

東海大学大学院令和3年度博士論文

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

指導 富田 恒之 准教授

岩岡 道夫 教授

東海大学大学院総合理工学研究科
総合理工学専攻

粕谷 航平

目次

第1章 序論.....	1
1.1 セラミックスの合成法について.....	2
1.1.1 固相法.....	2
1.1.2 気相法.....	2
1.1.3 液相法.....	3
1.1.3.1 共沈法.....	3
1.1.3.2 均一沈殿法.....	3
1.1.3.3 水熱合成法.....	3
1.1.3.4 ゾル-ゲル法.....	4
1.1.3.5 錯体重合法.....	4
1.1.3.6 錯体ゲル化法.....	5
1.2 光機能性材料.....	5
1.2.1 蛍光体.....	5
1.2.2 太陽電池.....	5
1.2.3 光触媒.....	6
1.3 ペロブスカイト構造.....	6
1.4 本論文での研究目的.....	8
第2章 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.....	10
2.1 緒言.....	11
2.2 アップコンバージョン(UPC)蛍光体.....	11
2.2.1 蛍光体の発光.....	11
2.2.2 UPC 蛍光体の応用への課題.....	12
2.2.3 UPC 発光メカニズム.....	12
2.2.4 希土類元素.....	13
2.2.5 f-f 電気双極子遷移.....	13
2.3 くえん酸錯体ゲル化法、錯体重合法.....	14
2.4 ダブルペロブスカイト構造.....	14
2.5 使用した試薬類.....	16
2.6 実験操作.....	16
2.7 実験結果.....	21
2.7.1 XRD 測定結果.....	21
2.7.2 UPC 発光スペクトル測定結果.....	27
2.7.3 無機結晶データベース(ICSD)の結晶構造を用いた比較.....	31
2.8 結論.....	33

第3章 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	34
3.1 緒言	35
3.2 TiO ₂ の合成.....	35
3.3 TiO ₂ の応用.....	36
3.3.1 有機ペロブスカイト型太陽電池(PSCs)の電子輸送層(ETL).....	36
3.3.2 光触媒	37
3.4 Water in oil(w/o)型エマルジョン	38
3.5 使用した試薬類.....	39
3.6 実験操作	40
3.7 評価方法	41
3.8 実験結果	42
3.8.1 ラマンスペクトルと粉末 X 線回折(XRD)測定結果	42
3.8.2 透過型電子顕微鏡(TEM)による観察.....	44
3.8.3 粒度分布測定結果.....	46
3.9 結論	48
第4章 総括.....	49
参考文献	52
研究業績	55
謝辞	57

第 1 章

序論

1.1 セラミックスの合成法について

無機セラミックスの合成プロセスには、固相法、液相法、気相法がある。本項では、固相法と気相法について、液相法についてはいくつかの手法について記述する。

1.1.1 固相法

固相法は無機セラミックス合成における最も一般的な手法であり、粉末原料を粉砕混合した前駆体を高温で熱処理することによって固相中でイオンを拡散させ、目的物質を合成する。Fig.1.1.1.1にて反応の模式図を示す。原料間の接触界面で反応が進行して生成物が合成される。反応が進行するにつれて反応物質の拡散距離が長くなる。よって、この反応が完結するには高い温度と長い時間を要し、固体中でのイオンの拡散係数は種類によって異なることから、原料同士が接触する界面付近の組成は不均一になりやすい。そのため、途中粉砕を行い微粒子間の新たな接触面を形成させて反応を促進させる必要がある。また、原料と生成物との間での副反応が起きやすく、副相が安定相の場合だと目的物質の形成を抑制してしまう。

固相法では操作が簡単で原料が固体粉末であることから、コストとしては安価な手法だが、均一な組成を得ることが難しい。

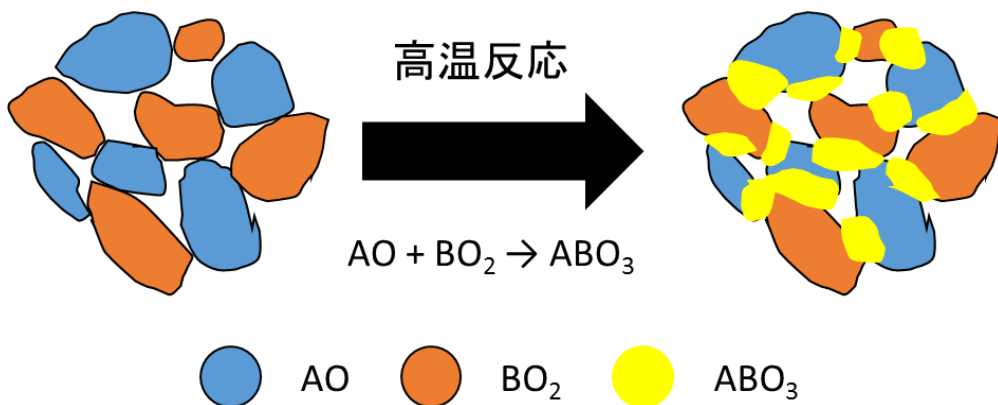


Fig.1.1.1.1 固相法の模式図

1.1.2 気相法

気相法はガス状態の原子や分子、イオンから固相を析出させる合成法である。気相からの粒子生成は過飽和蒸気からの均一核生成と成長の過程を経る。セラミックス、半導体有機物などの微粒子の製造方法として重要な技術であり、過飽和度を高くすることによって多数の核が発生し、微粒子を得ることができる。また、基板上での不均一核生成と成長によって、薄膜として合成することもできる。

物質の基本構成成分である原子、分子やイオンから核生成と成長を経て粒子を得る方法のため、原子の組み合わせによって多くの種類の化合物の作製ができ、合成条件を変えることで粒径を制

御できる。しかし、エネルギー消費は著しく高く、非常に大がかりな装置や設備を必要とする。また原材料の利用効率が低く、環境負荷を考えた場合には必ずしも適切な手法とは言えない。

1.1.3 液相法

液相法は、目的物に必要な各構成元素の混合や結晶の形成を溶液中で行うことで、イオンの拡散距離を短くし、低温、短時間と温和な条件での結晶化を可能とする。また、固相法と異なり均一性の高い粒子を得ることができる。以下に液相法の例をいくつか記載する。

1.1.3.1 共沈法

共沈法は 2 種類以上の金属イオンを含む混合溶液にアンモニアなどの沈殿剤を加え、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硫化物などの固体の沈殿物として析出させる方法である。共沈法を用いて目的物を得る場合、析出させた沈殿をろ過分離し、熱処理することで得られる。しかしこの方法は、対象とする金属イオンがアルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ など) などといった沈殿を形成し難い場合に適していない。また、多種類の金属イオンを沈殿させる場合、溶解度や沈殿が開始する pH 値がイオンによって異なることや、外部から液体を滴下して沈殿させる手法のため、厳密に均一な状態で沈殿物として析出させることが難しい。

1.1.3.2 均一沈殿法

均一沈殿法では、沈殿剤の元となる化合物を予め溶液中に溶解させ、熱分解を経て溶液中に均一に沈殿剤を生成させることで沈殿反応を進行させる。よって、溶液全体で沈殿反応を生じさせることが可能になる。均一沈殿剤には尿素やヘキサメチレンテトラミン(ヘキサミン)などが用いられる。尿素やヘキサミンを水中で加熱すると、加水分解し、アンモニア(NH_3) や炭酸 (H_2CO_3) が発生し、溶液の pH が上昇して溶液全体で一斉に沈殿が均一に生成する。この手法を活用すれば、水酸化物や炭酸塩を形態制御して合成することができ、それらを前駆体として熱処理することで形態の制御された材料合成が可能になる。

1.1.3.3 水熱合成法^[1]

水熱合成法は、100 °C 以上、1 気圧以上の高圧高温下の水が関与する化学反応として定義され、溶媒がアルコールやエーテルなどの有機物質といった水以外の場合にはソルボサーマル法と呼ばれる。高圧高温下での反応であるため、合成は密閉加熱容器内で行われる。オートクレーブ(高温高圧の溶媒を保持するための圧力容器、Fig.1.1.3.1)に入れて加熱すると、臨界点直下まで液相と気相が存在する状態になる。このとき温度上昇に伴い、水は密度の低下、蒸気圧の上昇、粘度や表面張力、誘電率の減少のように性質が変化する。水熱反応中における水はイオン反応に適した場をつくるとともに有機物を溶解する性質も有する。水熱法は微粒子の合成にも広く用いられており、極めて低温での合成、準安定相の合成、粒子の形態操作などの長所がある。



Fig.1.1.3.1 オートクレーブ(左:テフロン製容器、右:ステンレス製容器)

1.1.3.4 ゼル-ゲル法

ゼル-ゲル法は、金属アルコキシドを加水分解して得られた水酸化物の沈殿(ゼル)を、脱水あるいは脱アルコールを行うことで縮重合させたゲルから目的とする複合酸化物を得る方法である。加水分解および縮重合反応は使用する溶媒や水とアルコキシドのモル比、反応温度、溶液の pH などの要因によって支配される。さらに複数の金属イオンを用いてゲルを合成する場合、各アルコキシドの水との反応性がゲルの生成に対して大きく左右される。複数のアルコキシドが溶液中に存在する場合、加水分解や縮重合の反応速度がそれぞれ異なるために成分の偏析は避けられないため、均一な材料を得ることは難しく、複雑な組成の物質の合成には不向きなこともある。

1.1.3.5 錯体重合法

錯体重合法では、組成の均一性を確保するために目的物と同じ金属の組成をもつ高分子の錯体を前駆体として合成、その後熱処理を行って目的物を得る。他の液相法とは異なり、加水分解によって得られるゼルやコロイドなどの不均一となる過程を経ない。

この手法は、複数種類の金属イオンを錯形成剤とプロピレングリコールの溶液に加え、金属イオンと錯形成剤の錯体を形成させる。錯形成剤には主に、くえん酸が用いられるが、りんご酸などのヒドロキシ基を有するカルボン酸を代用することもできる。その後、加熱することで重合反応を起こし、ポリマー化をさせる。重合が進行するにつれ、溶液の粘度が上昇し、錯体がポリエステル樹脂中に固定化される。最終的には均一な状態で金属錯体の中に含んだ高分子金属錯体(錯体重合体)を形成させる。この錯体重合体は非常に安定しているため、その後の焼成にて金属元素の凝集や偏析を抑えることができる。また、目的の組成を有する化合物を均一な状態で合成することができ、複雑な組成の物質の合成に優れる

1.1.3.6 錯体ゲル化法

錯体重合法では溶媒にプロピレングリコールや錯形成剤として多量のくえん酸を用いることからコストが高い問題点がある。それに対し、錯体ゲル化法では溶媒として水を用いるためその問題点を軽減した手法となっている。くえん酸、あるいは乳酸を含む金属錯体の水溶液を濃縮すると粘性液体となり、熱処理によってアモルファス状の前駆体が得られる。このことからアモルファス金属錯体法とも呼ばれる。目的物はアモルファス状の前駆体を熱処理することで得られる。

前項の錯体重合法や錯体ゲル法は一度に多数のサンプルを合成することが利点であり、物質の探索やスクリーニングでの調査が可能である。試験管を反応容器として用いて目的物の金属組成比と一致するように各種金属溶液を混合することで、同一条件下で多数のサンプルを同時に合成することができる。

1.2 光機能性材料

光機能性材料とは、光によって性質が変化、普段と異なる挙動になるような特徴をもつ材料のことを指す。光化学材料とも呼ばれており、無機、有機、高分子、と形態を問わずさまざまな分野で研究されている。本項では光機能性材料の例として、蛍光体、太陽電池、光触媒について記述する、

1.2.1 蛍光体

蛍光体とは、外部から光を当てるとそれを吸収し、異なる波長の光を放出する材料を指す。詳細は第 2 章にて記述するが、蛍光体には主に、紫外光など大きなエネルギーの光を吸収して、それより小さいエネルギーである可視光を放出するダウンシフティング蛍光体、近赤外光などの小さなエネルギーの光を多段階で吸収して、それよりも大きいエネルギーをもつ可視光として放出するアップコンバージョン蛍光体がある。近年では、紫外光などの高エネルギー光を吸収した後、非輻射緩和などでエネルギーロスをせず、近赤外光のような低エネルギーの光子を複数放出するような量子カッティング蛍光体も研究されている。

1.2.2 太陽電池^[2-4]

太陽電池は、太陽など外部からの光を吸収し、それを電気に変換するような材料を指す。再生可能エネルギーの一つであり、半導体材料の電子的性質を用いて太陽光を電気に直接変換する。つまり光起電力効果によって発電するデバイスである。2014 年現在で市販されている太陽電池製品の 9 割はシリコン系半導体材料であり、変換効率が 20 %を超えるものが使用されている。太陽電池の種類として、現在一般に普及されている Si 型太陽電池や化合物系太陽電池、色素増感太陽電池などがあり、第 3 章にて記述するが、近年では有機-無機ハイブリッド型ペロブスカイト太陽電池が注目されている。以下の図は、参考文献[5]を基に、単結晶シリコン型太陽電池と有機ペロブスカイト型太陽電池の変換効率の推移を表したプロットである。

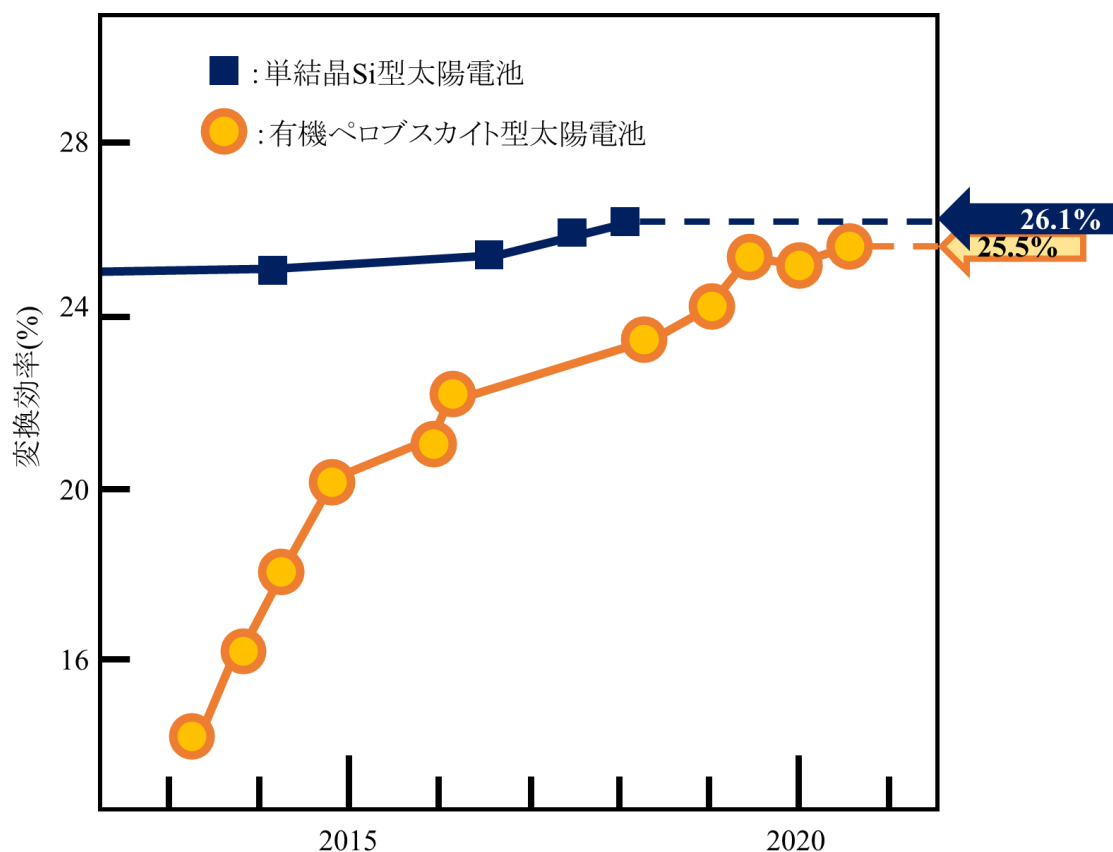


Fig.1.2.1 太陽電池の変換効率の推移を基に一部をプロットした図^[5]

1.2.3 光触媒

光触媒は紫外光などの光エネルギーを吸収することで、触媒粒子内で電子と正孔に分かれ、それぞれで酸化・還元反応を生じる光機能性材料である。詳細は第3章にて記述する。

1.3 ペロブスカイト構造^[6]

ペロブスカイト構造とは、灰チタン石(CaTiO_3)の結晶構造を発見した鉱物学者 Gustav Rose がロシアの鉱物学者 Count Lev Aleksevich von Petrovski に因んで命名した構造である。2種類の金属カチオンが A サイト、B サイトに、アニオンが X サイトに構成される下図のような ABX_3 で表現される構造を有している。20世紀初頭では BaTiO_3 が CaTiO_3 の誘導体として合成され、その強誘電性が見出されてから集中して研究された。当時は如何にして電気を流さないものを作るかが中心であったが、20世紀終わりから様々な物質群が発見され、現在では超伝導体が固体物理研究の中心的な課題となっている。上述のように、ペロブスカイト構造については超伝導体、半導体といった研究が多く行われているが、近年では蛍光体としての報告もされている。

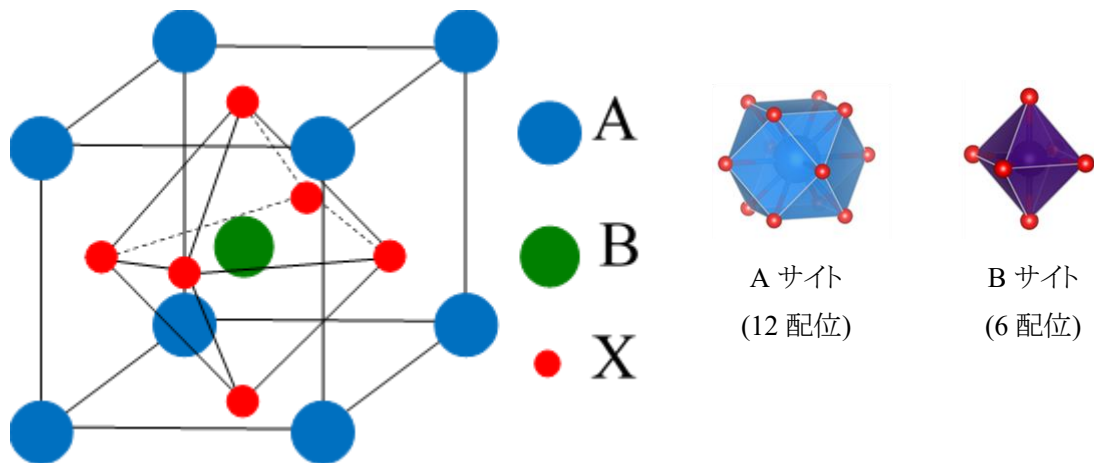


Fig.1.3.1 ペロブスカイト構造の模式図

ペロブスカイト構造では A サイトに位置する元素と B サイトに位置する元素のイオン半径の関係が $A > B$ となる。また、A サイトは 12 配位、B サイトは 6 配位をとるため、ペロブスカイト構造を生成するかは交互に積み重なった AX 、 BX_2 の層のサイズに依存する。これを定量的な尺度として表したものがトレランス・ファクターである。以下の式に示されるトレランス・ファクターの値 t が $0.75 < t < 1.1$ の範囲であればペロブスカイト構造として成立することが経験的に知られており、理想的には $t = 1$ である。また、 $t = 0.9 \sim 1.1$ だと立方型の構造、 $t = 0.75 \sim 0.9$ だと斜方晶、単斜晶、正方晶をとるとされるが、構造は温度や圧力、格子定数によって変化するので目安でしかない。

$$\begin{aligned}
 & (\text{A サイトのイオン半径} + \text{X サイトのイオン半径}) \\
 & = \sqrt{2} \times t \times (\text{B サイトのイオン半径} + \text{X サイトのイオン半径})
 \end{aligned}$$

A サイトと B サイトの元素間での相互作用によって A サイトの局所構造に歪みが生じることがある。これは構成する元素の組み合わせや数によって結晶構造の歪みが可変であることを示している。この性質からペロブスカイト構造を有している結晶は第 2 章にて述べるアップコンバージョン蛍光体として期待できる面があると言える。

ペロブスカイト構造を有している材料には、有機のイオンが含まれるものもある。例として、ヨウ化メチルアンモニウム鉛があり、A サイトがメチルアンモニウムイオン、B サイトが鉛イオン、X サイトがヨウ化物イオンで構成されたペロブスカイト構造である(Fig.1.1.2)。この材料は有機ペロブスカイト型太陽電池における光吸収を担うペロブスカイト層として用いることで優れた発電特性を示すことが報告されている^[7]。

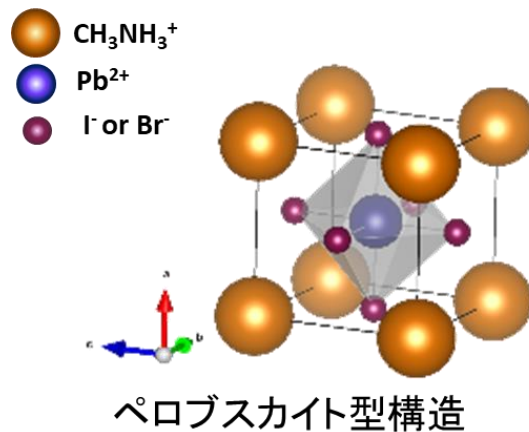


Fig.1.3.2 一部に有機イオンを含むペロブスカイト構造

1.4 本論文での研究目的

ペロブスカイト構造は一般的に知られており、その多くは半導体や超伝導体として報告されている。近年では蛍光体としての報告もされているが、UPC 蛍光体としての報告は少ない。ペロブスカイト構造は、2 種類のカチオンサイト(A, B)と1 種類のアニオンサイト(X)からなる構造で A サイトと B サイトのカチオンのイオン半径は $A > B$ となっている。A サイトが 12 配位、B サイトが 6 配位であることから、構造の形状は AX と BX_2 の層の大きさに依存している。また、A と B の金属間での相互作用の影響で A サイトの局所構造に歪みが生じる。ペロブスカイト構造には、構造を 2 つ重ねたような構造であるダブルペロブスカイト構造がある。単純ペロブスカイト構造と異なり、A サイト、または B サイトが 2 つあるため、単純ペロブスカイト構造よりも結晶構造の歪みを生じさせることが可能であると考えられる。UPC 蛍光体の発光は、希土類イオンがドーブされるサイトの局所構造の反転対称性に起因する。このことから、ペロブスカイト構造は A サイトと B サイトの元素の組み合わせを変えることで結晶構造の歪みをある程度制御することができるため、UPC 蛍光体として期待できる特徴を有している。また UPC 蛍光体では、発光中心と増感剤と、2 種類の希土類イオンをドーブする必要があることから、均一な組成での合成が必要となる。そのため、本研究では液相プロセスの中でくえん酸錯体ゲル化法、錯体重合法を用いた。ダブルペロブスカイト酸化物については既に Er-Yb^[8-11], Ho-Yb^[12], Tm-Yb^[11]を共ドーブした UPC 蛍光体について報告されており、クエン酸を用いた溶液プロセスでの合成報告^[9, 13]もある。しかし、本研究において着目したダブルペロブスカイト構造である、Er-Yb, Tm-Yb をドーブした La_2ZnTiO_6 を用いた UPC 蛍光体の報告^[11]はあるが、 La_2MgTiO_6 を用いた先行研究はない。また、複数のペロブスカイト構造を用いた UPC 発光の比較を行った報告、それらの蛍光体をくえん酸錯体ゲル化法、錯体重合法にて合成した報告はない。以上のことから、本論文では種々のペロブスカイト酸化物 UPC 蛍光体をくえん酸錯体ゲル化法や錯体重合法で合成し、それらを比較することで発光と構造との関連に対するアプローチを試みた。

これは第 2 章にて記述する。

TiO₂には、Anatase 型、Rutile 型、Brookite 型などいくつかの結晶多形がある。TiO₂は、PSCs の ETL や光触媒と、薄膜として応用されることがある。これらの応用では合成が容易である Anatase 型や Rutile 型での研究が多く報告されている^[14-19]。対して、Brookite 型は上述の多形よりも合成が難しいため研究報告が少ないが、PSCs については Anatase 型と組み合わせた ETL での応用^[20]や、光触媒では一般的に用いられている Anatase 型よりも優れた特性を有していることが報告されている^[21-24]。薄膜への応用を目的とする場合、粒子の微粒子化と凝集の低減が必要となる。現在、報告されている Brookite 型 TiO₂も性能として良いものではあるが、それよりも溶媒への分散性が高くさらに小さな粒子を合成することができれば、さらに特性が向上すると考えた。そこで凝集の低減と微細化の効果を期待して、Water in oil(w/o)型エマルジョンに着目。w/o 型エマルジョンについては、水熱合成法にて合成を行った報告^[25]はあるが Brookite 型 TiO₂を合成した報告がない。そこで、本論文では、粒子の微細化および凝集の低減を期待して、w/o 型エマルジョンを用いた水熱合成法にて Brookite 型 TiO₂の合成を行った。これは第 3 章にて記述する。

第2章

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

2.1 緒言

アップコンバージョン(UPC)蛍光体についての研究報告には、発光中心の局所構造や母体の結晶構造によって発光の強度が異なる報告がある^[26]。本項における研究では、UPC 発光と結晶構造との関連性を詳細に調査することが可能だと考え、一般的に知られているペロブスカイト構造に着目した。またペロブスカイト構造の特徴として A サイトと B サイトの金属間の相互作用によって A サイトの局所構造に歪みが生じることがある。

本論文では、単純ペロブスカイト構造よりも歪みをより生じやすいと考えられるダブルペロブスカイト構造(2.3 に詳細)である $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ 、 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ に着目し、くえん酸錯体ゲル化法を用いてダブルペロブスカイト酸化物 UPC 蛍光体として合成した。また、単純ペロブスカイト構造を有する酸化物として CaTiO_3 、 CaSnO_3 、B サイトへのドーピングを想定したダブルペロブスカイト構造を有する酸化物として $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6$ を合成した。それらを比較することで、局所構造と UPC 発光の関係を調査した。

合成したダブルペロブスカイト構造は B サイトが異なる 2 種類の元素で構成される B サイトオーダー型を有している。それぞれの母体は、Ca、La の量を減らして、Er-Yb、Ho-Yb、Tm-Yb をドーピングし、酸化物 UPC 蛍光体とした。

2.2 アップコンバージョン(UPC)蛍光体

2.2.1 蛍光体の発光

光機能性材料の中で、蛍光体は外部からのエネルギーを吸収、変換して異なるエネルギーの光として放出する波長変換材料である。蛍光体の発光には、青色や紫外光などの高エネルギーの光を 1 光子で励起し、可視光など吸収したエネルギーよりも低いエネルギー 1 光子を放出するダウンシフティング発光、2 光子以上放出する量子カッティング発光があり、また、近赤外光などの低エネルギーで多光子励起、可視光などの吸収光よりも高エネルギー光を 1 光子放出する UPC 発光がある。それぞれの模式図を Fig.2.2.1.1 に示す。

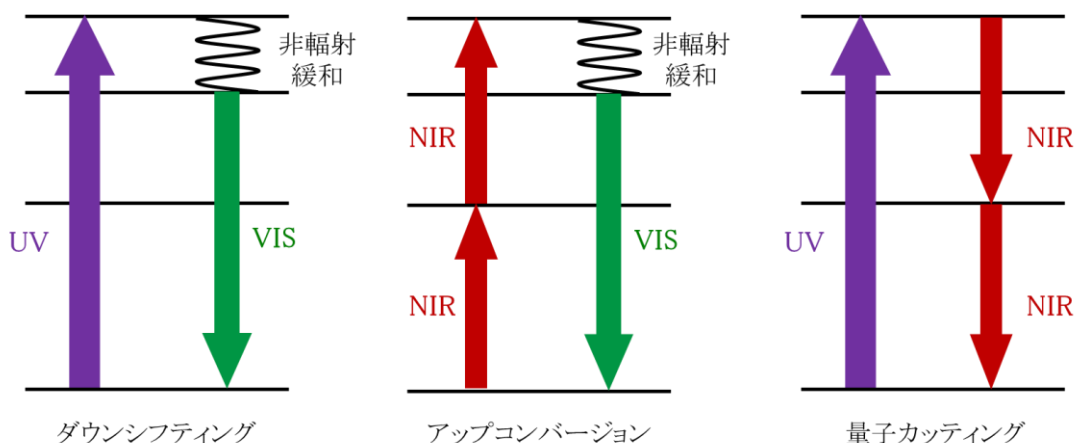


Fig.2.2.1.1 蛍光体の発光の模式図

2.2.2 UPC 蛍光体の応用への課題

UPC 蛍光体は、励起源が近赤外と不可視の光であることでそのセキュリティ性の高さから蛍光体を含むインクや、励起源の光束密度に比例して発光することから部分的に点発光させることによって樹脂中などで立体映像を浮かび上がらせるボリュームディスプレイ、近赤外や赤色の光は生体透過性が高いことを利用して体内に送り込んだ蛍光体を光らせることで患部へのアプローチを促すバイオイメージングなど様々な分野への応用が期待される。しかし、UPC 発光は小さいエネルギーを励起源とし、それを多段階励起させて大きいエネルギーに変換することから量子収率の理論値は励起の光子数によって減少していく。このことから UPC 蛍光体の発光強度は、既に蛍光灯や塗料などに応用されているようなダウンシフティング蛍光体よりも断然弱くなりやすいため実用化には発光の高輝度化が必要となる。

2.2.3 UPC 発光メカニズム

UPC 発光のメカニズムを Fig.2.2.3.1 に示す。UPC 蛍光体の主なメカニズムは Fig.2.2.3.1(a)に示される励起状態吸収と(b)に示されるエネルギー移動による発光、(c)に示される協同エネルギー移動であり、そのほかの(d) ~ (f)で示されるメカニズムは仮想準位を経たプロセスとなるため遷移効率が悪い。本章における UPC 発光は主に(b)に示されるエネルギー移動による UPC 発光を指す。多光子による多段階発光は一部の希土類元素が可能であり、Pr, Nd, Ho, Er, Tm, Yb が研究で多く用いられている。UPC 蛍光体では増感剤と発光中心の 2 種類のイオンを組み合わせる。増感剤として、励起光を 800 nm 付近とする場合は Nd、980 nm 付近とする場合は Yb または Er を用いて、発光中心として Ho, Er, Tm と組み合わせる(Fig.2.2.3.1(b))。Er は増感剤と発光中心を同時に担えるため、単一で UPC 発光(Fig.2.2.3.1(a))が可能だがドープ濃度が濃くなるほど同じイオン間の距離が短くなり、非輻射緩和確率が高くなることで消光しやすくなってしまふ。そのため、増感剤と発光中心とで別々のイオンを組み合わせることが UPC 発光には望ましい。

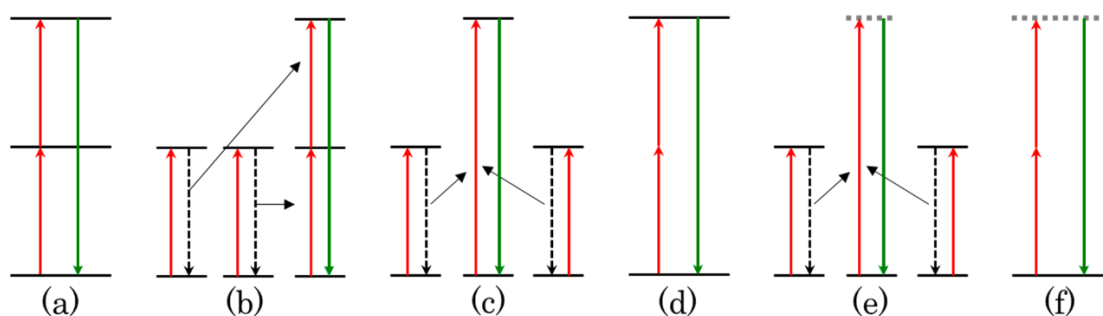


Fig.2.2.3.1 UC 蛍光体の発光過程^[27] (a) ESA (Excited State Absorption: 励起状態吸収), (b) ETU (Energy Transfer Up-conversion: エネルギー移動), (c) CET (Cooperative Energy Transfer: 協同エネルギー移動), (d) 2-photon absorption excitation, (e) CL (Cooperative Luminescence), (f) SHG (Second Harmonic Generation: 第二次高調波発生)

2.2.4 希土類元素^[28-30]

希土類元素は、Sc、Y、LaとCeからLuまでの14元素を加えた計17元素のことを呼ぶ。特にCeからLuまでの元素には4f軌道中に電子が存在している。4f軌道は、5d軌道、5p軌道よりも内側に存在しており、完全充填された軌道に遮蔽されていることから、外部との相互作用が小さく、その影響が小さくなることから孤立電子系とも捉えることができる。

そのため、d軌道が寄与する遷移金属イオン系は結晶場の影響など外部場との相互作用によって吸収スペクトルのピーク幅や位置が大きく変化するも、希土類元素の4f軌道は遮蔽効果により吸収、発光スペクトルのピーク幅や位置、磁気モーメントは異なる化合物中に希土類イオンが存在してもほとんど変化しない。したがって、希土類イオンをドーピングした場合も母体結晶に差異があっても、よく似たエネルギー準位を形成する。

2.2.5 f-f 電気双極子遷移^[31]

UPC発光は希土類イオン間でのf-f電気双極子遷移に起因している。f軌道での遷移は、磁気双極子遷移、多極子遷移も生じるが、それらの遷移確率は電気双極子遷移よりも大幅に低いため、UPC発光への寄与は小さい。

f-f電気双極子遷移が禁制遷移となるか、許容遷移となるかは、母体結晶内にドーピングされている希土類イオンの局所構造における反転対称性が寄与している。局所構造に反転対称性がないときに許容遷移となるため、強いUPC発光を期待できる。Table 2.2.5.1に反転対称性の有無それぞれの局所構造とf-f電気双極子遷移、UPC発光の関係を表として示す。

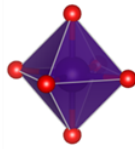
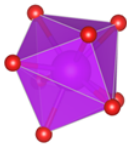
		
反転対称性	あり	なし
f-f遷移	禁制	許容
UPC発光	弱い	強い

Table.2.2.5.1 局所構造と f-f 電気双極子遷移の関係

2.3 くえん酸錯体ゲル化法、錯体重合法

UPC 蛍光体は、母体結晶に対して、発光中心と増感剤とで 2 種類以上の希土類元素をドーピングする。合成の際に、目的物とする母体結晶によってはそれを構成する元素と 2 種類以上の希土類元素が必要となり、さらにそれらの元素を均一に分散させた状態で合成しなければならない。セラミックスの合成にて一般的な手法である固相法では均一な状態での合成が難しいため、本研究における UPC 蛍光体の合成には液相プロセスである、くえん酸錯体ゲル化法または錯体重合法を用いた。

これらの手法については第 1 章 1.1.3 の項にて記述したが、金属錯体を溶液中で均一に混合し、ゲル化やポリマー化することでその状態を保持した前駆体をつくる。その前駆体を焼成することで、高い均一性を持つ目的物を得ることができる。また、多数の試料を同一条件下で一度に作製することができる。

2.4 ダブルペロブスカイト構造

ペロブスカイト構造は、A サイトと B サイトの組み合わせによって A サイトの局所構造に対して歪みを生じさせることができるため、UPC 発光に望ましいサイトにできることが期待できる。ペロブスカイトにはダブルペロブスカイトと呼ばれる構造がある。ダブルペロブスカイト構造は 2 種類の単純ペロブスカイト構造を交互に配列したような構造をしており、A サイトと B サイトの配位数などの局所構造は単純ペロブスカイト構造の特徴と同様に、B サイトは 6 配位の 8 面体であることから変化せず、A サイトが B サイトとの相互作用によって歪む。また、A サイトあるいは B サイトが 2 つの金属で構成されており、単純ペロブスカイトと比べ構造内の金属サイトの数が増え、結晶構造をより複雑な歪みを生じさせることが可能である。

本研究にて扱っているダブルペロブスカイト構造は、Fig.2.3.1 に示すような B サイトに 2 種類の元素がオーダー状態で構成されている B サイトオーダー型と呼ばれる構造である。それ以外にも、A サイトに 2 種類の元素がオーダー状態で構成されている A サイトオーダー型、A サイトと B サイトの双方が異なる 2 種類の元素で構成される構造もある。また、2 種類の金属元素の配列についても層状などと種類によってさまざまな結晶構造をとる。

ダブルペロブスカイト構造を有する酸化物蛍光体は、主に Eu や Mn をドープしたダウンシフティング蛍光体として報告^[32-37]があるが、近年では Er^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} をドープした UPC 蛍光体が報告されている^[8-12]。

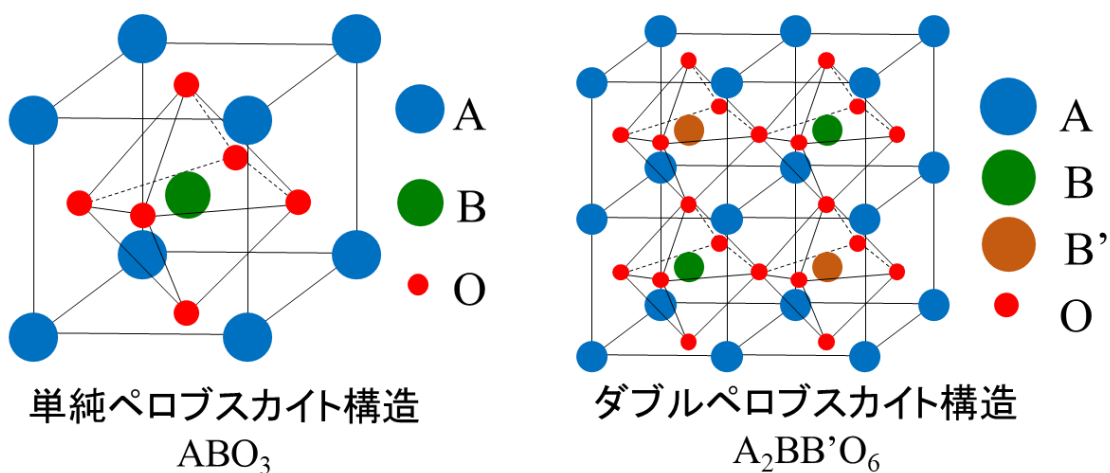


Fig.2.4.1 ペロブスカイト構造の模式図

2.5 使用した試薬類

試薬名	製造会社	備考 (純度 etc.)
硝酸カルシウム四水和物	和光純薬工業	98.5%
塩化スズ(II)二水和物	和光純薬工業	96%
金属チタン粉末	高純度化学研究所	99.9%
酸化ランタン	日本イットリウム株式会社	99.9%
硝酸亜鉛六水和物	和光純薬工業	99%
塩化マグネシウム六水和物	和光純薬工業	98%
五塩化タンタル(V)	フルウチ化学株式会社	99.9
炭酸バリウム	関東化学株式会社	99%
酸化エルビウム	日本イットリウム株式会社	99.9%
酸化ホルミウム	日本イットリウム株式会社	99.9%
酸化ツリウム	日本イットリウム株式会社	99.9%
酸化イッテルビウム	日本イットリウム株式会社	99.9%
くえん酸	和光純薬工業	98%
過酸化水素水	和光純薬工業	30~35.5%、試薬特級
アンモニア水	和光純薬工業	28%、試薬特級
硝酸	和光純薬工業	60~61%、試薬特級
乳酸	関東化学株式会社	85~92%、鹿1級

2.6 実験操作

本研究ではくえん酸錯体ゲル法、錯体重合法を用いて試料の合成を行った。以下に合成の際に用いたストック溶液の調製操作と試料の合成操作のフローチャートを示す。

- ・ストック溶液の調製

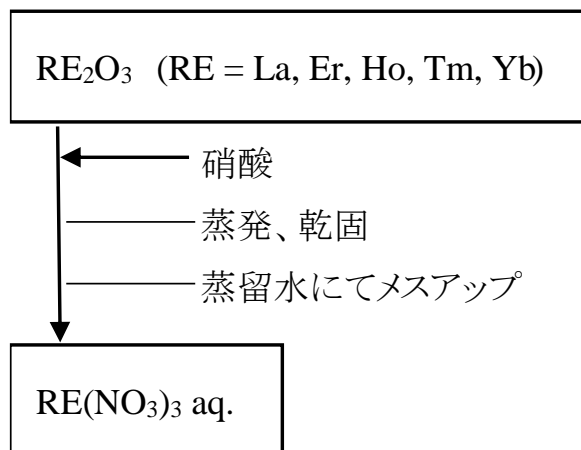


Fig.2.6.1 希土類硝酸塩水溶液の調製

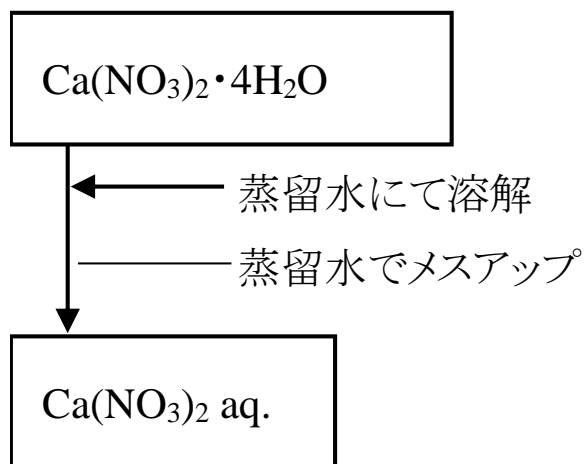


Fig.2.6.2 硝酸カルシウム水溶液の調製

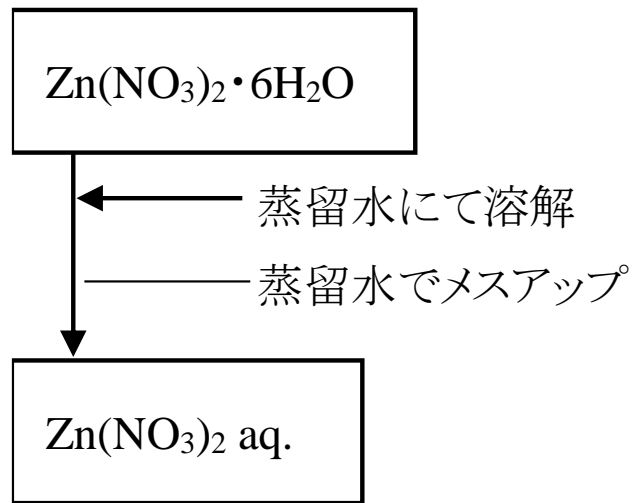


Fig.2.6.3 硝酸亜鉛水溶液の調製

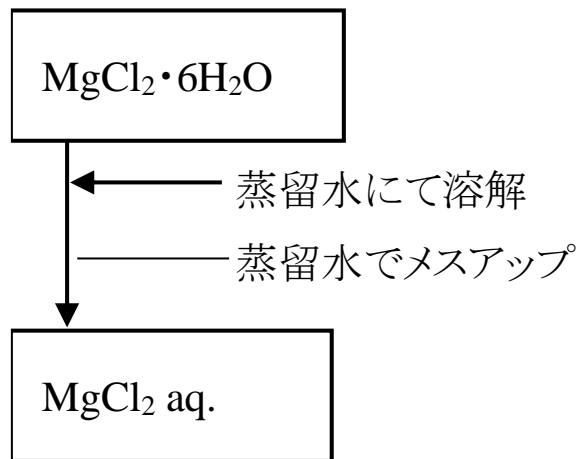


Fig.2.6.4 塩化マグネシウム水溶液の調製

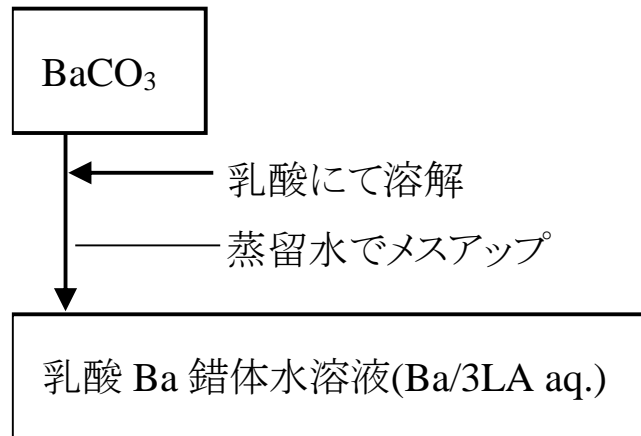


Fig.2.6.5 乳酸を錯形成剤としたバリウム水溶液の調製

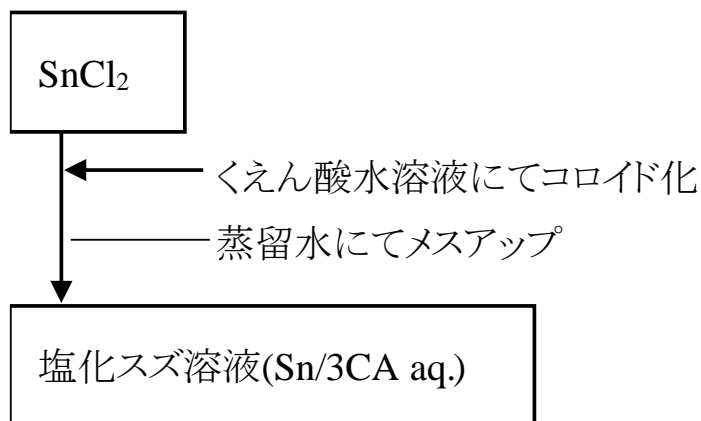


Fig.2.6.6 塩化スズ溶液の調製

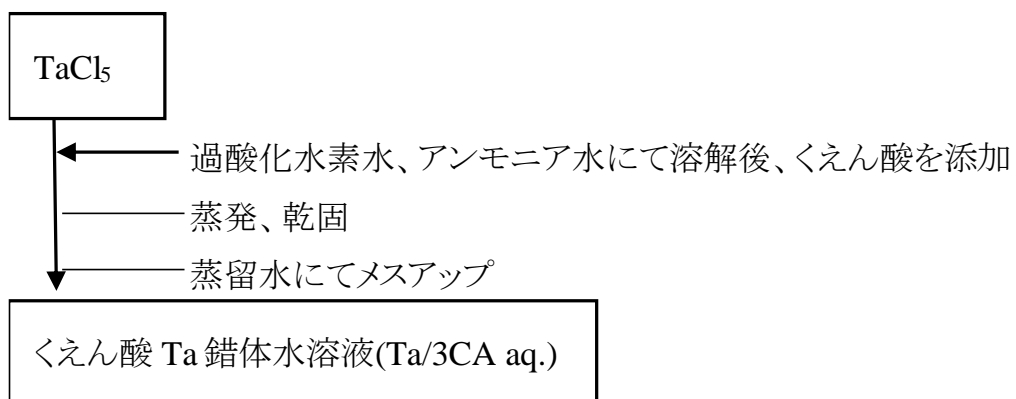


Fig.2.6.7 くえん酸 Ta 錯体水溶液の調製^[38]

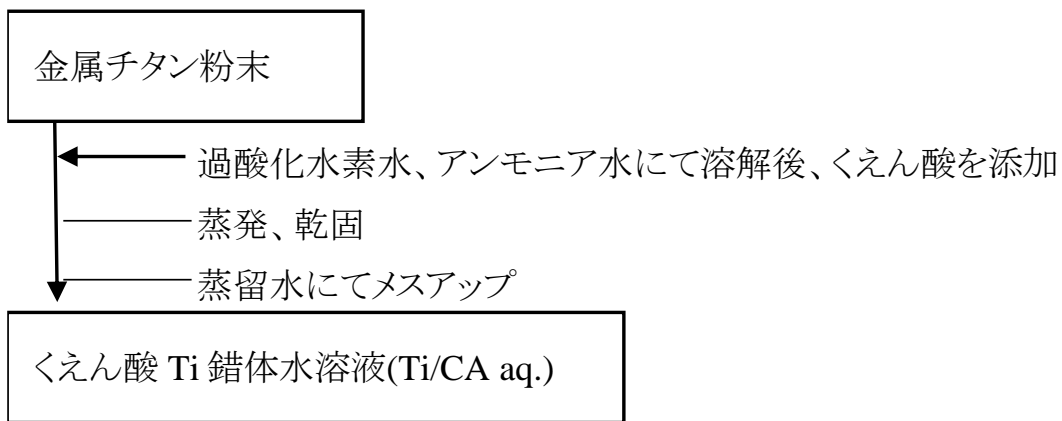


Fig.2.6.8 くえん酸 Ti 錯体水溶液の調製^[39]

・UPC 酸化物蛍光体の合成

前項にて調製した各種金属の溶液を用いて、 $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6$ のみ錯体重合法、それ以外はくえん酸錯体ゲル化法にて合成を行った。以下に試料合成のフローチャートを示す。

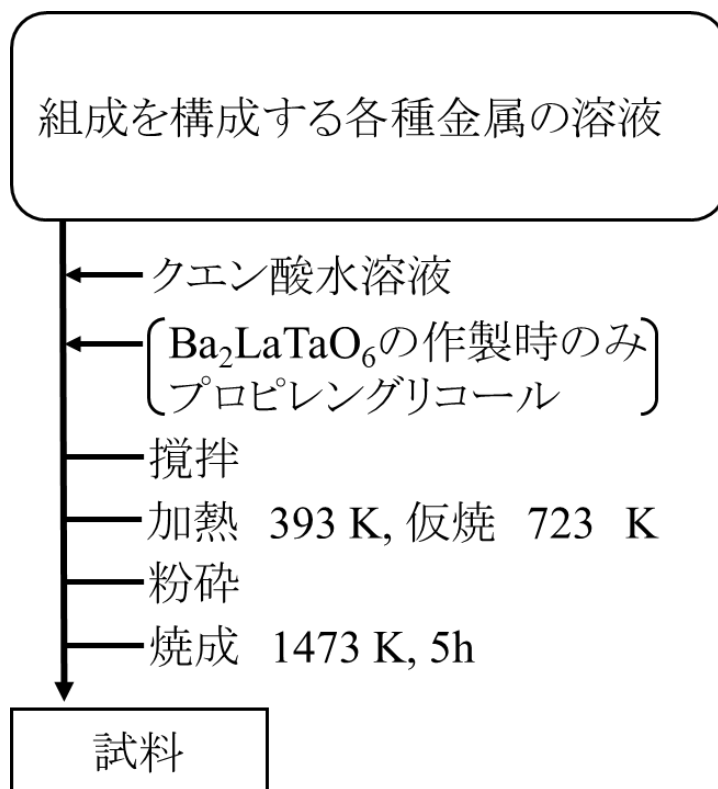


Fig.2.6.9 UPC 蛍光体試料の作製操作

各試料におけるドーブ量は(Er 1 mol%, Yb 2 mol%)、(Er 5 mol%, Yb 10 mol%)、(Ho 0.1 mol %, Yb 3 mol %)、(Tm 0.1 mol %, Yb 3 mol %)(以降、mol%は%とする)の 4 種類であり、 CaTiO_3 、 CaSnO_3 は Ca に対してのドーブ、 $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ 、 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ 、 $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6$ は La に対してのドーブを想定し、

Ca, La をそれぞれ減らして合成した。詳しい組成は Table.2.6.1 に示す。

Table.2.6.1 合成した試料の組成 (文献[53]より一部修正して使用)

	Er 1%, Yb 2%	Er 5%, Yb 10%	Ho 0.1%, Yb 3%	Tm 0.1%, Yb 3%
La₂MgTiO₆	(La_{1.96}Er_{0.02}Yb_{0.04}) MgTiO₆	(La_{1.7}Er_{0.1}Yb_{0.2}) MgTiO₆	(La_{1.938}Ho_{0.002}Yb_{0.06}) MgTiO₆	(La_{1.938}Tm_{0.002}Yb_{0.06}) MgTiO₆
La₂ZnTiO₆	(La_{1.96}Er_{0.02}Yb_{0.04}) ZnTiO₆	(La_{1.7}Er_{0.1}Yb_{0.2}) ZnTiO₆	(La_{1.938}Ho_{0.002}Yb_{0.06}) ZnTiO₆	(La_{1.938}Tm_{0.002}Yb_{0.06}) ZnTiO₆
CaTiO₃	(Ca_{0.97}Er_{0.01}Yb_{0.02}) TiO₃	(Ca_{0.85}Er_{0.05}Yb_{0.1}) TiO₃	(Ca_{0.969}Ho_{0.001}Yb_{0.03}) TiO₃	(Ca_{0.969}Tm_{0.001}Yb_{0.03}) TiO₃
CaSnO₃	(Ca_{0.97}Er_{0.01}Yb_{0.02}) SnO₃	(Ca_{0.85}Er_{0.05}Yb_{0.1}) SnO₃	(Ca_{0.969}Ho_{0.001}Yb_{0.03}) SnO₃	(Ca_{0.969}Tm_{0.001}Yb_{0.03}) SnO₃
Ba₂LaTiO₆	Ba₂(La_{0.97}Er_{0.01}Yb_{0.02}) TiO₆	Ba₂(La_{0.85}Er_{0.05}Yb_{0.1}) TiO₆	Ba₂(La_{0.969}Ho_{0.001}Yb_{0.03}) TiO₆	Ba₂(La_{0.969}Tm_{0.001}Yb_{0.03}) TiO₆

評価方法

- X-ray diffraction (XRD) - Bruker AXS D8 DISCOVER、CuK α 線(= 1.5418 Å)、tube current 20 mA、tube voltage 40 kV
- 可視発光スペクトル - マルチチャンネル型分光光度計(大塚電子 MCPD-7700:311C)、半導体赤外レーザー(980 nm, 72.5~225 mW)

2.7 実験結果

2.7.1 XRD 測定結果

合成した試料の XRD パターンを以下に示す。

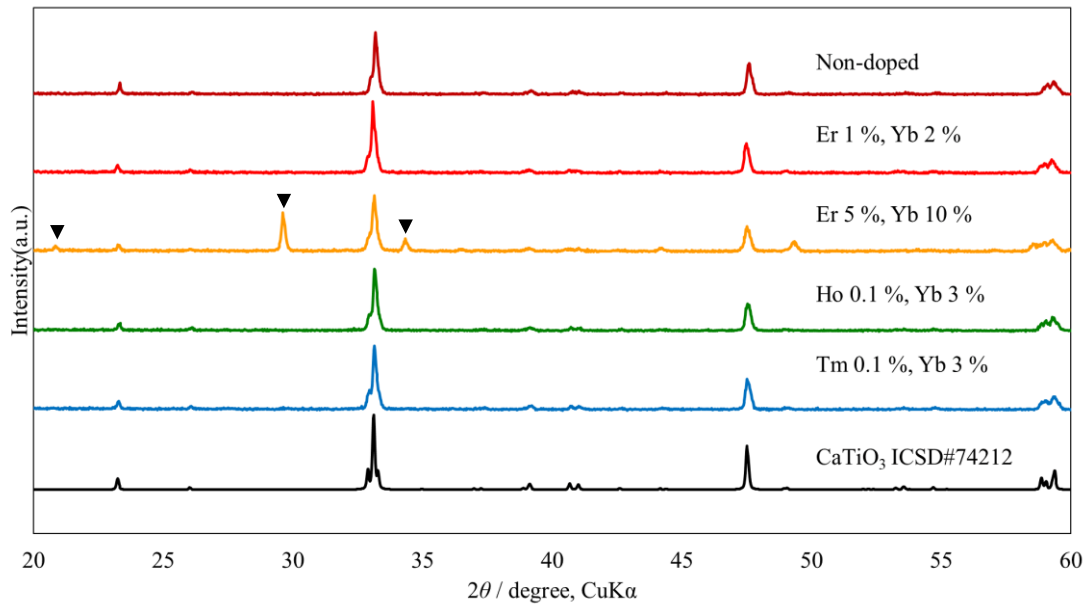


Fig.2.7.1.1 CaTiO₃の XRD パターン(▼:Yb₂O₃)

CaTiO₃:5% Er, 10% Yb の試料では不純物相として Yb₂O₃ が確認できたが、UPC 発光スペクトルにて CaTiO₃ からの発光を確認できた(Fig.2.7.2.1 参照)。それ以外は単相で得られた。

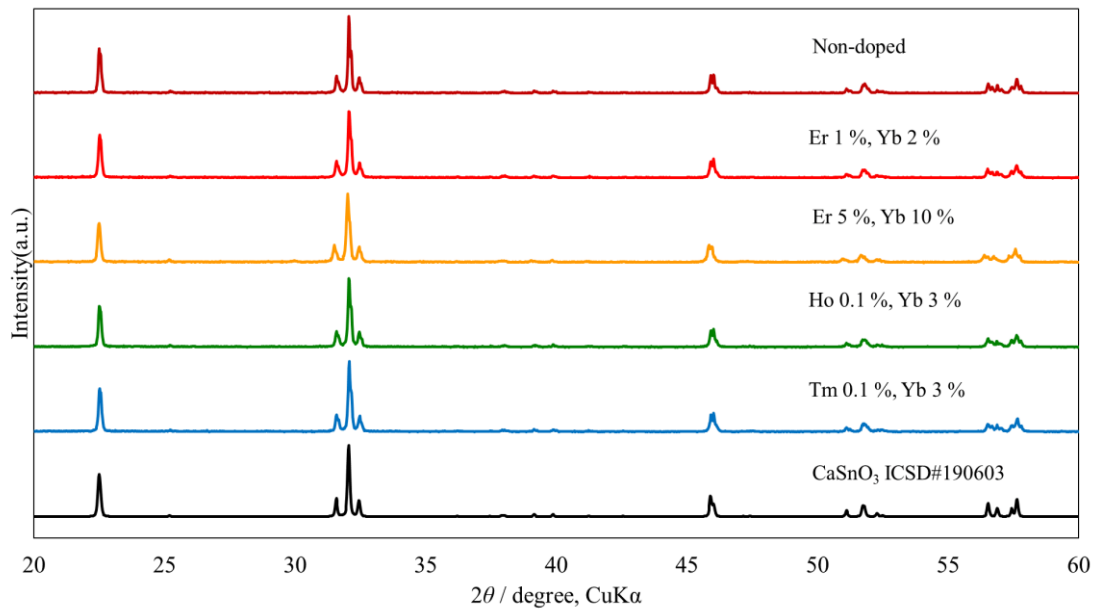


Fig.2.7.1.2 CaSnO₃の XRD パターン

合成した CaSnO₃ はすべて単相で得られた。もっともドーパ量の多い Er5%、Yb10%の試料においても不純物ピークは見られず、Ca サイトに対して固溶されたと考えられる。

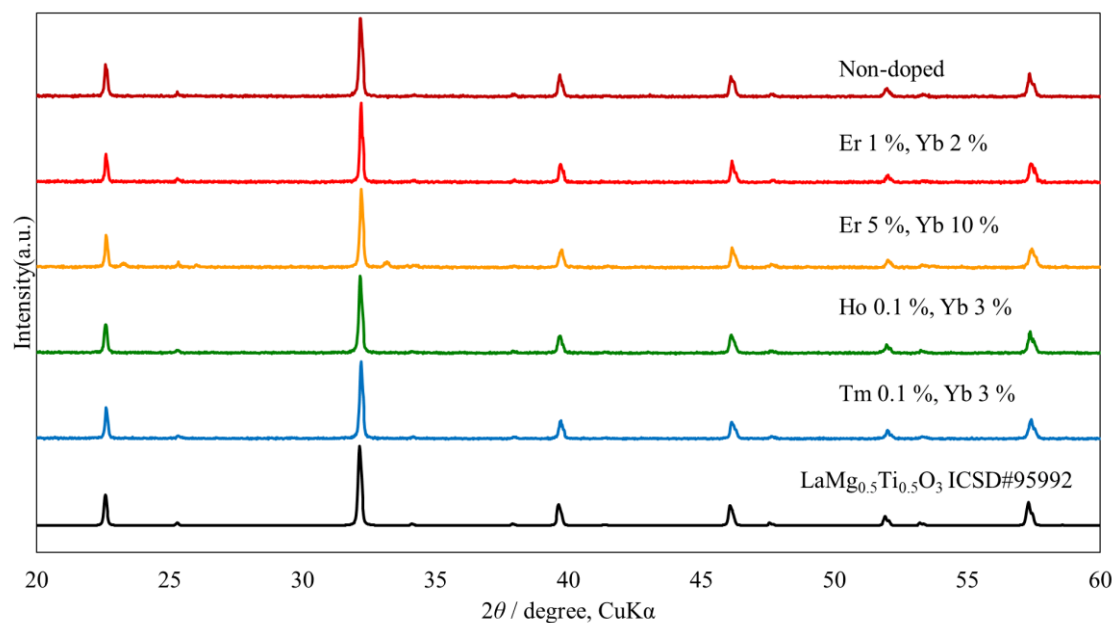


Fig.2.7.1.3 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ の XRD パターン

合成した $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ はすべて単相で得られた。また、Fig.2.7.1.4 に $38^\circ \sim 48^\circ$ 部分を拡大した図を確認すると、 39.7° のピークにおいて Er 5%, Yb 10%の試料が顕著にドーパなしの試料と比較して高角側にピークがシフトしていた。これは、大きいサイズのイオンが小さいサイズのイオンに置換されたことを示唆している。詳細なイオンサイズについては、Table2.7.1.1 にて示すが、ドーパントイオンを RE^{3+} としたとき、構成する金属元素のイオン半径の大小関係は、 $\text{La}^{3+} > \text{RE}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ti}^{4+}$ である。このことから、 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ では A サイトである La^{3+} に希土類イオンがドーパされていることが示された。

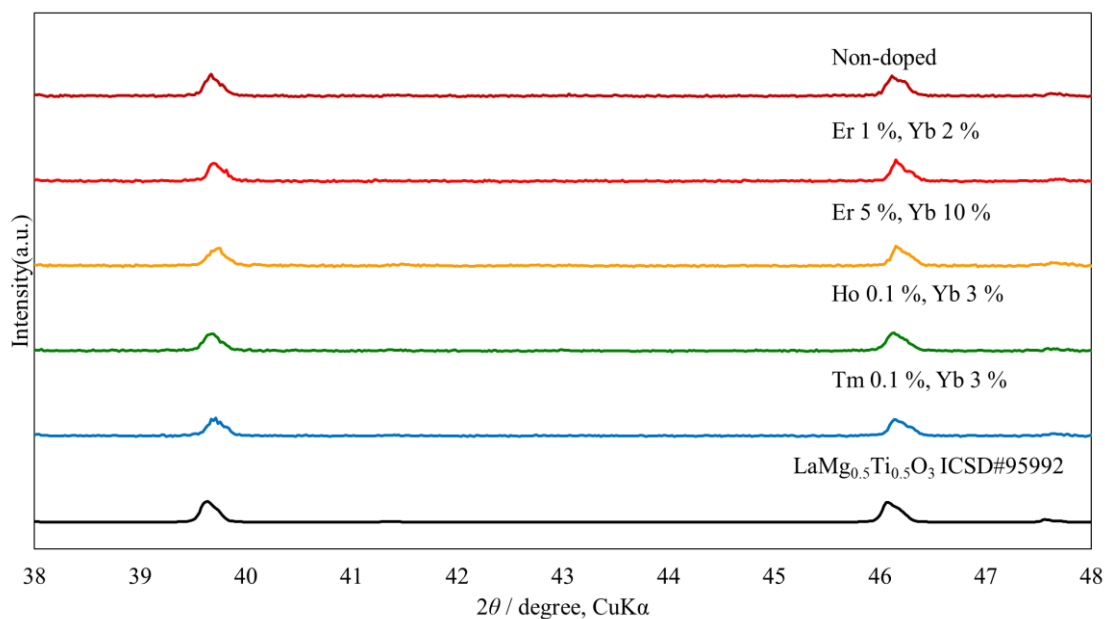


Fig.2.7.1.4 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ の XRD パターン ($38^\circ \sim 48^\circ$)

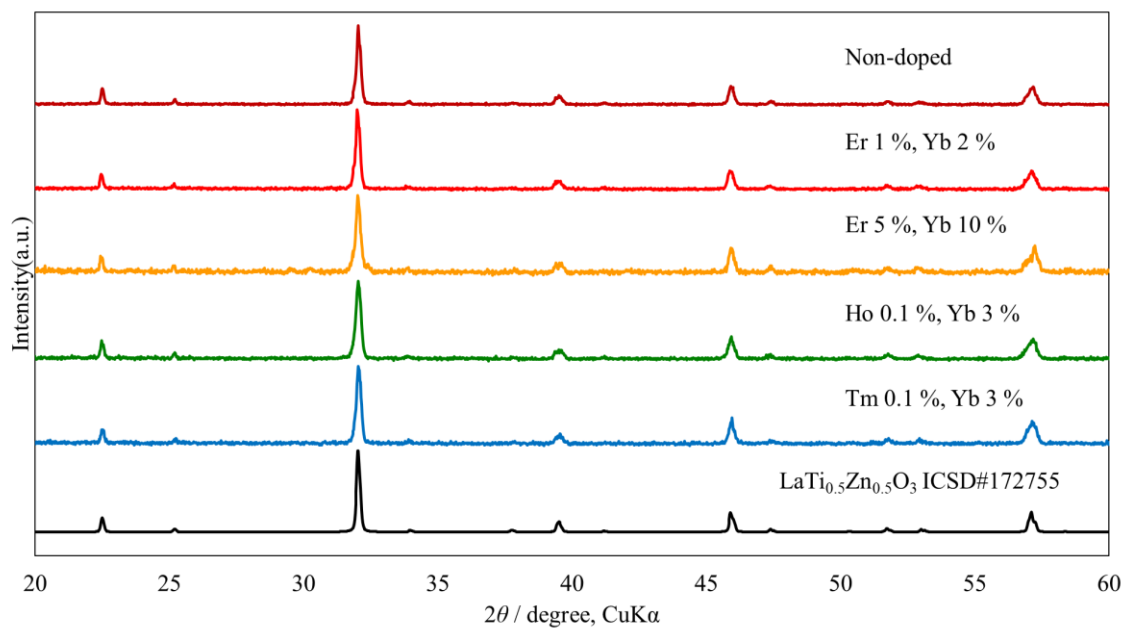


Fig.2.7.1.5 $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ の XRD パターン

合成で得られた $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ はすべて単相で得られた。Fig.2.7.6 に $44^\circ \sim 60^\circ$ 部分を拡大した図を確認すると、 57.2° のピークにおいてドーパなしの試料と比較して高角側にピークがシフトしており、Er 5%, Yb 10%の試料が顕著にシフトを示した。これは、大きいサイズのイオンが小さいサイズのイオンに置換されたことを示唆している。ドーパントイオンを RE^{3+} としたとき、構成する金属元素のイ

オン半径の大小関係は、 $\text{La}^{3+} > \text{RE}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ti}^{4+}$ である(詳細なイオンサイズは Table2.7.1.1)。このことから、 $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ では A サイトである La^{3+} に希土類イオンがドーブされていることが示された。

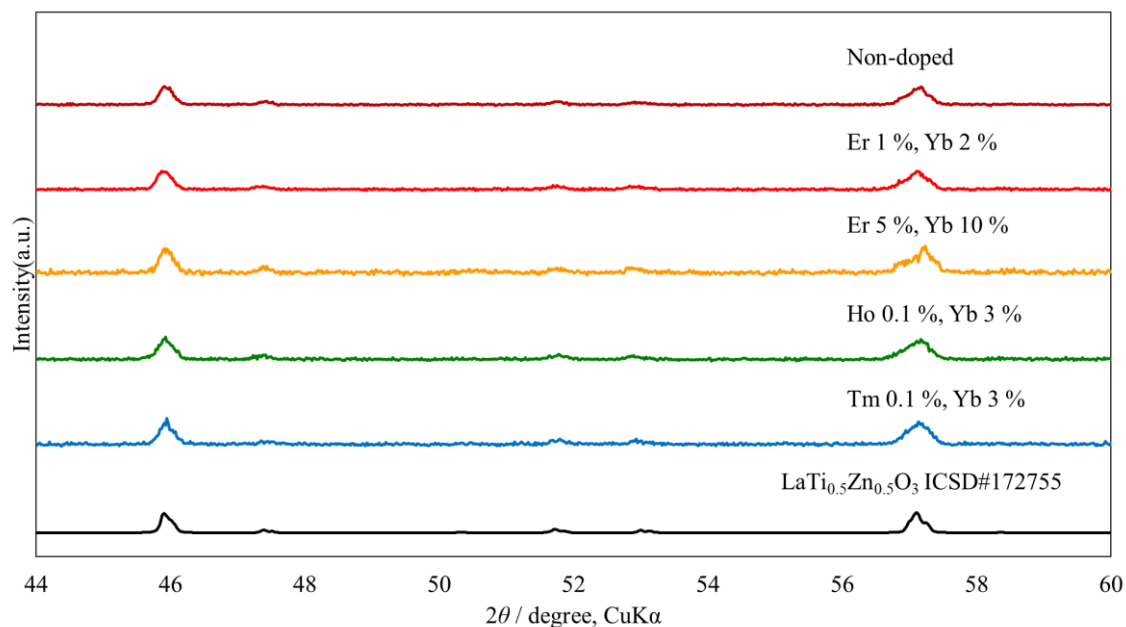


Fig.2.7.1.6 $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ の XRD パターン($44^\circ \sim 60^\circ$)

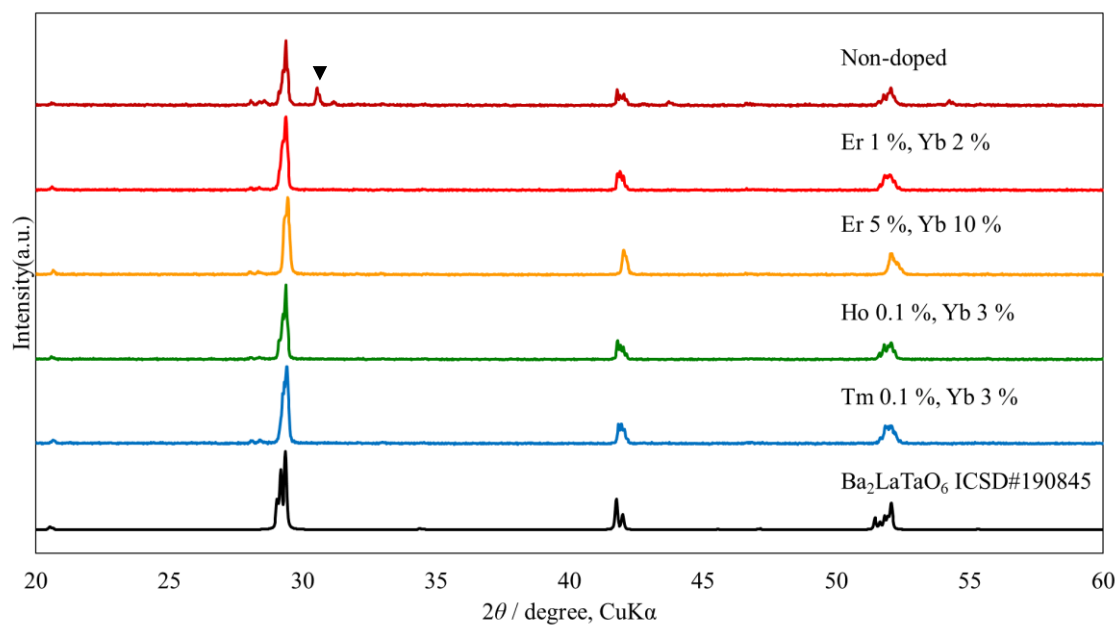


Fig.2.7.1.7 $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6$ の XRD パターン(▼: $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$)

ドーブなしの試料では不純物相として $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ が生成されていた。これは希土類イオンをドーブしている試料では単相で得られていたことから、ドーブなしでの合成の際に仕込み組成にずれが

生じたことで不純物相が生成されたと考えられる。また、ドーブなしの試料と比較して、ドーブのある試料が高角側へピークシフトしていた。これは、大きいサイズのイオンが小さいサイズのイオンに置換されたことを示唆している。ドーパントイオンを RE^{3+} としたとき、構成する金属元素のイオン半径の大小関係は、 $Ba^{2+} > La^{3+} > RE^{3+} > Ta^{5+}$ である(詳細なイオンサイズは Table2.7.1.1)。 RE^{3+} より大きいサイズのイオンが 2 種類存在するが、同じ 3 価であり、大きさが比較的近い La^{3+} に優先的に入るため、本研究にて合成した Ba_2LaTaO_6 は La^{3+} サイトに希土類イオンがドーブされたと考えられる。

Table2.7.1.1 6 配位におけるイオン半径^[40-41]

イオン	6配位での半径(Å)
Ba^{2+}	1.35
Mg^{2+}	0.72
La^{3+}	1.03
Ho^{3+}	0.9
Er^{3+}	0.89
Tm^{3+}	0.88
Yb^{3+}	0.868
Ti^{4+}	0.61
Ta^{5+}	0.64

2.7.2 UPC 発光スペクトル測定結果

以下に Er 5%, Yb 10% を共ドープした試料の発光スペクトルを示す。

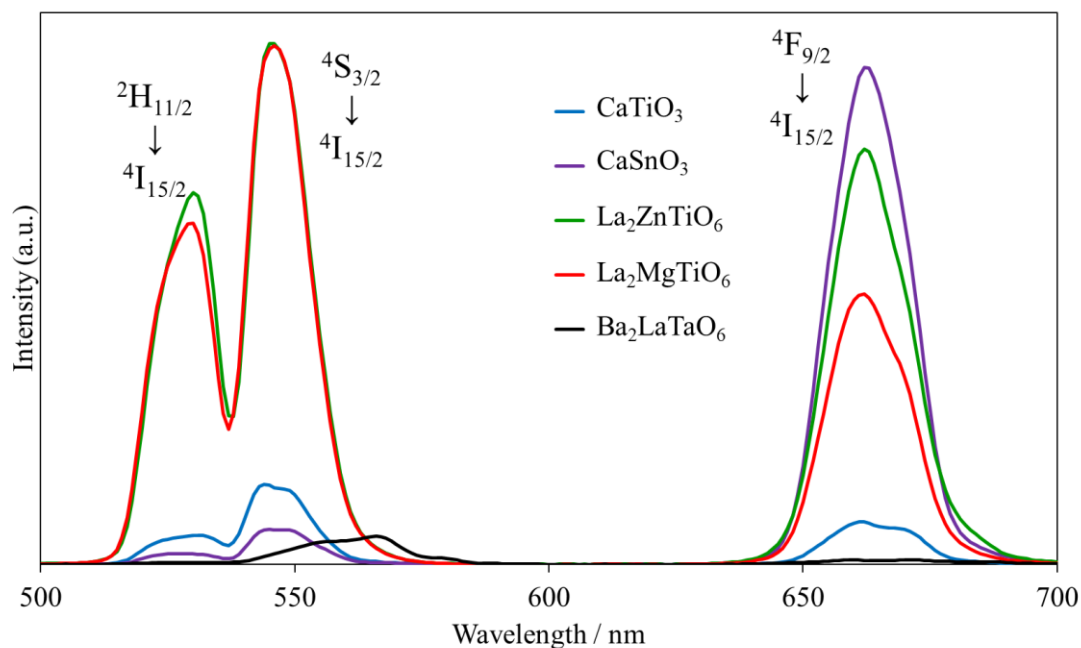


Fig.2.7.2.1 Er 5%, Yb 10% を共ドープした試料の発光スペクトル($\lambda_{ex}=980$ nm, 72.5 mW)

Fig.2.7.2.1 の発光スペクトルには ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ と ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ の緑色発光と、 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ の赤色発光の 3 種類の Er^{3+} の発光が確認された。Er 1%, Yb 2% の試料の発光スペクトルである Fig.2.7.2.2 においても、同様のドーパントイオンを用いているため確認される発光やスペクトルの形状は同じである。

赤色発光のみで見ると $CaSnO_3$ が強く発光していたが、全体的な発光は La_2ZnTiO_6 、 La_2MgTiO_6 の A サイトにドープされたダブルペロブスカイト酸化物が強く発光していた。

Ba_2LaTaO_6 以外の発光スペクトルの形状は近似しており、これは結晶場分裂が近いこと、希土類イオンの局所環境が近いことに起因している。このことから Ba_2LaTaO_6 のみ A サイトにドープされた試料と希土類イオンの局所環境が異なっていることを示しており、B サイトにドープされたと言える。

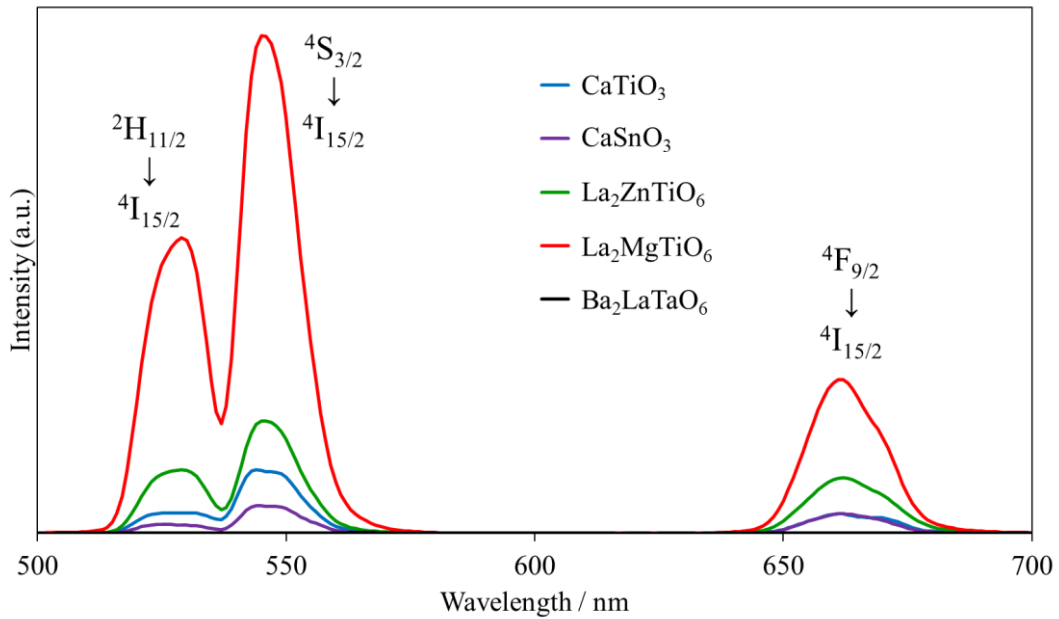


Fig.2.7.2.2 Er 1%, Yb 2% を共ドーブした試料の発光スペクトル($\lambda_{ex}=980$ nm, 72.5 mW)

Fig.2.7.2.1 に示す Er 5%, Yb 10%の発光スペクトルと比較すると、Fig.2.7.2.2 に示した Er 1%, Yb 2%の発光スペクトルは Er^{3+} の $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ に帰属する赤色発光に大きく差があった。これはドーパントイオンの濃度が高くなるほど、希土類イオン間の距離が近くなり、非輻射緩和確率が高くなることで Er 5%, Yb 10%の試料の赤色発光が強まったと考えられる。発光強度では Er 5%, Yb 10%のときと異なり、 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ の発光が特に秀でていた。

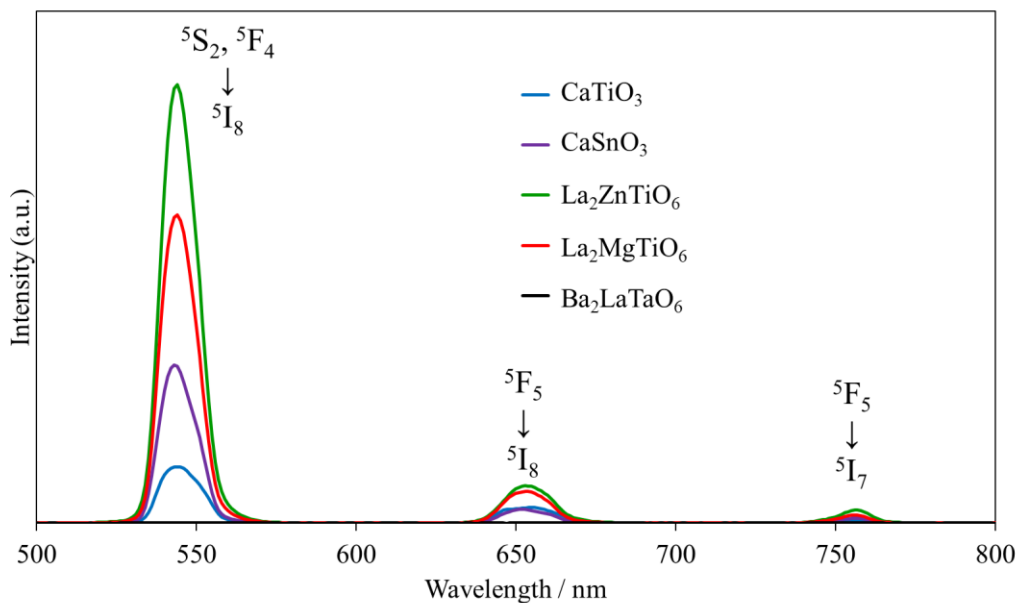


Fig.2.7.2.3 Ho 0.1%, Yb 3% を共ドーブした試料の発光スペクトル($\lambda_{ex}=980$ nm, 72.5 mW)

Fig.2.7.2.3 の発光スペクトルには、 5S_2 , $^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ の緑色発光、 $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ の赤色発光、 $^5F_5 \rightarrow ^5I_7$ の近赤外発光の 3 種類の Ho^{3+} 発光が確認された。発光している波長は異なるが、Fig.2.7.2.1、2.7.2.2 で示した Er^{3+} と似た色の発光を示した。しかし、 Er^{3+} と異なり、全体的に赤色、近赤外の発光は弱く、緑色発光が強い傾向を示していた。 Er^{3+} , Yb^{3+} 共ドープ時と異なり、 La_2ZnTiO_6 の発光が最も強かった。

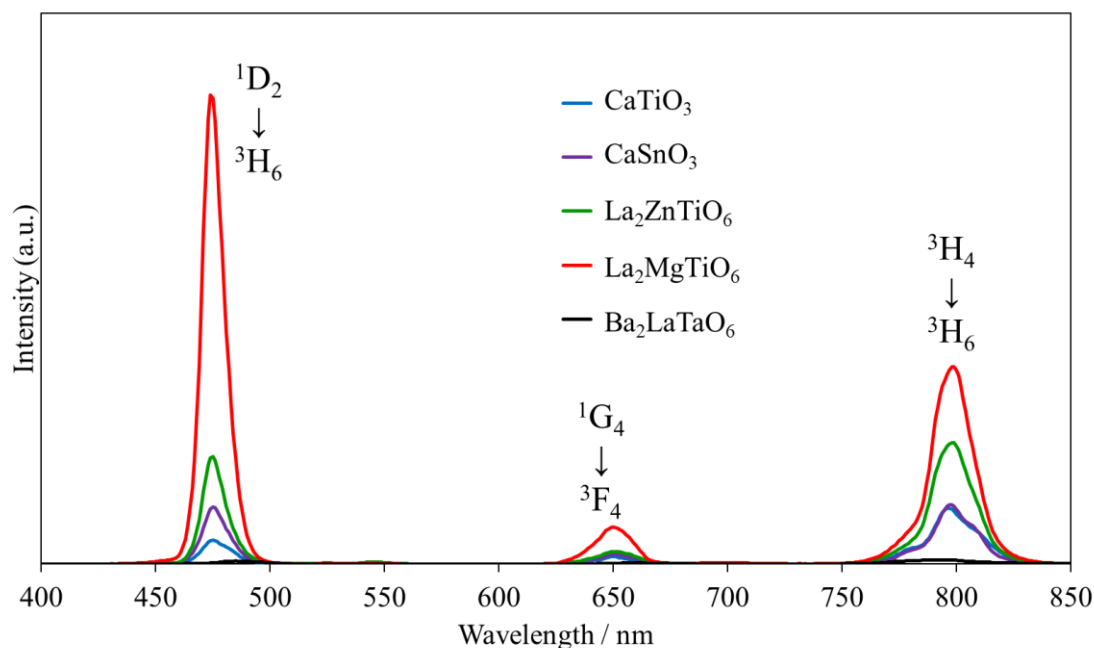


Fig.2.7.2.4 Tm 0.1%, Yb 3% を共ドープした試料の発光スペクトル($\lambda_{ex}=980$ nm, 228 mW)

Tm^{3+} , Yb^{3+} の共ドープでは、 $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ の青色発光、 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ の赤色発光、 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ の近赤外発光の 3 種類の Tm^{3+} からの発光を示した。緑色や赤色、近赤外の発光は 2 光子で励起することで発光することができる。それに対して青色発光は、3 光子で励起することで発光が可能である。そのため、励起源の出力が同じ場合、 Er^{3+} や Ho^{3+} のような緑色、赤色の発光よりも青色の発光強度は弱くなる。 Tm^{3+} , Yb^{3+} の共ドープでは、Fig.2.6.2.4 のスペクトルのように 3 光子励起の青色発光よりも 2 光子励起である近赤外発光のほうが強く発光しやすいが、 La_2MgTiO_6 のように青色発光が優勢に発光する母体結晶もある。

UPC 発光スペクトルの積分値から発光強度を棒グラフにした図を以下に示す。

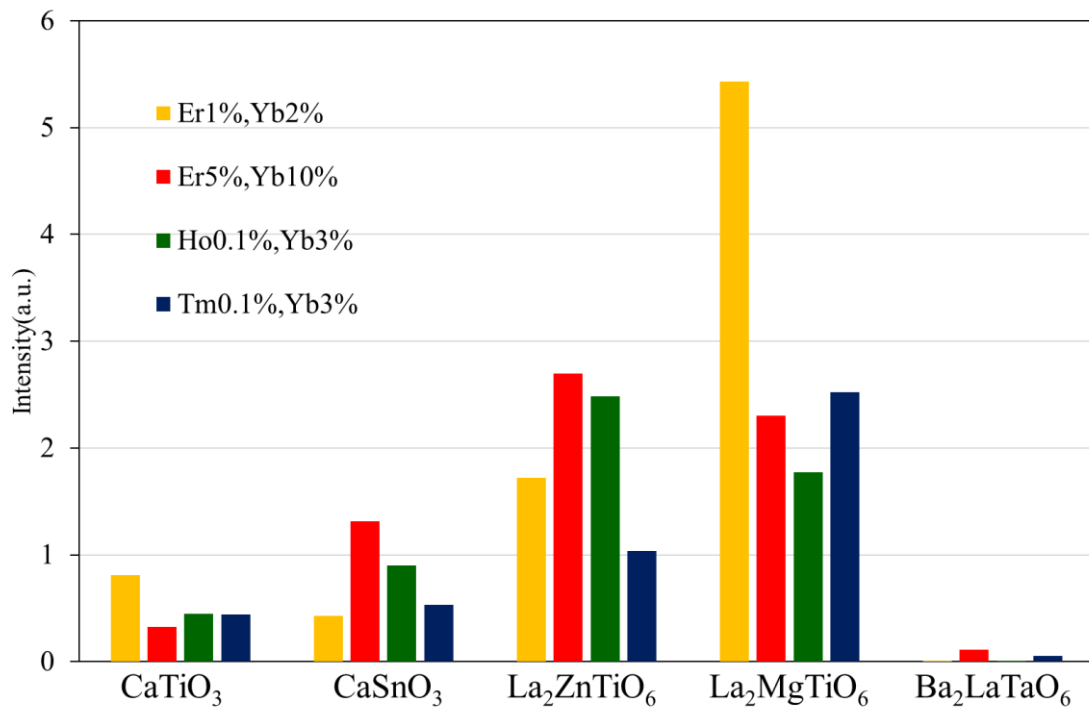


Fig.2.7.2.5 UPC 発光強度 $\lambda_{ex}=980$ nm (Er-Yb & Ho-Yb:72.5 mW, Tm-Yb:228 mW) (文献[53]より一部修正して使用)

Ba_2LaTaO_6 の極端に弱い発光は反転対称性を有する B サイトにドーブされたためであると考えられる。単純ペロブスカイト構造を有する酸化物 UPC 蛍光体とダブルペロブスカイト構造を有する酸化物 UPC 蛍光体とは、ダブルペロブスカイト構造を有する UPC 蛍光体のほうが強い発光を得られた。また、同じダブルペロブスカイト構造を有する母体結晶でも構成する元素やドーパントイオンによって発光の強弱に差が出ることが確認された。

2.7.3 無機結晶データベース(ICSD)の結晶構造を用いた比較

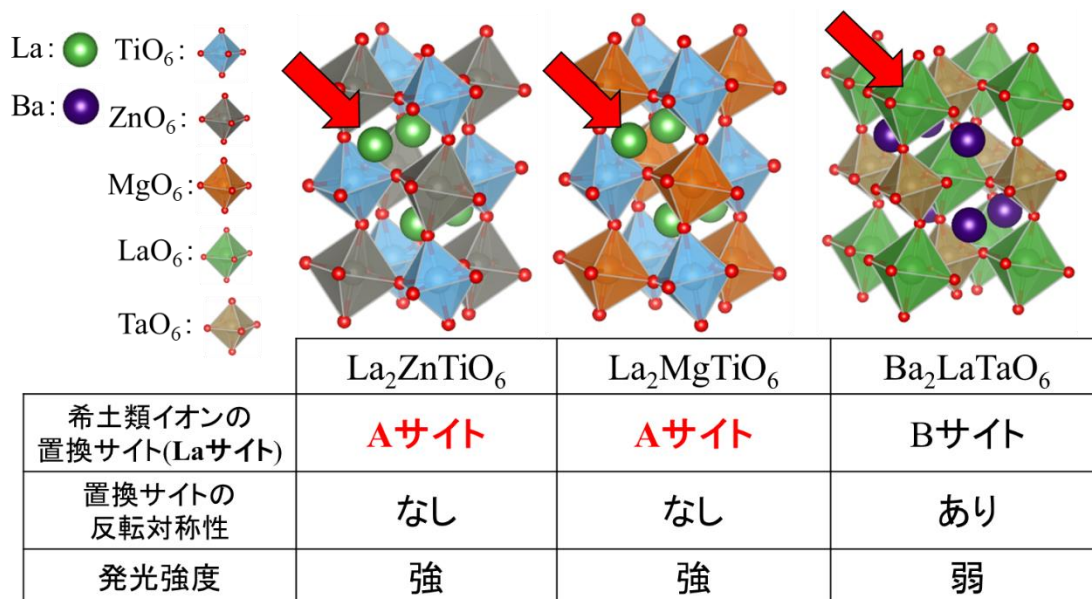


Fig.2.7.3.1 ダブルペロブスカイト構造での比較 ($\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$: ICSD#172755, $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$: ICSD#95992, $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6$: ICSD#190845) (文献[53]より一部修正して使用)

Fig.2.7.3.1 には本研究にて作製した 3 種類のダブルペロブスカイト酸化物の結晶構造とそれぞれの置換サイトとその反転対称性、発光強度の表を示した。

ペロブスカイト構造では大きなカチオンが A サイト、小さいカチオンが B サイトを占有するため、小さい B サイトの方が配位数が小さく局所構造が変わりにくいのに対し、A サイトの方が配位数が大きく局所構造が変化しやすい。ダブルペロブスカイト構造で、A サイトと B サイトのどちらかにドーピングする際も、A サイトは構造を形成する金属元素によって局所構造の反転対称性が変化するが、B サイトは 6 配位の 8 面体の状態から変化しにくいと考えられる。そのため、反転対称性がある B サイトへのドーピングでは UPC 発光の強度は弱くなった。また、反転対称性がない A サイトへドーピングすることで発光強度が増強することからダブルペロブスカイト構造を有する酸化物である場合、A サイトへのドーピングが発光強度の向上に繋がるということがわかった。

次に、単純ペロブスカイトとダブルペロブスカイトとの比較を以下で行う。Fig.2.6.3.2 には単純ペロブスカイトとして CaTiO_3 、ダブルペロブスカイトとして $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ 、理想的なペロブスカイト構造として BaSnO_3 の構造、Table2.7.3.1 には B サイトの元素と酸素との B-O-B における角度を示す。

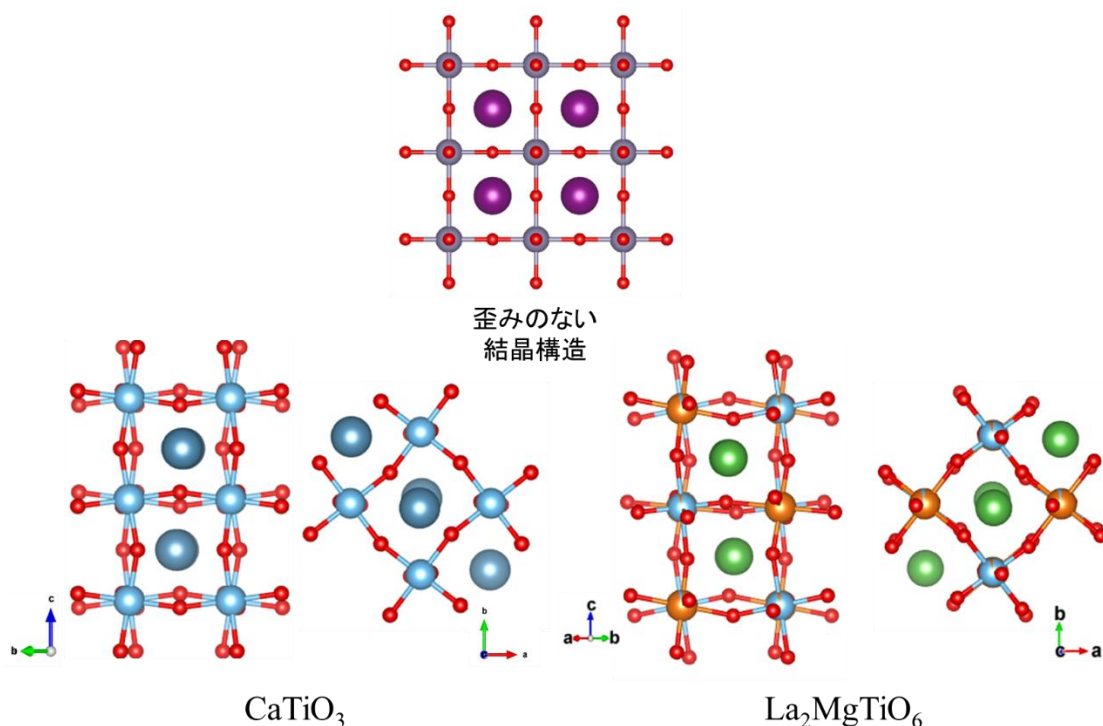


Fig.2.7.3.2 単純ペロブスカイト(CaTiO₃ : ICSD#74212) と ダブルペロブスカイト(La₂MgTiO₆ : ICSD#95992), 歪みのない結晶構造は BaSnO₃(ICSD#27049)

Table2.7.3.1 単純ペロブスカイト(CaTiO₃ : ICSD#74212) と ダブルペロブスカイト(La₂MgTiO₆ : ICSD#95992), 歪みのない結晶の構造内の B-O-B の角度 (結晶構造は Fig.2.6.12 参照)

B-O-B 角度	歪みなし	CaTiO ₃	La ₂ MgTiO ₆
a,b面内	180°	158°	154° or 159°
c軸方向	180°	157°	159°

歪みのないペロブスカイト構造は立方晶であるため、B-O-B の角度はどの方向も 180° となる。しかし、CaTiO₃、La₂MgTiO₆ は 180° ではないことからどちらも歪んでいることがわかる。a, b 面内における B-O-B 角度において、CaTiO₃ では角度が 1 つであることに対して、La₂MgTiO₆ では 2 つの角度を有している。このことから、ダブルペロブスカイト構造では単純ペロブスカイトと比べ、複雑な構造をしており、希土類イオンの局所構造がより歪んでいる。つまり、f-f 電気双極子遷移としてはより許容になることから、ダブルペロブスカイトは単純ペロブスカイトよりも発光に対して有利に働くと言える。

2.8 結論

本項における研究では、種々のペロブスカイト構造を有する酸化物 UPC 蛍光体をくえん酸錯体ゲル化法と錯体重合法を用いて合成し、その評価を行うことで、希土類イオンがドーピングされる局所構造と UPC 発光との関連について調査を行った。ダブルペロブスカイト構造に対して、6 配位の 8 面体で反転対称性がある B サイトにドーピングしたとき、UPC 発光は弱くなった。また、単純ペロブスカイト構造と比べ、ダブルペロブスカイト構造の A サイトの局所構造は歪みがより大きく、強い UPC 発光が得られた。この結果から、構造を構成する元素によって構造内の歪みの大きさを変えることができるペロブスカイト構造を用いることで、UPC 発光と結晶構造、局所構造との関連性を詳細に議論できると考えている。

第3章

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

3.1 緒言

二酸化チタン(TiO_2)には Anatase 型、Rutile 型、Brookite 型、Bronze 型などと多数の結晶多形が存在するが、水溶性チタン(Ti)錯体を用いることで、上述の 4 種類の結晶多形を単相で作り分けることができ、水熱合成の条件を変えることによって、粒子の形態やサイズの大きさをある程度制御することが可能である^[42-44]。応用によく利用されている結晶多形は Anatase 型や Rutile 型で、この 2 つは自然界に存在し、かつ合成が容易である。本研究では Brookite 型に着目しているが、Brookite 型は前述の 2 種の多形と異なり、自然界では単相で存在せず、合成が困難である。そのため、研究報告は少ない。

TiO_2 の応用として、有機ペロブスカイト型太陽電池(PSCs)の電子輸送層(ETL)や光触媒がある。有機ペロブスカイト型太陽電池の ETL は約 100 nm の薄膜であり、また光触媒は薄膜として利用されることが多い。薄膜として応用する場合、凝集を抑制し、溶媒に対して分散性の高い小さな粒子が必要となる。しかし、よく応用される Anatase 型と異なり、Brookite 型は合成した際に大きいサイズとして生成されやすい。そのため、微細化を必要とする。現在、水熱合成法で得られる Brookite 型 TiO_2 を用いた報告^[19-23]はあるが、それよりもさらに凝集が抑制されたより小さいナノ粒子を合成することで、さらなる特性向上が可能だと考えられる。そこで、本研究では凝集の少ない微細な粒子の Brookite 型 TiO_2 の合成をするため、Water in oil 型エマルジョンを用いた水熱合成法にて実験を行った。

3.2 TiO_2 の合成

本研究では、 TiO_2 の合成に水溶性チタン(Ti)錯体を用いた水熱合成法を用いた。水溶性 Ti 錯体を用いて水熱合成を行うときの合成条件を変えることで、Anatase 型、Rutile 型、Brookite 型、Bronze 型を単相で作り分けることを可能にする他、粒子の形態やサイズの制御が可能である^[42-44]。Fig.3.3.1 には Ti 錯体水溶液と TiO_2 の各多形の結晶構造を示す。 TiO_2 の結晶多形の中で Brookite 型は Anatase 型、Rutile 型と異なり、人工的に合成しなければ単相で得ることが難しく、水熱合成法を用いた場合、粒径 30~50 nm で得られた報告がある^[20]。報告があることから、通常の水熱合成法を用いて得られた Brookite 型 TiO_2 で応用が可能だが、それよりもさらに凝集が抑制されたより小さいナノ粒子を合成することで、さらなる特性向上が可能だと考えられる。そのため、粒子の成長による微細化を行うビルドアップ法、または、ボールミルなどで粉砕することで微細化を行うブレイクダウン法で粒子を小さくする必要がある。本研究では、ビルドアップ法を選択しているが、選択の要因については 3.4 の項に改めて記述する。

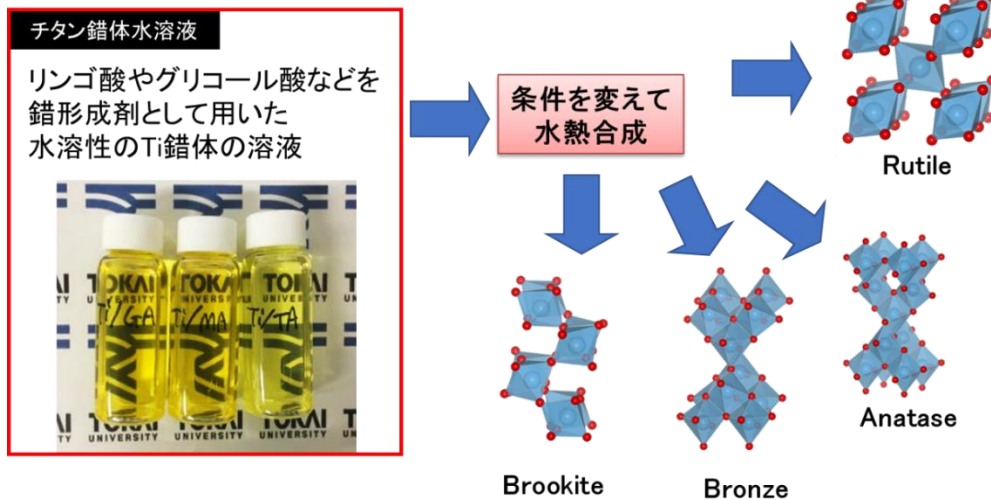


Fig.3.2.1 水溶性 Ti 錯体水溶液と TiO₂ の結晶多形の構造

3.3 TiO₂ の応用

3.3.1 有機ペロブスカイト型太陽電池(PSCs)^[45] の電子輸送層(ETL)

PSCs は 2009 年に、宮坂らが報告した色素増感型太陽電池の色素部分にペロブスカイト結晶構造を有する有機ペロブスカイトを用いた太陽電池である。近年着目されている太陽電池であり現在普及している Si 型太陽電池と比較すると、発電効率はほぼ変わらないが、PSCs の主要部分の製作はスピコート法による薄膜の製膜で簡便であることや焼結などに必要な温度が低いことからコストが低い利点が挙げられる。PSCs は、ガラスや樹脂基板に透明電導膜である FTO、ITO を製膜したものを下地とし、その上に ETL、光吸収を担うペロブスカイト層、正孔輸送層(HTL)、電極として金やアルミニウムなどで構成される(Fig.3.3.1.1 参照)。

Fig.3.3.1.2 に示した図より、TiO₂ は伝導帯が有機ペロブスカイトの LUMO よりも下に位置しているため ETL に応用ができる。ETL は 100 nm 程度の膜厚であるため、用いられる TiO₂ は微粒子である必要がある。また、TiO₂ の伝導帯は結晶多形によって僅かな差があるが、この伝導帯位置の違いが PSCs に用いたときの発電電圧に影響する。よく用いられている TiO₂ は合成が容易である Anatase 型や Rutile 型が多く^[14-19]、Brookite 型は合成が困難であるがゆえに報告が少ないが、ETL において Anatase 型 TiO₂ の層と Brookite 型 TiO₂ の層を組み合わせた PSCs の報告がある^[20]。また、ETL に Brookite 型 TiO₂ ナノ粒子を応用する場合、水に粒子を分散させてスピコート法を用いるため、製膜後の膜厚を薄くするために小さいサイズの粒子、水への分散性の向上や均一な膜の製膜に対して粒子同士の凝集の低減が必要となる。

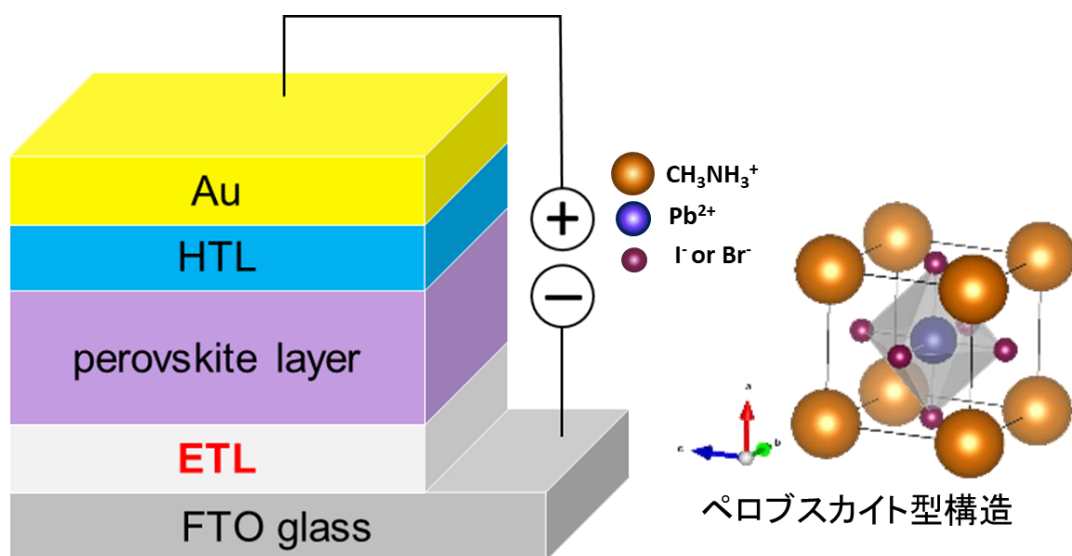


Fig.3.3.1.1 有機ペロブスカイト型太陽電池の模式図と有機ペロブスカイトの構造

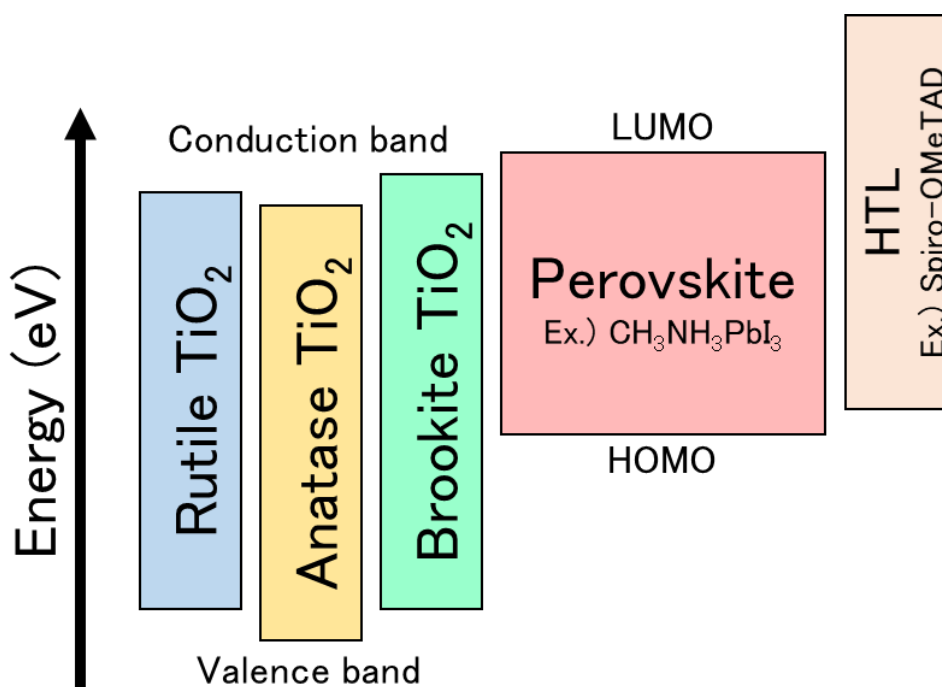


Fig.3.3.1.2 TiO₂ の結晶多形とPSCs のエネルギー準位図^[20, 46-48] (文献[54]より一部修正して使用)

3.3.2 光触媒

光を照射することによって触媒作用を生じる材料を光触媒と呼ぶ。その代表的な光触媒として TiO₂ が挙げられる。TiO₂ を用いる光触媒のオリジナルは 1972 年に発表された TiO₂ による水の光分解(本多-藤嶋効果^[49])であるといわれている^[50]。TiO₂ は紫外光を吸収することで強い酸化還元

作用と超親水作用の光触媒反応を示す。

TiO₂ の価電子帯の電子が紫外光で伝導帯に励起されることで還元力の強い電子と酸化力の強い正孔が生じることが主たる反応原理である。この性質から、TiO₂ に助触媒を組み合わせることで水を酸素と水素に分解することができる(Fig.3.3.2.1 参照)。また酸化作用を利用した有害物質の分解などにも応用が可能である。

ガラスの防曇加工技術にも応用されており、自動車のバックミラーなどが TiO₂ でコーティングされている。このコーティングにより、水を垂らしたときに表面で水滴にならずにそのまま広がっていく。この効果で表面が水になじみやすくなるため、油性の汚れが付着しにくく、雨など水で洗い流せることからセルフクリーニング作用を持っている。光触媒としては Anatase 型が最も多く用いられているが、Brookite 型は報告数が少ないものの Anatase 型よりも活性が高いという報告がされている^[21-24]。また、薄膜として利用されることが多い。

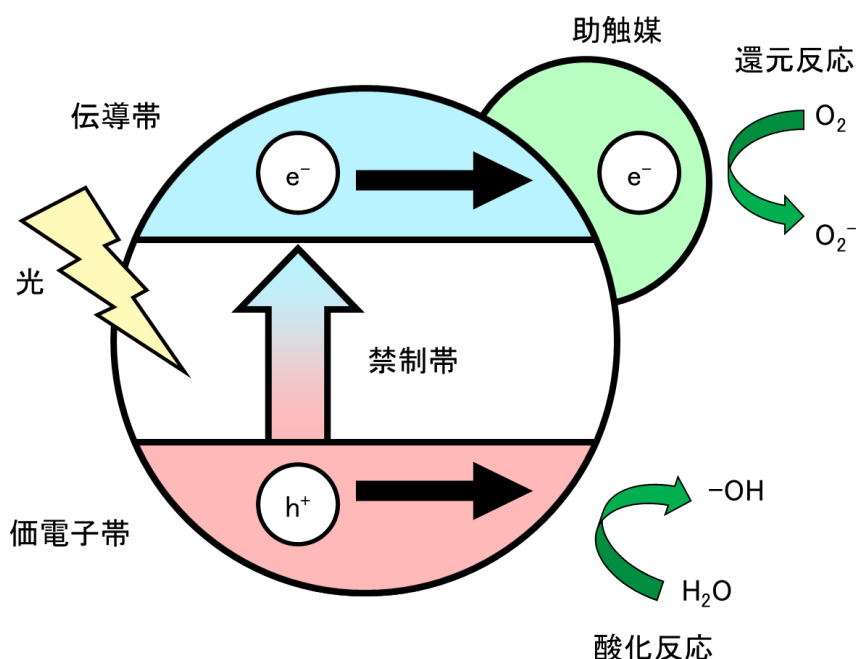


Fig.3.3.2.1 光触媒の反応機構

3.4 Water in oil(w/o)型エマルジョン^[51-52]

微細化には、結晶成長で微細化を図るビルドアップ法と遊星ボールミルなどで機械的に小さくするブレイクダウン法があるが、遊星ボールミルでは一般的に 1 μm 程度までの粉碎になるため、薄膜への応用には適用できない。そのため、本研究ではビルドアップ法での微細化を目的とした。その際、反応相となる Ti 錯体水溶液をミセルとして油中に分散させた w/o 型エマルジョンに着目した。

エマルジョンは分散質と分散媒が共に液体である分散系溶液で、w/o 型エマルジョンは水相をミセル化して油相中に分散させたエマルジョンを指す。Fig.3.4.1 には w/o エマルジョンの作製方法を簡単に表した図を示す。w/o 型エマルジョンにおいて、水熱合成を行った報告^[25]はあるが、無機セラミックス合成の例は少ない。また、Brookite 型 TiO₂ を目的物とした合成の報告はない。

本研究における w/o 型エマルジョンでの水熱合成では反応相がミセル化した水相である。このことから、ミセル状態の微少な体積内での結晶成長となるため微小な粒子の形成と、ミセル同士が油相によって隔たれた状態での合成であることから形成された TiO₂ 同士の凝集の抑制が期待できる。よって、薄膜への応用において必要な小さく凝集の少ない理想的な粒子が得られると考えられる。

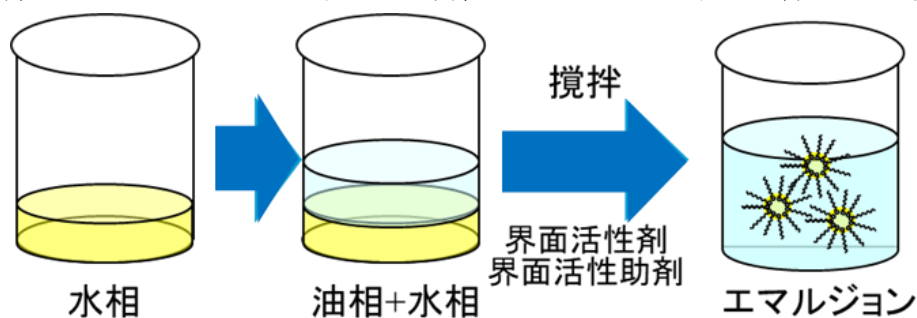


Fig.3.4.1 w/o 型エマルジョン作製の簡略図

3.5 使用した試薬類

試薬名	製造会社	備考 (純度 etc.)
金属チタン粉末	高純度化学研究所	99.9%
グリコール酸	和光純薬工業	97%、1 級
DL-りんご酸	関東化学株式会社	99%
L(+)-酒石酸	関東化学株式会社	99%
過酸化水素水	和光純薬工業	30~35.5%、試薬特級
アンモニア水	和光純薬工業	28%、試薬特級
<i>n</i> -ヘキサン	和光純薬工業	96%、試薬特級
臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB)	和光純薬工業	-
1-ペンタノール	和光純薬工業	98%、試薬特級

3.6 実験操作

以下に合成操作のフローチャートを示す。

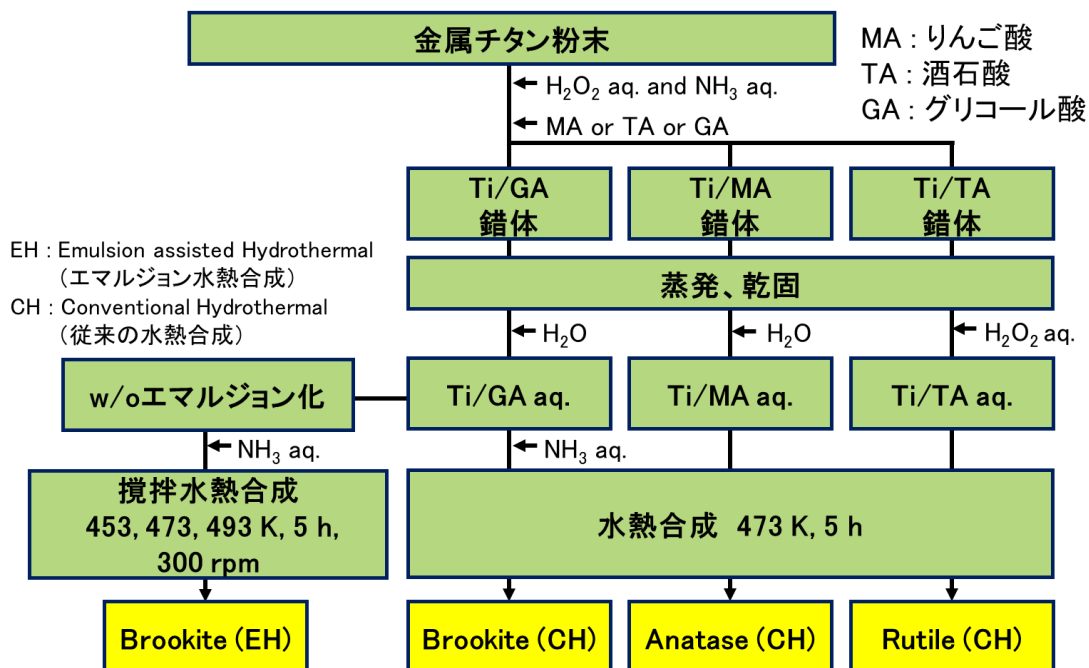


Fig.3.6.1 実験操作 (文献[54]より一部修正して使用)

金属チタン粉末を H_2O_2 aq. と NH_3 aq. で溶解させたあと、錯形成剤を加えて水溶性 Ti 錯体を形成させた。その後、0.25 M の濃度の水溶液とし、それぞれ 473 K、5h で水熱合成を行い、従来の水熱合成法での Brookite 型、Anatase 型、Rutile 型 TiO_2 を合成した。またグリコール酸 Ti 錯体 (Ti/GA) のみ先述とは別で 1 M の濃度の水溶液を調製した。*n*-ヘキサン 30 mL、CTAB 0.65 g、1-ペンタノール 1 mL を入れ攪拌している状態で、1 M の Ti/GA aq. を 2 mL 加えることで w/o 型エマルジョンとした。w/o 型エマルジョンとした後、Brookite 型 TiO_2 合成のための pH 調整として NH_3 aq. を加え、300 rpm での攪拌水熱合成を 453、473、493 K で 5h 行って試料を得た。

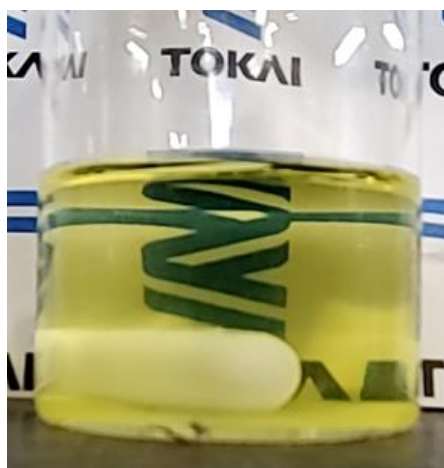


Fig.3.6.2 作製した w/o 型エマルジョン

3.7 評価方法

- ・ラマンスペクトル測定(TiO_2 粉末)
アイリックス, 共焦点レーザーラマン顕微鏡 STR150, 50 mW, 532 nm の半導体レーザー
- ・粒度分布測定(TiO_2 水分散液・エマルジョン)
HORIBA, SZ-100
- ・粉末 X 線回折測定(TiO_2 粉末)
Bruker AXS, D8 DISCOVER, 管球電流 20 mA, 管球電圧 40 kV
- ・透過型電子顕微鏡(TiO_2 粉末)
JEOL, JEM-2100F, 加速電圧 200 kV

3.8 実験結果

3.8.1 ラマンスペクトルと粉末 X 線回折(XRD)測定結果

得られた試料のラマンスペクトルを Fig.3.8.1.1 に示す。

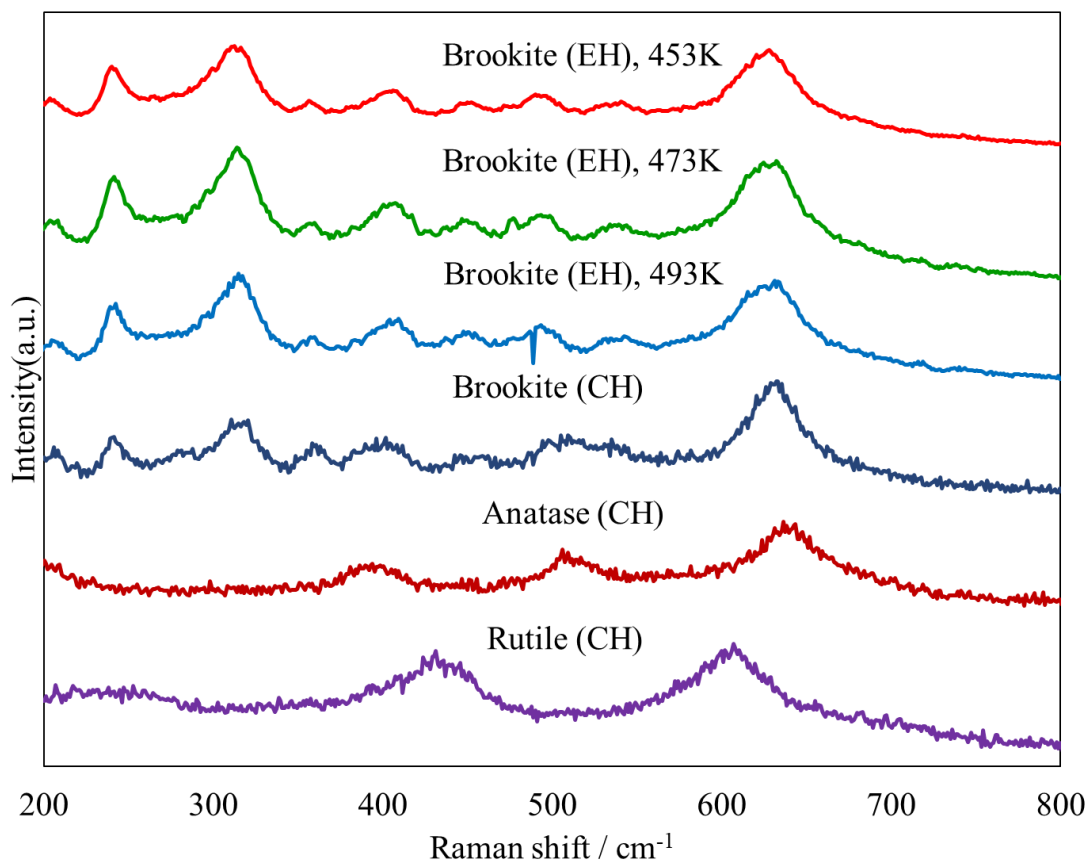


Fig.3.8.1.1 ラマンスペクトル (文献[54]より一部修正して使用)

Anatase 型には、397、509、640 cm^{-1} 、Rutile 型には 437、604 cm^{-1} にピークがあるが、エマルジョン水熱合成で得られた TiO_2 のスペクトルにはそれらと一致するようなピークがなく、単相の Brookite 型であることを確認した。

XRD パターンを以下に示す。

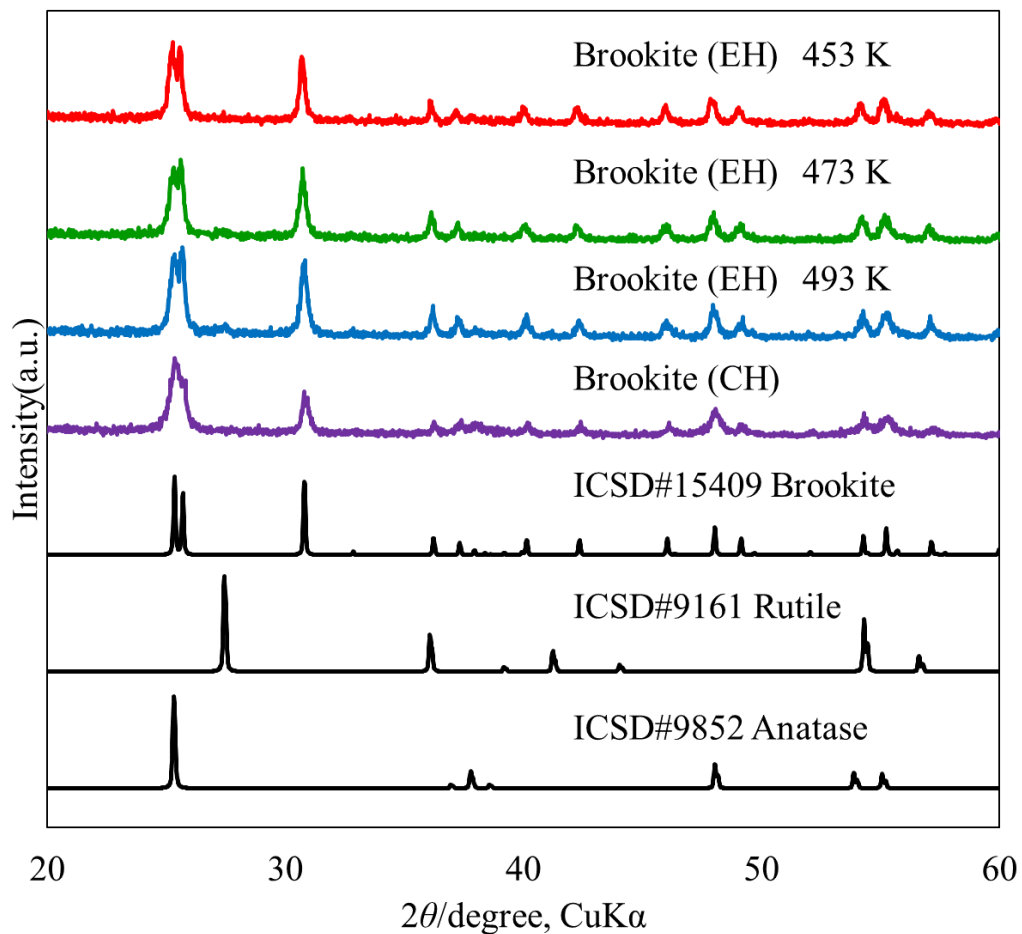


Fig.3.8.1.2 XRD パターン (文献[54]より一部修正して使用)

XRD 測定により相同定においても Brookite 型 TiO_2 が単相で得られていたことを確認した。ここで、Brookite 型 TiO_2 の(122)面に相当する 30.8° のピークの半値幅とシェラーの式より結晶子サイズを算出した。結果、合成温度が 453 K では 28.3 nm、473 K では 25.6 nm、493 K では 25.1 nm となった。

$$\text{シェラーの式: } D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

上記の式における D : 結晶子サイズ (nm)、 K : シェラー定数 (= 0.9)、 λ : CuK α 線の波長 (= 0.15418 nm)、 B : 回折線幅の広がり (rad)、 θ : ブラッグ角 (rad)である。

3.8.2 透過型電子顕微鏡(TEM)による観察

従来の合成法とエマルジョン水熱合成法それぞれで得られた Brookite 型 TiO_2 の TEM 像を以下に示す。

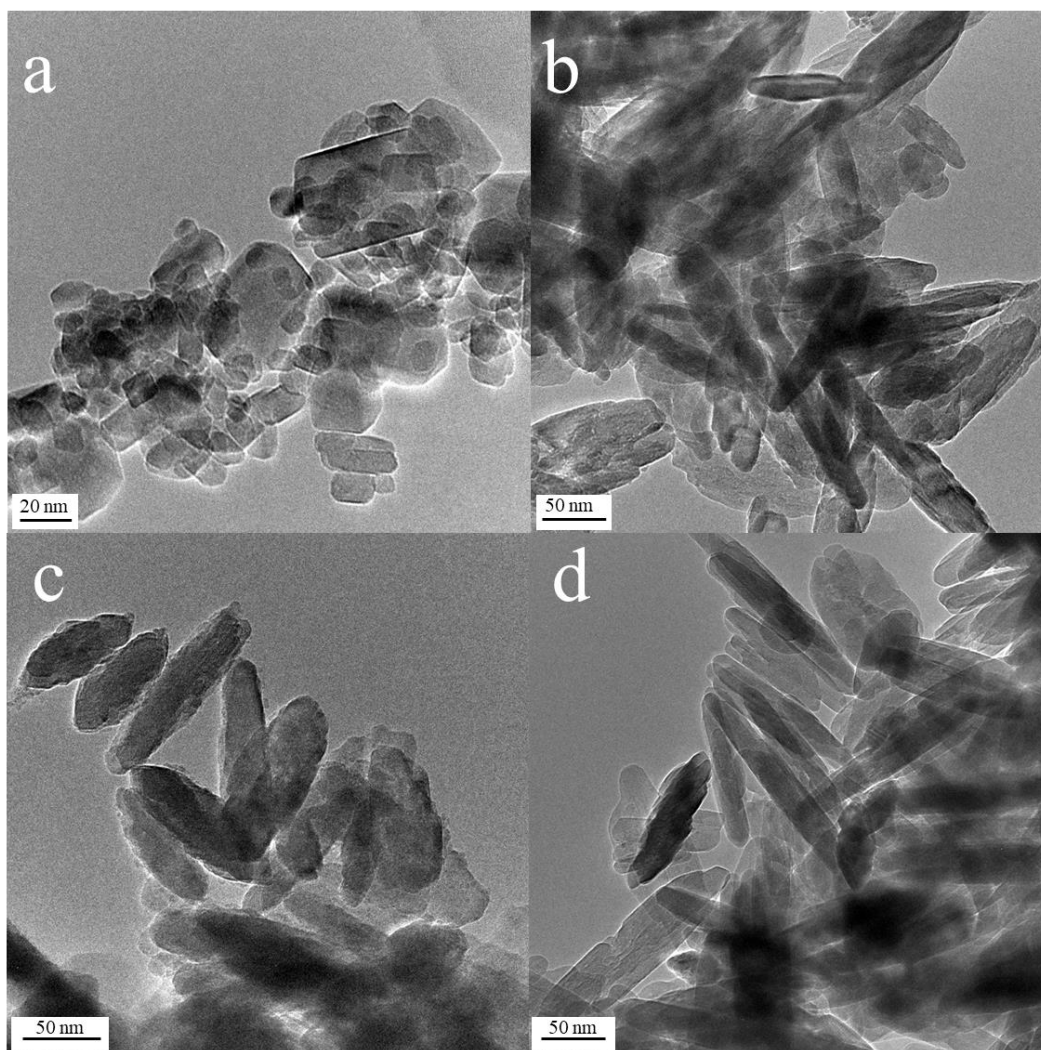


Fig.3.8.2.1 TEM 像 (a : Brookite(CH), 453 K、b : Brookite(EH), 473 K、c : Brookite(EH), 453 K、d : Brookite(EH), 493 K) (文献[54]より一部修正して使用)

Brookite(CH)では直方体の結晶が生成されていたが、エマルジョン水熱合成で得られた Brookite(EH)では針状の結晶が得られていた。473 K では Brookite(CH)の結晶は 10 ~ 60 nm 程度、Brookite(EH)の結晶は長さ 70 ~ 120 nm、幅 20 ~ 30 nm 程度であった。ここでの粒子サイズの差は、全溶液中の濃度は同じではあるが合成に用いた Ti/GA aq.の水相中における濃度が異なるためだと考えられる。

また針状結晶がどの方向に伸長しているかを確認するため、別の TEM 像(Fig.3.6.2.2)を用いて

赤枠部分の面間隔を求めた。面間隔は、斜方晶 Brookite 型 TiO_2 における(120)面を示す d 値であり、緑線で示した結晶が伸長している方向と(120)面の角度が 70° であった。(120)面から 70° に b 軸が位置していることから、エマルジョン水熱合成法にて得られた Brookite 型 TiO_2 の針状結晶は b 軸方向に伸長していることが確認できた。

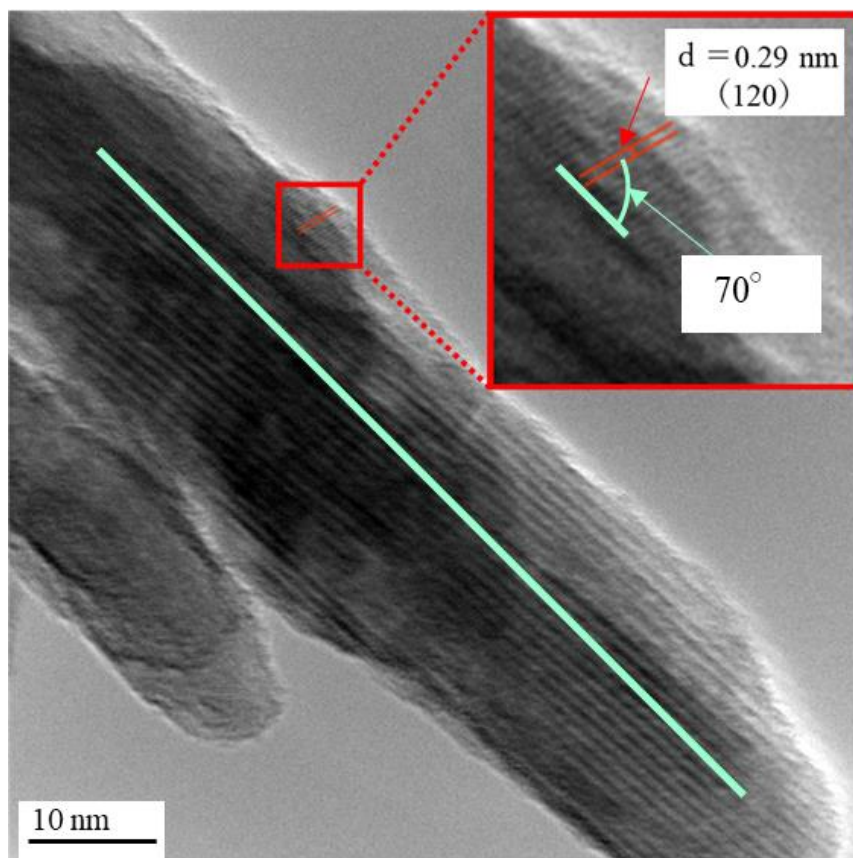


Fig.3.8.2.2 Brookite(EH), 453 K の TEM 像 (文献[54]より一部修正して使用)

この結晶の伸長は CTAB の影響が考えられる。大野ら^[23]は界面活性剤であるオレイン酸が Brookite 型 TiO_2 の(001)面、(210)面に吸着し、それらの面の結晶成長を妨げるという報告をしている。本実験では界面活性剤として CTAB を用いているが、先述のオレイン酸のように同様のメカニズムで特定の面に CTAB が吸着することで結晶成長を阻害した結果、 b 軸方向に伸長した針状結晶が得られたと考えられる。

3.8.3 粒度分布測定結果

合成にて得られた Brookite 型 TiO_2 を水で分散させた溶液の粒度分布を Fig.3.6.3.1 に示す。この粒度分布測定にて得られた粒子サイズは XRD 測定にて半値幅から算出した結晶子サイズ(25.1 ~ 28.3 nm)と比べ、大きい。このことから、粒度分布の粒子サイズは凝集した状態の二次粒子径を表しているといえる。

エマルジョン水熱合成のほうが従来の水熱合成で合成するよりも小さい二次粒子径を示していた。よって、エマルジョン水熱合成で得られた Brookite 型 TiO_2 のほうが凝集を抑制しており、分散性が良くなっている。また分散性に関しては、界面活性剤として用いた CTAB が TiO_2 に吸着することで凝集の抑制に寄与している可能性も考えられる。

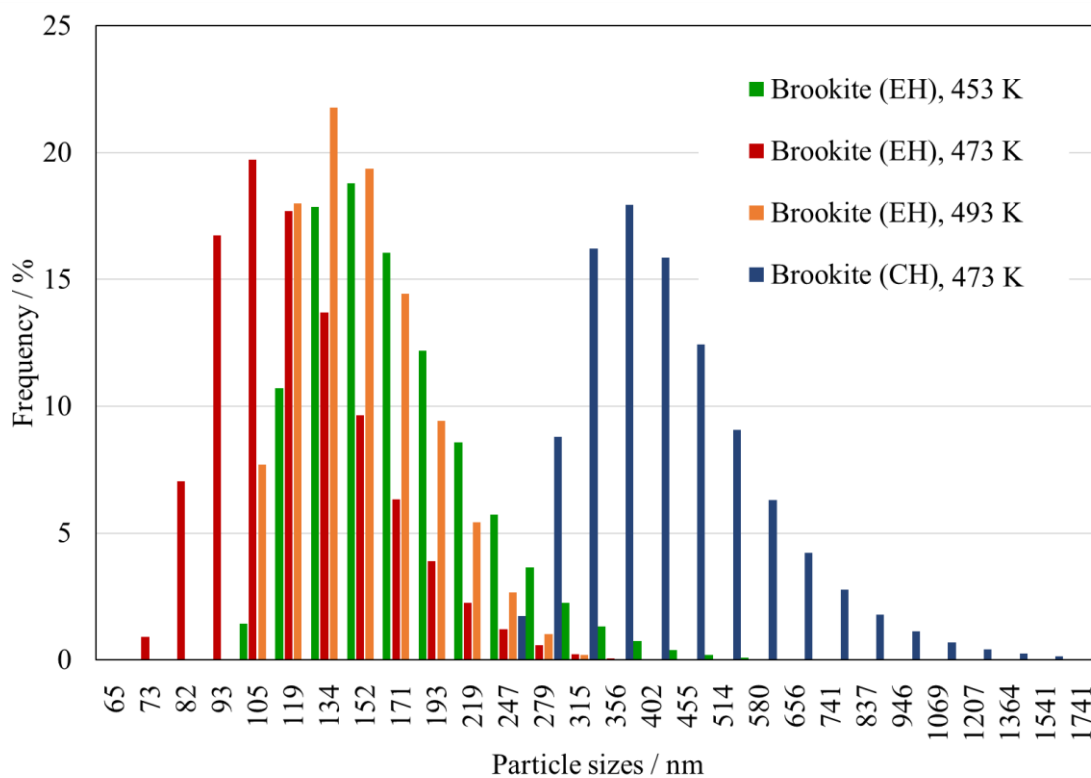


Fig.3.8.3.1 TiO_2 水分散液の粒度分布 (文献[54]より一部修正して使用)

Fig.3.8.3.2 に作製した w/o 型エマルジョンの粒度分布を示す。

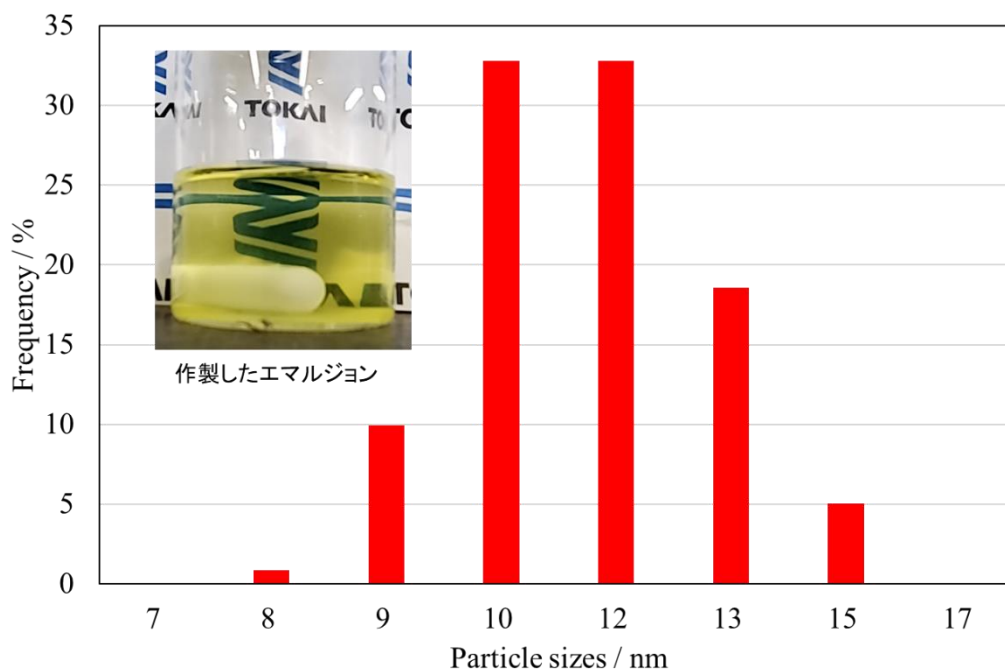


Fig.3.8.2.2 w/o 型エマルジョンの粒度分布 (文献[54]より一部修正して使用)

この粒度分布の粒子サイズはエマルジョン内のミセルのサイズを示している。作製したエマルジョンのミセルの平均粒径が 10.7 nm であったことからその体積を算出すると、 $6.41 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$ であった。ここで、1 つのミセルから Brookite 型 TiO_2 の粒子が真球の形状で 1 つ形成されると仮定した時、ミセルを構成している水相部分である Ti/GA aq. の濃度が 1 M、 TiO_2 の式量が 79.87 g/mol、Brookite 型 TiO_2 の密度が 4.23 g/cm^3 であるため、ミセル中で形成される TiO_2 の粒子径は 2.85 nm と算出される。しかし、合成で得られた TiO_2 の粒径は一次粒子径では 25 ~ 28 nm 程度、二次粒子径では平均 90 ~ 100 nm 程度で、算出した値よりも断然大きいサイズが得られていた。これは、複数のミセルが合一し、その後 1 つの TiO_2 が形成したことを示している。常温におけるミセルの状態と異なり、473 K 前後での攪拌水熱反応中ではミセルの合一と再分断が頻繁に繰り返されていると考えられ、その最中で TiO_2 粒子が成長することで大きいサイズとなったと考えている。

3.9 結論

本研究では、Brookite 型 TiO_2 の PSCs の ETL や光触媒などにおける薄膜への応用に向けた凝集の少ない小さいサイズのナノ粒子の合成を目指し、w/o 型エマルジョンを用いた水熱合成法を用いて Brookite 型 TiO_2 の合成を行った。エマルジョン水熱合成法にて得られた TiO_2 は Brookite 型単相で合成することができ、一般的な水熱合成で得られた Brookite 型 TiO_2 と異なり、b 軸方向に伸長した針状結晶が得られた。b 軸方向への伸長は w/o 型エマルジョンとするときに用いた CTAB が Brookite 型 TiO_2 の特定の面に吸着し、その面の成長を阻害したことが起因していると考えている。また、一次粒子径は一般的な水熱合成時とそれほど変化していなかったが、二次粒子径が減少していることから凝集がより抑制されていることを確認した。この抑制には CTAB が寄与している可能性がある。粒度分布測定にて得られた w/o 型エマルジョン内のミセルの大きさから算出した TiO_2 の粒子サイズより実際の粒子サイズは断然大きい値となったが、473 K 前後の攪拌水熱反応下におけるエマルジョン内のミセルは合一と再分断を繰り返しており、その最中で TiO_2 粒子が成長していくことで大きなサイズの粒子が合成されたと考えている。

w/o 型エマルジョンを用いた攪拌水熱合成で得られた Brookite 型 TiO_2 の一次粒子径は小さくならなかったが、凝集が低減しており二次粒子径が減少していた。これは水への分散性が向上していることを示しており、PSCs の ETL や光触媒といった薄膜への応用に対して有用な Brookite 型 TiO_2 ナノ粒子が合成できたと考えられる。

第 4 章

総括

本研究では、ペロブスカイト構造に関連して、ダブルペロブスカイト構造を有する酸化物 UPC 蛍光体の合成、ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層に応用できる Brookite 型 TiO_2 の微細化を目指す研究を行った。

第 1 章では、セラミックスの合成法や、光機能性材料、ペロブスカイト構造についての一般的な原理、本論文における研究目的を記述した。

第 2 章では、ダブルペロブスカイト構造をもつ UCP 蛍光体に関する研究について述べた。UCP 発光は f-f 電気双極子遷移に起因しており、希土類イオンの局所構造との関連性がある。発光と構造との関連性をさらに調査するために、構成する金属元素の組み合わせで結晶構造に歪みを生じさせることが可能であるペロブスカイト構造に着目した。ペロブスカイト構造にはダブルペロブスカイト構造という単純ペロブスカイト構造と異なり、A サイトあるいは B サイトを構成する金属元素が 2 種類となっているペロブスカイト構造が存在する。そのため、ダブルペロブスカイト構造のほうがより複雑な局所構造の歪みを生じさせることができ、UCP 発光に有利に働くと考えた。第 2 章では A サイトに希土類イオンをドーピングできる $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ と $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ に種々の希土類イオンをドーピングし、多種類の試料の同時合成が可能な錯体重合法およびくえん酸錯体ゲル化法を用いて UPC 蛍光体を合成し、発光特性の評価を行った。評価の際、単純ペロブスカイト構造との比較のため CaTiO_3 と CaSnO_3 を、B サイトへのドーピングを行ったダブルペロブスカイト構造酸化物 UPC 蛍光体として $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6$ の合成も行い、発光特性を比較した。980 nm での励起における発光スペクトルでは、 $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6$ のみスペクトルの形状が異なっていたことから、 $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6$ は希土類イオンが B サイトへドーピングされていることを示された。ダブルペロブスカイト構造間で A サイトと B サイトへドーピングした際の発光の影響を比較したところ、B サイトは 6 配位の反転対称性がある 8 面体で、A サイトと B サイトの金属元素の相互作用によって歪みにくい。そのため、B サイトへのドーピングは UPC 発光に対して好ましくなく、結果における発光強度でも極端に弱い発光を示していた。それに対して、A サイトへドーピングできるダブルペロブスカイト構造では、強い発光強度を示した。A サイトの局所構造は 12 配位で反転対称性が A サイトと B サイトの金属元素の相互作用によって変化するため、 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ と $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ では強い発光強度を示したと考えられる。単純ペロブスカイト構造とダブルペロブスカイト構造での比較では、a、b 面内と c 軸方向での B-O-B の角度から比較を行った。その結果、ダブルペロブスカイト構造では単純ペロブスカイト構造と異なり B サイトを構成する金属元素が複数のため、B-O-B の角度を複数有する。そのため、単純ペロブスカイト構造よりも希土類イオンの局所構造に複雑な歪みが生じ、f-f 電気双極子遷移がより許容になると考えられる。このことから、ダブルペロブスカイト構造酸化物 UPC 蛍光体は単純ペロブスカイト構造よりも UPC 発光に対して有利に働くことが示唆された。

第 3 章では、ペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層に応用できる Brookite 型 TiO_2 の微細化について述べた。ペロブスカイト構造に有機イオンを含む有機ペロブスカイト太陽電池が研究されており、その電子輸送層には主に Anatase 型 TiO_2 が用いられているため、本研究では報告の少ない結晶多形である Brookite 型 TiO_2 の合成を目的とした。また、 TiO_2 は太陽電池の電子輸送層の他に、光触媒としての応用もされており、どちらも薄膜として応用されることから、Brookite 型 TiO_2 の凝

集の抑制、微細化を目指して w/o 型エマルジョンを用いた水熱合成法を行った。w/o 型エマルジョン水熱合成により、Brookite 型 TiO_2 を単相で得ることができ、一般的な水熱合成で得られた Brookite 型 TiO_2 と異なり、b 軸方向に伸長した針状結晶が得られた。界面活性剤として CTAB を用いていることから、得られた Brookite 型 TiO_2 の特定の結晶面に CTAB が吸着し、その部分の成長を抑制したことで b 軸方向に伸びた針状の結晶が生成されたと考えられる。XRD 測定にて算出した一次粒子径が 25 ~ 28 nm で、粒度分布測定にて得られた粒子径が平均 90 ~ 100 nm 程度であったことから、粒度分布での粒子径は二次粒子径を示すことがわかった。一般的な水熱合成で得られた Brookite 型 TiO_2 よりも二次粒子径が小さくなっていたことから、エマルジョンを用いることで凝集の抑制や水に対する分散性の向上が確認された。作製した w/o エマルジョン溶液の粒度分布測定からミセルサイズを計測し、1 つのミセルから得られる Brookite 型 TiO_2 の粒径を計算したところ、この計算値に比べて実際に得られた粒径は遥かに大きく、複数のミセルが合一・分断を繰り返しながら結晶成長が行われていることを示していた。ミセルの状態が常温時とは異なり、473 K 前後での攪拌水熱合成で反応中ではミセル同士の合一やその再分断が頻繁に行われ得る。その繰り返しの中で Brookite 型 TiO_2 の粒子が結晶成長していき、大きいサイズの粒子ができたと考えている。w/o 型エマルジョンを用いた攪拌水熱合成法では、目的の 1 つである Brookite 型 TiO_2 の粒子の微細化に関して、一次粒子径は小さくならず一般的な水熱合成時とあまり変わらなかったことから達成することができなかったと言える。一方、二次粒子径が減少しており、凝集の抑制、水への分散性の向上には成功した。このことから、w/o エマルジョンを用いた攪拌水熱合成法は、PSCs の ETL や光触媒のコーティングなど薄膜への応用に対して有用な Brookite 型 TiO_2 ナノ粒子を合成することができる手法である。

ペロブスカイト構造を有する UPC 蛍光体は複数の金属元素を用いるため、錯体重合法やくえん錯体ゲル化法は有効であった。結晶構造の歪みの大きさを構成する金属元素によって変えることができるペロブスカイト構造を有する酸化物を用いて UPC 発光を調査することは UPC 発光と結晶構造の関係性を詳細に議論することができると考えている。結晶多形や粒径、凝集の制御に対して、水熱合成法はこれらに特化しており、Brookite 型 TiO_2 ナノ粒子の合成に当たり w/o 型エマルジョンを用いた攪拌水熱合成法は粒子の凝集の抑制に対して有用な手法であることが示された。以上の結果から、本研究にて用いた液相プロセスは、ペロブスカイト構造の無機材料に対してドーパントの均一分散や多数のサンプルの同時合成、結晶多形や粒径、粒子の凝集の制御を可能にし、機能材料の特性向上に対して有効な技術として提案する。

参考文献

- [1] 水熱科学ハンドブック編集委員会, 水熱科学ハンドブック, 技法堂出版, (1997)
- [2] 日本化学会 編, 化学便覧 応用化学編 第7版, 丸善出版, (2014)
- [3] 山口 真史 他, 太陽電池の基礎と応用 シリコンから有機・量子ナノまで, 丸善出版, (2010)
- [4] 佐藤 勝昭, 「太陽電池」のキホン, SB クリエイティブ, (2011)
- [5] "pv efficiency chart", Renewable Resource Data Center, National Renewable Energy Laboratory, Golden CO, (<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev210726.pdf>)
- [6] Mitsuru Itoh, *Netsu Sokutei.*, **26**, (1999), 66
- [7] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, (2009), 6050
- [8] K.N. Kumar, L. Vijayalakshmi, and J. Choi, *Inorg. Chem.*, **58**(3) (2019) 2001-2011
- [9] D.R. Kim, S.W. Park, B.K Moon, S.H. Park, J.H. Jeong, H. Choib, and J.H. Kim, *RSC Adv.*, **7** (2017), 1464–1470
- [10] P. Rawat, S.K. Saroj, M. Gupta, G.V. Prakash, and R. Nagarajan, *Journal of Fluorine Chemistry*, **200** (2017) 1-7
- [11] Youfusheng Wu, Fengqin Lai, Bin Liu, Zhibiao Li, Tongxiang Liang, Yaochun Qiang, Jianhui Huang, Xinyu Ye, Weixiong You, *Journal of Rare Earths*, **38**, (2020), 130-138
- [12] X. Gao, D. Xu, J. Du, J. Li, and J. Sun, *J. Matter Sci.: Matter Electron*, **29** (2018) 1146-1152
- [13] Y. Xu, P. Lu, G. Huang and C. Zeng, *Materials Chemistry and Physics*, **92** (2005) 220–224
- [14] Shuang Feng, Pin lv, Dong Ding, Runa A, Tie Liu, Pengyu Su, Wenshu Yang, Jiandong Yang, Wuyou Fu, Haibin Yang, *Vacuum*, **166**, (2019), 255-263.
- [15] JavidKhana, Naveed Ur Rahman, Wasim Ullah Khan, Asif Hayat, Zhiyong Yang, Gulzar Ahmed, Muhammad Nadeem Akhtar, Shengfu Tong, Zhenguo Chi and Mingmei Wu, *Solar Energy*, **184**, (2019), 323-330.
- [16] Md. Shahiduzzaman, Hiroto Ashikawa, Mizuki Kuniyoshi, Tetsuya Kaneko, Shinjiro Umezu, Tetsuhiro Katsumata, Satoru Iwamori, Tetsuya Taima, Masato Kakihana, Masao Isomura and Koji Tomita, *WCPEC-7, 28th PVSEC and 34th EU PVSEC8548216*, (2018), 512–517.
- [17] Hui-Seon Kim, Jin-Wook Lee, Natalia Yantara, Pablo P. Boix, Sneha A. Kulkarni, Subodh Mhaisalkar, Michael Grätzel and Nam-Gyu Park, *Nano Lett.*, **13**, (2013), 2412–2417.
- [18] Aswani Yella, Leo-Philipp Heiniger, Peng Gao, Mohammad Khaja Nazeeruddin, and Michael Grätzel, *Nano Lett.*, **14**, (2014), 2591-2596.
- [19] Jin-Wook Lee, Taek-Yong Lee, Pil J. Yoo, Michael Gratzel, Subodh Mhaisalkard and Nam-Gyu Park, *J. Mater. Chem. A*, **2**, (2014), 9251–9259.

- [20] Md. Shahiduzzaman, Sem Visal, Mizuki Kuniyoshi, Tetsuya Kaneko, Shinjiro Umezu, Tetsuhiro Katsumata, Satoru Iwamori, Masato Kakihana, Tetsuya Taima, Masao Isomura and Koji Tomita, *Nano Lett.*, **19**, (2019), 598–604.
- [21] B.Ohtani, J.Handa, S.Nishimoto, T.Kagiya, *Chem. Phys. Lett.*, **120**, (1985), 292.
- [22] T.Shibata, H.Irie, M.Ohmori, A.Nakajima, T.Watanabe, K.Hashimoto, *Phys. chem. chem. Phys.*, **6**, (2004), 1359.
- [23] Ken-ichi Katsumata, Yukiaki Ohno, Koji Tomita, Takaaki Taniguchi, Nobuhiro Matsushita, and Kiyoshi Okada, *Applied Materials & Interfaces*, **4**(9), (2012), 4846–4852.
- [24] Yusuke Morishita et.al., *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **117**(3), (2009), 320-325
- [25] D. Chen, L. Gao, P. Zhang, *Chemistry Letters*, **32**, (2003), 996-997.
- [26] S. Tamura, M. Iwaoka, Y. Sato, M. Kobayashi, M. Kakihana, K. Tomita, *Chem. Lett.*, **47**(10) (2018) 1282.
- [27] E. Azuel, *Proceeding of the IEEE*, **61**, (1973), 758
- [28] 松本和子, 希土類元素の科学, 朝倉書店, (2008)
- [29] 足立吟也, 希土類の科学, 化学同人, (1999)
- [30] Simon Cotton 著, 足立吟也 監修, 希土類とアクチノイドの化学, 丸善, (2008)
- [31] S. Tanabe, *Kidorui*, **23** (2014) 67 (in Japanese)
- [32] H. Chen, Q. Huang, J. Xu, B. Wang, Z. Lin, J. Zhou, and Y. Wang, *J. Mater. Chem. C*, **4** (2016) 2374-2381.
- [33] Q. Liu, X. Li, B. Zhang, L. Wang, Q. Zhang, and L. Zhang, *Ceramics International*, **42**(14) (2016) 15294-15300.
- [34] L. Zhang, Q. Liu, N. Ding, H. Yang, L. Wang, and Q. Zhang, *J. Alloys and Compounds*, **642** (2015) 45-52
- [35] X. Yin, J. Yao, Y. Wang, C. Zhao and F. Huang, *J. Luminescence*, **132**(7) (2012) 1701-1704
- [36] A. Fu, C. Zhou, Q. Chen, Z. Lu, T. Huang, H. Wang, and L. Zhou, *Ceramics International*, **43**(8) (2017)
- [37] P. Rawat, S.K. Saroj, M. Gupta, G.V. Prakash, and R. Nagarajan, *Journal of Fluorine Chemistry*, **200** (2017) 1-7
- [38] S. Tamura, M. Iwaoka, Y. Sato, M. Kobayashi, M. Kakihana, and K. Tomita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **30**(4) (2017) 507-512
- [39] M. Kakihana, K. Tomita, V. Petrykin, M. Tada, S. Sasaki, and Y. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **43** (2004) 4546-4548
- [40] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 751-767.
- [41] Y. Q. Jia, *J. Solid State Chem.*, **95** (1991) 184.
- [42] Koji Tomita, Valery Petrykin, Makoto Kobayashi, Motoo Shiro, Masahiro Yoshimura and Masato Kakihana, *Angew. Chem. Int. Ed*, **45**, (2006), 2378-2381.

- [43] M. Kobayashi, Valery Petrykin and Masato Kakihana, *Chem. Mater.* **19**, (2007), 5373-5376.
- [44] M. Kobayashi, Masaru Tada, Motoo Shiro, Valery Petrykin, Minoru Osada and Yoshiyuki Nakamura, *Journal of the Ceramic Society of Japan.* **115**(12), (2007), 835-839.
- [45] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *Journal of the American Chemical Society*, **131** (17), (2009), 6050-6051.
- [46] D Reyes-Coronado et al., *Nanotechnology*, **19**, (2008), 145605.
- [47] Qiuling Tay, Xinghui Wang, Xin Zhao, Jindui Hong, Qing Zhang, Rong Xu and Zhong Chen, *Journal of Catalysis*, **342**, (2016), 55–62.
- [48] M. Gärtner, V. Dremov, P. Müller and H. Kisch, *Chem Phys Chem*, **6**, (2005), 714 – 718.
- [49] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, (1972), 37–38
- [50] 橋本 和仁, 藤嶋 昭, 図解 光触媒のすべて, (オーム社, 2012)
- [51] R. Aveyard, Bernard P. Binks and John H. Clint, *Advances in Colloid and Interface Science*, **100 – 102**, (2003), 503–546.
- [52] C. Solans , P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar and M.J. Garcia-Celma, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **10**, (2005), 102–110.
- [53] Kohei Kasuya, Yasushi Sato, Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Masato Kakihana and Koji Tomita, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **32(4)**, (2019), 593-596
- [54] Kohei KASUYA, Md. SHAHIDUZZAMAN, Makoto KOBAYASHI, Shu YIN, Masato KAKIHANA and Koji TOMITA, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2021 年 10 月 7 日に掲載受理

研究業績

学術論文

- 1) Kohei KASUYA, Md. SHAHIDUZZAMAN, Makoto KOBAYASHI, Shu YIN, Masato KAKIHANA, Koji TOMITA, "Synthesis of Brookite-type TiO₂ Nanoparticles by Emulsion-Assisted Hydrothermal Method using Titanium Glycolate Complex", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **129**(12), (2021.12), 720-724
- 2) Kohei Kasuya, Yasushi Sato, Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Masato Kakihana and Koji Tomita, "B-site-ordered double-perovskite oxide up-conversion phosphors doped with Yb and Ho, Er, or Tm", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **32**(4), (2019.11), 593–596
- 3) Natsumi Morooka, Sayaka Tamura, Kohei Kasuya, Koji Tomita, "Tm, Yb ドープ BaGd₂ZnO₅ アップコンバージョン蛍光体の合成と発光特性評価", *Journal of Advanced Science*, **30**, (2018.9), 30106-1–30106-4

学会・学術集会発表

- 1) 粕谷 航平、富田 恒之、金子哲也、磯村 雅夫、小林 亮、朝倉裕介、垣花 真人、"有機ペロブスカイト型太陽電池への応用へ向けたエマルジョンを用いた Brookite 型 TiO₂ ナノ粒子の合成"、日本セラミックス協会 2021 年年会、国内集会、2021.3.25、口頭
- 2) 粕谷 航平、朝倉 裕介、殷 シュウ、垣花 真人、富田 恒之、"4 つの結晶多形の二酸化チタンナノ粒子を用いた有機ペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層の作製"、第 20 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会、国内集会、2020.12.3-7、ポスター
- 3) 粕谷 航平、山口 航太、長谷川 将太、勝又 哲裕、富田 恒之、Sem Visal、磯村 雅夫、小林 亮、垣花 真人、"Brookite 型 TiO₂ ナノ粒子を用いた有機ペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層の作製"、日本セラミックス協会 2020 年年会、国内集会、2020.3.18-20、ポスター
- 4) K. Kasuya, S. Tamura, Y. Sato, M. Kobayashi, H. Kato, M. Kakihana and K. Tomita, "Optimization of doping amount of upconversion phosphor by parallel synthesis using complex gelation method"、Material Reseach Meeting 2019、国内集会、2019.12.10-14、ポスター
- 5) 粕谷航平、勝又哲裕、富田恒之、Sem Visal、磯村雅夫、小林亮、垣花真人"題目:有機ペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層に向けた Brookite 型酸化チタンナノ粒子の合成"、第 19 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会、国内集会、2019.12.12-13、ポスター
- 6) 粕谷航平、勝又哲裕、富田恒之、Sem Visal、磯村雅夫、小林亮、垣花真人、"有機ペロブスカイト型太陽電池に向けたブルカイト型酸化チタン粒子の合成"、日本化学会秋季事業 第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2019、国内集会、2019.10.15-17、ポスター

- 7) 石井海人夢、粕谷航平、富田恒之、佐藤泰史、垣花真人、”希土類ドーパダブルペロブスカイト酸化物の合成とアップコンバージョン発光特性評価”、日本化学会秋季事業 第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2019、国内集会、2019.10.15-17、ポスター
- 8) 粕谷航平、佐藤泰史、小林亮、加藤英樹、垣花真人、富田恒之、”B-site-ordered double-perovskite oxide up-conversion phosphors doped with Yb and Ho, Er, or Tm”、第 36 回国際フォトポリマーコンファレンス、国内集会、2019.6.24-27、口頭
- 9) 石井海人夢、中里暢宏、粕谷航平、富田恒之、”Er-Yb 共ドーパダブルペロブスカイト酸化物の合成とそのアップコンバージョン発光特性”、30th '18 SAS Symposium、国内集会、2018.11.8-9、ポスター
- 10) 粕谷航平、富田恒之、佐藤泰史、小林克、加藤英樹、垣花真人、”La₂MgTiO₆:RE, Yb, Eu (RE = Ho, Tm) の作製と評価”、第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、国内集会、2018.10.23-25、ポスター
- 11) 粕谷航平、富田恒之、佐藤泰史、小林克、加藤英樹、垣花真人、”ペロブスカイト型酸化物アップコンバージョン蛍光体の合成と評価”、第 34 回希土類討論会、国内集会、2018.5.15-16、ポスター
- 12) 粕谷航平、富田恒之、佐藤泰史、小林克、加藤英樹、垣花真人、”Ho-Yb 共ドーパ RE₂TiZnO₆(RE=Y,Gd,La) の作製とアップコンバージョン発光特性の評価”、日本セラミックス協会 2018 年年会、国内集会、2018.3.15-17、ポスター
- 13) 諸岡夏美、田村紗也佳、粕谷航平、富田恒之、”Tm,Yb ドープ BaGd₂ZnO₅ アップコンバージョン蛍光体の合成と発光特性評価”、'17 SAS Symposium、国内集会、2017.11.23-24、ポスター
- 14) 粕谷航平、田村 紗也佳、富田恒之、佐藤泰史、小林克、加藤英樹、垣花真人、”Tm と Yb を共ドーパした RE-Ta 及び RE-Nb 複合酸化物のアップコンバージョン発光特性”、第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、国内集会、2017.10.17-19、ポスター
- 15) 粕谷航平、富田恒之、佐藤泰史、小林克、加藤英樹、垣花真人、”ペロブスカイト系結晶構造の複合酸化物アップコンバージョン蛍光体の合成と評価”、日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム、国内集会、2018.9.19-21、口頭
- 16) 粕谷航平、富田恒之、佐藤泰史、小林克、加藤英樹、垣花真人、”Ho-Yb 共ドーパ希土類 Ta/Nb 複合酸化物のアップコンバージョン発光特性の評価”、日本セラミックス協会 2017 年年会、国内集会、2017.3.17-18、ポスター
- 17) 荒井伸亮、田村紗也佳、東海林千尋、笹原新平、田中將基、粕谷航平、富田恒之、”新規母体結晶 LaAlO₃ の作製とそのアップコンバージョン発光特性”、'16SAS シンポジウム、国内集会、2016.11.24-25、ポスター

謝辞

東海大学総合理工学研究科 富田恒之准教授には、博士課程における指導教員としてご指導、および、学部 4 年生での卒業研究、修士課程、そして現在に至るまで 6 年間にわたりお世話になりました。研究や発表に対して悩んでいたときや質問した際に多くのアドバイスや助言を頂きました。また行き詰っているときなど、親身になって相談に乗っていただいたり、フォローを入れて下さったりと多岐に渡り支援をしてくださりました。この 6 年間を経て、多くの分野に触れさせていただいたことで、研究に対する姿勢や考え方など様々なことを学べました。深く感謝いたします。

本論文の審査にあたり、富田恒之准教授をはじめ、東海大学総合理工学研究科 岩岡道夫教授、同伊藤健教授、同大場武教授、同岩森暁教授に多くのご意見やご助言をいただきました。ここに感謝申し上げます。

東海大学総合理工学研究科 岩岡道夫教授には、本研究を行うにあたって、副指導教員を快諾してくださり、誠にありがとうございます。

また、研究に対して助言や提案をくださった先輩や同期、後輩といった富田研究室のメンバーには研究生活において非常に支えていただきましたことをここに感謝申し上げます。

本論文においては特に令和 3 年度現在修士 2 年である石井さん、森川さんには助けていただきました。心より感謝申し上げます。

最後になりますが、大学院への進学に対して、自分が今進んでいる道に対して理解を示し、大丈夫だからと後押しをしてくれた家族に深く感謝申し上げます。

本論文は、非常に多くの方々のご支援を賜り完成に辿り着いたものです。
今一度、ご協力してくださった皆様に感謝を込めて謝辞とさせていただきます。

粕谷 航平