

学位論文審査結果の概要

氏 名	成田翔
学位論文審査委員氏名	主査 鈴木裕史
	副査 宮永崇史
	副査 手塚泰久
	副査 小豆畑敬
	副査 中澤日出樹
論 文 題 目	Ag zeolite における PL 発光機構の解明 (Study on PL mechanism of silver exchanged zeolite)
審査結果の概要（2,000 字以内）	
<p>発光材料は広く応用されている材料であり、新型発光材料の研究は盛んである。しかし、現状の発光材料はその殆どにレアアースメタルが用いられており、レアアースに依存しない発光材料が希求されている。ゼオライトはガス吸着や触媒反応に幅広く応用されており、その存在量は膨大である。また、ゼオライトは発光材料の母材としても用いられている。その中で、Ag で置換した Ag 形ゼオライトはレアアースを使用すること無く高い発光効率を示す材料であることが知られているが、その発光機構は未解明である。</p> <p>本研究はこのような背景を基に、Ag 置換されたゼオライトの発光(Photoluminescence :PL)機構の解明を目的とした。多種多様なゼオライトが存在しているが、比較的単純で籠状構造の LTA(A 型)および FAU(X, Y 型)を選択し、全ての陽イオンを硝酸銀溶液浸漬イオン置換により Ag に置換したものをを用いた。強い PL を発現させるためには加熱処理が必要なため、大気中加熱処理および真空中加熱処理を行った。測定は PL 測定とともに、一般に発光発現の原因とされている Ag クラスターの形成を観測するため X 線吸収端微細構造(XAFS)測定、およびゼオライト骨格の振動状態変化を観測するために赤外吸収分光(IR)を用いている。XAFS と IR を組み合わせた PL 研究は他に例を見ない。</p> <p>まず A 型ゼオライトを用いた。XAFS 測定により加熱中に Ag クラスターが形成されていること、および冷却後(PL が発現する状態)ではクラスターが崩壊しており、XAFS 測定からすると未加熱状態とほぼ同じスペクトルになっていることが確認された。赤外測定からは未加熱と加熱後には差があることが観測された。そこで、PL 発現中(励起光照射下)の赤外測定を行ったところ、加熱によって変化した波数領域がレーザー照射により変化しており、その変化の方向が過熱による変化と逆になっていることが観測された。つまり、加熱処理により変化した波数領域が PL 発現と密接に関連していることを明らかにした。</p> <p>次に、クラスター崩壊に関する知見を得るために、真空中での加熱を行った。XAFS 測定によると、大気中加熱同様にクラスターの形成が確認され、さらにそれは室温に冷却した後も保たれていた。冷却後に大気を導入することによりクラスターの崩壊が観測された。加熱冷却後真空中では強い PL は観測されず、大気を導入して初めて強い PL が発現した。つまり Ag 形ゼオライトにおける PL はクラ</p>	

スターに依るものではないことが初めて解明された。赤外測定においても加熱冷却後真空中では未加熱と著しく異なるスペクトルが観測され、大気を導入することにより大気中加熱後と同様なスペクトルが観測された。

次に、昇温過程における XAFS 測定を行った。その結果、Ag クラスタは 300°C で形成されており、それ以上の加熱によってほぼ変化が無い事が明らかとなった。一方、赤外測定からは各温度に加熱後で異なるスペクトルが得られた。PL は 300°C 加熱では非常に弱く、400~500°C で加熱することにより強い PL が観測される。これらを総合した考察がなされ、クラスタは 300°C で形成されるが、より高温で加熱されることによりその位置が変化していることが示唆されることが示された。つまり、Ag 形ゼオライトにおける強い PL 発現のためには、クラスタの形成・崩壊だけではなく、ゼオライト骨格内のどこで崩壊が起きるのが重要であることが解明された。

以上の結果から、ゼオライト内でのクラスタ形成・崩壊により Ag⁺イオンが安定サイトの近傍にある準安定サイトにトラップされ、その準安定サイトに位置する Ag⁺イオンにより強い PL が発現するというモデルが提案された。

X 型および Y 型ゼオライトを用いて同様な研究をおこなったところ、Ag クラスタの形成とその崩壊により強い PL が発現していることが確認され、上記モデルを支持する結果が得られた。

Na 形や未加熱 Ag 形等では 2.2 eV に微弱な PL を示す。加熱処理により得られる強い PL も 2.2 eV 付近であり、僅かなエネルギーシフトしか示さないことから上記モデルが支持された。

さらに、クリノプチロライトを用いた理論計算の結果を参照し、O 2p⁴ から Si 3p² への遷移がありそのエネルギーが PL エネルギーに近い 2 eV であること、さらには構造ダメージによりこれらのバンドが ±1 eV 程度変化しうることを参考に、この遷移が PL 発現の原因であるというモデルを提案した。

以上のように、本研究はレアアースフリー発光材料である Ag 形ゼオライトの PL 発現機構に着目し、その発現機構解明に大きな貢献をしたものであり、その研究レベルは十分に高く、社会の発展に大きく寄与するものであると認められる。

よって、審査合格とする。

学位論文の基礎となる参考論文

- T. Miyanaga, Y. Suzuki, N. Matsumoto, S. Narita, T. Ainai, H. Hoshino, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 168 (2013) 213-220.
- A. Nakamura, M. Narita, S. Narita, Y. Suzuki, T. Miyanaga, *J. Phys.: Conference Series* 502 (2014), Apr. 2014, Page 012033-1 – 012033-4.
- S. Narita, T. Miyanaga and Y. Suzuki, *Adv. Appl. Phys.*, Vol. 4, 2016, no. 1, 13-22.
- Edited by Claudia Belviso, *ZEOLITE USEFUL MINERALS*, InTech, Chapter 8, XAFS and IR Studies on Luminescent Silver Zeolites by T. Miyanaga, Y. Suzuki and S. Narita.