

シリカサンドからの蛍光体の合成

野々川貴志・今成裕一郎・戸田健司・白倉重樹*・上松和義*・佐藤峰夫*
戸田彩乃**・西須佳宏***・小林幹夫***

新潟大学大学院自然科学研究科, 950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050

*新潟大学工学部化学システム工学科, 950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050

**八戸工業大学工学部生物環境化学工学科, 305-8569 青森県八戸市大字妙字大開 88-1

***産業技術総合研究所環境調和技術部門, 305-8569 茨城県つくば市小野川 16-3

Synthesis of Phosphor Materials Using Silica Sand

Takashi NONOGAWA, Yu-ichiro IMANARI, Kenji TODA, Shigeki SHIRAKURA,* Kazuyoshi UEMATSU,*
Mineo SATO,* Ayano TODA,** Yoshihiro NISHISU*** and Mikio KOBAYASHI***

Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-2181

*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University,
8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-2181**Department of Chemical Engineering on Biological Environment, Faculty of Engineering, Hachinohe Institute of Technology,
88-1, Ohbiraki Myo, Hachinohe-shi 031-8501***Research Institute for Green Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
16-3, Onogawa, Tsukuba-shi 305-8569

The silica sand is primarily composed of high purity SiO_2 . Mt. Iide over Niigata, Yamagata and Fukushima prefectures is known as a rich mine for silica sand. In this study, we adopted natural resource (silica sand from Mt. Iide, Osodani area) as a starting material for the synthesis of akermanite type long-persistent phosphor $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. The silica sand derived $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ showed long afterglow phenomena. Therefore, the silica sand can be potentially used in preparing silicate phosphors.

[Received December 7, 2004; Accepted March 23, 2005]

Key-words : Phosphor, Akermanite, Silica sand, Silicate, Afterglow

1. 緒 言

シリカサンドは SiO_2 を主成分とする天然鉱石で、国内に大量に存在する数少ない鉱物資源である。新潟、山形、福島 3 県にまたがる飯豊山はシリカ成分が豊富である良質なシリカサンドの産出地として知られている。この良質なシリカサンドを蛍光体原料として利用することができれば、天然鉱石の高付加価値化とともに資源の経済的活用が期待できる。

Akermanite 型構造を持つアルカリ土類ケイ酸塩化合物 ($\text{A}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$)^{1),2)} は、特異な二次元骨格を持つことから長残光蛍光体³⁾ や真空紫外励起用蛍光体⁴⁾ のマトリックス構造として注目されている。本研究ではこの Akermanite 化合物の主成分であるケイ素に着目し、自然界に豊富に存在する天然鉱石であるシリカサンドを原料としてこのケイ酸塩系蛍光体を合成について検討した結果、蛍光及び長残光発光の現象を確認することができた。二価の Eu と三価の Dy を共付活したアルミン酸塩ストロンチウムの長残光蛍光体は、放射性物質を含むことなく蛍光灯などの照明による励起で高輝度の長残光を示すために、時計の文字盤や避難誘導灯の分野で利用されてきた^{5)~7)}。多彩な発光色を示す化学的に安定なケイ酸塩系の蛍光体を安価な天然鉱石から得ることができれば、屋外の補助照明や道路の誘導標識のような大量に蛍光体を使用する用途への幅広い展開が可能になると考えられる。

2. 実験方法

シリカサンドは、山形県西置賜郡飯豊町遅谷地区に流れる小川の近辺から採取した。採取したシリカサンドは粘土成分を除去するため流水により一昼夜洗浄した後に、純水でゆすいだ。

洗浄後のシリカサンドにネオジム系希土類磁石 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (商品名ネオマックス) を接触させて含まれている砂鉄の除去をおこない、出発原料とした。原料中の元素の定量には、蛍光 X 線分析計 (セイコー電子工業製, SEA2001) を使用した。試料はステンレス製の型に入れ、40 MPa の圧力で加圧、ペレット成形し、測定を行った。

目的の Akermanite 化合物は固相反応によって合成した。原料に SrCO_3 (関東化学製, 純度 99.9%), Eu_2O_3 (信越化学工業製, 純度 99.99%), Dy_2O_3 (関東化学製, 純度 99.95%), MgO (関東化学製, 純度 99.99%) 及び原料調製を行ったシリカサンドを $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の組成比になるようにそれぞれ秤量し、更にフラックスとして全量に対し 10 mol% の B_2O_3 (高純度科学研究所製, 純度 99.9%) を加え、めのう乳鉢で十分アセトン湿式混合したのち乾燥することにより出発原料を得た。

この出発原料をステンレス製の型に入れ、一軸性加圧器を用い 40 MPa の圧力で加圧し、ペレット成形する。得られたペレットをアルミナるつばにいれ、 $\text{Ar} + \text{H}_2$ 混合ガス還元雰囲気下 ($\text{Ar} : \text{H}_2 = 95 : 5$) において 1200°C で 6 h 焼成した。焼成後に得られた試料は粉碎し、水での洗浄後に種々の測定を行った。試料の同定には、粉末 X 線回折装置 (マックスイェンス, MX-Labo) を用いた。焼成後の生成物のマッピング分析には電子線マイクロアナライザー (島津製作所, EPMA-8705) を使用した。焼成後の試料は絶縁体であるため、カーボン蒸着を行い、測定試料とした。洗浄後の試料は、仕込み組成と同様の均一な組成を持つ粒子であり、フラックス成分である B_2O_3 の残存がないことも確認した。励起及び発光スペクトルは、分光蛍光光度計

Table 1. Chemical Composition of the Silica Sand before and after Washing

	Composition / mass%						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Total
Before washing	72.9	12.6	6.45	3.45	1.81	-	97.21
After washing	98.0	1.03	0.30	0.16	0.12	-	99.61

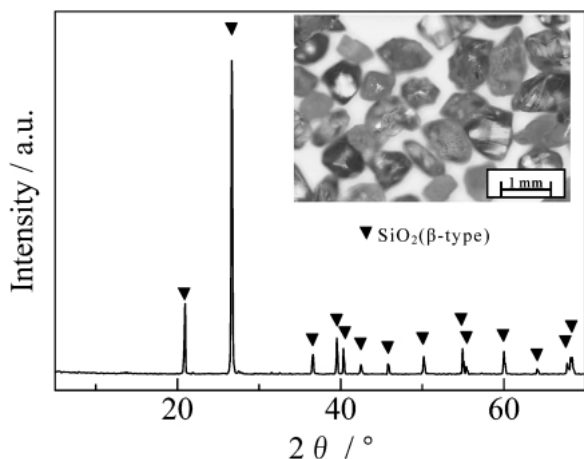


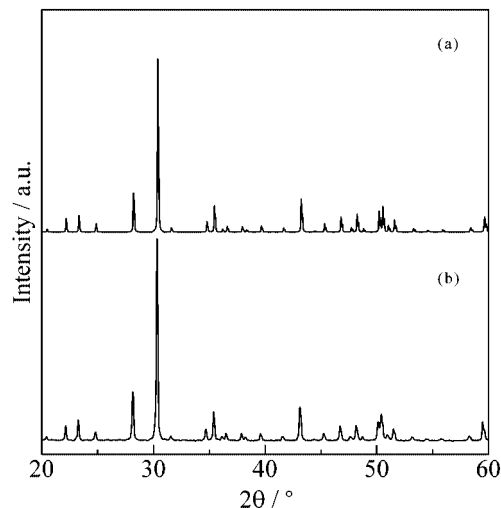
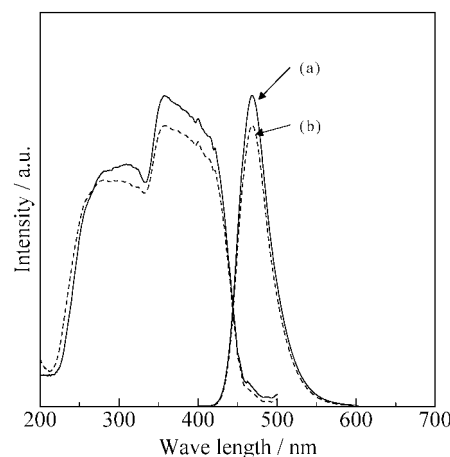
Fig. 1. Powder X-ray diffraction pattern of the silica sand.

(日本分光製, FP-6500) により測定した。残光の測定は、波長を固定して発光の時間変化を測定するタイムスキャンモードを使用した。最適な励起波長とモニターする発光波長の位置は、通常の測定法によりあらかじめ決定した。Akermanite 化合物に対する最適励起波長を 357.2 nm に固定し、この光を 5 min 照射した後に励起光側のシャッターをおろして、測定を行った。

3. 結果と考察

原料に用いたシリカサンドの成分を表 1 に示す。表 1 より洗浄前のシリカサンドには粘土由来と考えられる Al 及び Na 成分が検出されるが、洗浄後にはそのほとんどが SiO₂ から構成されていることが分かる。このことはシリカサンドの粉末が、目的物質である Sr-Akermanite の合成において非常に優れた原料であることを示している。図 1 にシリカサンドの光学顕微鏡写真及び粉碎した後の粉末 X 線回折パターンを示す。シリカサンドは β 型石英の構造を持った 0.5~1 mm ほどの大きさの比較的均一な形状の粒子であり、一つ一つの粒が単結晶を形成しており、不純物等による着色も見られない。

図 2 には、通常の高純度酸化物を原料として合成した Sr-Akermanite (Sr_{0.98}Eu_{0.01}Dy_{0.01})₂MgSi₂O₇ (a) と、シリカサンドを原料として合成した Sr-Akermanite (Sr_{0.98}Eu_{0.01}Dy_{0.01})₂MgSi₂O₇ (b) の粉末 X 線回折パターンを示す。化合物 (a) は単一相として合成されており、粉末の色は淡黄色をしている。また、化合物 (b) も (a) と同様の回折ピークを示し、単一相の Sr-Akermanite が天然鉱石であるシリカサンドを原料として合成できることを確認した。シリカサンドは高純度であるため、種々の遷移金属元素を含む天然鉱石である蛇紋岩を原料として合成した Sr-Akermanite に見られたような強い粉末の着色は観察されない⁸⁾。図 3 に蛍光分光光度計により測定した励起・発光スペクトルを示す。化合物 (a) は高純度酸化物を原料として合成した

Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of (a) high-purity Sr-Akermanite (Sr_{0.98}Eu_{0.01}Dy_{0.01})₂MgSi₂O₇ and (b) silica sand-derived Sr-Akermanite (Sr_{0.98}Eu_{0.01}Dy_{0.01})₂MgSi₂O₇.Fig. 3. Excitation and emission spectra of (a) high-purity Sr-Akermanite (Sr_{0.98}Eu_{0.01}Dy_{0.01})₂MgSi₂O₇ and (b) silica sand-derived Sr-Akermanite (Sr_{0.98}Eu_{0.01}Dy_{0.01})₂MgSi₂O₇.

Sr-Akermanite (Sr_{0.98}Eu_{0.01}Dy_{0.01})₂MgSi₂O₇ の励起・発光スペクトル、化合物 (b) はシリカサンドを原料として合成した Sr-Akermanite (Sr_{0.98}Eu_{0.01}Dy_{0.01})₂MgSi₂O₇ の励起・発光スペクトルである。両化合物の励起スペクトルは 250 nm~450 nm にかけて非常に幅広い励起スペクトルを持つため、紫外線はもとより照明光及び太陽光による励起・発光が可能である。二価のユーロピウムの 4f⁶5d¹ から 4f⁷ への遷移に基づく発光スペクトルのピークは 468 nm に存在し、発光色は緑がかった青色を示す。また、高純度酸化物を原料として合成した試料及びシリカサンドを原料として合成した試料とも、3 μm ほどの大きさを持つ均一な粒子であり、大気中で長期間の保存を行っても水和することもない化学的に安定な化合物である。シリカサンドを原料に合成した Sr-akermanite (Sr_{0.98}Eu_{0.01}Dy_{0.01})₂MgSi₂O₇ の発光強度は、高純度酸化物を原料に合成した Sr-Akermanite (Sr_{0.98}Eu_{0.01}Dy_{0.01})₂MgSi₂O₇ の発光強度に匹敵するものであり、シリカサンドが蛍光体の原料として非常に優れているといえる。

図 4 に化合物 (a) 及び (b) における残光輝度の時間依存性を示

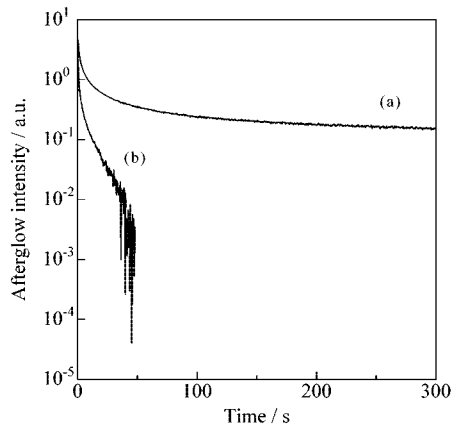


Fig. 4. Decay curves of afterglow for (a) high-purity Sr-Akermanite ($\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}$) $_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ and (b) silica sand-derived Sr-Akermanite ($\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}$) $_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

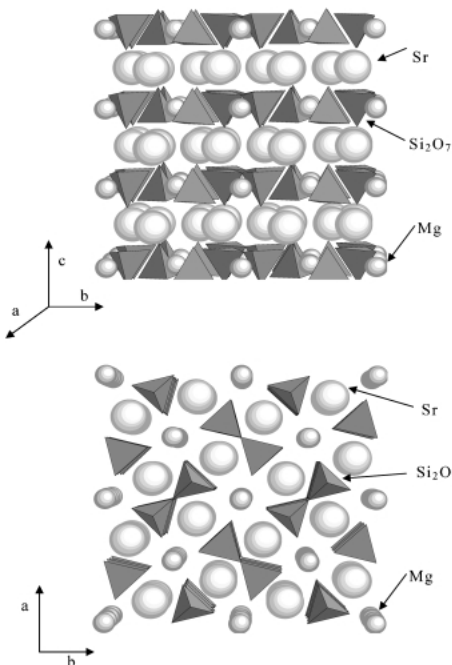


Fig. 5. Crystal structure of Sr-Akermanite $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

す。高純度酸化物から合成した化合物(a)は減衰が非常に緩やかであり、10 min 励起した後の残光は100 min 以上にわたって目視可能なほどの長さを有する。一方、シリカサンドを原料に合成した化合物(b)では残光輝度が(a)に比べ2けた程度低い値を示した。これらの発光特性の結果は、Al 不純物の結晶構造に与える影響から説明できる。図5にSr-Akermaniteの結晶構造を示す。この化合物は正方晶系をとり、中心骨格となる SiO_4 多面体は、頂点の一つを共有し Si_2O_7 の形で連結しており、結晶学的にはMelilite構造と呼ばれる。同じMelilite構造に属する化合物として、Sr-Gehlenite $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ が存在する。Sr-Gehleniteは、Sr-AkermaniteにおけるSiサイトの半分とMgサイトが置換された構造である。希土類イオンを付活したSr-Gehleniteは、良好な蛍光体材料であることが良く知られており、Alの混入により両者の固溶系が形成されても蛍光強度はほとんど変化しないと考えられる⁹⁾。一方で、イオン半径の

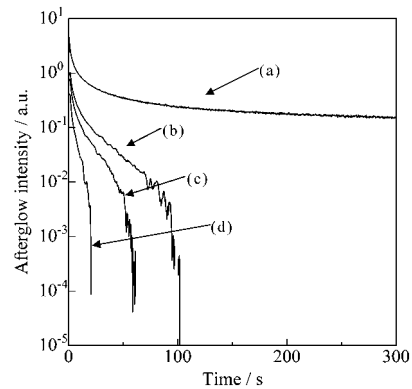


Fig. 6. Decay curves of afterglow for the Al-doped Sr-Akermanite ($\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}$) $_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$ ((a) $x=0$, (b) $x=0.03$, (c) $x=0.05$ and (d) $x=0.1$).

異なるAlで置換することにより、形成されるトラップが室温で解放されるような適度な深さを持つような適度な構造歪みを持ってなくなり、Sr-Gehleniteは室温で長残光現象を示さなくなるとを著者らはすでに報告している³⁾。

シリカサンドは、表1からも分かるように多量の Al_2O_3 成分を含んでおり、このAlの影響を調査する必要があると考えられる。そこでAlの存在が残光に与える影響を調査するためにEPMAマッピング分析及びAlを意図的に付活して合成したSr-Akermaniteの残光特性調査を行い検討した。Alを付活して合成したSr-Akermaniteの残光輝度の時間依存性を図6に示す。EPMAマッピング分析の結果より、シリカサンドより合成したSr-Akermaniteには低濃度ではあるが原料由来のAlが粒子内に均一に分布していた。また、図6よりわずかなAlの添加でも、残光特性の低下が確認された。一方で、すでに報告しているように、アルカリ土類の組成変化は残光特性に大きな影響を与えず、3 mol%以内の組成変化に対して発光特性の有意な変化は観察されない³⁾。これより、シリカサンドより合成したSr-Akermaniteの残光特性の低下は原料由来のAlが長残光に必要なトラップ準位を変化させたため起こったものと考えられる。しかし、シリカサンドを用いて合成した試料での残光は目視で数分間確認可能なものであり、短残光、安価で大量使用が要求されるような用途において十分使用可能なものである。また、可視光の領域にまで広がった非常に幅広い励起スペクトルを持つことから、天然原料を利用した安価な発光ダイオード励起による白色LED用蛍光体としての利用も考えられる¹⁰⁾。

高純度のシリカサンドは、JFEミネラル社より飯豊ケイ砂という商品名で鋳物用、建材用、農業キャリア用として市販もされている。そのため、鋳石としての採取に関してインフラストラクチャーが確立しており新たな鋳山開発の必要がない。このことから、長残光蛍光体のみならず、白色LED用蛍光体、プラズマディスプレイ用蛍光体などの多くのケイ酸塩系光学セラミックス材料への安価な原料としての応用が期待できる。

4. 結 論

天然鋳石であるシリカサンドを原料に、ケイ酸塩系長残光蛍光体Sr-Akermanite ($\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}$) $_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の合成を検討した。シリカサンドを用いて合成したSr-Akermanite ($\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}$) $_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の発光及び残光を確認することができ、その発光強度は高純度原料より合成した試料に匹敵するものであった。本研究の結果は国内に大量に存在する天然鋳石である

シリカサンドを蛍光体原料に用いることが可能であることを示している。

謝 辞 本研究の一部は、ミレニアムプロジェクト「水銀フリーランプ用蛍光体の開発」(課題番号12317)及び日本学術振興会化学研究費補助金奨励研究(A)「廃棄アスベストからの超高輝度蛍光体の作製」(課題番号13750773)により行なわれたことを付記し、感謝の意を表します。

References

- 1) Katsumata, T., Nabae, T., Sasajima, K., Komuro, S. and Morikawa, T., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, pp. 243-245 (1997).
- 2) Jia, W., Yuan, H., Lu, L., Liu, H. and Yen, W. M., *J. Lumin.*, Vol. 83, pp. 465-469 (1999).
- 3) Toda, K., Imanari, Y., Nonogawa, T., Miyoshi, J., Uematsu, K. and Sato, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 110, pp. 283-288 (2002) [in Japanese].
- 4) Komeno, A., Toda, K., Uematsu, K. and Sato, M., *Rare Earth '04 in Nara JAPAN BOOK OF ABSTRACTS*, Vol. 1, pp. 185-185 (2004).
- 5) Matsuzawa, T., Takeuchi, N., Aoki, Y. and Murayama, Y., *The 248th Meeting Technical Digest* (1993) pp. 7-13 [in Japanese].
- 6) Murayama, Y., *Nikkei Science*, Vol. 26, pp. 20-29 (1996) [in Japanese].
- 7) Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N. and Murayama, Y., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, pp. 2670-2673 (1996).
- 8) Imanari, Y., Nonogawa, T., Miyoshi, J., Toda, K., Uematsu, K., Sato, M., Kosuge, K., Nishisu, Y. and Kobayashi, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 111, pp. 151-154 (2003) [in Japanese].
- 9) Kodama, N., Sasaki, N., Yamaga, M. and Masui, Y., *Radiation Effects and Defects in Solids*, Vol. 157, pp. 915-919 (2002).
- 10) Shimono, I., Takamura, T. and Nishino, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 112, pp. 184-188 (2004) [in Japanese].