

# 審査結果の要旨

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

本論文は、光エネルギーを受けて機能を発現する光機能材料、特に光触媒と蛍光体の合成に関する研究成果について述べられたものである。本論文の章構成は全五章からなり、第一章ではセラミックス材料の特徴、セラミックスの合成手法、光機能材料の機能原理などの幅広いトピックスに対して無機合成化学、無機材料科学、光機能物性論などの学術的な観点から研究背景が述べられ、光機能材料の物性制御についての現有の課題が包括的にまとめられ、本研究の目的が明確に示されている。本論文では光機能材料の粒子形態に着目し、溶液法によってその粒子形態を高度に制御することで形態と特性との関係性を研究の対象として取り上げた。光機能材料は一般に高温固相反応によって高機能を示す材料合成が長く行われてきたが、本論文ではそれらと大きく異なる手法を用いることで、光機能材料の特性として粒子の形や大きさなどを制御し、粒子形態と特性との関係解明を目指しており、極めて独自性の高い研究である。

第二章では  $\text{LiTaO}_3$  の水熱法およびソルボサーマル法による合成とその水分解光触媒特性に関する成果が述べられている。 $\text{LiTaO}_3$  は大きなバンドギャップをもつ半導体光触媒として知られ、紫外光照射下で水を水素と酸素とに分解する機能を示すことが報告されている。既往の研究では  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の粉末を混合し、高温処理する固相反応によって合成されており、それ以外の合成プロセスはほとんど検討されていなかった。本論文では水熱法とソルボサーマル法によって  $\text{LiTaO}_3$  を合成し、その水分解光触媒特性と粒子形態の関係性を考察している。水熱法で合成した  $\text{LiTaO}_3$  の水分解光触媒活性は低く、その理由として、合成された  $\text{LiTaO}_3$  の粒子が大きく反応場となる比表面積が小さいことと、蛍光発光を示したことから結晶内部に発光中心となる不純物が含まれていることを挙げている。ソルボサーマル法では溶媒の種類によって水分解活性が異なり、アセトンを用いた際に最も高い水分解活性を示した。アセトンを用い  $230^\circ\text{C}$  でソルボサーマル合成された  $\text{LiTaO}_3$  は粒径約  $30\text{nm}$  と小さく、 $23.7\text{m}^2/\text{g}$  という大きな比表面積をもつことを確認し、この反応場の増大が高い光触媒活性を示す要因として述べられている。さらに、一般的な水分解反応では還元反応を補助する助触媒を担持することで活性が向上するが、助触媒が水分解反応によって変質することが活性低下の要因として指摘されているのに対し、ソルボサーマル法で合成した  $\text{LiTaO}_3$  は微粒子化によって助触媒を用いずにも高い水分解活性を示し、かつその高い活性が 1 ヶ月の長期間に渡って低下しないことを実証した。助触媒を用いる従来の手法とは異なる新しい高活性化といえ、長期間劣化しない材料開発手法を見出したことは光触媒研究に対する大きな貢献といえる。

第三章ではバリウムタンタレートの形態制御とその光触媒特性との関係性が述べられている。多様なバリウムタンタレートを合成し、ナノロッド形状の  $\text{BaTa}_2\text{O}_6$  とナノシート形状の  $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  が得られた。 $\text{BaTa}_2\text{O}_6$  では従来法で合成した無定形粒子に対し、ナノロッド化することでその水分解光触媒活性は 2.5 倍に向上した。ナノロッド化によって比表面積

が増大し、それにより水分解効率が向上したと考察している。一方で  $Ba_5Ta_4O_{15}$  ナノシートは従来の無定形粒子に対し比表面積は大幅に増大したが、水分解活性は低下した。この要因としてナノシートの露出面が一つの結晶面によって占められており、その結晶面が水の酸化反応に対して効率的に作用しないことを示唆した。光触媒研究における酸化反応と還元反応の結晶面に対する依存性を強く関連付ける結果であり、活性向上に必要な材料設計のための重要な指針を構築したといえる。

第四章では赤外線を吸収して可視光線を発光するアップコンバージョン蛍光体のナノシート化を述べている。高輝度蛍光体には一般に欠陥の少ない高温焼成した大きな結晶が用いられるが、アップコンバージョン蛍光体はバイオ応用やセキュリティインキとして利用されることから、微粒子化が強く求められている。本論文では微粒子化の手法としてナノシートという特殊な形状を活用することで、微粒子でありかつ高輝度で発光するアップコンバージョン蛍光体の合成が可能となることを述べている。高温焼成によって結晶性の高い  $K(La,Er,Yb)Nb_2O_7$  を合成し、イオン交換によって  $K^+$  を  $H^+$  へ変換し、さらに塩基処理によって  $H^+$  層へテトラブチルアンモニウムイオンを導入することで結晶を層状に化学剥離し、面内方向は数百 nm の高い結晶性を維持しながら厚さ数 nm のナノシートを合成した。 $K(La,Er,Yb)Nb_2O_7$  の機械的粉碎では発光強度が約 10 分の 1 にまで低下するのに対し、このナノシートは約 80% の高い発光強度を維持したことから、ナノシートの 2 次元的な高い結晶性を利用することで高輝度微粒子アップコンバージョン蛍光体が合成できることを見出している。また微粒子化された蛍光体は表面吸着種の影響を強く受けるため、水、重水、四塩化炭素などの様々な溶媒中で発光強度がどのように低下するかを定量化し、その挙動を溶媒分子の振動エネルギーによって適切に説明している。アップコンバージョン蛍光体の高輝度微粒子化という実用に向けた成果に加え、表面分子の影響を明確化した学術的にも重要な結果といえる。

第五章では以上の成果の総括が述べられ、光触媒と蛍光体という光機能材料に対し、比表面積、露出結晶面、異方性を含む結晶性などの粒子形態がどのように影響を与えるか、またそれらの粒子合成をどのようにして実現するかがまとめられた。以上の成果は光機能材料の合成および応用に対し大きな波及効果をもたらすものであり、他の微粒子結晶材料にも共通する学理の構築につながる普遍的な知見といえ、その意義は極めて大きい。

以上の結果、本論文は学位論文として十分な内容を有するものと審査委員全員の一致で判定された。

したがって、申請者 高杉 壮一 は東海大学博士（理学）の学位を授与されるに値すると判断した。

#### 論文審査委員

主査 工学博士	松村 義人	工学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員 工学博士	片山 恵一	工学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員 理学博士	大場 武	理学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員 博士(工学)	功刀 義人	工学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員 博士(理学)	岩岡 道夫	理学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)