

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750207

研究課題名 (和文) 希土類オキシ炭酸塩を母体とする新規三波長蛍光体の開発

研究課題名 (英文) Novel phosphors based on rare earth oxycarbonates for three band-type fluorescent lamps

研究代表者

増井 敏行 (MASUI TSHIYUKI)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00304006

研究成果の概要 (和文)：低融点のアルカリ金属炭酸塩共晶系をフラックスとして加える独自の合成法により、六方晶 II 型構造を有する希土類オキシ炭酸塩を母体とする新規な蛍光体を新たに開発した。様々な組成の蛍光体を検討した結果、ガドリニウムとイットリウムの複合オキシ炭酸塩からなる母結晶に、テルビウムイオンを付活した緑色発光蛍光体の発光強度が最も強い発光を示し、市販のリン酸ランタン系緑色発光蛍光体に対する相対発光強度は 131%であった。

研究成果の概要 (英文)：Novel phosphors based on hexagonal type-II rare earth oxycarbonates were synthesized by our original flux method using an eutectic mixture composed of alkaline metal carbonates. Among the oxycarbonate phosphors obtained, a green-emitting terbium-doped gadolinium-yttrium oxycarbonate phosphor showed the highest emission intensity, and the relative emission intensity was 131% of that of a commercial green-emitting lanthanum phosphate phosphor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：希土類、オキシ炭酸塩、蛍光体、共融混合物、フラックス、層状構造

1. 研究開始当初の背景

蛍光体はディスプレイや照明などにおいて幅広く使用されているが、各種デバイスにおける蛍光体の使用量を削減し、資源の有効利用を促進するためには、蛍光体粒子を微粒化し、塗膜の厚みをできるだけ薄くして全体の塗布量を減らす必要がある。しかしながら、既存の蛍光体を機械的に粉碎して細かくしても、格子欠陥や表面欠陥が生成するため、発光強度が著しく低下してしまうことが知られている。従って、微粒子であるにもかかわらず

高い発光強度を示す蛍光体を得るためには、「微粒子」という形態に適した全く新しい蛍光体を開発する必要がある。

我々は、当研究室で行っていた CO₂ センサに関する研究において、その検出極を検討した際に、六方晶 II 型の希土類オキシ炭酸塩が高い耐水性と化学的安定性を併せ持つことを見いだした。希土類オキシ炭酸塩は正方晶 (I 型)、単斜晶 (Ia 型)、六方晶 (II 型) の 3 つの異なる構造をとることが知られているが、熱力学的に II 型から Ia 型への相変化は起

こらないことから、蛍光体の母体に適しているのではないかと考えた。

希土類オキシ炭酸塩を母体とする蛍光体は、1970~80年代に数例研究されたものの、十分な発光強度が得られていない。これは、過去の研究では、希土類オキシ炭酸塩がとりうる3種類の結晶構造 (I, Ia, II型) のうち、蛍光体母体材料として適している結晶構造 (II型) を単相で、しかも結晶性の高い相として得ることが極めて困難であったためである。

そこで本研究では、低融点のアルカリ金属炭酸塩共晶系をフラックスとして加える独自の合成法を用い、六方晶のII型構造を有する単相の希土類オキシ炭酸塩を母体とする蛍光体の開発を目指した。

2. 研究の目的

II型の希土類オキシ炭酸塩を合成する方法としては、シュウ酸塩や酢酸塩を熱分解する方法や、酸化物を炭酸ガス中で焼成する方法の2種類がすでに知られているものの、前者の方法ではII型ではなく準安定なI型またはIa型のみが得られる。また、後者の方法でII型の単相を得るには、500°Cで1週間以上の加熱を必要とするなど、II型のオキシ炭酸塩を単相で得ることは極めて難しい。特に、ガドリニウムよりも原子番号の大きい中・重希土類のオキシ炭酸塩を得るには、これらの炭酸塩を1400~3400気圧で水熱処理しなければならなかった。

これに対し我々は、低融点のアルカリ金属炭酸塩の共有混合物をフラックスとして加える独自の合成法を用いることにより、六方晶のII型構造を有する単相の希土類オキシ炭酸塩を極めて簡単に合成可能であることを見いだした。さらに、従来法では数千気圧の高圧条件下でなければ合成が不可能であった、重希土類のII型のオキシ炭酸塩を簡単に得ることも世界で初めて成功した。そこで本研究では、II型の希土類オキシ炭酸塩に、赤色および緑色発光中心としてそれぞれEu³⁺、Tb³⁺を付活した新規な蛍光体を開発し、その発光特性や粒子形態を明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

原料の希土類酢酸塩水和物を化学量論比で秤量し、脱イオン水に溶解させ均一に混合後、溶媒である水を減圧留去し、80°Cで12時間乾燥した。得られた複合酢酸塩を大気中450~600°Cで6時間焼成した後、フラックスとして、0.476Li₂CO₃-0.270Na₂CO₃-0.254K₂CO₃共有混合物を試料全体の50mol%の割合で混合し、次いで10%CO₂-90%N₂混合ガス、あるいは100%CO₂ガス流通下、450~650°Cで12時間焼成した。得られた試料を脱

イオン水で3回、エタノールで1回洗浄後、室温で乾燥することにより試料を得た。

4. 研究成果

母結晶を構成する希土類元素としては、Eu³⁺、Tb³⁺の発光準位間にエネルギー準位を持たないもので、イオン半径の異なるLa、Gd、Yを選択した。Eu³⁺を付活した蛍光体では、Gd₂O₂CO₃:7%Eu³⁺の発光強度が最も高くなったが、市販のY₂O₃:Eu³⁺蛍光体に対する相対発光強度は27%であった。これに対し、Tb³⁺を付活した蛍光体では、市販の緑色蛍光体LaPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺の発光強度を凌ぐものが得られた。II-R₂O₂CO₃:Tb³⁺ (R=La, Gd, Y)各蛍光体の発光強度に対するTb³⁺濃度依存性を調べたところ、すべての試料においてTb³⁺濃度依存性が認められ、緑色発光強度は、La₂O₂CO₃ではTb³⁺濃度が17%、Gd₂O₂CO₃では15%、Y₂O₂CO₃では7%のときにそれぞれ最大となった。中でもGd₂O₂CO₃を母体材料として選択すると、励起スペクトルのピークが約250nmとなるため最も発光が強くなり、市販のランプ用緑色蛍光体(LaPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺)に対する相対発光強度は111%まで上昇した。

このGd₂O₂CO₃:xTb³⁺蛍光体の発光強度のさらなる増大を目指し、蛍光体の結晶性を向上させ、Tb³⁺イオンに対する結晶場の影響を強くするために、Gd₂O₂CO₃:xTb³⁺のGd³⁺の一部をY³⁺で置換した、(Gd_{1-x}Y_x)₂O₂CO₃:xTb³⁺蛍光体を合成した。図1に、組成の異なる様々な(Gd_{1-x}Y_x)₂O₂CO₃:Tb³⁺蛍光体の市販のLaPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺に対する相対発光強度を示す。(Gd_{0.95}Y_{0.05})₂O₂CO₃:11%Tb³⁺が最も強い発光を示し、その相対発光強度は131%まで増大した。

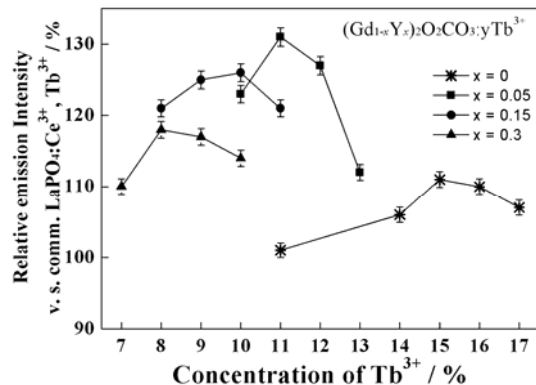


図1 (Gd_{1-x}Y_x)₂O₂CO₃:Tb³⁺蛍光体の発光強度の組成依存性

図2に、(Gd_{0.95}Y_{0.05})₂O₂CO₃:11%Tb³⁺、及び市販のLaPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺蛍光体の走査型電子顕微鏡写真を示す。オキシ炭酸塩蛍光体の平均粒径は0.39μmであり、LaPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺の平均粒径2.71μmのおよそ1/7であった。こ

のように、サブミクロンサイズの「微粒子」であるにもかかわらず、市販蛍光体を凌ぐ発光強度を示す新しい蛍光体を実現した。

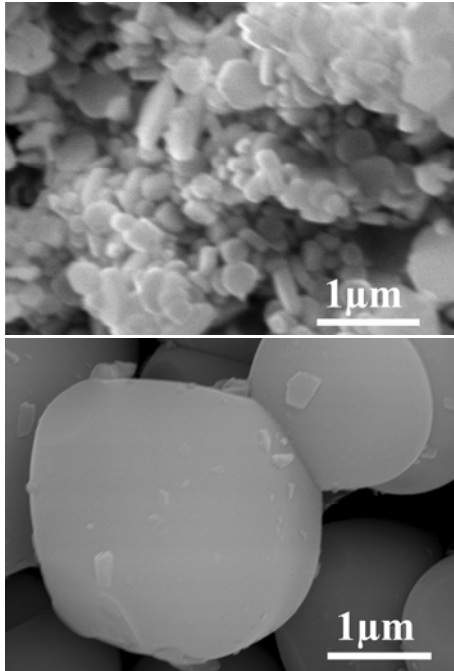


図 2 (Gd_{0.95}Y_{0.05})₂O₂CO₃:11%Tb³⁺ (上)、及び市販の LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ (下) 蛍光体の走査型電子顕微鏡写真

六方晶 II 型の希土類オキシ炭酸塩は、発光を担う希土類イオンが炭酸イオンの層によって離されているため、希土類イオン間でのエネルギー移動が抑えられ、濃度消光が起こりにくい。そこで、この層状構造が高い発光強度の主原因であると考え、同様の構造をとる希土類のオキシ硫酸塩、オキシ塩化物、オキシ臭化物、オキシタングステン酸塩を母体とする蛍光体を合成した。

その代表例として、Gd₂OW₂O₈:y%Eu³⁺ (5 ≤ y ≤ 100) の赤色領域に位置する 612 nm の発光ピーク面積を、市販の赤色蛍光体である Y₂O₂S:Eu³⁺ のピーク面積と比較することにより算出した相対発光強度を図 3 に示す。励起波長にかかわらず、Eu³⁺濃度の増加に伴い発光強度が増大した。Gd₂OW₂O₈:35%Eu³⁺ で最大の発光強度が得られ、励起波長 394nm では市販品の 1400% (14.0 倍)、励起波長 464nm では 2470% (24.7 倍) の相対発光強度を示した。

Gd₂W₂O₉:y%Eu³⁺ (5 ≤ y ≤ 100) の発光強度の更なる向上を目指し、Gd³⁺サイトをよりイオン半径が大きく、かつより電気陰性度が小さい Ca²⁺ で部分置換した。図 4 に、単相の試料が得られた (Gd_{1-x}Ca_x)₂OW₂O_{8-x}:40%Eu³⁺ (0 ≤ x ≤ 0.03) の発光を、市販の赤色蛍光体である Y₂O₂S:Eu³⁺ と比較することにより算出した相対発光強度を示す。Gd³⁺サイトを Ca²⁺ で部分置換することによって発光強度は増大し、

(Gd_{0.98}Ca_{0.02})₂OW₂O_{7.98}:40%Eu³⁺ において最大の発光強度が得られ、市販の赤色蛍光体 Y₂O₂S:Eu³⁺ に比べ、励起波長 394nm では 1520% (15.2 倍)、励起波長 464nm では 2900% (29.0 倍) という高い発光強度を示すことがわかった。

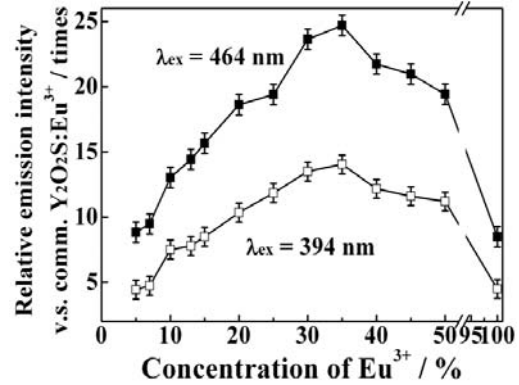


図 3 Gd₂OW₂O₈:y%Eu³⁺ (5 ≤ y ≤ 100) 蛍光体の市販 Y₂O₂S:Eu³⁺ 蛍光体に対する相対発光強度の Eu³⁺ 濃度依存性 (励起波長: 394 及び 464 nm)

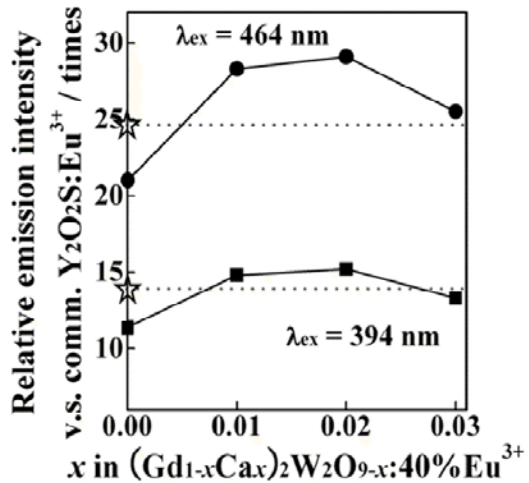


図 4 (Gd_{1-x}Ca_x)₂OW₂O_{8-x}:40%Eu³⁺ (0 ≤ x ≤ 0.03) 蛍光体の市販 Y₂O₂S:Eu³⁺ 蛍光体に対する相対発光強度の Ca²⁺ 濃度依存性 (励起波長: 394 及び 464 nm、☆は Gd₂OW₂O₈:35%Eu³⁺ の値を示す)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① S. W. Kim, T. Masui, and N. Imanaka, Synthesis of Red-emitting (Gd Ca Eu)₂W₂O₉ Phosphors, *Chem. Lett.*, 印刷中, 査読有
- ② T. Masui, S. W. Kim, and N. Imanaka, New Phosphors Based on Rare Earth Oxysulfate, *J. Ceram. Process. Res.*, **12**, S61-S65

(2011), 査読有

③ S.W. Kim, T. Masui, and N. Imanaka, Synthesis of Green-Emitting Phosphors Based on Lanthanum Oxysulfate by a Flux Method, *J. Ceram. Process. Res.*, **12**, S13-S16 (2011), 査読有

④ S.W. Kim, K. Jyoko, T. Masui, and N. Imanaka, A New Type of Red-emitting (La, Ca)OCl:Eu³⁺ Phosphors, *Chem. Lett.*, **39**, 604-606 (2010), 査読有

⑤ S.W. Kim, T. Masui, H. Matsushita, and N. Imanaka, Enhancement in Photoluminescence of Gd₂O₂CO₃:Tb³⁺ Submicron Particles by Introducing Yttrium into the Oxycarbonate Lattice, *J. Electrochem Soc.*, **157**, J181-J185 (2010), 査読有

⑥ S.W. Kim, K. Jyoko, T. Masui, and N. Imanaka, Synthesis of Green-emitting (La, Gd)OBr:Tb³⁺ Phosphors, *Materials*, **3**, 2506-2515 (2010), 査読有

⑦ S.W. Kim, T. Masui, H. Matsushita, and N. Imanaka, Synthesis of New Green-Emitting Phosphors Based on Zirconium Oxide Phosphate, *Chem. Lett.*, **38**, 1100-1101 (2009), 査読有

⑧ S.W. Kim, T. Masui, and N. Imanaka, Synthesis of Red-emitting Phosphors Based on Gadolinium Oxysulfate by a Flux Method, *Electrochemistry*, **77**, 611-613 (2009), 査読有

[学会発表] (計 10 件)

① 金善旭・増井敏行・今中信人, (Gd, Ca)₂W₂O₉ を母体とする赤色蛍光体, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 2011.3.18, 静岡大学 (静岡)

② T. Masui and N. Imanaka, High-brightness Phosphors Based on Rare Earth Oxycarbonates, 5th KIFEE International Symposium on Environment, Energy, and Materials, 2011.3.10, 同志社大学 (京都)

③ T. Masui, S.W. Kim, H. Matsushita, and N. Imanaka, Submicron-sized Phosphors Based on Rare Earth Oxycarbonates, 6th International Conference on Rare Earth Development and Application, 2010.8.4, 北京国際会議場 (中国)

④ 金善旭・増井敏行・今中信人, 希土類オキシ臭化物を母体とする緑色蛍光体の開発, 第 27 回希土類討論会, 2010.5.27, 北九州国際会議場 (北九州)

⑤ 城古和弥・増井敏行・今中信人, 希土類オキシ塩化物を母体とする赤色蛍光体, 第 27 回希土類討論会, 2010.5.27, 北九州国際会議場 (北九州)

⑥ 金善旭・城古和弥・増井敏行・今中信人, 希

土類オキシ臭化物を母体とする緑色蛍光体, 電気化学会第 77 回大会, 2010.3.31, 富山大学 (富山)

⑦ 金善旭・松下仁士・増井敏行・今中信人, ジルコニウムオキシリン酸塩を母体とする緑色蛍光体の開発, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム, 2009.9.16, 愛媛大学 (松山)

⑧ 増井敏行・今中信人, 炭酸塩共融混合物を利用する強発光微粒子蛍光体の合成, 2009 年電気化学秋季大会, 2009.9.11, 東京農工大学 (東小金井)

⑨ 金善旭・増井敏行・今中信人, ガドリニウムオキシ硫酸塩を母体とする赤色蛍光体の開発, 第 4 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2009.7.23, 関西大学 (吹田)

⑩ 金善旭・増井敏行・今中信人, ガドリニウムオキシ硫酸塩を母体とする赤色蛍光体の開発, 第 26 回希土類討論会, 2009.5.29, 札幌コンベンションセンター (札幌)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

①

名称: 蛍光体、該蛍光体と発光素子とを組み合わせた発光装置、及び、該蛍光体を含有する真贋識別標識

発明者: 今中信人、増井敏行

権利者: 大阪大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-055640

出願年月日: 平成 23 年 3 月 14 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~imak en/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増井 敏行 (MASUI TOSHIYUKI)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 00304006