

希土類ドーブ・パリゴルスカイト粘土の発光

中田博保、豊原奈里子、*海崎純男、**瀧川隆弘、**西村善彦

大阪教育大教育学部教養学科、*大阪大学ベンチャービジネスラボラトリー、**ターナー色彩株式会社

Photoluminescence in rare-earth-doped Palygorskite

H. Nakata and R. Toyohara

Department of Art and Sciences, Faculty of Education, Osaka Kyoiku University

S. Kaizaki

Venture Business Laboratory, Osaka University

T. Takigawa and Y. Nishimura

Turner Colour Works Ltd

We measured photoluminescence in rare-earth-doped palygorskite clay. A broad peak was observed around 440nm in non-doped palygorskite and two sharp peaks characteristic to Eu(III) ion were observed in the Eu-doped sample. Slight shifts of 440nm peak were discernible in the samples doped with La, Nd or Yb.

1. はじめに

色褪せない顔料は実用的に重要でその代表は新幹線に使われているフタロシアニン銅である。青色顔料はこのように退色効果の少ないものが開発されているが、赤色の顔料で退色の少ないものはまだ開発がなされていない。ここではマヤ文明やアステカ文明で用いられたマヤブルー[1]の基材である粘土（パリゴルスカイト）とその粘土に希土類イオンをドーブした材料の発光を調べることににより新しい発光顔料の開発の足がかりにするのが目的である。

マヤ文明は西暦300年ころから数世紀にわたって中米メキシコ南部、グアテマラ、ホンジュラス付近で続いた。ピラミッドや太陽暦、マヤ文字などで知られ零の概念を

持つなど数学が進んでいた。陶器や絵画などにも洗練されたものが多いがそれらの色彩にマヤブルーと言われる顔料が用いられた。この顔料は明るい空色で時間がたっても色あせず、厳しい気候の変化や酸、アルカリにも非常に強いことが知られている。

マヤブルーは1950年代にその組成が決定され、有機物と無機物が合体した特殊なものであることがわかった。藍の成分であるインディゴという有機分子が天然粘土の一種であるパリゴルスカイトという無機結晶と組み合わさった構造をしている。具体的にはパリゴルスカイトのnmサイズの穴に図1のようなインディゴ分子がはめ込まれている。

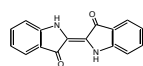


図1 インディゴの分子式

マヤブルーの合成はすでに行われておりそのすぐれた性質を用いて様々な化合物を合成するため米国では会社も作られている。我々のグループでもマヤブルーの合成に成功し、他のグループ以上の退色効果の少ないものが得られている。しかしながら今回の測定ではマヤブルーの発光は確認できなかったのもので、マヤブルーの基材であるパリゴルスカイト粘土とそれに希土類イオンをドーピングした試料について発光を研究した。

2. 試料と実験方法

試料はパリゴルスカイト粘土 PG(アタゲル 40)とこれに三価の希土類イオン Eu^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} をドーピングした粉末である。パリゴルスカイト粘土 (palygoskite 別称 attapulgate) はフラー土、漂布土とも言われ、吸着活性の高い粘土で主として加水アルミノケイ酸塩からなる。日本の酸性白土もこの一種で繊維質粘土である。図2のように長さは $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 、幅は $100 \sim 300\text{nm}$ 、厚さは $50 \sim 100\text{nm}$ 程度である。) パリゴルスカイトの分子式は $(\text{Mg}_2\text{Al}_2)(\text{Si}_{7.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$ で、その構造は図3のように層状構造である。

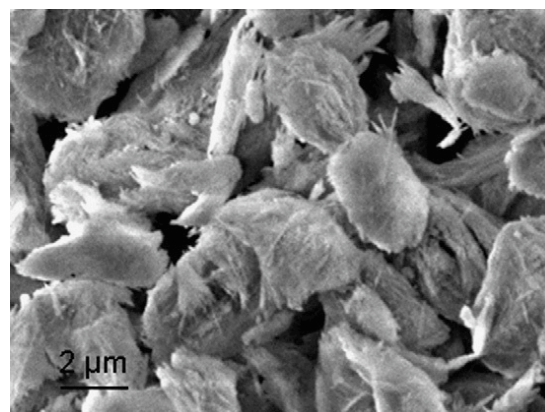


図2 パリゴルスカイト粘土の SEM 写真 (Engelhard corporation)

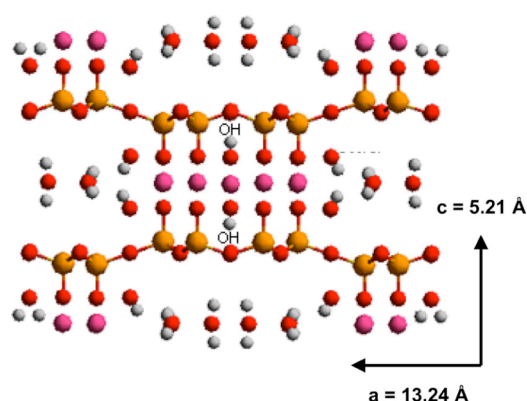


図3 パリゴルスカイト粘土の構造

構造は複雑でわかりにくいですが4配位の中心にあるのがSi原子でそのまわりにO原子が4つ結合しており SiO_4 を形成している。 SiO_4 の鎖の間に Mg と Al が入っており、孤立した分子は OH_2 である。立体的には図4のように多くのチャンネルを持つ蜂の巣のような構造をしている。この蜂の巣にインジゴが取り込まれて、退色しにくくなると考えられている。試料は銀ペーストでアルミホイルに貼り付け、出力 20mW の He-Cd レーザーの 325nm の紫外光で励起した。

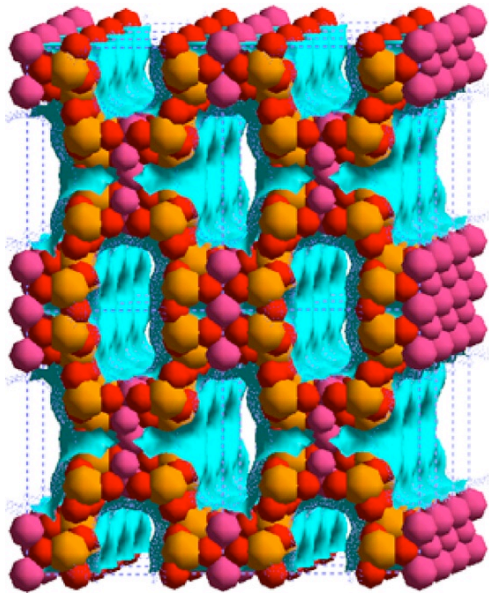


図4 パリゴルスカイトの立体構造

発光は焦点距離 25cm の分光器で分光したのち光電子増倍管で検出しロックインアンプで信号を増幅した。

3. 実験結果と考察

図5のように波長 480nm 付近にピークを持つ発光が観測された。この試料はアタゲル 40 という商品名のパリゴルスカイト粘土を熱処理したものである。

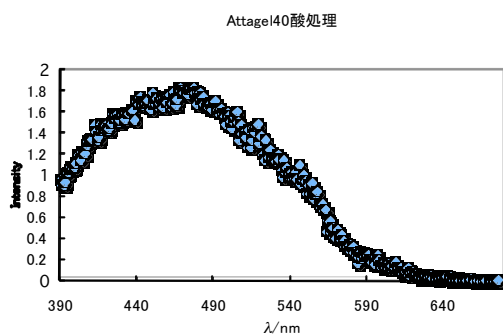


図5 アタゲル 40 の発光スペクトル

希土類元素をドープすることにより
480nm のピークはその位置が変化する。

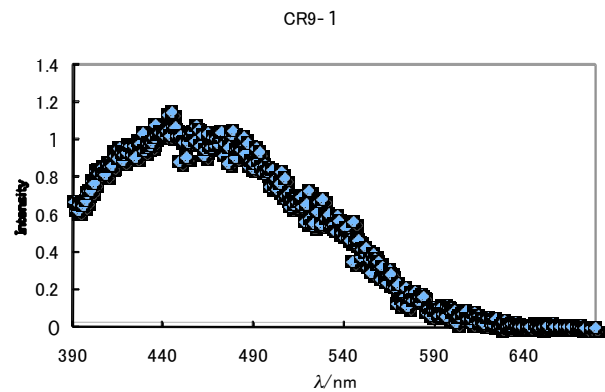


図6 La^{3+} ドープアタゲル 40 のスペクトル

図6のように La^{3+} を Mg^{2+} とイオン交換してドープした試料ではピークが短波長側にシフトして 440nm 付近に観測された。

また Nd^{3+} をドープしたときは図7のようにさらに短波長 430nm 付近までシフトしたピークが観測された。

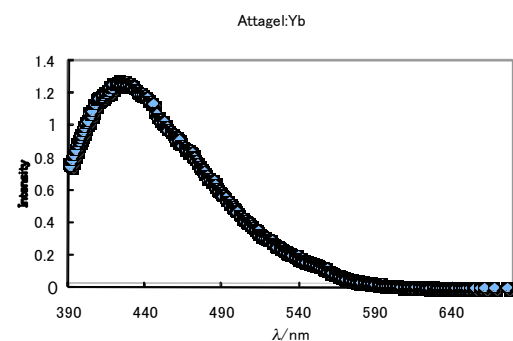


図7 Nd^{3+} ドープアタゲル 40 の発光スペクトル

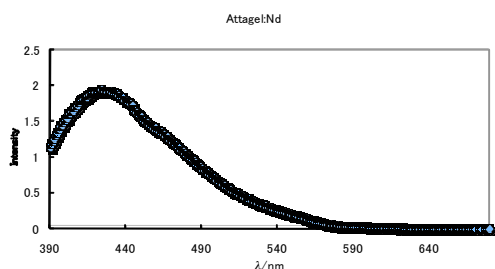


図8 Yb³⁺ドーブアタゲルの発光スペクトル

図8のように Yb をドーブした試料でも Nd ドープの試料と同様 430nm 付近にピークが見られた。Yb³⁺または Nd³⁺をドーブした試料からの発光スペクトルの幅はノンドープまたは La³⁺ドーブのものと比較すると幅が狭くなっている。

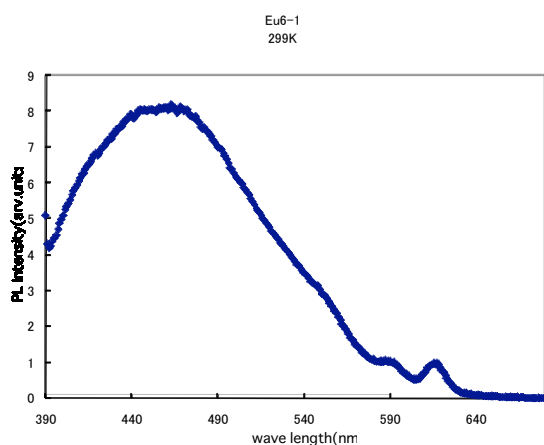


図9 Eu³⁺ドーブアタゲル 40 の発光スペクトル

Eu³⁺をドーブした試料では発光ピークが図9のように 580nm と 618nm に観測された。

パリゴルスカイトは電気伝導度の温度変化が半導体的であり variable range hopping モデルでその温度変化が説明され

ている。[2] Liu 等は CdSiO₃ で電子正孔再結合モデルでその発光を説明している。[3] アタゲル 40 の場合も CdSiO₃ と同様に SiO₄ が頂点共有して 1 次元鎖構造をしている。その中の Mg³⁺と 3 価の希土類イオンがイオン交換するので電荷バランスから電子と正孔ができる可能性がある。

Eu³⁺ドーブアタゲル 40 で 600nm 付近にみられたダブルピークは CdSiO₃ に Eu³⁺をドーブしたときにも見られるもので Eu³⁺特有の 4f-4f 発光によるものと思われる。[3]

4 まとめ

パリゴルスカイト粘土アタゲル 40 の発光スペクトルを紫外光励起で観測し 440nm 付近に幅の広いピークを観測した。電子正孔再結合モデルで説明できる可能性がある。La³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺のドーピングにより発光ピークは短波長側にシフトした。また Eu³⁺のドーブにより 600nm 付近に 2 本の発光線を観測したが Eu³⁺によるものと思われる。

参考文献

- [1]http://en.wikipedia.org/wiki/Maya_Blue
- [2] C. Yang and P. Liu, Synthetic Metals 159(2009) 2056.
- [3] Y. Liu, J. Kuang, B. Lei and C. Shi, J. Mater. Chem., 15 (2005) 4025.