ISSN 2186-5647

4-6

還元剤を用いた無機蛍光体の新規合成と蛍光特性

日大生産工　○亀井 真之介　　鵜澤 正美　　町長 治

1 まえがき

東日本大震災以降，節電意識の高まりに伴いLED照明への活発な移行が行われている．現在のLED照明は，青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせることにより白色発光を得ている．しかしながら，この発光方式では得られる発光が青白く，演色性の改善が求められている．この問題の解決の一つとして，青色LEDと赤および緑色に発光する蛍光体を組み合わせる発光方式がある．すなわち，青色光励起による赤および緑色発光する蛍光体の合成が必要となる．特に希土類イオンを付活した希土類蛍光体が着目されている．現在検討されている蛍光体は窒化物が注目されているが，合成コストが高いことが問題にある．これは不純物相の生成を抑えるためや結晶性の高い生成物を得るために高温，長時間の固相反応プロセスとなってしまうためである．Ciらはアルカリ土類金属炭酸塩を母体とした青色光励起する赤色発光蛍光体の合成を報告している[1)]．しかし，これらの蛍光体の合成方法は，発光中心となるEu^{2+}イオンの還元方法に一酸化炭素を使用しており工業的なプロセスではない．そこで，本研究では，還元剤を用いることにより液相中でEu^{3+}イオンをEu^{2+}イオンに還元することを目的とし，このとき還元されたEu^{2+}イオンを直接的に付活させた蛍光体の新規合成および還元条件に及ぼす蛍光特性について検討した．母体結晶は液相法により簡便に合成できるアルカリ土類炭酸塩を選定した．

2 実験方法および測定方法

液相法によるEu^{3+}イオンからEu^{2+}イオンへの直接還元方法として，還元剤にヒドラジン一水和物（純度98%）を用いた．硝酸ユウロピウム六水和物および塩化カルシウム，塩化ストロンチウム，または塩化バリウムを純水で溶解させ，ヒドラジン一水和物溶液を加え撹拌しながら90° Cで90分間保持しEu^{3+}イオンをEu^{2+}イオンへ還元させた．これを90°Cに保持した炭酸アンモニウム溶液と混合させ10～45分間撹拌を行った．このときの各混合溶液の濃度を0.01 mol･dm^{-3}とし，初期Eu/M（M: Ca，SrまたはBa）モル比を0.05～0.1，体積比を1/1とした．その後，ろ過，洗浄，乾燥を行いEu^{2+}付活アルカリ土類炭酸塩蛍光体を得た．また，出発原料に硝酸カルシウムを用いて同様の合成を行った．得られた試料のキャラクタリゼーションは，X線回折を用い，蛍光特性は紫外可視分光光度計および分光蛍光光度計を用いて検討した．

3 実験結果および検討

まず，Eu^{2+}イオン溶液の調製について検討を行った．紫外可視吸光分析スペクトルより，硝酸ユウロピウムヒドラジン溶液を90°C，90分間以上撹拌を行うことにより，Eu^{3+}イオンに帰属される吸収スペクトルが消失した．これよりEu^{2+}イオン溶液の調製が行えた．この条件より液相合成したアルカリ土類炭酸塩蛍光体のX線回折図形を図1および図2に示す．液相合成における撹拌時間15分では，非晶質

A New Synthesis and Photoluminescence Properties of Inorganic Phosphors using Reducing Agent

Shinnosuke KAMEI, Masami UZAWA and Osamu MACHINAGA

の炭酸カルシウムが得られた．撹拌時間の増加に伴い，カルサイトが得られた．Eu/Caモル比0.05においては，カルサイトが安定相であった．$SrCO_3$および$BaCO_3$にEu^{2+}イオンを固溶させた系のX線回折図形を示す．それぞれ$SrCO_3$(ICSD #56099)および$BaCO_3$(ICSD #56100)に帰属される回折パターンが確認された．しかしながら，合成したアルカリ土類炭酸塩蛍光体はいずれもEu^{2+}イオンに帰属される発光スペクトルは観察されなかった．そこで，出発原料を硝酸塩にして同様の合成を行った．

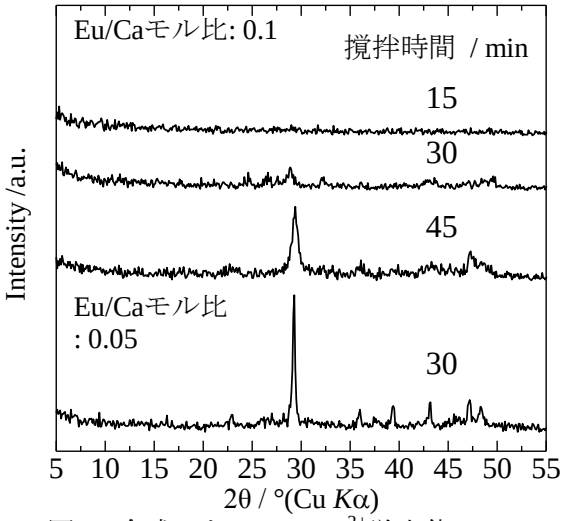

図1　合成した$CaCO_3:Eu^{2+}$蛍光体のX線回折図形

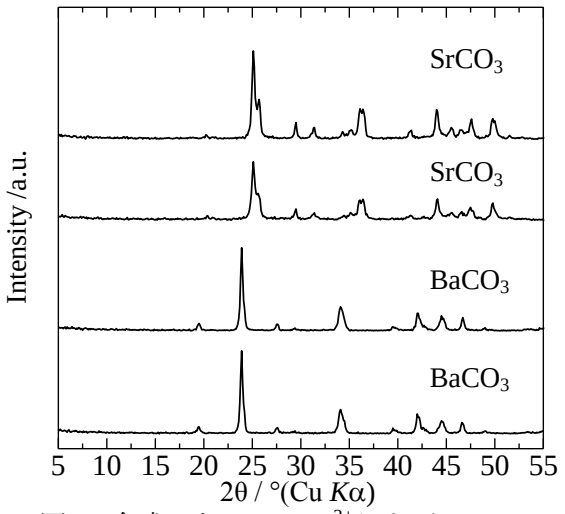

図2　合成した$SrCO_3:Eu^{2+}$および$BaCO_3:Eu^{2+}$蛍光体のX線回折図形

図3に出発原料に硝酸塩を用いて合成した$CaCO_3:Eu^{2+}$蛍光体の励起および発光スペクトルを示す．この蛍光体は，近紫外領域である380 nmに励起帯を有し，発光ピークは420 nmの青色発光を示した．Leskeläらの報告によるEu^{2+}イオンの発光特性と同じであった[2)]．

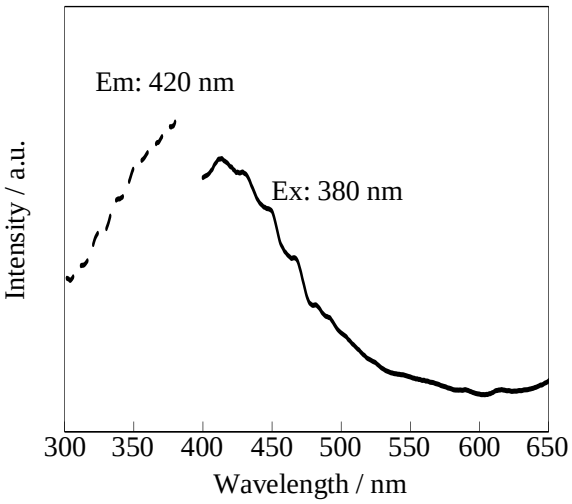

図3　$CaCO_3:Eu^{2+}$蛍光体の励起および発光スペクトル

「参考文献」

1) Zhipeng Ci, Yuhua Wang, *Journal of the Electrochemical Society*, 156(9), J267-J272 (2009).

2) W.-M. Li, T. Hänninen, M. Leskelä, J. Saari, A. Hase, *Journal of Alloys and Compounds*, 323–324, 236–238 (2001).