



# 色調可変型希土類蛍光体の可能性

町田 憲一\*

## Possible Performance of Color-Changeable Rare Earth Phosphors

**Key Words** : Phosphors, Color-Changing, Rare Earth Complexes, Redox Reactron

### 1. はじめに

希土類イオンは、外部から遮蔽された4f軌道に電子をもち、これらの遷移に基づく良好な発光(蛍光あるいはレーザー光)を示す。Eu<sup>3+</sup>を付活したY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>は強い赤色光を示し、カラーテレビ用ブラウン管の赤色蛍光体として用いられていることは周知の通りである。また、Ce<sup>3+</sup>を付活したYA1O<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>は近紫外に発光を与え、Tb<sup>3+</sup>を付活したY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>は緑色

が変化することで当然その電子配置も変化し、その結果発光色調は3価のそれとは全く異なったものとなる<sup>1)</sup>。

図1に、希土類イオンの酸化還元電位(標準水素電極電位を基準とした水溶液中での値)<sup>2)</sup>と発光色調との関係を示す。希土類イオンのうちEuの価数は、2価と3価との間で電気化学的に容易に変換でき、この価数の変化に伴って発光色調は大幅に変化する(Eu<sup>2+</sup>…主として青色、Eu<sup>3+</sup>…赤色)。すなわち従来の蛍光体で

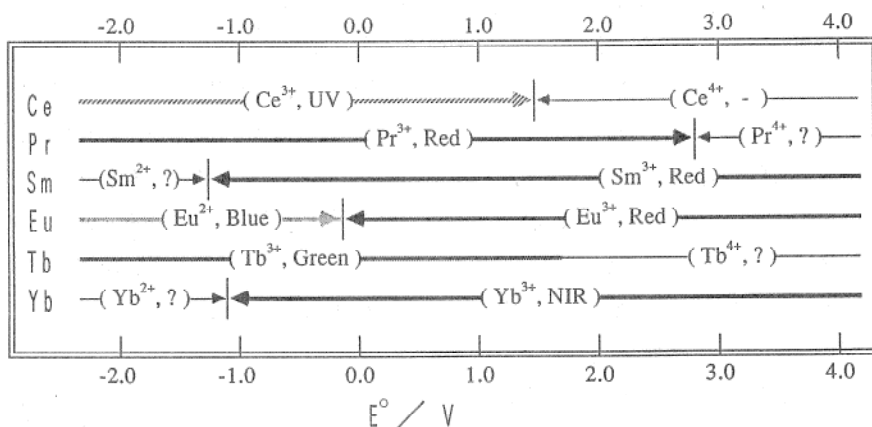
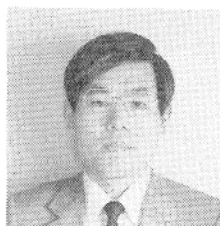


図1 希土類イオンの酸化還元電位と発光色調

蛍光体となる<sup>1)</sup>。

一方、希土類イオンは通常3価が安定であるが、これらのうちの幾つかは3価以外にも2価(Sm<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, Yb<sup>2+</sup>)および4価(Ce<sup>4+</sup>, Pr<sup>4+</sup>, Tb<sup>4+</sup>)で存在することができる。ここで、価数

は、様々な色調を得るのに複数の蛍光体を物理的に混合したものを用いていたが、外部からの刺激で発光色調が変化する色調可変型蛍光体を実現できれば、単独の蛍光体で複数の色調を表示することも可能となる。ここで 15-crown-5 ether (C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, 15C5 と略す)と 2,2'-bipyridine ((C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>, bpy と略す)を配位子とするユロピウム錯体, Eu-15C5 および Eu-bpy は、2価で強い青色を示す錯体(前者)と3価で鮮やかな赤色を示す錯体(後者)の代表的な例である<sup>3),4)</sup>。本稿では、筆者らが上記



\*Ken-ichi MACHIDA  
1954年5月3日生  
昭和57年大阪大学大学院工学研究科修了  
現在、大阪大学工学部応用化学科、助教授、工学博士、無機工業化学、  
TEL 06-877-5111

の錯体について最近検討した色調可変特性<sup>5)</sup>について紹介する。

## 2. $\text{Eu}^{3+/2+}$ に基づく酸化還元特性

まず,  $\text{EuCl}_3/\text{EuCl}_2$  を含む乾燥メタノール溶液中で,  $\text{Eu}^{3+/2+}$  の酸化還元挙動を電位走査法を用いて調べたところ, 酸化および還元側に良好な応答ピークが観測された。これらのピーク位置から,  $\text{Eu}^{3+/2+}$  に基づく酸化還元電位はおよそ  $-150\text{mV}$  (飽和カロメル電極電位に対して) となることが明らかとなった。

一方  $\text{Eu-15C5}$  と  $\text{Eu-bpy}$  錯体も,  $\text{Eu}^{3+/2+}$  に基づく良好な酸化還元挙動を示し, これらの電位は  $\text{Eu-15C5}$  で  $-65\text{mV}$ ,  $\text{Eu-bpy}$  で  $-200\text{mV}$  となる。これらの値は, 配位子を加えない  $\text{EuCl}_3/\text{EuCl}_2$  のみの場合の  $-150\text{mV}$  と比べ, それぞれ正および負側の電位へシフトしている。この結果は, 各価数のユウロピウム錯体の安定性と密接に関連し,  $\text{Eu-15C5}$  錯体では 2 価,  $\text{Eu-bpy}$  錯体では 3 価がより安定であることを示している。

## 3. 分極条件と発光特性

図 2 に,  $\text{Eu-15C5}$  および  $\text{Eu-bpy}$  錯体単独な

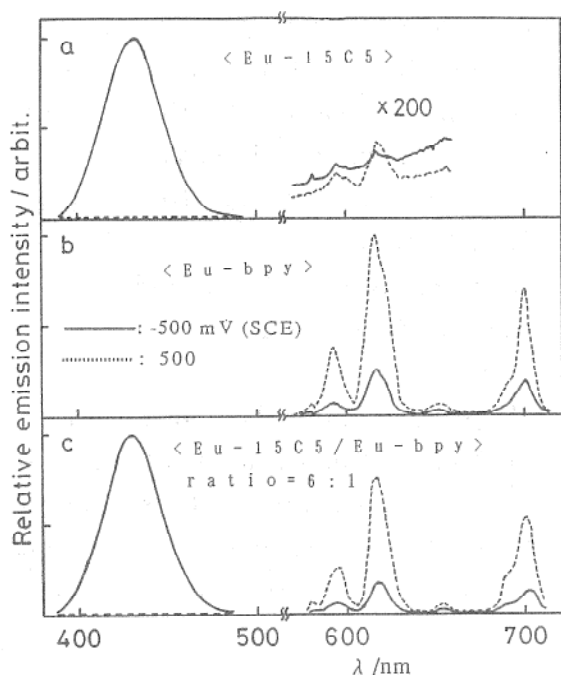


図 2  $\text{Eu-15C5}$  および  $\text{Eu-bdy}$  錯体の分極電位と発光スペクトル

らびにこれらの錯体の混合物を含む無水メタノール溶液を,  $-450\text{mV}$  および  $+500\text{mV}$  で電解した際の発光スペクトルを示す。なお, 測定には  $1\text{mm}$  の行路長をもつ石英製の薄層セルを用いており, 示したスペクトルは負側の分極でおよそ 2~3 時間後, 正側の分極では 0.5~1 時間後に得られたものである。ここで, 負側と正側の分極時間の違いは, 錯体の酸化還元電位と各側の分極電位とを比べると, 負側の分極電位間の幅が小さいのに対し, 正側の方では逆に電位間の幅が大きくなっているためである。

図 2a に  $\text{Eu-15C5}$  錯体の分極条件と発光スペクトルを示す。まず,  $-450\text{mV}$  での分極により溶液層は強い青色光を示し,  $420\text{nm}$  付近に大きなピークをもつスペクトルを与える。一方,  $500\text{mV}$  の分極では上記のピークが消失すると共に  $600\text{nm}$  付近の線スペクトルが若干増大する。このため, 淡い赤色の発光が溶液層から観測される。この一連の変化は可逆的であり, 青色と淡い赤色との間の良好な色調可変特性が得られる。ここで,  $\text{Eu}^{3+}-15\text{C5}$  の赤色発光が非常に弱い原因は,  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの電子遷移が禁制であることによる。そのため, このイオンは直接励起エネルギーを吸収することができず, 従って何らかの増感剤を必要とする。残念なことに  $15\text{C5}$  にはそのような能力はないが, 後述する  $\text{bpy}$  は増感作用をもっている。

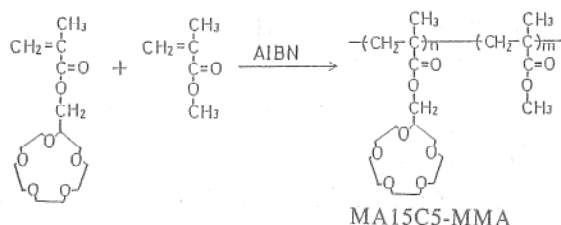
図 2b は  $\text{Eu-bpy}$  の結果を示したもので,  $+500\text{mV}$  で分極することにより鮮やかな赤色が観測された。しかしながら,  $-450\text{mV}$  に分極しても青色の発光は見られず, 赤色光の強度が低下するのみであった。これは  $\text{Eu}^{2+}$  イオンにより吸収されたエネルギーが  $\text{bpy}$  へ移動し, 無輻射的に失活するためと考えられる。

一方,  $\text{Eu-15C5}$  と  $\text{Eu-bpy}$  とを混合すると, 青色と赤色との間で良好な色調可変特性が出現した。図 2c は,  $\text{Eu-15C5}$  と  $\text{Eu-bpy}$  とをモル比 6:1 で混合したときの結果である。 $-450\text{mV}$  で分極した場合には,  $\text{Eu}^{2+}-15\text{C5}$  錯体からの発光 ( $420\text{nm}$ ) が支配的となり, また正に分極すると  $600\text{nm}$  付近で  $\text{Eu}^{3+}-\text{bpy}$  による発光が増大する。以上より,  $\text{Eu-15C5}$  と  $\text{Eu-bpy}$  錯体とを混合することで, コントラストが十分にとれた

青色—赤色間の色調可変応答が実現する。

#### 4. ポリマー被覆電極の発光特性

ポリマー被覆電極は、電気化学的に活性な物質を内部に取り込み保持できることから、電極触媒、センサプローブ、機能性素子として



反応スキーム

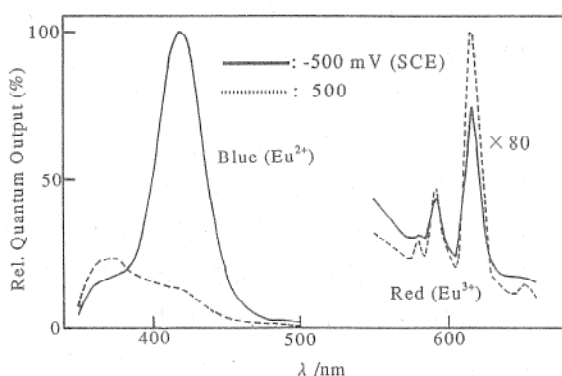


図3 MA15C5-MMA 被覆電極の分極電位と発光スペクトル

有望視されている。一方、上述のように  $\text{Eu}^{2+}$  あるいは  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの crown ether および bipyridine 錯体は強い発光を示すことから<sup>3),4)</sup>、最近これらの配位子を高分子鎖に結合した有機固体蛍光体の開発が試みられている<sup>6),7)</sup>。そこで、15C5を側鎖にもつ高分子配位子を下記のスキームで合成し、これを被覆した電極を作製した。

上記の電極を分極した際の発光スペクトルを図3に示す。錯体の場合と同様に、 $-500\text{mV}$  の分極で  $420\text{nm}$  付近にピークをもつ青色の発光が観測され、また  $+500\text{mV}$  で分極すると青色光が消失すると共に、高分子錯体からは淡い赤色光が観測された。このことは、実用に即した高分子固体でも溶液中の錯体と同様に色調可変特性を示すという点で注目される。

#### 5. おわりに

本稿では、希土類とりわけユロピウムイオンの価数を電気化学的にコントロールすることにより、色調可変型の蛍光特性が出現することを示した。この特性は、一つの蛍光体で複数の色を順次発光させることを可能にし、多彩な色調が要求される照明器具などへの応用が期待される。しかし、実用化には多くの問題があり、その一つは発光部に電極や電解質層を設けなければならない、構成が複雑になることである。また第二としては、色調の変化が電子の移行や陰イオンの移動を伴うため、色調をスイッチさせる際の応答速度が低いことである。今後は、電極や電解質をも含めた発光部全体の構成について総合的に検討して行くつもりである。

最後に、本研究は矢崎科学技術振興記念財団からの援助をもとに行ったものであり、ここに感謝申し上げる次第です。

#### 参考文献

- 1) 加納 剛, 柳田博明編「レア・アース—その物性と応用—」, 技報堂 (1980), pp. 173—192.
- 2) D. Dobos, "Electrochemical Data," Elsevier Sci. (1975), pp.250—261.
- 3) G. Adachi, K. Tomokiyo, K. Sorita, and J. Shiokawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 914 (1980).
- 4) S. P. Sinha, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 189 (1966).
- 5) N. Higashiyama, K. Machida, and G. Adachi, Chem. Express. in contribution.
- 6) N. Higashiyama, H. Nakamura, T. Mishima, J. Shiokawa, and G. Adachi, J. Electrochem. Soc., 138, 594 (1991).
- 7) E. Banks, Y. Okamoto, and Y. Uebe, J. Appl. Polymer Soc., 25, 359 (1980).