

水酸化物を出発原料に用いた SrAl_2O_4 系蛍光セラミックスの合成

島尾憲治・保坂展行・Kwang Bo Shim*・松下純一

東海大学大学院工学研究科, 259-1292 神奈川県平塚市北金目 1117

*Hanyang University, 17, Haengdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea

Preparation of SrAl_2O_4 System Fluorescent Ceramics Using Hydroxide as a Starting Material

Kenji SHIMAO, Nobuyuki HOSAKA, Kwang Bo SHIM* and Jun-ichi MATSUSHITA

Department of Materials Science, Tokai University, 1117, Kitakaname, Hiratsuka-shi 259-1292

*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, 17, Haengdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea

A fluorescent substance is a material that emits light over a period of time, after being excited by optical energies, such as sunlight or a fluorescent lamp. The preparation of fluorescent material made by using SrCO_3 and Al_2O_3 is well known. However, the preparation of the fluorescent material made using $\text{Sr}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ is not so well known. We aimed at the composition of a fluorescent substance that used $\text{Sr}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ as starting materials in this experiment. Moreover, a comparison of the characteristics of samples that used hydroxide for starting materials, and those produced using SrCO_3 and Al_2O_3 was performed. It was found that the sample using the hydroxides as starting materials was easily synthesized. Also, the fluorescent characteristics of the sample that used the hydroxides were better than the samples that used SrCO_3 and Al_2O_3 .

[Received November 21, 2005; Accepted March 16, 2006]

Key-words : SrAl_2O_4 , Host crystal, Fluorescence characteristic, Hydroxide, Fluorescence substance

1. 緒 言

残光性蛍光体とは、太陽光や蛍光灯等の光エネルギーにより励起された後、暗所において光を徐々に放出しながら長時間発光する蛍光体のことを示す¹⁾。種類としては大きく分けて、「自発光型」と「蓄光型」の2種類があり、硫化亜鉛に銅を結合させた自発光型の $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蛍光体は、初期輝度が低く、残光時間が1~2 h程度の短残光であるため長時間残光させるために放射性物質のラジウム、プロメチウムなどを加え、放出される放射線を励起源として長時間残光させた^{2)~5)}。

しかし、放射性物質を使用しているため安全面、コスト面から応用範囲が限られ、廃棄の際に環境面で問題があった。一方、最近開発されたアルミン酸ストロンチウムに希土類金属を賦活剤とした蓄光型の $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 蛍光体は、初期輝度が高く、残光が8~10 hと長残光である。更に、蛍光体母体材料として、アルミン酸塩及びオキシ硫化物が利用され、化学的安定性(耐光性・耐湿性)が向上した^{6),7)}。そして、この残光蛍光体は、多色化でき、放射性物質を使用しないため自発光型の蛍光体に比べ環境負荷が減少するという特徴を有している。

この $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} は、 SrCO_3 と Al_2O_3 を出発原料に用いて作製する蛍光体の合成については報告があるが^{8)~10)}、出発原料に水酸化物である $\text{Sr}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用いての合成については、知られている限り報告がなされていない。

そこで、本実験では、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を出発原料に用いた蛍光体の合成の検討を目的とし、蛍光体の残光特性である蛍光スペクトル、初期強度及び発光時間を測定した。更に、蛍光体の残光特性に及ぼす希土類添加量の変化及び焼成温度についての影響を調べた。そして、本研究で得られた水酸化物を出発原料に用いて得られた研究結果と酸化物を出発原料に用いて作製した蛍光体試料との特性比較を行った。

2. 実験方法

2.1 SrAl_2O_4 系蛍光セラミックスの合成

出発原料には、市販の SrCO_3 (添川理化学製, 純度99.9%), Al_2O_3 (住友化学工業製, 純度99.9%), $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (高純度化学研究所製, 純度99%), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (和光純薬工業製, 純度99%), Eu_2O_3 (添川理化学製, 純度99.9%), Dy_2O_3 (レアメタリック製, 純度99.99%) 及び H_3BO_3 (和光純薬工業製, 純度99.5%) を用いた。母材原料となる SrCO_3 及び Al_2O_3 又は $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ に、賦活物質として Eu_2O_3 及び Dy_2O_3 、母材合成用フラックスとして H_3BO_3 を所定の割合で添加し、これらの粉末を乳鉢・乳棒を用いて十分に乾式混合した。得られた混合粉末を、高純度アルミナ製ボートにのせた後、電気炉(高純度アルミナ製炉心管)内に挿入し、5% H_2 ・95% Ar 還元雰囲気中にて、800°C~1400°Cで1 hの条件で合成を行った。なお、所定の温度で合成した試料は、同一還元雰囲気中の炉心管内で炉内除冷させ、室温にて電気炉から取り出した。

2.2 蛍光セラミックスの特性評価

得られた試料の構成相の同定は、フィリップス社製の粉末 X線回折装置 (APD-1700) を用いて行った。成分同定は、ICDD (旧 JCPDS) カードを使用した。蛍光スペクトル及び残光時間の測定には、島津製作所製の分光蛍光光度計 (RF-5300PC) を用いた。試料の残光時間の測定は、調整した試料に励起源としてブラックライト (ピーク波長365 nm) の紫外光を300 sほど照射した後、分光蛍光光度計を用いて行った。なお、試料への最適照射時間の検討を行う目的で、60~600 s間の条件下で試料に紫外光を照射させ、得られたそれぞれの試料の蛍光特性を調べた。その結果、300 s以上の照射を行えば、本試料の残光時間を測定するための飽和照射条件としては十分であることが判明した (図1)。

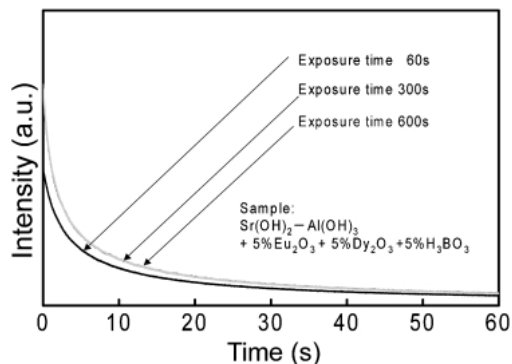


Fig. 1. Relation between fluorescence intensity and time (difference at exposure time).

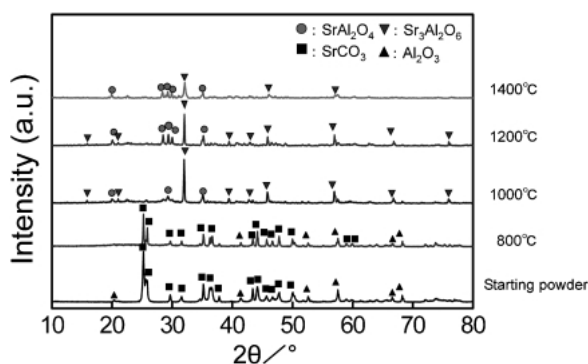


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the samples (Starting materials; $\text{SrCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$).

3. 結果及び考察

3.1 母体結晶の合成

今回、合成する蛍光体は、母体結晶である SrAl_2O_4 と発光中心となる希土類イオンの賦活剤で成り立っていると考えられる。図2に SrCO_3 と Al_2O_3 を出発原料に用いて、 800°C ~ 1400°C で1 h、合成して得られた試料のX線回折結果を示す。図から明らかに、 800°C の温度で1 h の条件下で合成した試料は、合成前の出発混合粉末の回折パターンと同様に、 SrCO_3 と Al_2O_3 の回折ピークを認め、 SrCO_3 と Al_2O_3 の両者は反応していないものと考えられる。一方、 1000°C 以上で合成した試料では、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ と SrAl_2O_4 と考えられる回折ピークを検出した。得られた試料中に検出された $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ と考えられる結晶相は、合成温度の上昇に伴って、減少する傾向を認めたが、 1400°C の合成条件下で得られた試料でも、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 及び SrAl_2O_4 と考えられる相が検出され、 SrAl_2O_4 単相のみを得ることはできなかった。つぎに、水酸化物原料である $\text{Sr}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を出発原料に用いて合成した試料のX線回折結果を図3に示す。 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を出発原料に用いて、 1400°C で合成した試料では、 SrCO_3 及び Al_2O_3 を出発原料に用いて合成した試料のX線回折結果(図2)に比べて、 SrAl_2O_4 と考えられる回折ピークを強く認めることができたが、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ と考えられる相も検出され、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ の水酸化物粉末を出発原料に用いて合成した場合も、 SrAl_2O_4 単相のみを得ることはできなかった。図4に、出発原料に SrCO_3 と Al_2O_3 及び $\text{Sr}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用いた場合、更に、それらを出発原料粉末にフラックスとして H_3BO_3 を5 mass%添加した場合の 1400°C

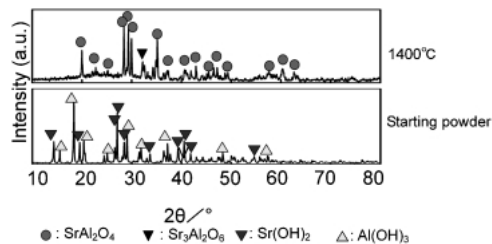


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the samples (Starting materials; $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{-Al}(\text{OH})_3$).

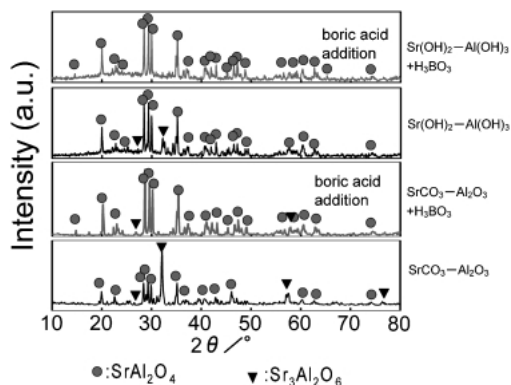


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the samples synthesized at 1400°C for 1 h.

$^\circ\text{C}$ で合成したそれぞれの試料のX線回折結果を示す。 H_3BO_3 が未添加のそれぞれの出発原料を用いた場合を比較すると、水酸化物を用いた試料の方がより SrAl_2O_4 相を得やすい傾向を認めた。 H_3BO_3 を5 mass%添加して合成した試料と比較すると、出発原料に SrCO_3 及び Al_2O_3 を用い H_3BO_3 を添加して合成した試料では、 H_3BO_3 未添加で合成した試料に比べて SrAl_2O_4 相を得やすい傾向を認めることはできたが、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ と考えられる相も検出され、 SrAl_2O_4 単相のみを得ることはできなかった。一方、出発原料に水酸化物粉末である $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用い H_3BO_3 を添加して合成した試料では、 SrAl_2O_4 単相のみの回折ピークを認めた。この結果から、水酸化物を出発原料に用いて H_3BO_3 を添加することにより、 SrAl_2O_4 単相を得ることが可能であることが明らかになった。これは、 H_3BO_3 がフラックスとして SrAl_2O_4 相の合成を助けたものと考えられる。

3.2 希土類の添加量

図5に $\text{Sr}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を母材とし、 H_3BO_3 を5 mass%、賦活剤として Eu_2O_3 と Dy_2O_3 をそれぞれ0.5, 5, 20, 30 mass%添加した試料のX線回折結果を示す。 Eu_2O_3 と Dy_2O_3 を20 mass%以上添加した試料では、 SrAl_2O_4 相のみではなく、 AlEu_2O_3 と $\text{Dy}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の回折ピークが確認されたが、 Eu_2O_3 と Dy_2O_3 を0.5 mass%と5 mass%添加した試料では、ほぼ SrAl_2O_4 単相の回折パターンを認めた。図6に縦軸に蛍光強度、横軸に蛍光時間をとった試料の蛍光特性結果を示す。図から明らかに、賦活剤を5 mass%添加した試料の蛍光特性が最も優れていた。更に、試料の残光時間は、賦活剤の添加量が20 mass%以上の組成では減少する傾向を認めた。これは賦活剤の過剰な添加により、 SrAl_2O_4 の結晶と Eu_2O_3 及び Dy_2O_3 の化合物相である AlEu_2O_3 及び $\text{Dy}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ と考えられる相が生成し、より純粋な母体結晶が得られなくなり、残光時間が減少したものと考え

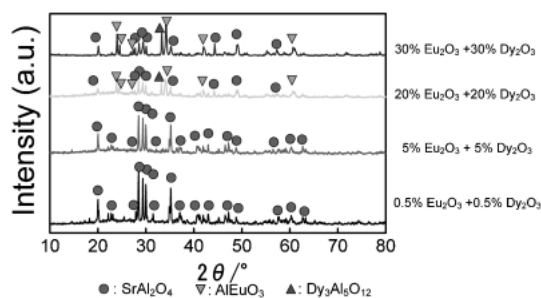


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the samples $(\text{Sr}(\text{OH})_2-\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{activators})$.

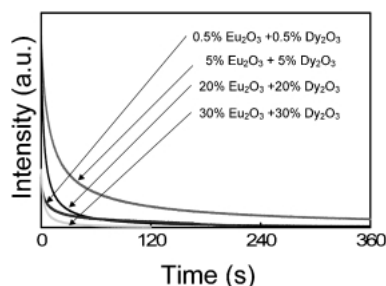


Fig. 6. Relation between fluorescence intensity and time $(\text{Sr}(\text{OH})_2-\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{activator})$.

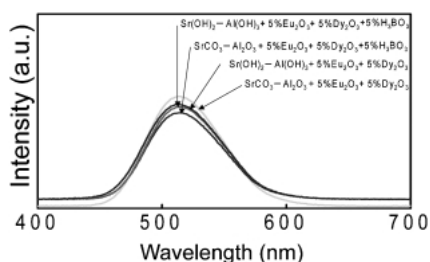


Fig. 7. Fluorescence spectrum of the samples.

られる。このことにより、母材である SrAl_2O_4 に賦活剤である Eu_2O_3 と Dy_2O_3 をそれぞれ 5 mass% 程度添加し、 1400°C で 1 h の条件下で合成すれば、優れた蛍光性セラミックスを得ることができると考えられる。

3.3 出発原料とフラックス添加による違い

賦活剤として Eu_2O_3 と Dy_2O_3 を 5 mass% 添加し、出発原料に SrCO_3 と Al_2O_3 を用いた試料、水酸化物である $\text{Sr}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用いた試料、更に、それらの出発組成に 5 mass% の H_3BO_3 を添加した場合の試料としない場合の試料の蛍光スペクトルを図 7 に示す。なお、合成はいずれの試料とも 1400°C で 1 h の条件下で行った。出発原料や H_3BO_3 添加の有無にかかわらず、すべての試料の蛍光波長は 513~515 nm のピークを有し、緑色に発光することが分かった。図 8 に、これら四つの試料の蛍光強度と時間の関係を示す。出発原料の違いにかかわらず、 H_3BO_3 を添加した方がより強く発光する傾向を認めた。また、 H_3BO_3 添加の有無に関係なく、出発原料に水酸化物である $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用いて合成した試料は、 SrCO_3 と Al_2O_3 を出発原料に用いて得られる試料と同等かそれ以上の蛍光特性を示すことが明らかになった。更に、初期強度について

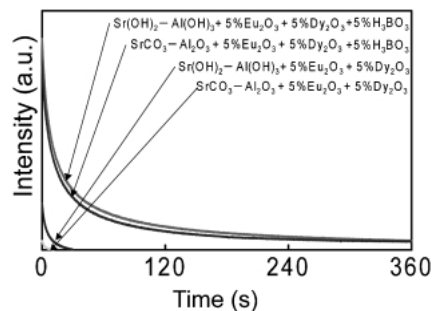


Fig. 8. Relation between fluorescence intensity and time (addition of H_3BO_3).

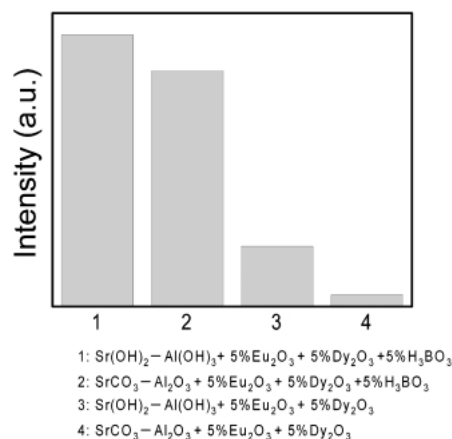


Fig. 9. Comparison of fluorescence intensity of the samples.

は、出発原料に水酸化物を用いた試料の方が優れた特性を示した (図 9)。このことにより、より優れた蛍光特性を得るためには、出発原料に $\text{Sr}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を使い、フラックスとして H_3BO_3 を添加し、母体結晶である SrAl_2O_4 の単相に近づけることが好ましく、発光中心の賦活剤である Eu_2O_3 と Dy_2O_3 を 5 mass% 程度添加することが必要であるということが明らかになった。

4. 結 言

本研究では、水酸化物である $\text{Sr}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を出発原料に用いて蛍光体の合成を行い、従来の SrCO_3 と Al_2O_3 を出発原料に用いて得られる試料と比較検討することを目的とし、以下の結論を得た。

SrAl_2O_4 の結晶を得るためには 1400°C 以上で試料を焼成する必要があることが確認され、 SrCO_3 と Al_2O_3 を出発原料に用いると、今回の合成条件下では、 SrAl_2O_4 と考えられる結晶相以外に $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ と考えられる回折ピークを検出されたが、水酸化物である $\text{Sr}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を出発原料に用いると SrAl_2O_4 単相を合成しやすいことが明らかになった。その結果として、水酸化物を用いて得られた試料の方が、 SrCO_3 と Al_2O_3 を出発原料とした試料に比べて、同等かそれ以上の優れた蛍光特性を示すことが明らかになった。更に、フラックスとして H_3BO_3 を 5 mass% 添加した試料は、 SrCO_3 及び Al_2O_3 ならびに $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ を出発原料に用いた場合とも、未添加試料に比べて、蛍光強度、残光時間及び初期強度が大きく向上することが分かった。今回の合成条件下で賦活剤として添加した Eu_2O_3

及び Dy_2O_3 は、それぞれ 5 mass% 程度が最適であると考えられ、過剰に添加された試料は、蛍光強度、残光時間及び初期強度とも著しく低下する傾向を認めた。

謝 辞 本研究を行うに当たり有用なご教授を頂きました東京工業大学名誉教授・ファインテクノ研究所 加藤誠軌先生に深く謝意を表します。更に、試料合成実験の補助を頂きました東海大学大学院工学研究科大学院生の北嶋暁子氏ならびに宮田将晴氏に感謝致します。

References

- 1) Kobayashi, H., "Hakko no Butsuri," Asakura Shoten (2000) pp. 46-64 [in Japanese].
- 2) Soga, N., "Shokyu Ceramics Gaku," Agune Shofu Sha (1981) pp. 110-111 [in Japanese].
- 3) Keikotai Do Gakkai ed., "Keikotai Handobook," Ohm Sha (1987) pp. 36-58, 346-353 [in Japanese].
- 4) Keiji, I., "Kagakukogyo," Kagakukogyo Sha (2000) pp. 34-35 [in Japanese].
- 5) Yamazaki, S., *J. Illum. Engng. Jpn.*, Vol. 84, pp. 150-151 (2000) [in Japanese].
- 6) Schwedt, G., Ichinose, N. and Schnepl, F. M., "Keiko Bunseki Kagaku," Baifukan (1987) pp. 41-55 [in Japanese].
- 7) Kato, M., "Xsen Kaisetsu Bunseki," Uchida Rokakuho (1990) pp. 18-19 [in Japanese].
- 8) Takeda, T., Takahashi, K., Uheda, K., Takizawa, H. and Endo, T., *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, Vol. 49, pp. 1128-1133 (2002) [in Japanese].
- 9) Smets, B., Rutten, J., Hoeks, G. and Verlijdonk, J., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, pp. 2119-2123 (1989).
- 10) Wang, D. and Wang, M., *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 18, pp. 1433-1435 (1999).