トピックス

レアアース不要の三色発光蛍光体素材

省エネや温暖化対策が要請される中，白熱電球に替わる白色 LED や三波長型蛍光灯への切り替えが進んでいる．これに伴い，高輝度・高演色性の蛍光体原料であるレアアース（RE）のユーロピウム（Eu）やテルビウム（Tb）などの需要は拡大の一途をたどっている．5 年後には，Eu，Tb は，各々 90 億円，37 億円相当の需要が見込まれ，白色 LED や三波長型蛍光灯などの最終製品で約 1.1 兆円の市場規模が予測されている．しかしながら，RE の世界総産出量の 90％以上を占める中国の輸出規制や原料高騰の影響等，不安定な材料供給下で生産された蛍光体に，我が国の照明・ディスプレイ産業は依存している実態がある．先の見えない RE 資源課題を克服するために，国の希少金属代替材料開発プロジェクトでは，Eu，Tb 需要の 80％削減目標値を設定し，これら RE の回収再利用率の向上，発光効率の向上化による使用量の低減化などに取り組んでいるが，現在のところ，Eu ，Tb を使わない高輝度・高演色性蛍光体といった三色発光機能を有する代替え蛍光体素材の開発は目処がたっていない．

このような中，本研究チームは，紫外線（254nm，365nm）照射下で三色発光する蛍光体を，Eu，Tb 等の RE を使わないで，銀（Ag）を担持したゼオライトから創ることができた．ゼオライトは，化学的にはアルミノケイ酸塩で，分子サイズの空隙を多数有する微少な結晶からなる物質である．結晶を構成する主な原子であるケイ素（Si），酸素（O），アルミニウム（Al）のうち，Al の部分に負電荷が発生しているため，各種の陽イオンを強く担持結合できる．結晶構造の異なる各種のゼオライトに Ag イオン添加量を変え，空隙内に存在する Ag 担持量を変化することで，赤色，緑色，青色の三色発光する蛍光体を得た．ゼオライトの種類にアナルサイム，フォージャサイト，Na-P1 を用いた場合，それぞれ，赤色，緑色，青色の発光が認められた．どのゼオライト種でも，その陽イオン交換容量の 20～30％前後の Ag 担持量で，最も強い発光を示した．本蛍光現象のメカニズムは，ゼオライト結晶の格子や空隙の構造，および，それら構造への Ag の結合形態によって形作られる電子状態が関与していると思われるが，その詳細については，現在，実験的方法に加えて，第一原理計算も含めた理論的な手法によって，解析中である．

（愛媛大学大学院連合農学研究科　研究科長・教授　逸見彰男　連絡先：〒 790-8566　松山市樽味 3-5-7，E-mail：henmi@agr.ehime-u.ac.jp）
URL：http://web.agr.ehime-u.ac.jp/~soil/index.htm2008.2.htm

［2011 年 3 月 4 日原稿受付］

いぶし瓦製法を応用して リン酸鉄リチウムの高出力化を実現

大型機器用リチウムイオン電池の実用化のための新たな正極材料として，低環境負荷・レアメタルフリーという観点から $LiFePO_4$ が活発に研究されている．しかし，$LiFePO_4$ 正極では，活物質の電子伝導性・イオン伝導性が低く，十分な出力が取れないことが実用化のための妨げとなっている．電子伝導性を改善する方法として，活物質表面を導電性カーボンで被覆し，活物質粒子間の導電経路を形成することが検討されている．一般的に $LiFePO_4$ 前駆体粉末と固体の有機化合物を混合し熱分解することで $LiFePO_4$/C 複合体を調製している．しかし，この方法では，導電性カーボンが不均一に沈着し，導電性パスの形成に関わる以上のカーボンが必要となり，この必要以上なカーボンは電池の体積エネルギー密度の低下を招く．

今回開発した方法は，炭化水素ガスの熱分解を用いて粒子表面を導電性カーボンを被覆するものであり，$LiFePO_4$ 粒子表面に均一（厚さ約 1.5nm）なカーボン層が被覆できた．この方法は，兵庫県の伝統的な産業である“いぶし瓦製造法”を応用したものであり，このリチウムイオン電池正極材料への応用に先立って，この手法を使って耐候性・耐熱性に優れたピラミッド型電磁波吸収体の作製にも成功しており，この手法を用いた二件目の成功例である．

わずか 1.5wt％程度のカーボンを被覆するだけで，十分な充放電特性が得られ，10C あるいは 20C という高い電流レートでの放電においても，約 70％，60％の容量を取り出すことができ，しかも充放電を 100 サイクルくりかえした後においても 95％以上の電極利用率を保っていることが認められた．また，この手法ではカーボン被覆に要する時間は数分であることから，連続的な処理によって粉末を作製することが可能で，工業的観点からもすぐれた方法であり，電極材料のみならずさまざまな応用が期待される．

（兵庫県立大学大学院工学研究科　教授　中村龍哉　連絡先：〒 671-2201　姫路市書写 2167，E-mail：tatsuya@eng.u-hyogo.ac.jp）

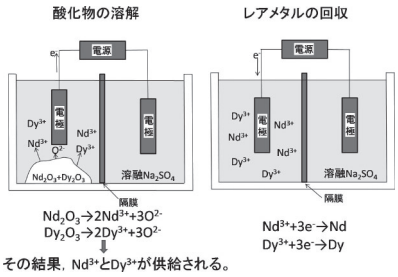
［2011 年 3 月 22 日原稿受付］

ネオジム磁石からのレアメタルの 新しい回収法の開発

秋田大学の福本倫久講師らの研究グループは，ネオジム磁石からのレアメタル（ネオジムおよびジスプロシウム）の新しい回収方法を開発した．

ネオジム磁石に用いられているネオジム（Nd）やジスプロシウム（Dy）は，輸入に依存し，輸出国の制限により日本国産業の大きな影響を及ぼす．そのため，リサイクル法の確立が急務となっている．しかし，これまでのリサイクル法では，酸溶液を使用するため，リサイクルにかかるコストが高く，ほとんど実施されていないのが実情である．

今回開発したリサイクル方法は，酸溶液を用いず，ネオジム酸化物およびジスプロシウム酸化物を溶融塩中に酸性溶解させ，酸化物をイオンとして溶融塩中に添加し，その後，電気化学的還元反応により金属としてネオジムとジスプロシウムを回収する方法である（下図）．この方法を用いることの利点としては，酸溶液を用いないため，安全であり，装置を簡略することができる．さらに，酸化物の溶解および金属イオンの金属として回収する際の最適条件を調べることによって，選択的に目的の金属を回収できる．溶融塩として硫酸ナトリウムを用い，白金電極を差し込み電気分解することにより，



溶融塩中の塩基度（酸化物イオン活量）を変化させることができることを，これまでの研究で明らかにした．そして，溶融塩中に酸化物を添加し，酸性溶解および塩基性溶解を起こす．本研究において，酸化ネオジムおよび酸化ジスプロシウムはともに酸性溶解を起こすことが明らかとなった．このようにして，溶融塩中に添加したネオジムイオンおよびジスプロシウムイオンを電気化学的還元反応により，金属として回収する方法に成功した．

今後の課題は，ネオジム磁石の構成元素である鉄酸化物およびホウ素酸化物を含む環境での元素選択回収を試み，現在のリサイクル温度の低温化が求められると考えている．

（秋田大学　大学院工学資源学研究科　講師　福本倫久　連絡先：〒 010-0852　秋田市手形学園町 1-1，E-mail：fukumoto@ipc.akita-u.ac.jp）