

論文の要旨

題 目: Synthesis of Cesium Tungsten Bronze Nanoparticles by Spray Pyrolysis
and Their Optical Properties

(噴霧法によるセシウムタングステンブロンズナノ粒子の合成と光学特性)

氏 名 中倉 修平

本論文では、六方晶構造の酸化タングステンとセシウムタングステンブロンズのナノ粒子を噴霧熱分解法により合成し、透明赤外吸収機構およびフォトクロミックな特性（光着色性）の評価を行った。

第1章では、まず、ナノ粒子の合成方法を気相、液相、固相法に分類し、噴霧法の特徴を中心にまとめた。次に、透明赤外吸収材料として実用化されているセシウムタングステンブロンズの結晶構造や合成方法、赤外吸収特性の原理や最近の研究動向についてまとめた。最後に、全5章に及ぶ本論文の構成を説明し、本論文の目的は、噴霧熱分解法によるセシウムタングステンブロンズのナノ粒子合成とその光学特性の評価であることを述べた。

第2章では、噴霧熱分解法により六方晶構造のセシウムタングステンブロンズのナノ粒子を合成するため、六方晶構造の酸化タングステンのナノ粒子を噴霧熱分解法によりワンステップで合成した。一般的な酸化タングステンのナノ粒子は、室温で安定相の単斜晶構造の酸化タングステンであることが多い。一方、六方晶構造の酸化タングステンのナノ粒子は結晶中のc軸方向に形成された5Åほどの六方晶チャンネルの存在により高い反応性を示すことが知られている。この六方晶構造の酸化タングステン粒子は、脱水法や水熱合成法によりガスセンサー等の応用に向けて研究されてきた。噴霧熱分解法による酸化タングステンの粒子合成に関するこれまでの研究では、炉体温度を1000°C以上とすることで熱分解反応の途中過程で形成する非晶質状態の酸化タングステン粒子の表面が昇華するため、六方晶構造のタングステン粒子が部分的に析出することが示された。本研究では、熱分解反応過程における非晶質状態の酸化タングステン粒子をその中心部まで昇華させるため、噴霧熱分解法のキャリアガスを減少させることとした。これにより噴霧熱分解法における炉体内部を通過する粒子の滞留時間が増加するため、粒子の昇華現象が促進され、単相の六方晶酸化タングステンのナノロッドをワンステップで合成した。つまり、噴霧熱分解法による六方晶セシウムタングステンブロンズのナノ粒子合成に必要な実験条件を理解した。

第3章では、噴霧熱分解法により六方晶構造のセシウムタングステンブロンズのナノ粒子を合成したところ、結晶の骨格を形成するタングステンが面状に欠損していることを見出した。六方晶構造のセシウムタングステンブロンズのナノ粒子は、可視透過性を有しながら近赤外光を選択的に吸収する透明赤外吸収材として普及が進む。その赤外吸収特性は、セシウムおよび酸素欠損からW-5d軌道に供給される電子による局在表面プラズモン共鳴とポーラロン吸収の共存に基づく提案されており、セシウム量や酸素欠損量を変えたときの結晶構造や光学特性に与える影響はこれまで十分に調べられてきた。一方、セシウムタングステンブロンズの結晶構造中のタングステン量を変えたときにその結晶構造や光学特性が受ける影響はこれまでに調査されてこなかった。本研究では、噴霧熱分解法の数百度以上の高温場から室温までの急冷プロセスを利用することでタングステンの欠損を含む六方晶タングステンブロンズのナノ粒子に成功した。リートベルト解析によると、タングステン欠損の影響で、a軸方向の格子定数が短縮化されおり、赤外吸収特性を示さなかった。後工程として還元処理を行うと、その炉体温度の上昇によりタングステン原子は結晶中で再配列して欠損構造が

徐々に消失した。同時に、短縮化されていた格子定数は固相法により合成された値に漸近し、赤外吸収特性が発現した。これらの結果は、タングステンの欠損構造が結晶構造および赤外吸収特性に大きな影響を与える因子であることを明確にした。また、噴霧熱分解法と還元処理の組み合わせは、結晶構造および赤外吸収の強さを幅広く制御する方法として有効であることを示した。今後、噴霧熱分解法により結晶中に導入される欠損構造に着目したさらなる研究開発や、欠損構造の制御の観点に立った研究開発が望まれる。

第4章では、前章で合成した六方晶セシウムタングステンブロンズのナノ粒子（以下、噴霧粒子）は、固相法で合成した粒子（以下、固相粒子）よりもフォトクロミックな安定性の高い粒子であることを示した。一般的にフォトクロミック現象とは、UV光などの光照射による着色現象であり、樹脂等に含まれるプロトン化セシウムは固相粒子の粒子表面に存在するセシウムの脱離したサイトに容易に侵入して H_xWO_3 相を形成するため、青色に着色する。この着色現象は可逆変化であるため暗室にて数日以上静置しておけば可逆的に元の色に戻るが可視域における透過率が低下するため実用上、普及に向けた課題として顕在化している。固相粒子の着色の原因となっているセシウムの脱離サイトは、粒子をナノ粒子化するために行う粉碎プロセスに帰する。一方、噴霧粒子に着目すると、析出直後にナノサイズであるため、長時間の粉碎処理を必要とせず、粒子表面のセシウム原子の脱離は少ないことが期待される。本研究では、噴霧粒子および固相粒子の分散した塗布膜をそれぞれ作製し、UV光を照射したときのフォトクロミック特性を評価した。UV光の照射に伴い、固相粒子の膜および噴霧粒子の膜ともに初期の5分はわずかに着色したが、5分以降における噴霧粒子は着色しにくくなった。一方、固相粒子の透過率はUV光の照射時間に比例して減少し続けた。UV光の照射前と20分の照射後における光吸収の変化量を比較すると、噴霧粒子の変化量は固相粒子の変化量と比較して1/5程度であった。これらの結果は噴霧粒子のフォトクロミックな不安定性（着色性）が改善されたことを示す。そのメカニズムを理解するため、粒子表面のセシウム原子を原子分解能の電子顕微鏡により直接、観察すると、噴霧粒子は粒子表面のセシウム原子の脱離が固相粒子よりも少ないことが明らかとなった。つまり、噴霧熱分解法は粒子の最表面近傍までセシウムの充填されたナノ粒子の合成を可能とし、それはフォトクロミックな安定性に寄与した。

第5章では、本研究で得られた成果を総括した。