

# 廃蛍光体スラッジからの希土類蛍光体の合成

高橋 徹, 高野 明富, 斎藤 隆之, 長野 伸泰

## Synthesis of Rare Earth Phosphor from Phosphor Sludge in Processing plant of Waste Fluorescent Lamp

Touru TAKAHASHI, Aketomi TAKANO, Takayuki SAITOH, Nobuhiro NAGANO

### 抄 録

廃蛍光管処理事業所から発生する蛍光体スラッジを原料として、希土類蛍光体を合成した。本研究ではまず、1.5mol/l硫酸を用いて蛍光体スラッジを浸出し、水酸化物沈殿としゅう酸塩沈殿の併用による不純物除去を行い、純度の高い希土類元素しゅう酸塩を生成した。さらに希土類元素しゅう酸塩に融剤としてホウ酸バリウムを1%添加し凍結乾燥後、焼成温度 1200℃、焼成時間 40時間の最適条件により焼成し赤色蛍光体 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ を合成した。合成した希土類蛍光体は平均粒径 5 ~ 6  $\mu m$ に揃った粒度特性および結晶子サイズ0.2  $\mu m$ 以上の良好な $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の結晶構造を有しており、市販蛍光体と同等な発光特性を示すことが分かった。

**キーワード**：希土類蛍光体, 合成, 焼結, 乾燥, 共沈, 廃蛍光管

### Abstract

Synthesis method and sintering conditions have been examined to establish the synthesizing  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  from phosphor sludge in processing waste fluorescent lamp.  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  were synthesized by 1.5 mol/l sulfuric acid leaching, subsequent treatment processes such as hydroxide and oxalate precipitations, freeze-dry, and sintering in optimum conditions; sintering temperature is 1200 °C, sintering time is 40 hours, with addition of 1% barium borate as the flux.  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  powder synthesized from phosphor sludge, was obtained with the same luminescence intensity as commercial  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ . The synthesis phosphor was obtained well crystal structure of above 0.2  $\mu m$  crystal size, and with 50% particle size in the range of 5 - 6  $\mu m$ . It was found that  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  powder synthesized from phosphor sludge by this work could be used substantially as a red rare earth phosphor.

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

## 1. 緒 言

現在、希土類元素はレアメタルと同様に先端産業分野を支えている元素群の一つであり、蛍光材料、触媒、磁性材料、

事業名：経常試験

課題名：希土類元素の高純度化と機能材料への利用技術に関する研究

光学ガラスおよびセラミックスなどの機能性材料に広く利用されている<sup>1)</sup>。これら希土類元素の鉱石はモナザイト、バストネサイト、ゼノタイムおよびアラナイトであり、中国がその約80%を占めている<sup>2)</sup>。わが国では希土類の資源は存在せず、すべて輸入されている。また、環境問題を配慮した廃棄物資源のリサイクルが経済産業省の重要課題として取り上げられているが、現状では希土類元素のリサイクルは行われていない<sup>1)</sup>。しかし、近年、カラーテレビ等のブラウン管<sup>3)</sup>、

三波長形蛍光管<sup>4),5)</sup>および磁石スクラップ<sup>6)</sup>等からの希土類元素の分離回収に関する報告<sup>7)</sup>も増え、資源確保と環境問題を配慮したリサイクル技術の開発が今後重要になると予想される。

一方、使用済み蛍光管は一部の自治体でしか分別回収されておらず、そのほとんどが一般廃棄物として埋立て処分されている。しかし最近では蛍光管中に0.01 gの水銀が含まれていることを配慮し、分別回収している自治体、企業が増えている<sup>8)</sup>。分別回収された使用済み蛍光管の一部は道内の廃蛍光管処理事業所に集荷され、ガラスと水銀は回収・再利用されているが<sup>9)</sup>、同時に排出される蛍光体スラッジは再利用されていない。さらに、現在では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伸びており、蛍光体の小粒子化、蛍光寿命の改善および高付加対応の研究開発などが盛んに行われているが、廃棄物からの合成法の検討は行われていない<sup>10)</sup>。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一つとして希土類蛍光体の合成法の検討を行った。

三波長形蛍光管には赤色、青色および緑色の希土類蛍光体が塗布されている。蛍光管の演色性を高めるためには各蛍光体を均一に分散する必要があるため、蛍光体には適切な粒子の大きさと鋭い粒度分布特性が要求される。また合成蛍光体は市販蛍光体と混合して用いる場合、色の違いおよび明るさの低下により色むらが生じる可能性があるため、市販蛍光体と同等の色、明るさが必要となる。そこで合成蛍光体の品質性能は、①平均粒子径5～6 μm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た。本研究では蛍光体スラッジからの希土類蛍光体の合成方法を確立するため、不純物除去、共沈における分散、乾燥および焼成等の諸条件について検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

事業所における廃蛍光管処理工程を分類すると、(1)集荷された未破碎の廃蛍光管を破碎する工程、(2)篩によってガラス、口金部および蛍光体に分別する工程、(3)ガラスを洗浄して蛍光体を剥離する工程、(4)各工程において発生したスラッジを焼成する工程に分けられる<sup>9)</sup>。実験試料は破碎工程で集塵された蛍光体スラッジをさらに分級装置（日清エンジニアリング<sup>株</sup>製ターブクラシファイアー TC-25）を用いて風力分級し、

表1 実験試料の化学組成

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

希土類元素を濃縮した試料を用いた<sup>11)</sup>。化学組成は表1に示すように、白色蛍光体の主成分であるCaとPが大部分を占め、希土類元素であるYおよびEuはそれぞれ7.2および0.47%含まれている。

共沈における分散条件、および沈殿物の乾燥ならびに焼成条件等の蛍光体合成に関する諸条件の検討はYおよびEuの標準試薬を用い、不純物除去の検討は実験試料を用いて行った。

### 2.2 共沈における分散、乾燥および焼成

YおよびEuの標準試薬からY濃度10 g/lおよびEu濃度0.6 g/lの模擬浸出液を作成し、しゅう酸溶液を加えて共沈を行い、生成した希土類元素しゅう酸塩を焼成して希土類蛍光体を合成した。共沈ではスターラー攪拌と超音波による分散方法および沈殿物の乾燥では自然乾燥法と凍結乾燥法について検討した。超音波による分散は微粒子の分散効果、凍結乾燥法は生成した粒子の再凝集および固結防止に期待できる。さらに乾燥後の焼成では焼成温度、焼成時間、融剤（ほう酸バリウム）等について検討した。得られた合成蛍光体は粒度分布測定装置（日機装<sup>株</sup>製 マイクロトラック MK-II）による平均粒子径および25%粒子径/75%粒子径、走査型電子顕微鏡（日本電子<sup>株</sup>製JSM-5800LV）による粒子形状の観察、X線回折装置（<sup>株</sup>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（<sup>株</sup>パーキンエルマー製 LS-50）による発光特性等により総合的に評価した。

### 2.3 不純物除去

これまでの研究結果<sup>11)</sup>から、蛍光体スラッジ中のYおよびEuの最適浸出条件は硫酸濃度1.5mol/l、浸出温度70℃および固液比30kg/m<sup>3</sup>であり、その浸出液を用いて不純物除去を行った。不純物除去はアンモニア水を加えて水酸化物を生成させる方法としゅう酸溶液を加えて希土類元素しゅう酸塩を生成させる方法を併用して行った。ICP発光分析装置（セイコーインスツルメンツ<sup>株</sup>1200AR）と蛍光X線分析装置（理学電機工業<sup>株</sup>製 RIX3000）を用いて不純物の除去率、目的成分の回収率を求めて最適条件を決定した。

## 3 結果および考察

### 3.1 共沈における分散方法および沈殿物の乾燥方法

模擬浸出液にしゅう酸溶液を加えて分散方法および乾燥方

表2 分散方法および乾燥方法による希土類元素しゅう酸塩の粒度特性

分散方法	乾燥方法	平均粒子径 (μm)	25%粒子径 / 75%粒子径
スターラー	自然乾燥	9.4	0.33
	凍結乾燥	6.1	0.40
超音波	自然乾燥	5.0	0.37
	凍結乾燥	4.5	0.40

法を変えて生成した希土類元素しゅう酸塩の粒度特性を表2に示す。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、25%粒子径/75%粒子径が高くなっている。また、自然乾燥した粒子は電子顕微鏡でも凝集が観察されている。この相違は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ことによると考えられる。さらに、凍結乾燥法は偏折が少なく、生成粒子の均質性を維持できることが知られている。以上の結果から乾燥は凍結乾燥法が優れていることが分かった。また、超音波による分散はスターラー攪拌に比べて平均粒子径が小さく、25%粒子径/75%粒子径も高い傾向があり、分散効果が大きいことが分かった。

表3 焼成温度と分散方法による希土類元素酸化物の粒度特性

焼成温度(°C)	分散方法	平均粒子径(μm)	25%粒子径/75%粒子径
900	スターラー	3.5	0.42
	超音波	2.6	0.54
1000	スターラー	4.5	0.39
	超音波	3.5	0.40
1100	スターラー	5.1	0.39
	超音波	5.3	0.45
1200	スターラー	7.7	0.40
	超音波	7.8	0.39

得られた希土類元素しゅう酸塩を凍結乾燥し、900°Cで1時間焼成した酸化物の粒度特性は表3に示すように、焼成温度を高くすることにより平均粒子径が大きくなっていることが分かる。また、超音波およびスターラー攪拌の各分散方法により得られた酸化物の平均粒子径および25%粒子径/75%粒子径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った。以上のことから希土類蛍光体粒子の粒度特性は共沈時の分散方法よりも焼成条件が支配していることが分かった。超音波による分散は攪拌の他にキャピ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が、5~6 μmの蛍光体の分散はスターラーの攪拌で十分である。

### 3.2 焼成条件の検討

模擬浸出液から得られた希土類元素しゅう酸塩の熱分析結果を図1に示す。約390°C以下で水和物の分解が二、三段階に分けて起こり、約420°CでLn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Ln:希土類元素)が生成され、約620°CでCO<sub>2</sub>と酸化物に分解して重量が一定値になったと推測される<sup>1)</sup>。また、図2の各焼成温度におけるX線回折パターンから、焼成生成物は焼成温度600°Cで(Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の単一相を示しており、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っているのが分かる。表4に示した各焼成温度における結晶ピーク222面(2θ:29.15°)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子サイ

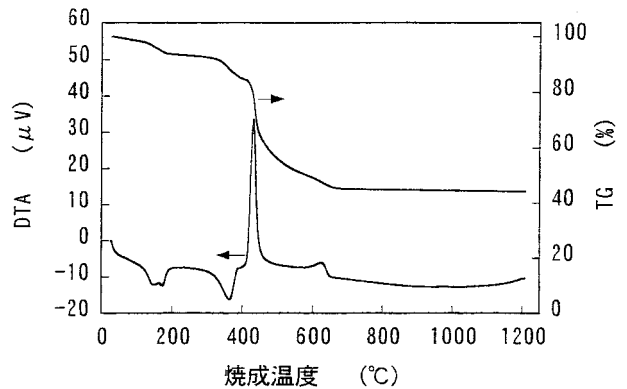


図1 模擬浸出液から合成したしゅう酸塩のDTAおよびTG曲線

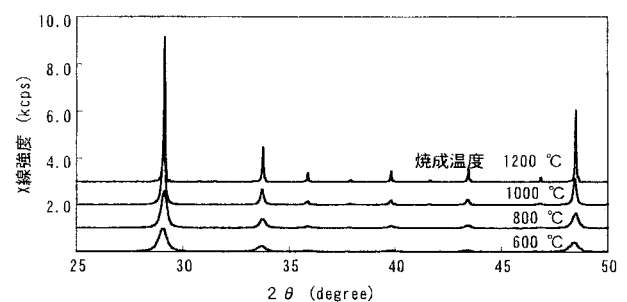


図2 各焼成温度における(Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のX線回折パターン

表4 各焼成温度における(Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の半値幅と結晶子サイズ

焼成温度(°C)	半値幅*(degree)	結晶子サイズ(μm)
600	0.474	0.011
700	0.401	0.014
800	0.339	0.020
900	0.278	0.025
1000	0.188	0.04
1100	0.092	0.2以上
1200	0.092	0.2以上
1300	0.083	0.2以上

ズが大きくなり結晶が成長していることが分かった。また、1100°C以上の結晶子サイズは約0.2 μm以上となり、結晶性の良い集合体であることを示唆している。

各焼成温度における粒子形状を図3に示す。1000°C 10時間焼成した粒子は希土類元素しゅう酸塩の結晶形状を維持しており、焼結は始まっていないが、1100°C 10時間焼成した粒子は丸みを帯び始めており、焼結の初期段階である収縮、緻密化が始まっている。1200°C 10時間焼成した粒子は粒成長が進み粒径が大きくなり、40時間焼成では粒子が約5~6 μmに成長していることが分かった。さらに、1300°C以上の焼成温度および1200°C 50時間以上の焼成条件では全体が焼

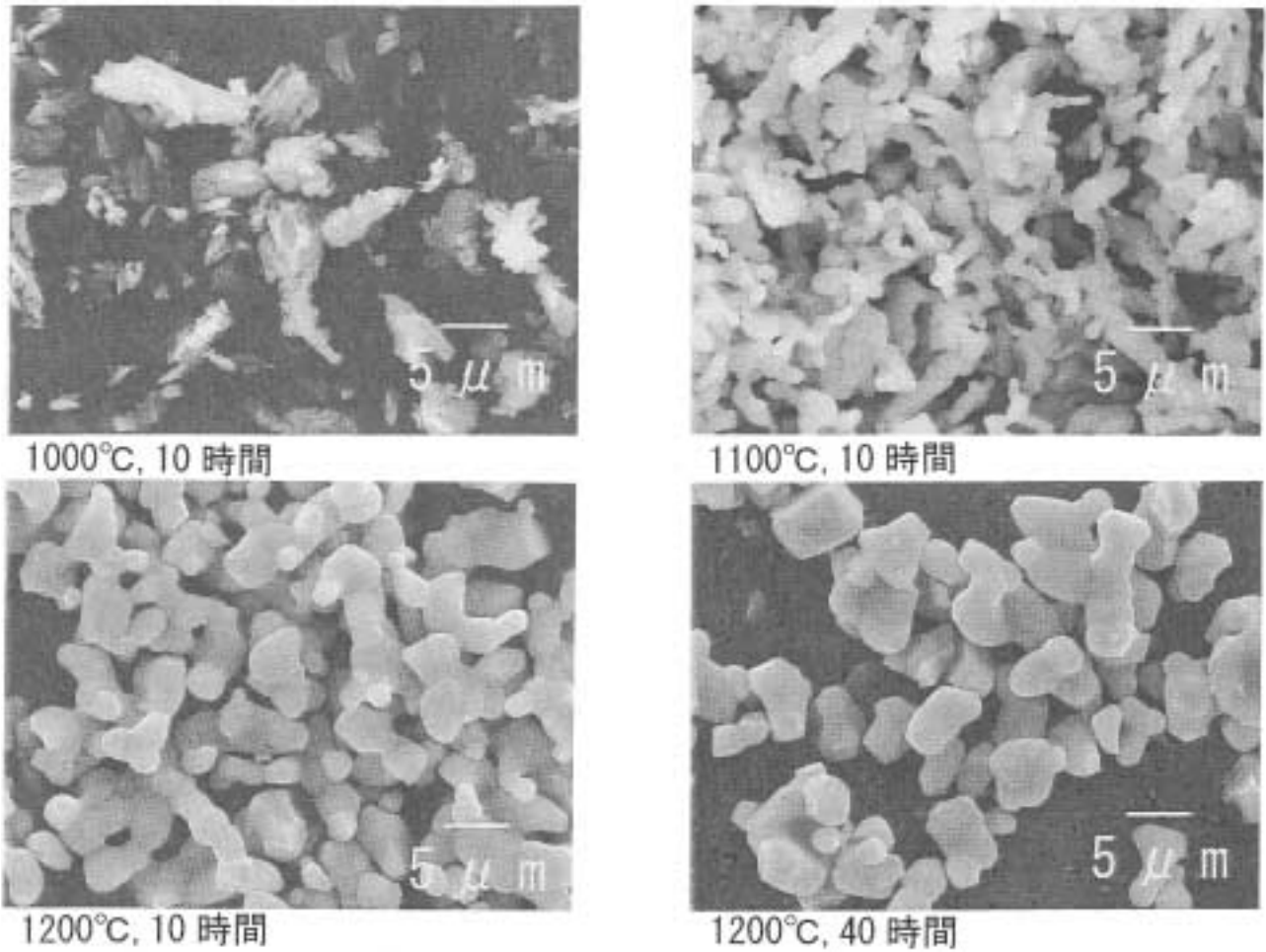


図3 各焼成条件における希土類蛍光体の二次電子像

結体となり、粉粒体とするためには粉碎する必要がある、不適当であった。また、融剤を用いずに焼成した場合、1400°C以上の焼成温度でもしゅう酸塩の結晶形状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<sup>3+</sup>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とされている<sup>12)</sup>。以上の結果から、粒径5

～6 μmに揃い、緻密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 1200°C、焼成時間 40時間の条件が最適であることが分かった。

赤色を呈する611nmの発光ピークにおける発光強度と焼成温度およびEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度との関係を図4に示す。焼成温度の上昇により発光強度も上がるが、1200°C以上ではほぼ同等の発光強度を示した。また、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の増加にもない発

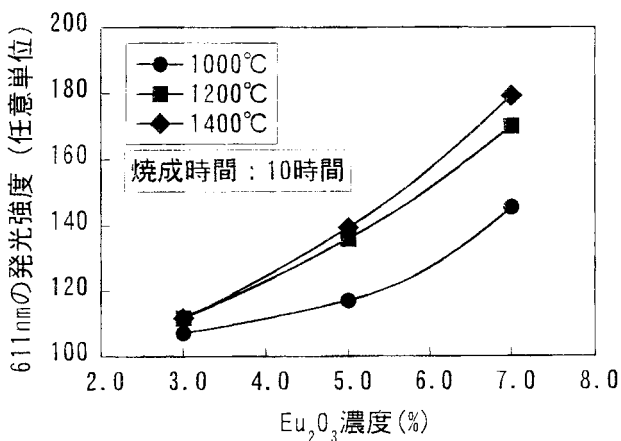


図4 Eu濃度と発光強度の関係

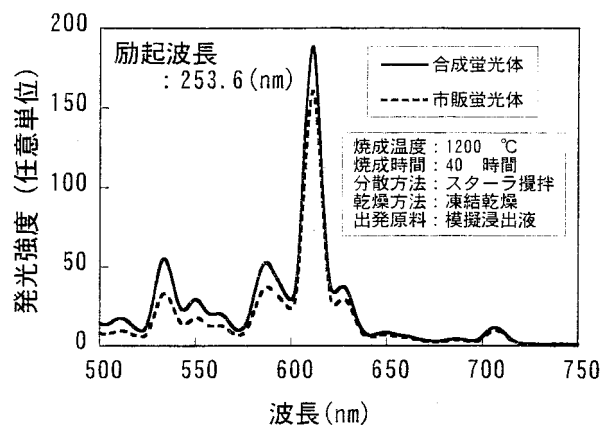


図5 模擬浸出液から合成した希土類蛍光体の発光スペクトル

光強度が高くなるのが分かった。しかし、市販製品においてはEuが高価であることから、添加量は必要最小限に抑えられている。

以上の結果を基に最適な分散、乾燥および焼成条件により模擬浸出液から赤色蛍光体 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ を合成した。図5に示した合成蛍光体および市販蛍光体の発光スペクトルから、両者は良く一致しており、同等の発光強度であることが分かった。

### 3.3 不純物除去

実験試料の硫酸浸出液中のYおよびEu以外の元素の浸出率を調べた結果、最適浸出条件でのLa, Ce, Tb, Ba, SrおよびSiの浸出率は5%以下、Caの浸出率は24%、他の含有元素の浸出率は90%以上であった。不純物元素の浸出結果および図6に示した浸出残さのX線回折パターンからLa, Ce

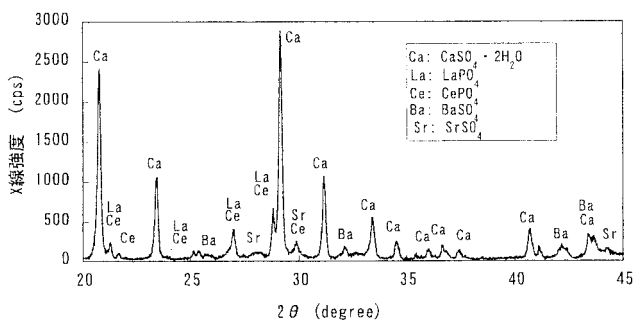


図6 硫酸浸出残渣のX線回折パターン

およびTbはりん酸化合物、Ca, SrおよびBaは難溶性の硫酸塩の沈殿を形成し、Siは硫酸に対して不溶解性のけい酸塩形態で存在しているため、硫酸浸出工程後の固液分離操作で浸出液から除去されていることが分かった。この結果から浸出液中に含まれる不純物元素はCa, Na, P, Cl, Mg, Sb, MnおよびAlであることが分かる。

これらの不純物元素を除去するために浸出液にアンモニア

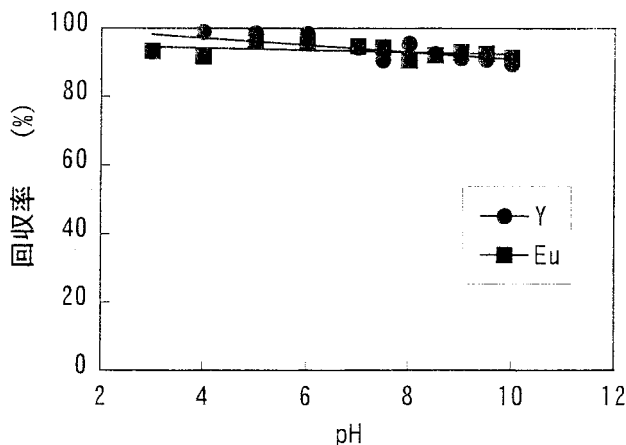


図7 水酸化物沈殿生成時のpHとYおよびEuの回収率の関係

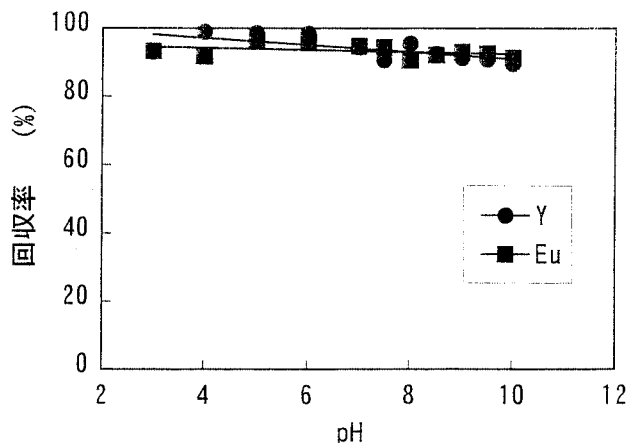


図8 水酸化物沈殿生成時のpHとSb, Mn, Ca, AlおよびMgの除去率の関係

水を加えて水酸化物の沈殿を生成した。水酸化物生成時のpHと目的元素の回収率および各不純物元素の除去率の関係を図7および8に示す。目的元素のYおよびEuの各回収率はpH3.0以上で90%以上を示した。一方、不純物元素のCa, MgおよびMnの除去率はpH5.0以下の領域で80%以上であったが、pH8.0以上では30%以下であった。また、AlはpH7.0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pH3.0以上では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生成すること、両性金属のAlは強酸、強アルカリ領域で溶解することおよびSbは水和物を生成しやすいこと<sup>13)</sup>によると考えられる。以上の結果からYおよびEuの高い回収率と不純物の高い除去率が得られる最適pH領域は5.0以下であることが分かった。

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塩酸に溶解した後、しゅう酸溶液を加えて希土類元素しゅう酸塩を生成した。しゅう酸の添加量と目的元素の回収率および各不純物元素の除去率の関係を図9および10に示す。YおよびEuの回収率を90%以上にするためには希土類元素に対して3倍モルのしゅう酸添加量が必要であり、

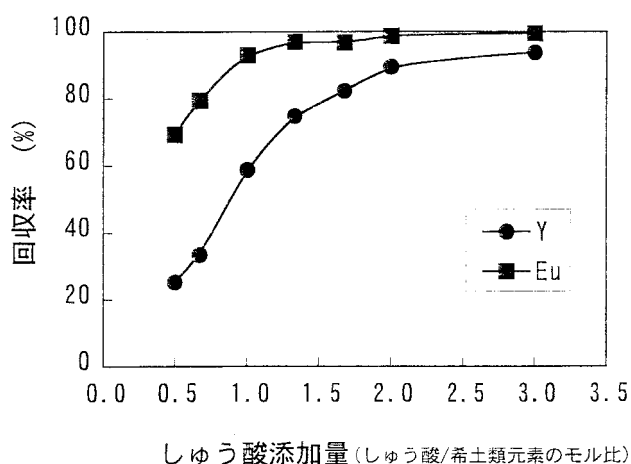


図9 しゅう酸添加量とYおよびEuの回収率の関係

各不純物の除去率はしゅう酸添加量に関係なく90%以上であることが分かった。

### 3.4 実験試料からの希土類蛍光体の合成と評価

本研究で得られた結果に基づいて、図11に示す蛍光体スラッジからの希土類蛍光体の合成フローを構築した。またこれまでの研究から浸出温度の上昇によりY, Euおよび不純物の浸出率が高くなり、浸出液中の化学組成が浸出温度により変動することが分かっている<sup>11)</sup>。そこで浸出温度の影響を調べるため20, 50および70℃の各浸出液からフローシートにした

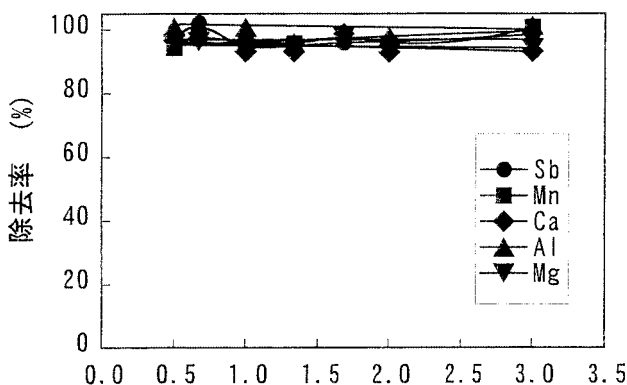


図10 しゅう酸添加量とSb, Mn, Ca, AlおよびMgの除去率の関係

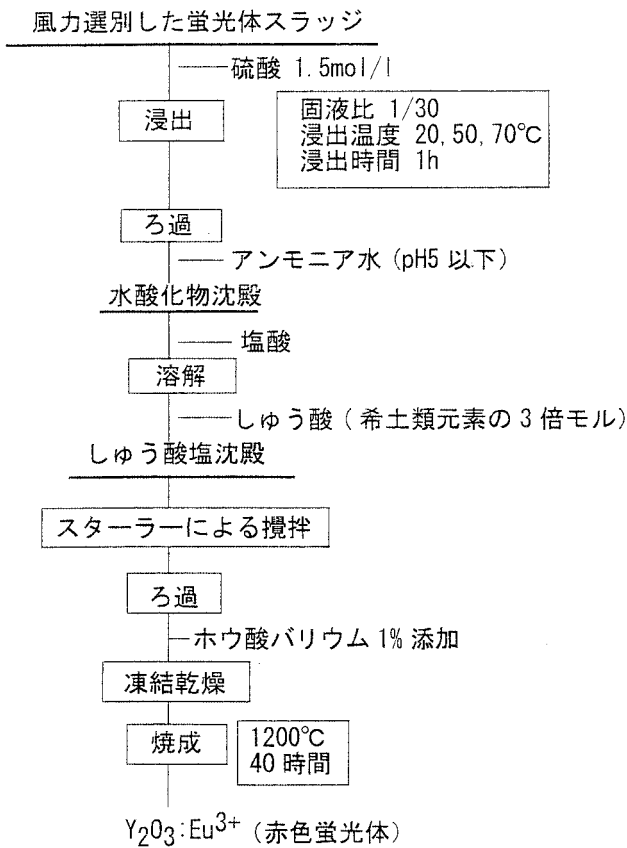


図11 蛍光体スラッジからの希土類蛍光体の合成フロー

がって希土類蛍光体を合成した。図12~14に蛍光体スラッジから合成した希土類蛍光体のX線回折パターン、発光スペクトルおよび粒子形状を示す。これらの結果、合成蛍光体は市販蛍光体と同等の結晶構造、発光特性および粒子形状を有していることが分かった。さらに表5および6に合成蛍光体の化学組成および発光強度、粒度特性および結晶性を示す。合成蛍光体中に含まれる不純物として、Caが0.5~0.6%、Ba

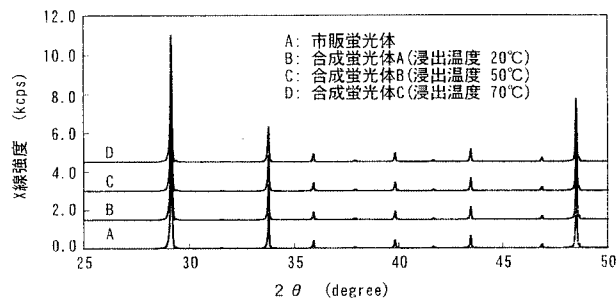


図12 蛍光体スラッジから合成した希土類蛍光体のX線回折パターン

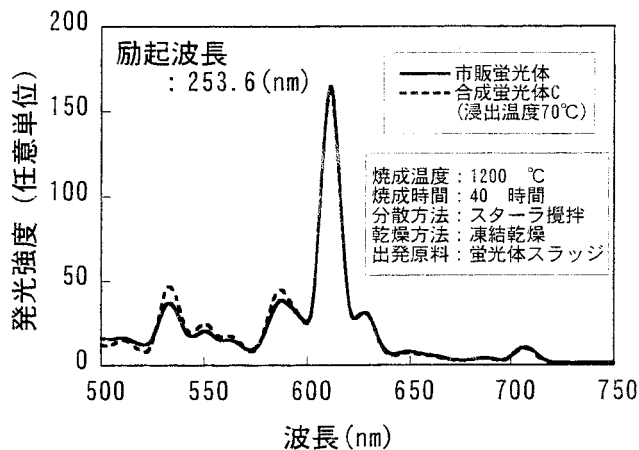


図13 蛍光体スラッジから合成した希土類蛍光体の発光スペクトル

表5 蛍光体スラッジから合成した希土類蛍光体の化学組成(%)

元素	合成蛍光体A	合成蛍光体B	合成蛍光体C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	-	-
Cl	0.03	0.04	-
K <sub>2</sub> O	<0.01	<0.01	<0.01
CaO	0.5	0.6	0.5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94	94	94
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.2	5.0	5.2
BaO	0.2	0.1	0.1

合成蛍光体 A : 浸出温度 20℃

合成蛍光体 B : 浸出温度 50℃

合成蛍光体 C : 浸出温度 70℃

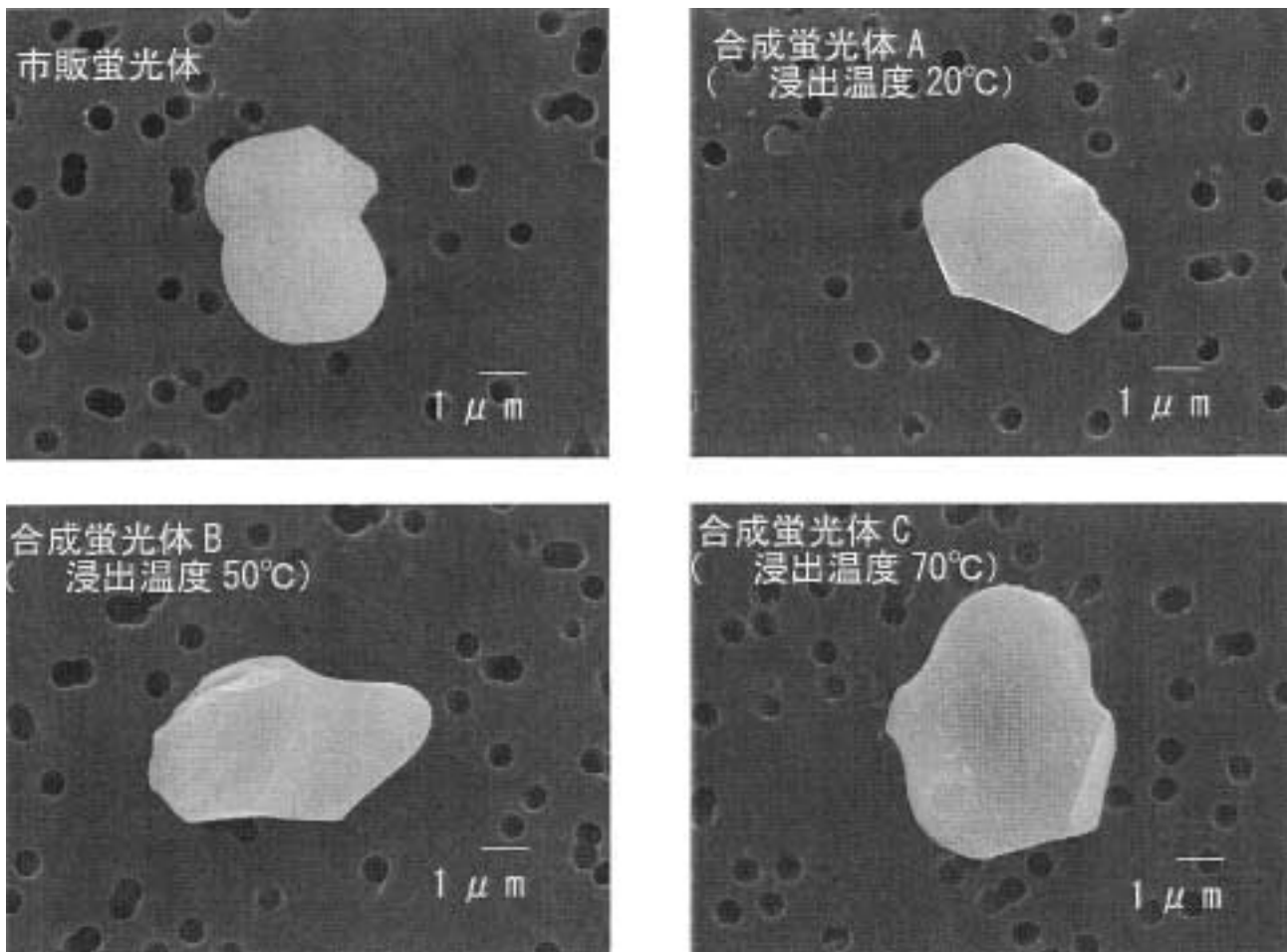


図14 蛍光体スラッジから合成した希土類蛍光体の二次電子像

表6 蛍光体スラッジから合成した希土類蛍光体の各種特性値

	発光強度	結晶子サイズ (μm)	50%粒子径 (μm)	25%粒子径/75%粒子径
合成蛍光体A	90	0.2以上	5.2	0.44
合成蛍光体B	90	0.2以上	5.4	0.47
合成蛍光体C	92	0.2以上	4.9	0.45
市販蛍光体	100	0.2以上	5.3	0.48

合成蛍光体A：浸出温度20℃  
 合成蛍光体B：浸出温度50℃  
 合成蛍光体C：浸出温度70℃

が0.1～0.2%そのほかに微量のAlおよびClが含まれていた。Caは蛍光体スラッジの主成分であり完全に除去されなかった。また、Baは焼成時に添加する融剤に由来すると考えられる。しかし、合成蛍光体の発光強度は市販蛍光体に比べて約90であり、当初目標の80以上の発光強度が得られたことからCa、Ba、微量のAlおよびClは発光強度にあまり影響を及ぼさないことが分かった。また合成蛍光体は市販蛍光体と同等の結晶構造および粒度特性を有していることが分かった。なお、浸出温度は合成蛍光体の化学組成にはほとんど影響が

なく合成品A、BおよびCの各特性値はほぼ同等であった。回収率を考慮すると浸出率の最も高い70℃が最適であると考えられる。

#### 4 結 言

現在廃棄され、有効利用されていない蛍光体スラッジから希土類蛍光体の合成方法を構築するため、共沈時の分散方法、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) 共沈時の分散方法はスターラー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希土類元素しゅう酸塩の沈殿を生成できた。
- (2) 希土類元素しゅう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1200℃、焼成時間40時間が最適であり、その条件で得られた蛍光体の粒子の大きさは5～6 μm、粒子形状は市販蛍光体と良く類似した形状を有していた。さらに発光強度も市販蛍光体と同等であった。
- (3) pH5.0以下での水酸化物沈殿生成および希土類元素に

対して3倍モルのしゅう酸を添加して希土類元素しゅう酸塩の沈殿を生成することにより、硫酸浸出液からのYとEuの回収および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希土類蛍光体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蛍光体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、希土類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式会社イトムカ鉱業所 谷口二郎所長には記して感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 足立吟也 編著：希土類の科学，化学同人，(1999)
- 2) 金沢康夫・神谷雅晴：金属，第70巻，11号，p.931-935，(2000)
- 3) 東馬 堅・小島有紀子：資源・素材関係学協会合同秋季大会企画発表講演資料，人工資源の製錬プロセス，N3，p.9-12，(1995)
- 4) 張 其武・斎藤文良：資源・素材，第114巻，4号，p.253-257，(1998)
- 5) 高橋 徹・作田庸一・高野明富・長野伸泰：資源処理技術，第45巻，4号，p.288-294，(1998)
- 6) 村越英雄：東京都立工業技術センター，第17号，p.83-88，(1988)
- 7) S.Vijayan・A.J.Melnyk・R.D.Singh・K.Nuttall：Society of Mining Engineers，Preprint No.88-55，For presentation at the SME Annual Meeting Phoenix，Arizona-January 25-28，p.1-12，(1988)
- 8) 大島照雄：照明学会誌，第81巻，9号，p.853-858，(1997)
- 9) 鮎田文夫：資源処理技術，第45巻，4号，p.295-298，(1998)
- 10) 環境保全のための照明システム研究調査委員会：環境保全と照明システム，社団法人照明学会，(1997)
- 11) 高橋 徹・高野明富・斎藤隆之・長野伸泰：北海道立工業試験場報告，No.298，p.37-47，(1999)
- 12) 玉谷正昭：化学工業，第39巻，7号，p.559-566，(1988)
- 13) 高木誠司 著：容量分析の実験と計算，第1巻，共立出版，(1949)