

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. 研究計画の概要

(1) チタン、タンタル、ニオブ金属の水溶化技術を開発することを第1段階とする。基本的に、各々の金属のペルオキシヒドロキシカルボン酸錯体を利用するものとする。

(2) チタンについては、水溶性チタン錯体を用いた水熱法により、酸化チタン多形を選択的に合成するルートを開発すると共に、各々の多形の形態を制御する技術を確認するものとする。

(3) タンタルについては、水溶性タンタル錯体を用いた水溶液プロセスにより、タンタルを含有する様々な水分解光触媒を合成するものとする。

(4) ニオブについては、ニオブ含有新規蛍光体の探索を課題とし、パラレル合成スキームにより候補物質を絞り込むものとする。

### 2. 研究の進捗状況

(1) チタン、タンタル、ニオブを水溶化する手法はほぼ確立した。各金属もしくは金属酸を過酸化水素水で処理し、各々の金属のペルオキシ錯体を合成し、次いでクエン酸などのヒドロキシカルボン酸を配位させることにより、親水錯体化する技術を開発した。

(2) なぜ水に溶けるのかを明らかにするためには錯体の構造の知見が不可欠である。そこで、水溶液からの単結晶の育成を試み、を現在までに4種類の単結晶の育成に成功し、その構造を精密決定している。

(3) 水熱処理に際して、配位子として使うヒドロキシカルボン酸の種類と水溶液のpHを制御することにより、4種類の酸化チタン多形（アナターゼ、ルチル、ブルカイト、TiO<sub>2</sub>(B)）を選択的に1段で合成できること

が明らかになっている。また、水熱処理時にアミノ酸などを添加剤として加えることにより、酸化チタンの形態を自在に変化させることができるようになった。

(4) 水分解光触媒として知られるタンタル酸ナトリウムやリチウム、あるいはカリウムタンタルボレートなどを水溶液から合成するルートを確認し、水溶性タンタル錯体の有用性を明らかにすることができている。特にボレート系光触媒に関しては、助触媒無しでも水を完全分解できるという興味深い成果を得る事ができている。

(5) 水溶性ニオブ錯体水溶液を用いたパラレル合成スキームにより、ユーロピウム賦活ニオブ酸ランタン蛍光体を発見している。この蛍光体はユーロピウムの直接励起により赤色強発光をする珍しい蛍光体であった。

### 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

4年計画の研究の3年間を終了し、上述のように当初設定した研究課題の目的の8割程度は達成していると判断できる。基幹となる4つの技術（①難水溶性金属の水溶化技術、②多形及び形態制御技術、③タンタル系酸化物合成技術、④パラレル合成技術）を確認したので、達成度は高いとの認識である。

### 4. 今後の研究の推進方策

最終年度には、確立した4つの基幹技術を駆使し、それぞれの項目での成功事例の数の増産に努めることとする。特に、水溶液を用いたパラレル合成により新蛍光体の探索に力点を置くこととする。

5. 代表的な研究成果

(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7件)

- ① 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)
- ② 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)
- ③ 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)
- ④ 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)
- ⑤ 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)
- ⑥ 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)
- ⑦ 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4件)

- ① 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
- ② 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

- ③ 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
- ④ 垣花真人, 小林 亮, ペトリキンヴァレリ二, 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

[図書] (計2件)

- ① 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 (2007).
- ② 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 (2007).

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

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"
- ③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物粉体の精密化学合成と高機能化"