

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05026

研究課題名(和文)レアアースフリー蛍光体のためのAgゼオライトにおけるPL機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of PL mechanism in Ag zeolite, which is a fluorescent substance that does not contain rare earth elements

研究代表者

鈴木 裕史 (Suzuki, Yushi)

弘前大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50236022

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：広範囲の励起光を用い、新たな発光種を探索した。220-600nmを連続的に照射したところ、メインバンドはA, X, Yそれぞれで530, 510, 460nmであり、励起波長はおよそ250 - 350 nmであった。この励起波長帯は人体に最も悪影響を与える紅斑紫外線領域とほぼ一致している。

同時時間分解PL&XAFSオペランド測定を時間分解能1分で行った結果、Ag形X型ゼオライトにおける発光種はAgペアが準安定状態に位置することでゼオライト骨格が発光している可能性が高いことを提案した。Ag形ゼオライトのPLは、Agの僅かな位置の変化に起因し、その位置によって異なるPLを発現すると解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代の『光』社会のため、環境に優しく低コストなレアアースフリー蛍光物質であるAg形ゼオライトのフォトルミネッセンス(PL)機構解明について研究を行った。

蛍光現象が起きる励起波長はおよそ250-350nmであった。この波長帯は人体に最も悪影響を与える紅斑紫外線領域とほぼ一致している。つまりAg形ゼオライトはこの有害な紫外線領域を選択的に吸収することが明らかになった。

XAFSとIR測定により、Ag形ゼオライトのPLはゼオライト中にあるAgの僅かな位置の変化に起因し、その位置によって異なるPLを発現すると解明した。

研究成果の概要(英文)：A wide range of excitation light was used to search for new luminescent species. When 220-600 nm was irradiated, the main bands were 530, 510 and 460 nm for A, X and Y, respectively, and the excitation wavelength was about 250-350 nm. This excitation wavelength band almost coincides with the erythema ultraviolet region, which has the most adverse effect on the human body.

As a result of simultaneous time-resolved PL & XAFS operand measurement with a time resolution of 1 minute, it was proposed that the luminescent species in Ag-type X-type zeolite is likely to emit light from the zeolite skeleton due to the Ag pair located in the metastable state. It was clarified that the PL of Ag-type zeolite expresses different PL depending on the position due to a slight change in the position of Ag.

研究分野：表面・界面・ナノ粒子物性

キーワード：ゼオライト フォトルミネッセンス Agクラスター XAFS レアアースフリー IR吸収スペクトル

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは Si, Al および O によって構成される骨格にオングストロームオーダーの細孔を持った化合物である。骨格中の Al による電荷を打ち消すために陽イオンを取り込む性質を持っており、この陽イオンはイオン交換により種々の金属イオンと置換させることが可能である。取り込まれるイオン数は Unit Cell 中の Al 数と取り込まれるイオンの電荷によって決定される。Al 数により、例えば A, X, Y のようにゼオライトの型が変化する。つまり、型の違いは取り込まれるイオン数を決定する。金属イオンに置換されたゼオライトを加熱脱水することにより、イオンが還元され金属クラスターが生成される。様々な Al 数や細孔径を有するゼオライトを選択することにより、生成される金属クラスターのサイズを原子数レベルで厳密に制御することが可能となる。

【Ag クラスター形成過程】

我々はこれまでに、Ag イオンを置換した銀形ゼオライト (A 型および X 型) を、大気中や真空下で加熱脱水し、Ag イオンを還元させ、細孔内に Ag クラスターが形成する過程を時間分解 in-situ XAFS によって研究してきた。その結果、Ag-O (細孔壁の酸素) と Ag-Ag の原子間距離および配位数の時間変化から、脱水量が増加するとともにクラスター形成過程が異なることを見出した。また、試料を装着したまま真空・加熱・冷却可能な in-situ 実験により、減圧過程で水分子が脱離し、その後の加熱により Ag クラスターが形成されるという 2 段階過程が示唆された。

【Ag ゼオライトの発光現象】

一方、これらのクラスター形成に関する研究過程で、500 まで加熱した Ag ゼオライト (A 型) 試料を 24 時間保持し、その後室温に冷却した際、405 nm の励起光を用いることで 2.1 eV および 2.7 eV に強力な蛍光発光 (PL) を示すことを見出した (図 1)。そこで、この興味深い発光化学種の構造およびその形成過程を調べるために、未加熱状態→真空 (あるいは大気のまま)→500 まで加熱→24 時間放置→室温まで冷却→大気導入 (大気中の場合はこの過程はない) というように、PL が起こる経過を再現して、時間分解 in-situ XAFS により、Ag 周辺の構造変化、特に Ag クラスターの挙動に注目して解析してきた。冷却後真空中では PL は見られないが、大気を導入することにより強い PL が出現する。したがって、大気導入による Ag 周辺の構造変化を調べた。その結果、大気を導入した時に強い発光が観測されるにもかかわらず XAFS からは形成された Ag クラスターが崩壊し、Ag 周囲は加熱前の状態に戻ることが見出された (図 2: 真空下加熱後に大きな変化が観測され、これはクラスター形成を示している。しかし、大気導入後はほぼ加熱前の状態に戻っておりクラスターが崩壊している。強い発光は大気導入後のみで観測される)。このことから、強い PL 発光にはいったん Ag クラスターが形成されることが必要であるが、そのクラスターが直接発光しているのではないことが示された。

また、銀形ゼオライト骨格の振動構造を調べた赤外吸収測定では、500 で加熱することで赤外吸収ピークに変化が現れ、冷却後大気を導入した後にもその変化が残ることが示された。これらのことを総合して考えると、Ag クラスター生成によって何らかの影響を受けたゼオライト骨格が発光化学種となっている可能性が高い。

一方、当初我々も信じていたように Ag クラスターが Ag ゼオライトの PL の発光点であるという報告もなされており、現在も世界的にこの問題は混沌としている。

2. 研究の目的

以上のように、これまで明らかになっていることは、加熱によって Ag クラスターが生成していること、405 nm 励起で蛍光発光が観測されるのは Ag クラスターが崩壊している状態であることの 2 点である。この状況を考慮し、本研究で以下の点を明らかにする。

A: Ag ゼオライトの発光が、Ag クラスターが崩壊して起こることは確認された。一方、Ag クラスターの形成も確認されている。そこで、この Ag クラスターにより発光が起きるの否か確認を得る必要がある。そのためにはこれまで行ってきた 405 nm による励起だけでなく、より広い範囲のエネルギーで励起する必要がある。ベルギーの研究グループは、X 線を励起光に用いて Ag ゼオライトの発光を測定し Ag クラスターが発光種であることを主張している^{7,8}。太陽電池その他への応用を考慮に入れれば、紫外線領域までの測定が必要となる。崩壊した Ag クラスターのみならず、Ag クラスターそのものからの発光が確認されれば、Ag ゼオライトの応用範囲が飛躍的に広がる。

B: 発光源がゼオライト骨格である場合の Ag クラスターの役割は何か? クラスターの形成・

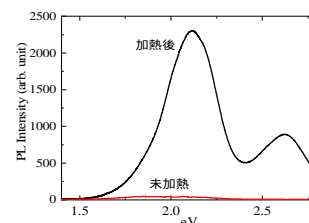


図1 AgゼオライトAによる発光スペクトル

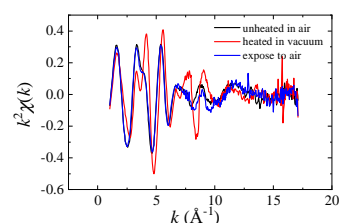
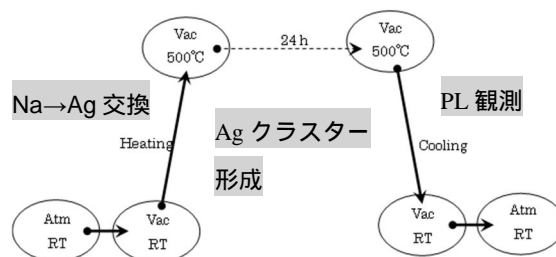


図2 加熱前、24時間加熱後真空中と大気導入12時間後のEXAFSの比較

崩壊によって骨格の構造がどのように影響を受けるのか調べる。そのために、ゼオライト骨格構造を直接観測する赤外分光法、およびゼオライト骨格原子である Al および Si の K 端 XAFS を測定し、ゼオライト骨格の構造変化を調べる。その結果を利用して、Ag を使用しなくともゼオライトに発光機能を持たせる（ゼオライトに Ag クラスター形成・崩壊に相当する構造変化を誘起する）方法を検討する。このことにより高価な Ag を利用しなくともゼオライトに発光機能を持たせる材料設計が可能となる。

3. 研究の方法

A 型、X 型の各種ゼオライトは市販のものを購入する。硝酸銀を用いた一般的な溶液浸漬法で、陽イオン(主に Na イオン)を Ag イオンに交換する。これまで我々が見出してきた方法(300 ~ 500 の真空中あるいは大気中で加熱し、各ゼオライトに対応した時間保持すること)により、Ag クラスターをゼオライト内に作成する。試料作成は弘前大学現有の装置で行う。



発光(Photo Luminescence, PL)測定

加熱温度・加熱時間等の条件を様々に変化させて作成した Ag 型ゼオライト(A 型, X 型)に対し、分光蛍光光度計による PL 測定を行う。測定範囲は、既述のように励起波長をこれまでの 405 nm から高エネルギー側(短波長側)に拡張する。これまで PL 測定に用いてきた測定セルは XAFS, 赤外との親和性を高めることを最重点に設計されているので、蛍光光度計の試料室に適応できない。そこでこれまでの経験を活かし、XAFS, 赤外との親和性を確保した上で分光計の試料室に対応した加熱・真空対応試料セルを新たに設計製作した。

赤外吸収測定

赤外吸収スペクトル測定：作成した Ag 型ゼオライト全試料に対し、Ag クラスターの形成・崩壊をゼオライト骨格による分子振動の変化から評価するため赤外吸収スペクトルの測定を行う。

XAFS 測定

放射光を利用した XAFS 測定を KEK-PF あるいは SPring-8 の XAFS 専用ビームラインを利用して行う。

Ag-K 端の XAFS および時間分解 XAFS(Quick XAFS)を測定する。Ag ゼオライト内にクラスターを作成し、さらにクラスター形成から大気を導入する全行程に対して in-situ で XAFS 測定を行う。反応の早い行程には Quick XAFS を用いる。我々が開発した in-situ セルによれば 77K から 573K までの温度変化が可能で、大気等のガスを導入しながら XAFS スペクトルが測定可能である。

4. 研究成果

本研究は以下の 2 点を解明するため研究を行った。

1：これまでは励起光として 405nm を主に用いてきたが、より広範囲の励起光を用い、新たな発光種を探索した。本申請で購入した蛍光分光器を用い、励起光として 220-600nm を連続的に照射したところ、これまで 405nm 励起で観測されていた蛍光は、A 型ではサブバンドであり X, Y 型ではメインバンドの裾野であることが判明した。メインバンドは A, X, Y それぞれで 530, 510, 460nm であり、励起波長はおよそ 250-350nm であった。この励起波長帯は人体に最も悪影響を与える紅斑紫外線領域とほぼ一致している。加熱処理温度依存性も調査し、最大強度の蛍光が得られるのは加熱時間が 3 時間の場合 A, X, Y それぞれ 400, 500, 700 であった。

2：Ag クラスターと PL 発光の関係を明らかにするため、真空中で Ag クラスターが形成されることを利用し、大気中 - 真空中 - 大気中の連続する過程において同時時間分解 PL & XAFS オペランド測定を時間分解能 1 分で行った。その結果、Ag 形 X 型ゼオライトにおける発光種は Ag ペアが準安定状態に位置することでゼオライト骨格が発光している可能性が高いことを提案した。Ag 形ゼオライトは、加熱温度によって得られる PL の強度と波長が変化点に着目し実験を行った。Ag の位置変化をゼオライトの骨格振動の変化から調査するため、XAFS 測定に加え IR 測定を行った。その結果、Ag の僅かな位置の変化と PL 強度変化が対応していることが示された。また XAFS 測定との比較により、Ag クラスターではなく、その形成と崩壊による Ag の位置変化が PL に関係している結果が得られた。この結果から、Ag 形ゼオライトの PL は、Ag の僅かな位置の変化に起因し、その位置によって異なる PL を発現すると解明した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Suzuki Yushi、Miyanaga Takafumi、Yamauchi Kazuma、Mori Naohiro、Nakamura Reki	4. 巻 7
2. 論文標題 Photoluminescence of Ag-loaded A, X, and Y type zeolites heat-treated in atmosphere	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advances in Applied Physics	6. 最初と最後の頁 19~28
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.12988/aap.2019.985	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Suzuki Yushi、Ishigo Yuta、Tsushima Masamichi、Nakashima Hiroshi、Shimada Toru	4. 巻 6
2. 論文標題 Simulation of enhanced infrared absorption spectra by rigorous coupled wave analysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Research Express	6. 最初と最後の頁 1050d7~1050d7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/2053-1591/ab432e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuta Ishigo、Hiroshi Nakashima、Masamichi Tsushima、Toru Shimada、Yushi Suzuki	4. 巻 125
2. 論文標題 Maximum size limit of Au nanoparticle applicable for surface enhanced infrared absorption	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics A	6. 最初と最後の頁 863
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00339-019-3140-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Suzuki Yushi、Nakashima Hiroshi	4. 巻 6
2. 論文標題 Verifying electromagnetic first layer effect on surface enhanced infrared absorption with evaporated gold nano island film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Research Express	6. 最初と最後の頁 85038
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/2053-1591/aaf6c0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyanaga Takafumi, Suzuki Yushi, Narita Sho, Nakamura Reki	4. 巻 27
2. 論文標題 Local structure change of luminescent Ag zeolite-A and -X studied by in situ XAFS and IR spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Synchrotron Radiation	6. 最初と最後の頁 1640 ~ 1647
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600577520012540	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mitobe Daichi, Suzuki Yushi, Shimada Toru	4. 巻 4
2. 論文標題 Local enhanced site in surface enhanced infrared absorption with gold nano particle array by Rigorous coupled-wave analysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics Communications	6. 最初と最後の頁 115009 ~ 115009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2399-6528/abc9d6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 IKUTA, Sachi; SUZUKI, Yushi; SHIMADA, Toru
2. 発表標題 The thickness control of organic thin films for the evaluation of surface enhanced infrared absorption
3. 学会等名 日本化学会第99春期年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡 良樹, 山内 一真, 成田 翔, 重野 友, 宮永 崇史, 鈴木 裕史
2. 発表標題 Ag形ゼオライト AのPL強度の変化とAgクラスターの関係
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山内 一真, 宮永 崇史, 鈴木 裕史
2. 発表標題 その場PL・XAFS測定によるAg形ゼオライトのAgクラスター崩壊過程の観測
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水戸部 大地, 島田 透, 鈴木 裕史
2. 発表標題 厳密結合波解析による表面増大赤外吸収における物理的表面第一層効果の検証
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島田 透, 生田 咲智, 鈴木 裕史
2. 発表標題 シリコンラインアンドスペース構造における赤外吸収の増強
3. 学会等名 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大島卓, 水戸部大地, 鈴木裕史
2. 発表標題 回転Auナノアレイによる赤外吸収増大のRCWAシミュレーション
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水戸部大地, 島田透, 鈴木裕史
2. 発表標題 厳密結合波解析による表面増大赤吸収における増大場分布
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木裕史, 水戸部大地
2. 発表標題 Auサブ波長格子による赤外吸収増大のRCWAシミュレーション
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小野茉紘, 岡 良樹, 山内一真, 鈴木裕史
2. 発表標題 Ag形ゼオライトのAgクラスター崩壊過程におけるPL測定
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡 良樹, 山内一真, 宮永 崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 Ag形ゼオライトX, YにおけるPL強度の加熱処理温度依存性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大川内雅斗, 岡 良樹, 宮永 崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 亜鉛形ゼオライトにおけるPL発現条件の探索
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水戸部大地, 鈴木裕史
2. 発表標題 緻密結合波解析による表面増大赤吸収における表面第一層効果の検証
3. 学会等名 日本表面真空学会 令和元年度 東北・北海道支部後援会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米谷陸杜・山内一真・宮永崇史・鈴木裕史
2. 発表標題 Ag形ゼオライトのクラスター崩壊過程におけるXAFS及びPLの時間変化
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山内一真・米谷陸杜・宮永崇史・鈴木裕史
2. 発表標題 Ag形ゼオライトの冷却過程におけるPLとXAFSのその場同時測定
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木 裕史, 盛 眞裕, 山内 一真, 宮永 崇史
2. 発表標題 Ag-A・X・Y型ゼオライトにおけるPL発光
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山内 一真, 鈴木 裕史, 米谷 陸杜, 宮永 崇史
2. 発表標題 Ag 形ゼオライトの冷却過程における PL と XAFS のその場同時測定
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡良樹, 山内 一真, 鈴木裕史, 米谷陸杜, 宮永崇史
2. 発表標題 Ag形ゼオライトのPLにおけるクラスター崩壊時間
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山内 一真, 鈴木裕史, 米谷陸人, 宮永崇史
2. 発表標題 Ag形ゼオライトのAgクラスター崩壊過程におけるその場PL・XAFS測定
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木裕史, 柳谷拳至, 弓指司, 成田翔, 宮永崇史
2. 発表標題 銀形ゼオライトにおけるPL発光種に関する考察
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山内 一真, 鈴木 裕史, 米谷 陸杜, 宮永 崇史
2. 発表標題 銀形ゼオライトの冷却過程におけるその場PLとXAFS測定
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	宮永 崇史 (Miyanaga Takafumi) (70209922)	弘前大学・理工学研究科・教授 (11101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------