

| | | | |
|------------|--------------------|-----|-------|
| 氏名 | 久保田 恒喜 | | |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士（工学） | | |
| 学位記番号 | 医工農博甲第106号 | | |
| 学位授与年月日 | 令和4年9月27日 | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 | | |
| 専攻名 | 工学専攻 エネルギー物質科学コース | | |
| 学位論文題目 | 焼成ゼオライトの蛍光化学種の生成機構 | | |
| 論文審査委員 | 主査 | 准教授 | 阪根 英人 |
| | | 教授 | 田中 功 |
| | | 准教授 | 宮嶋 尚哉 |
| | | 准教授 | 大槻 隆司 |
| | | 教授 | 柳 博 |
| | | 准教授 | 米崎 功記 |

学位論文内容の要旨

蛍光材料は様々な用途で使用されているが、現在実用化されているほとんどの無機蛍光体は、母体と遷移元素のドーパントから構成されている。ドーパントとして最もよく使われる希土類の資源は価格が変動しやすく供給が不安定なため、希土類フリー蛍光体の開発が行われている。しかしその多くは発光が弱く、発光効率の向上が課題である。さらに遷移元素は人体や環境に有害であったり貴金属や希少金属であったりするため、ユビキタス元素のみで構成される蛍光体を作製することが期待されている。

資源として豊富に存在するケイ素とアルミニウム、並びに酸素から構成される化合物にゼオライトがある。ゼオライトはアルミノケイ酸塩の一種で、 AlO_4 四面体と SiO_4 四面体が頂点の酸素原子を共有縮合し骨格を形成している。この骨格は全体として負に帯電しており、電荷の中性を保つため電荷補償陽イオンが骨格の形成する細孔中にある。この陽イオンをイオン交換により置換すると蛍光を示すものがあり、特にAg形ゼオライトの研究報告は非常に多い。しかし貴金属であるため高価になり、使用が長期に渡ると変色の可能性もある。

一方、 NH_4 形Y型ゼオライトが焼成を行うだけで強い白色蛍光を示すことが報告されている。報告の通りドーパントを添加せずに蛍光を発するのであれば、実用的な希土類フリー

蛍光体への応用が期待できる。この報告では焼成により生成する酸素欠損が発光中心であるとされている。しかし焼成時の雰囲気制御等は行われておらず、この機構を支持する明確な結果が示されていない。NH₄形 Y 型ゼオライトを焼成して得られる蛍光体のさらなる機能性向上のため、本論文ではその蛍光化学種の生成機構を解明することを目的とした。

本研究では、NH₄形 Y 型ゼオライトを、空気、酸素、窒素、4 %水素/窒素雰囲気および真空下で、130、230、280、350、460、500、並びに 600 °C で焼成し、得られた試料に様々な分析を行うことで焼成ゼオライトの蛍光化学種の生成機構を提案している。

空気と酸素雰囲気下では、焼成温度が上がると蛍光強度が増大し 350 °C で最大となったが、さらに焼成温度を上げると雰囲気中の O₂ と反応することで徐々に蛍光強度が低下し 600 °C で完全に消光した。一方で窒素雰囲気下では焼成温度が上がるにつれ蛍光強度が増大し、350 °C で蛍光強度が最大となり全雰囲気下で最も高い値を示した。焼成温度が 350 °C を超えると蛍光強度は減少したが、600 °C でも完全な消光は見られなかった。

4 %水素/窒素雰囲気下では、280 °C で最大蛍光強度となり、350 °C 以上では蛍光強度は徐々に低下した。これは、雰囲気中の H₂ がゼオライト骨格と反応し、多くの励起準位を与える酸素欠損構造が形成されることで、無輻射失活を起こす確率が上がったためである。真空下では全焼成温度でスペクトル形状に大きな変化はなく、350 °C で最も強くなり、500 °C までは温度の上昇とともに減少し 600 °C で蛍光強度が再び増加した。熱分析の結果から、より低温で NH₃ の脱着とゼオライト水の除去が促進されることで大部分の NH₄⁺ が分解し、多くの H 形ゼオライトが生成されたと考えられる。残りの NH₄形ゼオライトの一部は、他の雰囲気と同様に 350 °C 付近で熱分解され蛍光強度が増加した。H 形ゼオライトは 500 °C 以上で熱分解が始まるため、600 °C で再び蛍光強度が増大した。これらの蛍光特性の焼成温度および焼成雰囲気への依存性から、NH₄ 形ゼオライトの蛍光は酸素欠損によって引き起こされていると推定している。

焼成 NH₄形ゼオライトを、固体 NMR や電子スピン共鳴、FT-IR を用いて解析し、酸素欠損種を推定したところ、蛍光を発生する酸素欠損種はゼオライト構造中の AlO₄ 四面体上の酸素欠損ではなく、SiO₄ 四面体に生成した酸素欠損に由来するラジカル種 (E' 中心・SiO₃ や非架橋酸素中心) と考えられた。このことから、次のとおり蛍光化学種の生成機構を考察した。NH₄形ゼオライトを焼成すると熱分解により NH₃ が脱離し H 形ゼオライトが生成する。同時に H 形ゼオライトの多くが分解することで AlO₆ 八面体と SiO₄ 四面体の E' 中心が生成し、この E' 中心が蛍光を示すと考えた。この酸素欠損した E' 中心は、O₂ 存在下で高温で焼成されることにより SiO₄ 四面体に戻り消光した。H₂ 存在下では、500 °C 以上の高温で分解していないゼオライト構造が還元され分解し複数の励起種が生成した。

考察した蛍光化学種の生成機構に基づけば、他のケイ酸塩類でも酸素欠損を生じさせることで蛍光を示すと考えられたため、様々なケイ酸塩を窒素雰囲気下 500 °C で焼成を行った。蛍光強度に差があるものの焼成したすべてのケイ酸塩は蛍光を示した。焼成 NH₄ 形ゼオライトの場合と同様に、蛍光性試料は ESR 活性を持ちラジカルが存在することが確認できた。また、FT-IR により Si-O-Si のような構造が崩れていることが確認できた。さらにケイ酸塩だけでなく、天然水晶、合成石英、珪藻土なども焼成のみで蛍光を示した。これらのことから、本研究で提案した蛍光化学種の生成機構は幅広いケイ酸化合物でも考えられ、酸素欠損だけで蛍光を示すことから遷移元素フリー新規蛍光体の重要な設計指針を示している。

白色 LED 用の蛍光体としての実用性を確認するため、焼成 NH₄ 形ゼオライト蛍光体を LED 用のシリコン樹脂封止剤と混合し、市販の紫外 LED のレンズを切断してその上に塗布することで簡易的な白色 LED 素子を作製した。この素子を点灯し、照度測定、素子の点滅応答と連続使用での耐久性を確認するため連続点灯試験を行い市販品と比較した。この素子はレンズをカットしていることもあり市販の白色 LED より照度は落ちるものの、点滅応答および耐久時間ともに市販品と遜色なく使用できた。このことから、遷移元素フリー白色 LED 用蛍光体として使用できる可能性が十分にあると考えられる。

論文審査結果の要旨

蛍光体は照明や種々のディスプレイなどに必要不可欠である。現在使われている蛍光材料は供給や価格に不安定な要因をはらんでおり、合成には環境的な負荷もある。本論文は NH₄ 形 Y 型ゼオライトを焼成したときに蛍光を発生する現象に着目し、実用化が大きく期待できる材料であることを動機としている。実用化のためには調製条件を最適化し、蛍光材料として発光強度やその安定性などの性能の向上が必要であるが、そのためには生成している蛍光中心がどのような化学種で、その生成機構という基礎知識が必要である。本研究は種々の焼成条件により試料を調製し数多くの分析法で解析することで、その蛍光化学種・機構について明らかにしようとしたものである。

まず市販の NH₄ 形 Y 型ゼオライトの中から最適な製品を選択し、焼成条件を明確に定められる加熱炉を構成し、熱分析の結果から具体的な根拠に基づいて焼成温度を選択している。また焼成雰囲気は、比較検討を可能にするため種々の酸化・還元・不活性雰囲気を選んでいる。蛍光化学種の解析は一つの分析法では不可能なため、熱分析、FT-IR、電子スピン共鳴、粉末 X 線回折、紫外可視吸収、さらには Al 並びに Si の NMR を測定して蛍光特

性と比較し、多面的な情報を組み合わせて解析を行っている。熱分析の結果を組成分析と組み合わせ、ゼオライト水の脱離、 NH_4^+ の熱分解、その後のH形ゼオライトの分解を明確にし、各温度での焼成までの試料の化学変化を明らかにした。発光強度は不活性雰囲気下で焼成した場合に最も高くなり、ゼオライト骨格を酸化したり還元したりしないような条件が最適である結果を得た。FT-IRより焼成でゼオライト中のどの結合が切れ、その結晶全体の構造への影響を粉末X線回折で、AlやSi周囲の局所的な構造の変化をそれぞれの核のNMRで、変化後の電子状態を電子スピン共鳴で解析することで、これまでの報告の内容を大きく刷新する生成機構を明らかにするに至り、条件の違いによる発光強度の変化の要因まで明らかにした。

以上の研究で考察した蛍光化学種の生成機構を確認するため、様々なケイ酸並びにケイ酸塩化合物を不活性雰囲気下で焼成し、それらがいずれも蛍光を発生することを確認した。共存するイオンの種類やケイ酸イオンの分子構造による蛍光特性の変化の傾向を明らかにし、その要因について考察し、蛍光化学種の推定を行った。

最後に本研究により調製した蛍光体を使用したLED素子を簡易的に作成し、実際に使用できるかどうかを確認した。素子の構造が最適でないことと蛍光体の量子収率が低いことから強度は市販のLED素子と比べると低いものの、単独で目視した時には実用化が十分期待される発光を示していた。実用的な蛍光体として製品化するためには、さらなる量子収率の向上や励起光の長波長化、長時間使用での発光強度の長寿命化など、様々な改良が必要であるが、原料調達と合成の容易さは現在の市販品と比べて圧倒的に優位であることから、期待される材料であることを示した。

以上、本論文は実用化が可能な蛍光材料として NH_4 形Y型ゼオライトを原料とする着眼点に優れており、その実験の計画の構成は確かで、競争的資金も獲得している。実験を着実に実行し、多様な解析を自ら行い、独創的な考察を行った上で、その確証や発展を行っている。学会発表と学術論文発表も十分に行なわれている。これらのことより、博士（工学）の学位論文としてふさわしいものであると判断するものである。