

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H04873

研究課題名（和文）微小反応場を用いるトリボ発光性希土類配位高分子材料の深化

研究課題名（英文）Development of Triboluminescent Lanthanide Coordination Polymer Crystals

研究代表者

中西 貴之（NAKANISHI, Takayuki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：30609855

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,100,000円

研究成果の概要（和文）：トリボルミネッセンスは、機械刺激により結晶が発光する現象である。本研究では希土類配位高分子のアンテナ配位子と希土類との間で発現するトリボ機能を中心に、様々な無機化合物系の特異的な現象の原理究明と新規な材料開発を目的に研究を行なった。具体的には新しい発光体創成のため配位高分子の新合成手法として、分子ドーピング法を考案し新たな機能制御を行なった。またトリボ発光の視認性を高める材料アプローチとして、弾性体である有機バインダーと複合化を検討し発光視認性向上に成功した。特に強い刺激発光体創成は、微小エネルギーの有効利用の観点からも重要であり、新規な無機ハイブリッド蛍光体として新しい物質創生につながる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トリボルミネッセンス（力学刺激発光）は、接触など機械的刺激で固体が一瞬発光する現象である。本研究では希土類の配位高分子のアンテナ配位子と希土類との間で発現するトリボ機能に注目し、その現象の原理と、新材料開発を目的に研究を行いました。具体的には、新しい機能性発光体創成のため、分子ドーピング法を考案しさらに刹那の発光のトリボ発光の視認性を高めるために、弾性体である有機バインダーと複合化を行い、発光視認性の向上などに成功した。特に強い発光を示す刺激発光体創成は、セキュリティや微小エネルギーの有効利用の観点からも重要であり、新規な有機-無機ハイブリッド蛍光体の物質創生につながると考えています。

研究成果の概要（英文）：Triboluminescence is a phenomenon in which crystals emit light due to mechanical stimulation. In this study, we focused on the tribo-function expressed between the antenna ligands and lanthanides, and conducted research for the purpose of investigating the principle of the specific phenomenon and developing a new material. Specifically, in order to create a new luminescent material, we proposed a molecular doping method as a new synthesis way for coordination polymers and performed new function control. In addition, as a material approach to improve the visibility of triboluminescence, we investigated mixture compounds with an organic binder, which is an elastic body, and succeeded in improving the visibility of emission. The creation of a strong triboluminescent material is also important from the viewpoint of effective utilization of minute energy, and will lead to the creation of unprecedented substances as a new inorganic phosphor.

研究分野：光物理、蛍光体、希土類、配位結晶

キーワード：希土類 力学刺激発光 光物性 配位化合物

1. 研究開始当初の背景

トリボルミネッセンス (トリボ発光: TL) は、こする、つぶすといった機械的な力学刺激により、結晶が発光する現象である。その代表的な例には、 ZnS:Mn や $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ の無機結晶 (*Appl.Phys.Lett.*, 91, 81905, 2007)、そして糖類やイミド等の有機結晶 (*Chem.Mat.*, 24, 671, 2012) など様々な化合物系が知られ世界中で多くの報告がされている。その発光の原理は、“結晶破断時”の短パルス X 線発生による励起やガス電離、“弾性・塑性変形時”のピエゾ効果による強電場発生による励起など、化合物ごとに異なることが多く学術的には未解明点が多い現象である。その一方で、産業的には光や電子線の高エネルギー励起源を用いず、単純な力学刺激のみで発光エネルギーを獲得できるため、新しい機能材料として多くの分野で注目を集めている。特に希土類を発光中心とした化合物系では、高輝度な刺激発光の報告と、人間による視認が容易になる残光特性なども同時に示し材料としての注目度も高い。本研究では、他のトリボ刺激発光物質とは一線を画す高輝度な刺激発を伴う材料系として、希土類配位高分子結晶を中心に様々な無機結晶に注目して、刺激発光性や残発光などの特異な光現象の原理と新たな光機能化、材料としての検討を行なった。

2. 研究の目的

本研究ではこれまでの希土類配位高分子結晶の研究から、偶発的に発現する強力なトリボ発光を示す材料に共通の特徴があると仮説をし、その指針を明確にするため以下の方法で実証を目指した。Fig. 1 には、刺激発光性が付与された化合物の結晶構造と刺激発光の一例を示す。刺激発光を示す事のできる希土類配位結晶材料の構造の特徴として、光捕集アンテナ部位に付随した大きな極性基(左図では $-\text{CF}_3$)が局所的に集約した静電反発部を持ちそれが刺激発光の発現に寄与すると考え、その実証すすめた。ここでは、具体的には以下3つを中心に述べる。①類似の構造を持つ誘導体の合成とその刺激発光性の検討を行った。次に、②分子ドーピング法を用いた配位子の部分置換を用いて刺激発光機能の検討を行った。一方、本分子系における刺激発光機能は、強力な光強度を持つが結晶破壊時の一瞬の発光であるため、光機能材料としては人の視認性が悪く改善が必要である。そこでその材料的な機能改善のためポリマー材料との複合化による、③残発光性の付与と検討を行なった。

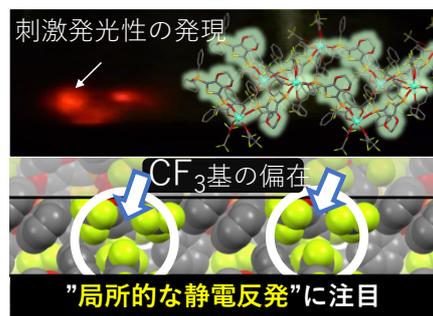


Fig. 1 希土類配位結晶における刺激発光

3. 研究の方法

本研究では、希土類配位高分子結晶のトリボ特異現象の原理究明と新たな機能化を目的に、以下方法を中心に検討を行った。

まず初めに、①類似構造を持つ配位化合物の誘導体合成を行い、局所的な分子間のコンフォメーションの違いと刺激発光の違いに関して検討した。ここでは、上記仮説の静電反発部位を含む分子間相互作用が構造的に異なることで、強い刺激発光が付与できるか検討した。具体的には刺激発光性の付与、発光及びトリボ発光寿命の比較を行った。

また②元の配位子と異なる異種の配位子を部分導入するため、分子ドーピング法による配位子部分置換の検討を行い、その刺激発光機能の検討を行った。これは結晶性の高い配位化合物の特長である高速な錯形成反応の特徴を活かし、同一の既存構造を維持しながら局所的には異なる配位幾何学構造を造り出し、コンフォメーションの変化をさせる事で刺激発光物性が変わるかなど評価した。

一方、本系における刺激発光は破壊時の一瞬の発光であり視認性が悪くその改善のため、③ポリマー材料など複合化による残発光化の検討を行なった。PMMA など樹脂中に結晶粉体を分散させ、弾性体中に置く発光輝度の変化を調べ、材料化の検討を行った。

4. 研究成果

(1) 希土類配位結晶誘導体を用いた構造と刺激発光性の検討例

ここでは発光中心として希土類 Eu に固定し、希土類配位構造を形成する架橋配位子の架橋角を僅かに変えて合成した高分子結晶と刺激発光機

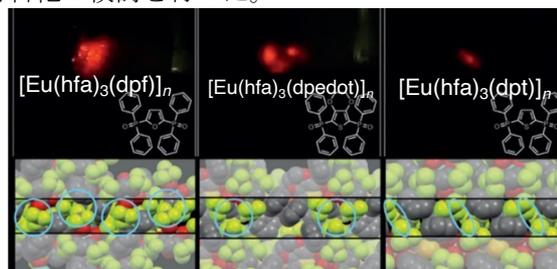


Fig. 2 希土類配位部周辺の構造とトリボ強度

能に関する検討を行なった。Fig.2はその一例である。Eu 周辺を形成する配位幾何学構造は、3つのβジケトンからの6つの酸素と、架橋配位子からの単座ホスフィンオキシド2つからの酸素の8配位構造で類似性を持つが構造全体では異なる空間群を示す(*Angew.Chem.Int.Ed.*, 56,7171, 2017)。刺激発光の強度は結晶の大きさにも依存するため定量的な解析は難しいが CCD 分光器を用いた強度比較では明確な強度差を観測し、局所構造と刺激発光の関係性が分かった。また本系においては、希土類種を変えることで赤(Eu)、緑(Tb)、青(Gd)の光三色色の刺激発光を得ることに成功した。一方で、別の希土類単核配位分子を用いて、光物理過程に関する議論を行うため、光励発光寿命および刺激発光寿命測定を計測した。刺激発光の寿命測定はパルスソレノイド銃を用いて鉄針を打ち出し、その発光強度を光電子増倍管とオシロで計測するシンプルな測定系である。その結果、光励起時と刺激発光時で異なる発光寿命を示す化合物が多くあり、励起時と発光時の発光緩和過程に差異があることを初めて明らかにした。このことから刺激発光と光励起発光は、励起から発光に関わる全てが同じ光物理プロセスではないことが明確となった。一方で本質的な課題もある。化合物の誘導体を用いた上記の検討では、結晶を構成する有機物のパーツ自体が異なるため、厳密な比較検討は難しい。そこで次に空間群/結晶構造を維持したまま局所的な構造変化を導入する方法として、新たに考案した異種分子ドーピング法を用い希土類周辺局所構造を変化させることでその光機能化の検討を行なった。

(2) 異種配位子導入による希土類配位高分子結晶の刺激発光性の検討

特定の構造を持つ刺激発光性の希土類配位高分子結晶に注目し、有機配位子の一部を別配位に置換させ刺激発光機能を検討した。Fig.3には異なるβジケトン種であるHFAとTFAを用いて合成した全率固溶系分子の刺激発光強度の変化と構造類似性を示す。HFAは-CF₃基を2つ持つβジケトンであり、TFAは-CF₃、-CH₃の異なる基で構成されたβジケトンで、両者を固溶させた場合、Fig.3(a)に示すように局所構造配置は同一で、一部の構成元素が異なっただけの構造特徴を有する。結晶性を可能な範囲で揃えて、刺激発光性の検討を行なった。両者の間で明確な光物性値の差が生じた。特に刺激発光強度は大きく異なりHFAの比率が高い構成分子でより大きな発光強度が得られた。現在は、刺激発光性付与の鍵は、静電的な局所構造の切断による強電場発生に由来すると仮説をしているが、極性基をFからHに順に置換導入することで、構造的な歪みの緩和と静電的な相互作用の変化が導入され刺激発光性が小さくなったと推測される。異種分子の導入は電子状態、特に光励起発光における光吸収位置に変化が出るため明言はできないが、刺激発光の起源と機能発現は分子レベルで制御可能なことが初めて分かった。

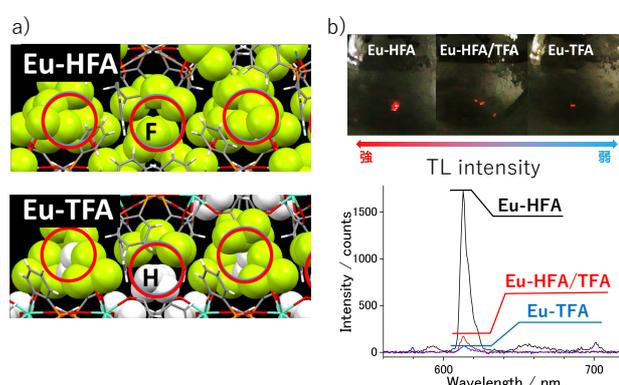


Fig. 3 異種配位子同型構造を用いた刺激発光性の比較

(3) ポリマー材料複合化による残発光化の検討

希土類配位高分子結晶における刺激発光は結晶破壊時の一瞬の強い発光が特徴であるが、持続的な発光ではなく視認性が悪く材料化には工夫が必要である。ここでは材料化の一つの方法として、柔らかい弾性材料との複合化を用いた視認性向上の検討を行った。一例として、Fig.4に弾性体であるポリマー(PMMA)材料との複合化例を示す。サイズ感はマイクロ球から左記に示すようなcmサイズのバルク体まで自由に設計可能である。得られた複合体に力(力学刺激)をロードすることで印加の強度に応じた発光増大が見られた。さらにパルス刺激による検討では、弾性体に変化し続けられる時間帯域で持続的な発光が観測された。これは刺激を加えている間の結晶破断が、弾性変形時の母体中では力の印加時と戻り時の変化で継続的になり、それに伴い発光の積分強度が上がり、視認性が向上すると結論づけられる。一方、一度の刺激印加で破断される結晶量が多いため、繰り返しによる発光輝度減衰は大きくなる。しかし、これらは破壊されたソフト結晶の結晶性が戻るように溶媒暴露をすることで発光回復も見られ、持続的な刺激発光材としての期待が持たれた。

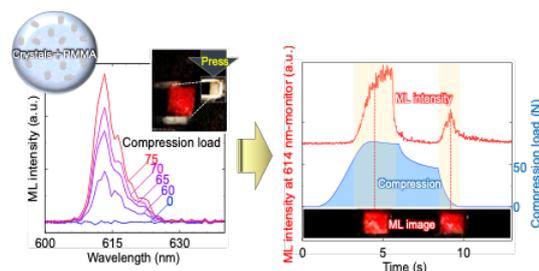


Fig. 4 有機バインダーを用いた長残光化の材料検討

本研究では希土類配位配位化合物を中心に、他の系も含めた様々な材料系に対し上記のような様々な検討を行い、機能発現から材料化に至る幅広い材料研究を行なった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kenji SAWAMURA, Kenichiro IWASAKI, Takayuki NAKANISHI, Fumitaka IWAKURA, Yasushi NAKAJIMA, Ken-ichi KATSUMATA, Atsuo YASUMORI	4. 巻 128
2. 論文標題 Persistent luminescence properties of monoclinic luminescent zirconium oxide annealed under different oxygen partial pressures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J CERAM SOC JPN	6. 最初と最後の頁 175-180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.19230	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 Kazutoshi Sekiguchi, Takayuki Nakanishi, Hiroyo Segawa, Atsuo Yasumori	4. 巻 4
2. 論文標題 Fabrication of Silica Nanoparticle Monolayer Arrays Using an Anodic Aluminum Oxide Template	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 14333-14339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b02114	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 Toru Koizuka, Yuichi Kitagawa, Takayuki Nakanishi, Koji Fushimi, Yasuchika Hasegawa	4. 巻 486
2. 論文標題 Highly luminescent tetranuclear Eu(III) complex with characteristic cavity space.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 240-244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2018.10.063	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 S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, K. Fushimi, H. Ito, A. Meijerink, Y. Hasegawa	4. 巻 201
2. 論文標題 Spin-orbit Coupling Dependent Energy Transfer in Luminescent Nonanuclear Yb-Gd / Yb-Lu Clusters	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. lumin.	6. 最初と最後の頁 170-175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2018.04.049	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 該当する

1. 著者名 Omagari Shun, Nakanishi Takayuki, Hirai Yuichi, Kitagawa Yuichi, Seki Tomohiro, Fushimi Koji, Ito Hajime, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 2018
2. 論文標題 Origin of Concentration Quenching in Ytterbium Coordination Polymers: Phonon-Assisted Energy Transfer	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Eur. J. Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 545 ~ 545
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201701396	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 Yanagisawa Kei, Kitagawa Yuichi, Nakanishi Takayuki, Seki Tomohiro, Fushimi Koji, Ito Hajime, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 24
2. 論文標題 A Luminescent Dinuclear EuIII/TbIII Complex with LMCT Band as a Single-Molecular Thermosensor	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem, Eur. J.	6. 最初と最後の頁 1956 ~ 1961
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201705021	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 Hirai Yuichi, Nakanishi Takayuki, Kitagawa Yuichi, Fushimi Koji, Seki Tomohiro, Ito Hajime, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 56
2. 論文標題 Triboluminescence of Lanthanide Coordination Polymers with Face-to-Face Arranged Substituents	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 7171 ~ 7175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201703638	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24件（うち招待講演 8件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 大見拓也、中西貴之、勝又健一、岩崎謙一郎、安盛敦雄、舟橋司朗、武田隆史、広崎尚登
2. 発表標題 青色励起可能な高輝度ユウロピウム配位化合物の合成と光機能評価
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 勝木友海、中西貴之、岩崎謙一郎、安盛敦雄
2. 発表標題 希土類二核錯体を用いた温度センシング発光体の検討
3. 学会等名 第 35 回希土類討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上野友徳、中西貴之、岩崎謙一郎、武田隆史、廣崎尚登、安盛敦雄
2. 発表標題 異種配位子ドーピングによる希土類配位高分子結晶の光機能化
3. 学会等名 第 35 回希土類討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊俊祐、中西貴之、岩崎謙一郎、宇部卓司、武田隆史、廣崎尚登、安盛敦雄
2. 発表標題 希土類配位高分子結晶の形態制御と光物性評価
3. 学会等名 第 35 回希土類討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中西貴之
2. 発表標題 希土類配位蛍光体の物質設計
3. 学会等名 第 8 回フォトニクスのための材料研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田賢司, 中西貴之, 北川裕一, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 力学刺激発光を示す希土類配位高分子結晶への配位子置換
3. 学会等名 第30回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松田賢司, 北川裕一, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 配位子置換による希土類配位高分子結晶の光機能物性
3. 学会等名 北海道支部2018年夏季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松田賢司, 北川裕一, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 希土類配位高分子結晶へのアンテナ配位子置換とその発光特性
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中西貴之
2. 発表標題 希土類配位結晶の新しい光機能化
3. 学会等名 日本セラミック協会第31回秋季シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上野友徳 岩崎謙一郎 安盛敦雄 中西貴之
2. 発表標題 異種配位子固溶による希土類配位高分子結晶の光機能化
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中西貴之
2. 発表標題 希土類配位高分子結晶の物質機能設計
3. 学会等名 第30回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中西貴之
2. 発表標題 希土類配位構造体の光機能に関する研究
3. 学会等名 日本希土類学会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中西貴之
2. 発表標題 希土類を用いた配位化合物蛍光体の光機能
3. 学会等名 第57回セラミックス基礎科学討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 袴田翔, 中西貴之, 北川裕一, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 希土類配位高分子の微細構造評価
3. 学会等名 第33回希土類討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三浦由衣, 北川裕一, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉,
2. 発表標題 強発光機能を有するキラル型希土類錯体ポリマーの開発
3. 学会等名 第33回希土類討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Omagari, T.Nakanishi, Y. Hasegawa
2. 発表標題 Mechanism Elucidation and Suppression of Back Energy Transfer in Nonanuclear Tb ₃ +Clusters
3. 学会等名 Nagoya Univ.-Tsinghua Univ.-Toyota Motor Corp.-Hokkaido Univ. Joint symposium (NTTH) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大曲駿, 中西貴之, 北川裕一, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 九核希土類クラスターにおけるエネルギー移動と発光特性に関する研究
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, Y. Hasegawa
2. 発表標題 Concentration quenching mechanism of Ytterbium(III) coordination polymer
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三浦由衣, 北川裕一, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 円偏光発光特性を示すEu(III)錯体の高分子化による発光特性変化
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 袴田翔, 中西貴之, 北川裕一, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 フッ素含有ホスフィンオキシド配位子を有する希土類二核錯体の子体光物性
3. 学会等名 第36回 固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中西貴之
2. 発表標題 新しい希土類化合物の物質設計とその光機能性
3. 学会等名 電気化学会北海道支部第33回ライラックセミナー・第23回若手研究者交流会(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中西貴之
2. 発表標題 希土類配位高分子の物質設計とその光機能
3. 学会等名 2017年北海道高分子研究会 ~ 秩序を生み出す高分子 ~ (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Nakanishi
2. 発表標題 Luminescent Lanthanide Coordination Compounds with Inorganic Lattice
3. 学会等名 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Nakanishi
2. 発表標題 Luminescent Lanthanide Coordination Polymer Crystals with Temperature Sensitive Properties
3. 学会等名 International Workshops on Photoluminescence of Rare-Earth 2017 (Pre'17) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 中西貴之	4. 発行年 2018年
2. 出版社 日本希土類学会	5. 総ページ数 5
3. 書名 希土類「希土類配位構造体の光機能に関する研究」	

1. 著者名 中西貴之、平井悠一、長谷川靖哉	4. 発行年 2018年
2. 出版社 光化学協会	5. 総ページ数 5
3. 書名 光化学, 集積構造を持つ希土類配位化合物の光機能	

1. 著者名 中西貴之、平井悠一、長谷川靖哉	4. 発行年 2018年
2. 出版社 光化学協会	5. 総ページ数 4
3. 書名 光化学	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 希土類化合物、発光体、発光デバイス、波長変換材料及びセキュリティ材料	発明者 中西貴之、袴田翔、 北川裕一、伏見公志 長谷川靖哉	権利者 物質・材料研究 機構/北海道大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-554282	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 希土類錯体ポリマー及び発光体	発明者 中西貴之、松田賢司、 沢登拓矢、長谷川靖 哉、他2名	権利者 物質・材料研究 機構/北海道大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-011508	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

所属機関HP https://samurai.nims.go.jp/profiles/nakanishi_takayuki/publications#presentation

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------