塩化ユウロピウム(Ⅲ)結晶での水作用による発光変調への対イオン効果と結晶構造の赤外分光調査

吉留 俊史

鹿児島大学理工学域工学系
〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40
TEL：099-285-8341

要旨

希土類元素の発光の特異な性質を利用することで光触媒反応を赤色光で起こし、引いては太陽光での光触媒反応の効率を高める工学的研究を行ったことを端緒に、塩化ユウロピウム(Ⅲ)（$EuCl_3$）の固相での発光増大に取り組んだところ、これまでに、水を作用させる過程で、強い発光が得られ、更に発光の様子が変調されることを見出しきた。発光スペクトルは初回速排気と再速排気下では同じ環境であるにも関わらず異なっており、水の作用による $EuCl_3$ 固相膜の変化は平衡過程からある時点で不可逆過程に変わることが示された。

他の塩として過塩素酸ユウロピウム(Ⅲ)（$Eu(ClO_4)_3$）で、同様の実験を行った結果、そのスペクトル変化は $EuCl_3$ よりもはるかに単調で、このことから逆に、$EuCl_3$ はその固相膜の形成・展開過程で発光スペクトル特性が大きく変化することが示され、発光増大の機構も複雑であることが示唆された。

$EuCl_3$ の構造を IR 法で調べたところ、$EuCl_3$ に水を段階的に作用させると IR スペクトルは、1600 cm^{-1} 付近と 3454 cm^{-1} 付近で、ピークシフト、バンドの消失や出現など、大きく変化した。発光スペクトル変化と IR スペクトル変化にも良い対応が観られた。水（H_2O）が塩化物イオン（Cl^-）を置換して水素結合し錯体を形成していると考えられる。

1. 緒言

希土類元素は発光材料、磁性材料、そして半導体材料として多くの工業製品に利用されている。発光材料としては、LED に代表されるように薄膜化して使用される場合が多く、応用面から固相での研究が望まれる。一方、酸化チタンなどの光触媒は紫外線で活性化して触媒作用を示す（光触媒）。しかし太陽光には紫外光が少ないために光

源には利用できない。希土類元素は太陽に豊富に含まれる赤色光が照射されると紫外光を発生する（アップコンバージョン)。著者は以前、希土類元素のアップコンバージョンを利用することで光触媒反応を赤色光で起こし、引いては太陽光での光触媒反応の効率を高める工学的研究を行った[1)]。そこでの問題は希土類元素が固相では発光が弱いことであった[2)]。その後の研究過程で、塩化ユウロピウム(Ⅲ)（$EuCl_3$）結晶に水蒸気を作用させると、発光が次第に増大することを見出した。しかも、その過程で発光強度を含む発光の様子が変調されることも見出した。

このような背景のもと、本研究の目標および計画は以下の通りである：１）塩化ユウロピウム(Ⅲ)（$EuCl_3$）での発光増大を含む変調について対イオンを過塩素酸イオン ClO_4^-などに換えて､対イオンの親水性/疎水性の観点からその効果を調べる､２）$EuCl_3$の結晶構造の変化に関して赤外分光法（IR）を用いて調べる、３）これらのことから、ユウロピウム化合物の発光変調の機構のモデルを構築する。

2. 実験

$EuCl_3$あるいは$Eu(ClO_4)_3$水溶液の少量をガラス基板上に滴下し、それをシリカゲルデシケータ内に静置して溶媒を蒸発させて固相膜を形成し、それを真空容器内に移して以下のように処理した：

1. 速排気(膜)：速く真空排気する。真空容器内の到達圧力は約 10^{-3} Torr。
2. 閉鎖保存(膜)：排気を止めて系内を真空状態に保つ。ゆっくりと圧力は上昇し、空気と共に水蒸気が導入される。
3. 再速排気(膜)：再び速排気する。

LED により波長 391 nm の励起光を真空容器内の試料に照射し、放射された光を容器外へ導き、発光スペクトルを 580 nm から 630 nm の領域で分光測定した。

発光スペクトルには波長約 590 nm を中心とするバンド（以下 f1 バンド）と約 610 nm を中心とするバンド（以下 f2 バンド）が観測される。発光強度比 f2/f1 が大きいと結晶の対称性が低く、小さいと高いことを示す[3, 4)]。

一方同様に、$EuCl_3$水溶液から厚さ 0.1 mm ガラス基板上に固相膜を作製し、それを別の真空容器内に設置して速排気後、数 torr から 760 torr（=1 気圧）まで段階的に空気と共に水蒸気を導入し、各段階で $EuCl_3$固相膜の IR スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

典型的な発光挙動を Fig.＊（知財保護により割愛）に示す。初回速排気した後、閉鎖保存すると緩やかな増加（以下、微増領域）の後に急激な発光増大（以下、急増領域)が起きた。f2/f1 は初期の脱水状態で約 4.5 を示し、閉鎖保存で徐々に減少して約 1.7 に収束した後、再速排気で若干大きい約 2.0 を示した。初回速排気および再速排気下では、ともに圧力が約 10^{-3} torr という同じ環境であるにも関わらず、f1, f2, f2/f1 の各値はそれぞれ大きく異なった。これより、閉鎖保存のある時点で不可逆的に構造変化し、何らかの終状態へ到達すると考えられる。

真空容器内で $EuCl_3$ 固相膜を処理していく過程で f1, f2, f2/f1 が変化したのは空気中の水で化学的変化が起きたため予想されるが、そのことを以下のように調査した。

空気の代わりに水蒸気を取り除いた窒素ガスを約 10^{-3} torr から 760 Torr まで段階的に導入した(Fig.＊：知財保護により割愛)。その結果、f1 および f2 は 300 から 760 Torr で若干（約 30%）増加したものの、300 Torr までほぼ一定であった。一方 f2/f1 は 25 から 760 Torr まで約 5.0 から 4.3 へ単調に減少したものの、それは 14%と小さく、更に 25 Torr まではほぼ一定であった。この 14%の変化量は、空気導入での閉鎖保存下で f2/f1 が約 4.5 から約 1.7 へと変化した（約 62%）のに比較して非常に小さい。したがって、空気導入過程で起こる化学的変化には水が主に影響していることが示された。しかし、窒素圧力が高くなると（100 Torr～）、圧力の効果も無視できないと考えられ、今後精査する必要がある。

一方、他の塩として過塩素酸ユウロピウム(Ⅲ)（$Eu(ClO_4)_3$）で、同様の実験を行った結果、そのスペクトル変化は $EuCl_3$ よりもはるかに単調で、このことから逆に、$EuCl_3$ ではその固相膜への水の作用で発光スペクトル特性が大きく変化することが明瞭となり、発光増大の機構もより複雑であることが示唆された。

これまでの実験では、$EuCl_3$ 固相膜がダイナミックな発光変動を示す要因として水が大きく関わっており、その量の増加や時間経過とともに可逆的な構造変化を経て不可逆的変化へと進行することが示された。そこで水作用による $EuCl_3$ 固相膜の結晶構造変化について空気を段階的に導入しながら IR で調査した（Fig. 1)。

空気を 100 torr 導入すると 3454 が 3432 cm^{-1} へとシフトし、300 torr 導入すると更に 3406 cm^{-1} へとシフトした。450 torr 導入すると 3406 は 3362 cm^{-1} へと更にシフトし、1600 cm^{-1} が消失して、代わって 1634 と 1620 cm^{-1} にピークが現れた。段階的に空気導入することで、3454 cm^{-1} 付近は低波数側にシフトし、1600 cm^{-1} 付近では低波数側が消失し、新たに高波数側に 2 つのピークが現れることがわかった。1600 cm^{-1} バンドと 1634－1620 cm^{-1} バンドとでコンボリューション解析を行った結果、この領域での 100 から 450 Torr までの過渡的なスペクトルは両者の重ね合わせに近いものもあるが、ズレるものもあり、更に精査が必要である。

3454 cm^{-1} 付近のバンドは一般に ν(OH)に帰属される。一方 1600 cm^{-1} 付近のバンドに関して、金属塩化物の IR スペクトルのピーク位置を文献[5]から引用して表 1 に示す。二原子分子の振動数は以下で与えられる：

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \cdots (1)$$

ただし、ν：振動数、k：化学結合係数、μ：換算質量（表２）。

式(1)より、表 1 の振動数が M を金属として ν(M-Cl)とするならば、k が全て同じと

仮定すると振動数νと換算質量μには相関があるはずである。しかし、表 1 と 2 を比較すると両者に相関はみられない。これより、1600 cm^{-1}付近のバンドはν(M-Cl)ではないと考えられる。アルカリ金属の IR 測定に関する文献[6]も参照して、1600 cm^{-1}付近の IR バンドは水分子の変角振動に帰属した。段階的に空気を導入して測定した発光スペクトル（Fig. ＊：知財保護により割愛）では、f1 および f2 は空気導入の各段階で一気に増加し、400 torr 導入で収束して一定値を維持した。f2/f1 も同様に空気導入の各段階で一気に変化し、400 Torr で収束して約 1.4 の値を維持した。

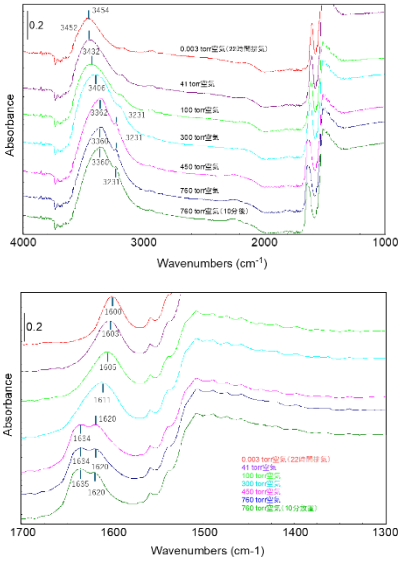


Fig. 1　段階的空気導入での IR

段階的空気導入における発光スペクトルと IR スペクトルを以下に比較する。発光スペクトルでは 2 mTorr から 100 Torr まで主に f1 が増大し、IR スペクトルでは 3 mTorr から 100 torr まで 3454 cm^{-1}が 22 cm^{-1}低波数シフトし、1600 cm^{-1}付近でバンドの高波数側がブロードになった。また、発光スペクトルでは 100 Torr から 300 Torr で主に f1 と f2 に強度増大と構造の変化が観られ、IR スペクトルでは 300 Torr から 450 torr で、3454 cm^{-1}が 44 cm^{-1}低波数シフトし、1600 cm^{-1}付近で 1600 cm^{-1}バンドが消失して 1634－1620 cm^{-1}バンドが現れた。以上のように、水が作用する過程で発光スペクトル変化と IR スペクトル変化に対応が観られた。$EuCl_3$に起こる構造変化に関する情報の一端が得られた。水（H_2O）が塩化物イオン（Cl^-）を置換して水素結合し錯体を形成すると考えられる。

表 1 金属塩化物の IR スペクトル [5]

塩化物	IRバンド (cm^{-1})		
塩化ユウロピウム	1621→	1454	1357→
塩化マグネシウム	1621→	1464	1377
塩化リチウム	←1635	1461	1377
塩化イットリウム	1623→	1464	1387

表 2　金属塩化物の換算質量

塩化物（M-Cl）	換算質量
塩化ユウロピウム	28.4
塩化マグネシウム	5.83
塩化リチウム	14.2
塩化イットリウム	25.1

【結言】

塩として$EuCl_3$の他に$Eu(ClO_4)_3$で、同様の実験を行った結果、そのスペクトル変化は$EuCl_3$よりもはるかに単調であり、このことから逆に、$EuCl_3$はその固相膜の形成・展開過程で発光スペクトル特性が大きく変化することが示され、発光増大の機構も複雑であることが示唆された。

$EuCl_3$の構造を IR 法で調べたところ、$EuCl_3$に水を段階的に作用させると、IR スペクトルは 1600 cm^{-1}付近と 3454 cm^{-1}付近でピークシフト、バンドの消失や出現など、大きく変化した。$EuCl_3$に水が作用する過程での発光スペクトル変化と IR スペクトル変化に対応が観られた。H_2OがCl^-を置換して水素結合し錯体を形成していると考えられる。今後 IR スペクトルの実験法を見直して発光法と同様に進めることで、より詳細な結晶構造変化と両スペクトル間の相関が調査でき、発光増大の機構に迫れるものと期待される。

5. 謝辞

本研究を遂行するに当たり研究助成をしていただいた公益財団法人サンケイ科学振興財団に厚く御礼申し上げます。

6. 参考文献

1) 吉留俊史, *鹿児島科学研究所研究報告*, No. 11, 1 (2001).

2) J. B. Rabor, T. Yoshidome, et al., *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, Vol. **3**, No. 3, p. p. 159 – 181 (2013).

3) G. CHEN. *J. Phys. Chem. Solids* Vol. **56**, No. 8, p. p. 1095-1100(1995).

4) Z., Zhao, et al., *J. Luminescence,* **122-123**, p. p. 862 (2007).

5) SDBSWeb : https://sdbs.db.aist.go.jp/Disclaimer.aspx (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2025 年 12 月アクセス)

6) ISSN 0036-0244, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 92, No. 2, pp. 310‑314 (2018).

Investigation of Counterion Effects on Water-Induced Luminescence Modulation and Crystal Structure by Infrared Spectroscopy in Europium(III) Chloride Crystals

Toshifumi YOSHIDOME

Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University
1-21-40, Korimoto, Kagoshima 890-0065, JAPAN
tel: +81-99-285-8341

Starting from engineering research aimed at utilizing the unique luminescent properties of rare earth elements to induce photocatalytic reactions under red light and thereby improve the efficiency of photocatalytic reactions under sunlight, efforts were made to enhance luminescence in the solid phase of europium(III) chloride ($EuCl_3$). It was found that during the process of water treatment, strong luminescence was obtained, and furthermore, the nature of the luminescence was modulated. Although the luminescence spectra were under the same conditions during the first rapid evacuation and repeated rapid evacuation, they differed, indicating that the changes in $EuCl_3$ solid-phase films due to the action of water switch from an equilibrium process to an irreversible process at a certain point.

When similar experiments were conducted using another salt, europium(III) perchlorate ($Eu(ClO_4)_3$), the spectral changes were much more straightforward than those of $EuCl_3$. This, conversely, suggested that the luminescence spectral characteristics of $EuCl_3$ change significantly during the formation and development process of its solid-phase film, indicating that the mechanism of luminescence enhancement is also complex.

When the structure of $EuCl_3$ was investigated using IR spectroscopy, it was observed that the IR spectra changed significantly when water was gradually applied to $EuCl_3$, showing peak shifts and the disappearance or appearance of bands near 1600 cm^{-1} and 3454 cm^{-1}. Good correspondence was also observed between the changes in the luminescence spectra and the IR spectra. It is believed that water (H_2O) replaces chloride ions (Cl^-) and forms hydrogen-bonded complexes.