液相法による球状単分散 $Y_2O_3:Eu$ 前駆体粒子合成における添加尿素およびレアアース濃度の影響*

西 須 佳 宏¹ 小 林 幹 男¹ 竹 内 理²

Effect of Concentrations of Rare-Earth and Urea on Liquid-Phase Synthesis of Precursor Particles of $Y_2O_3:Eu$ Phosphor

by Yoshihiro NISHISU^{a*}, Mikio KOBAYASHI^a and Satoru TAKEUCHI^b

a. Research Institute for Green Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST), 16-1, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-8569, Japan (*Corresponding author : E-mail n-nishisu@aist.go.jp)

b. Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology

The effect of reagents concentrations for recovery and shape of precipitate on the liquid-phase synthesis of precursor particles of $Y_2O_3:Eu$ phosphor was studied. The amount of precipitant generated by hydrolysis of urea was remarkably changed by reaction temperature and initial concentration of urea. Therefore, the reaction rate of the precipitation reaction was controlled by reaction temperature and initial urea concentration. The recovery of precipitate was increased from <10% to >99% with the increase in urea concentration from 10×10^{-3} to 30×10^{-2} mol/dm³ in the synthesis at 92°C for 1 hour, when initial concentration of rare-earth ion was 10 mmol/dm³. On the other hand, the particle size was decreased with increase in urea concentration. The shape of particles was changed from uniform sphere to irregular aggregate with increase in initial concentration of rare-earth ion under the lower urea concentration condition. However, mono-dispersed spherical particles were formed even in that case, when the ratio of rare earth for the urea was higher. Though non-aggregated particles were amorphous basic carbonate; (Y, Eu)OHCO₃, the carbonate was crystallized in the aggregated particles. By the calcination at above about 600°C, both compositions converted to the oxide; (Y, Eu)₂O₃, but original shapes of precipitate particles were retained after that. Therefore, mono-dispersed spherical $Y_2O_3:Eu$ phosphor particles could be obtained from morphologically identical precursors. These results indicate the range of initial reagents concentrations in which mono-dispersed spherical $Y_2O_3:Eu$ phosphor is prepared.

KEY WORDS : $Y_2O_3:Eu$, Phosphor, Liquid-Phase Synthesis, Particle, Urea

1. 結 言

近年、ディスプレイや照明の分野で、従来にはない革新的な機器の開発、実用化が目覚ましい。ディスプレイの分野では、壁掛けテレビ等として付加価値の高いフラットパネルディスプレイ(FPD)や、照明の分野では有害な水銀を使用しない照明器具等が代表的な例である。これらの機器に付随して、新しい素材の開発が必要となるが、蛍光体はその重要な材料の一つにあげられる。いずれの機器においても必要な性能の水準が高く、また従来にはない機能や特性を要求される場合も多い。 $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体は、現在も蛍光灯やプロジェクター型テレビ等で使用される赤色蛍光体であるが、次世代型テレビのプラズマ・ディスプレイ・パネル(PDP)への応用も期待されている¹⁾²⁾。現在の PDP 用赤色蛍光体の主流である $YBO_3:(Eu, Gd)$ と比較して色純度の面で優れていることを特徴とするが、輝度の面では劣る。そこで最近、輝度等の特性向上を目標とした種々の新しい合成プロセスが検討されている³⁾⁴⁾。前報までに報告した液相法(均一沈殿法)を用いて合成した Y_2O_3

:Eu 蛍光体は⁵⁾、均質で高純度な組成や制御された均一な形状、粒度等の物性により高い輝度が得られると期待されるが、従来の固相反応法に比較するとコストや生産性の面で一般に不利になることが予想される。工業的な応用を検討するためには、より効率的な合成条件を明らかにすることも必要であると考えられる。そこで本研究では、液相法(均一沈殿法)により $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体前駆体を合成する場合に、本液相法の特徴とする球状単分散微粒子が生成する試薬濃度範囲を明らかにすること、またその範囲の中で最も効率の良い濃度条件を示すことを目的として、合成に用いる溶液の試薬濃度と合成により生成する粒子の形状や組成等の性状との関係について検討した。

2. 実 験 方 法

2・1 供試試薬及び原液調製

出発原料として酸化イットリウム Y_2O_3 (信越化学工業(株)製、>99.9%)及び酸化ユロビウム Eu_2O_3 (同上)、沈殿剤発生試薬として尿素 $(HN_2)_2CO$ (和光純薬(株)製、特級)を用いた。

合成に供する溶液を次のとおり調製した。まず、所定量の各酸化物を純水約 0.30 dm³ に加えて、スターラーで攪拌しながら 1N の硝酸 HNO_3 (和光純薬(株)製、容量分析用)を添加して溶解する。次に、所定量の尿素と純水約 0.20dm³ を加え攪拌して溶解し、

* 2003 年 3 月 20 日受付 2003 年 7 月 24 日受理
1. 普通会员 産業技術総合研究所 環境調和技術研究部門
2. 前・千葉工業大学学生 工学部
[著者連絡先] E-mail : n-nishisu@aist.go.jp (産総研・西須)
キーワード : $Y_2O_3:Eu$, 蛍光体, 液相法, 粒子, 尿素

全体量が 0.50dm^3 となるように調製した。その後、この水溶液を 24 時間静置させてから合成実験に供した。なお、以後この合成に供した水溶液を原液と表記する。

2・2 前駆体粒子の合成

前駆体粒子の合成は、原液を所定の温度に加温して尿素の加水分解反応を生じさせることにより行った。原液の試薬濃度や反応温度等の合成条件は後述する Table 1, 2 に示すが、これらの条件は、球状単分散微粒子が得られた前報で検討した条件に基づき決定した⁵⁾。合成中は、インペラーにより攪拌を行い、還流冷却器を使用して水蒸気の蒸発を防いだ。析出が確認されてから所定時間経過後、氷水を入れたウォーターバスを用いて溶液を迅速に室温まで冷却した。また反応終了後、室温まで冷却した合成溶液は、遠心分離による上澄み液の除去→純水添加→超音波による再分散→遠心分離という操作を 4 度繰り返し、溶液に懸濁している生成した粒子を分離洗浄した。洗浄後の粒子は、速やかに 2-プロパノールを分散媒として上記洗浄操作と同様の操作を繰り返すことによって、分散媒を 2-プロパノールに置換した。この 2-プロパノール懸濁液の一部を採取して TEM 観察試料を作成し、残りは真空乾燥した後種々の物性評価に供した。

以上が前駆体粒子の調製手順であるが、目的とする蛍光体粒子は本前駆体粒子をマッフル炉等により大気雰囲気下で所定の温度により焼成することで調製した。

2・3 粒子の組成及び物性の評価

合成後の上澄み液のレアアース (Y 及び Eu, 以後 RE と略称する) 濃度を、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (セイコー電子工業 (株) 製, SPS4000) により測定し、上澄み液と原液との RE 濃度の差から、析出した RE 量を求めた。なお、本析出量の RE の原液添加量に対する百分率を以後、析出率と表記する。

粒子形状等に関しては、透過型電子顕微鏡 (TEM) (Philips 製, C30/STM) により観察して評価し、撮影した TEM 写真から計測して平均粒子径および粒度分布を求めた。また、X 線 (Cu K α) 回折装置 (理学電気 (株) 製, ロータフレックス RU-300) 等を用いて X 線回折 (以後 XRD と略称する) パターン等の測定を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 沈殿剤発生試薬 (尿素) 濃度の合成反応への影響

本研究で沈殿剤発生試薬として用いた尿素は、熱水溶液中で式 (1) に示す加水分解反応を生じて、その結果水溶液中に沈殿剤となる OH^- と CO_3^{2-} が発生する⁶⁾⁻⁸⁾。

したがって、尿素の添加量や加水分解の反応速度を制御することによって、合成反応時の沈殿剤の供給速度や総量を変化させることができると考えられる。そこで先ず、前報に基づき以下に示す合成条件に設定して合成実験を行い⁵⁾、反応過程での溶液の温度および pH を測定してその経時変化を調べた。 Y^{3+} 、 Eu^{3+} 、尿素の各濃度を各々 $9.5 \times 10^{-3}\text{mol/dm}^3$ 、 $0.50 \times 10^{-3}\text{mol/dm}^3$ 、 0.50mol/dm^3 とし、初期 pH を 2.3 として、溶液の温度を昇温速度 2°C/min で 97°C まで加温し、そのまま 97°C で保持するように調整した。また、比較実験として同濃度の尿素水溶液を同様に加温、保持して溶液温度と pH の経時変化を求めた。Fig.1 に、以上の実験結果を示す。どちらの実験においても、溶液温度が 97°C に達した後の 30 ~ 40 分の間に pH が著しく上昇した。尿素は常温では水溶液中で安定であるが、熱水溶液中では式 (1) の加水分解を生じて、アンモニアと二酸化炭素が生成する⁶⁾⁻⁸⁾。溶液の pH の急激な上昇は、この尿素の加水分解反応に起因して発生する OH^- によるものである。合成実験においては、pH5.1 付近で目視により析出を示す白

濁が観察され、pH 曲線では尿素水溶液の場合とは異なり上昇が著しく緩やかになった。このことは、尿素の加水分解で生成した OH^- と RE^{3+} との析出反応を示すものと考えられる。合成実験では、時間の経過とともに尿素の加水分解反応と析出反応が進行すると考えられるが、析出の開始が確認されてから約 35 分後に pH 曲線に変曲点を示した。したがって、この約 35 分の時点で析出反応がほぼ平衡に達して、さらに尿素の加水分解反応が進行することにより pH の上昇速度が変化すると推察される。本実験では、目視により析出の開始が確認されてから 60 分経過後に、溶液を室温まで冷却し尿素の加水分解反応速度を低下させてから固液分離して析出生成物を回収しているが、析出率の測定より本合成実験では RE の 99% 以上が析出生成物として回収されていることがわかった。なお、TEM 観察より前報同様に球状単分散微粒子が得られていることを確認した⁵⁾。本合成で生成した球状単分散微粒子の組成は、前報より塩基性炭酸塩 (Y , $\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と推察されるが⁵⁾、 OH^- 成分の供給過程は上記のように pH の変化から知ることができ、Fig.2 は、異なる尿素濃度および反応温度のときの尿素水溶

Fig. 1 Change in temperature and pH of reacting solution with reaction time. Reaction conditions: $[\text{Urea}] = 0.50\text{ mol/dm}^3$, $[\text{Y}^{3+}] = 9.5 \times 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$, $[\text{Eu}^{3+}] = 0.50 \times 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$

Fig. 2 Change in pH of reacting solution with reaction time.

液の pH の経時変化を示したものである。本実験から、尿素濃度、反応温度ともに高い方が、溶液の pH の急激に上昇するまでの時間が短くなることがわかる。尿素的加水分解の反応速度は、溶液の温度とともに増加することが知られているが、本結果はその傾向を反映するものであり、また本条件範囲では尿素濃度によっても OH^- の生成量すなわち合成反応における沈殿剤の供給量が変化することがわかった。

そこで、次に尿素濃度を種々変化させて合成実験を行い、その影響について調べた。Table 1 に、各実験条件を示す。まず、尿素濃度および反応温度と析出が開始するまでに要した時間との関係を Fig.3 に示した。尿素濃度の増加または反応温度の上昇にともない析出開始までに要した時間は短くなったが、これは Fig.2 の結果に示されているとおり、以上の変化が沈殿剤の供給量を増加させる要因となるためである。Fig.4 は尿素濃度と析出率および粒子径（体積平均径）との関係を示したものである。析出率については、尿素濃度とともに増加していることがわかる。このことは、尿素濃度が低い場合に合成反応の沈殿剤供給量が RE^{3+} 量に対し不十分であることを示唆する。一方、粒子径については、尿素濃度の低い方が大きい値を示した。析出量は尿素濃度とともに増加していることから、この傾向は単位析出量あたりの粒子数が尿素濃度すなわち沈殿剤の供給量とともに増加していることを意味する。この原因としては、沈殿剤供給量の増加により析出初期の粒子核の生成期に溶液の過飽和度が高くなり、その結果粒子核の発生量が増加したことが考えられる⁹⁾。また以上の結果から、本条件範囲においては粒子の析出反応が沈殿剤の供給すなわち尿素的加水分解反応により律速されていると推察される。Fig.5 は、反応

温度 72℃ で合成を行った場合の、全 RE 成分および Y, Eu 各成分の析出率と、粒子径（体積平均径）の経時変化を示したものである。析出率は、8 時間の合成の間にほぼ直線的に増加しており、この傾向も尿素的加水分解反応によって析出反応が律速されていることを示唆する。なお、Eu と Y の二成分の比較では、Eu の析出が溶解度の差などに起因して先に進行すると考えられる。しかるに、前報で考察したとおり¹⁰⁾、単分散微粒子が生成する場合には粒子間での組成の均一性は保証されるものと考えられる⁹⁾。Eu と Y が各々単独に析出生成した粒子間には、粒子径に顕著な差があるためである¹⁰⁾。次に、粒子径の増加率は、時間とともに減少していることがわかる。Fig.6 は Fig.5 の総 RE 成分の析出率と粒子径との関係を示したものである。図中の点線で示された粒子径の計算値は、Fig.5 の実験で最も析出率の低い析出開始後 1 時間の反応で得られた粒子の平均径（実測値）を基準として、各サンプリング間隔の析出率の増加分が全て既存粒子の成長に使用されたと仮定して、生成する粒子の形状を真球として計算した値をプロットしたものである。図に示されるとおり、計算値と実測値とが良

Table 1 Experimental conditions

Experimental No.	Concentration (mmol/dm ³)			Reaction temp. (°C)	Initial pH
	Y^{3+}	Eu^{3+}	Urea		
a1	9.5	0.50	10	92	4.0
a2	9.5	0.50	50	92	4.0
a3	9.5	0.50	100	92	4.0
a4	9.5	0.50	150	92	4.0
a5	9.5	0.50	200	92	4.0
a6	9.9	0.50	300	92	4.0
b1	9.5	0.50	500	62	4.0
b2	9.5	0.50	500	72	4.0
c1	9.5	0.50	500	72	2.3
c2	9.5	0.50	500	77	2.3
c3	9.5	0.50	500	82	2.3
c4	9.5	0.50	500	92	2.3
c5	9.5	0.50	500	97	2.3

Fig. 3 Change in induction time with urea concentration and reaction temperature. Reaction conditions: $[\text{Y}^{3+}] = 9.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Eu}^{3+}] = 0.50 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ Fig. 4 Change in precipitation ratio and particle size with urea concentration. Reaction conditions: $[\text{Y}^{3+}] = 9.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Eu}^{3+}] = 0.50 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, reaction temperature = 92°C Fig. 5 Change in precipitation ratio and particle size with reaction time. Reaction conditions: $[\text{Urea}] = 0.50 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Y}^{3+}] = 9.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Eu}^{3+}] = 0.50 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, reaction temperature = 72°C

く一致することから、本合成の析出反応においては、粒子核の生成は析出初期の段階で終了し、その後は既存の粒子核の成長が優先的に生じているものと推察される。Fig.7 は、Fig.5 の実験で得られた粒子の粒度分布および TEM 写真を示したものである。この図から、析出時間の経過とともに平均粒子径が大きくなっても粒度分布幅が拡大することではなく、すなわち上記の通り粒子核の成長のみが優先的に生じていることを支持する傾向を示していることがわかる。なお、Fig.5 の実験で生成した粒子の形態については、Fig.7 に示した TEM 写真のとおり（写真中の黒い球状に見えるものが生成した微粒子を、背景の薄い黒い線状のものは TEM 用サンプル台に塗布されているコロジオン膜の境界線を示す）、尿素濃度や反応時間に依らず全ての合成で球状単分散な性状であった。

3・2 レアアース濃度の粒子形態への影響

本液相法による微粒子合成は、目的とする蛍光体の前駆体調製過程と位置づけられるが、その合成効率を検討することは、応用の面から非常に重要なことと考えられる。本液相法は、球状単分散な微粒子を生成することを特徴とするが、基本的に閉鎖系の反応場であることから連続的に合成を行うことは困難であり、効率

Fig. 6 Relationship between particle size and precipitation ratio.
Reaction conditions: [Urea] = 0.50 mol/dm³, [Y³⁺] = 9.5 × 10⁻³ mol/dm³, [Eu³⁺] = 0.50 × 10⁻³ mol/dm³, reaction temperature = 72°C

Fig. 7 Variation in volume frequency distribution with reaction time and TEM photographs of the same particles.
Reaction conditions: [Urea] = 0.50 mol/dm³, [Y³⁺] = 9.5 × 10⁻³ mol/dm³, [Eu³⁺] = 0.50 × 10⁻³ mol/dm³, reaction temperature = 72°C

を向上させるためには、一回の反応でより多くの粒子の合成が可能な条件を明らかにすることが重要と考えられる。そこで、RE 濃度および尿素濃度と生成する粒子の形状との関係について検討し、球状単分散微粒子が生成する濃度範囲について調べた。なお、3・1 で検討したように、尿素の加水分解反応の特性から尿素濃度と反応温度については、ともに高い方が沈殿剤の供給（発生）量が多いと考えられることから、反応温度を 3・1 で検討した中で最も高い 97°C に設定して、また尿素濃度については同様に 0.50 mol/dm³ を基準として、種々 RE 濃度と尿素濃度を变化させて合成を行った。

Table 2 に、各実験条件と結果の概要を示す。また、各試薬濃度と生成した粒子の形態との関係を Fig.8 に、各合成の尿素濃度と析出率との関係を Fig.9 に、代表的な粒子の TEM 写真を Fig.10 に示す。なお、Table 2 および Fig.8 に表した粒子の形態は、TEM 観察より判断したものである。まず、尿素濃度を基準とした 0.50 mol/dm³ として、RE 濃度を 3・1 で検討した濃度の 2 倍である 20 × 10⁻³ mol/dm³ とした場合では、球状単分散粒子が 99% 以上の析出率で得られた (Fig.10-a)。また、3・1 と同様に RE 濃度を一定として、尿素濃度を 0.10 ~ 2.0 mol/dm³ の範囲で変化させたところ、全ての合成で球状単分散微粒子が生成し、粒子径は Fig.4 に示した結果と同様に尿素濃度の低下とともに増大する傾向を示した (Table 2)。なお、これらの合成の析出率は、尿素濃度 0.50 mol/dm³ の場合を除き 99% 以上であった。次に尿素濃度を基準とした 0.50 mol/dm³ として、RE 濃度を 3・1 で検討した濃度の 4 倍である 40 × 10⁻³ mol/dm³ とした場合では、分散性の低い凝集性の粒子が生成した

Table 2 Experimental conditions and results

Experimental No.	Concentration Y ³⁺ (×10 ⁻³ mol/dm ³)	Concentration Eu ³⁺ (mol/dm ³)	Concentration Urea (mol/dm ³)	Induction time (min)	Final pH	Precipitation ratio (%)	Mean diameter (nm)	Particle morphology
d1	9.5	0.50	0.50	3	8.4	>99	374	○
d2	19	1.0	0.10	24	5.3	30	—	—
d3	19	1.0	0.50	3	7.5	>99	499	○: uniform spheres
d4	19	1.0	1.25	1	8.2	>99	331	—
d5	19	1.0	2.00	—	8.5	>99	246	—
d6	38	2.0	0.50	4	6.2	75	—	△: agglomerated particles
d7	38	2.0	1.00	2	7.3	>99	—	—
d8	38	2.0	2.00	—	7.4	>99	360	○
d9	48	2.5	1.25	1	6.5	>99	—	×
d10	57	3.0	0.50	4	5.5	61	—	×
d11	57	3.0	1.50	3	6.5	99	—	—
d12	57	3.0	2.00	—	7.4	>99	—	△
d13	76	4.0	0.50	4	5.5	41	—	×
d14	76	4.0	1.00	3	5.5	74	—	×
d15	76	4.0	1.50	1	5.8	91	—	×
d16	76	4.0	2.00	—	6.2	96	—	×

(Other conditions are as follows: initial pH=2.3; reaction temperature=97°C; precipitation time=60min.)

Fig. 8 Variation in particle shape with reagents concentrations.
Reaction conditions: reaction temperature = 97°C, reaction time = 1 hour

Fig. 9 Change in precipitation ratio with urea concentration.
Reaction conditions: $[\text{Urea}] = 0.50 \text{ mol/dm}^3$, reaction temperature = 97°C , reaction time = 1 hour

Fig. 10 TEM photograph of the particles.
Reaction conditions: $[\text{Urea}] = 0.50 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Y}^{3+} + \text{Eu}^{3+}]$ ($[\text{Y}^{3+}]/[\text{Eu}^{3+}] = 9.5/0.5$): a) $10 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; b) $20 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; c) $40 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, reaction temperature = 97°C , reaction time = 1 hour

(Fig.10-b). また、このときの析出率は、75%であった。この析出率の値から、RE 濃度に対して沈殿剤の供給量が不足していることがわかる。そこで、尿素濃度を増加させたところ、基準濃度の 2 倍の 1.0 mol/dm^3 の場合で析出率は 99% 以上となったが、単分散粒子は得ることができなかった。さらに尿素濃度を増やして基準濃度の 4 倍の 2.0 mol/dm^3 とした場合では、単分散微粒子を 99% 以上の析出率で得ることができた。

一方、RE 濃度が $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (基準濃度の 6 倍) 以上では、尿素濃度を $0.50 \sim 2.0 \text{ mol/dm}^3$ (基準濃度の 1 ~ 4 倍) の範囲で変化させても単分散粒子は得られなかった (Fig.10-c)。以上の通り、RE 濃度が高い場合は、沈殿剤の供給量が不十分で析出率が低下するとともに生成する粒子の凝集性が高くなる傾向を示した。一方、RE 濃度が $20 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (基準濃度の 2 倍) 以下の場合においては、3・1の結果からも明らかにように、尿素濃度が低く沈殿剤の供給量が不十分で析出率が低い場合でも球状単分散微粒子が得られている。したがって、 RE^{3+} 量に対する沈殿剤量の比率だけが、形態を決定する要因ではないことがわかる。また、凝集性の粒子が生成する場合には、析出率が低い場合でも析出物の総量は球状単分散粒子が生成する (低 RE 濃度の) 場合よりも多く、溶液中の粒子 (固体) 密度の高いことが凝集を促進する要因の一つになっていると推察される。なお、生成する粒子の凝集性が高くなるのにしたが、ガラス製の合成容器に対する析出物の付着量も多くなる傾向が認められた。

以上の結果から濃度条件の差が微粒子の形態に影響を及ぼすことが認められ、また今回の条件下では RE 濃度が $40 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Fig. 11 XRD (Cu K α radiation, 40 kV, 40 mA) patterns of the particles.
Reaction conditions: $[\text{Urea}] = 0.50 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Y}^{3+}]/[\text{Eu}^{3+}] = 9.5/0.5$, reaction temperature = 97°C , reaction time = 1 hour

(基準濃度の 4 倍) まで球状で比較的単分散な微粒子が生成した。また、単分散微粒子が生成する場合については尿素濃度が粒子径にも影響を与え、RE 濃度に対して尿素濃度が高いと粒子径は小さくなる傾向が認められた。

3・3 試薬濃度の組成・構造への影響

3・2の結果から、等しい合成条件であっても RE 濃度がある一定値以上に増加させることによって著しく形態が変化することが明らかになったが、次に組成や構造等への影響について検討した。Fig.11 に、尿素濃度 0.5 mol/dm^3 の一定条件下で、RE 濃度が $10 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (基準濃度) ~ $80 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (基準濃度の 8 倍) の範囲の各濃度の合成で得られた粒子の XRD パターンを示す。RE 濃度が $10 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (基準濃度) と $20 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (基準濃度の 2 倍) の場合に生成した球状単分散粒子では、アモルファスに近い状態であることが認められたが、RE 濃度が $60 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (基準濃度の 6 倍) と $80 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (基準濃度の 8 倍) の場合に生成した非球形で凝集の進行した塊状の粒子では結晶性を示し、JCPDS カード (24-1419) との比較から炭酸イットリウム水和物 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2\sim3$) の存在が明らかになった。上記以外の測定でも同様な結果が得られており、RE 濃度が高く凝集の進行した、大きな塊状に成長した粒子ほど結晶性を示し、逆に等しい RE 濃度であっても尿素濃度が高くより単分散性の良い粒子ではアモルファス状であることがわかった。一方、赤外線吸収スペクトルの測定では、形態や構造に関わらず全ての粒子で、前報で示した塩基性炭酸塩を示唆する OH^- 基 (または水) および CO_3^{2-} 基の存在が確認された⁵⁾。したがって、球状粒子に認められたアモルファス成分は塩基性炭酸塩と推察され¹⁰⁾¹¹⁾、また凝集性の高い塊状の粒子では炭酸塩成分が結晶化したものと考えられる。炭酸塩成分の結晶化の要因としては、単に RE 量と沈殿剤 (OH^- , CO_3^{2-}) との量比により決定するわけではないことが、RE 濃度が一定以下の場合には尿素濃度比が少ない、または尿素有加水分解速度が遅い比較的低温時にも結晶化が生じていないことから明らかである。ある一定以上の析出量で粒子成長が長時間継続した場合、すなわち RE 濃度が一定以上でかつ沈殿剤の供給量が一定以下の条件のときに結晶化が進行するものと推察さ

れる。

なお、600℃以上の温度で焼成することにより何れの条件の合成で得られた粒子についても、酸化物へと転化して目的とする $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体が得られた。前報で示したとおり、焼成後も球状単分散粒子はその形態特性を維持しており⁵⁾、同様に凝集塊状の粒子についても著しい形態の変化は認められなかった。

4. 結 言

液相法（均一沈殿法）により、ディスプレイやランプ用蛍光体として重要な $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の前駆体を合成する場合に、球状単分散微粒子が生成する試薬濃度範囲を明らかにすること、またその範囲の中で効率の良い濃度条件を示すことを目的として、合成に用いる溶液の試薬濃度と生成する粒子の形状や組成等の性状との関係について検討した。その結果、合成前の尿素の初期濃度によって沈殿剤の供給量を制御できること、また、レアアースイオン濃度がある一定の濃度以下では尿素濃度にかかわらず球状単分散微粒子が得られるが、それ以上になると非球形の凝集した塊状粒子が生成し易くなることなどがわかった。なお、ここで合成した前駆体粒子は焼成することによって何れも $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体へと転化した、非球形で凝集の進行した塊状の粒子の真空紫外線励起によ

る発光輝度は球状微粒子に比べ80～90%に止まっており、また塗布特性も悪いと考えられる。蛍光体の合成における形態の制御は非常に重要であり、また一方で生産性も無視できないことから、効率と制御性を兼ね備えた合成方法の開発が重要である。本系でも分散剤や装置改善による効果等が期待され検討を進めている。

謝辞 本研究は、文部科学省平成12年度革新的技術開発研究推進費補助金補助事業「水銀フリーランプ用蛍光体の開発」（課題番号12317）の研究の一環として実施したものであることを付記し、感謝の意を表します。

References

- 1) T. Kano: *Keikotai Handobukku*, (Ohmsha, Tokyo, 1987), pp.110–125.
- 2) Y. Oguri: *Kidorui*, **31**(1997), 57–68.
- 3) S. H. Cho, J. S. Yoo and J. D. Lee: *J. Electrochem. Soc.*, **145**(1998), 1017–1019.
- 4) Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro and K. Okuyama: *J. Mater. Res.*, **14**(1999), 2611–2615.
- 5) Y. Nishisu and M. Kobayashi: *Shigen-to-Sozai*, **115**(1999), 983–989.
- 6) L. Gordon, L. M. Salutsky and H. H. Willard: *Precipitation from Homogeneous Solution*, (Wiley-Interscience, New York, 1959).
- 7) S. Hikime: *Shin Bunseki Kagaku Kouza Vol.5*, (Kyoritsu Shuppansha, Tokyo, 1959), pp.227–278.
- 8) A. Kato and Y. Morimitsu: *Nippon Kagaku Kaishi*, **1984**(1984), 800–807.
- 9) H. Kitahara and K. Hurusawa: *Saishin Koroido Kagaku*, (Koudansha Scientific, Tokyo, 1990), pp.5–6.
- 10) Y. Nishisu and M. Kobayashi: *Shigen-to-Sozai*, **111**(1995), 191–196.
- 11) B. Aiken, W. P. Hso, and E. Matijevic: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1988), 845–853.