

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04619

研究課題名(和文) 農業に革新をもたらす光合成用スペクトルコンバータの開発

研究課題名(英文) Development of spectra converter for photosynthesis that brings innovation to agriculture

研究代表者

松枝 直人 (Matsue, Naoto)

愛媛大学・農学研究科・教授

研究者番号：90199753

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：光合成用日射量を増大させるために、紫外線を吸収し可視光線を放出する、レアアースを含まない蛍光体(銀イオン含有ゼオライト)を開発した。他の陽イオンが共存することで蛍光強度は増大し、X型ゼオライトでは亜鉛イオンの共存が、Y型ゼオライトではバリウムイオン及びリチウムイオン両者の共存が最適であった。このときの蛍光強度は市販YAG蛍光体以上であった。Y型では銀イオン担持量の低下とともに蛍光強度が増大する現象もみられた。ナノゼオライトの作製にも成功したが、ミクロンサイズの場合よりも蛍光強度は小さかった。亜鉛イオンとアンモニウムイオンを共存させることで、担持した銀イオンの酸化反応が抑制された。

研究成果の概要(英文)：Luminescent materials without containing rare-earth elements, silver ion-containing zeolites, that absorb ultraviolet rays and emit visible lights have been developed; the materials may serve to increase the amount of solar radiation for photosynthesis. Among the zeolite species tested, X- and Y-type zeolites showed strong luminescence. The coexistence of cations other than silver increased the fluorescence intensity; the coexistence of zinc ion in X type zeolite and coexistence of both barium ion and lithium ion in Y type zeolite was optimal. The fluorescence intensity at this time was higher than the commercially available YAG. In Y type zeolite, lower silver content showed higher luminescence. We also succeeded in producing nano-sized zeolites, but their fluorescence intensity was smaller than in the case of micron-sized zeolites. The coexistence of zinc ions and ammonium ions suppressed the oxidation reaction of the supported silver ions.

研究分野：環境土壌学

キーワード：蛍光体 スペクトルコンバータ 紫外線吸収 可視光線放出

1. 研究開始当初の背景

我が国のエネルギー問題は深刻で、農業分野でも、化石燃料使用量の削減が求められている。植物工場での冬季の日射量不足を補うための照明など、農作物の光合成効率を向上させるためのエネルギー消費量は大きい。葉緑体が利用できていない太陽光の紫外部を可視光線に波長変換することで、光合成用日射量を増大させることができるが、安価な波長変換資材はまだ開発されていない。

2. 研究の目的

紫外線を吸収して可視光線を放出する、レアアースを含まない蛍光体（銀イオン含有ゼオライト）を開発し、その蛍光強度の増大を目指す。蛍光体をナノサイズ化することで可視光線に透明な材料とし、農業用フィルムへの応用を目指す。また、銀イオンの含有量を最小化してコストの削減を目指す。

3. 研究の方法

蛍光体の母体となるゼオライト種として、A型、X型、Y型、P型、アナルサイム型を用いた。硝酸銀水溶液で処理することでゼオライトに銀イオンを担持させたが、その際、銀イオンの担持量、及び共存させる陽イオンの種類と量を変化させた。その後、900℃までの加熱処理を行った。ゼオライトのナノサイズ化では、テンプレートの有無、活性炭の共存法などの検討を行った。

4. 研究成果

(1) 蛍光強度に及ぼすゼオライト種の影響

銀イオン担持蛍光体の母体となるゼオライトの種類を変えたところ、A型、X型、Y型、P型において強い蛍光が観測され、なかでもX型とY型の場合の蛍光強度が大きかった。X型とY型は共にフォージャサイト型に属し、骨格構造は同一で同形置換量のみ異なるが、銀イオン担持後の加熱処理において、X型では室温で最大蛍光強度を示したのに対し（図1）Y型では400～700℃で最大となった（図2）。

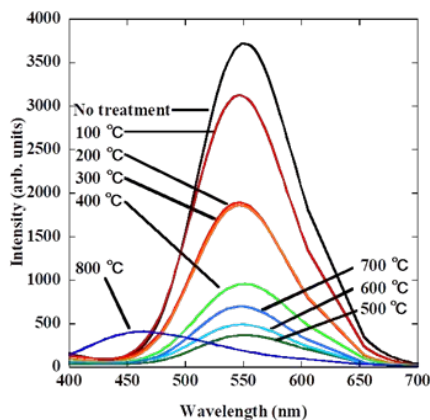


図1 銀イオン担持 X 型ゼオライトの蛍光強度に及ぼす加熱処理温度の影響

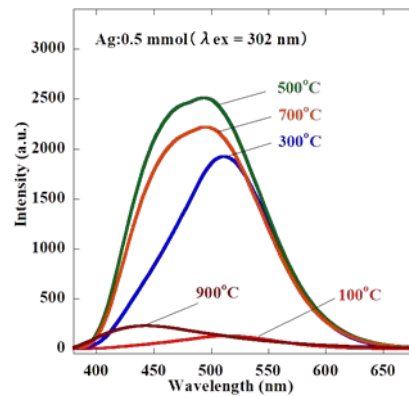


図2 銀イオン担持 Y 型ゼオライトの蛍光強度に及ぼす加熱処理温度の影響

このように、同じフォージャサイト型の結晶構造を有する X 型と Y 型で、その蛍光強度が、全く反対の加熱処理温度依存性を示すことは興味深い。また、蛍光スペクトルは X 型が単一ピーク、Y 型は、これに加えて、より低波長のピークも有していた。Y 型は、ゼオライト骨格構造中の負電荷密度が小さく、骨格の酸素原子と銀イオンとの間の相互作用が小さいため、これらの間に水分子が入り込みやすいことが、より高い温度で蛍光強度が大きいことに寄与していると推測できる。

なお、700℃以上の加熱処理によって各種銀イオン担持ゼオライトは非晶質化した。この非晶質物質においても蛍光及び燐光が観測され、銀イオン担持量が約 0.02 mmol/kg で蛍光・燐光強度が最大となった。

(2) 蛍光強度に及ぼす共存陽イオン種の影響

X 型では概して加熱温度の上昇と共に蛍光強度が減少したが、亜鉛イオン共存の場合のみ蛍光強度が加熱と共に増大した。共存する交換性陽イオンは蛍光波長のシフトももたらし、その効果はストロンチウムイオンとリチウムイオンで大きかった。X 型で蛍光強度が最大であったのは、亜鉛イオン共存、400℃加熱の場合であり（図3）蛍光色は白色で、蛍光強度は市販蛍光体 YAG と同等であった。

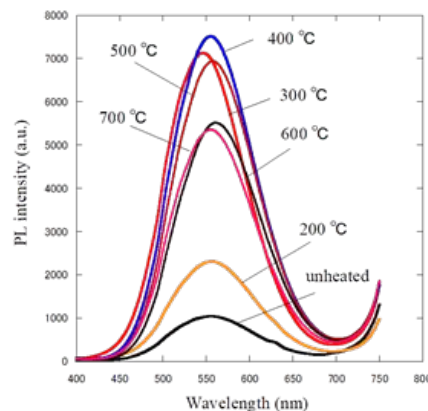


図3 銀イオン担持 X 型ゼオライト (Zn²⁺共存) の蛍光強度に及ぼす加熱処理温度の影響

Y型ゼオライトの場合、銀イオン、リチウムイオン、ナトリウムイオンの3者を共存させ、加熱することによって、蛍光強度が増大した。この際、リチウムイオン共存量の増大につれて、蛍光強度の増大と共に、蛍光波長の低波長側へのシフトが生じた。ここで、リチウムイオンの共存量は40%が限度であった。これは、水和イオン半径が大きいリチウムイオンが侵入できない小さい細孔があるためと推論した。また、この陽イオン組成条件下では、銀イオン担持量の増大につれて蛍光波長が長波長側へシフトした。Y型の場合、共存陽イオンをリチウム、バリウムあるいはセシウムイオンとし、400°Cで加熱することで、市販蛍光体以上の蛍光強度を得た(図4)。また、このときの蛍光色は白色であった(図5)。

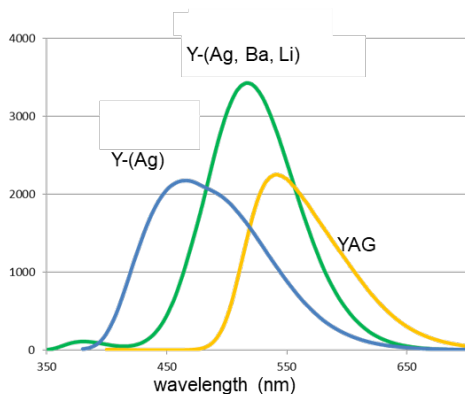


図4 銀イオン担持 Y 型ゼオライト (Y-Ag)、バリウム及びリチウムイオン共存銀イオン担持ゼオライト (Y-(Ag, Ba, Li)) 及び YAG の蛍光スペクトル

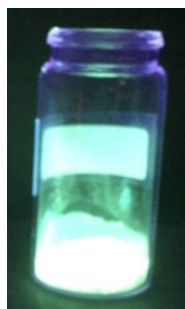


図5 バリウム及びリチウムイオン共存銀イオン担持ゼオライトの蛍光色

一方、銀イオンの担持量を一定とし、共存するリチウムイオンの量を増加させると(共存するナトリウムイオンの含量が減少)、蛍光強度の増大に加え、蛍光ピーク波長の短波長側へのシフトも観測された(図6)。蛍光ピークのシフトは、後に示す図8でも観測され、これらの蛍光ピーク位置のシフトは、異なる2つのピークの強度比が変化するためではないかと推測し、ピーク分離を行った。一例を図7に示すように、いずれの場合にも、450及び502 nmのピークに分離された。

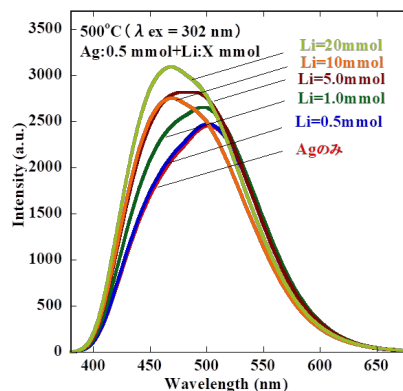


図6 銀イオン担持ゼオライトの蛍光強度に及ぼすリチウムイオン共存量の影響

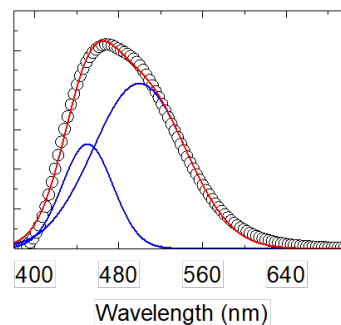


図7 リチウムイオン共存銀イオン担持ゼオライトの蛍光スペクトルのピーク分離結果

(3) 蛍光強度に及ぼす銀イオン担持量の影響

蛍光強度は銀イオンの担持量でも変化し、いずれのゼオライト種も最適な銀イオン担持量を有していた。最適担持量はその他のゼオライト種がおよそ 1 mol/kg であったのに対し、Y型では約 0.4 mol/kg であった。とくに、銀イオン担持 Y 型では銀イオン担持量の減少につれて、0.4 mol/kg (陽イオン交換容量の 15%程度) まで蛍光強度が増大する現象がみられた(図8)。また、他の陽イオンが共存する場合には、最適銀担持量がさらに低下する場合もあった。これらのことは、銀の価格を考慮すると、コスト面でのメリットが大きい。

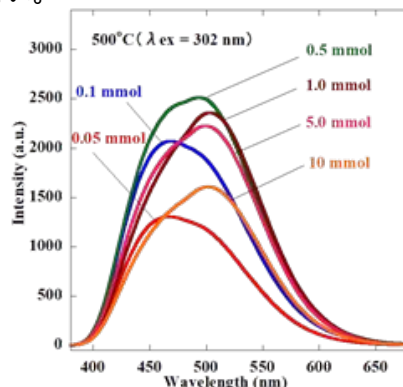


図8 銀イオン担持ゼオライトの蛍光強度に及ぼす銀イオン担持量の影響

(4) ゼオライトのナノサイズ化

アナルサイム型では、100 加熱合成の前に室温で数日熟成することで、平均直径 100

nm 未満の試料を得ることができた。X 型及び Y 型のナノゼオライト合成のために、テンプレートとなる有機陽イオン（テトラメチルアンモニウムイオンなど）を添加した合成系での検討を行った。これら Faujasite 型ゼオライトの合成においては、水の量を調節することで合成時間を短縮（11 日 → 7 日）できた。また、アルミニウム原料をアルミニウム粉末からアルミニウムイソプロポキシドへ変更することで、残留アルミニウム粒子のろ過操作が不要となった。以上の結果、平均粒径 100 nm 以下の Faujasite 型ゼオライト粒子を安定して得ることができた。一方、活性炭や界面活性剤を用いたゼオライト結晶の成長制御も試みたが、合成後の活性炭除去や界面活性剤の酸化などの問題点が残った。

合成したナノゼオライトに銀を担持させた場合、マイクロゼオライトとは異なる色の発光が確認された。一方で、これらの銀担持ゼオライトは、銀の酸化速度が速かった。

得られたナノゼオライトと市販のゼオライトに銀イオンを担持させ、加熱処理（100 ~ 500°C）後のゼオライト構造と蛍光特性を観測した。加熱処理後、それぞれの試料で加熱 100°C から発光が確認された。加熱 500°C の銀担持物の発光強度は、平均粒径 300 nm 程度のものが最も高かった。

加熱処理によってわずかな構造破壊が見られたものの、500°C 加熱後も Y 型構造は残存した。生成物を用いた銀担持ゼオライトでは比較的短時間で試料の変色が観測された。これはナノ化によりゼオライト担体の外表面積が拡大したことで、暴露されやすい銀イオンの量が増えたためと考えられた。

(5) 波長シフト及び経年耐久性

共存陽イオンの種類を変えることで、蛍光ピークの長波長側へのシフトを確認したが、赤色範囲の蛍光は得られていない。励起光の長波長化は、ゼオライト種をアナルサイムやチャバサイトとすることで 400 nm 付近にすることができたが、蛍光強度は小さかった。経年劣化防止には亜鉛イオン及びアンモニウムイオンの共存が有効であった。これらと共存する陽イオンの最適化などによって銀イオンの酸化防止策が可能である。

以上のように、市販蛍光体の YAG と同等以上の蛍光強度を有するレアアースフリー蛍光体を作製することができた。最大蛍光強度を示したものは白色の蛍光を発することから、白色 LED 用蛍光体としての用途も期待できる。しかし、銀の価格も安価ではないため、銀イオンの担持量を、より低減させるための方策が今後の課題といえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Aono H, Kanayama K, Johan E, Itagaki Y

and Matsue N. Amorphous materials prepared using heat treatment at low temperature for partially Ag-exchanged Na-P1 type zeolites and their photoluminescence properties. Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有、124: 82-84. 2016.
<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.15140>

Johan E, Yamauchi Y, Matsue N, Itagaki Y, Aono H.: Preparation of rare earth-free luminescent material from partially Ag+-exchanged zeolite X. Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有、124: 70-73. 2016.
<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.15199>

〔学会発表〕(計 6 件)

Erni Johan・神田康孝・松枝直人・板垣吉晃・青野宏通. Ag-Y 型ゼオライト蛍光体と共存する一価陽イオンの挙動. 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム 2017 年.

Johan, E, Imamura, S, Matsue, N, Aono, H. Strong fluorescence from Ag-Zn-Na type zeolite X. 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム. 2016 年.

Johan, E, Kanda, Y, Matsue, N, Itagaki, Y, Aono, H. New function of zeolites as rare earth-free luminescent material. 第 26 回日本 MRS 年次大会. 2016 年.

神田康孝・ジョハン・エルニ・松枝直人・板垣吉晃・青野宏通. Ag 部分置換 Y 型ゼオライト蛍光体の作製と共存イオンの蛍光特性への影響. 第 26 回日本 MRS 年次大会. 2016 年.

Kanayama K, Johan E, Matsue N, Itagaki Y and Aono H. Partially Ag-Loaded Faujasite Zeolites as Luminescent Materials. 第 25 回日本 MRS 年次大会. 2015 年.

Johan E, Yamauchi Y, Kanda Y, Inamura S, Matsue N, Itagaki Y and Aono H. Amorphous materials prepared using heat treatment from partially Ag-exchanged zeolites and their photoluminescence properties. 第 25 回日本 MRS 年次大会 2015 年.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松枝 直人 (MATSUE Naoto)

愛媛大学大学院農学研究科・教授

研究者番号：90199753

(2) 研究分担者

青野 宏通 (AONO Hiromichi)

愛媛大学大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00184052

(4) 研究協力者

エルニ ジョハン (ERNI Johan)