共沈法を用いた廃蛍光体スラッジからの赤色蛍光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) の合成*

高橋 徹¹ 高野 明 富² 斎藤 隆之³
長野 伸 泰⁴ 平井 伸 治⁵ 嶋 影 和 宜⁶

Synthesis of Red Phosphor ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) from Waste Phosphor Sludge by Coprecipitation Process

by Touru TAKAHASHI^a, Aketomi TAKANO^a, Takayuki SAITOH^b,

Nobuhiro NAGANO^a, Shinji HIRAI^c and Kazuyoshi SHIMAKAGE^c

a. Department of Environment and Energy, Hokkaido Industrial Research Institute, Kita-ku, Sapporo 060-0819, Japan

b. Department of Materials Technology, Hokkaido Industrial Research Institute, Kita-ku, Sapporo 060-0819, Japan

c. Department of Materials Science and Technology, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585, Japan

The coprecipitation behaviors of leaching solution and their sintering conditions have been examined to synthesize red phosphor ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) from phosphor sludge contained in waste fluorescent lamp. At first, the recovery of rare earth elements and the removal of impurity in the leaching solution were investigated by treatment processes such as hydroxide and oxalate precipitations. The drying process of coprecipitation reaction product was examined by freeze-dry and air-dry. The synthesis behavior of red phosphor ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) was also investigated by changing some factors such as temperature, time and flux. The experimental results obtained are summarized as follows:

(1) The homogeneous Y and Eu oxalate precipitations were produced by adding oxalic acid into leaching solution under the dispersion using ultrasonic stirring and the desiccation using freeze-dry.

(2) Y and Eu precipitations were sintered at 1,473 K for 144 ks under the addition of 1 % barium borate as a flux. Red phosphor ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) sintered had crystal size more than 0.2 μm and average particle size of 5-6 μm .

(3) Impurity elements in leaching solution were efficiently removed by hydroxide precipitation process, in which leaching solution was retained at less than pH 5.0 and by oxalate synthesis process, in which oxalic acid was added to use 3 times the molar quantity of Y and Eu hydroxides. In these treatments, recovery of Y and Eu were about 85 %, respectively.

(4) Synthesis process of red phosphor ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) from waste phosphor sludge contained in fluorescent lamp was established by using simulate leaching solution. On the basis of these treatment methods, rare earth powder of red phosphor was synthesized from waste phosphor sludge.

Luminescence properties of rare earth powder synthesized were in fairly agreement with these of commercial red phosphor. Rare earth powder synthesized in this work may be used substantially as a red phosphor.

KEY WORDS : Rare Earth Phosphor, Synthesis, Sintering, Drying, Coprecipitation, Waste Fluorescent Lamp

1. 結 言

現在、使用済み蛍光管のほとんどが一般廃棄物として埋立て処分されているが、蛍光管中に 1×10^{-5} kg の水銀が含まれていることに配慮し、分別回収している自治体、企業が増えている¹⁾。分別回収された使用済み蛍光管の一部は北海道の廃蛍光管処理事業所に集荷され、ガラスは断熱材として、水銀は各種用途に再利用されている¹⁾。しかし、蛍光管破砕時およびガラス洗浄時に発生する蛍光体スラッジはいまだ再利用されていない。

他方、希土類元素を付活剤に使用している蛍光体（以下、希土類蛍光体）の需要は三波長形蛍光管および電球形蛍光灯の普及に

より増加している²⁾。希土類蛍光体は輸入による希土類原料を用いて合成されており、蛍光管製造工程での廃棄原料は工場内で再利用されているが、使用済み蛍光管からのリサイクルは行われていない。また、水熱合成法を用いた新しい蛍光体の製造の開発³⁾⁴⁾および高付加対応の研究開発⁵⁾などが盛んに行われているが、廃棄物を利用した蛍光体合成法の研究開発は行われていない。本研究は現在廃棄されている蛍光体スラッジの有効利用の立場から、希土類蛍光体の合成法の確立を目的とした。

三波長形蛍光管は Y_2O_3 の母体に付活剤として Eu^{3+} を一部置換した赤色蛍光体（通常 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ と表示する）、青色蛍光体（ $\text{Sr, Ba, Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ または $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ ）および緑色蛍光体（ $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ）の三種の希土類蛍光体の混合による白色発光である⁶⁾。演色性に優れ、高効率を得るために、各希土類蛍光体は平均粒子径 5-6 μm の粒子の大きさとシャープな粒度分布特性を有しており、均一に分散されている⁷⁾。また、各希土類蛍光体はそれぞれ赤、青および緑の各波長域に半値幅の狭い高強度の発光ピークを有している。

* 2001 年 12 月 3 日受付 2002 年 4 月 4 日受理

1. 普通会員 北海道立工業試験場 環境エネルギー部分析応用科 研究職員

2. 北海道立工業試験場 環境エネルギー部分析応用科 研究職員

3. 北海道立工業試験場 材料技術部精密加工科 研究職員

4. 普通会員 北海道立工業試験場 環境エネルギー部分析応用科長

5. 工博 室蘭工業大学助教授 工学部材料物性工学科

6. 普通会員 工博 室蘭工業大学教授 工学部材料物性工学科

[著者連絡先] FAX 011-726-4057 (北海道立工試・分析応用)

キーワード：希土類蛍光体、合成、焼結、乾燥、共沈、廃蛍光管

本研究では、前報⁸⁾で報告した蛍光体スラッジを低濃度硫酸水溶液によって溶解した浸出液の組成に合致した赤色蛍光体($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$)の合成を模擬浸出液を用いて行った。その品質性能は(1)平均粒子径 $5\sim6\mu\text{m}$ で粒径サイズの揃った粒度特性を有すること、(2)市販蛍光体と同等の発光スペクトルを有すること、(3)市販蛍光体の80%以上の発光強度を有することを目標とし、不純物除去、共沈における分散法の検討、乾燥および焼成等の諸条件の検討を行った。また、これらの結果に基づき、現在廃棄されている蛍光体スラッジから赤色蛍光体($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$)の合成を試みた。

2. 実験方法

2・1 試料

蛍光体スラッジから赤色蛍光体を合成する場合の実験試料は廃蛍光管処理事業所で排出された蛍光体スラッジを風力分級により希土類蛍光体を濃縮したスラッジを用いた⁸⁾。このスラッジはTable 1に示すように、その主成分はCaおよびPであり、赤色蛍光体として有効なYおよびEuはそれぞれ7.2%および0.47%含まれている。

2・2 共沈における分散、乾燥および焼成方法

YおよびEuの標準試薬から赤色蛍光体を人工的に合成する実験では、Y濃度 10 kg/m^3 およびEu濃度 0.6 kg/m^3 の模擬浸出液を調製し、シュウ酸水溶液を加えて共沈操作を行い、生成したYおよびEuのシュウ酸塩を焼成して $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粒子を模擬的に合成した。

この共沈法ではスターラー攪拌と超音波攪拌による分散法について、また、沈殿物の乾燥では自然乾燥法と凍結乾燥法について調べた。スターラー攪拌条件は模擬試料液 $1\times 10^{-3}\text{ m}^3$ に対してスターラーを500 r.p.m.の速度で10.8 ks攪拌させ、超音波攪拌は超音波発生装置を用いて20 kHzの周波数で3.6 ks発振させて分散を行った。超音波攪拌による分散法は機械的攪拌の他にキャビテーションおよび振動のメカニズムが加わり超微粒子の分散には有効な手段であると考えられている⁹⁾。また、凍結乾燥法は生成した粒子の再凝集および固結防止効果が期待できる。

YおよびEuのシュウ酸塩の焼成実験では温度、時間、融剤添加等の影響について検討した。なお、昇温速度および冷却速度は $0.03\sim 0.04\text{ K/s}$ とし、大気圧および空気雰囲気での焼成条件で実験を行った。合成した $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粒子は粒度分布測定装置(日機装(株)製、マイクロトラック MK-II)による平均粒子径および幾何標準偏差 σ_g 、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製、JSM-5800LV)による粒子形状の観察、微小部X線分析装置(オックスフォードインストルメント社製、LINK ISIS300-IA)による成分分析、X線回折装置((株)マックスサイエンス製、MO3X-HF)による結晶構造解析および蛍光光度計((株)パーキンエルマー製、LS-50)による発光特性等の測定結果により、総合的に評価した。

2・3 不純物除去

著者らの従来の研究結果⁸⁾から、蛍光体スラッジ中のYおよびEuを優先的に溶解する最適浸出条件は硫酸濃度 1.5 kmol/m^3 、浸出温度 343 K およびパルプ濃度 30 kg/m^3 であるので、蛍光体スラッジをこれらの条件で溶解した浸出液を用いて不純物除去実験を行った。実験に用いた硫酸浸出液は、時間の経過と共に沈殿を生成するため、2倍に希釈して不純物除去操作を行った。希釈した浸出液にアンモニア水を加えて水酸化物を沈殿させ、さらに残存している不純物を除去するため、得られた水酸化物の沈殿を $0.5\text{ kmol/m}^3\text{ HCl}$ 水溶液 $2\times 10^{-3}\text{ m}^3$ に溶解した後、シュウ酸水溶液を加えてYおよびEuのシュウ酸塩を優先的に沈殿させた。その後、

Table 1 Chemical analysis of sample.

Elements	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	Ca	Mn
mass (%)	0.39	0.26	1.4	1.8	13	0.48	29	0.75
Elements	Sr	Y	Sb	Ba	La	Ce	Eu	Tb
mass (%)	2.6	7.2	0.45	1.4	2.3	0.90	0.47	0.55

Table 2 Particle size analysis of coprecipitation product with various dispersion and drying methods.

Dispersion	Drying	Average diameter (μm)	σ_g
Mechanical stirring	Air-drying	9.4	1.37
	Freeze-drying	6.1	1.32
Ultrasonic vibration	Air-drying	5.0	1.30
	Freeze-drying	4.5	1.28

Average diameter: Particle size at a cumulative frequency of 50%.

σ_g : Geometrical standard deviation.

Fig.1 Effect of sintering temperature on average diameter and geometrical standard deviation of the product precipitated under the conditions of mechanical stirring and ultrasonic vibration methods.

ICP 発光分析装置(セイコーインスツルメンツ(株)製、1200AR)を用いてYおよびEuの回収率および不純物の除去率を求め、不純物除去の最適条件を決定した。

3. 結果および考察

3・1 模擬浸出液の共沈法における分散および沈殿物の乾燥

蛍光体スラッジを硫酸浸出し、YおよびEuのシュウ酸塩を優先的に形成させ、それらを焼結して、赤色蛍光体($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$)を合成することが考えられる。そこで、模擬浸出液を用い、YおよびEuのシュウ酸塩を形成する場合の粒度特性に及ぼす分散法および乾燥法について調べた。分散法としては機械的攪拌と超音波攪拌とを比較し、乾燥法としては自然乾燥法と凍結乾燥法とを比較した。得られた結果をTable 2に示す。これらの結果から分かるように超音波を用いた分散法ではスターラーによる機械的攪拌に比べて平均粒子径が小さく、幾何標準偏差も小さいことが分かる。このことから本実験条件では超音波攪拌の方が分散効果に優れていることが分かった。また乾燥法の違いでは凍結乾燥法を用いた粒子は自然乾燥した粒子に比べて平均粒子径が小さく、粒度分布の幾何標準偏差が小さくなっている。自然乾燥法は水分蒸発時に乾燥収縮が起こり、粒子間の固結が生じるが、凍結乾燥法は分散状態のまま凍結し、氷状の水分を減圧下で昇華するため粒子間の固結を抑制できる⁹⁾。以上の結果から、乾燥法は凍結乾燥法が優れていることが分かった。

凍結乾燥後、YおよびEuのシュウ酸塩を焼成して得られた酸化物について、分散法および焼成温度の粒度特性におよぼす影響について調べた。その結果をFig.1に示す。Fig.1から焼成温度を高くすることにより焼結が進行し、平均粒子径が大きくなっていることが分かる。また、超音波攪拌および機械的攪拌の各分散法に

Fig.2 DTA and TG curves of yttrium and europium oxalate synthesized by using simulate leaching solution.

Fig.3 X-ray diffraction patterns for red phosphor ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) powders synthesized from simulate precipitation at various sintering temperatures.

より得られた酸化物の平均粒子径および幾何標準偏差はほとんど同じであり、焼成すると分散法の違いによる粒度特性の差は認められなくなることが分かった。以上のことから $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粒子の粒度特性は共沈時の分散の違いよりも焼成時における焼成温度が支配的であることが分かった。

3・2 最適焼成条件の決定

蛍光体スラッジからシュウ酸塩を優先的に形成させ、それらを焼結することにより、赤色蛍光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) を合成する。そこ

Table 3 Half-width and crystal size of the product synthesized at various sintering temperatures.

Sintering temperature (K)	Half width (degree)	Crystal size (μm)
873	0.474	0.011
973	0.401	0.014
1073	0.339	0.020
1173	0.278	0.025
1273	0.188	0.040
1373	0.092	>0.2
1473	0.092	>0.2
1573	0.083	>0.2

Half width: Half width in the peak of (222) plane.

Crystal size: Crystal size calculated from Warren method.

で、あらかじめ Y と Eu の混合シュウ酸塩を合成し、熱分析を行い、その脱水過程について調べた。その結果を Fig.2 に示す。Fig.2 から分かるように、約 663 K 以下で水和物の分解が二、三段階に分かれて起こり、約 693 K で炭酸化合物が生成されると推定される¹⁰⁾。さらに約 893 K では炭酸化合物が分解して CO_2 を発生し、酸化物が形成して質量が一定値を示している。

また、Fig.3 に示した各焼成温度における X 線回折パターンの結果から、焼成生成物は焼成温度 873 K で $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の単一相を形成しており、焼成温度を上げることにより各ピークの半値幅が小さくなり、結晶性が良くなることが分かる。Table 3 に示した各焼成温度における結晶ピーク 222 面 ($2\theta:29.15^\circ$) の半値幅および Warren 法により算出した結晶子サイズから、焼成温度を高くすることにより結晶粒子の成長が促進され、粒子径が大きくなることが確認された。また、1,373 K 以上の焼成温度では結晶粒子径は約 0.2 μm 以上となり、結晶性の良い粒子であることが示唆される¹¹⁾。

各焼成温度における粒子形状を SEM により観察した。その結果を Fig.4 に示す。温度 1,273 K および時間 36 ks の条件で焼成した粒子はシュウ酸塩の針状結晶の形状を維持しており、焼結は始まっていないが、1,373 K および 36 ks の条件で焼成した粒子は丸みを帯び始めており、焼結が始まっていることが分かる。1,473 K および 36 ks の条件で焼成した粒子は焼結により粒径が大きくなり、温度 1,473 K および時間 144 ks の焼成条件では約 5 ~ 6 μm に

Fig.4 SEM photographs of red phosphor ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) powders synthesized at various sintering temperatures (a) 1,273 K for 36 ks, (b) 1,373 K for 36 ks, (c) 1,473 K for 36 ks, (d) 1,473 K for 144 ks.

Fig.5 Relation between pH of simulate solution for the hydroxide precipitation and recoveries of yttrium and europium.

Fig.6 Relation between pH of simulate solution for the hydroxide precipitation and removal degrees of impurity elements.

なっていることが分かった。さらに、焼成温度 1,573 K 以上または 1,473 K および 180 ks 以上の焼成条件では粒子の大きさが 7 ~ 8 μm となり、目的の粒子径よりも大きくなった。また、融剤を用いずに焼成した場合、焼成温度 1,673 K 以上でもシュウ酸塩の針状結晶を維持しており、焼結反応を促進するには融剤の添加が必要であることが分かった。なお、融剤に含まれるアルカリ土類元素は Eu^{3+} に対してキラー元素（発光を妨げる元素）ではなく、微量では発光には影響を与えないことが報告されている¹²⁾。

以上の結果から、粒径 5 ~ 6 μm の範囲で、結晶性の良い粒子を得るための条件としては焼成温度 1,473 K、焼成時間 144 ks および融剤としてホウ酸バリウムの 1% 添加が最適であることが分かった。

3・3 沈殿法による不純物除去

前報⁸⁾の結果では、廃蛍光体スラッジの硫酸浸出液の不純物成分は Ca, Na, P, Cl, Mg, Sb, Mn および Al であることが指摘されている。そこで、水酸化物沈殿を生成しない Na, P および Cl 以外の元素の沈殿除去について検討した。Y および Eu の回収率と水酸化物生成時の pH の関係を Fig.5 に、また各不純物元素の除去率と pH の関係を Fig.6 に示す。Y および Eu の各回収率は pH 3.0 以上の領域で 90% 以上を示した。一方、Ca, Mg および Mn の除去率は pH 5.0 以下の領域で 80% 以上であったが、pH 8.0 以上の領域では 30% 以下であった。また、Al は pH 7.0 付近で除去率が最も低く、強酸性および強アルカリ領域では除去率が高くなり、Sb は pH 3.0 以上ではほとんど除去されないことが分かった。これらのことは Ca, Mg および Mn の水酸化物は高アルカリ領域で安定であること、両性金属の Al は強酸、強アルカリ領域で溶解すること、また Sb は水和物を生成しやすいことによると考えられる¹³⁾。

以上の結果から Y および Eu の回収率の高い pH 領域および不純

Fig.7 Effect of oxalic acid concentration on the recoveries of yttrium and europium.

Fig.8 Effect of oxalic acid concentration on the removal degrees of impurity elements.

物成分の除去率が高い最適 pH 領域は 5.0 以下であることが分かった。

次に、残存している Ca, Mg, Mn, Sb および Al の不純物を除去するため、シュウ酸水溶液を加えて Y および Eu のシュウ酸塩を沈殿させた。シュウ酸の添加量と Y および Eu の回収率の関係を Fig.7 に、同添加量と各不純物元素の除去率の関係を Fig.8 に示す。Y および Eu を 90% 以上回収するためには Y および Eu に対してモル比の 3 倍のシュウ酸を添加する必要がある、そのときの各不純物の除去率はシュウ酸添加量に関係なく 90% 以上であることが分かった。この理由は、希土類元素のシュウ酸塩は弱酸に溶解せず安定であるが、アルカリ土類元素および遷移金属等のシュウ酸塩は弱酸に溶解しやすいためである¹⁴⁾。

3・4 蛍光体スラッジからの赤色蛍光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) の合成と特性

3・1 から 3・3 で得られた結果に基づいて、蛍光体スラッジからの赤色蛍光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) の合成フローを構築し、Fig.9 に示した。実際の蛍光体スラッジを処理するプロセス、そして本フローシートにしたがって赤色蛍光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) を合成した。蛍光体スラッジから合成した $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の X 線回折パターンを Fig.10 に示す。Fig.10 には市販蛍光体の X 線回折パターンも併せて示したが、合成した $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ は市販蛍光体と同様の X 線回折パターンを有しており、単一相で、良好な結晶体であることが分かる。また、蛍光管用蛍光体は低圧下でアルゴンなどの封入希ガスと水銀のアーク放電による 254 nm の紫外線によって励起され、可視光線を外部に発するため、254 nm における発光特性が重要となる。そこで合成した $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の発光特性を調べた。励起波長 254 nm における $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の発光スペクトルの結果を Fig.11 に示す。Fig.11 によれば、発光スペクトルは 611 nm に半値幅の小さい高強

Fig.9 Flow sheet for synthesis of red phosphor ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) powder from waste phosphor sludge.

Fig.10 X-ray diffraction pattern of red phosphor ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) powder synthesized by using waste phosphor sludge.

Fig.11 Emission spectra of red phosphor ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) powder synthesized by using waste phosphor sludge.

度のピークを有しており、赤色発光としての条件を満たしていることが分かった。また、合成した蛍光体の発光スペクトルは市販蛍光体の発光スペクトルともよく対応していることが分かる。

蛍光体スラッジから合成した $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の SEM 写真および Y と Eu の X 線像を Fig.12 に示す。SEM 写真の観察から合成した $Y_2O_3:Eu^{3+}$ は結晶面が出ており、単結晶に近い約 $3\mu m$ の粒子であることが分かる。また、X 線像から粒子内の Y および Eu は均一に分布していることが確認された。その化学組成を Table 4 に、相対発光強度、粒度特性および結晶サイズの結果を Table 5 に示す。合成した $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 中に含まれる不純物として、Ba が約 0.5 %、Ca が 0.06 %、微量の Al、P、Sb、La および Ce が含まれていた。Ba は焼成時に添加する融剤であり、蛍光体スラッジの主成分である Ca は完全に除去できなかった。しかし、合成した $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の発光強度は市販蛍光体のそれを 100 とした場合、約 90 で

Fig.12 SEM photograph of red phosphor powder synthesized by using waste phosphor sludge and X-ray images of yttrium and europium.

あり、当初目標の 80 以上の発光強度が得られたことから Ba、Ca および微量不純物は発光強度にあまり影響を及ぼさないことが分かった。さらに、平均粒子径を比較すると、合成した $Y_2O_3:Eu^{3+}$ は市販蛍光体と同等の粒度特性を有していることが分かった。

また、蛍光体スラッジから赤色蛍光体 ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) 合成に至る全工程を通じての回収率は約 85 % である。

以上のことから構築したフローにしたがって合成した赤色蛍光体 ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) は当初の性能目標を十分に満足しており、蛍光管用蛍光体として再利用可能であることが判明した。

Table 4 Chemical analysis of red phosphor ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) powder synthesized from waste phosphor sludge.

Elements	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	Ca	Mn
mass (%)	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.06	<0.01
Elements	Sr	Y	Sb	Ba	La	Ce	Eu	Tb
mass (%)	<0.01	73.5	0.02	0.48	0.02	0.02	4.92	<0.01

Table 5 Characterization of red phosphor ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) powder synthesized from waste phosphor sludge.

	Intensity	Crystal size (μm)	Average diameter (μm)	σ_s
Synthetic red phosphor	90	>0.2	5.1	1.30
Commercial red phosphor	100	>0.2	5.3	1.30

Intensity: Relative emission intensity of synthetic and commercial red phosphor in the peak at 611nm

4. 結 言

現在廃棄されている蛍光体スラッジから赤色蛍光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) の合成法を構築するため、共沈時の分散法、沈殿物の乾燥および焼成条件ならびに不純物除去等について検討した結果、以下のことが分かった。

(1) 共沈時の分散法は超音波攪拌および生成した粒子の乾燥は凍結乾燥法を用いることにより、再凝集および粒子間の固結の少ない均一な Y および Eu のシュウ酸塩を生成することができた。また、蛍光体粒子の粒度特性は共沈時の分散法の違いよりも焼成時における焼成温度が支配的であることが分かった。

(2) Y および Eu のシュウ酸塩の焼成条件はホウ酸バリウム融剤を 1% 添加し、焼成温度 1,473 K および焼成時間 40 ks が最適であり、その条件で得られた赤色蛍光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) 粒子の大きさは 5 ~ 6 μm 、粒子形状は市販蛍光体とよく類似した形状を有していた。

(3) pH 5.0 以下で水酸化物沈殿を生成し、Y および Eu に対してモル比 3 倍のシュウ酸を添加してシュウ酸塩の沈殿を生成することにより、蛍光体スラッジの硫酸浸出液からの Y および Eu の回収および各不純物元素の除去が効率よくできることが分かった。

(4) 蛍光体スラッジからの赤色蛍光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) 合成フローを構築した。そのフローにしたがって合成した赤色蛍光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3:$

Eu^{3+}) は市販品と同等の結晶構造、粒度特性および発光特性を有しており、全工程を通じての回収率は約 85% であった。合成した希土類蛍光体は赤色蛍光体として十分に使用可能であることが分かった。

謝辞 本研究を行うにあたり実験試料である蛍光体スラッジを提供していただいた野村興産(株)イトムカ鉱業所 谷口二郎所長には記して感謝の意を表します。

引 用 文 献

- 1) 大島照雄：照明学会誌，Vol. 81, No. 9, p. 853-858, (1997)
- 2) 西村慶一・大喜多孝治：照明学会誌，Vol. 81, No. 9, p. 834-839, (1997)
- 3) Roy, R., Ravichandran, D. and White, W. B. : Journal of the Society for Information Display, Vol. 4, No. 3, p. 183-187, (1996)
- 4) Erdei, S., Ainger, F. W., Ravichandran, D., White, W. B. and Cross, L. E. : Materials Letter, Vol. 30, No. 5, p. 389-393, (1997)
- 5) Rao, R. P., Jagannathan, R. and Rajaram, N. : Symposium on Rare Earths, Extraction, Presentation and Application; LasVegas, p. 333-342, (1988)
- 6) 小栗康生：工業材料，Vol. 40, No. 12, p. 37-45, (1992)
- 7) 蛍光体同学会編：蛍光体ハンドブック，オーム社，(1987)
- 8) 高橋 徹・高野明富・斎藤隆之・長野伸泰・平井伸治・嶋影和宜：資源と素材，Vol. 117, No. 7, p. 579-585, (2001)
- 9) 粉体工学会編：粉体工学便覧，日刊工業新聞社，(1998)
- 10) 金児紘征・斎藤安俊・梅田光俊・永井孝二：日本化学会誌，No. 6, p. 792-797, (1977)
- 11) カリティ (松村源太郎訳)：X 線回折要論，(株)アグネ，(1963)
- 12) 玉谷正昭：化学工業，Vol. 39, No. 7, p. 559-566, (1988)
- 13) 高木誠司：容量分析の実験と計算，第 1 巻，共立出版，(1949)
- 14) 鈴木康雄：希土類の話，裳華房，(1998)