

1.5 μm 帯長残光示す無機ナノプローブの開発

京都大学 地球環境学堂 / 人間・環境研究科 許 健

Development of Inorganic Nano-Probe with 1.5 μm Long Persistent Luminescence

Jian XU

Graduate School of Global Environmental Studies, Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

外部から光励起を必要としない残光イメージングは、通常励起光によるレーザー加熱効果、細胞の自家蛍光など問題を回避することができる次世代イメージング技術として評価されている。しかし、生体内の空間解像度やイメージング浸透・探索深度を更に増幅のためには、発光域 1000nm 以上、残光強度が強いかつ持続時間が長い新規近赤外(NIR)残光蛍光体の開発は依然困難な課題である。ここで、Ce 三価から Er 三価への持続的な残光エネルギー移動機構を利用し、Ce³⁺、Cr³⁺、Er³⁺ イオン賦活 Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ (x=2.0、2.5、3.0、3.5) ガーネット残光蛍光体(GAGG:Ce-Cr-Er)の開発を行なった。その中で Ce 三価の 5d-4f パリティ許容遷移による 480nm から 780nm の範囲で黄色残光を示した同時に、ガーネットホスト中代表的な Er 三価の ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 遷移による 1450nm から 1670nm の広範囲で近赤外長残光も示す。得られた一連のガーネット固溶体の蛍光(PL)、残光(PersL)、熱ルミネセンス(TL)、蛍光/残光減衰曲線など光学実験結果に基づいて詳しく議論し、GAGG:Ce-Cr-Er ガーネットが第三生体窓での長残光イメージングに適した候補材料であることを示唆されている。さらに、Gd³⁺ の 4f 殻に未成対電子が 7 個を持つことを活用し、この材料が磁気共鳴イメージング(MRI)への応用も期待できる。したがって、GAGG:Ce-Cr-Er 残光ナノ粒子は、生体内深い組織透過性を持つ光学イメージングと高い空間解像度を持つ磁気共鳴イメージングが両方を適用した利点があることで、将来的多モード医療診断用ナノプラットフォームとして期待されている。

Persistent luminescence (PersL) imaging without real-time external excitation has been regarded as the next generation of autofluorescence-free and heating effect-free optical imaging technique. However, in order to acquire improved spatial resolution and deep penetration depth, developing new near-infrared (NIR) persistent phosphors with intense and long duration PersL over 1000nm is still a challenging task. Herein, by utilizing the persistent energy transfer from Ce³⁺ to Er³⁺, we have successfully developed a series of garnet persistent phosphors of Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ (x=2.0, 2.5, 3.0, 3.5) doped with Ce³⁺, Cr³⁺ and Er³⁺ ions (GAGG:Ce-Cr-Er), which exhibit long yellow PersL ranging from 480nm to 780nm mainly due to the 5d-4f parity-allowed transition of Ce³⁺, and NIR PersL in the broad range from 1450nm to 1670nm due to the typical Er³⁺:⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} transition in garnets. Spectroscopic results of photoluminescence (PL), PersL, thermoluminescence (TL) and fluorescence/PersL decay curves of obtained garnet solid-solutions are discussed in detail,

which suggest that GAGG:Ce-Cr-Er garnets with multi-wavelength PersL bands can be a potential candidate for long-term in-vivo optical imaging in the third biological window. Moreover, taking advantage of the Gd^{3+} host ion with seven unpaired electrons in its 4f shell, enhanced positive contrast for magnetic resonance imaging (MRI) also can be expected using this material as a T_1 -weighted agent. Thus, the GAGG:Ce-Cr-Er persistent phosphor in the form of nano-particles possesses the possibility as a dual-mode medical diagnosis platform featuring both the deep tissue penetration for *in vivo* bio-imaging and the high spatial resolution for MRI.

1. はじめに

1-1 残光蛍光体の歴史

残光 (Persistent luminescence, PersL) とは、通常の蛍光 (Photoluminescence, PL) と異なり、励起光遮断後も数分から十数時間以上光り続ける発光現象である。古くは 1602 年のイタリアの Bologna の錬金術師 V.Casciarolo が近くの山で入手した石から金を得ようとして、炭と混ぜて焼いたところ、暗闇で橙色に光る石ができたという話がある。この石は当時の人々に驚きをもって知られ、「Bologna の夜光石」として有名になった¹⁾。この不思議な現象は 1640 年に F.Licetu は「Litheosphorus Sive de Lapide Bononiensi」という本の中でも紹介されている²⁾。今日では、石の主成分である硫酸バリウムが還元されてできた不純物銅イオン (Cu^+) 添加硫化バリウム ($BaS:Cu^+$) がこの実際の残光蛍光体であることが知られている。20 世紀前半以来、夜光塗料の主流となった残光蛍光体は銅とコバルト添加した硫化亜鉛 (ZnS) 材料であり、軍事物質としての需要が高まると放射性元素、例えばプロメチウム、ラジウム、トリチウムなどを共添加して、残光継続時間を長くすることが行われるようになった。それは時計の文字盤等として広く 1990 年代まで普及していた²⁾。1993 年に根本特殊化学の松澤らが、緑色蛍光体として知られていた、二価ユウロピウム (Eu^{2+}) 賦活ストロンチウムアルミネート ($SrAl_2O_4$) にジスプロシウム (Dy^{3+}) を共添加することにより、硫化亜鉛蛍光体よりも 10 倍以上明るく 10 倍以上長く光り続ける $SrAl_2O_4:Eu^{2+}-Dy^{3+}$ 緑色長残光蛍光体を開発した^{3,4)}。この物質は放射性物質や有害物質を一切含んでいないため、夜光塗料として、時計の文字盤や緊急避難用の標識、防災システム等に世界中で広く用いられていることは、皆様も一度は聞いたり、目にしたりしたことがあるであろう。

1-2 近赤外残光蛍光体と生体イメージングへの応用

現在までに多くの長残光蛍光体が報告されているが、発光波長は可視域であることが圧倒的が多い。人間が持つ明視野、暗視野の視感度曲線によれば、明視野で働く錐体細胞は 555nm に、暗視野で働く桿体細胞は 505nm にピークを持つため、視感度が落ちる赤色長残光蛍光体 (例えば 650nm) は、緑色長残光に比べ、放射輝度で 100 倍強く光らないと人間の目には同程度の明るさに見えない。2007 年フランスのグループにより、深赤色 (700nm) 残光蛍光体を光学プローブに用いたバイオイメージングが提案された⁵⁾。人間の目に対して、赤色・近赤外残光は敏感ではないが、紫外・可視光により生体透過率はかなり高い。それ以降、赤色残光蛍光体は、バイオイメージングへの応用が期待されており、新規光学プローブとして、広く研究されている。赤色残光蛍光体を用いた生体イメージングでは、蛍光プローブを生体に注入する前に、紫外線などを照射することで、光エネルギー

ーを材料中に蓄えることができるため、発光を誘起するために生体外から紫外線などの光励起が不要である。つまり、励起光による細胞の自家蛍光、光散乱、光毒性等といった問題を回避することができ、画像を撮影する際に励起光によるノイズ原因がなくなるため、感度の高いイメージングが可能である(図1)。

これまでは、シリコン(Si)半導体 CCD 検出器が利用できる第一生体窓(650-950nm)の波長領域に残光を有する蛍光体においてのみ、バイオイメージングの報告がなされてきた。しかし、1 μm よりさらに長波長の近赤外領域には、2つの生体窓が存在し、1000~1350nmの波長域を第二生体窓、1500~1800nmの波長域を第三生体窓と呼ばれる(図2b)⁶⁻⁸⁾。低損失光ファイバによる20世紀末の急速な光通信システムの発達に伴い⁹⁾、1000~1650nm波長域における高感度インジウムガリウムヒ素(InGaAs)フォトダイオード検出器が普及発展し、バンドギャップ1.1 eVのシリコンでは困難であった第二、第三生体窓のバイオイメージングを可能にした(図2a)。第二生体窓の波長域に発光を示す希土類イオンとして、Yb³⁺、Nd³⁺、Ho³⁺、Pr³⁺などが挙げられる。一方で、第三生体窓の波長域に発光を示す可能性である希土類イオンとして、Er³⁺、Tm³⁺がある。特にEr³⁺の発光波長は1.5 μm 付近と図2aに示すInGaAs検出器の最大感度に位置しており、第二生体窓の波長域に比べ、微

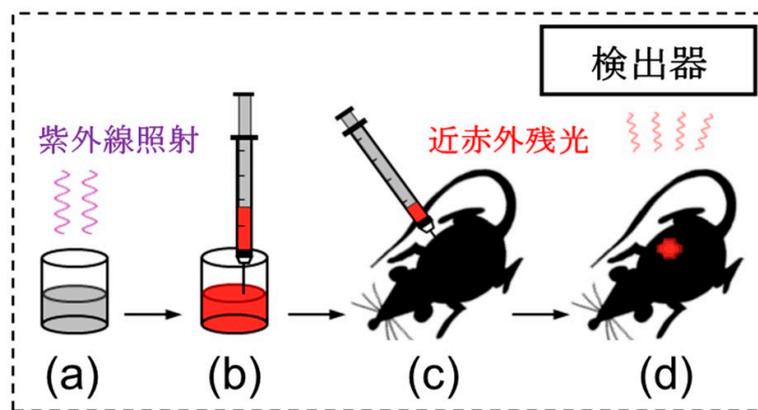


図1. 残光蛍光体を用いた生体イメージングの概念図：(a)紫外線照射；(b)近赤外残光を示す；(c)生体に注入する；(d)残光生体イメージング²⁾

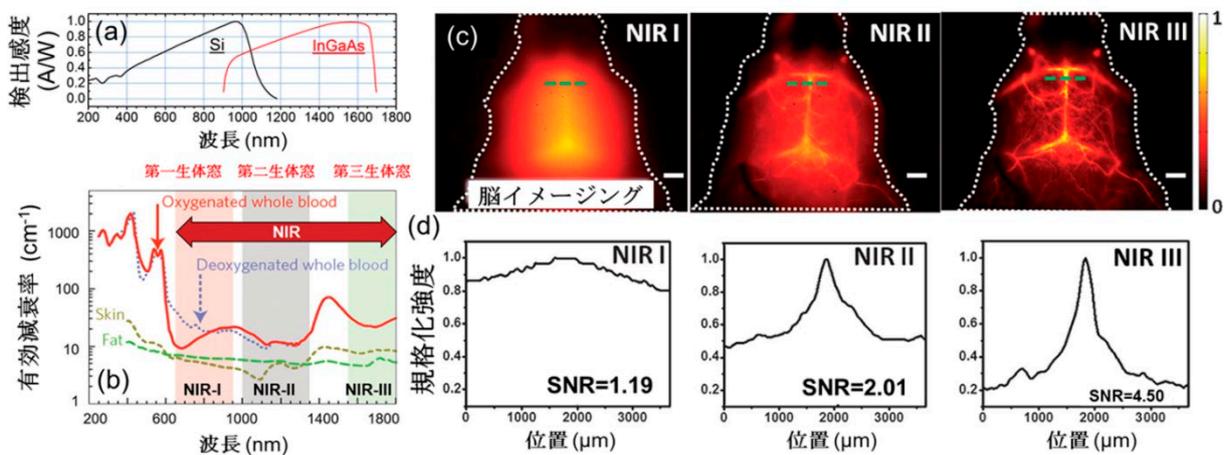


図2. (a) Si と InGaAs 半導体 CCD 検出器の感度曲線；(b)三つの生体窓の波長域と人間の皮膚、脂肪、血液の有効減衰率；(c)三つの生体窓の波長域内マウスの脳血管のイメージング像；(d) 関連信号 - 雑音比^{7,10)}

弱なシグナルでも検出しやすい利点があり、第三生体窓における残光蛍光体の生体イメージング応用が期待されている。さらに、第三生体窓(NIR-III)は第一(NIR-I)、第二生体窓(NIR-II)と比べ、より長波長側にあるため、レイリー散乱損失(波長のマイナス4乗に比例)が小さい。図2cに示すように、第一生体窓、第二生体窓と比べ、第三生体窓におけるマウスの脳血管のイメージング像は、血管の細部まで観察できていることが分かり、高い信号-雑音比を得られ(図2d)、バイオイメージング応用としては第三生体窓が望ましいと考えられる¹⁰⁾。また、近年、紫外線に代わって、近赤外レーザー光を励起源として用い、第二、第三生体窓の蛍光を検出するバイオイメージングの研究が行われている。しかし、808nm近赤外レーザー光励起においても、第三生体窓では生じないものの、第二生体窓の波長域である1000~1400nmでは、肝臓や腸で自家蛍光が生じることが報告されている¹¹⁾。さらに励起光である近赤外光をプローブに照射し続けると、水等の光吸収により熱効果が生じ、細胞が死に組織がダメージを受けてしまうことも同者らにより報告されている¹²⁾。これらのこととInGaAs検出器の感度などを総合的に考慮すると、生体注入後第三生体窓の波長域に励起光不要な残光を示す長残光蛍光体の開発が必要不可欠である。

2. 実験結果と考察

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ は太陽光や蛍光灯照明下では、優れた蓄光性能を示し、30年以上チャンピオン材料であったが、近年普及著しい白色LED(Light Emitting Diode)照明下では、残光特性が劣ることが指摘されていた。一般的に普及している白色LEDは、青色LEDと黄色蛍光体または赤+緑色蛍光体で構成されているため、蛍光灯の様に紫外線や紫の短波長成分を含んでいない。室内照明の変遷に伴い、長残光蛍光体に求められる特性として、LEDスペクトルの構成成分である青色光による蓄光可能な長残光蛍光体の開発が求められている。また、屋外での使用を考えても、少しでも長波長の光で蓄光できた方が良い。なぜならば、太陽光スペクトルのピークは、500nm付近に位置しており、紫外線よりも青色や緑色光の方がはるかに強い放射強度を有するからである。以上の背景に基づき、2013年当研究室の上田(当時助教)らは世界で初めて青色蓄光可能な $\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 添加 $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ガーネット(Yttrium Aluminum Gallium Garnet; YAGG)緑色長残光蛍光体の開発に成功した¹³⁾。従来の $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ 長残光蛍光体とは異なり、LED照明下での蓄光後も非常に強く長い緑色長残光を示すばかりでなく、透光性セラミックスの作製に有利な立方晶系という特徴を併せもつ。通常、長残光蛍光体は、粉末状で合成され、得られた残光蛍光体粉末を塗料や樹脂に混ぜ込み成形することで、蓄光材料が作製されている。しかしながら、これら蓄光材料は、耐水性や機械的強度が高くはなく、また光散乱により試料厚み増による残光輝度の向上(体積効果)が望めない。長残光蛍光体の透光性セラミックスが作製できれば、光散乱が低いため試料内部への蓄光が効率的に行われ、粉末状長残光蛍光体や樹脂コンポジットの蓄光材料と比べて高い残光輝度を実現できる可能性がある。一般の残光蛍光体に目を向けると、例えば $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ は単斜晶系であるように、立方晶系を有する長残光蛍光体はほとんど存在しないため、これまで透光性セラミックス長残光蛍光体の報告は皆無であった。2015年我々は、YAGG: $\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 長残光蛍光体において、高い光学透過率を持つ透光性セラミックスの作製し、体積効果による残光輝度の著しい向上を実現した(図3a)。2.8mm厚のYAGG: $\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 透光性セラミックスの励起光遮断後20分における残光輝度は88mcd/m²であり、YAGG: $\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 不透明セラミック

スの 30 mcd/m^2 と比較して約 3 倍の残光輝度が向上した。なお、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ 粉末と比較しても 60 分後に約 3 倍の残光輝度の向上が得られた(図 3b)。このような透光性化は、屈折率異方性のない立方晶系結晶に限られるため、その候補材料は非常に少なく、本長残光蛍光体は稀有な存在といえる。また、透光性セラミックスの更なる厚型化によりこれまで以上の残光輝度の向上が可能である¹⁴⁻¹⁶⁾。

このガーネット系緑色長残光蛍光体の開発に立脚して、我々はさらに赤色・近赤外残光ガーネット蛍光体を開発した¹⁷⁻²²⁾。代表的な例として Ce^{3+} (電子ドナー兼可視発光中心)、 Cr^{3+} (電子トラップ)、 Er^{3+} (近赤外発光中心) を添加した $\text{GAGG}:\text{Er}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ ガーネットにおいて、 Ce^{3+} から Er^{3+} への持続的エネルギー移動(Persistent energy transfer)を利用し、 Er^{3+} の $4f\text{-}4f$ 遷移に由来する $1.5\sim 1.6\mu\text{m}$ の近赤外残光を実現した。図 4a/b に示すとおり、 540 nm 前後の波長において、 Er^{3+} 吸収波長と $\text{GAGG}:\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ の Ce^{3+} 蛍光波長が重なっているため、二つの離れた発光中心の間に共鳴が生じエネルギー移動が可能である(図 4c)。そのため、 $\text{GAGG}:\text{Er}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ の PL スペクトルにおいて、 Ce^{3+} から Er^{3+} へのエネルギー移動が生じ、 Ce^{3+} の蛍光強度が減少し、 $1.45\sim 1.65\mu\text{m}$ に Er^{3+} の ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に帰属される蛍光が観測された。

青色光励起遮断後 Ce^{3+} の可視残光から Er^{3+} の近赤外残光への残光エネルギー移動によって、可視から近赤外の幅広い長残光スペクトルを得られた(図 5a)。本材料の残光波長 $1.5\sim 1.6\mu\text{m}$ 帯は、既存の長残光蛍光体の中で最長波長であるだけでなく、InGaAs 検出器の感度が最大となる波長でもある。また、青色励起光遮断 10 分後において、 Ce^{3+} から Er^{3+} へのエネルギー移動のため、 $\text{GAGG}:\text{Er}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ の Ce^{3+} による可視残光輝度 (26 mcd/

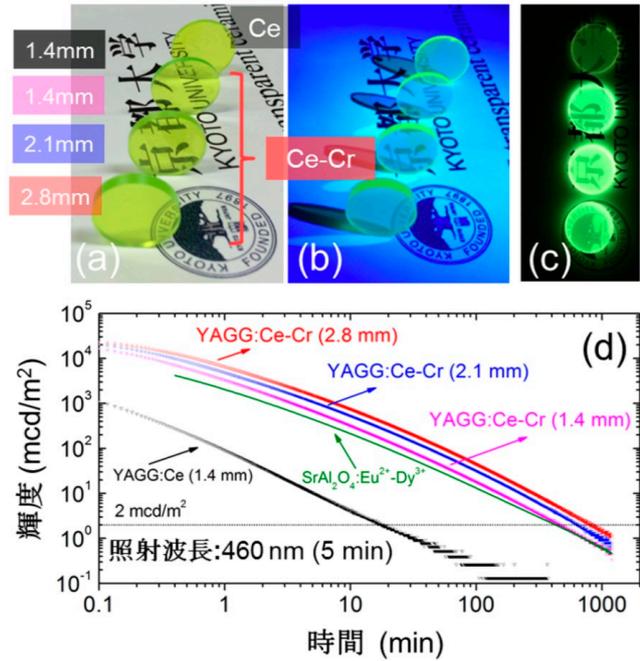


図 3. Ce^{3+} 単独添加と $\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 共添加透光性セラミックスにおける (a) 蛍光灯下; (b) 青色光(460 nm)励起下; (c) 青色光励起遮断 5 分後の外観; (d) 青色光(460 nm) 5 分間蓄光後の長残光減衰曲線¹⁶⁾

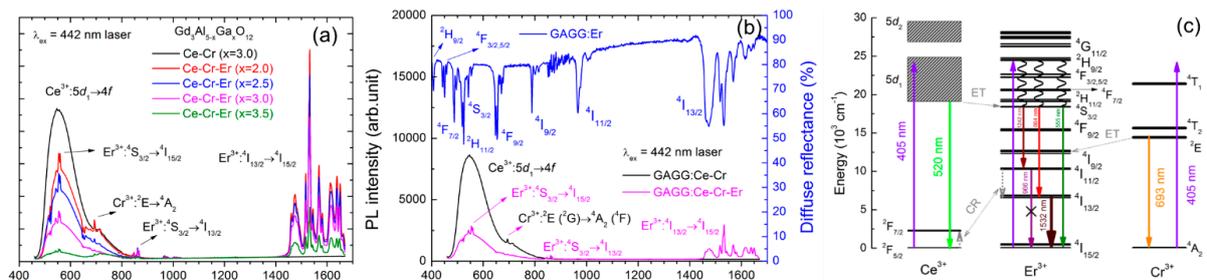


図 4. (a) 青色レーザー(442 nm)励起下各 Ga 置換濃度による $\text{GAGG}:\text{Er}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ の蛍光スペクトル; (b) Er^{3+} 共添加によるエネルギー移動; (c) エネルギー準位図に基づいた Er^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Cr^{3+} 間のエネルギー移動機構

m^2) は $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce^{3+}-Cr^{3+}$ ($94\text{mcd}/m^2$) 試料より低い (図 5b)、近赤外波長域での残光放射輝度は、生体イメージングの代表的参照材料である $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ (波長 700nm) 残光蛍光体の値 ($0.92 \times 10^{-1}\text{cps} \cdot \text{sr}^{-1}\text{m}^{-2}$) より、本材料の放射輝度 ($0.41 \times 10^{-1}\text{mW}^{-1}\text{sr}^{-1}\text{m}^{-2}$) の方が約半分 (図 5c)。青色励起光遮断 15 分後、 Ce^{3+} の可視残光 (可視光 CCD カメラモニター) だけでなく、近赤外残光を $InGaAs$ 半導体 CCD カメラで十分に検出可能であり、同検

出器で、遮断後 10 時間以上近赤外長残光を検出できる。また、Ga 置換量によって、トラップ中心 (Cr^{2+}) とホスト伝導帯下端のエネルギー差が連続調整できるため、可視・近赤外域残光が両方とも残光強度および持続時間が精密に調整できる。

図 6a/b に $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Er^{3+}-Ce^{3+}-Cr^{3+}$ の熱ルミネッセンス (TL) 温度と波長の二次元 (2D) プロットの結果を示す。TL-2D プロットは、低温で光照射後一定昇温速度で試料温度を上昇させ、その時に生じる TL 発光スペクトルを温度に対してプロットしたものである。このプロットから、電子トラップに捕獲された電子が解放される温度がわかり、加えて、一定温度内の残光スペクトル形でもわかる。図 6a から、 $220\sim 300\text{K}$ と $300\sim 400\text{K}$ 、 $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Er^{3+}-Ce^{3+}-Cr^{3+}$ の熱ルミネッセンス (TL) スペクトルおよび TL ピーク温度

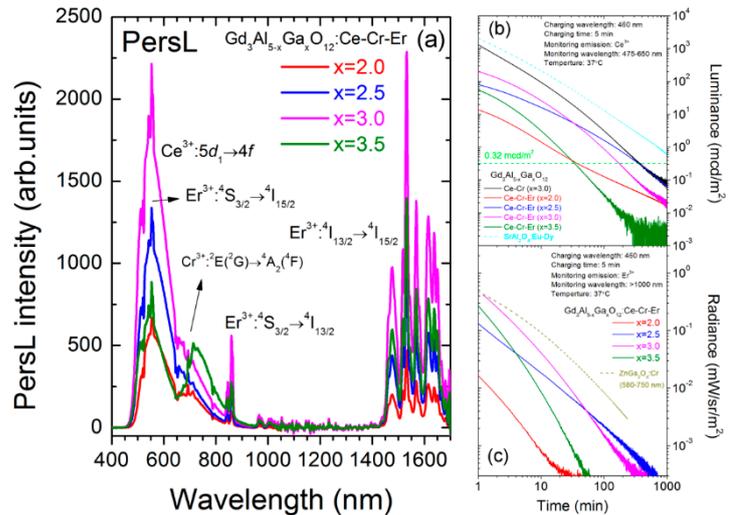


図 5. 青色レーザー (442nm) 励起遮断後各 Ga 置換濃度による $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Er^{3+}-Ce^{3+}-Cr^{3+}$ の残光スペクトル: (b) 残光減衰曲線 (可視光範囲); (c) 残光減衰曲線 (近赤外範囲)

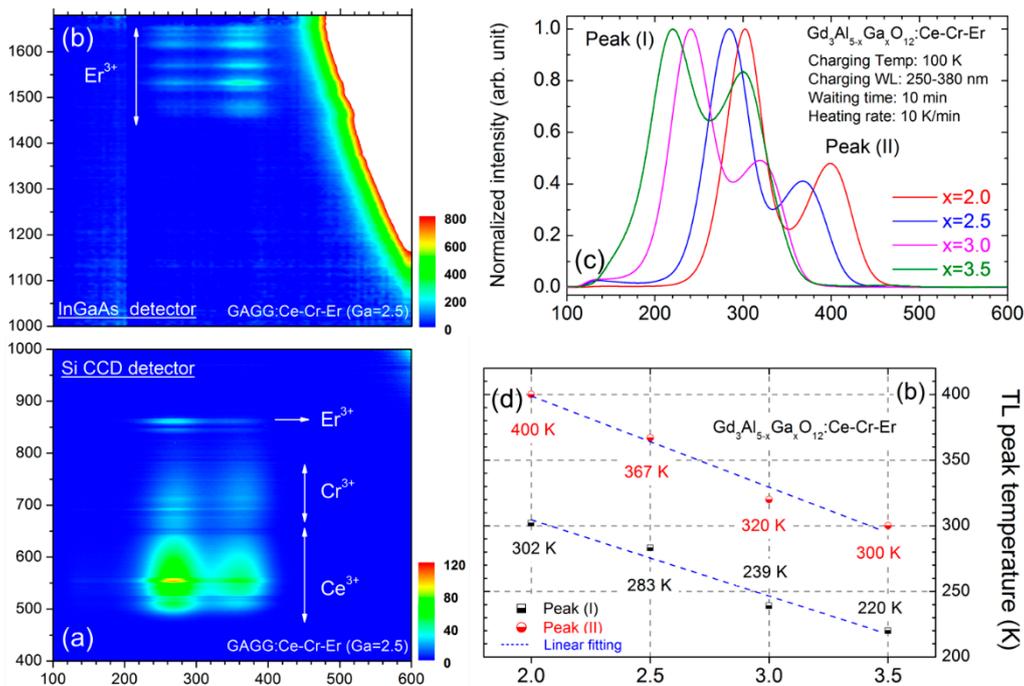


図 6. (a), (b) $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Er^{3+}-Ce^{3+}-Cr^{3+}$ 試料の温度と波長の二次元プロット; (c), (d) 各 Ga 置換濃度による $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Er^{3+}-Ce^{3+}-Cr^{3+}$ の熱ルミネッセンス (TL) スペクトルおよび TL ピーク温度

Er³⁺-Ce³⁺-Cr³⁺ の Ce³⁺ と Cr³⁺ に帰属される熱ルミネッセンスピークに加えて、強い黒体輻射以外 1.5~1.6μm 近赤外領域に Er³⁺ の熱ルミネッセンスピークが観測された。また、図 6c/d において Ga 添加量によって、TL ピークが線形連続変換のため、実際に使う環境温度によって、最適残光強度を示す残光蛍光体が自由に選択できる。

3. 結論

通常の生体イメージングは生体外部から紫外線などの励起光源を照射しながら深赤色(第一生体窓)で蛍光を示すプローブを用いることが多いが、今回開発した材料はより光散乱損失が低く、生体透過性の高い長波長で、かつ半導体検出器の最も感度の高い波長域で、励起源照射不要の 1.5μm 帯長残光を示す。この材料を用いれば、照射紫外線による周囲の生体自家蛍光による雑音発光を防ぐことができ、信号/雑音比が高く、かつ高感度の生体イメージングが可能となる。今後、Er³⁺ 賦活長残光材料のナノ粒子化&抗体の表面修飾することにより、マウスを用いて近赤外長残光生体イメージングの実証実験を行う予定である。また、本助成金を使って開発した残光蛍光体は、残光波長を自由にデザインできることを示した研究の一例でもあり、今後の様々な波長の残光蛍光体の開発が進むと考えられる。

4. 謝辞

本研究の一部は令和三年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受け行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

5. 参考文献

- [1] J. Xu, S. Tanabe, *J. Lumin.*, **2019**, 205, 581-620.
- [2] J. Xu, M. Back, S. Tanabe, 'Chapter 11: Near-Infrared Phosphors with Persistent Luminescence over 1000nm for Optical Imaging' "*Phosphor Handbook (3rd edition) edited by Ru-Shi Liu and Xiao-Jun Wang*", Taylor&Francis (CRC Press), 363-418, 2021.
- [3] 村山義彦, 「日本の夜光史」2007, (日本夜光工業会)
- [4] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 2670-2673.
- [5] Q. le Masne de Chermont, C. Chanéac, J. Seguin, F. Pellé, S. Maîtrejean, J. P. Jolivet, D. Gourier, M. Bessodes, and D. Scherman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, 104, 9266-9271.
- [6] E. Hemmer, N. Venkatachalam, H. Hyodo, A. Hattori, Y. Ebina, H. Kishimoto, and K. Soga, *Nanoscale*. **2013**, 5, 11339-11361.
- [7] E. Hemmer, P. Acosta-Mora, J. Méndez-Ramos, and S. Fischer, *J. Mater. Chem. B*. **2017**, 5, 4365-4392.
- [8] J.-C. G. Bünzli, *J. Lumin.*, 2016, 170, 866-878.
- [9] S. Tanabe, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2015, 6, 305-328.
- [10] S. Diao, J. L. Blackburn, G. Hong, A. L. Antaris, J. Chang, J. Z. Wu, B. Zhang, K. Cheng, C. J. Kuo, and H. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 14758-14762.
- [11] B. del Rosal, I. Villa, D. Jaque, and F. Sanz-Rodríguez, *J. Biophotonics*. **2016**, 9 (10), 1059-1067.

- [12] D. Jaque, C. Richard, B. Viana, K. Soga, X. Liu, and J. G. Sole, *Adv. Opt. Photonics*. **2016**, 8, 1-103.
- [13] J. Ueda, K. Kuroishi, and S. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, 104, 101904 (4 pp).
- [14] 上田純平, 許健, 田部勢津久, *セラミックス*, 2017, 52 (4), 258-261.
- [15] 田部勢津久, 上田純平, 許健, *化学工業*, 2015, 66 (9), 677-682.
- [16] J. Xu, J. Ueda, K. Kuroishi, and S. Tanabe, *Scr. Mater.*, **2015**, 102, 47-50.
- [17] J. Xu, J. Ueda, Y. Zhuang, B. Viana, and S. Tanabe, *Appl. Phys. Express*. **2015**, 8, 042602 (4 pp).
- [18] J. Xu, J. Ueda, and S. Tanabe, *Opt. Mater. Express*. **2015**, 5, 963-968.
- [19] J. Xu, S. Tanabe, A. D. Sontakke, and J. Ueda, *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, 107, 081903 (4 pp).
- [20] J. Xu, J. Ueda, and S. Tanabe, *J. Mater. Chem. C*. **2016**, 4, 4380-4386.
- [21] J. Xu, J. Ueda, and S. Tanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2017**, 100, 4033-4044.
- [22] J. Xu, D. Murata, J. Ueda, and S. Tanabe, *J. Mater. Chem. C*. **2016**, 4, 11096-11103.