調べていく上で、新たな強発光錯体であるセリウムチオシアネート錯体の存在を知ることができた。強い青色発光であることに加え、溶媒環境における発光波長の変化が確認されていることより、今後は研究室での実験が可能になった際により良い溶媒環境の検討が可能なのではないかと考える。また、YAG:Ce においては生産コストが高いという課題を解決すべく機械的手法に基づく合成がお子に編まれていることから、これまで様々な組み合わせにおける YAG:Ce の発光強度の研究を先輩方が行っているためその研究結果を活かし、関連させることで独自の機械的手法の開発・検討も可能ではないかと考える。さらに特性における研究を行う上で、酸化セリウムの現代の様々な場面における活用方法を取り上げたが、AIMR の実験である酸化セリウムナノロッドの作製は比較的簡便な方法であることより実験が可能であると思われるので様々なアルカリ水溶液で

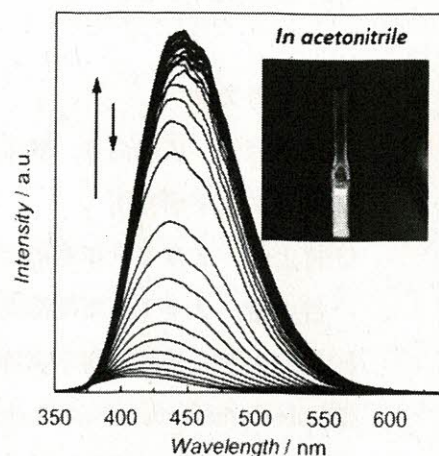


図 13 発光スペクトル変化

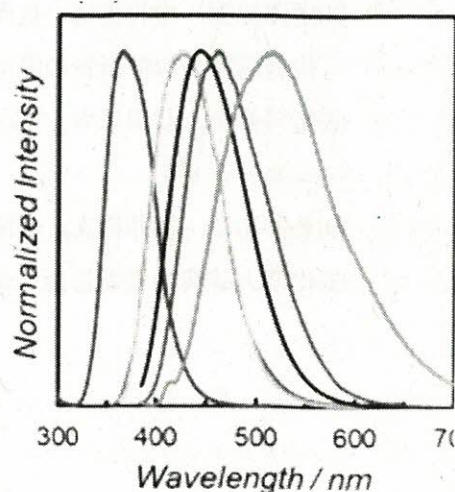


図 14 発光の溶媒依存性

の実験を行い、実際にデータに幼稚になるのかの検討や、より極めて細かい酸化セリウムナノロッドの作製を期待する。

4 参考文献

- (1)武田隆史, 広崎尚登, 解栄軍, 高橋向星, セリウム酸窒化物青色蛍光体の発光中心の研究
- (2)高純度化学研究所
- (3)村上龍, 2019年度福岡教育大学化学科研究室卒業論文集 第68集
谷口響, 2019年度福岡教育大学化学科研究室卒業論文集 第68集
- (4)東北大学原子材料科学高等研究機構
- (5)Solvoluminescence of Cerium(III) Thiocyanate Complex. Yusuke Kuramochi, Shunsuke Sayama, and Akiharu Satake, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12042-12045.
- (6)佐山俊亮 セリウム(III)チオシアネート錯体の溶媒中での錯形成および発光特性の評価
- (7)尾澤伸樹, 中村美穂, 久保百司 ガラス研磨の計算科学シミュレーション: 酸化セリウムに代わる代替砥粒の設計指針の提案
- (8)尾澤伸樹, 石川宗幸, 中村美穂, 久保百司 CeO₂ 砥粒による Wet 環境下での SiO₂ の研磨加工シミュレーション
- (9)金井和章, 福井祥文, 小澤隆弘, 近藤光, 内藤牧男 機械的手法による YAG:Ce³⁺の合成
- (10)化学大辞典編集委員会, 化学大辞典, 共立出版