

平成 22 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究(A)  
 研究期間：2006～2009  
 課題番号：18206069  
 研究課題名(和文) 水を利用した新規グリーンプロセスによるナノ光結晶：難水溶性金属の親水錯体化技術  
 研究課題名(英文) Synthesis of nanophotocrystals via novel green process using water: Solubilization of non-water-soluble metals into water based upon complexation  
 研究代表者 垣花 真人 (KAKIHANA MASATO)  
 東北大学・多元物質科学研究所・教授  
 研究者番号：50233664

研究成果の概要(和文)：環境負荷の最も低い液体である「水」を溶媒に用いる新しいグリーンプロセスによる光機能ナノセラミックス(ナノ光結晶)の作製を行った。本研究では、光機能セラミックスの基幹元素としてしばしば用いられる Si、Ta、Nb の水溶化に成功した。Si は非水溶性のテトラエトキシシランにプロピレングリコールを作用させ、配位子交換反応を行うことで新規水溶性 Si 化合物(WSS)を合成することに成功した。Ta および Nb はペルオキソ錯体として溶解した後、乳酸などのヒドロキシカルボン酸を作用させることで安定な水溶性錯体を形成することを見出し、乳酸 Ta 錯体の単結晶 X 線回折測定から分子構造の決定に成功した。また、水溶性 Ti 錯体を用いて水を溶媒とした水熱反応を利用することでアナターゼ、ブルッカイト、ルチル、ブロンズの 4 種の結晶構造をもつ TiO<sub>2</sub> を作り分けることに成功した。この中で特にブルッカイトは高い光親水化速度を示し、ガラスやミラー等のセルフクリーニングや防曇コート剤としての応用が期待できる。さらに、WSS を中心とした並列合成スキームによって、蛍光体材料の組成精密化と高輝度化に成功した。この並列合成スキームは比較的簡易な装置で実施可能であり、同時に数十サンプルの合成ができるため材料の高機能化や新規機能の探索に極めて有用な技術である。

研究成果の概要(英文)：In this study we developed new water-soluble compounds as precursors for photo-functional ceramics and synthesized high-performanced photoceramics using water as a processing solvent. We succeeded in development of new Si, Nb, and Ta water-soluble compounds through chemical complexation techniques. Our newly developed aqueous solution method using these compounds enabled us not only to prepare materials having properties superior to those for materials synthesized by the conventional method but also to provide highly morphologically controlled particles. Another important achievement in this study includes establishment of the new parallel synthetic scheme using water-soluble Si compound, which made possible to find quickly optimal compositions of high-brightness phosphors.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	18,200,000	5,460,000	23,660,000
2007 年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2008 年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2009 年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
総計	38,400,000	11,520,000	49,920,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学／無機材料・物性

キーワード：水、グリーンプロセス、ナノ光結晶、水溶性金属錯体、フォトセラミックス

## 1. 研究開始当初の背景

Ti、Zr、Nb、Ta、Si、Bi は、光学結晶や光触媒あるいは蛍光体など、高機能ナノフォトセラミックスに不可欠な元素群であり、工業的に大量に利用されている。しかしこれらの元素の化合物の多くは、水に馴染まないという理由から、セラミックス製造過程において、水と対極にある毒性有機溶媒や腐食性強酸性水溶液と一緒に使われるのが一般的である。その一方で、水は安全・安価であり、環境工学的にも経済的にも理想的なプロセス溶媒であるので、Ti や Ta あるいは Si の水溶化を可能にする親水錯体化学技術の開発が産業界からも強く望まれていた。

研究代表者等は、水溶液中で安定に存在できる Ti や Nb あるいは Ta 錯体の開発を独自に行うと共に、Si や Bi の水溶化を目指した研究にも着手し、低環境負荷プロセスでありながら、セラミックスの高機能化も同時に達成できる水溶液プロセスの研究に注力してきた。特に、水溶性 Ti 錯体を熱水中で加水分解させることにより、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトおよびブロンズ型の4つの酸化 Ti 多形を選択的に合成できることを明らかにし（富田、垣花他, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 2378.）、併せて TiO<sub>2</sub> 多形粒子の形態制御技術の開発に成功するなど、関連分野に大きなインパクトを与えた。

またフォトセラミックスの新物質探索は遅れており、特に組成の制御やドーパントの均一分散の達成が困難な従来法に依存する限り、新物質の探索は容易でなかった。研究代表者等は、組成制御とドーパントの均一分散に優れる水溶液錯体化学法をベースとした並列合成スキームによる物質探索の手法の応用展開に成功し、高い評価を得ている。

以上のような背景から、水溶液ベースの合成法を実現できる新規水溶性化合物の開発および開発された水溶性化合物を用いたフォトセラミックスの合成や新規フォトセラミックス探索法の開発に着手した。

## 2. 研究の目的

本研究では、①難水溶性元素の水溶化を可能にする親水錯体化学技術を開発すること、②安全な水を溶媒とした環境調和型水溶液プロセスによるナノフォトセラミックスの合成法を確立すること、③水溶液プロセスによる形態制御技術に基づくフォトセラミックスの高機能化を達成すること、④並列合成スキームを用い、白色 LED などの応用展開が可能な新規ナノフォトセラミックスを探索すること、以上の4項目を主目的とした。水溶液錯体化学をキーワードとし、水溶液を反応場とする水溶液プロセスを駆使し、ナノフォトセラミックスの高度機能開拓と新物質の発見を最終目標とした。

## 3. 研究の方法

以下に①～④の目標に対して行った研究の方法を示す。

### ①難水溶性元素の水溶化を可能にする親水錯体化学技術の開発

Ta の水溶化では TaCl<sub>5</sub> を出発原料とし、これをアルコールに溶解後、アルカリを加えることで含水酸化物を沈殿させた。この含水酸化物を単離後、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> 水を作用させることでペルオキシ Ta 錯体として溶解し、ここへ種々の錯形成剤を加えて水溶性 Ta 錯体を作製した。Nb の水溶化では金属 Nb 粉末を H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> 水に作用させることでペルオキシ Nb 錯体として溶解し、ここへ種々の錯形成剤を加えることで水溶性 Nb 錯体の作製を試みた。Si の水溶化では Si(OEt)<sub>4</sub> を原料に用い、ここへ各種グリコールを添加し、触媒を加えてエトキシ基とグリコールとの配位子置換反応を行うことで水溶化を試みた。

### ②安全な水を溶媒とした環境調和型水溶液プロセスによるナノフォトセラミックスの合成法の確立

新たに開発した一連の水溶性 Ti 化合物を原料に用い、それらを 200℃前後という温和な条件で水熱処理することで様々な結晶構造をもつ TiO<sub>2</sub> を合成し、それらの光触媒活性を調査した。また、新たに開発した水溶性 Ta 錯体を原料とし、Na イオン共存下で水熱処理することで、通常の焼成法では得られない欠陥パイロクロア型 Na<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> を合成した。

水を溶媒とし、クエン酸などの安価で無害な有機分子により錯体を形成し、それをゲル化することで構成元素を均一分散させ、焼成することで均質で相純度の高い目的物セラミックスが得られるアモルファス金属錯体法によって、Ti 系、Nb 系水分解光触媒の合成とその活性評価を行った。

### ③水溶液プロセスによる形態制御技術に基づくフォトセラミックスの高機能化

ペルオキシ Ti 酸錯体にヒドロキシカルボン酸を添加することにより作製した水溶性 Ti 錯体の水熱処理による TiO<sub>2</sub> 光触媒の合成において、開始水溶液にカルボン酸やアミンなどを添加物として加えることで、生成する TiO<sub>2</sub> 粒子の形態制御を試みた。得られた形態制御技術に基づいて、高光触媒活性を示す TiO<sub>2</sub> の形態の探索を試みた。

### ④並列合成スキームの開発とそれによる新規ナノフォトセラミックスの探索

開発した新規水溶性 Si 化合物を原料として、並列合成スキームによる高輝度蛍光体の合成を行った。従来用いられていた Si 原料は Si(OEt)<sub>4</sub> などの加水分解しやすい化合物であり、また揮発性をもつため水を溶媒とする合成法の原料には不向きであった。これを解決するため本研究課題では新たに水溶性 Si 化合物(WSS)を開発し、水蒸気を含む大気

雰囲気下で、水を溶媒とした合成を可能にした。水溶液中に WSS および種々の金属原料を溶解させ、必要に応じてゲル化剤を加え、加熱することで構成元素が均質に混ざり合った前駆体を作製した。この前駆体を焼成することで酸化蛍光体を合成した。この合成手順は全て大気雰囲気下で実行でき、短時間の溶液混合後、加熱するという極めてシンプルな工程のため、数十サンプルを同時に合成することができる。この並列合成スキームにより、Si 系高輝度蛍光体の合成とその組成の精密な最適化を行った。

#### 4. 研究成果

以下に①～④の目標に対して得られた研究成果を示す。

##### ①難水溶性元素の水溶化を可能にする親水錯体化学技術の開発

多種多様の錯形成剤を試し、このうち乳酸を用いることで水溶性 Ta 錯体が得られることを見出した。得られた水溶性 Ta 錯体は安定性が高く、長期保存も可能であり、水溶媒を利用できる新しい Ta 原料である。この錯体の単結晶の育成に成功し、単結晶 X 線回折測定によってその錯体の分子構造決定に成功した。得られた錯体は図 1 のような構造で、Ta<sub>2</sub> 原子を含む 2 核錯体で乳酸とペルオキシ基が Ta 原子に配位して立体障害を作り、同時に錯体全体として負電荷を持たせることで加水分解反応を抑制し安定化している。

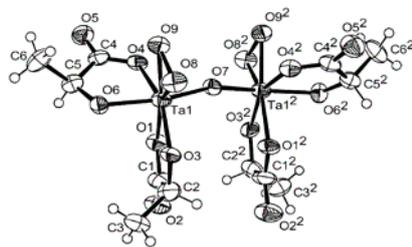


図 1 新規水溶性 Ta 錯体の

構造

Nb の水溶化では、従来は溶液プロセスの原料として NbCl<sub>5</sub> を用いるのが一般的だったが、本研究では新たに金属 Nb 微粉末を原料として水溶化できることを見出した。NbCl<sub>5</sub> は大気中で容易に加水分解され非常に扱いにくく高価な試薬でもある。これに対し金属 Nb 粉末は安価で取り扱いも容易であり、NbCl<sub>5</sub> を用いる場合と比べ簡便な水溶化ルートを見出すことに成功した。錯形成剤として Ta と同様に乳酸を用いることで安定化することを確認した。

Si の水溶化では、各種グリコールのうち特にプロピレングリコールを、配位子置換反応の触媒として塩酸を用いることで、良好な水溶化が出来ることを見出した。得られた水溶性 Si 化合物 (WSS : Water-Soluble Silicon compound) の構造は NMR などの分光学的手法によって図 2 のように推定した。この WSS は

プロピレングリコールの一方の OH 基が脱プロトンして Si に配位し、もう一方が分子の外側に存在することで水溶性を担い、4 つのプロピレングリコールの化学種が Si 原子を 4 配位で覆うことで立体障害を形成し Si の加水分解反応を抑制していると考えられる。Si はフォトセラミックスの基本骨格として頻繁に用いられる元素であり、水溶化に成功したことで Si 系セラミックスの水溶液合成プロセスが可能になったことは極めて大きな成果であるといえる。

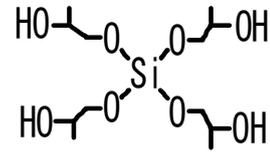


図 2 WSS の予測構造

##### ②安全な水を溶媒とした環境調和型水溶液プロセスによるナノフォトセラミックスの合成法の確立

酒石酸 Ti 錯体を H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 共存下で水熱処理することで、10nm 以下のルチル型 TiO<sub>2</sub> を得ることに成功した。ルチルは 14nm 以上で熱力学的最安定相になると計算化学的手法によって知られており、それ以下の微粒子ではアナターゼが得られるが、本研究ではこの理論とは異なる極めて微細なルチルを得ることに成功した。このナノルチルの HCHO 光触媒分解速度を調べたところ、市販のルチル(粒径 1 μm 程度)に比べ約 5 倍の高い活性を示した。一般にルチルはアナターゼに比べ光触媒活性が低いと言われているが、微細化することで比表面積を増大させ、反応効率や吸着量を向上させることでルチルでも光触媒活性を高めることが可能であることを証明した。

グリコール酸 Ti 錯体を硫酸酸性下で水熱処理することでブロンズ型 TiO<sub>2</sub> が、NH<sub>3</sub> や酢酸 Na 塩基性下で水熱処理することでブルッカイト型 TiO<sub>2</sub> が得られた。ブロンズやブルッカイトは通常の焼成法では出現しない準安定相であり、複数の工程を経由する複雑な合成ルートが報告されていたが、本研究ではシングルステップでかつ高い相純度、高い結晶性で合成できることを見出した。ブルッカイトは酢酸 Na を用いることで分散性の高い微粒子とすることが可能であり、この分散液をガラス基板にスピコートすることでブルッカイト薄膜の作製に成功した。

このブルッカイト薄膜は市販のアナターゼコーティング剤を用いて作製した膜

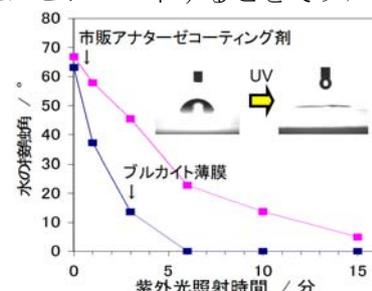


図 3 ブルッカイト薄膜の光親水化に比べ格段に速い光親水化速度を示し (図 3)、

窓ガラスやミラーなどの防曇やセルフクリーニングに極めて有望な材料と考えられる。

新規開発した水溶性 Ta 錯体を用い、Na イオン共存下で弱塩基性で水熱処理することで  $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$  を作製することに成功した。Na と Ta を 1:1 の割合で含む複合酸化物は通常はペロブスカイト型  $\text{NaTaO}_3$  になるが、本研究では独自の Ta 原料を用い弱塩基性というソフトな条件下で反応を行うことで  $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$  という珍しい結晶構造を構築することに成功した。

水を溶媒としたアモルファス金属錯体法により、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、Nb 酸塩を合成し、それらの水分解光触媒活性を調べた。 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  では少量の Nb をドーピングすることで比表面積が増大し、活性が向上することを見出した。Nb 酸塩光触媒では  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  が比較的高い活性を示すことを見出した。水をプロセス溶媒とした合成法は、有機溶媒を利用する場合や高真空・高温などを必要とする合成法に比べ、環境負荷の大幅な低減が実現できる。本研究ではこのような低環境負荷の合成法においても高機能材料が合成できることを実証した。

③水溶液プロセスによる形態制御技術に基づくフォトセラミックスの高機能化

水溶性 Ti 錯体の一つであるグリコール酸 Ti 錯体に添加物としてグリコール酸を過剰に加えると、添加量が増加するにつれて得られるルチル粒子のアスペクト比が増加することが分かった。また、水熱処理条件を適切に調節することで図 4 に示すような特異な形態を有するルチル粒子が得られ、この粒子が紫外光照射下におけるシュウ酸の光触媒分解反応において通常の棒状形状を有するルチルよりも高い光触媒能を示すことを明らかにした。この形態制御による高活性化は、形態制御により特異な結晶面の露出割合が増加したことによるものと考えている。

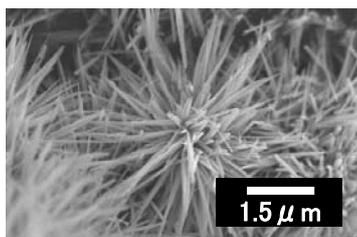


図 4 特異な形態を有するルチル型  $\text{TiO}_2$  粒子の SEM 写真

クエン酸 Ti 錯体を  $\text{NH}_3$  水溶液中で水熱処理することによってブルッカイト粒子が析出し、得られる粒子のアスペクト比が  $\text{NH}_3$  濃度に比例して増加することを見出した。また、濃  $\text{NH}_3$  溶液中で処理を行うことで、特異な形態を有するブルッカイト粒子が得られた。エチレンジアミンを添加したクエン酸 Ti 錯体水溶液の水熱処理からは、紡錘状のアナターゼ粒子が析出し、そのアスペクト比がエチレ

ンジアミンの添加量によって調節できることを見出した。

以上のように、ルチル、ブルッカイト、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  粒子の形態制御に関する簡便かつ普遍的技術の開発に成功するとともに、ルチル粒子に関しては形態の制御による光触媒機能の高活性化を達成するに至った。④並列合成スキームの開発とそれによる新規ナノフォトセラミックスの探索

並列合成実験では汎用のマイクロピペットによる正確な原料溶液の計量、震盪機による迅速な混合、大型加熱装置による溶媒除去とゲル化を行い、これらに適した反応容器として大型試験管を選択することで数十サンプルの同時前駆体合成が可能であることを実証した(図 5)。得られた前駆体は小型アルミナ製ルツボを用い大型電気炉で同時焼成を行い、紫外線ランプ(最大発光波長 254nm または 365nm)を用いることで発光強度の強い組成範囲を見出した。さらにその組成範囲の周辺をより詳細に組成を変化させて第二次並列合成を行い、これを繰り返すことで最も強い発光を示す蛍光体の厳密な組成決定に成功した。本合成スキームにより  $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb})_2\text{SiO}_5$  蛍光体の最適発光組成の精密化を行い、 $(\text{Y}_{0.87}\text{Ce}_{0.15}\text{Tb}_{0.15})_2\text{SiO}_5$  及び  $(\text{Y}_{0.965}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{0.3})_2\text{SiO}_5$  の 2 つの発光極大値があることを見出した。これらのサンプルは従来の蛍光体合成法の主流である固相法で合成した場合と比べてより強い緑色発光を示した。この理由として、ドーパントである Ce と Tb が固相法では実現できない原子レベルでの均一混合が水溶液を経由することで可能となり、その結果最終目的物においてもこれらのドーパントが均一に分散しており、ドーパントの不均質性に由来する濃度消光が抑制されたため高輝度化に成功したと考えられる。この蛍光体は比較的長波長の光で励起ができるため、省エネルギー性や長寿命というメリットから次世代照明として最も有望とされている白色 LED 固体照明用蛍光体として非常に有望な材料といえる。この他にも  $(\text{Ca}_{0.977}\text{Ce}_{0.023})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  広帯域発光蛍光体の高輝度化や希土

類フリー ( $\text{Zn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$ ) $_2\text{SiO}_4$  緑色発光蛍光体の最適発光組成精密化に成功した。

本合成スキームは大型の設備を必要とせず、特別な雰囲気制御や特殊な装置もいらぬため、多くの企業や大学、研究所で実

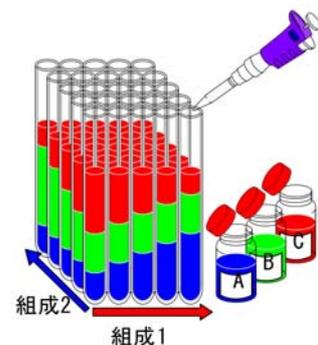


図 5 並列合成スキームのイメージ図

行が可能な手法である。フォトセラミックスに限らず、機能性セラミックス全般の物質探索が可能であり、高機能化や新規機能の開拓にもっとも重要な要素である物質探索と組成の精密化を迅速かつ低コストで実現できる。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計13件)

- ① Y. Suzuki, M. Kakihana, "Preparation of Water Soluble Silicon Compound and its Application for Synthesis of (Y,Ce,Gd)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Blue Emission Phosphor" *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 330-334 (2009) (査読有)
- ② Y. Suzuki, M. Kakihana, "New water soluble and handy silicon precursor for synthesis of (Y, Ce, Gd)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> phosphor" *J. Phys.: Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **1**, 012012 (2009) (査読有)
- ③ Y. Matsumoto, K. Ueda, K. Tomita, Y. Sekine, Y. Miura, N. Yamatani, M. Kakihana "Synthesis of K<sub>3</sub>Ta<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>12</sub> photocatalyst by solution based method and effect of co-catalyst and phase purity to water splitting activity" *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 1191-1194 (2009) (査読有)
- ④ M. Kakihana, "Synthesis of high-performance ceramics based on polymerizable complex method" *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 857-862 (2009). (査読有) Special Article: The 62th CerSJ Awards for Academic Achievement in Ceramic Science and Technology: Review
- ⑤ K. Tomita, K. Yamamoto, K. Fujita, V. Petrykin, M. Kakihana "Photocatalytic Patterning using Nano-Colloidal Anatase in Aqueous Solution Process" *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **34**, 279-281 (2009) (査読有)
- ⑥ K. Yamamoto, K. Tomita, K. Fujita, M. Kobayashi, V. Petrykin, M. Kakihana, "Synthesis of TiO<sub>2</sub>(B) using glycolato titanium complex and post-synthetic hydrothermal crystal growth of TiO<sub>2</sub>(B)" *J. Cryst. Grow.*, **311**, 619-622 (2009). (査読有)
- ⑦ S. Kaowphong, V. Petrykin, S. Thongtem, M. Kakihana, "Synthesis of Nano-crystalline YVO<sub>4</sub>: Eu Red Emission Phosphor with High Fluorescence Intensity by Hydrothermal Method using Original Vanadium-Peroxo-Citrate Complex" *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 273-276 (2009). (査読有)
- ⑧ M. Kobayashi, V. Petrykin, M. Kakihana, K. Tomita, "Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Whisker-Like Rutile-Type Titanium Dioxide" *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, S21-S26 (2009). (査読有)

有)

- ⑨ M. Kobayashi, K. Tomita, V. Petrykin, M. Yoshimura, M. Kakihana, "Direct synthesis of brookite-type titanium oxide by hydrothermal method using water-soluble titanium complexes" *J. Mat. Sci.*, **43**, 2158-2162 (2008). (査読有)
- ⑩ M. Kobayashi, V. Petrykin, M. Kakihana, K. Tomita, M. Yoshimura, "One-step synthesis of TiO<sub>2</sub>(B) nanoparticles from a Water-Soluble titanium complex" *Chem. Mat.*, **19**, 5373-5376 (2007). (査読有)
- ⑪ Y. Morishinia, M. Kobayashi, V. Petrykin, M. Kakihana, K. Tomita, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of brookite nanoparticles from a water-soluble titanium complex and their photocatalytic activity" *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 826-830 (2007). (査読有)
- ⑫ K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi, M. Shiro, M. Yoshimura, M. Kakihana, "A water-soluble titanium complex for the selective synthesis of nanocrystalline brookite, rutile, and anatase by a hydrothermal method" *Ang. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2378-2381 (2006). (査読有)
- ⑬ V. Petrykin, M. Kakihana, K. Yoshioka, S. Sasaki, Y. Ueda, K. Tomita, Y. Nakamura, M. Shiro, A. Kudo, "Synthesis and structure of new water-soluble and stable tantalum compound: Ammonium tetralactatodiperoxo- $\mu$ -oxo-ditantalate(V)", *Inorg. Chem.*, **45**, 9251-9256 (2006). (査読有)

〔学会発表〕(計11件)

- ① 垣花真人「水からつくるナノセラミックス」(招待講演) 日本セラミックス協会2010年年会 2010年3月22日 小金井市
- ② M. Kakihana, V. Petrykin 「Synthesis of sulfide-based phosphors by multiply combined methods based upon inorganic chemistry」(招待講演) The 9th International Meeting on Information Display (IMID 2009) 10月12日 (KINTEX, Seoul, Korea)
- ③ M. Kakihana 「Synthesis of high performance phosphor materials by advanced solution methods」(招待講演) Sungkyunkwan University (SKKU) Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT) seminar 2009年10月1日 Sungkyunkwan University, Korea
- ④ 垣花真人「水溶性金属錯体を活用した水溶液からの無機機能材料の合成-難水溶性金属の親水錯体技術」(依頼講演) 錯体化学若手の会北海道・東北支部勉強会 2009年7月4日 山形市

⑤ 垣花真人 「高分子前駆体法によるセラミックス合成」(依頼講演) 第28回無機高分子シンポジウム 2009年6月26日 東京都

⑥ M. Kakihana, M. Kobayashi, Y. Suzuki, V. Petrykin, S. Tezuka, K. Tomita 「New generation of Si, Ti, Nb and Ta precursors for aqueous solution synthesis of advanced nanophotoceramics」(招待講演) The third international conference on the science and technology for advanced ceramics 2009年6月16日 横浜市

⑦ 垣花真人 「多核金属錯体をテクトンとする溶液プロセスによるナノフォトセラミックス」(特別講演) 日本化学会第89春季大会 2009年3月28日 船橋市

⑧ M. Kakihana, M. Kobayashi, V. Petrykin, K. Tomita 「New Generation of Precursors for Highly Selective Synthesis of Nano-crystalline TiO<sub>2</sub> Polymorphs with Controlled Morphology」(Invited Talk) IUMRS-ICA2008 2008年12月10日 名古屋市

⑨ 垣花真人 「環境調和型水溶液プロセスによる高機能セラミックス」(特別講演) 化学系学協会東北大会2008年10月12日 八戸市

⑩ 垣花真人, 小林 亮, ペトリキンヴァレリーニ, 富田恒之 「水溶性チタン錯体を用いた水熱法による酸化チタン多形の選択的合成」(招待講演) 平成19年度粉体粉末冶金協会秋季大会2007年11月19日 京都市

⑪ 富田恒之, 山本和広, 瀬戸智行, 藤田一美, 小林亮, ペトリキンヴァレリーニ, 垣花真人 「水溶液プロセスによるチタン系セラミックス材料の合成」(依頼講演) 日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム 2007年9月12日 名古屋市

[図書] (計3件)

- ① 鈴木義仁, 小林亮, 垣花真人, “セラミックスデータブック2009”水溶液化学に立脚したナノセラミックス合成、(株)テクノプラザ、125-128 (200) (2009).
- ② 垣花真人, “セラミックス製造プロセス、応用技術大全集”第1章第1節[3]液相合成法、技術情報協会、35-48 (887) (2007).
- ③ 垣花真人, “ナノ蛍光体の開発と応用”1.1 「ゾルゲル法 (錯体重合法)」、シーエムシー出版、9-24 (269) (2007).

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

名称: 黄色蛍光体とその製造方法  
発明者: ペトリキンヴァレリーニ, 垣花真人, 高塚裕二  
権利者: 住友金属鉱山(株)、東北大学  
種類: 特許  
番号: 特開 2009-270056

出願年月日: 平成 21 年 11 月 19 日

国内外の別: 国内

名称: 水溶性 Si 化合物及び水溶性 Si の製造方法

発明者: 鈴木義仁、垣花真人、大豆生田勉

権利者: 東北大学、マツモトファインケミカル(株)

種類: 特許

番号: 特願 2008-171301

出願年月日: 平成 20 年 6 月 30 日

国内外の別: 国内

名称: 低アンモニウム型チタンペルオキシ化合物の合成方法

発明者: 小林 亮, 富田 恒之, 垣花真人, 樋口隆行, 吉野 亮悦

権利者: 東北大学・電気化学工業 (株)

種類: 特許

番号: 特開 2008-247811

出願年月日: 平成 19 年 3 月 30 日

国内外の別: 国内

名称: ブルッカイト型二酸化チタンの製造方法

発明者: 垣花真人, 富田恒之, 小林亮, 佐藤次雄, 殷シュウ

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 特開 2007-246301

出願年月日: 平成 18 年 3 月 13 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

本研究で得られた成果に対し、下記3件の研究功績賞/学術賞を研究代表者が受賞した。

- ①平成 19 年度日本セラミックス協会第 62 回学術賞 垣花真人 “溶液錯体化学に立脚した高機能セラミックスの合成”
- ②平成 18 年粉体粉末冶金協会研究功績賞 垣花真人 “錯体重合法による酸化チタン粉体の精密化学合成と高機能化”
- ③平成 19 年度日本化学会第 25 回学術賞 垣花真人 “水溶性金属錯体を活用したナノフォトセラミックスの水溶液からの合成”

6. 研究組織

(1) 研究代表者

垣花 真人 (KAKIHANA MASATO)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号: 50233664

(2) 研究分担者

富田 恒之 (TOMITA KOJI)

東海大学・理学部・講師

研究者番号: 00419235

(3) 研究分担者

ペトリキンヴァレリーニ (PETRYKIN VALERY)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 20375166