

超臨界二酸化炭素を用いた炭酸塩蛍光体の合成

日大生産工 ○亀井 真之介 古川 茂樹

1 まえがき

近年、発光ダイオード (LED) 照明やディスプレイのバックライトをはじめとする様々な場面で無機蛍光体を用いられている。さらに、東日本大震災の影響から節電意識の高まりに加え、消費電力を抑制できるLED照明の普及が進んでいる。しかし、現在の白色LED照明は、青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせた疑似白色光であるため、演色性 (光源の照射対象物に対する色再現性能) の低さが課題となっている。このため、青色LEDに、緑、赤色発光する蛍光体を組み合わせた光の三原色発光による方式の白色LEDが注目されている。この中でも特に赤色発光蛍光体について、現在は窒化物の蛍光体を用いられているが、合成コストが高いことが問題にある。我々は、もっと簡便に合成ができるアラゴナイト構造を有する蛍光体に着目した。アラゴナイト構造を有する母体結晶中にEu²⁺イオンを固溶させると、青色励起で赤色発光する蛍光特性が得られる。すなわち、現行の白色LED用の赤色蛍光体として使用されている窒化物蛍光体を代替できる可能性が有る。しかしながら、アラゴナイト構造の母体としてSr_{1-x}Ba_xCO₃:Eu²⁺の合成報告では、本焼の際にEu³⁺からEu²⁺への還元処理として一酸化炭素 (CO) を用いているため産業的な合成プロセスとはいえない¹⁾。そこで、本研究では、一酸化炭素を使用しないで簡便かつ低エネルギー合成により、このアラゴナイト構造を有する炭酸塩蛍光体の合成方法について検討をした。

炭酸塩の合成については、例えば水酸化カルシウム懸濁液にCO₂ガスを接触させるのみで炭酸カルシウムを容易に合成することが出来る。このときの接触させるCO₂種を超臨界二酸化炭素で合成することを試みた。超臨界反応場を用いることにより、無機材料合成においては得られる粒径制御が可能になる、得られる粒子形状が制御できるなどの報告もある。このことから、超臨界二酸化炭素を用いることにより、

炭酸塩が合成できるのはもちろん、発光イオンとなるユウロピウムイオンの炭酸塩構造中へのドーピングも行いやすくなるのではないかと考えた。また、反応条件においても、一般的な無機蛍光体合成では、高温 (1000°C以上)、長時間 (12時間以上) を必要とするのに対し、超臨界反応場では、数百度、数時間で合成することが可能となるため低エネルギー合成についても期待できる。本報告では、母体結晶の炭酸塩として炭酸ストロンチウムを用いて、この結晶構造中にユウロピウムイオンを固溶させた炭酸塩蛍光体の合成が超臨界二酸化炭素反応場で合成可能かどうかを検討した。

2 実験方法および測定方法

まず、超臨界二酸化炭素を用いて炭酸塩母体となる炭酸ストロンチウムが合成できるかどうかを検討した。水酸化ストロンチウムを純水に懸濁液濃度10mass%となるように添加した。その後、テフロン製の反応容器に懸濁液を入れ密閉した後、液化二酸化炭素を導入し、反応温度75~140°C、圧力7.5MPa以上、反応時間1.5h以上の超臨界状態で炭酸化させた。反応終了後、ろ過、乾燥を行い生成物を得た。

発光イオンとなるユウロピウムを固溶させた実験は、目的物である炭酸ストロンチウムのストロンチウムサイトに対して0.5%ユウロピウムイオンを固溶させる量の塩化ユウロピウム六水和物と懸濁液濃度10mass%となる水酸化ストロンチウムを純水中で混合し、上記と同様の手順で超臨界合成を行った。この合成により、SrCO₃:Eu³⁺が合成できるかどうかを検討した。また、SrCO₃:Eu²⁺の合成については、純水ではなく還元溶液としてヒドラジン一水和物を用いて同様の操作を行った。ヒドラジン一水和物を用いたEu³⁺からEu²⁺への還元効果はすでに確かめている²⁾。得られた試料のキャラクタリゼーションは、結晶構造解析にX線回折、蛍光特性については蛍光分光光度計を用いて行った。

Synthesis of Carbonate Phosphors Using Supercritical CO₂

Shinnosuke KAMEI, Shigeki FURUKAWA

3 実験結果および検討

Fig.1に超臨界二酸化炭素を反応場として合成した生成物のX線回折図形を示す。炭酸ストロンチウムには、アラゴナイト構造を示す斜方晶系と高温で六方晶系となる二つの晶系を有する。SrCO₃, SrCO₃:Eu³⁺, SrCO₃:Eu²⁺いずれも超臨界二酸化炭素を用いても、斜方晶系を示し、文献データと回折ピークが一致した。出発原料となる水酸化ストロンチウムの回折ピークが確認されなかったことから、超臨界二酸化炭素は全反応したと考えられる。また、炭酸ストロンチウム以外に回折ピークは確認されないことから、ユウロピウム由来の副生成物は合成されておらず、ユウロピウムイオンは炭酸ストロンチウムの結晶構造内に固溶されたと考えられる。

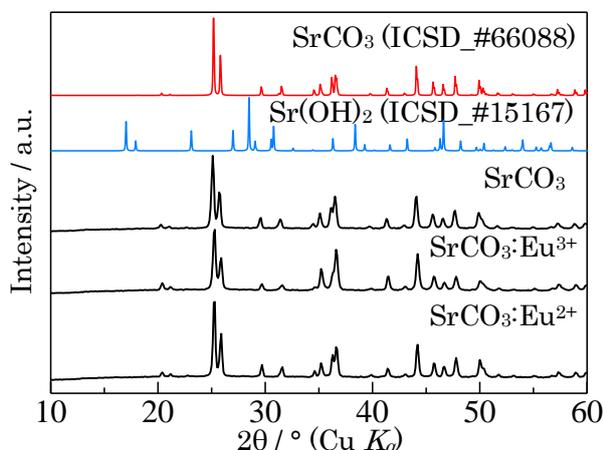


Fig.1 XRD patterns of samples prepared by supercritical CO₂ treatment.

Fig.2にSrCO₃:Eu³⁺の発光スペクトルを示す。測定励起波長395nm ($\lambda_{ex}=395nm$)は、Eu³⁺イオンの吸収が起こるため、SrCO₃:Eu³⁺における、590nm, 614nm, 650nm, 700nmに観察されたスペクトルは、Eu³⁺イオンに帰属される発光バンド（それぞれ、⁵D₀ → ⁷F_j, j = 1, 2, 3, 4）である。これより、超臨界二酸化炭素を用いることで、炭酸塩である炭酸ストロンチウムの結晶構造内にEu³⁺が固溶された蛍光体を作製することが可能であった。また、反応温度を高くすると発光強度が高くなった。反応温度を高めるとX線回折強度も高くなることが確認された。このことから、母体結晶となる炭酸ストロンチウムの結晶性向上により、発光強度が増大したと考えられる。

一方、SrCO₃:Eu²⁺における測定励起波長395nmの発光スペクトル測定では、Eu³⁺特有

の発光スペクトルがわずかに観測された。しかしながら、発光強度が低かったことから固溶されているユウロピウムイオンのほとんどはEu²⁺イオンとして存在しているものと推察される。測定励起波長を青色光領域（420~450nm）に設定し、このときの発光スペクトルを測定したところ、712nm（深赤色光領域）に新たな発光バンドが観察された。これより、赤色発光が確認できた。

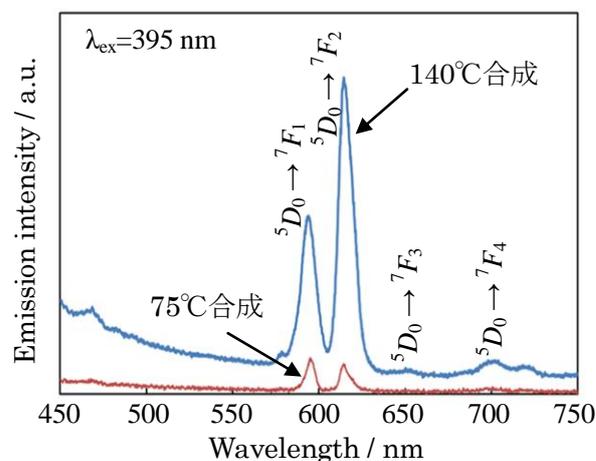


Fig.2 Emission spectra of SrCO₃:Eu³⁺.

4 まとめ

白色LED用の赤色発光蛍光体としてアラゴナイト構造を有する炭酸塩蛍光体の合成について検討した。超臨界二酸化炭素を用いることにより、母体結晶となるSrCO₃、ユウロピウムイオンを固溶させたSrCO₃:Eu³⁺およびSrCO₃:Eu²⁺の合成がそれぞれ可能であった。超臨界二酸化炭素を反応場として用いることにより、通常の固相合成により作製される蛍光体よりも反応温度および反応時間を低エネルギーにして無機蛍光体が合成できる可能性を見出した。

「参考文献」

- 1) Zhipeng Ci, Yuhua Wang, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (9) J267-J272 (2009).
- 2) Shinnosuke Kamei, Yoshiyuki Kojima, Nobuyuki Nishimiya, *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol.12, Special.3, s205-s207 (2011).