

金属イオンと蛍光色の関連性

兵庫県立神戸高等学校自然科学研究会化学班

2年 後藤七海 土井祥湖

実験

99.999%の硫化亜鉛を基体とし、付活剤に硫酸銅(Ⅱ)を加えて蛍光体を作った。

- 硫化亜鉛 ZnS ... 10 g
- 硫黄 S (99.9999%) ... 0.1 g
- 塩化ナトリウム NaCl (99.98%) ... 0.1 g
- 塩化カリウム KCl (99.9%) ... 0.1 g
- 硫酸銅(Ⅱ) ... 0.15 mL

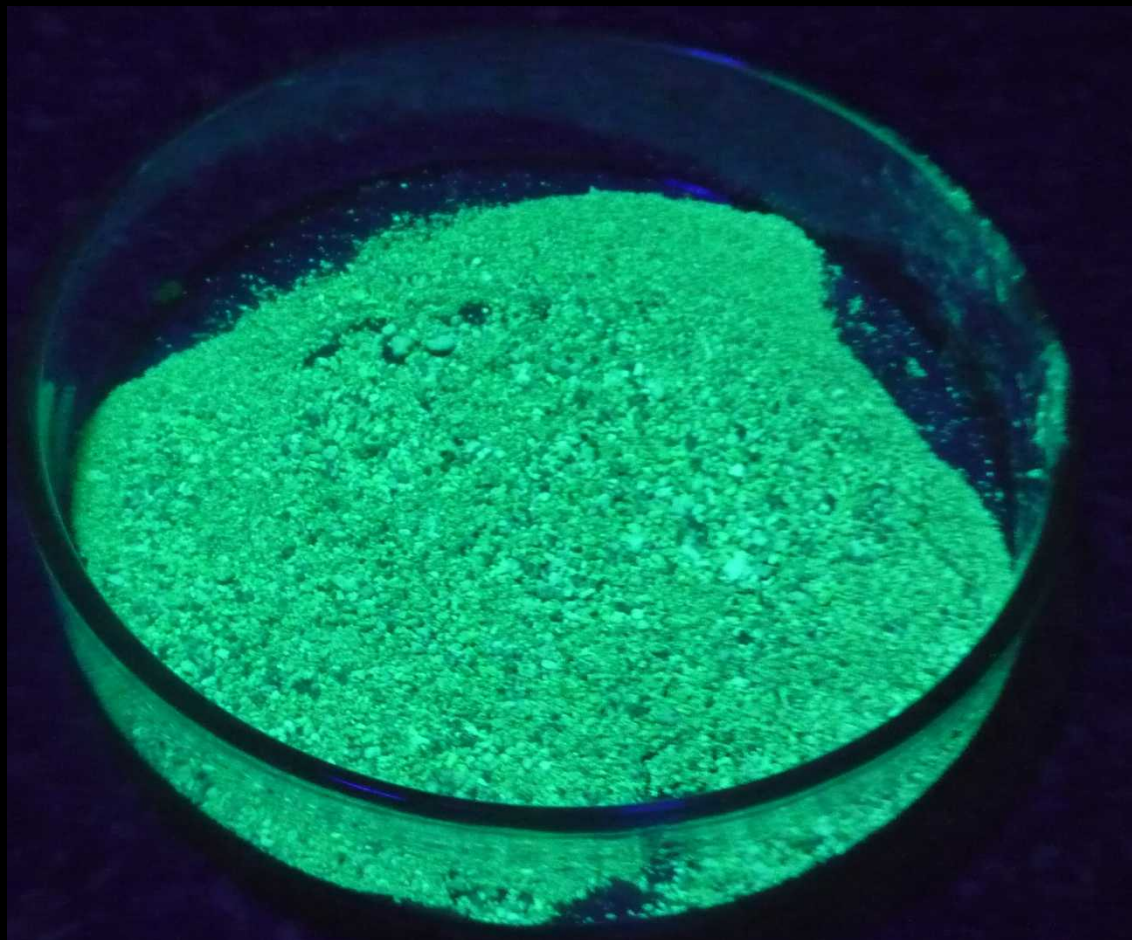
→0.25 mol/Lの水溶液



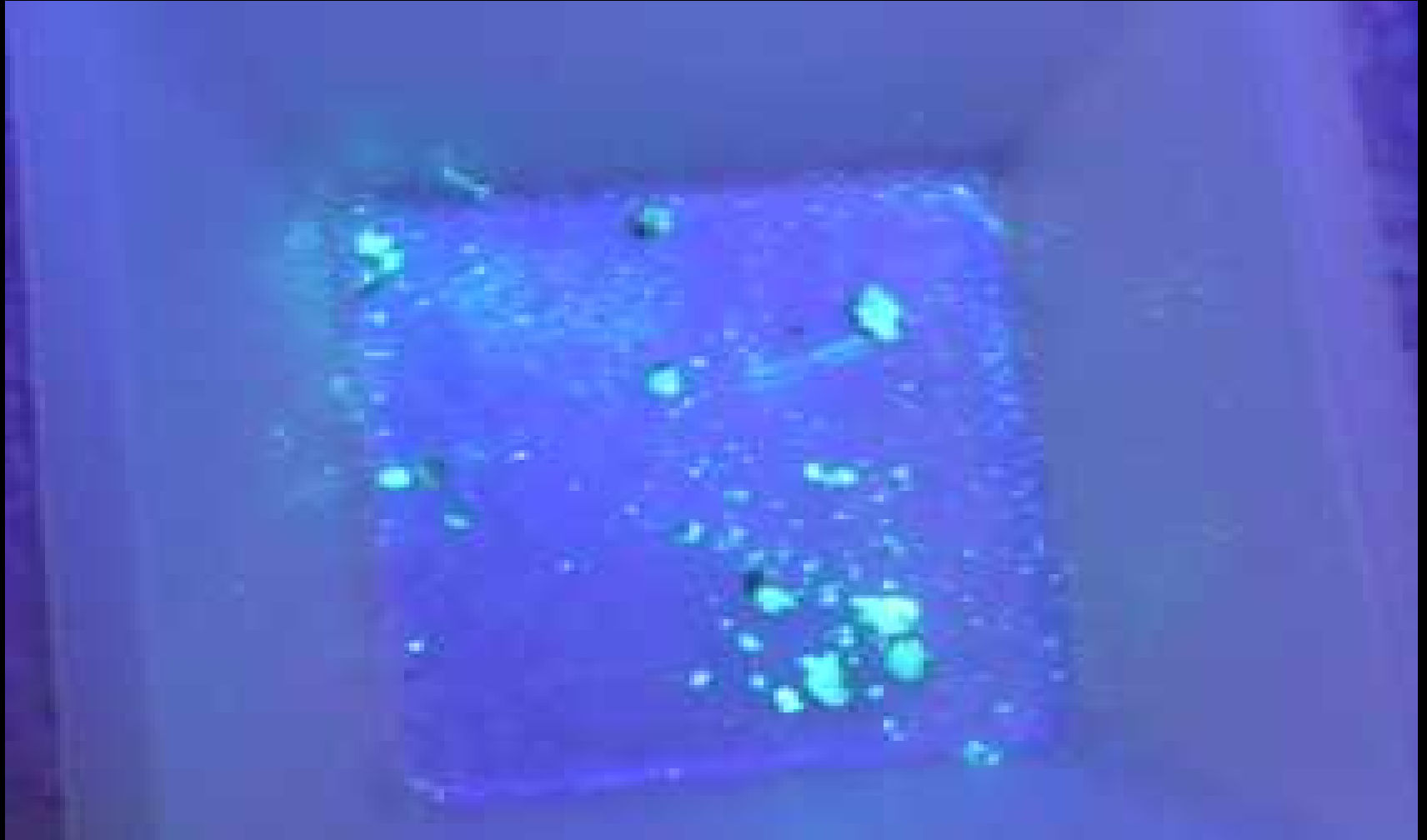
100分間強熱



硫酸銅(Ⅱ)
綠色螢光体



硫酸銅(Ⅱ)
青色蛍光体



硫酸銅(Ⅱ)を付活剤として加えた蛍光体の中に青色の蛍光体が少量得られた。

原因 → 不純物の混入？



目的

様々な金属元素を付活剤として加えて蛍光体を作り、蛍光スペクトルを比較することで不純物の特定を行う。

実験1

99.999%の硫化亜鉛を基体とし付活剤を加えて蛍光体を作る。
約369nmの紫外線ランプを当て、蛍光のスペクトルを調べた。

- ・ 硫化亜鉛 ZnS 10 g
- ・ 硫黄 S (99.9999%) 0.1 g
- ・ 塩化ナトリウム NaCl (99.98%) 0.1 g
- ・ 塩化カリウム KCl (99.9%) 0.1 g
- ・ **付活剤** 0.15 mL

※0.25 mol/Lの水溶液



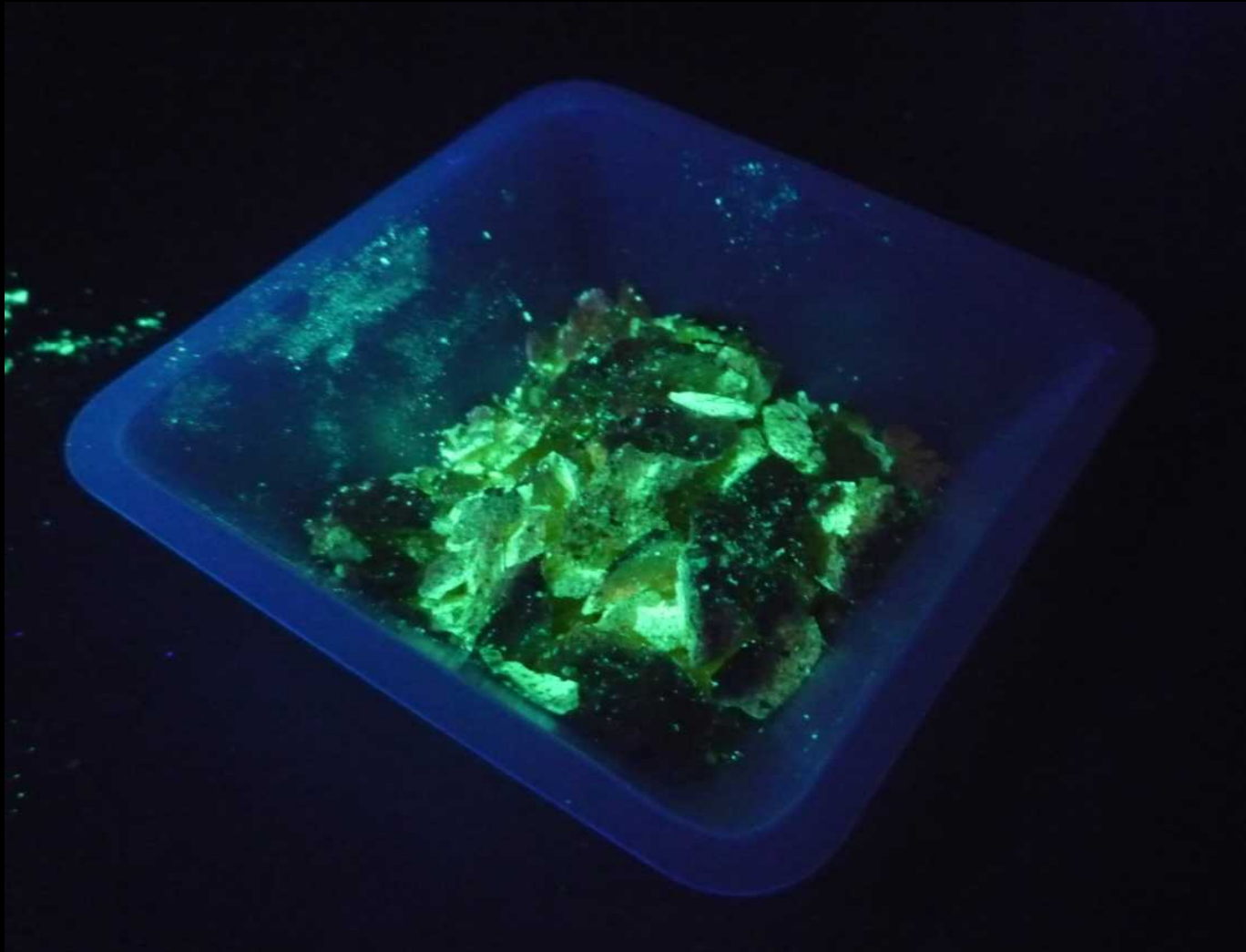
100分間強熱

使用した付活剤

酸化イットリウム
硫酸マンガン
酸化ニッケル

実験結果

酸化ニッケル(Ⅱ)



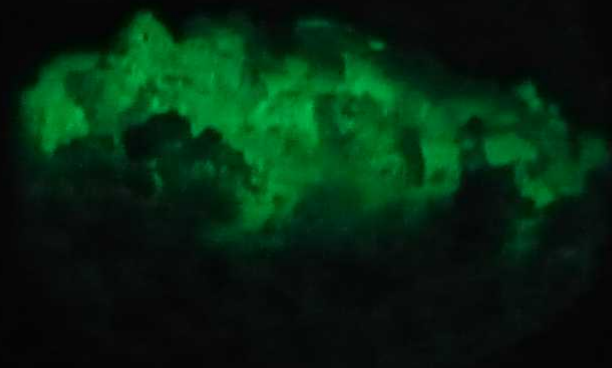
硫酸マンガン(Ⅱ)



酸化イットリウム(Ⅲ)
緑色蛍光体(外側)



酸化イットリウム(Ⅲ)
緑色残光



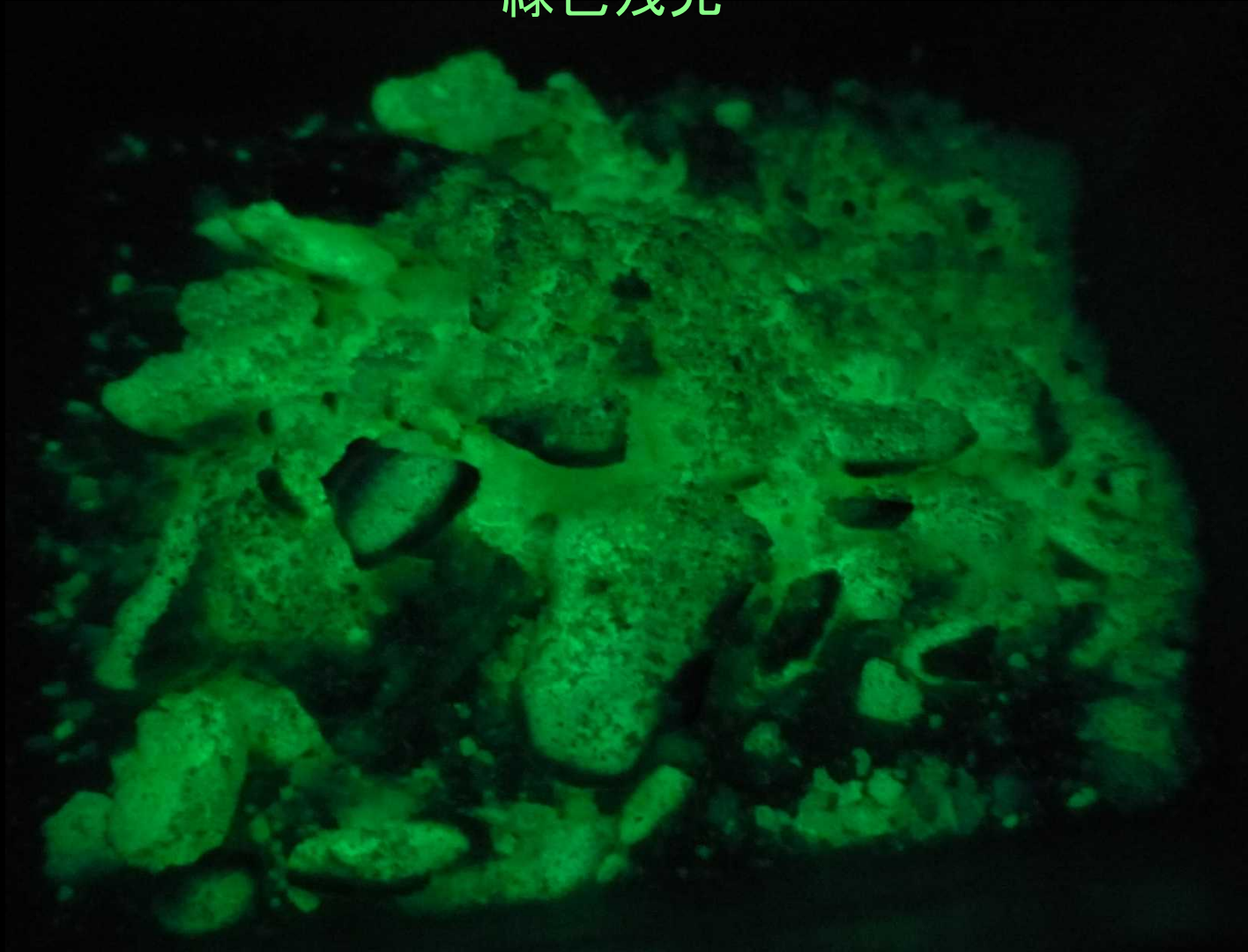
酸化イットリウム(Ⅲ)
青色蛍光体(内側)



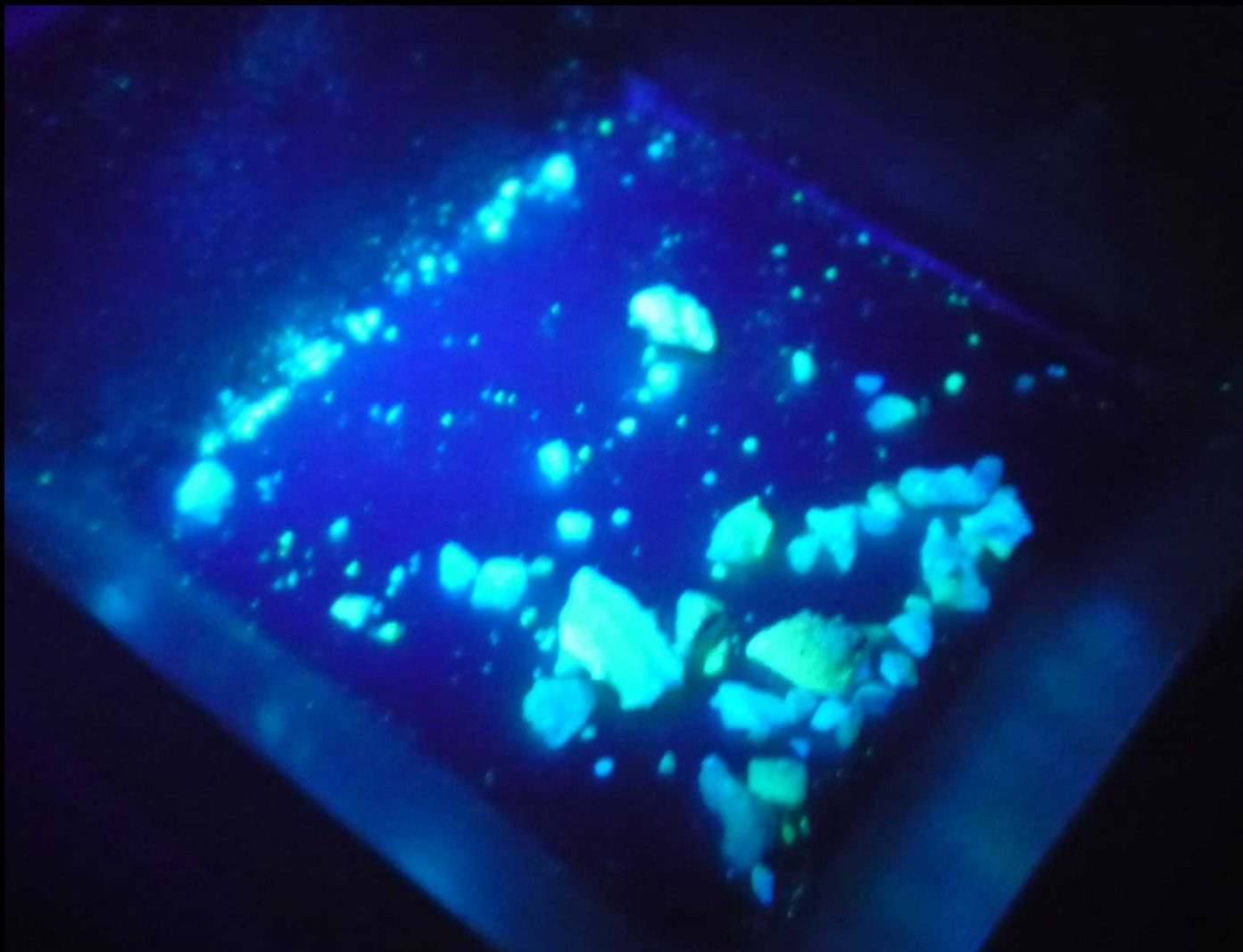
付活剤なしの蛍光体（外側）



付活剤なしの蛍光体 (外側)
緑色残光



付活剤なしの蛍光体（内側）

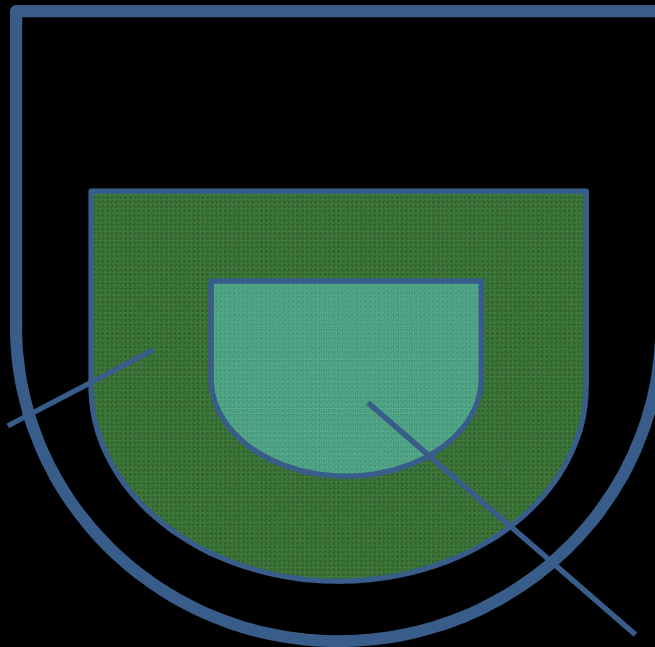


硫酸マンガン(Ⅱ)・酸化イットリウム(Ⅲ)・付活剤なし
これらの蛍光体では外側と内側で異なる色の蛍光を発した。

紫外線ランプを消し
ても光を発し続けた



残光性蛍光体



酸化イットリウム(Ⅲ)
付活剤なしの場合

外側とは異なる
色を発する蛍光体

残光 とは ？

紫外線による外部からの刺激を失った後でも光を発し続ける現象のこと。

残光時間は蛍光体(付活剤)によって異なる。

※今回は残光性蛍光体を単に残光体と呼ぶことにする。

仮説

1. 強熱が不十分。
2. 強熱時の熱の伝わり方が不均一。
3. 場所によって酸素と触れあっていなかったため外側とは異なる結合をしている。



- ① 強熱時間を延長する。
- ② 全体に伝わる熱が均一になるよう電気炉を用いる。
- ③ 酸素と触れあうように内側の蛍光体を砕いて、るつぼの蓋をせずに強熱する。
- ③ 内側の蛍光体のみ、るつぼの蓋をして再び強熱する。

仮説1より、付活剤の種類を

酸化クロム(Ⅲ)

硫酸マンガン(Ⅱ)

酸化イットリウム(Ⅲ)

酸化ニッケル(Ⅱ) に増やして、
強熱時間を120分に変更し実験を行った。

硫酸マンガン(Ⅱ)
黄緑色蛍光体(外側)



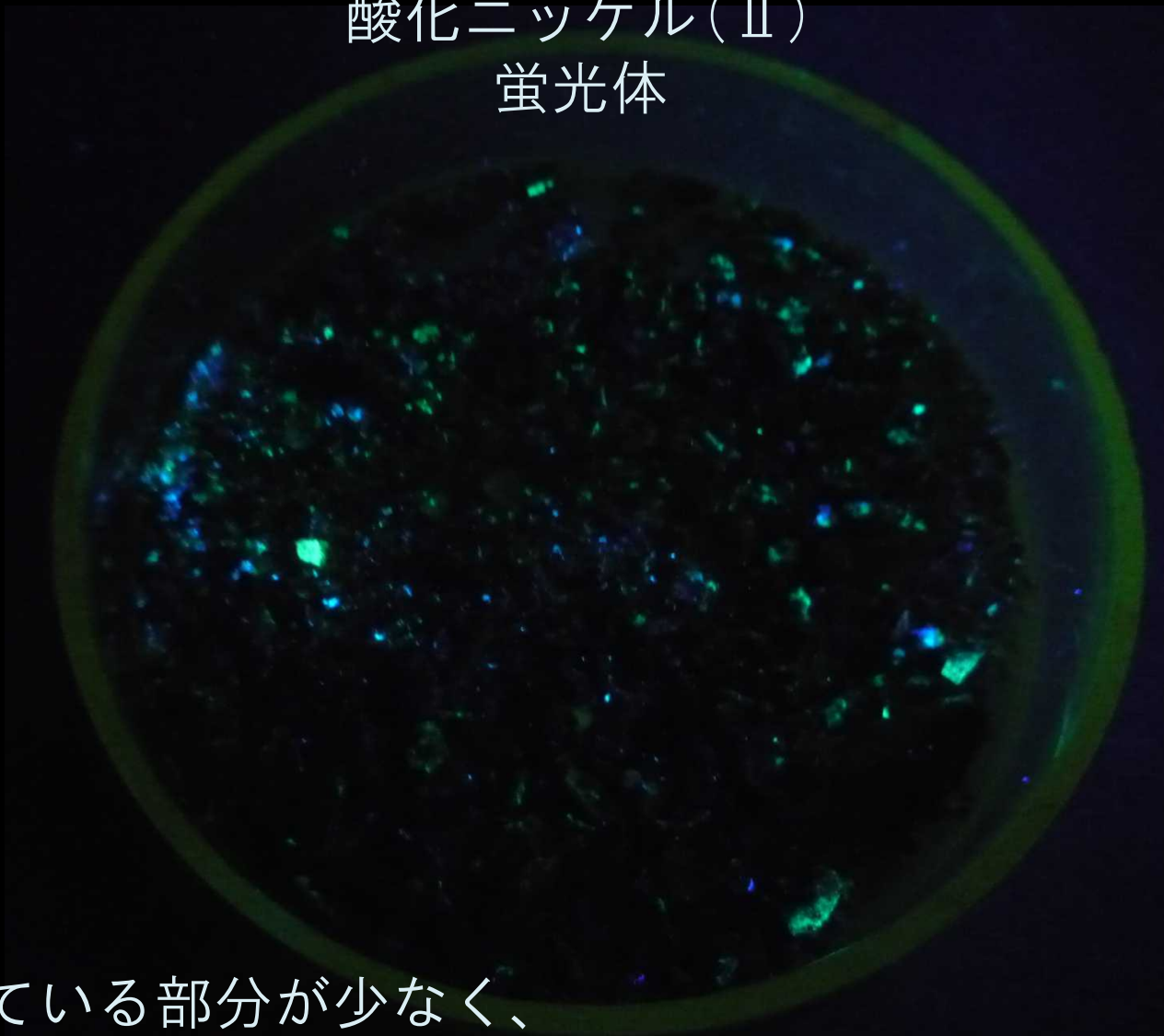
硫酸マンガン(Ⅱ)
黄緑色残光



硫酸マンガン(Ⅱ)
橙色蛍光体(内側)

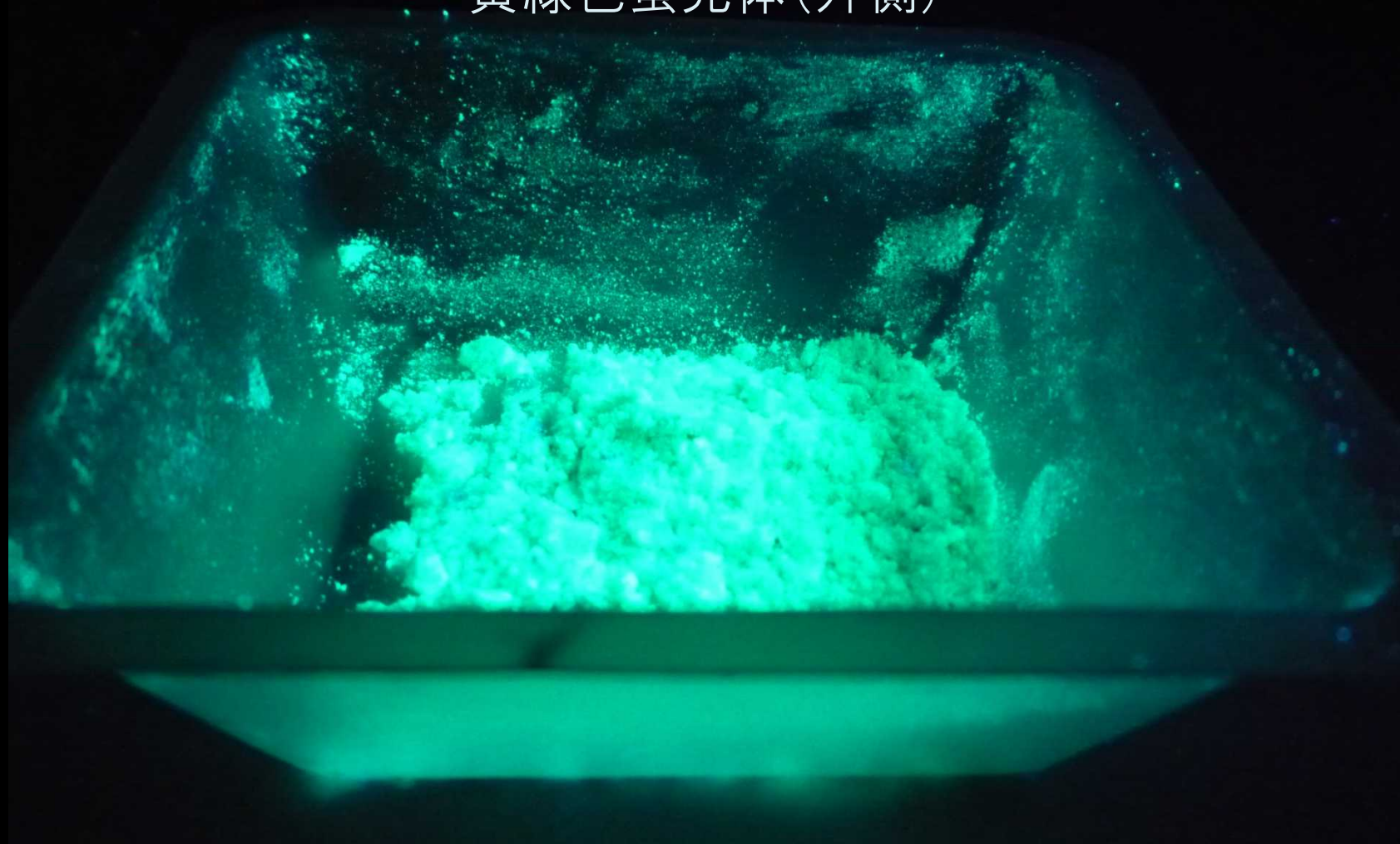


酸化ニッケル(Ⅱ)
蛍光体

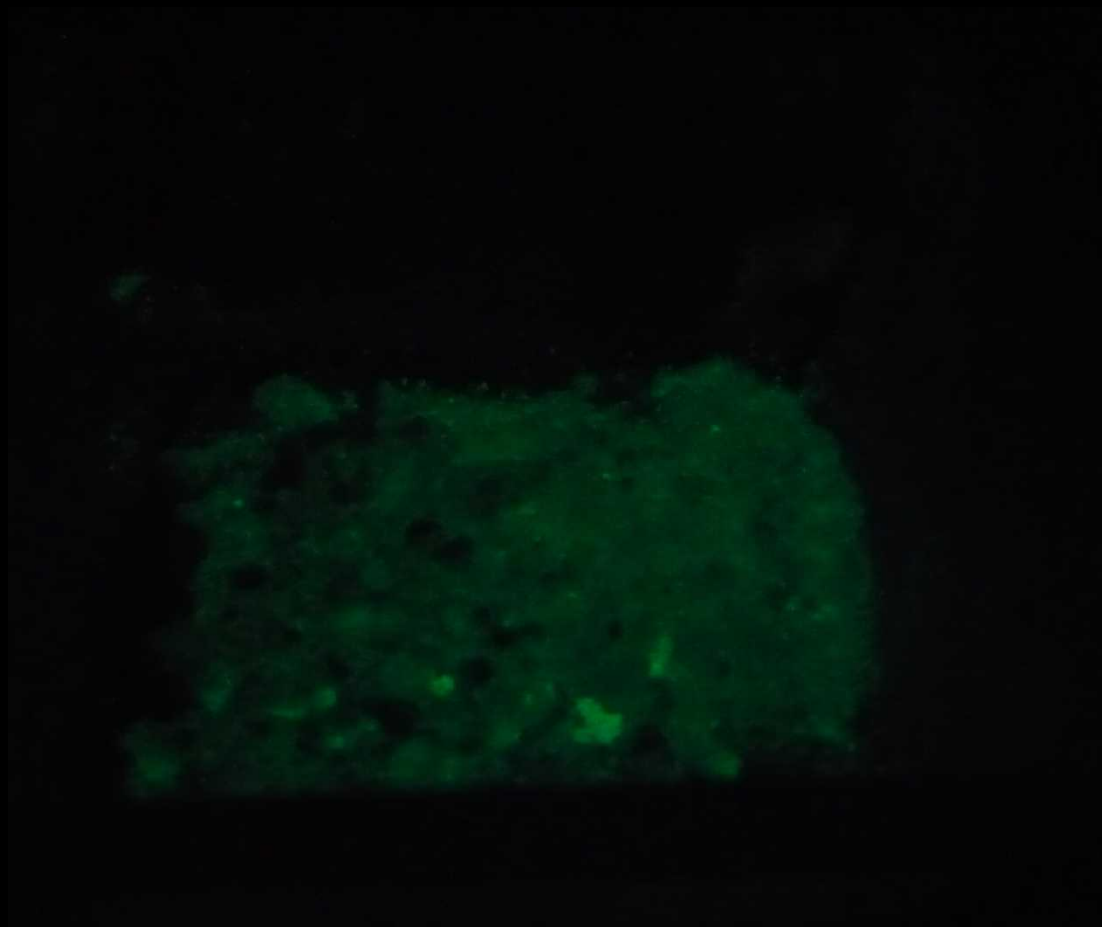


(蛍光している部分が少なく、
蛍光体がなめらかだったため選別できなかった。)

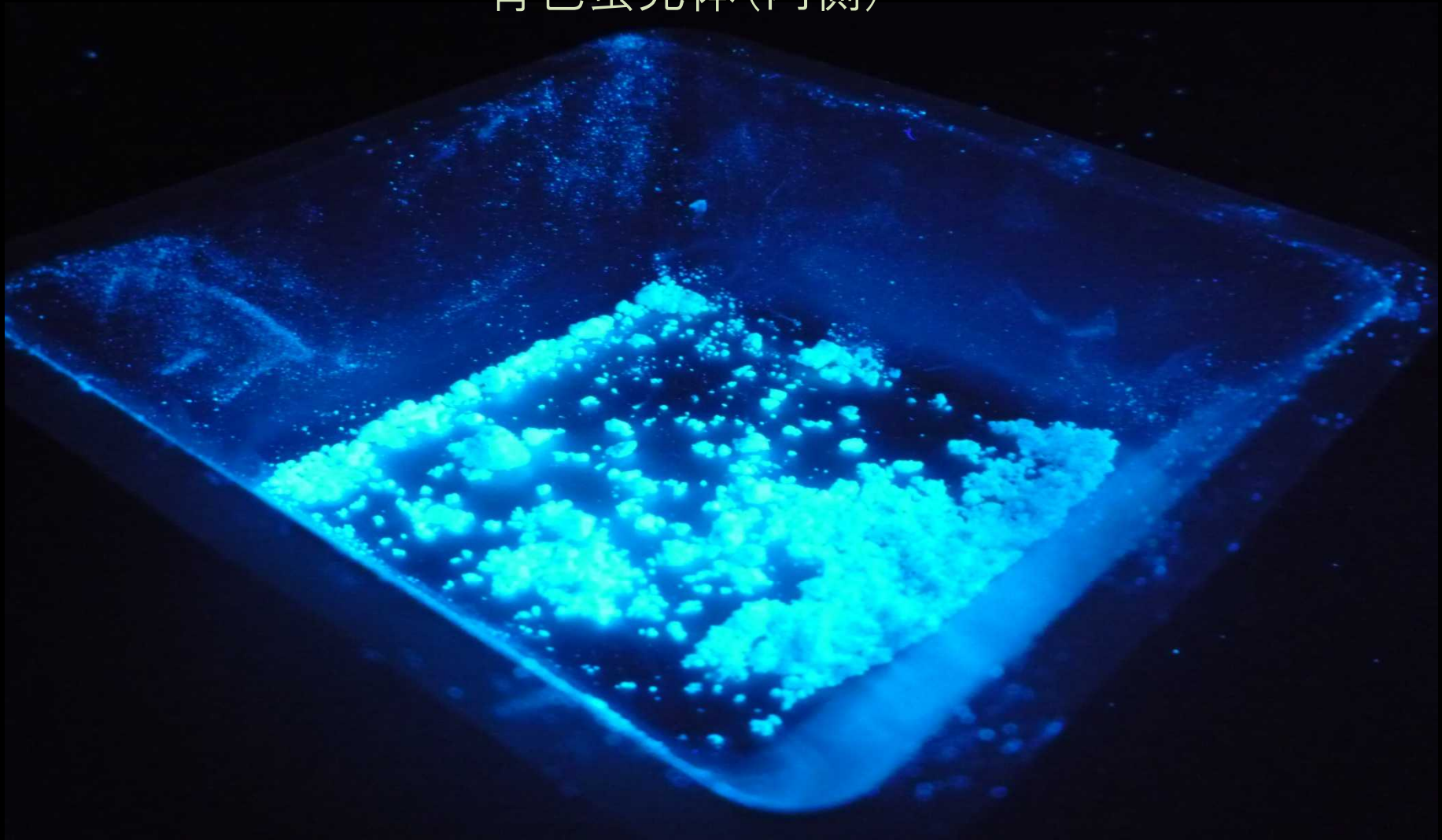
酸化クロム(Ⅲ)
黄緑色蛍光体(外側)



酸化クロム(Ⅲ)
黄緑色残光



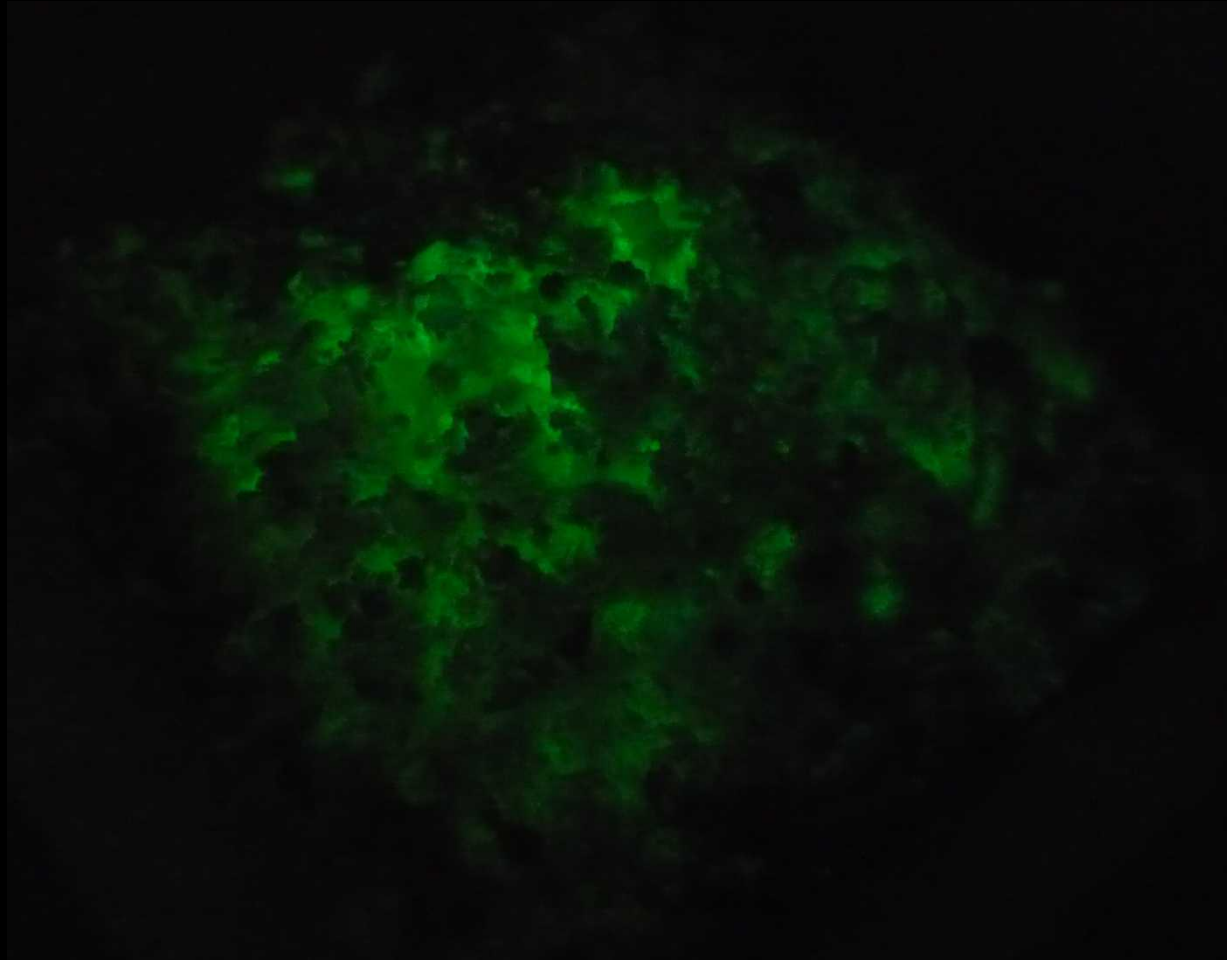
酸化クロム(Ⅲ)
青色蛍光体(内側)



酸化イットリウム(Ⅲ)



酸化イットリウム(Ⅲ)
黄緑色残光



結果1まとめ

強熱時間100分

付活剤	CuSO_4	なし	MnSO_4	NiO	Y_2O_3
色	緑・(青)	黄緑・青	橙・緑	黄	黄緑・青
種類	蛍光	残光	蛍光	蛍光	残光

強熱時間120分

付活剤	MnSO_4	NiO	Cr_2O_3	Y_2O_3
色	黄緑・橙	緑・青	黄緑・青	黄緑・青白
種類	残光	蛍光	残光	残光

考察

- ・酸化ニッケルにおいて
強熱時間が100分でも120分でも
ほとんど蛍光体は得られなかった。



ニッケルは付活剤としての作用が乏しい。
硫化亜鉛とニッケルは蛍光を発しない結合をした。

考察

付活剤	MnSO ₄	MnSO ₄	NiO	NiO
時間	100分	120分	100分	120分
色	橙・緑	黄緑・橙	黄	緑・青
種類	蛍光	残光	蛍光	蛍光



強熱時間の違いで発する蛍光の色が変化する。

仮説

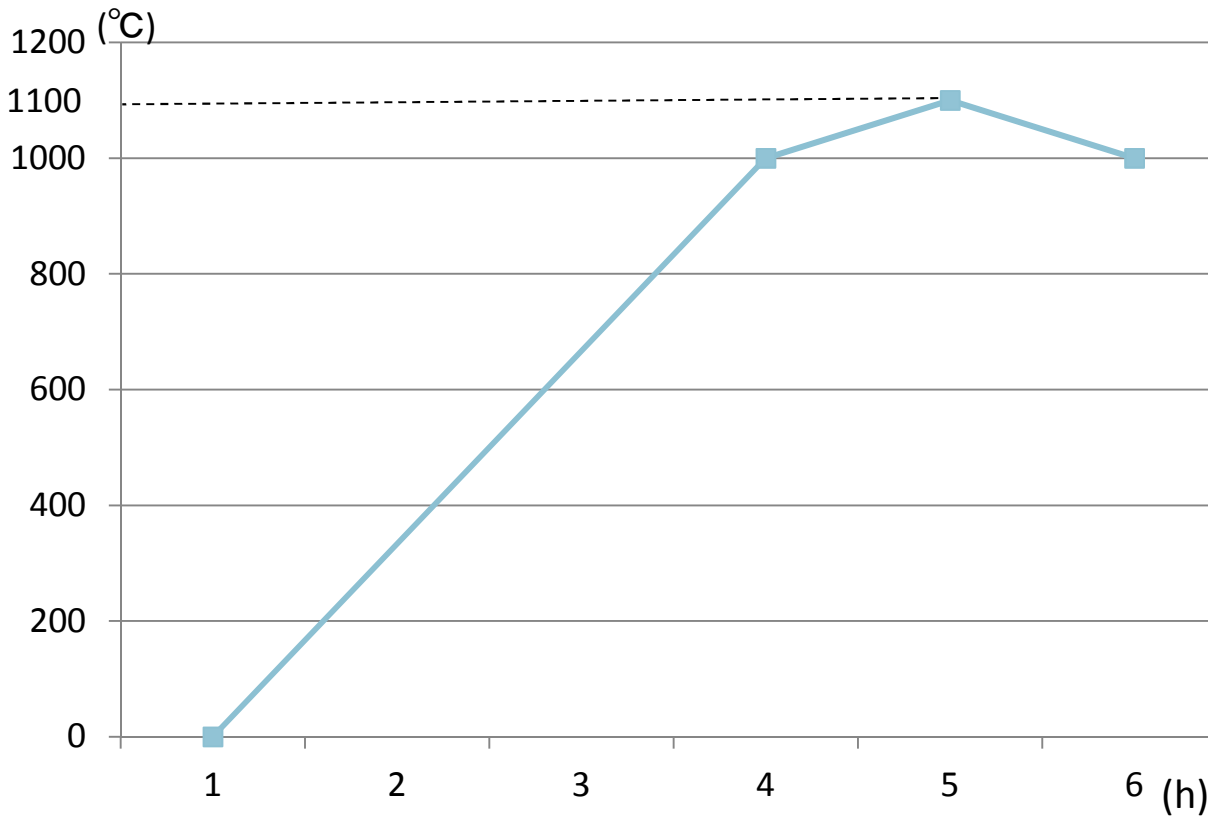
1. 強熱が不十分。
2. 強熱時の熱の伝わり方が不均一。
3. 場所によって酸素と触れあっていなかったため外側とは異なる結合をしている。



- ① 強熱時間を延長する。
- ② 全体に伝わる熱が均一になるよう電気炉を用いる。
- ③ 酸素と触れあうように内側の蛍光体を砕いて、るつぼの蓋をせずに強熱する。
- ③ 内側の蛍光体のみ、るつぼの蓋をして再び強熱する。

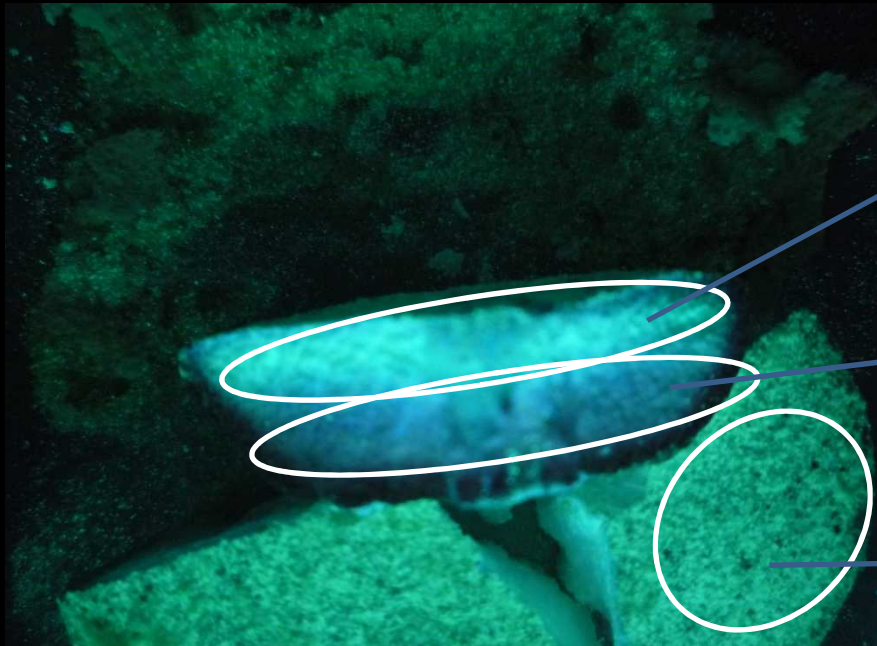
実験2

仮説2より、付活剤に酸化イットリウム(III)を加え電気炉で強熱する。



結果

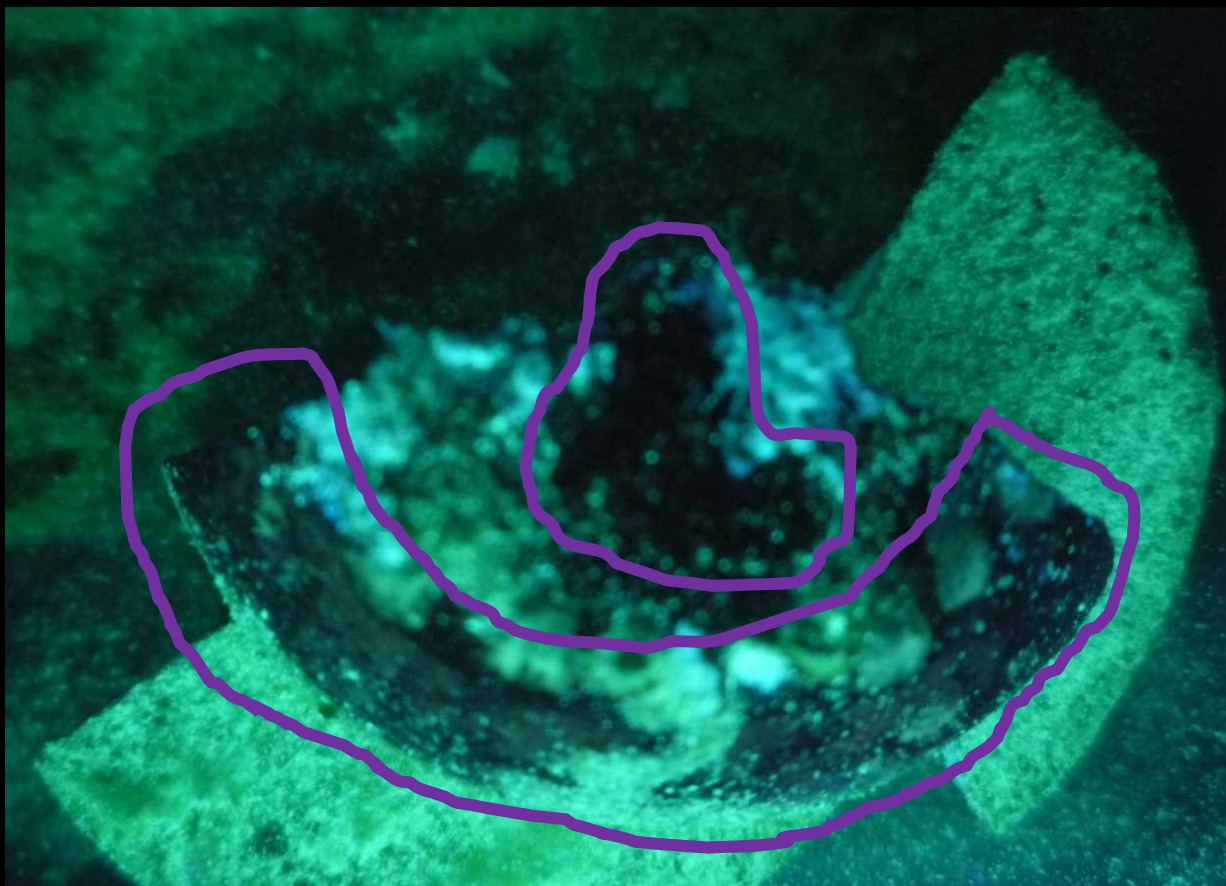
できた蛍光体は表面に黄色の蛍光体、上の層に黄緑色の残光体、下の層に青白色の蛍光体が得られた。



黄緑色の残光が見られる残光体

青白色に弱く蛍光を発する蛍光体

黄色の蛍光を発する蛍光体



るつぼに接する部分は紫色の蛍光体となっていた。

考察

上下で残光体と蛍光体とにきれいに分かれ、
るつぽに触れる面は紫色に蛍光を発した。

➡ 電気炉でも熱は均一に伝わらなかった。

仮説

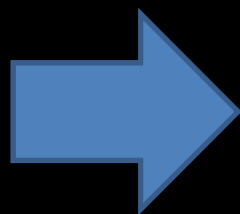
1. 強熱が不十分。
2. 強熱時の熱の伝わり方が不均一。
3. 場所によって酸素と触れあっていなかったため外側とは異なる結合をしている。



- ① 強熱時間を延長する。
- ② 全体に伝わる熱が均一になるよう電気炉を用いる。
- ③ 酸素と触れあうように内側の蛍光体を砕いて、るつぼの蓋をせずに強熱する。
- ③ 内側の蛍光体のみ、るつぼの蓋をして再び強熱する。

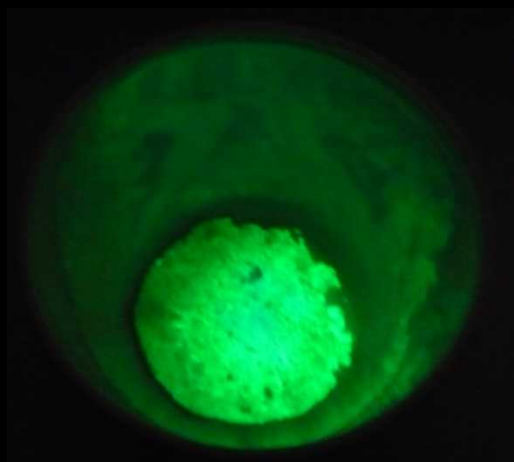
実験3

仮説3より、強熱時間100分の酸化イットリウム蛍光体の内側から得られた青色蛍光体を砕いて同量ずつつづつに詰める。一方には蓋をし、もう一方には蓋をせずに30分間強熱した。

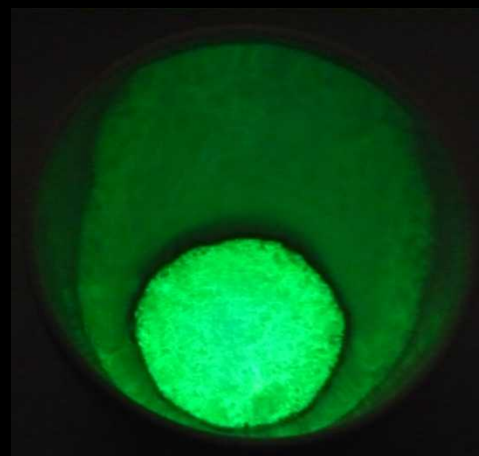


結果

蓋をした方もしなかった方も黄色に近い黄緑色の残光性蛍光体となった。しかし、蓋をした方が鮮やかに蛍光を発する部分をより多く得られた。



酸化イットリウム(Ⅲ) 蓋なし



酸化イットリウム(Ⅲ) 蓋あり

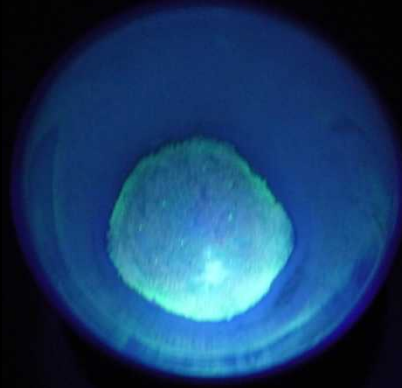
同様の実験を強熱時間120分の硫酸マンガン(Ⅱ)の内側から得られた橙色蛍光体でも行った。

結果

橙色の蛍光体から黄色の残光体に変化した。しかし、強熱する前よりも光る部分がまばらになってしまった。



硫酸マンガン(Ⅱ) 蓋なし



硫酸マンガン(Ⅱ) 蓋あり

考察

- ・蛍光体を作る時に加える硫黄は酸化防止剤の役割を持っている。
- ・蓋をした方はより蛍光を発する部分が得られる。

➡ 酸素と結合しない方が
より良い蛍光体 that 得られる。

考察

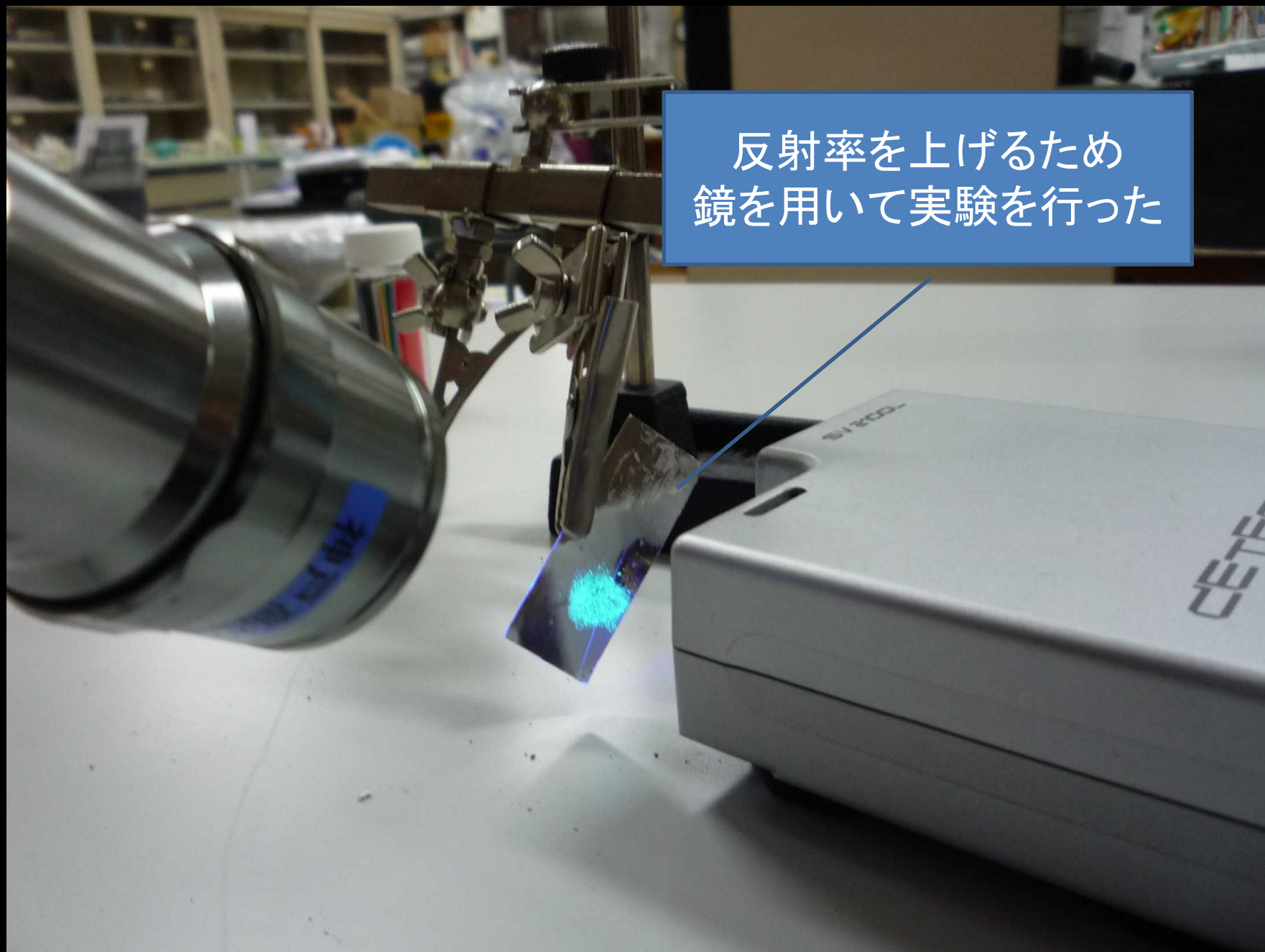
- ・この実験3で得られた酸化イットリウム(Ⅲ)の蛍光体は実験1で得られた外側の蛍光体よりも黄色みが強かった。
- ・硫酸マンガン(Ⅱ)は実験1では黄緑色、実験3では黄色の残光体を得られた。

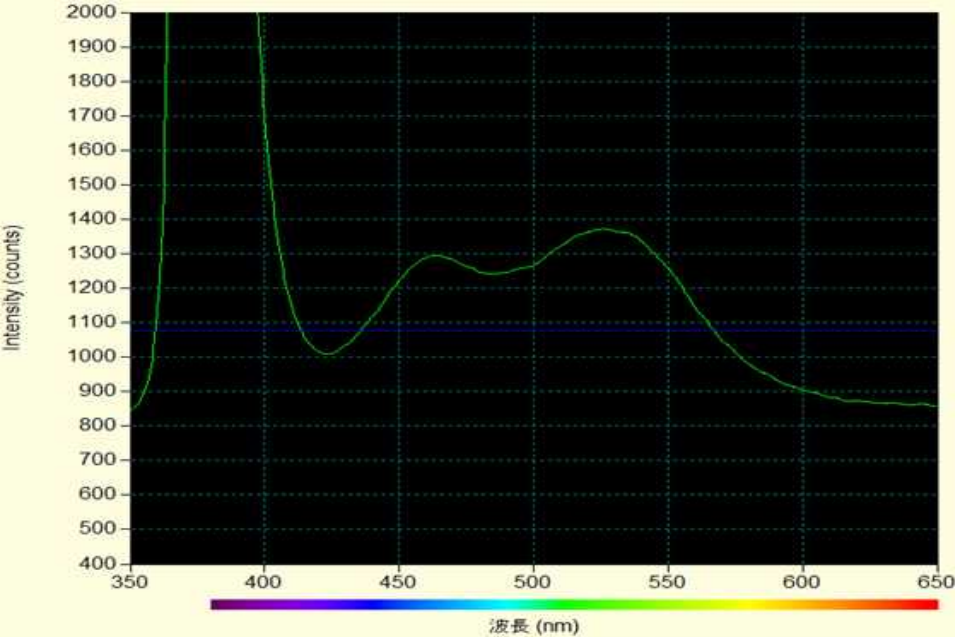
➡ 強熱時間が長くなるにつれ
発する色は黄色に近づく。

実験方法

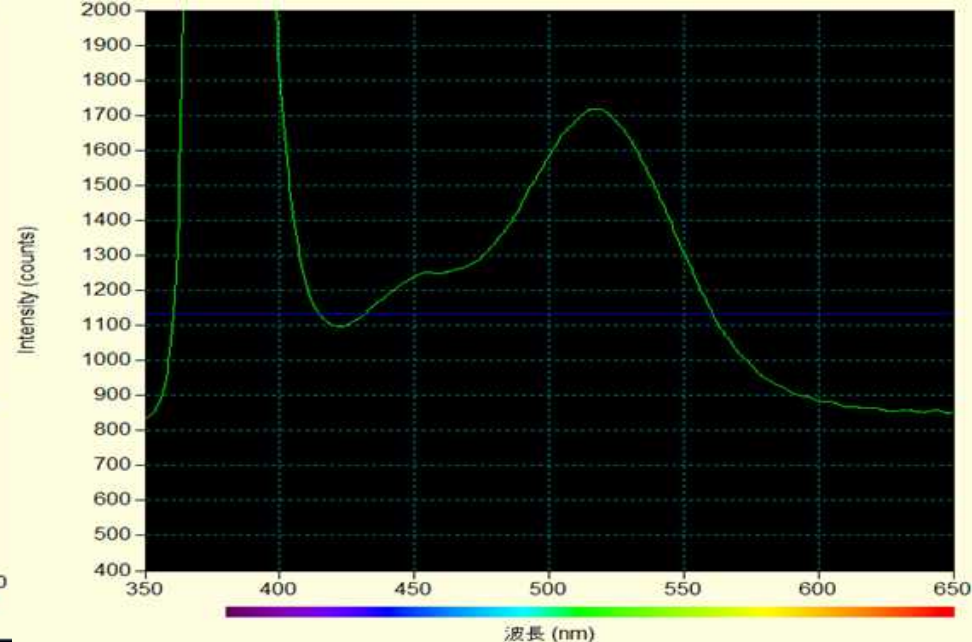


反射率を上げるため
鏡を用いて実験を行った

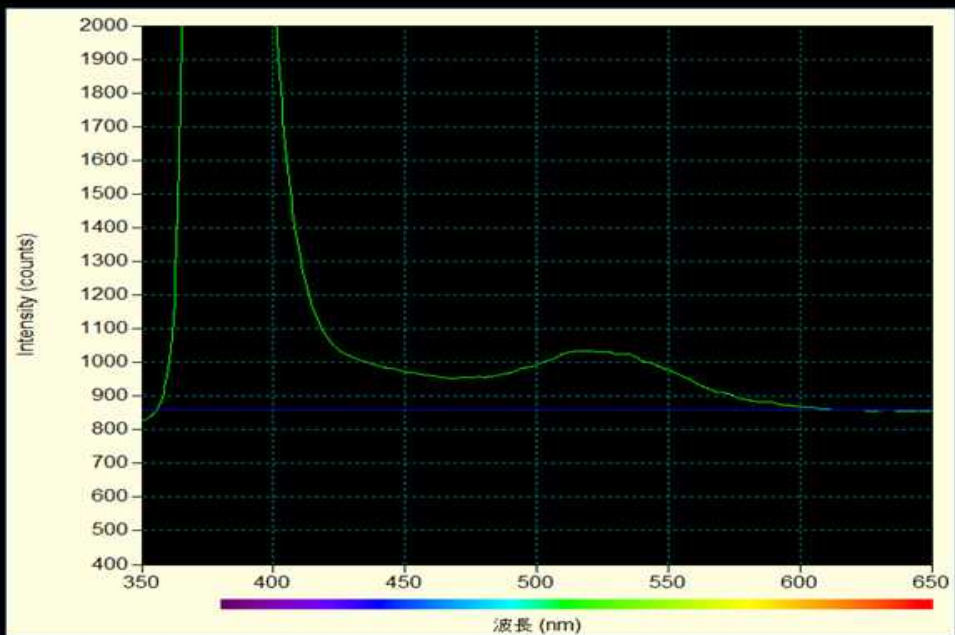




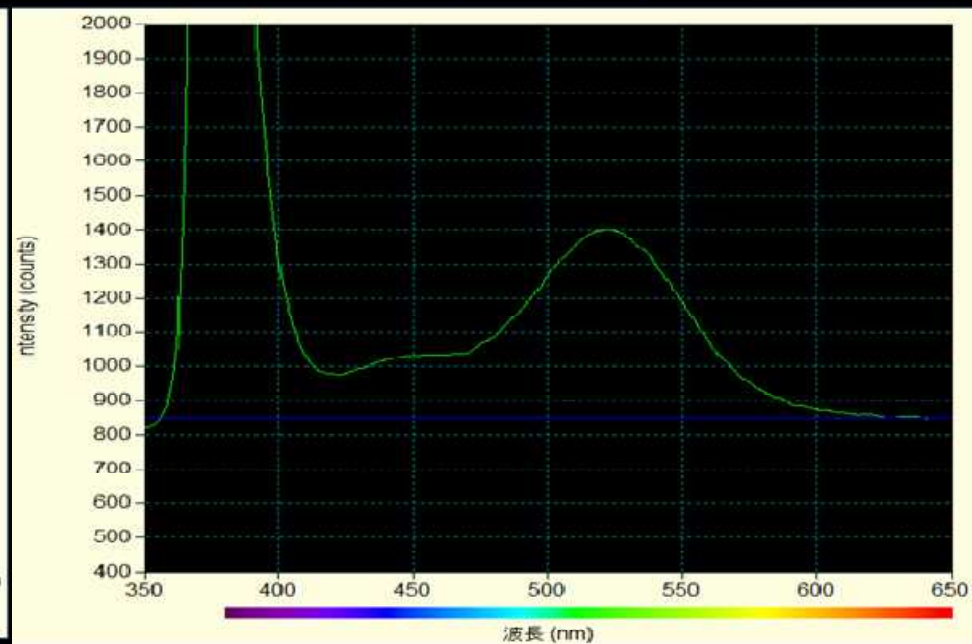
硫酸銅(Ⅱ) 100分強熱



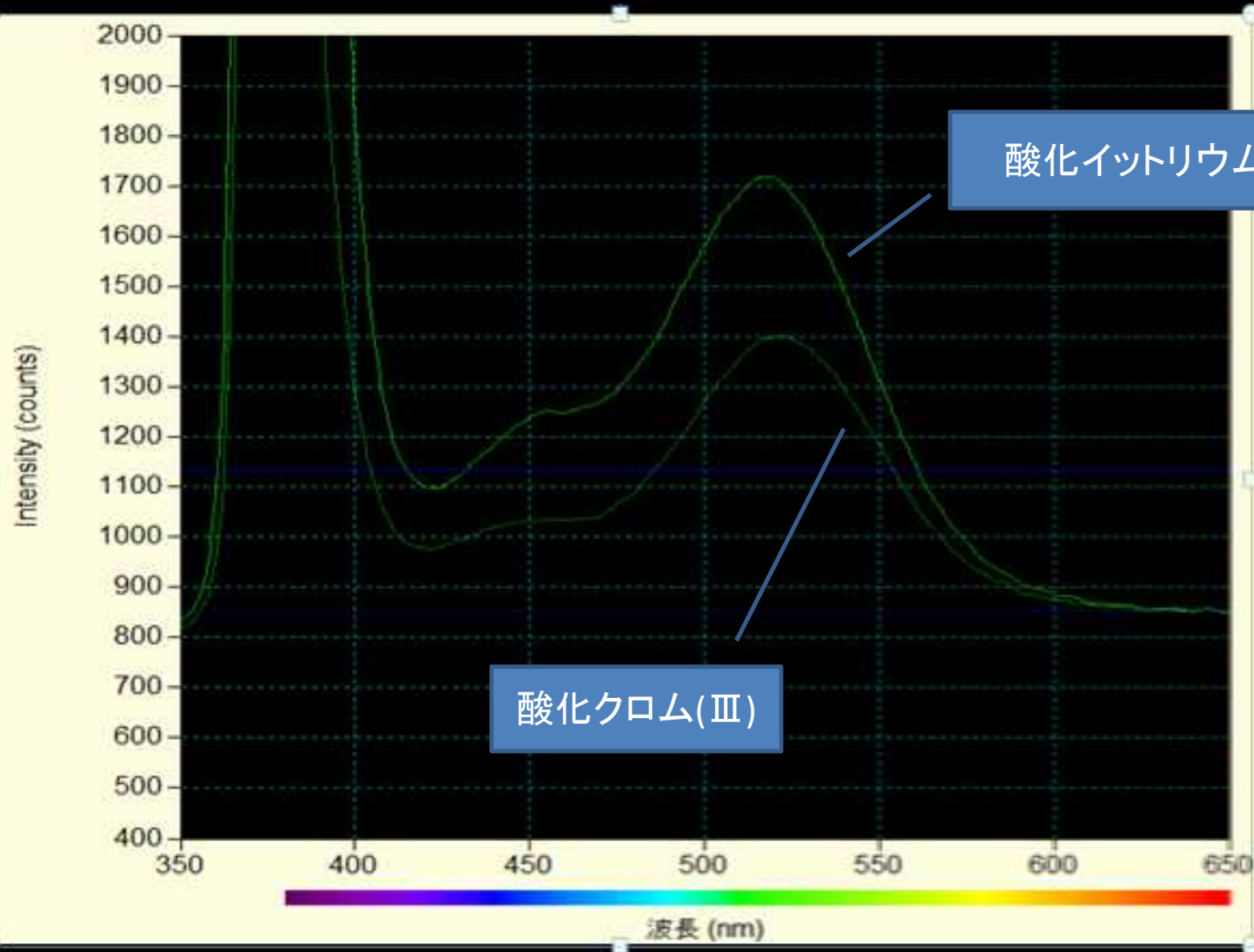
酸化イットリウム(Ⅲ) 100分 外側



硫酸マンガン(Ⅱ) 120分 外側



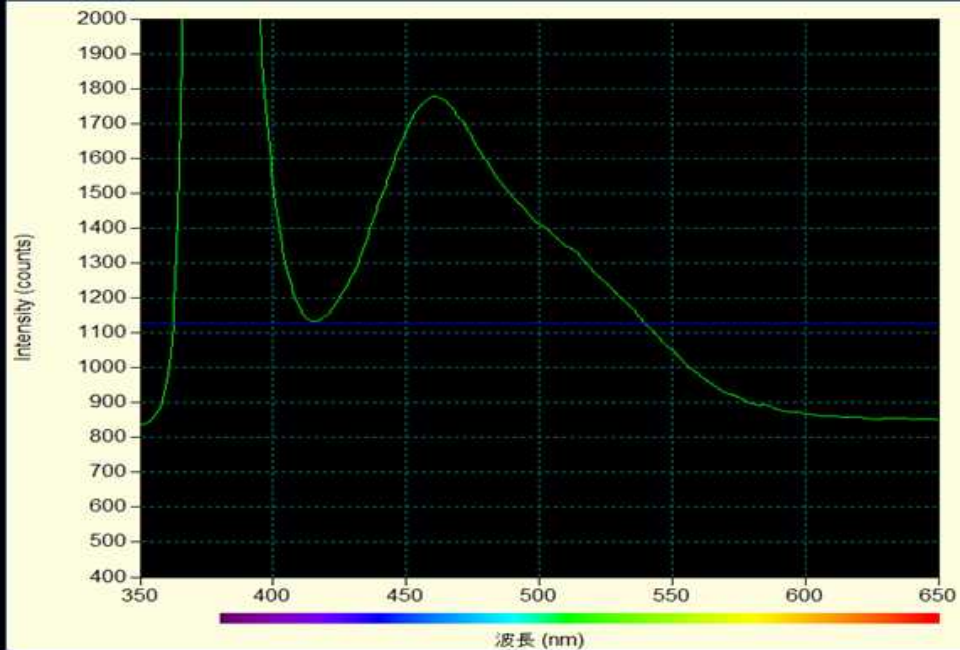
酸化クロム(Ⅲ) 120分 外側



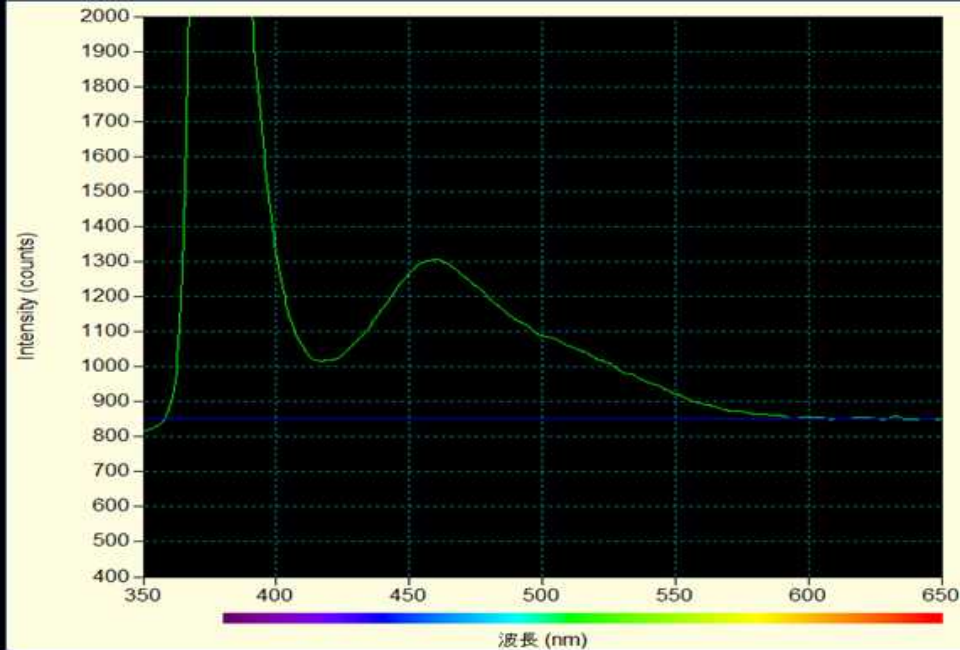
考察

酸化イットリウム(Ⅲ)と酸化クロム(Ⅲ)のスペクトルにおいて、ピークの高さは異なっているが位置は一致している。

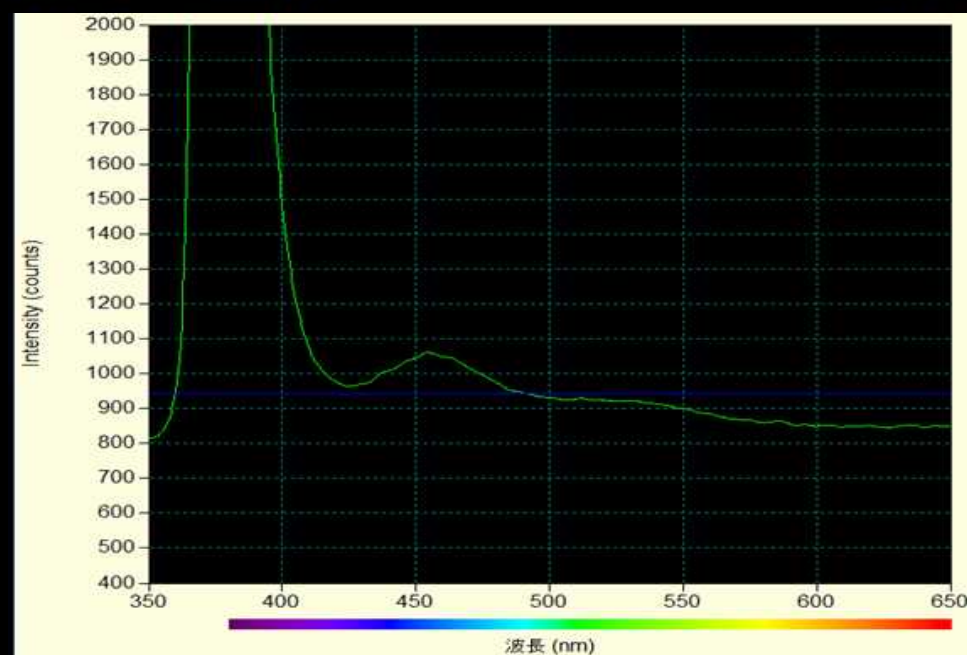
➡ 酸化イットリウム(Ⅲ)と酸化クロム(Ⅲ)には、
付活剤としての特性に何か関連性がある。



酸化イットリウム(Ⅲ) 100分 内側



酸化クロム(Ⅲ) 120分 内側

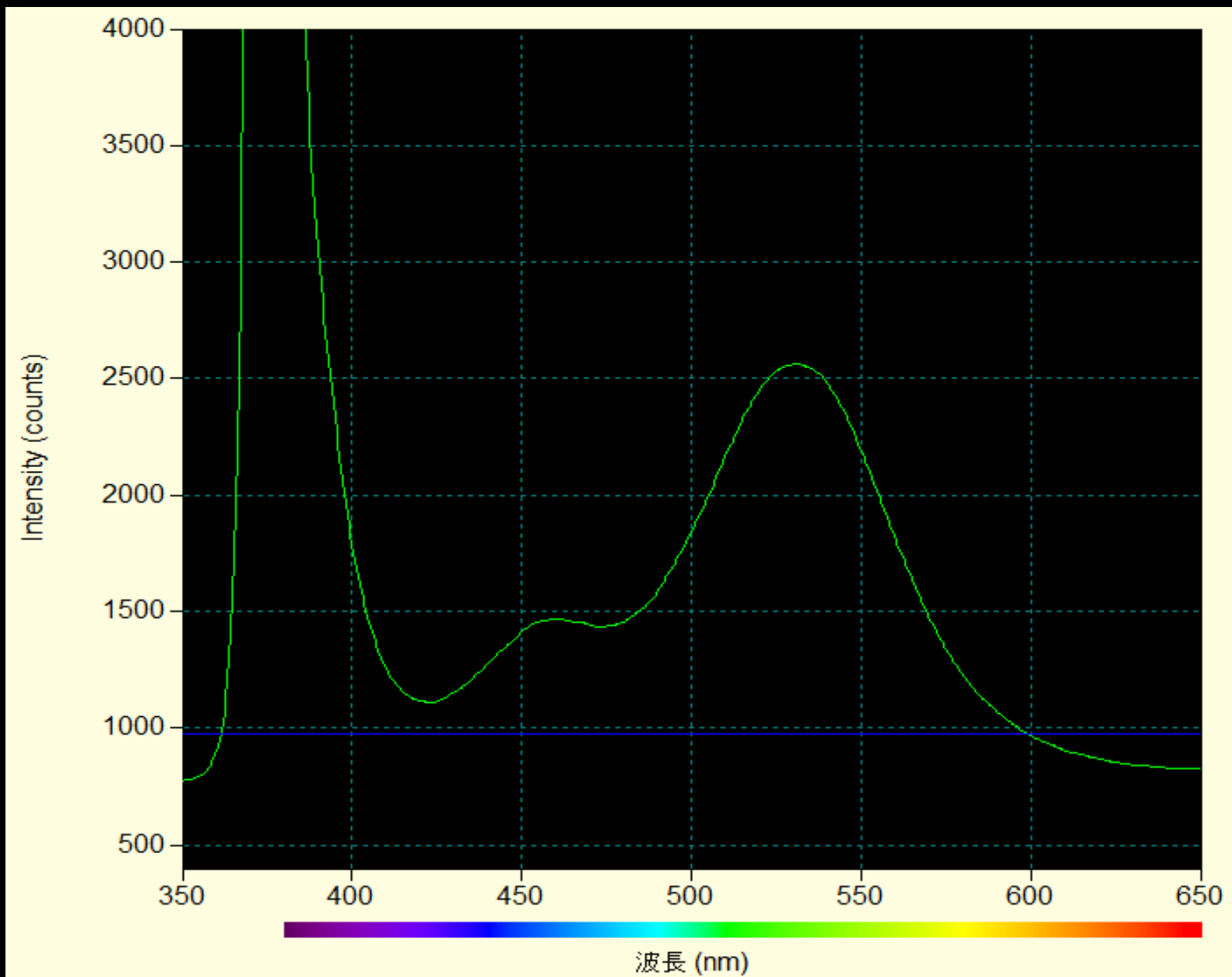


硫酸銅(Ⅱ) 100分

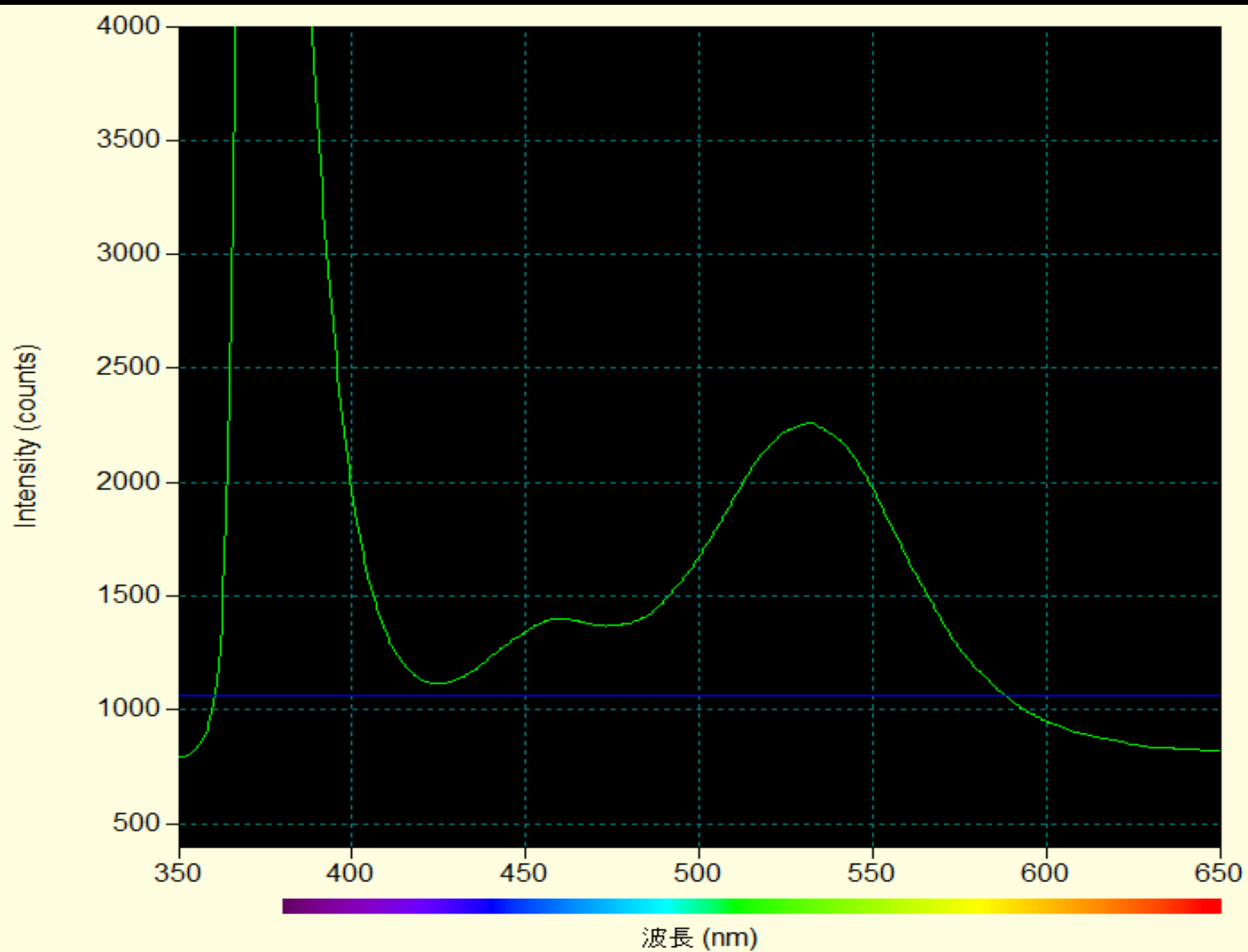
考察

酸化イットリウム(Ⅲ)と酸化クロム(Ⅲ)と硫酸銅(Ⅱ)の青色蛍光体はピークは異なっていた。

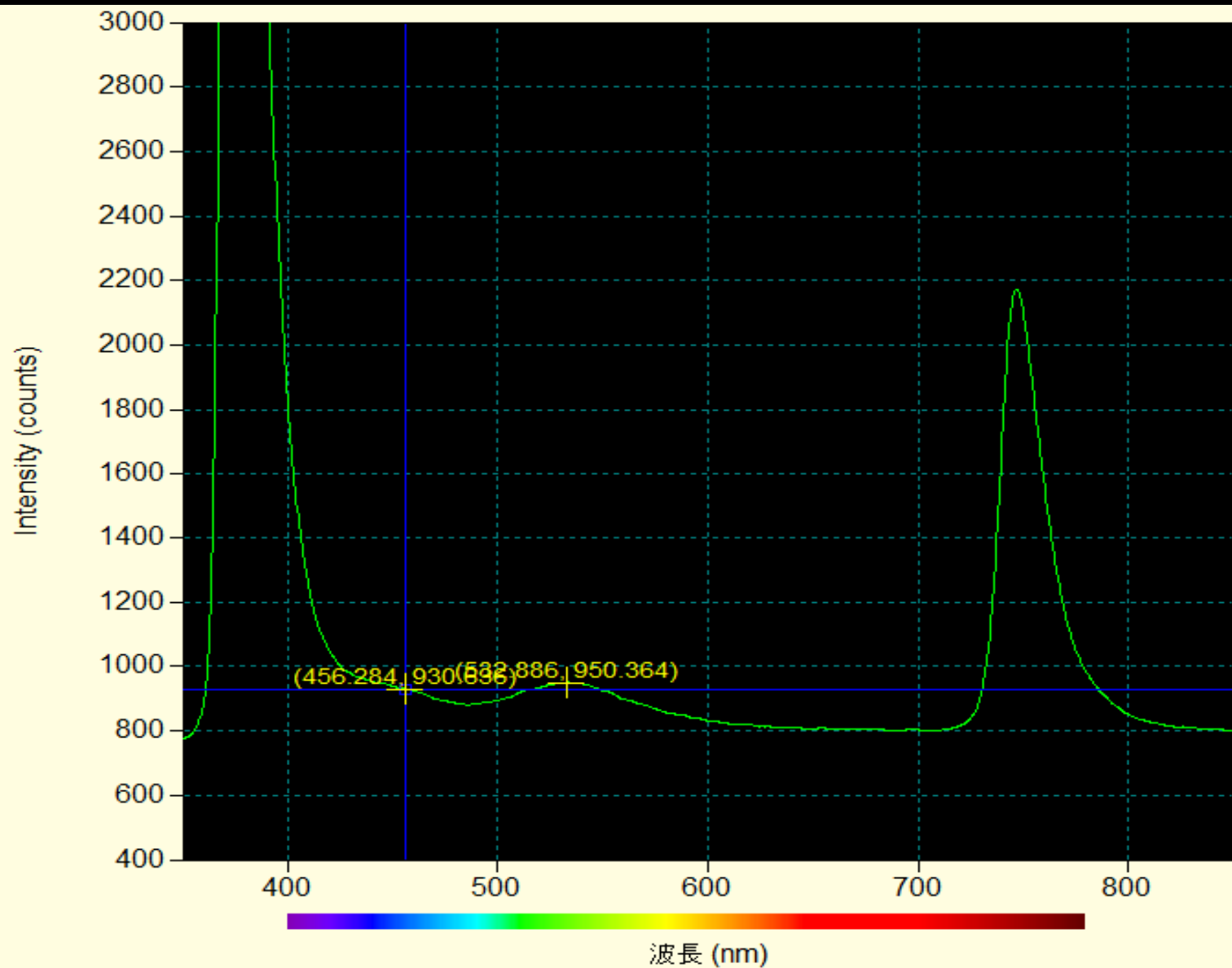
➡ 硫酸銅(Ⅱ)の蛍光体には酸化イットリウム(Ⅲ)も酸化クロム(Ⅲ)も混入していなかった。



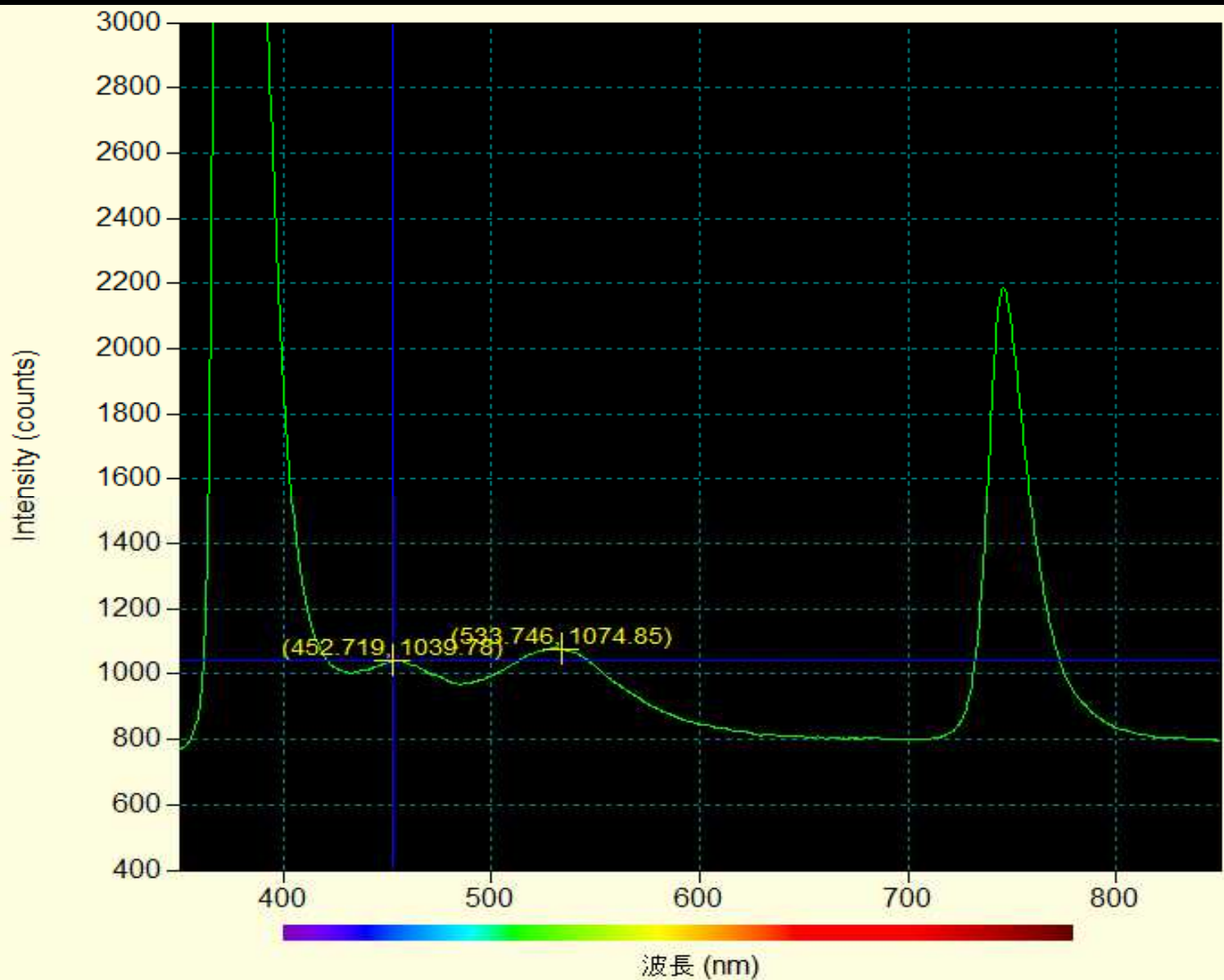
蓋なし (酸化イットリウム(III))



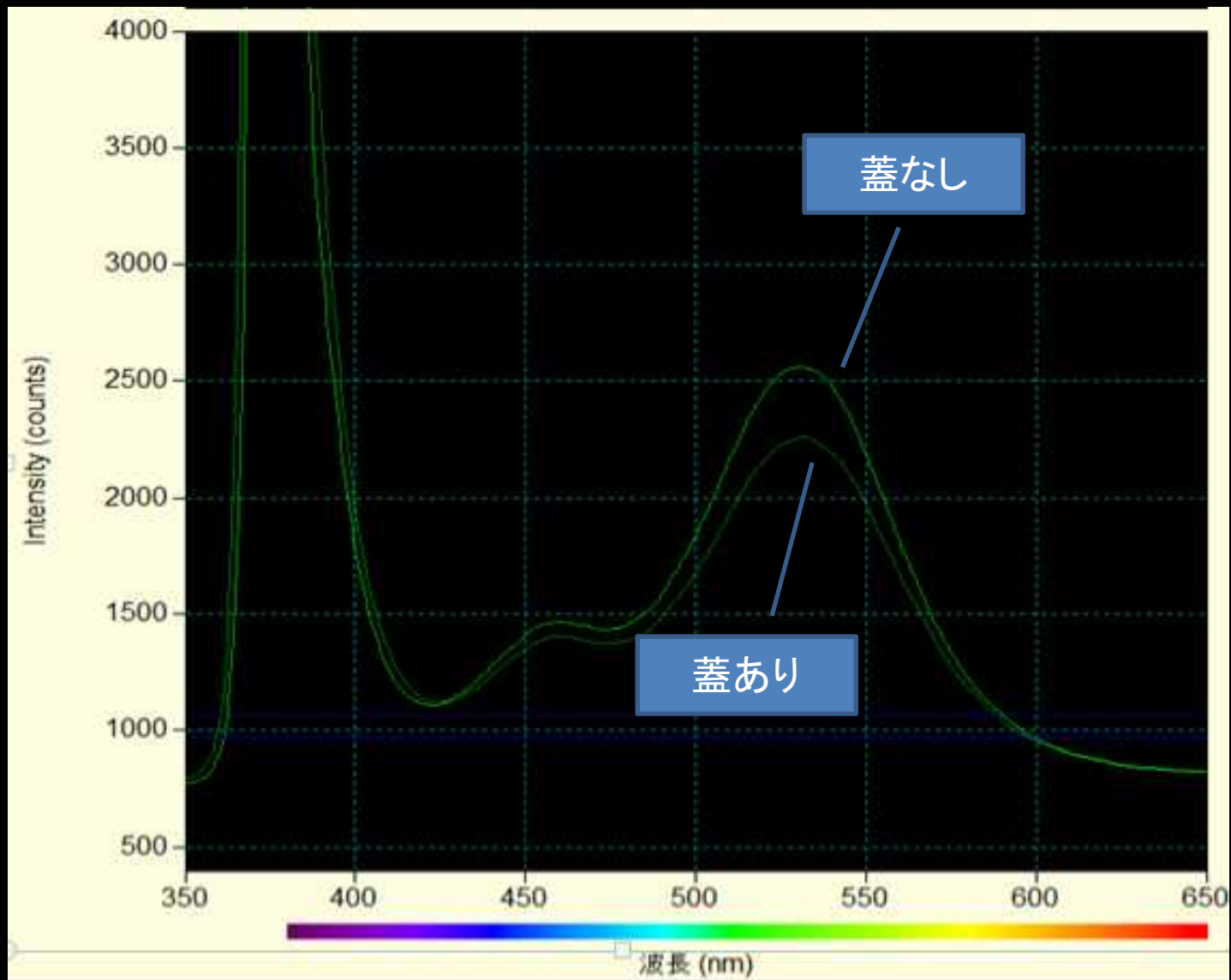
蓋あり (酸化イットリウム(Ⅲ))



蓋なし (硫酸マンガン(Ⅱ))



蓋あり (硫酸マンガン(Ⅱ))

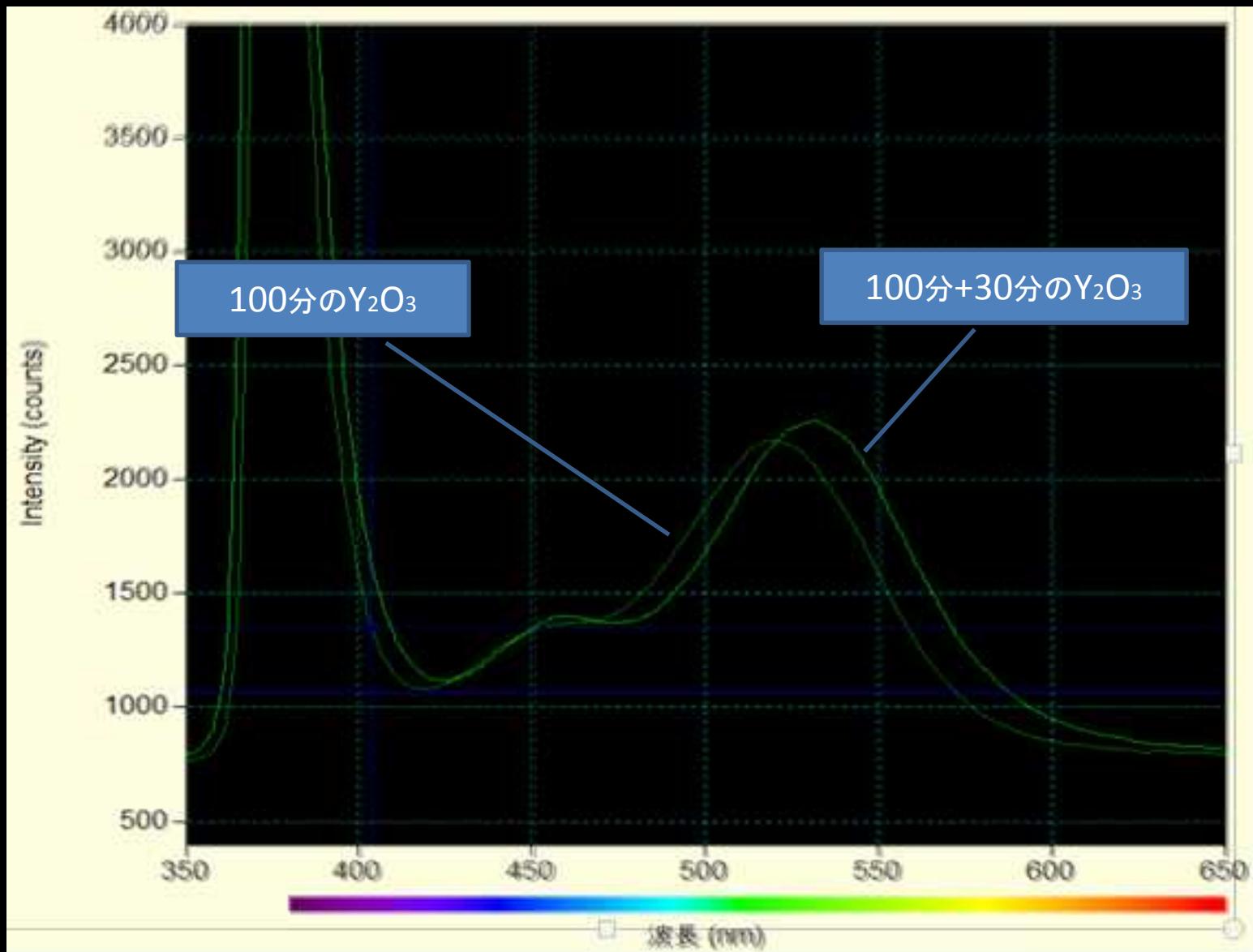


酸化イットリウム(III)の蓋ありと蓋なしのグラフを重ね合わせたもの。

考察

蓋をする時としない時ではピークの高さに違いはあるが、位置は一致している。

➡ 2つの残光体は同じ色を発している。

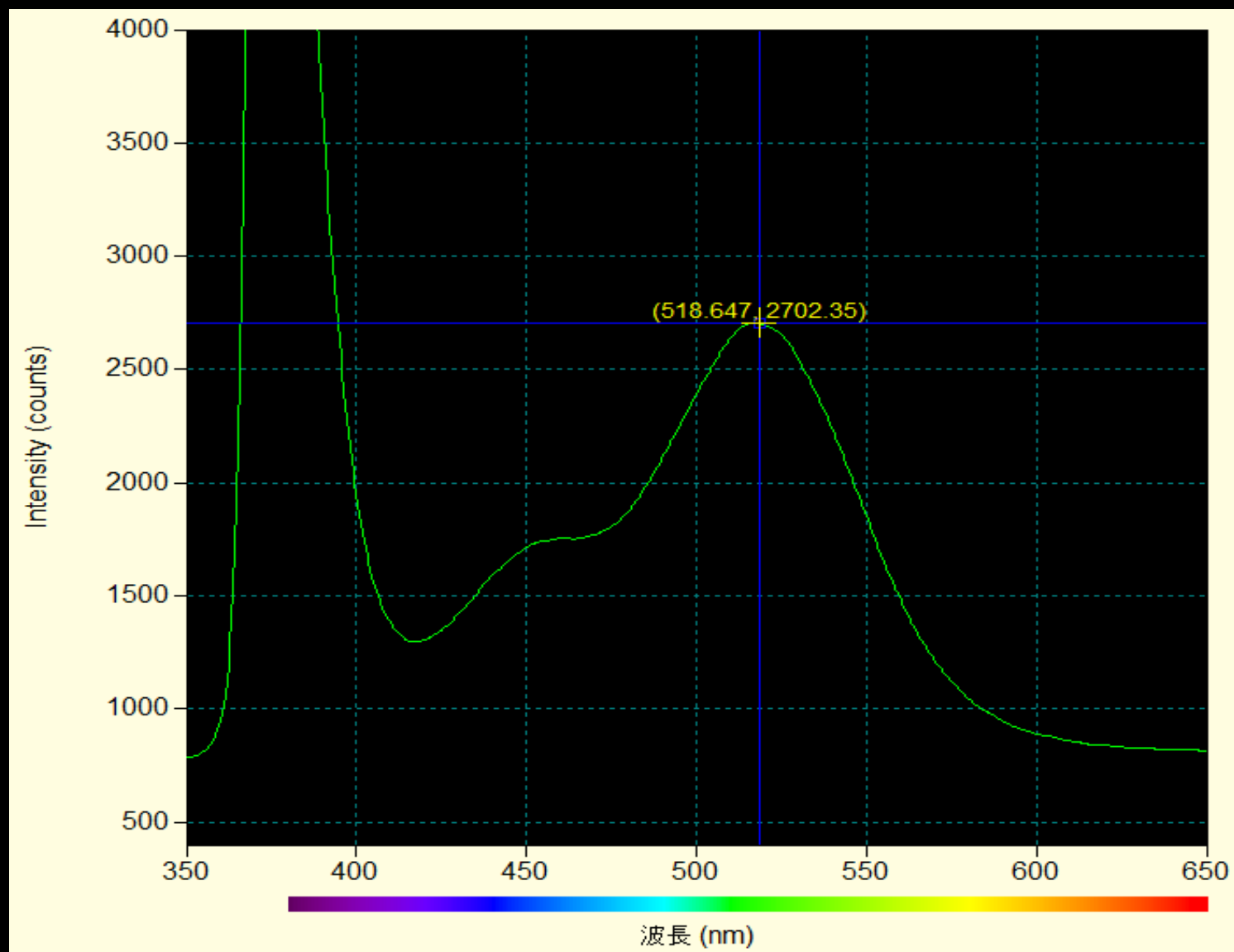


強熱時間に違いを持たせた Y_2O_3 のグラフを重ね合わせたもの。

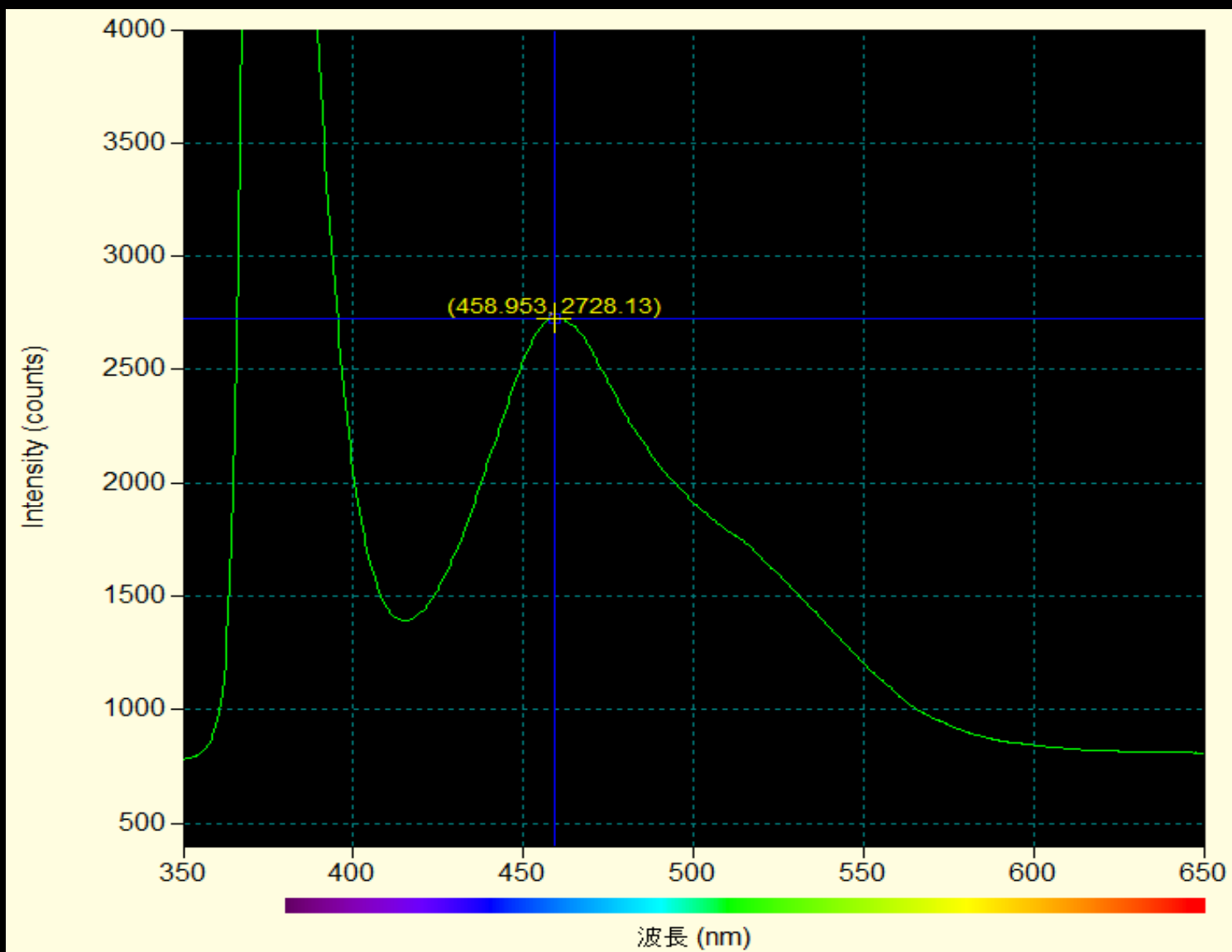
考察

強熱時間100分の残光体と比較してみるとピーク的位置が長波長側に移動している。

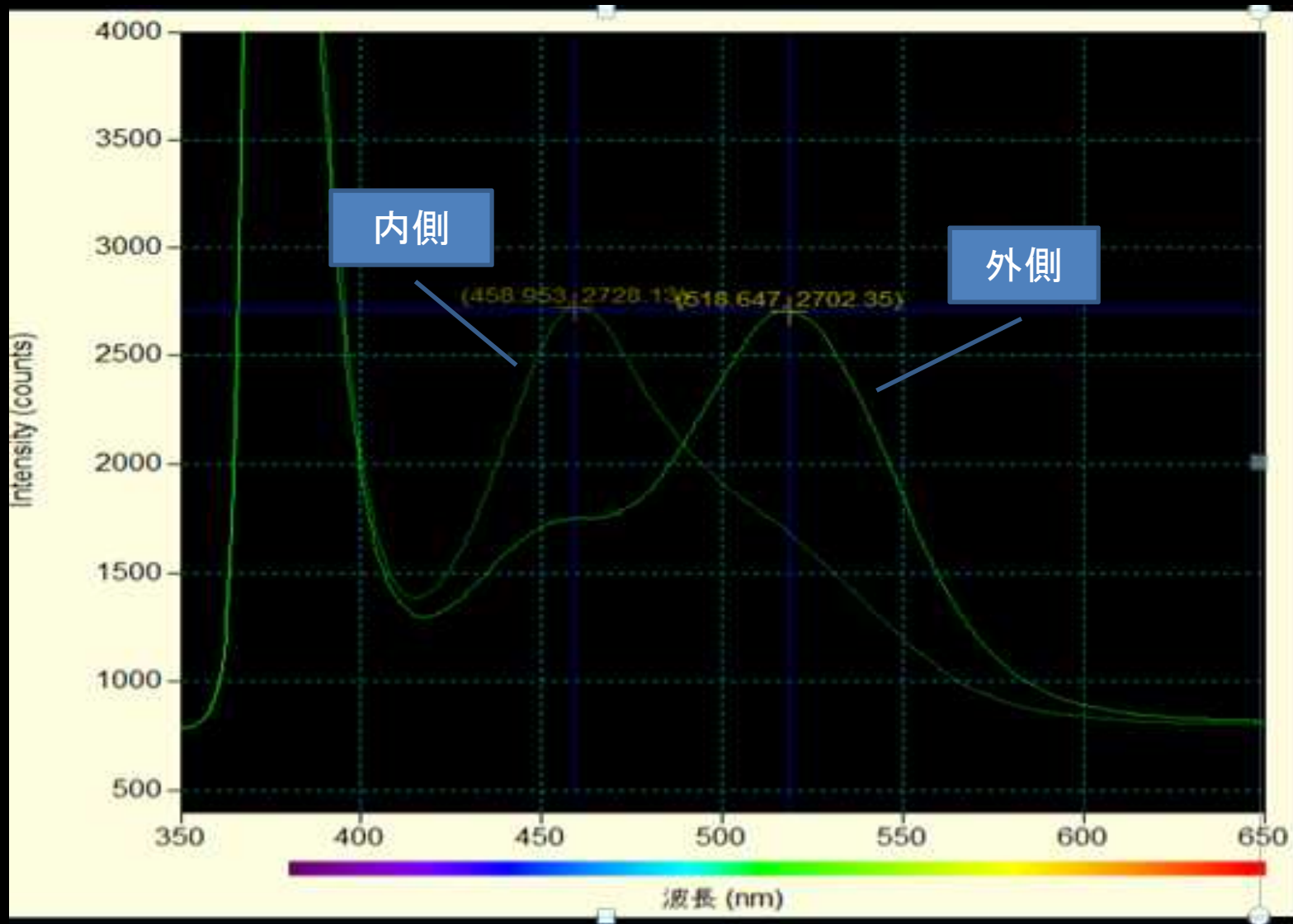
➡ 強熱時間が長くなると長波長側の色を発するようになる。



付活剤なし (外側)



付活剤なし (内側)



付活剤なしの内側と外側の蛍光体のグラフを重ね合わせたもの。

今回明らかにになったこと

- ・酸化ニッケル(Ⅱ)は付活剤としての作用が乏しい。
または、硫化亜鉛とニッケルは蛍光を発しない結合をした。
- ・酸素と結合しない方がより良い蛍光体が得られる。
- ・酸化イットリウム(Ⅲ)と酸化クロム(Ⅲ)は付活剤としての特性に何か関連性がある。
- ・硫酸銅(Ⅱ)の蛍光体には酸化イットリウム(Ⅲ)も酸化クロム(Ⅲ)も混入していなかった。
- ・強熱時間が長くなると長波長側の色を発するようになる。

今後の展望

- ・混入した金属元素の特定
- ・全体が均一な蛍光体となるような実験方法の開発
- ・強熱時間を延長しての実験
- ・強熱時間を延長したことで硫酸マンガン(Ⅱ)が
残光体になった理由を調べる

参考文献

原色図鑑理科実験大辞典/1968年/全国教育図書株式会社

化学大辞典/2006年/共立出版株式会社

ご清聴ありがとうございました。