

緑色蛍光体 ($\text{LaPO}_4 : \text{Ce, Tb}$) のガラス化と希土類抽出

(独)産業技術総合研究所

赤 井 智 子

Extraction of rare earth from green phosphor ($\text{LaPO}_4 : \text{Ce, Tb}$) through vitrification

Tomoko Akai

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

昨年の尖閣諸島問題で中国からのレアアースの輸出が滞ったことから、レアアース資源の重要性が一般に認識されるようになった。この問題は昨年突如現れたものではなく、レアアースの生産が中国に偏在している一方で、ハイテク機器の性能を決める部材性能がレアアースに依存しており、特に重希土類については資源制約が厳しいことは認識されていた。そのため、4～5年前からレアアースの省使用・代替、リサイクル対策が集中的に進められるようになっていく。照明・ディスプレイの性能を決める部材である蛍光体には多くの場合レアアースが使われており、発光元素としての役割を果たす Tb または Eu が蛍光ランプ、LED、プラズマディスプレイ等で必須になっている。照明用途を見

れば、LED 照明の導入が脚光を浴びているものの、ベース照明の主力はまだ蛍光ランプであり、レアアース蛍光体の使用量の大きな割合を占めている。筆者らは、ガラスという切り口から希土類のリサイクル、低減技術の開発に携わっているが、ここでは、リサイクル技術を主体としてその内容を紹介したい。

2. ガラスを利用した蛍光体からの Tb 抽出

蛍光ランプには白色発光するレアアースを用いないハロリン酸カルシウム系の蛍光体を用いた一般色型と青、赤、緑の3色の希土類蛍光体を混合して白色とした三波長型の蛍光ランプがある。コンパクト型、電球型の蛍光ランプについては、安定性や色への要請からほぼ全量が三波長型となっている。直管型の蛍光ランプについては、まだ一般色も使われているが、演色性、効率の面から三波長型が次第に主流となっていく。蛍光ランプはテレビのようにリサイクルが義務づけられているわけではないが、各自自治体や事業者の自主努力によって次第にリサ

イクル率が向上している。蛍光ランプに使われる希土類蛍光体は長年の経緯でほぼ固定化されており、緑色は $\text{LaPO}_4:\text{Ce, Tb}$ (LAP)、青色は $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) または $(\text{SrBaCa})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_{12}:\text{Eu}$ (SCA)、赤色は $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (YOX) が使用されている。

蛍光ランプには直管型蛍光ランプで 2~5 g 程度、電球型蛍光ランプで 1~2 g 程度、コンパクト型蛍光ランプで 1~5 g 程度蛍光体を使用されている。また、蛍光体には、発光元素である Tb, Eu が少ないものでも数 wt%, 多いものになると 10 wt% 近く含まれていると言われている。つまり、十分な量が回収されれば、蛍光体の Tb, Eu 濃度はレアアース鉱山よりも高く、ここから希土類が抽出できれば廃蛍光体は有効な資源であると考えられる。

しかしながら、実際の回収蛍光体にどの程度の希土類が含まれるかは回収方法に依存している。一番含有量が低くなる場合としては、すべての蛍光ランプを破碎し、金属を取り除いた後にガラスを洗浄して得られるスラッジであり、Eu, Tb の含有量としては、0.2% 程度であり、あまり高いとは言えない¹⁾。一方、直管蛍光ランプの両端をカットして、管内に送風して蛍光体のみを回収する方法があり、そのうちでも三波長蛍光ランプのみを選別して回収するシステムも実用化されている。この方法で回収した場合、三波長蛍光体中の Tb, Eu の量と同等程度の蛍光体が回収される。三波長蛍光体中の Tb, Eu の濃度は Tb_2O_3 が 5.3%, Eu_2O_3 が 2.6% という報告があるが、この方法で回収された蛍光体の Tb, Eu 濃度は非常に高いと言える。

回収された蛍光体を酸によって溶解させ、その後溶媒抽出法によって希土類を相互分離する試みはいくつか行われてきた¹⁾²⁾。(希土類を含む水溶液と抽出剤を含む有機溶媒を接触させると希土類イオンが抽出剤と錯形成することで有機溶媒に抽出される。その抽出率は水溶液側の pH によって変化するが、それが希土類イオンによって異なることを利用して希土類元素を相

互分離する方法が溶媒抽出法であり希土類原料の精製に一般的に用いられている。) ランプ用蛍光体は $\text{LaPO}_4:\text{Ce, Tb}$ を除いて酸に溶解するため、Eu や Y についてみれば基礎的な回収技術は確立されている。酸に難溶な $\text{LaPO}_4:\text{Ce, Tb}$ については、メカニカルミリングによって微粉化させて酸に溶解させる研究もおこなわれているが、高コストとなるという欠点がある。また、難溶な無機物を分解する工業プロセスとしてアルカリ融解があるが、希土類の溶媒抽出が酸性領域で行われるために、融解液を中和し、酸性にするためには酸が多量に必要となるという欠点もある。一方、リン酸塩ガラスを考えてみたところ、アルカリを多く含むものはリン酸塩ガラスは酸に可溶なものも多い。そのため、上記の緑色蛍光体 $\text{LaPO}_4:\text{Ce, Tb}$ にリン酸成分とアルカリ成分を加えて、ガラス化した後に酸溶解ができないかを考え、研究を行った。

$\text{La}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系のガラスは光学ガラスのベース組成として研究されており、0.3 La_2O_3 -0.7 P_2O_5 付近でガラス化することが知られているが³⁾、ナトリウムを含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系のガラス化領域は文献が見当たらなかったため、まずその検討を行った。図 1 にそのガラス

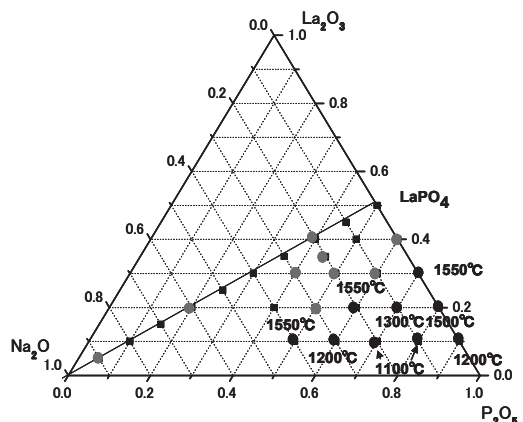


図 1 $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ のガラス化範囲。(●は 1550°C まで加熱しても溶解しなかった組成 ●が溶解後ガラス化した組成)

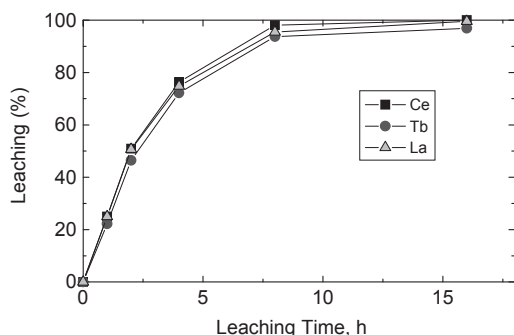


図2 ガラス化した緑色蛍光体の抽出率の時間依存性
(処理条件: (90℃, 2 mol/dm³))

化領域を示す。また、ガラス化して得られた試料の90℃における1N, 2Nの硝酸に対しての溶解性を調べたところ、酸に対しての溶解性を高めるためにはナトリウムを30 mol%以上加える必要があった。実用性を考えると熔融温度はできるだけ低く、ナトリウム、リン酸の添加剤はできるだけ少なくする必要があることを考慮して、これらのデータから30 Na₂O-10 La₂O₃-40 P₂O₅に近い組成となるようにLaPO₄:Ce, Tbに添加剤を加えることが適切と考えた。市販の蛍光体LaPO₄:Ce, Tbに(NH₄)₂H₂PO₄と炭酸ナトリウムを添加し、ガラスを作製した。その後、480 μm以下となるように分級した場合の浸出率を図2に示す。工業レベルの融剤としてはリン鉱石等を用いることも検討したが、高融点のリン酸カルシウム系の結晶が析出するために困難であると考えられた。そのため光学ガラスで用いられるようにリン酸と炭酸ナトリウムを用いてガラス化することが適切であると考え、その原料を用いて同様な操作が行えることを確認した。

本方法は融剤を用いるという欠点はあるが、溶液のpH調整を行うことで、Laを沈殿させ、その後、ナトリウムとリン成分を濃縮回収することで加える融剤を再利用することも可能

であると考えられる。この回収された液から希土類が回収する方法についても研究が行われ、それが可能であることが示されている。

3. おわりに

本稿では、そのままでは溶解処理が難しい蛍光体廃棄物を一度ガラス化し、その後酸浸出させる手法を提案した。残念ながら現段階ではコスト高であり実施することは難しい。しかしながら比較的資源存在量が少ない元素であるTbについては、長期的には採算のあう価格になる可能性は高いと考えられる。

筆者はこの研究を通じて、ガラスは組成によって化学的安定性を制御することができるので、水では溶けないが、酸で加熱すれば溶ける程度の安定性のガラスとして、枯渇性の元素を閉じ込めて長期に適切に保存するという技術を考えるべきではないかと感じた。実用的な観点から言えば、保管処分を可能にする法制度やその価格をまかなう長期資源投資システムが必要であるが、何が技術的に可能なのかについてはガラスの研究者として提示していく必要があるのではないだろうか。

参考文献

- 1) 高橋徹, 高野明富, 斎藤隆之, 長野伸泰, 平井伸治, 島影和宜, 資源と素材 Vol. 117, p. 579 (2001)
- 2) 高橋徹, 富田恵一, 作田庸一, 高野明富, 北海道立工業試験所報告, No. 293, p. 7 (1994)
- 3) M. Karamulut, E. Metwalli, and R. K. Brow, J. Non-Cryst. Solids, 283, 211 (2001).
- 4) 永井秀典 金属資源レポート, p. 45 2010年11月
- 5) 赤井智子, 今村俊徳, 山下勝, 日本セラミックス協会 2012 年年会要旨集

謝辞 蛍光体のガラス化酸処理法抽出は独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構「希少金属回収技術研究開発事業」によって行われました。