

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06447

研究課題名(和文) ガラスにドーブしたイオンの価数制御メカニズムの解明と機能創出

研究課題名(英文) Valence control of metal ions doped in glasses reacted with hydrogen gas

研究代表者

野上 正行 (Nogami, Masayuki)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：90198573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：ガラスの光学的性質はドーブされた金属イオンの価数に大きく依存しており、その価数を下げる(還元)することができればガラスの応用が著しく拡大すると期待されている。金属イオンの還元は水素と反応させる方法があるが、ガラス中への水素の移動速度が小さく実際に検討された例はない。本研究は水素のガラス中への拡散・反応過程を調べ、Eu³⁺およびCu²⁺イオンをドーブしたNa₂₀・Al₂₀3・SiO₂系ガラスで、それら金属イオンが還元されることを初めて明らかにした。金属イオンの還元にはAl³⁺イオンが重要な役割を果たしAl³⁺/Na⁺比が1より大きいガラスでなければならないことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Controlling valence state of metal ions that are doped in glasses has been widely applied for turning optical properties. Here the reactions of hydrogen with Eu³⁺ and Cu²⁺ ions-doped Na₂₀-Al₂₀3-SiO₂ glass was investigated and found that a completely different reduction was occurring than results reported so far, which was primarily determined by the Al³⁺/Na⁺ ratio in glass compositions. For the glass with Al³⁺/Na⁺ < 1, the Eu³⁺ ions occupied the interstitial positions in the glass structure and were not reduced even under heating in H₂ gas and the Cu²⁺ ions were reduced via hydrogen to metallic Cu, distributing in glass body. For the glass with Al³⁺/Na⁺ > 1, on the other hand, the Eu³⁺ ions were reduced to the Eu²⁺, and the reduced Cu metal moved outwards and formed a metallic film on glass surface. In these reducing reactions of the doped-metal ions, the Al³⁺ ions play important role to form the OH bonds, where the doped metal ions are reduced.

研究分野：材料工学

キーワード：ガラス 希土類イオン 遷移金属イオン 価数制御 光特性

1. 研究開始当初の背景

希土類や遷移金属などの元素をドーブしたガラスは、特徴的な光吸収・発光スペクトルを示すことから、レーザやLEDなど光関連材料として実用化されているし、光ファイバーに代表されるIT技術を支える基幹材料としての期待が集められている。ガラス中にドーブされたイオンは通常、高価数状態で存在しているが、価数を変えて存在させることができれば、ガラスの材料としての有用性はより高くなると期待できる。例えば希土類イオンを二価イオンとしてドーブすることができれば、その5d-4f遷移によって広い波長域に渡って非常に強い発光を出せることができる。そのためには、ガラス組成をリン酸塩系にするか、あるいはケイ酸塩とするにしても酸性度の高いフッ化物を加え、更にカーボンなどの還元剤を加えたうえで、熔融雰囲気水を水素にするなどの操作も必要となるが、高温での操作であるために価数制御のための条件設定は複雑で期待通りの性能が得られるかは不確定である。一方、ガラスを作成した後、水素雰囲気下で加熱処理して還元することも考えられるが、一般に水素のガラスへの移動速度は小さいために、ガラス内部に渡って反応させるといった考えは今までになく、ガラス表面層での改質応用に限定されているのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では「水素の高い還元力を活かしたドーブイオンの低価数化によるガラスへの新規特性の付与」を目標にして、水素のガラスへの拡散・反応現象を調べることで水素の透過速度の大きいガラス組成を見出し、ドーブした希土類および遷移金属イオンの還元反応を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

水素による還元反応の対象として Eu^{3+} と Cu^{2+} イオンを取り上げた。還元された Eu^{2+} イオンは5d-4f遷移によって広い波長域に渡って非常に強い発光を出せるためにレーザや白色発光体として実用化できる可能性があり、 Cu^{2+} イオンは還元されて金属銅になることが期待できる。

ガラス組成には $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系を選んだ。原料として SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Na_2CO_3 , Eu_2O_3 , CuO を使用し、電気炉で組成にもよるが 1600°C 前後の温度で5~6時間熔融した。

ガラスの水素ガスによる処理は1mm程度の厚さの試料を、内径30mmのシリカガラスチューブ内に置き、定温制御電気炉に装着し油回転ポンプで排気した後、水素ガスを約5~10 mL/minの速度で流しながら行った。

ガラス中での Al^{3+} イオンの結合状態を調べることは、ドーブイオンと水素との反応を調べる上で重要である。NMR測定には日本電子JEOL ECX, 800 MHz (18.79 T) を用いて ^{27}Al MAS および 3Q MAS NMR スペクトルを測定した。また、水素のガラス内での状態を調べるために ^1H MAS NMR スペクトルおよび $^1\text{H}-^{27}\text{Al}$ (および ^{29}Si) CPMAS NMR スペクトルを測定した。赤外線吸収スペクトルは日本分光製; FT/IR-4600 を用い、波数: $4000\sim 2000\text{cm}^{-1}$ の範囲で測定した。可視光吸収スペクトルの測定は島津製作所製; UV-3600Plus によった。

4. 研究成果

(1) ガラス組成と Al^{3+} イオンの結合状態 作製したガラス組成を図1に示す。

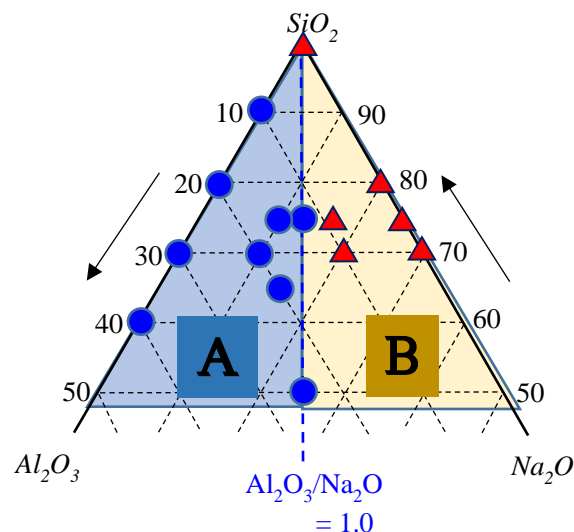


図1 作製したガラス 組成はモル%表示

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスは基礎・実用の両面において最もポピュラーなもので、その構造もよく調べられている。ガラスの構造は SiO_4 四面体が三次元に連結した網目構造で、 Na^+ イオンは網目構造を切断するように結合する。そのために Na_2O 量の増加とともに、例えばガラスの粘度が低下し強度も低くなる。一方、 Al^{3+} イオンは AlO_4 四面体となり Si^{4+} イオンと同じように三次元網目構造を形成する。その際、 AlO_4 四面体の負電荷は Na^+ イオンで補償されるので、 Na_2O の存在にもかかわらず網目構造が形成され Al_2O_3 量の増加とともに三次元網目構造の比率が高くなり、結果としてガラスの粘度が高く強度も上がるようになる。このような構造の変化は Al^{3+} と Na^+ イオンの量比で決まり、 $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+$ 比=1の組成で全ての酸素イオンが架橋イオンとなって三次元網目構造が形成されることになる。 $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+$ 比が1より大きいガラスでの Al^{3+} イオンの役割については

未だはっきりとわかっていない。電荷補償となる Na^+ イオンが不足しているので AlO_4 四面体となることはできず AlO_6 八面体となり網目構造が切断されていくという考え方で、過剰な Al^{3+} イオンは依然として AlO_4 四面体を形成し、そこでの酸素イオンは3個の Al^{3+} イオンと結合するというものである。このようにガラス構造を考えると Na^+ と Al^{3+} イオンとはその働きに違いがあり、とりわけ Al^{3+} イオンの役割については Na^+ イオンとの関係でもって議論しなければならない。

測定した NMR スペクトルのうち、図1の $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+$ 比=1 を境にして A および B 領域のガラスの 3Q MAS NMR スペクトルを図2に示す。図1の B 領域にある $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+$ 比<1 のガラスでは全ての Al^{3+} イオンは AlO_4 四面体を形

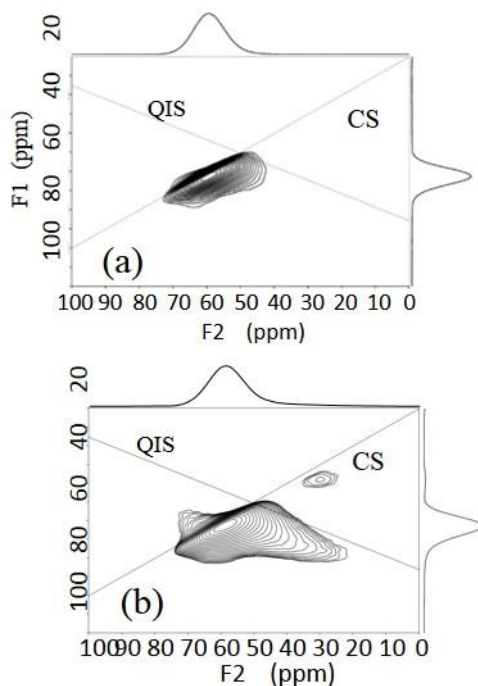


図2 20 Na_2O :10 Al_2O_3 :70 SiO_2 (上) および 10 Na_2O :20 Al_2O_3 :70 SiO_2 ガ(下)ガラスの 3Q MAS NMR スペクトル

成しているのに対し、A 領域のガラスでは AlO_4 四面体のほかに一部 AlO_5 面体として存在していることが分かるし、4 面体としても、その広がりには CS 軸に平行に沿っているもののほかに QIS 軸に平行にも広がっている。このことは A 領域のガラスでは AlO_4 四面体の Al-O 結合に大きなばらつきがあることを示している。

(2) 水素との反応による Eu^{3+} イオンの変化

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス全てで Eu^{3+} イオンからの発光が観測されたことから、ガラス内での Eu イオンは全て 3 価イオンの状態で存在していることになる。

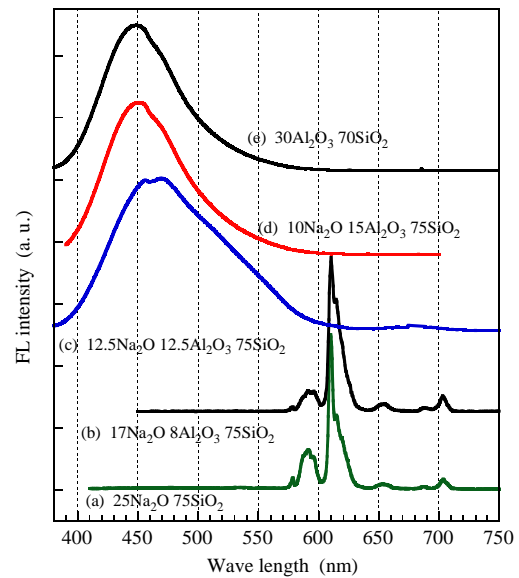


図3 水素中で加熱した後の発光スペクトル

図3に水素雰囲気下、ガラス転移温度近辺の温度で加熱した後の発光スペクトルを示す。25 Na_2O ・75 SiO_2 と 18 Na_2O ・7 Al_2O_3 ・75 SiO_2 ガラスのスペクトルは加熱する前のものと同じであったのに対し、 Al_2O_3 含有量の多い 12.5 Na_2O ・12.5 Al_2O_3 ・75 SiO_2 および 10 Na_2O ・15 Al_2O_3 ・75 SiO_2 と 30 Al_2O_3 ・70 SiO_2 ガラスには Eu^{3+} イオンからの発光はほとんど観測されず、替わって Eu^{2+} イオンからの発光が強くなり、その発光強度は加熱温度が高く長時間処理したものほど強くなっていた。さらに発光もガラス表面からのみのものではなく、ガラスの中心部分も同程度の強さで発光していることも確認できた。これらのことは、水素ガスがガラス内部にまで十分侵入し Eu^{3+} イオンを Eu^{2+} に還元したと考えてよい。他の組成のガラスについても調査した結果、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスで $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+$ 比<1 の領域にあるガラスでは、水素中で加熱しても Eu^{3+} イオンは還元されないのに対し、 $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+$ 比>1 の領域にあるガラスでは還元され Eu^{2+} イオンになることが確かめられた。

(3) 水素との反応による Eu^{3+} イオンの変化

Cu^{2+} イオンをドープしたガラスについても、水素中で加熱してどのような変化がおきるかについて調べた。いずれのガラスにドープされた Cu^{2+} イオンも還元され Cu ナノ粒子が析出したが、その状態はガラス組成の影響を受けて全く異なっていた。析出する Cu ナノ粒子の SEM 像を図4に示す。即ち、B 領域のガラスでは Cu ナノ粒子はガラスの内部に析出していたのに対し、A 領域にあるガラスでは、その内部ではなく、ガラス表面に析出していた。金属銅の析出はその電子線回折、X線回折実験からも確認で

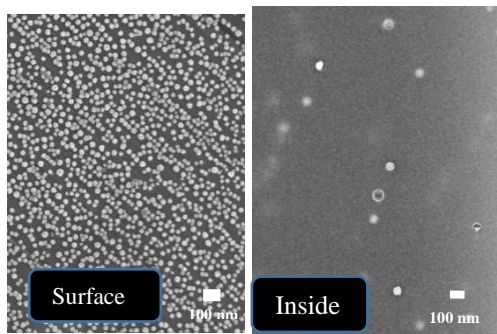


図4 A領域(左), B領域(右)の Cu^{2+} イオンドープガラスを水素中で加熱した後のSEM像

きている。析出している金属銅の存在量の違いは、内部のものはガラスを破断しその表面を観察しているのに対し、表面でのものは、内部から移動してきたものを全て観察していることによる。

(4) $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスでのドープイオンの還元反応

以上のように Eu^{3+} や Cu^{2+} イオンをドープした $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスを水素雰囲気下で加熱したときの挙動はガラス組成の影響、とりわけ $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+$ 比=1より小さいか大きいかで全く異なることがわかった。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスは商業的に出回っているガラスの基本的なものではあるが、その組成は一般に $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+$ 比<1のもので、そこではドープイオンが還元されたというようなことが報告されたことがなかったし注目されることもなかった。

水素雰囲気下で加熱処理したガラスに構造的な変化が起きているかをNMR, EXAFS, FTIRスペクトルの測定から検討した。 Si^{4+} イオンの結合に関しては処理前後に変化がみられなかった。一方 $\text{Al}^{3+}-\text{O}$ 結合に関しては複雑で、明快な解答は未だない。ガラス内には複数の AlO_4 多面体が存在し、その生成が $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+$ 比のみで決まらず、 SiO_2 含有量の影響も受けていることが分かってきた。更に多面体自身も歪んだ構造であることもあり、処理後の変化を検出することは容易でなく、今後も詳細な検討が必要である。

一方、本研究で Eu^{3+} イオンが Eu^{2+} に還元されたり、 Cu^{2+} イオンが還元されガラス表面に析出する現象の見られたガラスに共通して起きることは、OH基が生成されることであった。図5にOH基の生成を示すFT-IRスペクトルを示す。加熱が進むとともに $3700\sim 2600\text{cm}^{-1}$ の範囲での吸収強度が増加していることが分かる。ちなみに、 $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$ ガラスのように Eu^{3+} イオンが還元されなかったり、Cuナノ粒子が析出してもガラス内部に留まる表面に移動しないもので

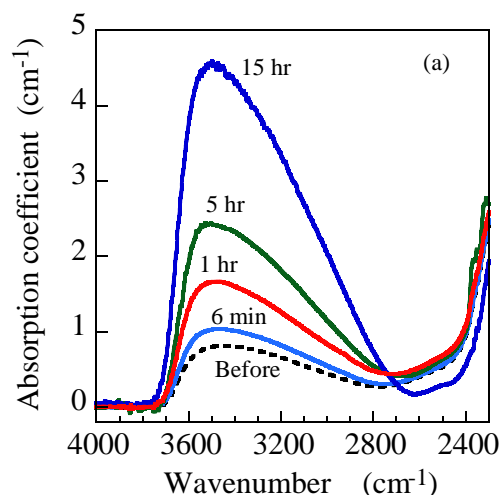


図5 Cu^{2+} イオンドープ $10\text{Na}_2\text{O}20\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$ ガラスを水素中、 500°C で加熱したときのFT-IRスペクトル

は決して吸収強度に増加のみられることはなかった。FT-IRスペクトルのこの領域での吸収はOH基によるものであり、幅広い吸収帯は水素結合しているOHの水素結合力の多様性を反映していることによる。本系ガラスでの水素結合の相手として $\text{Si}-\text{O}$ と $\text{Al}-\text{O}$ が考えられ、それらへの水素結合力の違いを考慮してFT-IRスペクトルの波形分離を試みたが、両者の水素結合力の差が小さくないため十分に信頼性のある分離はできなかった。その違いを明らかにするために、 $^1\text{H}-\text{Si}$ および $^1\text{H}-\text{Al}$ CP MAS NMRスペクトルの測定を行った。

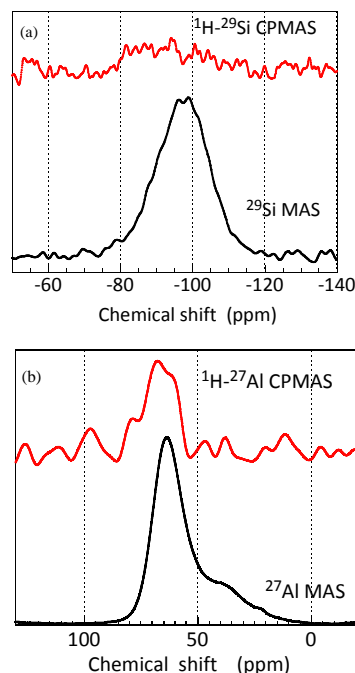
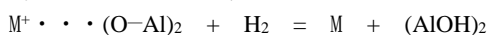


図6 水素雰囲気下で加熱したガラスの、 $^1\text{H}-\text{Si}$ (上)および $^1\text{H}-\text{Al}$ (下) CP MAS NMRスペクトル

図6に結果を示す。H-Si CP MAS シグナルは検出されていないのに対し、明瞭なH-Al CP MASシグナルは検出されている。以上の結果から、水素雰囲気下で加熱したときの反応は、Al-O⁻に配位している金属イオンが還元され、それに伴ってAlOHが生成すると考えてよいであろう。



M⁺は金属イオンで、本研究ではEu³⁺やCu²⁺イオンである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

野上正行, Reduction Mechanism for Eu Ions in Al₂O₃-Containing Glasses by Heat Treatment in H₂ Gas, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 119, 1778~1784 (2015).

DOI: 10.1021/jp511513n

野上正行, 小岩井明彦, 野中敬正, Control of Oxidation State of Eu Ions in Na₂O/Al₂O₃/SiO₂ Glasses, *J. Am. Ceramic Soc.* 査読有, 99, 1248~1254 (2016).

DOI: 10.1111/jace.14111

H. V. Tuyen, 野中敬正, 山中健一, P. M. Chau, N. T. Q. Hai, V. X. Quang, 野上正行, Fluorescence properties of valence-controlled Eu²⁺ and Mn²⁺ ions in aluminosilicate glasses, *J. Lumin.* 査読有, 184, 83~88 (2017).

DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.12.020

野上正行, V. X. Quang, 野中敬正, 清水禎, 大木 忍, 出口 健三 Diffusion and reaction of H₂ gas for reducing Eu³⁺ ions in glasses, *J. Phys. Chem. Solids*, 査読有, 105, 54~60 (2017).

DOI: 10.1016/j.jpccs. 2017.02.007

野上正行, V. X. Quang, 大木 忍, 出口 健三, 清水 禎, Reduction Mechanisms of Cu²⁺-Doped Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glasses during Heating in H₂ Gas, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 122, 1315~1322 (2018).

DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10913

〔学会発表〕(計5件)

野上正行, 小岩井明彦, 野中敬正, Na₂O-Al₂O₃-SiO₂系ガラスにドーブしたEuイオンの価数制御, 第56回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 名古屋, 2015年11月.

野上正行, Control of valence states of europium in sodium-aluminosilicate glasses, International Workshop on Advanced Ceramics, Limoges, 2016年6月.

野上正行, Glasses for reducing Eu³⁺ ions by reaction with H₂ gas and their fluorescence properties, European Advanced Materials Congress 2017, Syockholm, 2017年.

野上正行, 水素がガラスを高機能化する, 第58回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 名古屋, 2017年.

野上正行, 加藤 雄一, 松岡 世里子, ガラス基板上への銅ナノ粒子形成と表面プラズモン共鳴特性, 日本セラミックス協会2018年年会, 仙台, 2018年

〔その他〕ホームページ等

<http://www7b.biglobe.ne.jp/~nogami/>

6. 研究組織

研究代表者

野上 正行 (NOGAMI, Masayuki)

豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号: 90198573

