

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 23 日現在

機関番号：52604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820292

研究課題名(和文)水を含んだ結晶構造を有する蛍光体の構造解析と発光メカニズムの解明

研究課題名(英文)Structural Analysis and Luminescence Mechanism of Unique Phosphor including Structural Water

研究代表者

黒木 雄一郎(KUROKI, Yuichiro)

サレジオ工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：90324003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：アルナイト($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$)は、天然の鉱物であり、世界中で広く産出されている。申請者は、KをH3Oに置き換えたヒドロニウムアルナイトに銅を添加することにより、この材料が青紫色の発光を示す事を見出した。本研究では、平均的長距離構造および局所的短距離構造の解析と発光メカニズムの解明を目的とした。その結果、AサイトにおけるH3Oイオンの存在により、Bサイト(一価の銅イオン)を中心とする八面体が歪むことで、本来禁制であるCu⁺の4s-3d遷移が一部許容遷移となり、青紫色の発光が発現することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Copper-doped K-alunite ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) which includes potassium ion at A-site, and H-alunite ($(H_3O)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$) were synthesized under hydrothermal conditions. The copper doped H-alunite exhibited blue luminescence at a wavelength of 420 nm. On the other hand, the K-alunite didn't show the luminescence. The hydrogen bonds introduced by the presence of H3O were observed in H-alunite. A distortion of an AlO_6 octahedral cage was detected by the Rietveld analysis and Raman spectroscopy. The H-alunite showed large distortion compared to K-alunite. Under the effect of the octahedral field, the excited state of Cu⁺ ($3d^94s^1$) is split into three separate substates $1T_{2g}$, $1E_g$ and $3E_g$. Generally, these energy transitions are forbidden by spin selection and Laporte's rule. Therefore, the blue luminescence is considered to be caused by partially allowed transitions related to the distorted octahedral crystal field introduced by the hydrogen bond.

研究分野：材料工学

キーワード：銅添加ヒドロニウムアルナイト 結晶水 水素結合 青紫色発光 局所構造解析

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災による福島第一原子力発電所の事故や、原油価格の変動による経済活動の混乱により、環境問題やエネルギー問題、資源問題が如実に顕在化している。このような背景の下、環境負荷の低減、省エネルギーおよび希少金属の代替などに資する新規材料開発への期待は大きい。これまでに希少金属を含まない紫外発光材料である CuAlS_2 (二硫化銅アルミニウム) に関する研究を行ってきた。この材料の合成過程で、偶然にも新規な青紫色蛍光体 (銅添加ヒドロニウムアルナイト ($\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 : \text{Cu}$) を見出した。結晶構造中に水を含むこのような蛍光体における諸物性の解明は極めて興味深い。アルナイト (明礬石, $\text{AB}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) およびそのグループ (図 1) は、世界中で広く産出する天然鉱物であり、その産出の分布や組成については既に良く研究されている。

アルナイトグループ



A = $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$

B = $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ and minor $\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$

図 1 アルナイトグループの組成式

アルナイトに含まれるカリウムイオン (K^+) をヒドロニウムイオン (H_3O^+) に置換したものは、ヒドロニウムアルナイトと呼ばれるが、これは人工鉱物であり天然には産出しない。この物質に関する先駆的な研究として、小坂等のグループにより、結晶系や空間群の推定がなされた。また最近、中井等のグループにより、天然に産出する 7 種類のアルナイト型化合物に関して詳細な結晶構造パラメータも報告された。以上の報告により、一連のアルナイト型化合物は、六方晶の結晶系に属し、その空間群は $R\text{-}3m$ であることがわかっている。アルナイト型化合物の応用についてもいくつかの報告がある。Y. Wing 等のグループは、ヒドロニウムアルナイトにおけるプロトン伝導の可能性を報告している。また、井上等のグループは、水や色素の吸着剤としての応用を検討している。協和化学工業株式会社から国際受願された特許では、アルナイト型化合物粒子を樹脂添加剤、吸着剤、染料担持体、紫外線吸収剤などとして応用する事が提案されている。

図 2 に第一原理計算により推定された原子位置のデータを元に描画したヒドロニウムアルナイトの結晶構造を示す。ヒドロニウムイオン、硫黄を中心として酸素が四配位した SO_4 四面体、およびアルミニウムイオンを中心

として酸素が六配位した AlO_6 八面体から成る結晶構造を有している。

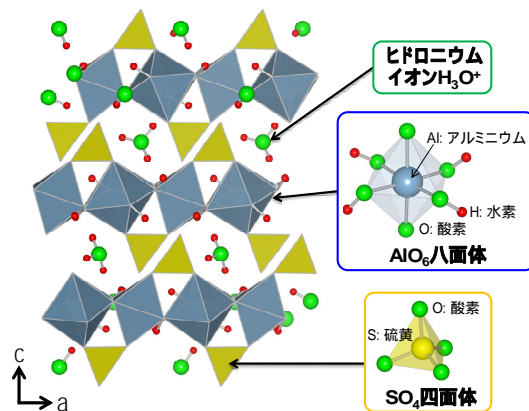


図 2 ヒドロニウムアルナイトの結晶構造

AlO_6 の 6 つの酸素のうち、4 つは OH として存在しており、これは構造水と呼ばれる。また構造水と結晶中のヒドロニウムイオンは、結晶水とも呼ばれる。これらの間には水素結合があり、これが発光に重要な役割を演じている可能性が高い。特に、水素結合が発光イオンである Cu^+ のオフセンターや八面体の歪に大きく寄与するものと予想された。

2. 研究の目的

本研究では、銅添加ヒドロニウムアルナイトにおける平均的長距離構造および局所的短距離構造の解析と発光メカニズムの解明を目的とした。X線およびリートベルト解析により結晶構造の精密化を行い、発光イオンの周囲の配位子場、結晶場に関する知見を得た。また、ラマン分光による振動解析から発光イオンおよび結晶水の含有量と発光特性の関係について解析を行った。

3. 研究の方法

試料の合成には水熱法を用いた。原料として、硫酸アルミニウム十五水和物、硫酸カリウム、硫酸銅五水和物を用い、仕込み組成のイオン濃度がカリウム (K) : 0.083x, アルミニウム (Al) : 0.25, 銅 (Cu) : 0.042 mol/L (K : Al : Cu = x : 3 : 0.5) となるように秤量した。それぞれの硫酸塩を精製水に溶解後、石英製容器に注入した。これをオートクレーブ内に設置し、昇温速度 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 240°C まで加熱し、1 時間保持した後、炉冷することにより試料を得た。試料の発光特性を室温でのフォトルミネッセンス (PL) により調査した。波長 532nm のレーザー光を試料に照射し、ラマン散乱光を分光した。

4. 研究成果

銅添加ヒドロニウムアルナイトは、電子線や紫外線の照射により青紫色発光を示すことを報告してきた。また、銅の他にも、さま

さまざまな発光元素を添加することにより紫外から可視の広い波長領域で発光を示すことを明らかにしてきた(銀: 300 nm, セリウム: 314 nm, 鉛: 350 nm, マンガン: 約 540 nm). 銅を添加した場合に最も発光強度の高かった試料 (x=0.5) に紫外線を照射した際の発光および励起等高線図とスペクトルを図3に示す.

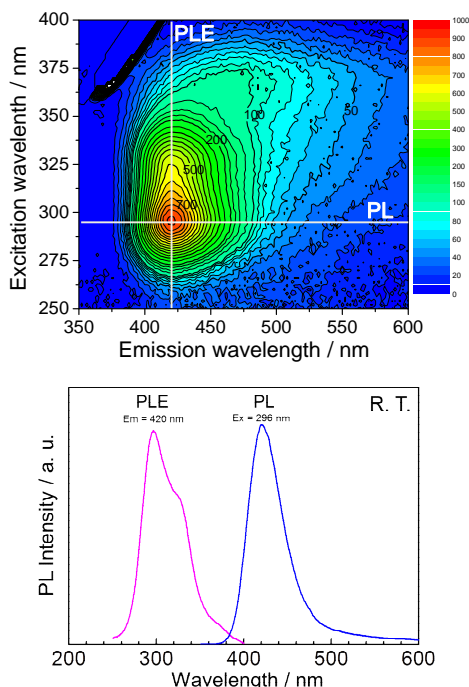


図3 銅添加ヒドロニウムアルナイトにおける発光・励起等高線図およびスペクトル

発光スペクトルは、波長 296 nm の紫外線を照射しながら発光波長毎の光強度を測定した。一方、励起スペクトルは、発光スペクトルにおける最大強度を示す波長である 420 nm の光をモニターしながら、励起光の波長を 250~400 nm まで連続的に変化させることで得た。励起スペクトルには 295 nm のピークおよび 325 nm に肩があることがわかった。この青紫色の発光は、ヒドロニウムアルナイト結晶に含まれる一価の銅イオン Cu^+ における $3d^94s^1 \rightarrow 3d^{10}$ 遷移に起因することを XPS の結果から明らかにしている。

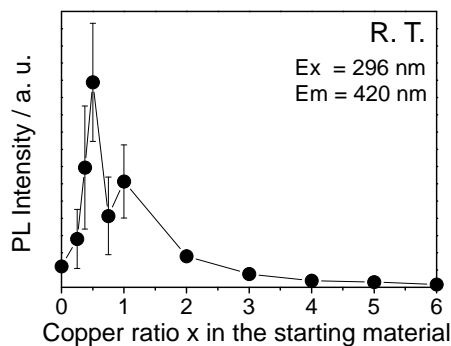


図4 発光強度における銅の仕込み組成依存性

図4に示すように、銅の仕込み組成 x を増加させると、発光強度が増減することから、銅イオンの濃度に最適値 (x = 0.5) があることがわかった。

次に発光強度の熱処理温度依存性を図5に示す。水熱合成により得られた銅添加ヒドロニウムアルナイト結晶 (x = 0.5) を熱処理した後、室温にて発光特性を評価したところ、380 以上の熱処理で発光強度が大きく減少した。

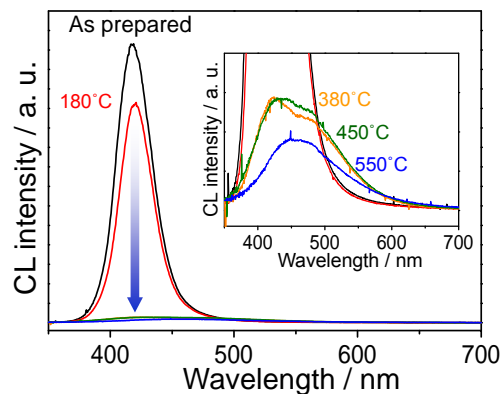


図5 発光強度の熱処理温度依存性

図6に銅添加ヒドロニウムアルナイト (x = 0.5) の熱重量分析の結果 (TG およびその微分 (DTG) 曲線) を示す。

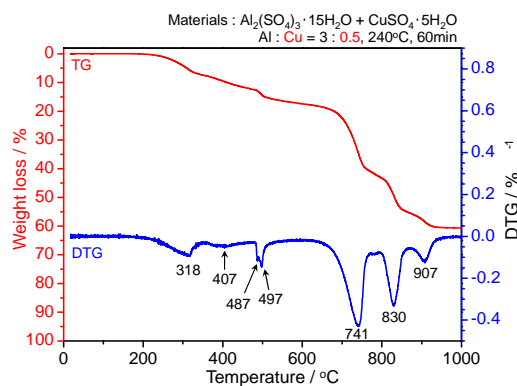


図6 熱重量分析の結果

脱水・分解の挙動は、ヒドロニウムジャロサイト ($(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) およびアルナイトグループの熱重量減少と類似したことから、318, 407, 487, 497 の各反応は結晶水の脱離による重量減少、741 の反応は結晶水と SO_3 、830, 907 の反応はそれぞれ SO_2 と O_2 が脱離したことによる重量減少であると考えられる。また、銅無添加のヒドロニウムアルナイトにおいて、600 までの重量減少は結晶水のみ脱離である事も報告されている。したがって、図5において、熱処理により発光強度が大きく減少したのは 318 以上で結晶水が不可逆的に脱離するためであると考えられる。そこで、各試料における発光強度と 600 までの重量減少の関係をプロットしたところ、図7のようになり、発光

強度が大きい試料は、重量減少が小さいことがわかった。以上から、 $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$: Cu における青紫色発光の発光強度は、600 以下で脱離する結晶水の量が少ない程、高いことがわかった。従ってこの蛍光体の室温における青紫色発光は、銅イオンと結晶水により発現するものであると予想された。

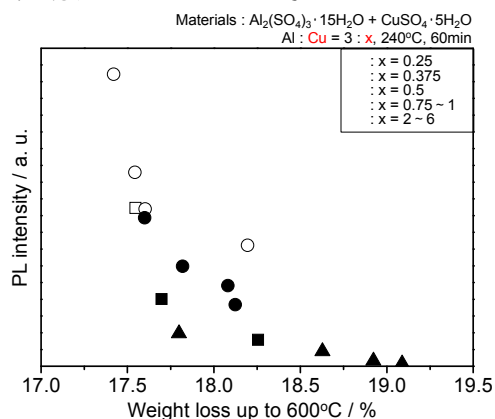


図7 発光強度と600 までの重量減少の関係

ヒドロニウムアルナイトには、ヒドロニウムイオンと水酸基の形で結晶水が含まれていることから、それぞれの間には水素結合がある。様々な材料物性において水素結合は多彩な役割を果たしている。例えばセメントでは、その成分である硅酸カルシウム、アルミン酸三カルシウム、鉄アルミン酸四カルシウムへ水を加えると、水和反応により硬化が進み、機械強度が増加する。また、リン酸二水素カリウム(KH_2PO_4 : KDP)では、水素結合が強誘電性の発現(相転移)に重要な役割を担っており、このような誘電体は特に水素結合型強誘電体と呼ばれている。さらに、多くのプロトン伝導体では、プロトンの並進運動は水素結合ネットワークに沿って起こることが知られている。銅添加ヒドロニウムアルナイトにおいては、水素結合が発光に重要な役割を演じている可能性が高い。そこで、アルナイト型化合物における酸素 12 配位の A サイトに H_3O^+ を含むもの(ヒドロニウムアルナイト:以下 H-アルナイト)と、K を含むもの(K-アルナイト)を合成し、発光特性との関係を検討した。原料としては、硫酸アルミニウム十五水和物、硫酸カリウム、硫酸銅五水和物を用いた。仕込み組成のイオン濃度が、カリウム(K): 0.083y, アルミニウム(Al): 0.25, 銅(Cu): 0.042 mol/L (K : Al : Cu = y : 3 : 0.5) となるように秤量し、水熱合成を行った(y が 0 の場合に H-アルナイト, 1 の場合に K-アルナイトとなる)。図 8 にカリウムの仕込み組成 y を変化させたときの発光スペクトルおよび発光強度を示す。カリウムの仕込み組成 y の増加に伴い発光強度が減少することがわかった。

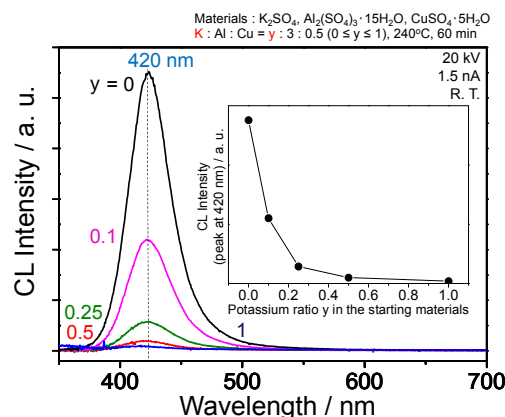


図8 発光強度におけるカリウムの仕込み組成依存性

図 9 に粉末 X 線回折による銅無添加の K-アルナイトと H-アルナイトのリートベルト解析の結果を示す。

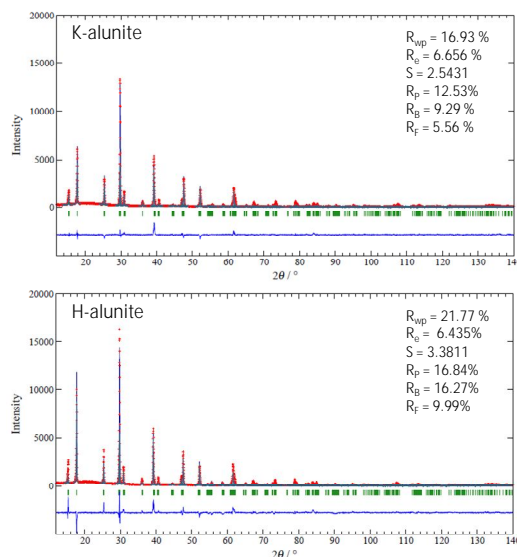


図9 銅無添加の K-および H-アルナイトにおけるリートベルト解析の結果

R 因子から計算されるフィットの良さを示す S 値は、K-アルナイトでおよそ 2.5, H-アルナイトでは 3.4 程度であった。特に H-アルナイトでは実測値と計算値の残差が大きく、これは H_3O^+ イオンの不規則性に起因するものと考えられる。構造パラメータの比較から、 AlO_6 八面体の形状に差異がみられた(図 10)。K-アルナイトでは八面体上下の酸素イオンを結んだ軸とその他の 4 つの酸素で構成される面の法線のなす角が 1.035 度であった。これに対し H-アルナイトでは 3.898 度であり、前者と比較して後者では八面体の歪が大きいことがわかった。この歪は、 AlO_6 八面体同士で頂点共有された酸素と H_3O^+ イオン間、および AlO_6 八面体と SO_4 四面体で頂点共有された酸素と H_3O^+ イオン間の水素結合により導入されたものと考えられる。

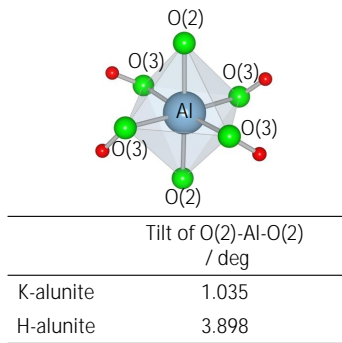


図 10 AlO₆ 八面体における軸の傾き

図 11 に、いずれも銅無添加の K-アルナイトおよび H-アルナイトにおけるラマン散乱スペクトルを示す。

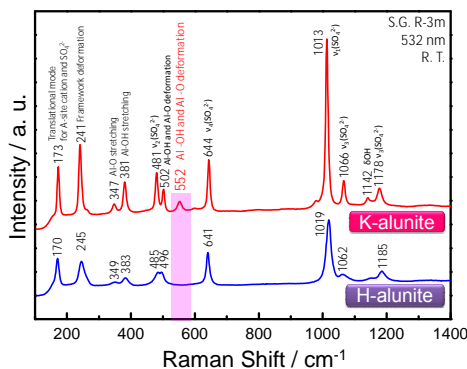


図 11 銅無添加の K-および H-アルナイトのラマン散乱スペクトル

Maubec および Murphy らによる報告を元に振動モードの同定を行った。同じ測定条件にも関わらず K-アルナイトに比べて H-アルナイトの散乱ピーク強度は全体的に弱く、その半値幅もブロードであった。これは K-アルナイトと比較して H-アルナイトの結晶性が低い事を示唆している。また、K-アルナイトでは、波数 552 cm⁻¹ に八面体の変形による振動モードが見られたのに対し、H-アルナイトでは消失した。この事からも、H-アルナイトは K-アルナイトと比較して、八面体の対称性が低い、すなわち歪の度合いが大きいことが示された。銅を添加したヒドロニウムアルナイトにおいて、Cu⁺はそのイオン半径(0.077nm)から、Al³⁺(0.054nm)の位置(B サイト)を置換するものと考えられる。このサイトは中心イオンの d_{x²-y²} 軌道方向に張り出した平面 4 配位の酸素(O(3))と、d_{z²} 軌道方向の二つの酸素(O(2))からなる六配位八面体を構成している(図 12)。

一般に、八面体の結晶場に置かれた Cu⁺の励起準位は、一重項の T_{2g} と E_g、および三重項 E_g の 3 つに分裂する。Cu⁺イオンを中心とする配位環境が正八面体であれば、Cu⁺の ¹T_{2g}、³E_g および ¹E_g、³E_g 状態間の電子遷移はラポルテ禁制およびスピン禁制であり、発光は示さない。

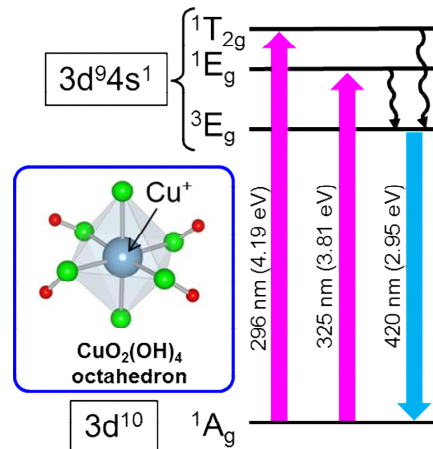


図 12 銅添加ヒドロニウムアルナイトの発光メカニズム

しかし K-アルナイトと比較して、H-アルナイトでは水素結合によりもたらされた八面体の歪が大きく、本来禁制である電子遷移が一部許容となり 420 nm の発光を示したものと考えられる。

本研究では、結晶構造に水を含むユニークな蛍光体：銅添加ヒドロニウムアルナイトの発光メカニズムを考察する過程で結晶構造中の水素結合が極めて重要な役割を果たしていることを明らかにした。リン酸二水素カリウム(KDP)における強誘電性や、多くのプロトン伝導性物質においても水素結合が機能の発現に寄与している。これらを系統的に調査することで、機能性水素結合型結晶という新しい学術領域を形成できる可能性がある。また、有機材料においても様々な水素結合様式が存在し、多様な分子構造・物性との関連性が示されている(例えば分子モーターや DNA の二重らせん構造など)。これらを深化・発展・融合させることで、有機・無機ハイブリッド材料系における水素結合を介した新しい機能材料の創成なども期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

黒木雄一郎, 岡元智一郎, 高田雅介, 結晶構造に水を含むユニークな蛍光体 - 銅添加ヒドロニウムアルナイトの発光メカニズム -, セラミックス, **51**(2016)321-325.

Yuichiro Kuroki, Shingo Kimura, Tomoichiro Okamoto, and Masasuke Takata, “Luminescence intensity enhancement of copper doped hydronium alunite synthesized under hydrothermal conditions using sulfates solution”, Adv. Sci. Tech., 査読有, **90** (2014) pp. 127-132.

S. Kimura, **Y. Kuroki**, T. Okamoto and M. Takata, "Luminescence of activator-doped alunite synthesized under hydrothermal condition", *Transactions on GIGAKU*, 査読有, **2(1)** (2014) 02009/1-6.

[学会発表](計8件)

Yuichiro KUROKI, Tomoichiro OKAMOTO and Masasuke TAKATA, Structural and Electron Density Analysis of Alunite Compounds, The 32th Japan-Korea International Seminar on Ceramics (Nagaoka, Japan, November 18-21, 2015), GL-6.

Yuichiro KUROKI, Singo KIMURA, Tomoichiro OKAMOTO and Masasuke TAKATA, Role of Cu⁺ and Crystal Water on Blue Luminescence of Copper Doped Hydronium Alunite, CIMTEC2014, 12th June, Montecatini Terme (Montecatini Terme, Italy, June 9-13, 2014), CL-1:L23.

黒木雄一郎, 木村一貴, 岡元智一郎, 高田雅介, ラマン散乱分光によるアルナイト型化合物の局所構造解析と青色発光メカニズムの検討, 日本セラミックス協会 2016 年年会(東京, 2015/3/14-16), 講演予稿集 3C04.

木村一貴, 中村航太, **黒木雄一郎**, 青紫色発光を示す銅添加ヒドロニウムアルナイトのラマン散乱測定, 第7回大学コンソーシアム八王子学生発表会(八王子市, 2015/12/5-6) 要旨集 pp. 132-133.

黒木雄一郎, 木村一貴, 中村航太, 岡元智一郎, 高田雅介, 青色発光を示すアルナイト型化合物の結晶構造解析, 日本セラミックス協会 第28回秋季シンポジウム(富山市, 2015/9/16-18) 講演要旨集 1N27.

黒木雄一郎, 水を含んだ結晶構造を有する蛍光体, 日本セラミックス協会 東海支部 第48回 東海若手セラミスト懇話会 2014年 夏期セミナー(2014/6/25 三重郡菰野町) **【招待講演】**

黒木雄一郎, 菱山雄飛, 八木勇太, 岡元智一郎, 高田雅介, アルナイト型化合物中の酸素八面体における歪と青色発光の関係, 日本セラミックス協会 2015 年年会(岡山市, 2015/3/18-20), 講演予稿集 2B32.

黒木雄一郎, 木村慎吾, 岡元智一郎, 高

田雅介, 添加ヒドロニウムアルナイトにおける局所構造と青色発光の関係, 日本セラミックス協会 第27回秋季シンポジウム(鹿児島市, 2014/9/9-11) 講演要旨集 1N22.

[その他]

ホームページ

<http://www.salesio-sp.ac.jp/department/lab/kuroki/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒木雄一郎 (KUROKI, Yuichiro)

サレジオ工業高等専門学校 准教授

研究者番号: 90324003