

天然鉱石‘蛇紋岩’からの蛍光体の合成

今成裕一郎・野々川貴志・三好潤一*・戸田健司・上松和義*・佐藤峰夫*・
小菅勝典**・西須佳宏**・小林幹男**

新潟大学大学院自然科学研究科, 950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050

*新潟大学工学部化学システム工学科, 950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050

**産業技術総合研究所環境調和技術研究部門, 305-8569 茨城県つくば市小野川 16-3

Synthesis of Phosphor Materials Using Natural Ore "Serpentine"

Yu-ichiro IMANARI, Takashi NONOGAWA, Jun-ichi MIYOSHI,* Kenji TODA, Kazuyoshi UEMATSU,*
Mineo SATO,* Katsunori KOSUGE,** Yoshihiro NISHISU** and Mikio KOBAYASHI**

Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-2181

*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University,
8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-2181

**Research Institute for Green Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
16-3, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8569

Serpentine is a hydrated ultra-mafic rock, which is primarily composed of magnesium silicate minerals such as chrysotile and antigorite. Fibrous chrysotile is the most common type of asbestos. Since the rich mines supplied serpentine in Japan, application of natural ore "serpentine" as raw materials for ceramics has one of the potentially lowest cost ceramics production. In this study, long afterglow phosphor, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, has been successfully synthesized using natural ore serpentine. Eu^{2+} and Dy^{3+} co-doped compounds show long-lasting phosphorescence. This demonstrates that the "serpentine" could be used in preparing alkaline earth silicate phosphors.

[Received October 1, 2002; Accepted December 19, 2002]

Key-words : Phosphor, Akermanite, Serpentine, Silicate, Europium, Afterglow

1. 緒言

蛇紋岩は、蛇紋石 ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) を主成分とする超塩基性岩で、国内に大量に存在する数少ない鉱物資源である。このため、マグネシウム分の活用を図るため酸溶解をはじめ多くの処理プロセスが検討されてきた¹⁾。しかしながら、従来までマグネシウム以外の成分についての有効利用は、ほとんど考慮されていなかった。経済的な資源の活用のためには、蛇紋岩に含まれるシリカ分とマグネシウム分の両方の成分を素材合成用原料として利用する取り組みが重要である。

Akermanite 型構造を持つアルカリ土類ケイ酸塩化合物 ($\text{A}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; Eu^{2+} , Dy^{3+} , $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) は、特異な 2 次元骨格を持つことから長残光蛍光体²⁾や真空紫外励起用蛍光体³⁾のマトリックス構造として注目されている。著者らはこの Akermanite 化合物の主成分に着目し、その成分がケイ素とマグネシウムから成り立っていることから、自然界に豊富に存在する天然鉱石である蛇紋岩を主原料としてこのケイ酸塩系蛍光体の合成を検討した結果、蛍光及び長残光発光の現象を確認することができた。

本研究では、出発原料に天然鉱石である蛇紋岩を用いて二価の Eu イオンと三価の Dy イオンを付活した長残光蛍光体 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Sr-Akermanite) を合成し、その蛍光特性について調査した結果を報告する。

2. 実験方法

本研究で対象にした蛇紋岩は、東邦オリビン工業採掘品である高知県高岡郡日高産の鉱石を使用した。この蛇紋岩は、アンチゴライトを主成分とする。この精製品は、200メッシュ以下に粉碎したものを 2 万ガウスで湿式磁選して精製されたものである。また、鉱石中に含まれる余分な鉱分を取り除くため硫酸により酸処理を行い、 $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ がモル比で 1:2 となっ

た原料を用いた^{4),5)}。酸処理は、3~5 mol/l の硫酸中 100°C でかくはんすることにより行った。溶解中酸濃度を一定に保持するために冷却塔付き丸底フラスコを使用した。反応終了後に濾過、洗浄し、50°C で 2 日乾燥させ酸処理生成物として回収した。酸処理後の試料は吸水しているために、熱重量分析により固形分の量を決定した。固体生成物の化学分析は、蛍光 X 線分析法、原子吸光分析法で行った。

目的の Akermanite 化合物は、固相反応によって合成した。原料に炭酸ストロンチウム (関東化学製、純度 > 99.9%)、酸化ユーロビウム (信越化学工業製、純度 > 99.99%)、酸化ジスプロシウム (関東化学製、純度 > 99.95%) 及び酸処理済みの精製蛇紋岩 ($\text{MgO}:\text{SiO}_2$ がモル比で 1:2 のもの) を ($\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}$) $_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の組成比になるようにそれぞれ秤量し、更にフラックスとして全量に対し 10 mol% の酸化ホウ素 (高純度化学研究所製、純度 > 99.9%) を加え、めのう乳鉢で十分アセトン混合したのち乾燥することにより出発原料を得た。この出発原料をステンレス製の型に入れ、一軸性加圧器を用い 40 MPa の圧力で加圧し、ペレットに成形する。得られたペレットをアルミナるつぼにいれ、Ar + H₂ 混合雰囲気下 (Ar:H₂=95:5) において 1200°C で 6 h 焼成した。焼成後に得られた試料を粉碎し、種々の測定を行った。

試料の同定には、粉末 X 線回折装置 (マックスサイエンス MX-Labo) を用いた。励起及び発光スペクトルは、分光蛍光光度計 (日本分光製, FP-6500) により測定した。残光の測定は、波長を固定して発光の時間変化を測定するタイムスキャンモードを使用した。最適な励起波長とモニターする発光波長の位置は、通常の測定法によりあらかじめ決定した。Akermanite 化合物に対する励起波長は、357.2 nm に固定した。最適励起波長の光を 5 min 照射した後に、励起光側のシャッターをおろして、測定を行った。

3. 結果と考察

原料に用いた蛇紋岩鉱石の成分を表1に示す。成分中に鉄やニッケルなどの遷移金属酸化物が含まれてはいるが、そのほとんどがケイ素とマグネシウムから構成されていることが分かる。また、硫酸での酸処理により大部分の不純物を取り除くことができる^{4),5)}。このことは目的物質であるSr-Akermaniteの構成元素に近い組成を持つ蛇紋岩由来の粉末が、セラミック合成における非常に優れた原料であることを示している。

図1に通常の高純度酸化物を原料として合成した(a)Sr-Akermaniteと、蛇紋岩を原料として合成した(b)Sr-Akermaniteの粉末X線回折パターンを示す。化合物(a)は単一相として合成されており、その体色は淡黄緑色をしている。一方、蛇紋岩を原料とした化合物(b)では本来のSr-Akermaniteの回折ピークの他にMg₂SiO₄の不純物ピークも観測される。不純物の生成の原因は明らかでないが、蛇紋岩の精製は硫酸によりマグネシウムの溶出によって行っているため、個々の粉末中に含まれる不純物やマグネシウムの組成分布の不均一性が不純物の発生の原因となっていると考えられる。今後も、蛇紋岩の精製条件及び合成条件の最適化の検討が必要である。また、図2に示されるように、蛇紋岩由来の化合物粉末の体色は灰色である。これは、わずかに残存している価数変化を起こしやすい遷移金属系の不純物元素が影響したことが考えられる。この強い体色の原因を確認するために、精製した蛇紋岩と同様に鉄を0.1 mass%含む試料を調整した。高純度原料に鉄を添加した試料は、純粋な試料よりも暗い体色を示すが、蛇紋岩由来の試料ほど強い体色を示していない。また、粉末X線回折パターンに大きな変化が見られないことから、灰色の体色は最も多い鉄の不純物だけではなく、ニッケルのような少量の不純物そして組成ずれによる欠陥等の複合要因から発生していると推定される。

蛇紋岩を原料とした化合物の励起・発光スペクトルを図3に

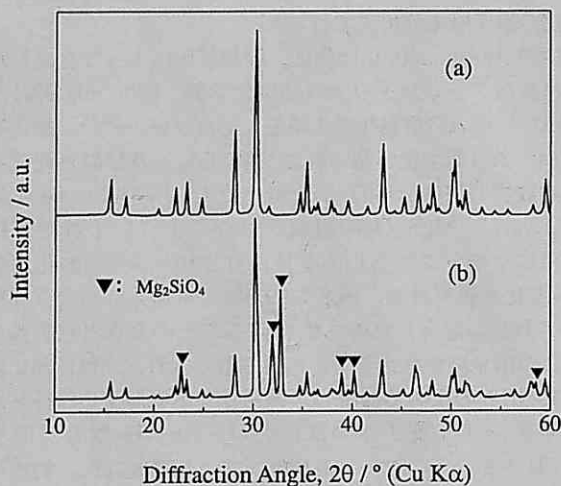


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of (a) high-purity and (b) serpentine-derived Sr-Akermanite, Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺.

示す。250~450 nm にかけて非常に幅広い励起スペクトルを示すことから、紫外線はもとより照明光や太陽光による励起・発光が可能である。また、発光ピークが460 nm 付近に存在していることからこの化合物は水色の発光色を示す。図3では比較のため、高純度の酸化物を原料として合成した試料及び高純度原料に鉄を添加した試料の励起・発光スペクトルも示している。両化合物の励起・発光スペクトルの形状はよく類似しているが、鉄を含んだ試料では発光スペクトルがわずかな短波長シフトを示しており、鉄とユーロピウム間のエネルギー移動又

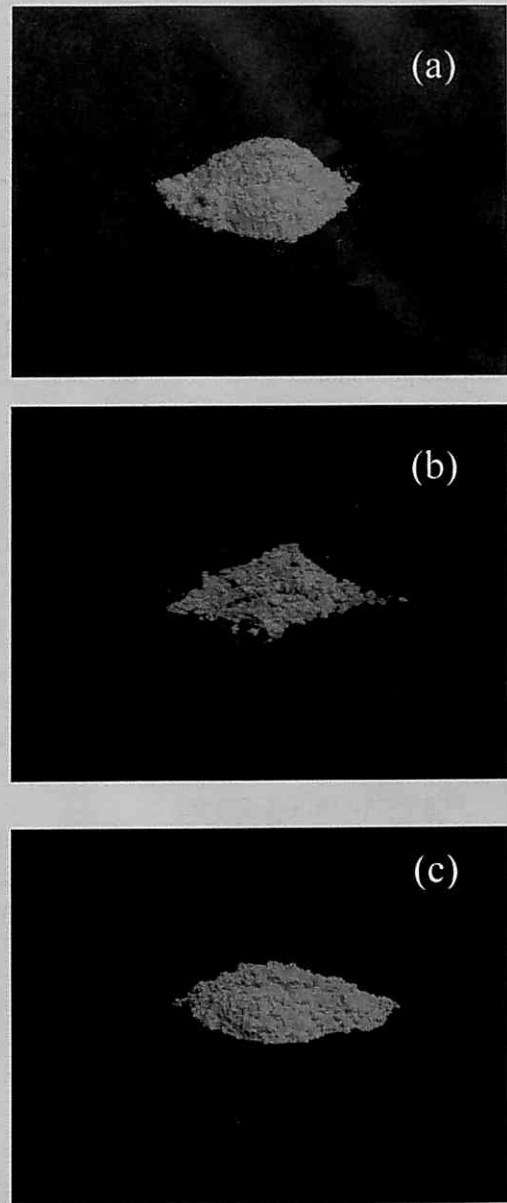


Fig. 2. Photograph of (a) high purity, (b) serpentine-derived and (c) 0.1 mass% Fe-doped Sr-Akermanite powder samples.

Table 1. Chemical Compositions of Serpentine and Purified Ore

Materials	Composition / mass%								Total
	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃	Ig.loss	
Serpentine	40.2	35.7	8.5	0.1	2.3	0.8	0.5	11.3	99.4
Purified ore	69.1	20.1	0.1	-	-	0.01	-	9.9	99.21

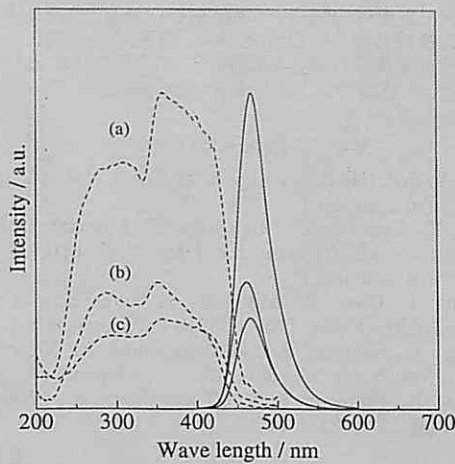


Fig. 3. Excitation and emission spectra of (a) high-purity, (b) serpentine-derived and (c) 0.1 mass% Fe-doped Sr-Akermanite $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

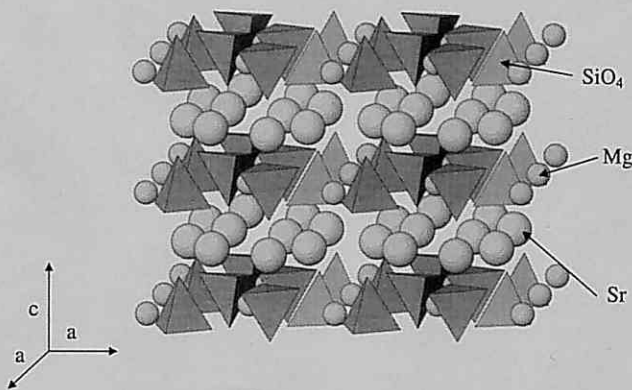


Fig. 4. Crystal structure of Sr-Akermanite $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

は不純物の固溶による結晶場の変化に関連していると推定される。また、蛇紋岩鉱石より合成した化合物(b)での発光強度は化合物(a)の約1/2となっている。不純物として含まれる $\text{Mg}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ に基づく発光は見られない。そのため、目的物質である Sr-Akermanite には仕込み組成より過剰なユーロピウムイオンが含まれている可能性がある。しかし、Sr-Akermanite では 1 mol% から 8 mol% のユーロピウム濃度で発光強度はほとんど変化しないので、この輝度の低下は濃度消光によるものではないと結論づけられる²⁾。微量の金属不純物である鉄が非発光中心として励起エネルギーを失活させていることが、輝度の低下の原因である。遷移金属を不純物として含んでいること及び灰色の体色を考慮すれば蛇紋岩由来の試料の発光効率是非常に高い。このことは、Akermanite の結晶構造の特異性から説明できる。Sr-Akermanite の結晶構造を図4に示す。この化合物は正方晶系をとり、中心骨格となる SiO_4 多面体は、頂点の一つを共有し Si_2O_7 の形で連結している。Akermanite の結晶構造において発光イオンの存在するアルカリ土類のサイトは、ケイ素及びマグネシウムイオンで形成される骨格構造の間で2次的に配列している。このことは、天然鉱物である蛇紋岩に含まれる主な不純物である遷移金属不純物は、イオン半径の類似しているケイ素及びマグネシウムイオンで形成される骨格構造中に取り込まれ、発光イオンサイトと空間的

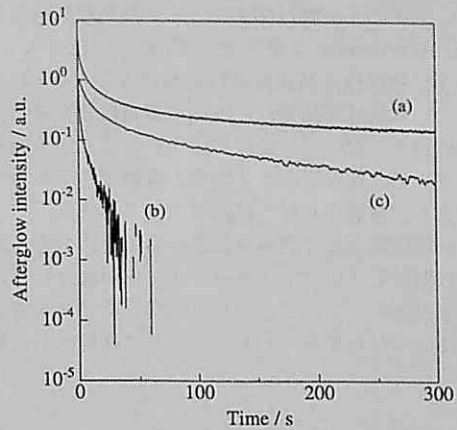


Fig. 5. Decay curves of afterglow for (a) high-purity (b) serpentine-derived and (c) 0.1 mass% Fe-doped Sr-Akermanite, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

に分離しており、発光効率の低下を抑制できるということが考えられる。

図5に化合物(a)及び(b)における残光輝度の時間依存性を示す。残光測定には各化合物における最適励起波長を5 min 照射した後、その残光輝度を時間変化で測定したものである。高純度原料から合成した化合物(a)では減衰の程度が非常に緩やかであり、10 min 励起した後の残光は100 min 以上にわたって目視で確認することが可能なほどの長さをもつ。一方、蛇紋岩鉱石より合成した化合物(b)ではその残光輝度が化合物(a)に比べ2けた程度低い値を示した。また、高純度原料に鉄を添加した試料化合物(c)の残光特性の低下は、蛇紋岩由来の試料(b)よりも少ない。この結果は、鉄による輝度の低下と対照的である。微量の金属不純物の混入は、非発光中心として励起エネルギーを失活させ発光輝度を低下させるが、結晶構造については大きく変化させないために長残光に必要なトラップ準位の位置をほとんど変化させず、残光特性には大きく影響しないことを示している。すなわち蛇紋岩由来の試料における残光特性の低下は、組成分布の不均一性による組成ずれから発生したトラップ準位の変化によるものであり、合成条件の最適化により改善できる余地がある。しかしながら、現状の化合物(b)での残光でも目視で数分間は確認できるほどのものであり、高輝度を必要としない玩具用や、道路の反射塗料の代替用のような短残光、安価で大量使用が要求されるような用途においては十分に使用可能である。また酸処理過程でより高度な精製を行うこと及び高純度原料に対して補完的な原料として天然物を利用することにより、更に高輝度の長残光蛍光体を合成することが可能である。また、蛇紋岩の主要構成成分としては、アンチゴライト、クリソタイル、リザルダイトがあり、繊維状のクリソタイルはアスベストとして利用されている。今回の研究は、アンチゴライトを主成分とする蛇紋岩で行ったが、この化学的処理はアスベストクリソタイルにも適用可能である。そのため、将来的には廃棄アスベストのような廃棄物のリサイクル利用にまで展開することが可能であると考えられる。

4. 結 論

天然鉱石“蛇紋岩”を原料に、ケイ酸塩系の長残光蛍光体 Sr-Akermanite の合成を検討した。鉱石中に存在する鉄やニッケル等の遷移金属類を除去するためには酸処理を行うことが有

用であり、大半の不純物は除去できる。酸処理原料を用いて合成した Sr-Akermanite の発光及び残光を確認することができ、その発光特性は、高純度原料より合成した Sr-Akermanite と一致した。本研究の結果は、国内に豊富に存在する天然鉱石である蛇紋岩を、セラミック原料に用いることが可能であることを示している。蛇紋岩は、主成分が高純度のアルカリ土類ケイ酸塩であり、建築用石材、鉄鋼用スラグ形成剤、セメント混合用あるいは肥料として利用されている。そのため、鉱石としての採取に関してインフラストラクチャーが確立しており鉱山開発の必要がない。このことから、処理プロセスを確立できれば、蛍光体のみならず多くのセラミックス材料への応用が期待できる。

謝 辞 本研究の一部は、ミレニアムプロジェクト「水銀フ

リーランプ用蛍光体の開発」(課題番号12317)及び日本学術振興会科学研究費補助金 奨励研究(A)「廃棄アスベストからの超高輝度長残光蛍光体の作製」(課題番号13750773)により行われたことを付記し、感謝の意を表します。

References

- 1) Arai, Y. and Nagai, S., *Kagaku to Kogyo*, Vol. 16, pp. 23-32 (1963) [in Japanese].
- 2) Toda, K., Imanari, Y., Nonogawa, T., Miyoshi, J., Uematsu, K. and Sato, M., *J. Ceram. Soc. Japan.*, Vol. 110, pp. 283-288 (2002) [in Japanese].
- 3) Takeda, T., Ohno, K., Miyazaki, S., Toda, K. and Sato, M., Kokai-Tokkyo-Koho, 2001-066318 [in Japanese].
- 4) Kosuge, K., Shimada, K. and Tsunashima, A., *Nippon Kagaku Kaishi*, Vol. 5, pp. 363-368 (1995) [in Japanese].
- 5) Kosuge, K., Shimada, K. and Tsunashima, A., *Chem. Mater.*, Vol. 7, pp. 2241-2246 (1995).