

# 可視～近赤外光を発光する 六角板状ゼオライト蛍光体

栃木県産業技術センター

県南技術支援センター

センター長 松本 泰治

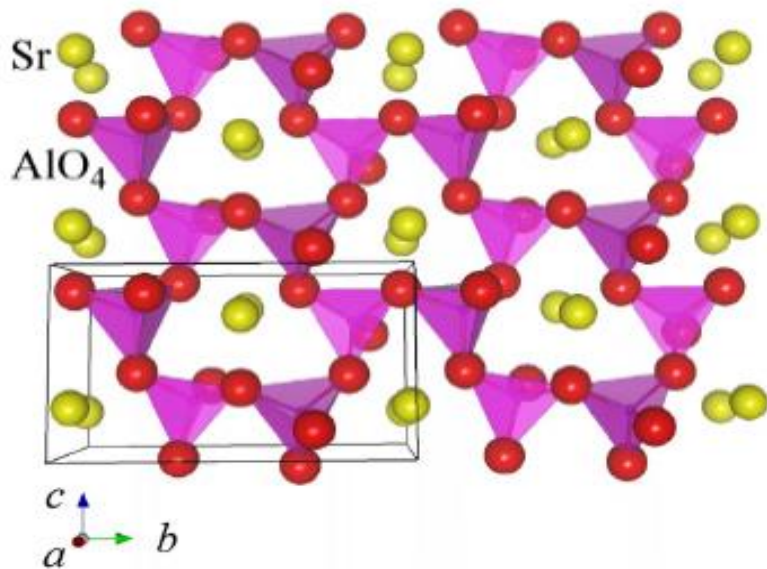
2021年11月25日

# 従来技術とその問題点

## 蛍光体とは

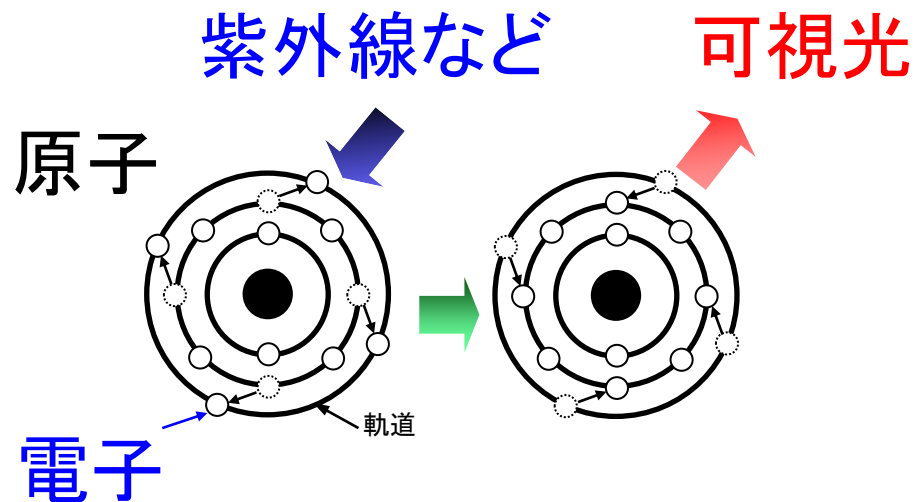
ルミネセンスを示す物質。

無機化合物系蛍光体の場合、結晶(母結晶)とその中に分散する不純物イオン(発光中心)とから構成されている。



## SrAlO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 蛍光体の結晶構造

徐超男「無公害な電気・力・光変換素子の開発—無公害な電気—力—光の多元エネルギー変換素子—」より引用

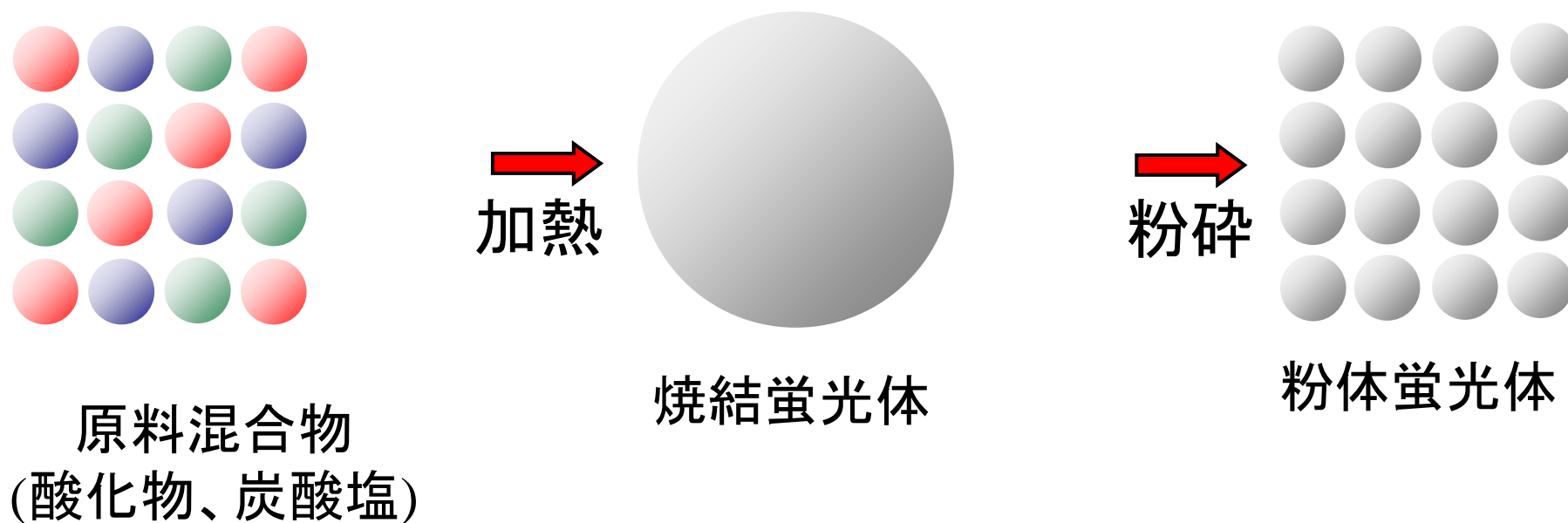


外部からエネルギーを受けて電子が励起

電子が基底状態に戻るときに可視光が発光

# 従来技術とその問題点

## 従来の蛍光体作製方法



既に実用化されている蛍光体は、固相反応と粉碎により製造されるため形状が不定形。

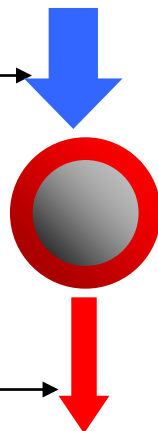
# 従来技術とその問題点

## 従来の蛍光体 (2~10 $\mu$ m)

## ナノサイズ蛍光体

## ナノサイズ板状蛍光体

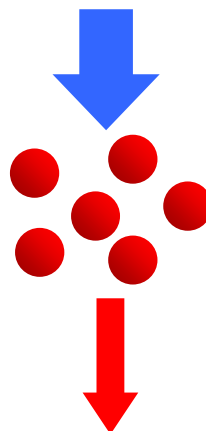
電子線  
紫外線



可視光

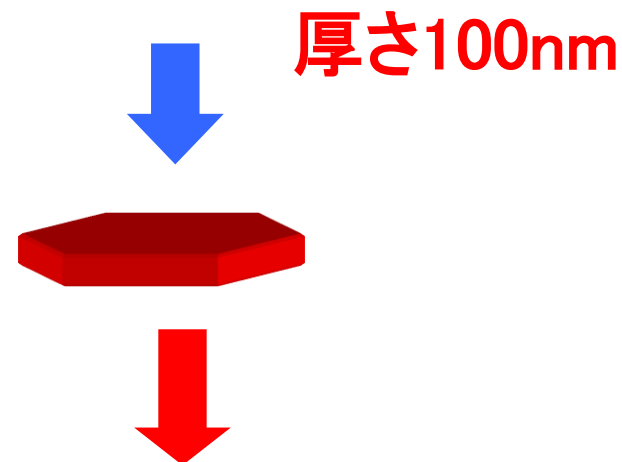
欠点

- ・粒子中心部が発光しない



欠点

- ・発光しない表面が増大し発光強度減少



特徴

- ・中心部まで発光する
- ・表面積が減少しない
- ・高隠蔽性・塗布性に優れる

# ゼオライトの特性

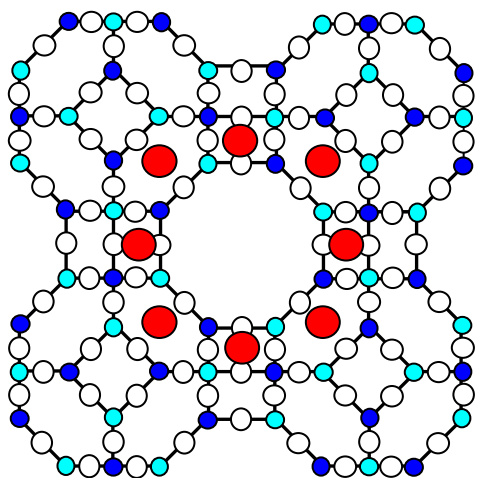
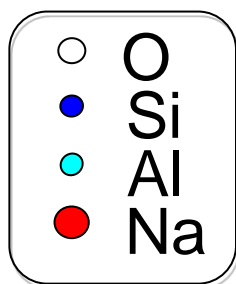
## 組成と構造

組成



- ・骨格成分: Si, Al, O
- ・非骨格成分: M(Na, K, Ca etc.)  
H<sub>2</sub>O他

結晶構造: 孔径、空孔



## 特性、機能

吸着作用

分子ふるい作用  
(形状選択性)

イオン交換作用  
(固体電解質)

固体酸性(H<sup>+</sup>型)

## 応用分野

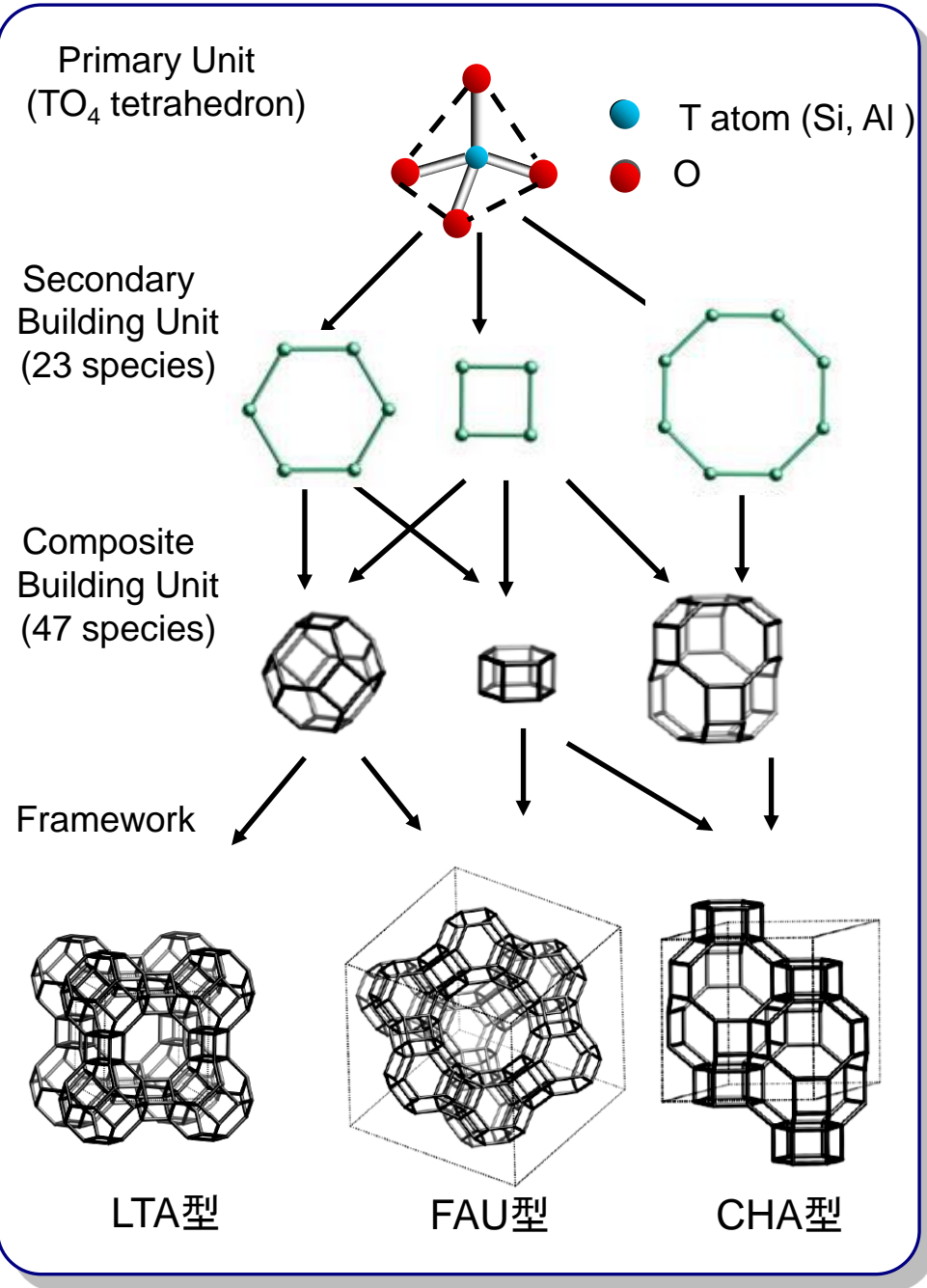
吸着材  
・乾燥材

分離精製  
・ガス精製  
・炭化水素分離

イオン交換材  
・洗剤用ビルダー  
・排水処理、  
放射性廃棄物処理  
・土壌改良剤  
・肥料添加物  
・飼料添加物  
抗菌剤(銀ゼオライト)

触媒  
・石油精製、石油化学  
・合成燃料  
・環境浄化、排煙処理

# ゼオライトの構造による分類



**構造(フレームワーク)には  
アルファベット3文字のコードが  
付与されている**

Fully ordered Type Materials *																				Partially disordered Type Materials	
ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX			*BEA				
AFY	AHT	ANA	ANO	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVE	AVL			*CTH				
AWO	AWW	BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI			*EWT				
CGF	CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB			*ITN				
EDI	EEL	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	ETV	EUO	EWO	EWS	EZT	FAR			*MRE				
FAU	FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-IFT	-IFU	IFW	IFY			*PCS				
IHW	IMF	IRN	IRR	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS			*SFV				
IWV	IWW	JBW	JNT	JOZ	JRY	JSN	JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT			*SSO				
LOS	LOV	LTA	LTF	LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS			*STO				
MON	MOR	MOZ	MRT	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW	NAB	NAT			*SVY				
NES	NON	NPO	NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI			*UOE				
PON	POR	POS	PSI	PTO	PTT	PTY	PUN	PWN	PWO	PWW	RHO	-RON	RRO	RSN							
RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF	SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SEW							
SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SFS	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOR	SOS	SOV							
SSF	SSY	STF	STI	STT	STW	-SVR	SVV	SWY	-SYT	SZR	TER	THO	TOL	TON							
TSC	TUN	UEI	UFI	UOS	UOV	UOZ	USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV	WEI							
-WEN	YFI	YUG	ZON																		

International Zeolite Association webサイトより  
[https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc\\_table.php](https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php)

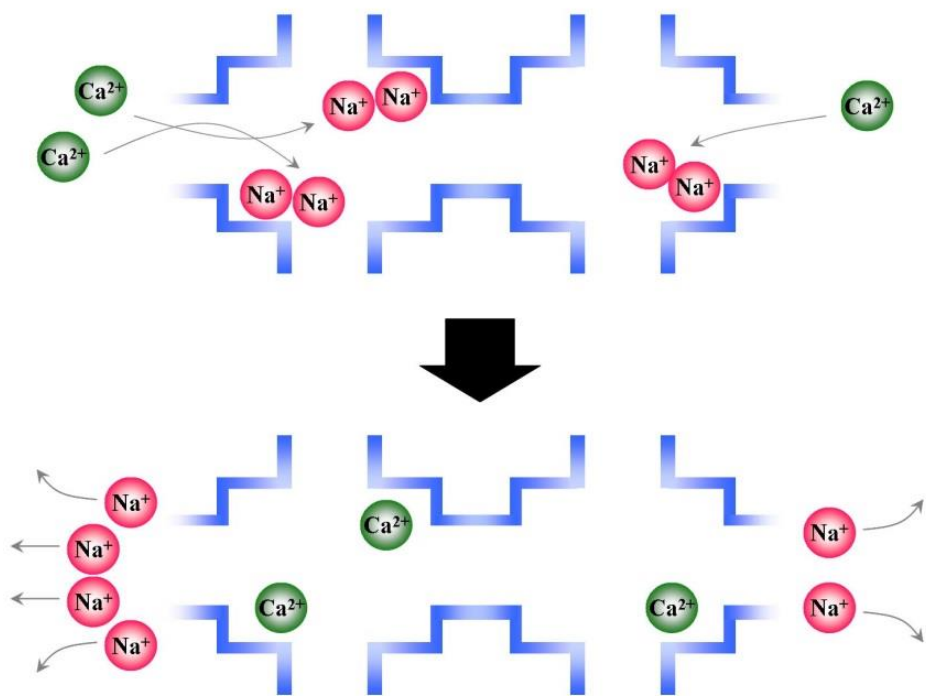
**構造(フレームワーク)による  
分類で、現在約250種**



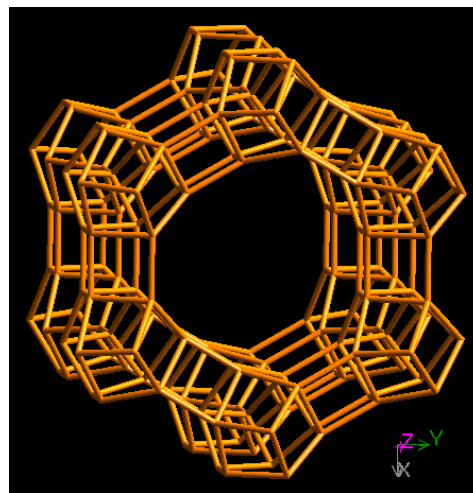
# イオン交換特性

## イオン交換のしくみ

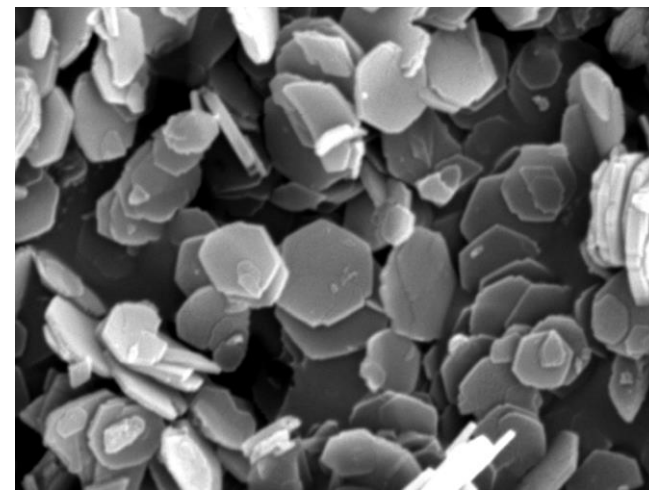
- ・イオン交換には選択性がある
- ・高アルミニウム組成のゼオライトは陽イオン交換容量(CEC)が大きい



リンデQゼオライト(Linde Q Zeolite)



code:BPH

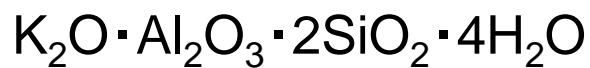


$K[AlSiO_8] \cdot 2H_2O$

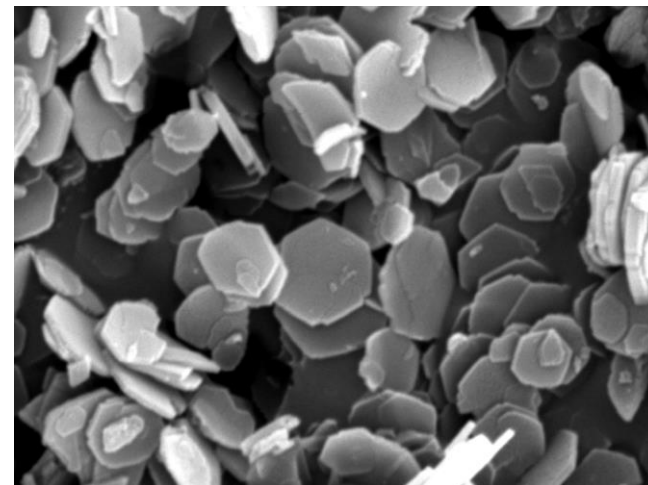
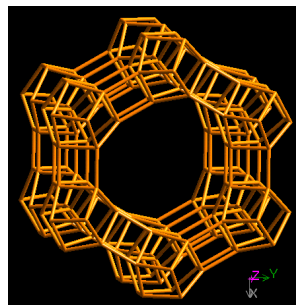
# 新技術の特徴・従来技術との比較

## 蛍光体作製方法

Linde Q Zeolite



Zeolite code : BPH



ion exchange  
/ R solution (R: rare earth)

R exchanged Linde Q Zeolite (R-Q)



Heating in air or 5% $\text{H}_2$ -He

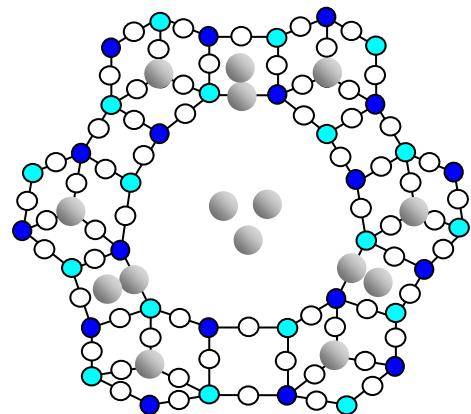
Heated R-Q

- 希土類元素に選択によって、一種類ゼオライトから多色発光蛍光体の作製が可能。

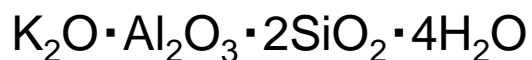


# 新技術の特徴・従来技術との比較

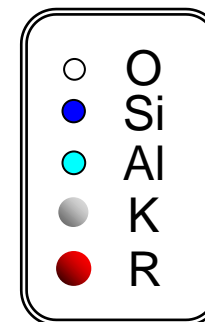
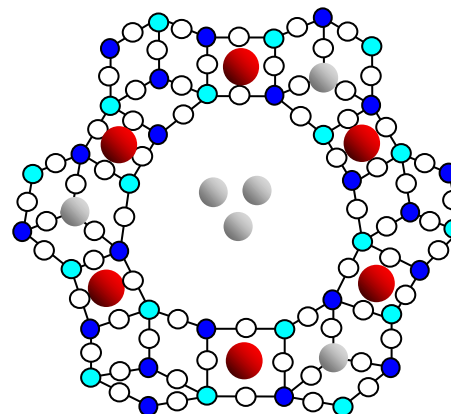
## 希土類元素による発光色の違い



Linde Q zeolite

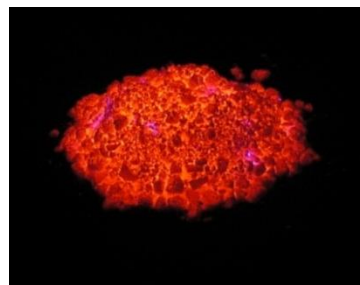
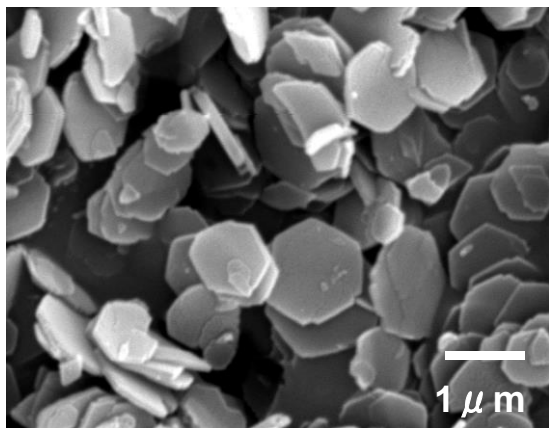


Ion  
exchange



R exchanged Linde Q zeolite (R-Q)

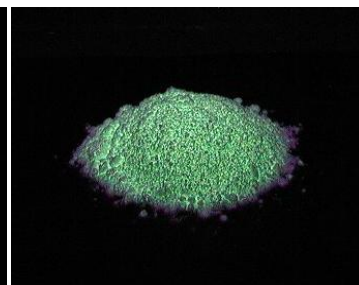
R: 希土類元素(レアアース)



R=Eu<sup>3+</sup>(ユウロピウム)

赤色蛍光体

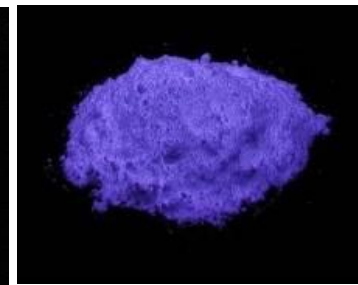
**610nm**



R=Tb<sup>3+</sup>(テルビウム)

緑色蛍光体

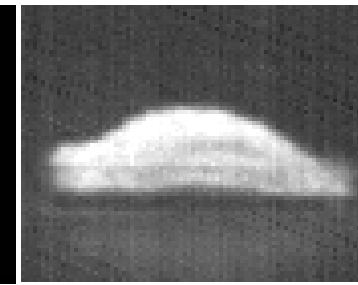
**540nm**



R=Ce<sup>3+</sup>(セリウム)

青色蛍光体

**410nm**



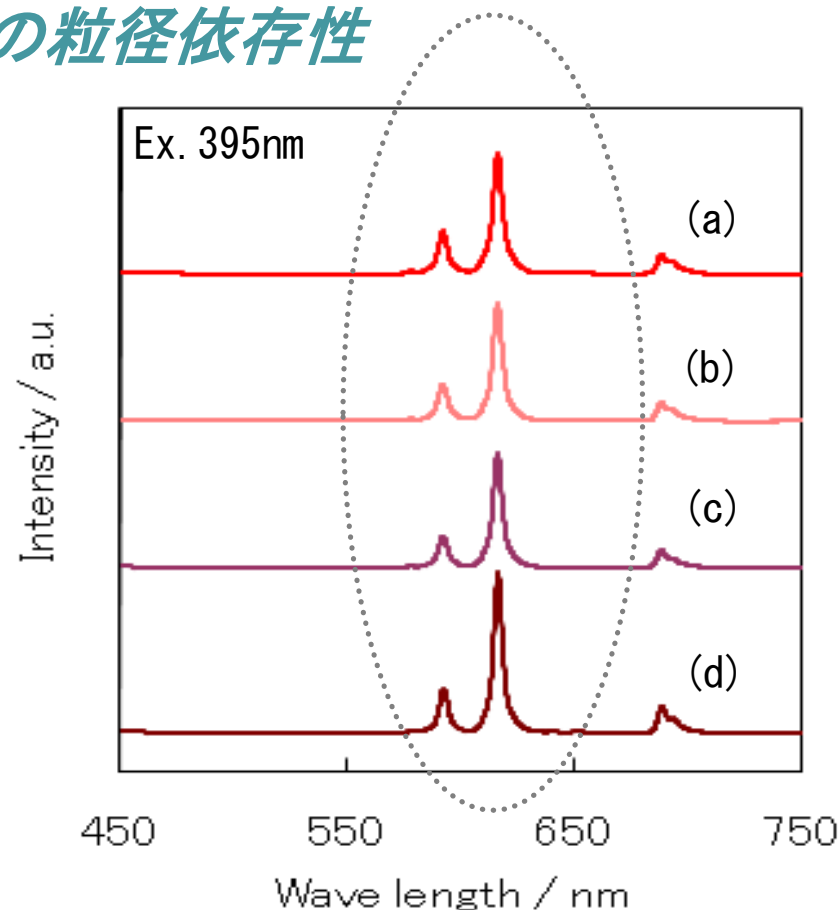
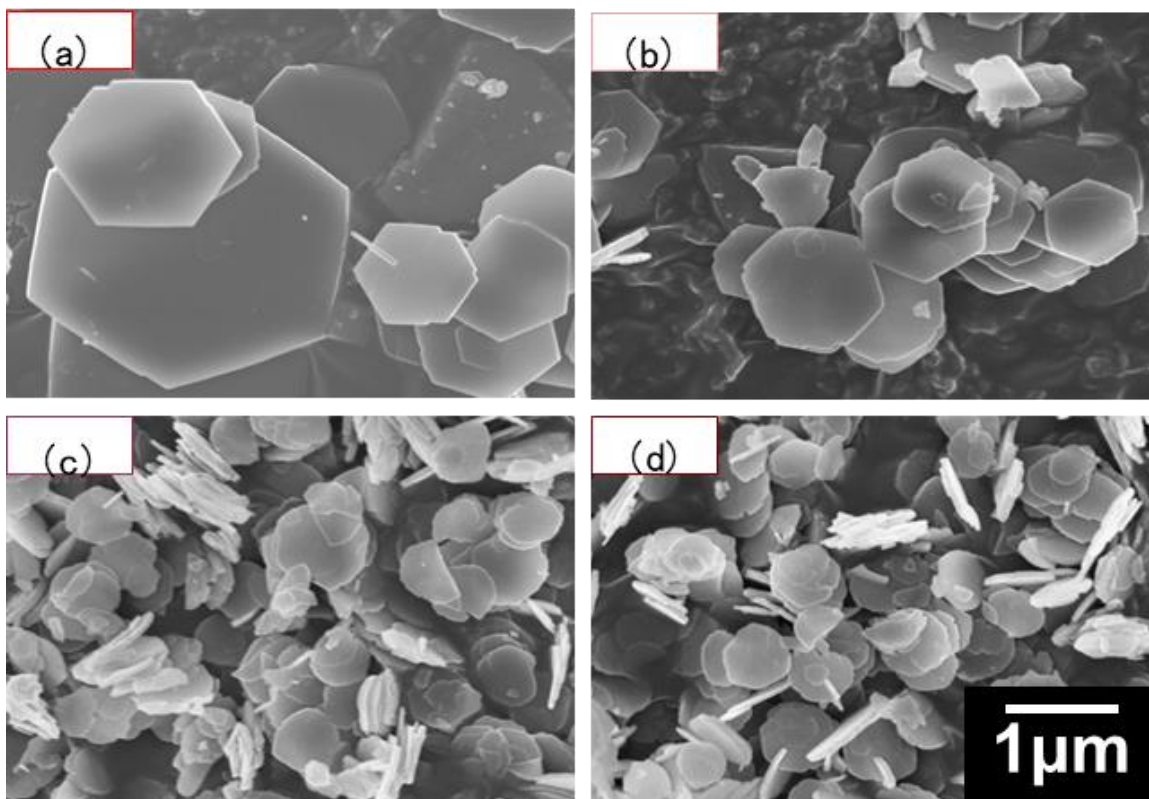
R=Nd<sup>3+</sup>(ネオジウム)

赤外線発光蛍光体

**1063nm**

# 新技術の特徴・従来技術との比較

赤色蛍光体(Eu交換ゼオライト)の発光特性の粒径依存性



- ゼオライト合成において粒子径制御が可能であるため、微細化による発光強度の減少が無い。

## 想定される用途

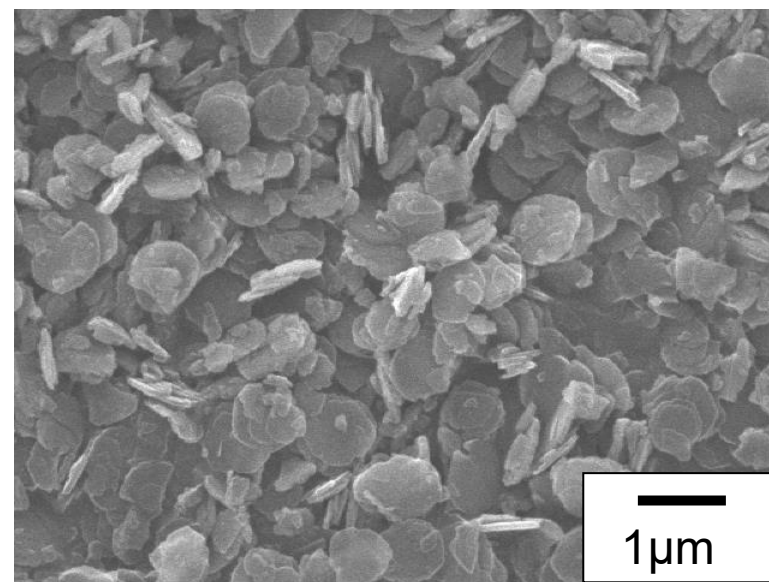
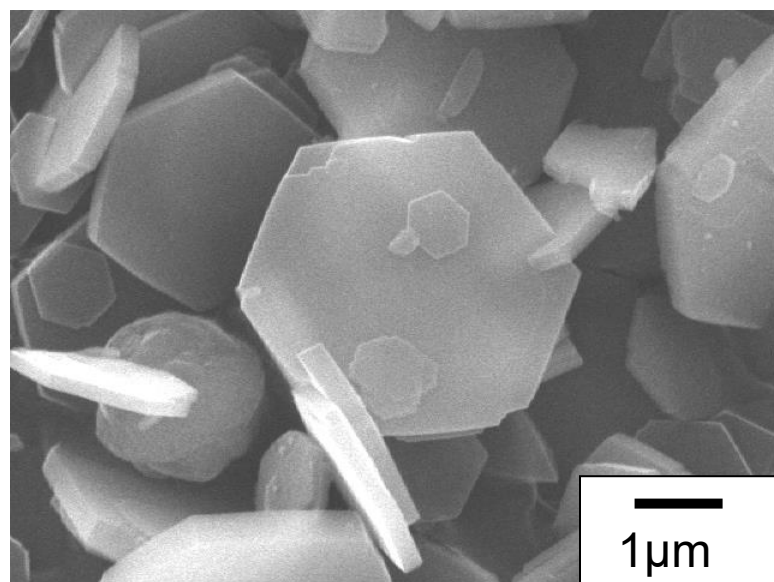
- セキュリティ印刷用顔料、特に近赤外発光蛍光体は、肉眼で視認できないため、セキュリティレベルが高いと期待される。
- 上記以外に、LED用発光顔料への利用も期待される。

## 実用化に向けた課題

- 現在、光の3原色(赤、青、緑)及び近赤外発光が可能な六角板状蛍光体まで開発済み。しかし、塗料や樹脂などへの複合化技術が未解決である。
- 実用化に向けて、用途によっては発光強度の増大も必要。
- 現在は紫外線励起発光蛍光体のみであるが、今後、可視光(青色光)励起蛍光体も開発する。

# 実用化に向けた課題

- 六角板状ゼオライトの粒径制御についても合成条件を検討し、用途に適した粒径の合成とその大量合成が課題である。



リンデQゼオライトの粒径制御例

## 企業への期待

- 混練・分散技術に必要な、表面修飾技術を持つ企業との共同開発を希望。
- 塗料、樹脂、紙、化粧品等へのフィラー混練技術を持つ、企業へのライセンス実施を希望。
- また、本技術の板状ゼオライトの大量合成技術を持つ企業を希望。



# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称: 板状蛍光体とそれを使用したディスプレイ
- 特許番号: 特許5034033
- 出願人: 栃木県、吉澤石灰工業株式会社
- 発明者: 松本泰治、細井栄、後藤義昭、伊東裕恭、山田隆之
  
- 発明の名称: 板状蛍光体とその利用
- 特許番号: 特許5279134
- 出願人: 栃木県、吉澤石灰工業株式会社
- 発明者: 松本泰治、細井栄、後藤義昭、岡村達也、山田隆之
  
- 発明の名称: 青色に発光する蛍光体とその製造方法および利用
- 特許番号: 特許5700326
- 出願人: 栃木県、吉澤石灰工業株式会社
- 発明者: 加藤栄、松本泰治、後藤義昭、伊東裕恭、岡村達也、山田隆之

## 産学連携の経歴

- 2005年-2011年 吉澤石灰工業株式会社、龍谷大学と共同研究実施
- 2007年 JST平成19年度シーズ発掘試験事業に採択
- 2008年 JST平成20年度地域ニーズ即応型事業に採択

# お問い合わせ先

栃木県産業技術センター  
技術交流部 技術企画室 山畑 雅之

TEL 028-670-3391

FAX 028-670-9430

e-mail [sangise-sougou@pref.tochigi.lg.jp](mailto:sangise-sougou@pref.tochigi.lg.jp)