

## 論文の内容の要旨

論文題目「溶液法を用いた光機能セラミックスの粒子形態制御」

学位申請者 高杉 壮一

キーワード：光機能セラミックス 形態制御 溶液法 水分解光触媒 蛍光体

本研究では機能性セラミックスのうち、光によって機能を示す光機能セラミックスである水分解光触媒材料とアップコンバージョン蛍光体材料を、溶液法を用いることによって形態制御された粒子状態で合成し、その特性評価を行うことにより、粒子形態とこれらの特性の関係性を明らかにした。

水分解光触媒は紫外光などの高いエネルギーの光によって生じた励起電子と正孔が水と酸化還元反応を起こし、水素と酸素へと分解することが出来る材料である。水分解光触媒の合成は他のセラミックスと同様に高温焼成が必要な固相法が主流とされてきたが、固相法では焼結により粗大な粒子となり形態制御された粒子の合成が困難である。一方、水分解反応は粒子表面での反応であることから、微粒子化することで反応面積を増大でき、反応効率の向上につながると期待できる。合成プロセスの一種である溶液法は低温でのセラミックス合成が可能であり、溶液内から結晶を直接析出させることができ、形態制御された粒子の合成に有効な手法である。

そこで本研究では、結晶構造に着目し、溶液法により水分解光触媒である微粒子 $\text{LiTaO}_3$ とナノロッド状 $\text{BaTa}_2\text{O}_6$ 、ナノシート状 $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ を合成する方法で、粒子形態と水分解特性の関係について粒子観察・水分解活性測定により評価を行った。

溶液法の一種である水熱法を用い、 $\text{LiTaO}_3$ の合成の検討を行った。水熱合成中に溶液を攪拌することにより $\text{LiTaO}_3$ の単相合成法を見出した。 $\text{LiTaO}_3$ は数100nm～1000nm程度の粒子として得られ、比表面積は $1.8\text{m}^2/\text{g}$ であり、水分解活性は低かった。この試料は紫外励起によって蛍光発光を示したことから、結晶中の欠陥に電子がトラップされ再結合を起こし、水分解反応に利用される効率が低いと考えられる。有機溶媒を用いたソルボサーマル法では、溶媒にアセトンを用い $230^\circ\text{C}$ で24時間加熱することで、10~30nm程度の微粒子の $\text{LiTaO}_3$ の単相合成法を見出した。微粒子にすることで、比表面積が $23.7\text{m}^2/\text{g}$ と大きく、粒子表面が増えることによって、水素発生量は固相法で得られたものに対して1.7倍に向上した。さら

に30日間の連続水分解反応においても劣化せず、光触媒反応のターンオーバー数は510と計算された。このように、本研究で合成したLiTaO<sub>3</sub>は劣化することのない高活性水分解光触媒である。

水熱法を用い、Ba/Taモル比を変化させることによってナノロッド状BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>とナノシート状Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>の作り分けを行った。ナノロッド状BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>は太さ10nm、長さ50~100nmの長さ方向にのみ成長した粒子として得られ、反応場の増加かつロッド形状による電子と正孔の電荷分離効率の向上によって再結合を抑制することで、水素発生量は粗大粒子の2.5倍にまで向上した。ナノシート状Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>は厚さ数nm、広さ100~1000nmの縦・横方向が成長した粒子で得られ、反応場は増加したが水素発生量は向上しなかった。この理由は、ナノシートは大きな比表面積を有すが、露出面の大部分はほぼ一つの結晶面によって占められているため、励起電子と正孔の電荷分離が十分ではなく、再結合することによって効率的な水分解光反応が起きなかったと考えられる。再結合に由来すると思われる蛍光発光が観察されたことも、その根拠として挙げられる。

結論として、水分解光触媒反応は表面での反応であることから、反応場の増加だけではなく露出面の制御が必要であり、より高度な形態制御技術が求められることがわかった。

アップコンバージョン蛍光体はエネルギーの低い近赤外光(800~2500nm)によって励起し、エネルギーの高い可視光に変換することが出来る波長変換材料である。蛍光現象は表面反応ではなく、結晶内部で生じる。アップコンバージョン蛍光体はセキュリティーインクとして利用され、3Dディスプレイ、バイオイメージングへの応用が期待されている。しかし、これらのアプリケーションに求められるアップコンバージョン蛍光体は、安定であり高輝度かつ微粒子(高分散性)である必要がある。微粒子として得る方法は種々存在するが、多くの場合で結晶性が低くなり特性を大きく低下してしまう問題点がある。

本研究では高結晶性微粒子を作製するという目的として、無機層状化合物結晶の剥離によるソフトブレイクダウン法を用い、高結晶性アップコンバージョン無機ナノシートを作製することで、これらの問題が解決できると考えた。無機層状化合物結晶として層内に希土類置換サイトを一層分持つKLaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>と、層内に希土類置換サイトを二層分持つKCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>を用い、発光中心としてEr<sup>3+</sup>、増感剤としてYb<sup>3+</sup>をドーブし、剥離することによって緑色発光アップコンバージョン無機ナノシートの作製を目指した。

固相法によって KLaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Er/Yb、KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>:Er/Yb を合成し、ソフトブレイクダウン法による剥離を行うことで、緑色発光アップコンバージョン無機ナノシート LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Er/Yb、Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>:Er/Yb を作製した。このうち LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Er/Yb ナノシートは Er5%、Yb50% ドープし

た  $\text{La}_{0.45}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_7$  の組成で最も強い発光を示した。  $\text{LaNb}_2\text{O}_7:\text{Er}/\text{Yb}$  ナノシートの縦横方向のサイズは約 300nm であり、厚さは 3.9nm であった。横サイズ/厚さサイズであるアスペクト比は約 100 であり、極端に縦横方向に広がったシート状の粒子といえる。  $\text{KLaNb}_2\text{O}_7:\text{Er}/\text{Yb}$  をボールミルで粉砕した試料(ブレイクダウン法)と比較すると、  $\text{LaNb}_2\text{O}_7:\text{Er}/\text{Yb}$  ナノシートの発光強度は 6.7 倍であった。新しい微粒子化の手法である化学剥離によるソフトブレイクダウン法は、機械的粉砕によるブレイクダウン法に比べて破断面からの欠陥導入がほとんどなく、面内の高結晶性を維持出来たため、輝度の低下の抑制に効果的であることがわかった。さらに、  $\text{LaNb}_2\text{O}_7:\text{Er}/\text{Yb}$  ナノシートは極性溶媒および非極性溶媒への分散性がともに高く、これは上記の応用に有利な特性である。また、  $\text{LaNb}_2\text{O}_7:\text{Er}/\text{Yb}$  ナノシートの分散液を作製した際、発光強度が溶媒によって異なることがわかった。O-H、O-D、C-H、C-Cl 等のそれぞれの振動エネルギーで比較すると、O-H のような大きな振動エネルギーの官能基を持つ溶媒では消光が顕著に現れ、ナノシートの表面から表面の溶媒分子へとエネルギー移動が起きていることが強く示唆された。これはナノシート表面に他の材料を吸着させることで、エネルギーのやり取りを行う新しい融合材料の形成に有利な特性と考えられる。そこでアップコンバージョン無機ナノシートと金ナノロッドとの融合などを試みた。粗大粒子では生じなかった金ナノロッドからのエネルギーの移動が観察され、  $\text{LaNb}_2\text{O}_7:\text{Er}/\text{Yb}$  ナノシートの有用性が実証された。

結論として、アップコンバージョン無機ナノシートは、微粒子であるにも関わらず面内の高結晶性が維持されていることにより、「安定かつ高輝度、高分散」であり、さらに他物質との融合に特に適した材料と言える。

溶液法を用いることで、形態が制御され、特性が向上した光機能セラミックスである水分解光触媒とアップコンバージョン蛍光体の合成を行い、粒子形態とこれらの特性の関係性を明らかにした。水分解光触媒とアップコンバージョン蛍光体の特性向上には、比表面積や粒子サイズの制御だけでなく、結晶欠陥の抑制、露出する結晶面の制御、粒子表面の吸着化学種を考慮した合成プロセスが重要であることを明らかにした。微粒子系光機能セラミックスでは、構成する物質や粒子形態に加え、これらを精密に制御することがその特性向上につながると考えられる。