

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04858

研究課題名(和文) Ag形ゼオライトを用いたレアアースフリー蛍光材料の蛍光機構解明

研究課題名(英文) Elucidation of the fluorescence mechanism of rare earth-free fluorescent materials using Ag-type zeolite

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：真空排気/大気導入によるAgクラスターの形成/崩壊過程を蛍光・XAFSの同時時間分解測定を行い形成されたAgクラスターからの新たな蛍光バンドを観測した。これはこれまで観測されていた蛍光発光バンドがクラスター由来ではないことを証明する結果である。加熱処理後と未処理の状態がXAFSで区別つかないのは、得られる情報が全てのAgの平均値であり、発光に寄与するAgがごく一部であるためではないかと推測し、発光に寄与するAgの割合を増加させるための置換条件を探索した。その結果、蛍光に寄与するAgはUnit Cellあたり1-2個であることを解明した。その際の発光サイトが六員環付近であることを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゼオライトにAgを充填することにより顕著な蛍光を発光することが発見され、レアアースフリー新規発光材料として有望視されている。しかしその発光メカニズムは未だ明らかになっていなかった。本研究により、大気中で観測される強い蛍光発光が発現するサイトが六員環近傍であることを解明した。また、この発光がAgクラスターによるものではないことを明らかにした。Agゼオライトにおける発光メカニズムの解明は光学材料としてのAgゼオライトを応用する際に極めて重要かつ有用な知見であり、今後の発展に大きく貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：Simultaneous time-resolved fluorescence and XAFS measurements of the formation/decay processes of Ag clusters induced by vacuum evacuation/air injection were performed, and new emission bands from the formed Ag clusters were observed. This result proves that the previously observed fluorescent emission bands do not originate from the clusters. The reason for the indistinguishability between the heat-treated and untreated states by XAFS is assumed to be that the information obtained is an average of all Ag, and only a small fraction of the Ag contributes to the luminescence. As a result, we found that the number of Ag contributing to fluorescence was 1-2 per unit cell. We proposed that the luminescence site is located near the six-membered ring of sodalite.

研究分野：表面物理学

キーワード：ゼオライト 蛍光発光 Ag XAFS PL

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

発光デバイスは次世代高速光通信や省エネ照明器具等のキーデバイスであり、これを支えるのが発光材料である。しかし現在の発光材料はその殆どが高価で資源量が少ない希少元素(レアアース)に依存しており、レアアースフリーな発光材料が求められている。近年、Agを充填したゼオライトが適切な処理を行うことにより顕著な蛍光発光を示す事が明らかとなり、レアアースフリー発光材料として有望視されている。ゼオライトの埋蔵量は世界的に豊富で、日本国内だけでも年間十数万トンが確保されており、安定供給と安価という大きな利点を持つ材料である。さらに、化学的に安定で安全であるという長所もある。

我々は、Agイオンに置換した銀形ゼオライトを大気中や真空下で加熱することで細孔内にAgクラスターが形成されることを確認した。また、大気中加熱したAgゼオライトAを室温に冷却した際に強力な蛍光発光を示すことを発見した。しかし、強い発光が観測される室温・大気中では形成された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XAFSから見出されたこのことから、クラスターが直接発光しているのではないことが示唆された。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、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存することが示された。これらのことを総合して考えると、Agクラスター形成・崩壊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。

本研究の学術的問いは「Agゼオライトにおいて何が光っているのか」ということである。上述したように強い発光が観測される条件では形成されたクラスターは既に崩壊していた。一方で、当初我々も予想していたようにAgクラスターがAgゼオライトの蛍光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。最近、予備実験において高速発光強度増減現象を発見した。我々はこの現象がAgイオンの移動によるものではないかと推測している。発光の増減がAgイオンの移動によるものならば、それは発光現象そのものがイオンの位置変化により発現していることを示しており、Ag以外のイオンによっても同様の原理で発光が発現する可能性があると考えられる。これは、レアアースおよびAgフリーゼオライト発光材料の開発に繋がる。

### 2. 研究の目的

最近、真空排気開始直後に瞬間的に蛍光強度が強くなることを目視により発見した。この現象に再現性があることを確認した後、現有分光器により時間分解蛍光測定を試みたところ、真空排気直後に蛍光強度が約半分に激減した後に排気前の1.5倍に蛍光強度が増大し、その後徐々に強度が減少してゆく挙動を発見した。強度が増大する過程は約200ミリ秒であることを明らかに出来たが、真空排気直後の強度減少過程は現有分光器の最小測定時間である20ミリ秒より遙かに短いため明らかにすることは出来なかった。この高速な蛍光強度変化は高速光スイッチングや高速光センサー等に应用できる可能性がある。この発光の高速変化(しかも増減)はAgクラスターの形成や崩壊では説明不可能であり、Agイオンの位置変化が発光に影響を与えている証拠である可能性が極めて高い。このことを確認できればAgゼオライトにおける発光点がAgクラスターではなくAgイオンの位置変化により摂動を受けたゼオライト骨格であるとの確証を得られると期待できる。

X線吸収微細構造(XAFS)はターゲット原子周囲にある原子の種類とその距離および数を選択的に決定できる方法である。つまり、クラスターの形成・崩壊状態およびAgイオンの位置を測定できる。そこで我々は、このXAFSを発光測定と組み合わせることにより、Agの状態と発光との関係を明らかにすることを目的とする。しかも、単に両方の測定を行うのではなく、Agクラスター形成・崩壊過程における高速時間分解同時オペランド測定を行うことが本研究の独自性である。高速時間分解同時オペランド測定はこれまで行われておらず、これを行うことにより初めて発光とAgの状態との正確な対応が解明可能となる。

### 3. 研究の方法

これまで我々は、加熱や真空排気処理によってAgクラスターが生成すること、強い蛍光発光が観測されるのは、Agクラスターが崩壊し、XAFSでは未処理の状態とほぼ区別つかない状態であることの2点を明らかにした。一方で、Agクラスターが蛍光発光発現の原因であるという主張もある。

蛍光発光発現機構を解明するためにはクラスターの形成・崩壊過程における発光およびXSFS同時測定が必要である。そこで、大気(クラスターなし) - 真空(クラスター形成) - 大気(クラスター崩壊)の連続する過程において可視発光測定により蛍光発光を、XAFS測定によるAg周辺の局所構造からAgクラスターの形成・崩壊過程を同時に時間分解測定を行った。

また、これまで行われてこなかった Ag を少数のみ置換した試料の蛍光発光測定及び XAFS 測定を行った。

#### 4. 研究成果

これまでの研究により、大気中で強い蛍光発光が観測される条件では Ag クラスタが存在していることが確認されていた。一方で、蛍光がクラスタによるものであると主張するグループもある。そこで、加熱処理された Ag ゼオライトが真空中でクラスタが形成されることを利用し、クラスタによる発光があり得るのか、そして発光があればそのエネルギーはどこにあるのかを確認するための実験を行った。

加熱処理した Ag ゼオライトを真空排気することにより Ag クラスタを形成する。またその後大気導入することで形成されたクラスタを崩壊させた。これらの過程において蛍光測定・XAFS 測定の同時時間分解測定を行うことにより真空排気により形成された Ag クラスタからの新たな発光バンドを観測し、また大気導入によりクラスタの崩壊およびクラスタ由来の蛍光が消失することを確認した。これはこれまで観測されていた蛍光発光バンドがクラスタ由来ではないことを証明する結果である。

加熱処理後と未処理の状態が XAFS 測定で区別できないのは、含まれる全ての Ag の平均値として得られるのが XAFS の特性であり、発光に寄与する Ag がごく一部であるために寄与しない Ag の情報に埋もれてしまっているためではないかと推測した。そこで、発光に寄与する Ag の割合を増加させるための置換条件を探索した。その結果、蛍光に寄与する Ag は Unit Cell あたり 1 - 2 個であることを突き止めた。そして、その際の発光サイトがソーダライトケージの六員環近傍であることを提案した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Nakazawa Hideki, Nakamura Kazuki, Osanai Hiroya, Sasaki Yuya, Koriyama Haruto, Kobayashi Yasuyuki, Enta Yoshiharu, Suzuki Yushi, Suemitsu Maki	4. 巻 122
2. 論文標題 Annealing effects on the properties of hydrogenated diamond-like carbon films doped with silicon and nitrogen	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108809 ~ 108809
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2021.108809	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 Osanai Hiroya, Nakamura Kazuki, Sasaki Yuya, Koriyama Haruto, Kobayashi Yasuyuki, Enta Yoshiharu, Suzuki Yushi, Suemitsu Maki, Nakazawa Hideki	4. 巻 745
2. 論文標題 Effects of annealing temperature on the mechanical, optical, and electrical properties of hydrogenated, nitrogen-doped diamond-like carbon films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 139100 ~ 139100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2022.139100	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 Sasaki Yuya, Osanai Hiroya, Ohtani Yusuke, Murono Yuta, Sato Masayoshi, Kobayashi Yasuyuki, Enta Yoshiharu, Suzuki Yushi, Nakazawa Hideki	4. 巻 123
2. 論文標題 Influence of hydrogen gas flow ratio on the properties of silicon- and nitrogen-doped diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapor deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108878 ~ 108878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2022.108878	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, Ohshima Taku, Suzuki Yushi	4. 巻 5
2. 論文標題 Computer simulation of key structural parameters for enhanced infrared absorption with Au nano-array	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics Communications	6. 最初と最後の頁 115001 ~ 115001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2399-6528/ac3205	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 -

〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 目黒晴輝, 富岡凌輔, 宮永崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 Ag置換量の異なるAg形ゼオライトY蛍光体のAg周辺構造の変化
3. 学会等名 第25回XAFS討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 棟方聡一郎, 水戸部大地, 鈴木裕史
2. 発表標題 Ti ナノアレイ系を用いた赤外吸収増大に関する研究
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤大和, 富岡凌輔, 鳴海句哉, 宮永崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 銀形水素型ゼオライトYにおけるPLの置換溶液量依存性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富岡凌輔, 鳴海句哉, 佐藤大和, 目黒晴輝, 宮永崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 Ag-HY 型ゼオライトの PL 挙動と XAFS 測定
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳴海旬哉, 富岡凌輔, 目黒晴輝, 佐藤大和, 宮永崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 Ag/Co 形ゼオライト、Ag/Cu 形ゼオライトの PL 挙動
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤大和, 富岡凌輔, 鳴海旬哉, 目黒晴輝, 宮永崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 銀・水素形 Y 型ゼオライトにおける PL の銀数依存性
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鳴海旬哉, 富岡凌輔, 目黒晴輝, 佐藤大和, 宮永崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 Ag/Cu 形ゼオライトの PL 挙動
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 目黒晴輝, 富岡凌輔, 宮永崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 銀形ゼオライトY型におけるPL発現時のAgイオンの挙動
3. 学会等名 2022年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 富岡 凌輔, 小野 茉紘, 宮永 崇史, 鈴木 裕史
2. 発表標題 Ag-HY 型ゼオライトにおける置換条件の探索と PL の変化
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野 茉紘, 宮永 崇史, 鈴木 裕史
2. 発表標題 Ag形ゼオライトのPL変化と水分子の関連性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鳴海 旬哉, 大川内 雅斗, 宮永 崇史, 鈴木 裕史
2. 発表標題 Ni形ゼオライトの置換条件と特性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大川内 雅斗, 鈴木 裕史, 宮永 崇史
2. 発表標題 亜鉛形ゼオライトにおける酸化亜鉛種とPLの関係
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沖田紗彩, 小野茉紘, 鈴木裕史, 宮永崇史
2. 発表標題 Ag形ゼオライト蛍光体のAgクラスター形成・崩壊過程におけるAg周辺構造の時間変化
3. 学会等名 第24回XAFS討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 大和, 富岡 凌輔, 小野 茉紘, 宮永 崇史, 鈴木 裕史
2. 発表標題 銀形水素型ゼオライトYにおけるPLの置換温度依存性
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富岡 凌輔, 小野 茉紘, 宮永 崇史, 鈴木 裕史
2. 発表標題 Ag-HY 型ゼオライトにおける置換条件の調査と PL の変化
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳴海 旬哉, 大川内 雅斗, 宮永 崇史, 鈴木 裕史
2. 発表標題 Ag/Ni 形ゼオライトのPL挙動
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 畠山海, 増田亮, 小田桐弘明, 佐藤大和, 鳴海旬哉, 鈴木裕史, 山下拓之, 黒葛真行, 小林康浩, 北尾真司, 瀬戸誠
2. 発表標題 ゼオライト中鉄ナノ粒子のメスパウアー測定
3. 学会等名 第22回 メスパウアー分光研究会 シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐藤大和, 鳴海旬哉, 目黒晴輝, 宮永 崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 銀・水素形Y型ゼオライトにおけるPLのピークフィット解析
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鳴海旬哉, 富岡凌輔, 目黒晴輝, 佐藤大和, 宮永崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 Ag/遷移金属共置換ゼオライトによるPL発現サイトの探索
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木裕史, 佐藤大和, 鳴海旬哉, 目黒晴輝, 宮永崇史
2. 発表標題 ゼオライトA中に形成されたAgクラスターによるPL
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 北澤祐人, 鳴海旬哉, 宮永崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 Ag置換数調整によるAgゼオライトのPL変化
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会(2024) (R6.3.23) (3.22-3.25) 東京都市大学 世田谷キャンパス&オンライン
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 鳴海旬哉, 目黒晴輝, 佐藤大和, 宮永崇史, 鈴木裕史
2. 発表標題 遷移金属共置換によるAg形ゼオライト発光サイトの探索
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会(2024) (R6.3.23) (3.22-3.25) 東京都市大学 世田谷キャンパス&オンライン
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Daichi Mitobe and Yushi Suzuki	4. 発行年 2022年
2. 出版社 IntechOpen	5. 総ページ数 10
3. 書名 Gold Nanoparticles and Their Applications in Engineering, Chapter 6	

1. 著者名 Suzuki Yushi, Miyanaga Takafumi, Yamauchi Kazuma, Okita Saya, Oka Yoshiki, Nakamura Reki	4. 発行年 2021年
2. 出版社 IntechOpen	5. 総ページ数 12
3. 書名 Mineralogy	

〔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