

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22246081

研究課題名(和文)水溶液錯体化学に立脚したナノフォトセラミックスの合成：高度機能開拓と新物質探索

研究課題名(英文) Synthesis of photoceramics based on aqueous solution and complex chemistry: Improvement of their properties and exploration of new photoceramics

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,900,000円、(間接経費) 11,070,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、水溶液錯体化学立脚した手法により、フォトセラミックスを対象とした高度機能化と新規物質探索を目的としていた。高度機能化においては、例えば、水分散性ケイ素化合物を利用した水溶液プロセスによる白色LED用としての応用が期待できる蛍光体の高輝度化や水分解光触媒および超親水性材料における高度機能化を達成した。材料探索では、シリコン含有化合物を中心とし、複数の新規フォトセラミックスを見出した。加えて開発した材料の高度機能化にも取り組み、その結果それらは、民間企業において実用化に向けた検討がなされている。

研究成果の概要(英文)：In the project, we have attempted improvement of photoceramics' properties as well as exploration of new photoceramics, which exhibit functions by photo-irradiation, based on aqueous solution process. As for the improvement of photoceramics' properties, for example, we have succeeded in synthesis of phosphors with high efficiency and brightness by aqueous solution based methods employing a water-dispersible silicon compound, and in high-functionalization of water splitting photocatalysts and superhydrophilic materials. As for the exploration of new photoceramics, various photoceramics including silicates, silicon oxynitrides and thiosilicates have been discovered. Moreover, we have performed high functionalization of them, and some companies are working toward their practical use.

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 物質探索 高度機能化

1. 研究開始当初の背景

有機化学や薬学分野に比し、セラミックス分野では新物質探索の研究が大幅に遅れていた。これは、【新物質探索を可能にする効率的で信頼性の高い合成法が確立していない】ことによると研究代表者らは考えた。セラミックス分野での新物質探索研究は、これまで固体物理および結晶化学の知見に基づき行われてきた。しかしながら従来法では、固体中でのイオンの拡散が遅いため、均一組成・組織を有するセラミックスを合成することは容易ではなく、その結果、新物質発見という目標達成には膨大な時間を浪費するものであった。すなわち、限られた組成範囲での物質探索を余儀なくされていた。

『溶液並列合成法』は、数十種類の試料を同じ条件で一度に合成する手法であり、複雑な組成のセラミックスの均一合成に優れる『錯体重合法 (垣花:J. Ceram. Soc. Jpn, 117 (2009) 857)』を併用することで、従来研究では実現困難であった材料のスクリーニングを簡便かつ効率的に行うことを可能にする。研究代表者等は、クラーク数第2位のケイ素に着目し、『溶液並列合成法』を駆逐することで、ケイ素を含有する新規蛍光体の探索を進めてきた。ありふれた元素であるケイ素を含有する無機結晶化合物の種類は1万8千を越えるが (無機結晶構造データベース (2012), (社) 化学情報協会), そのほとんどが天然鉱物に由来し、人工合成が困難なことから、機能性セラミックスとしての応用展開はほとんど検討されていない。

鉱物を模するケイ素含有化合物の人工合成における障害は、溶液プロセスで利用できるケイ素原料がテトラアルコキシラン (TAS) に限定され、TAS が揮発性であるため、組成の高度制御が可能な合成法が確立されていないことである。このため、機能の宝庫と目されるケイ素化合物群から新物質を発見することは至難の業であった。研究代表者等は、不揮発性、不燃性かつ水分散性のグリコール修飾シラン (GMS) を適用することで、安心・安全で環境に配慮した水溶液プロセスによるケイ素含有化合物の合成を初めて可能にし、『溶液並列合成法』による新規ケイ素含有化合物の開発研究を飛躍的に加速させることができると考えた。

以上のような背景から、『GMS に代表される独自の水に馴染む化合物を活用した“水を溶媒とする環境調和型水溶液プロセス”によるフォトセラミックス (蛍光体・光触媒) の合成および溶液並列合成法による新物質探索』を本課題の核とし、研究を開始した。

2. 研究の目的

(1) 安全な水を溶媒とした水溶液プロセスによるフォトセラミックス合成法の確立

白色 LED 用蛍光体合成のケイ素原料として GMS を駆使し、GMS が汎用性の高い革新的ケイ素原料であることを明らかにする。ま

た、酸化物に限定せず窒化物 (酸窒化物) や硫化物にまで拡張する。良質な酸化物前駆体を窒化もしくは硫化することで (酸) 窒・ (酸) 硫化物合成が可能なることを明らかにする。

(2) 溶液並列合成法によるフォトセラミックスの同時合成スキームの確立および新物質の発見

溶液並列合成法に適用可能な溶液法を選別確定する。溶液並列合成により、様々な組成の物質を短時間で同時合成できることを明らかにし、特に鉱物を手本にした組成ライブラリーの構築が蛍光体や光触媒として機能する新物質探索の鍵になることを明らかにする。

(3) フォトセラミックスの飛躍的性能向上を可能にする材料プロセッシング技術の確立

GMS や各元素の水溶性錯体を原料に用いた液相法による組成の高度制御及びフラックス処理による表面改質の組合せが蛍光体や光触媒の性能向上に普遍的であることを明らかにする。

以上の3つの研究課題を設置し、安心・安全社会の実現に貢献できる有用な新物質の発見および低環境負荷の水溶液プロセスの普及を研究目的とする。

3. 研究の方法

水分散性 Si 化合物やほかの水溶性錯体の特性を利用した水溶液プロセスを基礎とする手法により、微量添加元素が原子レベルで均一に分散することで達成される高性能フォトセラミックスの創製を実施する。同時に、これまでに実績のある溶液並列合成法を拡張し、新規物質探索を行う。加えて、フォトセラミックスの飛躍的な高機能化を狙うための材料プロセッシング技術を確立するために、得られた材料の後処理手法の開発にも注力をする。また、新規酸窒化物・硫化物フォトセラミックス材料の探索スキームの確立および新規物質の探索を、溶液並列合成法をベースとすることで行う。さらには確立した手法を適用することによる新規酸窒化物・硫化物フォトセラミックス材料の高機能化・性能のチューニングを実現する。

4. 研究成果

(1) GMS と溶液並列合成法を利用した新規シリケート蛍光体の開発

白色 LED 用新規ケイ素含有蛍光体の開発を指向し、Eu²⁺賦活蛍光体のための新規ホスト化合物合成を、GMS を活用した錯体重合並列合成法により約 400 種類のシリケートを合成し、それらの蛍光特性評価を行った。その結果、新規蛍光体として、AAlSi_xO_y (A = Li, Na, K): Eu²⁺, NaScSi₂O₆: Eu²⁺, Na₃ScSi₃O₉: Eu²⁺, や強発光青色蛍光体として広く知られている市販蛍光体 BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ より強発光の BaZrSi₃O₉: Eu²⁺ を発見するに至った。また、

Ca-Si-O-N 系の新規物質を合成することで新規蛍光体の開発を目指したところ、蛍光体母体として利用できる Ca-Si-O-N 系に 3 つの新物質が存在している可能性を見出している。

また、GMS とアルカリ土類金属を用いて母体結晶を作製し、最適量の Eu^{2+} と Dy^{3+} をそれぞれ発光イオンとエネルギー捕捉イオンとしてドーピングすることで、新しい長残光蛍光特性を示す組成を見出した。Ba-Sr-Si 複合酸化物母体では約 75 分の青色残光が、Ca-Sr-Si 複合酸化物母体では約 40 分の黄色残光が観察された。いずれも単相の結晶ではないにもかかわらず良好な残光特性を示し、本手法の材料探索がこのような非化学量論組成の材料の利用を見出せる優れた手法といえる。これらの材料は、従来より使われている $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ の緑色残光とは異なる残光色をもつ蛍光体を見出し、非常時における避難誘導標識(図 1)などへの利用が期待される。



図 1 Ca-Sr-Si 系黄色長残光蛍光体を用いて作製した避難誘導標識(停電時の危険個所を明示するなど)

(2) 新規リン酸塩蛍光体の開発

これまでに、ケイ素を含有する酸化物、酸窒化物、窒化物をホスト材料に用いた蛍光体開発が広く行われてきた。一方で、リン酸塩は化学的、熱的に高い安定性を有していることから、リン酸塩をホストとした Eu^{2+} 賦活蛍光体開発が期待される。そこで、様々なリン酸塩化合物について、 Eu^{2+} 賦活体を合成し、その蛍光特性を調べた。その結果、 $\text{KSrY}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ が 250-450nm に励起帯を有し、520nm に極大を与えるブロードな発光を示す新規 Eu^{2+} 賦活蛍光体であることを見出した。加えて、 $\text{Sr}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}$) が新規リン酸塩蛍光体として機能することを見出した。 $\text{Sr}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ は、いずれも 250-450nm に励起帯を有し、とくに 400nm における励起強度が大きい近紫外 LED で励起可能な蛍光体であるという特徴を有していた。 $\text{Sr}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ の発光波長は構成元素に強く依存し、Sc 体、Y 体、Gd 体が、それぞれ 570, 520, 543nm に極大を与える発光を示した。これらの物質および知見は、今後、白色 LED 用蛍光体の合成において有用であるといえる。

(3) 水溶液法による酸化物および酸窒化物蛍光体の高輝度化

GMS を利用した水溶液法により発光中心となる賦活剤を均一分散させることで、蛍光体の高輝度化を目指した。その結果、黄色蛍光

体 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu})_2\text{SiO}_4$ の発光強度を市販の黄色蛍光体である $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ の 1.6 倍に高めることに成功した。また緑色蛍光体である $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (BSON) の高輝度化を検討したところ、水溶液法を利用して得た酸化物前駆体をアンモニア窒化することで合成した BSON を、水素還元雰囲気アニールすることで発光強度が向上することを見出した。また、合成した BSON をボールミル粉碎し、フラックス剤として BaCl_2 を添加して熱処理することで、発光強度が強く、かつ分散性の良い数ミクロン程度の粒子が得ることに成功した(図 2)。これらの知見は、今後の材料開発における高度機能化において非常に価値がある。

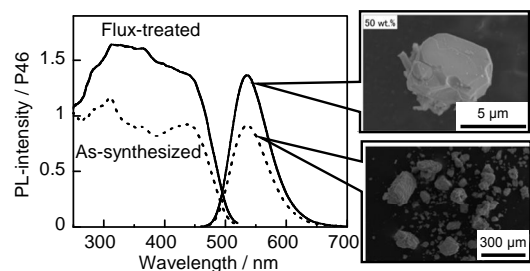


図 2 溶液法を駆使して作製した高分散性・高輝度蛍光体の励起発光スペクトルおよび SEM 画像

(4) 新規組成を有するチオシリケート蛍光体の開発

Eu^{2+} 賦活蛍光体の新規ホスト化合物開発を目的として、水溶液法を組み合わせる手法により、新規チオシリケート化合物の合成を行った。その結果、Ca と Sr を複合させることで、一般式 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{2n}\text{Si}_{n+1}\text{S}_{4n+2}$ で表される 2 種類の新規チオシリケート化合物、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Si}_2\text{S}_7$ ($n=3, x=0.3$) および $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8\text{Si}_5\text{S}_{18}$ ($n=4, x=0.03-0.1$) の合成に成功した(図 3)。そして、 Eu^{2+} で賦活した $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Si}_2\text{S}_7$ および $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8\text{Si}_5\text{S}_{18}$ 蛍光体が、可視光領域に強い励起帯を有し、さらに室温から 150 °C にかけて顕著な温度消光特性を示すことから、示温性材料としての応用が可能な蛍光体であることを明らかにした。

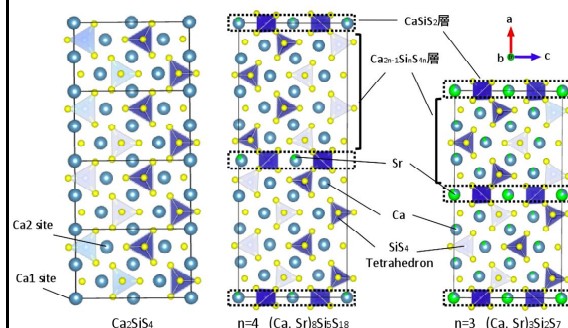


図 3 本研究課題で見出した $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{2n}\text{Si}_{n+1}\text{S}_{4n+2}$ ($n = 3, 4$) の結晶構造

また、Ba と Sr を複合させることで $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$ 固溶体の合成に成功し、そし

て、 Eu^{2+} で賦活した $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$ 固溶体が、近紫外から青色領域の幅広い光で励起されオレンジ色発光を示す蛍光体であることを見出した。チオアルミネート系におけるオレンジ色発光は、本蛍光体が初である。さらに、 Eu^{2+} 賦活 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$ の発光強度が、市販のYAG:Ce 蛍光体のそれよりも強発光であること、および、 Eu^{2+} 賦活 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$ が、YAG:Ceと同程度の優れた温度消光特性を有していることを明らかにした。加えて本蛍光体 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7:\text{Eu}^{2+}$ について、結晶構造解析を行った。その結果、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$ 固溶体 ($x = 0.2-0.6$) の結晶構造が、 $\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ のそれと類似しているものの、アルカリ土類金属-硫黄結合の配位数および M_2S_7 ユニットの結合様式に違いが有ることが明らかになった(図4)。

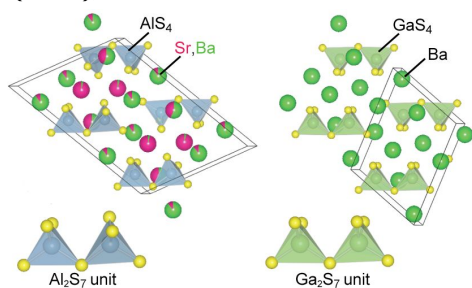


図4 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$ と $\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ の結晶構造の比較：本研究課題で化合物（前者）が、既知化合物とは異なる局所構造を有しており、この違いにより性能が異なることが示された。

特に、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$ では、8 および 7 配位サイトに、 4\AA を超える異常に長い1つの(Ba, Sr)-S結合がそれぞれ存在していた。以上の知見より、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7:\text{Eu}^{2+}$ が示す Eu^{2+} 賦活チオアルミネート蛍光体の中では珍しいオレンジ色発光は、異常に長い(Ba, Sr)-S結合により配位環境が著しく歪んだことで、 Eu^{2+} における結晶場分裂が大きくなったことに由来するものと結論された。また、AlをGaに置換しても同様の化合物が生成することを確認している。

メリライト型硫化物 $\text{AlAl}_3\text{M}_3\text{S}_7$ (A: Ca, Sr, M: Al, Ga) に Eu^{2+} を賦活して蛍光特性の比較を行った。Al 体, Ga 体ともに Ca 体の方が Sr 体よりも長波長側に発光を示した。これは、Sr よりも Ca のイオン半径が小さいため、Ca 体の結晶場分裂が大きくなり、発光エネルギーが小さくなるためである。また、Al 体と Ga 体を比べると、Ga 体が長波長の発光を示した。Al-S 結合と Ga-S 結合を比べると Ga-S 結合の共有結合性が強くなるため、Ga 体でより大きな電子雲拡大効果が得られるため、Ga 体が Al 体に比べて長波長の発光を示したと考えられる。このように、同じ結晶構造を有する化合物をホストに用いて構成元素を変えることで構成元素の蛍光特性に与える効果が明らかになった。

(5) 溶液プロセスを駆使したフォトセラミックスの高機能化

可視光応答性光触媒として知られている遷移金属ドーブルチル型酸化チタン光触媒について、機能向上を目的として TiOCl_2 を用いた低温合成を検討した。その結果、核成長過程の温度および pH を制御することで、Cr および Rh がドーブされたルチル型酸化チタン微粒子を、焼成処理をすることなく得ることに成功した。そして、このように合成した Rh ドーブルチル型酸化チタンが、可視光応答性の光触媒として機能することを明らかにした。

また、グリコール酸チタン錯体水溶液を塩基性下および硫酸酸性下で水熱処理することでブルカイト型とブロンズ型二酸化チタンを合成した。これらの合成条件を最適化して微粒子を作製し、ガラス基板に塗布して薄膜化した。ブルカイト型二酸化チタン薄膜は従来のアナターゼ型に比べて速い光親水化速度を示した。一方ブロンズ型二酸化チタン薄膜は親水化後、光照射を遮断しても5日間に渡って水の接触角が10度以下の高い親水状態が維持されるという新しい特性が見出された(図5)。これは夜間でも曇らないカーブミラー等へのコーティング剤として利用できる新規特性の発現といえる。

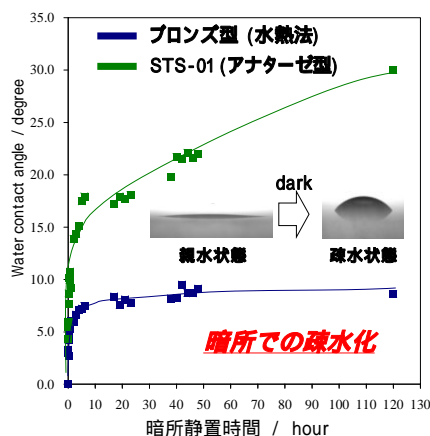


図5 ブロンズ型と二酸化チタン薄膜の暗所における親水性維持

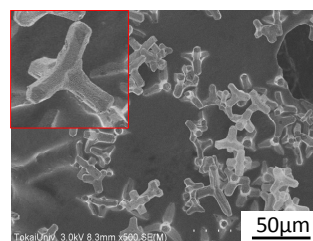


図6 均一沈殿法で合成したテトラポッド型 Ag_3PO_4 粒子

さらには、可視光応答型の光触媒として報告された Ag_3PO_4 を均一沈殿法によって合成し、種々の反応条件を変化させることで形態制

御に成功した。形態制御による光触媒活性の向上は見られなかったものの、4 方向に伸長する独特の形状をもつ粒子が得られ(図 6)、構造材料として高分子との混合によるファイラやそのテンプレートへの利用が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 26 件)

Masato Kakihana, Jihae Kim, Tetsufumi Komukai, Hideki Kato, Yasushi Sato, Makoto Kobayashi, Yuji Takatsuka, Exploration of New Phosphors Using a Mineral-Inspired Approach in Combination with Solution Parallel Synthesis, *Optics and Photonics Journal*, 査読有, 3, 13-18 (2013).

DOI: 10.4236/opj.2013.36A006

Koji Tomita, Synthesis of photofunctional ceramics by various solution processes” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, 121, 841-846 (2013).

DOI:10.2109/jcersj2.121.841

Noriyuki Naruse, Koji Tomita, Michio Iwaoka, Masato Kakihana, Synthesis and morphology control of $YBO_3:Tb^{3+}$ green phosphor by precipitation from homogeneous solution, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, 121, 502-505 (2013).

DOI:10.2109/jcersj2.121.502

Takahiko Hasegawa, Hideki Kato, Yuji Takatsuka, Makoto Kobayashi, Hisanori Yamane, Masato Kakihana, Orange emission from new $(Ba_{1-x}Sr_x)_4Al_2S_7:Eu^{2+}$ thioaluminate phosphors with visible light excitation, *ECS Journal of Solid State Science & Technology*, 査読有, 2, R3107-R3111 (2013).

DOI:10.1149/2.019302jss

Kazuhiro Yamamoto, Satoshi Matsushima, Koji Tomita, Yasuyuki Miura, Masato Kakihana, Synthesis of titanium-based ceramics by a new synthetic route of water-soluble titanium complexes, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, 119, 494-497 (2011).

DOI:10.2109/jcersj2.119.494

Yuma Martumoto, Koji Tomita, Yoshika Sekine, Masato Kakihana, Development of new solution method using citric acid and ethylenediamine for borate compounds, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, 119, 486-489 (2011).

富田恒之, 光機能無機材料の粒子形態制御合成技術～光散乱制御による機能向上

～, 月刊ファインケミカル, 査読無, 40, 45-52 (2011).

〔学会発表〕(計 113 件)

富田恒之, 粒子形態制御のための分子と反応のケミカルデザイン, 日本セラミックス協会 2014 年年会サテライトプログラム第 2 回ケミカルフィールド研究討論会, 2014 年 3 月 17 日, 神奈川

Masato Kakihana, Yasushi Sato, Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Takaki Masaki, Dae-Ho Yoon, Exploration of New Phosphors Using a Mineral-Inspired Approach in Combination with Solution Parallel Synthesis, Phosphor Safari 2013, 2013 年 10 月 20 日, 韓国・濟州島
富田恒之, 溶液化学的プロセスによる光機能材料の精密合成と高機能化, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013 年 3 月 19 日, 東京

Koji Tomita, Noriyuki Naruse, Yu Oyanagi, Satoshi Ogawa, Kiyofumi Katagiri, Masato Kakihana, Synthesis and characterization of CeO_2 up-conversion phosphors, 日本希土類学会第 30 回講演会・30 周年記念国際シンポジウム, 2012 年 11 月 8 日, 沖縄

Masato Kakihana, Mineral inspired approach for exploration of new phosphors in combination with the solution parallel synthesis technology The 12th International Meeting on Information Display, 2012 年 8 月 28 日, 韓国・大邱

垣花真人, 金知慧, 関智泓, 手束聡子, 小林亮, 加藤英樹, 小向哲史, 高塚裕二, 鉍物にヒントを得た溶液並列合成法による新蛍光体の探索 蛍光体同学会 第 344 回講演会, 2012 年 8 月 3 日, 東京

〔図書〕(計 2 件)

富田恒之, 垣花真人, (株)シーエムシー出版, 「ゾル-ゲル法の最新応用と展望」, 2014, 13-19 ページ

垣花真人, (株)技術情報協会, 「技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘」, 2013, 330-337 ページ

〔その他〕

本研究で得られた成果に対し, 下記 2 件の研究功績賞 / 学術賞を研究代表者および分担者が受賞した。

富田恒之, 日本セラミックス協会・第 67 回(平成 24 年度)進歩賞, 業績題目「溶液化学的プロセスによる光機能材料の精密合成と高機能化」

垣花真人, 平成 25 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門), 業績題目「鉍物にヒントを得た溶液並列合成法による新蛍光体探索の研究」

ホームページ等

東北大学多元物質科学研究所垣花研究室

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kakihana/>

新機能無機物質探索研究センター

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/center/CENIM/index.html>

東海大学理学部富田研究室

<http://www.geocities.jp/tomitalabo/>

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