

論文の内容の要旨

論文題目「光機能性セラミックスの応用に向けた液相合成プロセス」

学位申請者 粕谷 航平

キーワード：液相合成 ダブルペロブスカイト酸化物 アップコンバージョン蛍光体
二酸化チタン Water in oil 型エマルジョン

本論文は、4章構成となっており、第1章の序論では、液相プロセス、光機能性材料、ペロブスカイト構造について述べた。セラミックス材料の合成方法として、固相法、液相法、気相法がある。一般的な手法として、固相法が工業的に用いられているが、簡易的な操作である反面、高温、長時間の合成条件が必要であることや、原料同士の界面で反応が進むこと、生成物と原料との間で副生成物が生じることがあることから、均一な状態で目的物を得ることが難しい。気相法は、微粒子形成や均一な状態で合成することができるが、一般に大掛かりな機材が必要であり、また環境も大きい。これらの手法に対して液相法は、均一な状態での目的物の生成や微粒子の合成を低温かつ短時間での合成が可能である。光機能性材料は、蛍光体や太陽電池、光触媒といった光を吸収することで何らかの機能をもつものが含まれ、本論文では液相合成による光機能性セラミックスの合成に関する研究を行った。

第2章では、錯体ゲル化法を用いたダブルペロブスカイト酸化物アップコンバージョン蛍光体について述べた。蛍光体は、光を吸収し、吸収した光とは異なる波長の光を放出する光機能性材料である。その中で、アップコンバージョン蛍光体は、エネルギーの低い光をよりエネルギーの高い光に変換し、放出する蛍光体である。アップコンバージョン蛍光体は、母体結晶に発光中心と増感剤の役割を担う希土類イオンをドーピングして合成される。アップコンバージョン発光と構造との関連性が確認された報告があり、その関連性をさらに調査するためにペロブスカイト酸化物に着目した。ペロブスカイト酸化物をアップコンバージョン蛍光体とする場合、複数の元素を扱うため、均一性の高い目的物を得られる液相プロセスであるくえん酸錯体ゲル化法と錯体重合法を用いて合成を行い、種々のペロブスカイト酸化物アップコンバージョン蛍光体を比較した。その結果、Aサイトへのドーピングが可能であるダブルペロブスカイト酸化物を用いることで、アップコンバージョン発光が強化されることが確認された。Bサイトオーダー型ダブルペロブスカイト構造のAサイトが、Bサイト金属-酸素多面体によって歪められることでAサイトの局所構造が変化し、f-f電気双極子遷移確率が向上することでアップコンバージョン発光効率が向上したと考えられる。

第3章では、エマルジョン水熱合成法を用いた Brookite 型二酸化チタンの微粒子化について

述べた。太陽電池は光を吸収し、光のエネルギーを電気エネルギーに変換する材料であり、近年では有機ペロブスカイト型太陽電池が注目されている。その電子輸送層にあたる部分に二酸化チタン(TiO_2)が用いられている。また、光を吸収して酸化還元反応や超親水性を生じる光触媒にも TiO_2 が応用されている。 TiO_2 には Anatase 型、Rutile 型、Brookite 型、Bronze 型と、様々な結晶多形がある。その中で合成が用意であることから Anatase 型と Rutile 型が最も多く活用されている。それに対し、Brookite 型は単相での合成が難しく、応用の報告例は極めて少ない。また、有機ペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層や光触媒は薄膜として用いられているため、応用として TiO_2 を利用するためには凝集の少ない高分散性をもつ小さな粒子が必要となる。Brookite 型 TiO_2 を用いた太陽電池や光触媒の報告は既になされているが、それらよりも凝集が抑制されたより小さい粒子を合成することを目指し、Water in oil 型エマルジョンを用いた水熱合成を行った。チタン原料として水溶性チタン錯体を含む水溶液を水相に、n-ヘキサンを油相に用い、界面活性剤を用いて Water in oil 型エマルジョン溶液を作製し、水熱反応を行った。その結果、一次粒子径の微細化はできなかったが、凝集が少なく水に対して高分散性をもつ Brookite 型 TiO_2 が得られた。これは有機ペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層や光触媒など、Brookite 型 TiO_2 の薄膜化が必要な応用に対して、有益な手法と考えられる。

第 4 章では本論文の総括を述べた。アップコンバージョン蛍光体の合成では、くえん酸錯体ゲル化法と錯体重合法を用いてドーパントの均一分散ができ、複雑な組成を有するダブルペロブスカイト酸化物アップコンバージョン蛍光体を合成することができ、それらのアップコンバージョン発光強度を精密に比較を行うことができた。水熱合成法と Water in oil 型エマルジョンを組み合わせることで、Brookite 型 TiO_2 を凝集が少ない微粒子形態で合成することに成功した。以上より、液相合成プロセスが光機能セラミックスの応用に対して有益な手法として提案した。