

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420709

研究課題名(和文) 外部場を利用した組織・構造制御無機材料の新機能発現と機構解明

研究課題名(英文) Fabrication of new material controlled composition and structure using external field and analysis of mechanism

研究代表者

中野 裕美 (NAKANO, Hiromi)

豊橋技術科学大学・研究基盤センター・教授

研究者番号：00319500

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、外部場を効率的に利用することにより、原子レベルで構造・組織を制御した無機材料を創製し、新たな機能発現およびそれらの機能向上をめざした研究である。外部場としてはミリ波と高磁場を用い、ミリ波照射によるグリーンプロセッシング、高磁場中での粒子配向プロセッシングを行った。得られた材料は、より機能向上のために、原子レベルでの組織・構造解析、XRD-リートベルト解析による構造解析、実験データを基にした第一原理計算等によるシミュレーション等により、正確に発現機構を解明した。得られた新知見は材料設計にフィードバックするとともに、論文や国内外の学会等で公表し、3年間で多くの成果を挙げる事ができた。

研究成果の概要(英文)：We fabricated new materials controlled composition and structure using external fields to promote the property and/or obtain new property. As the external-field, millimeter-wave field for green-processing and high-magnetic field for grain orientation are used in our experiment. The obtained materials were characterized by several analytical devices (TEM, SEM, XRD-Rietveld, etc) and simulated by a first-principles calculation. The mechanism for the property and the relationship between property and crystal structure were clarified. In the experimental period, we published numerous papers about new materials. We expect that our investigation will have an influence on the inorganic material field.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：構造・組織制御 粒子配向 ミリ波加熱法 高磁場 TEM

1. 研究開始当初の背景

Li-M-Ti-O (M : Ta, Nb, Sb) 系の固溶体は、ある組成域で、自己組織的に原子スケールで周期構造を形成する。この系については、West が最初に (1984 年) 超構造の発現を見出し、3 日ばかりで合成することに成功した。その後、Davis らが 2001 年に構造解析、誘電特性を研究し、2009 年には中国ではゾル-ゲル法による合成や、 B_2O_3 等の添加により低温焼結が行われたが、低温では均質な超構造は得られていない。国内(1992 年～)では最初に、浦部、著者らが West との共同研究によりこの超構造合成と構造解析研究に取り組んだ。近年では (2009 年)、LED 用近紫外励起赤色蛍光体の母体材料としての可能性を見出し、セラミックス協会会員誌でトピックス研究として注目された。さらに、このユニークな構造を新機能材料としてもっと活用できないか? という着想から、積極的に外部場を利用する研究に着手した。

2. 研究の目的

- (1) Li-M-Ti-O 系の固溶体で、M = Nb, Ta, Sb 系すべての 3 元系～4 元系固溶体において超構造形成の組成領域を確認する。
- (2) 蛍光体の母体材料として適した組成領域を明らかにし、新規蛍光体材料の創製 (種々の賦活剤の検討) をする。
- (3) 蛍光体合成のための最適な焼成温度、時間の電気炉加熱とミリ波加熱での比較をする。
- (4) 蛍光体の発光特性と組成・構造の関係を実験的に明確にする。XRD-リートベルト解析により、賦活剤(イオン)の結晶構造における置換サイトを明らかにし、賦活剤周辺の酸素配位環境、結晶構造と発光強度の関係を明確にする。
- (5) 3 元系固溶体において、高磁場中での粒子配向のための条件を検討し、配向度の高いバルク体材料を創製する(図 1)。

(6) 電気異方性について、無配向材料との差を明確にし、誘電特性や Qf 値と組成・構造の関係、発現機構を実験的手法と計算科学的手法により明確にする。

3. 研究の方法

(1) 主に、セラミックス法 (固相法) により電気炉及び、ミリ波 (24GHz) 加熱法により合成・比較する。

(2) 配向試料については、外部場として 12T の高磁場中でスリップキャスト法による成型体を CIP 後、焼成し、異方性バルク体を作製する。

(3) 得られた各試料は、マクロ～ミクロスケールで精密分析機器を用いて、組織、結晶構造、微細構造を分析、解析する。また、計算科学と実験結果による比較を行いながら、正確な物性発現のメカニズム解明をする。

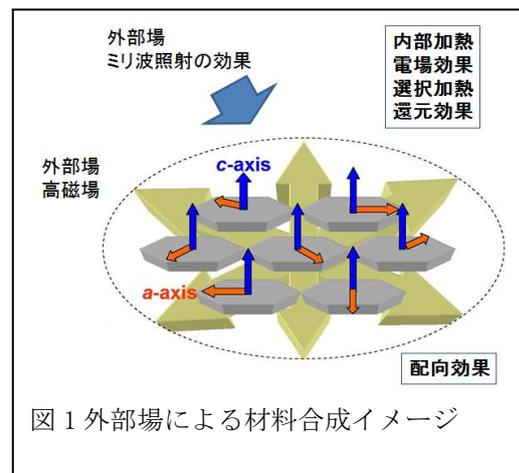


図 1 外部場による材料合成イメージ

4. 研究成果

(1) Li-M-Ti-O (M : Ta, Nb, Sb) 系固溶体について合成を行い、超構造形成領域を TEM, SEM, XRD により明確にした。これらの成果は学術論文や国内外の学会での招待講演等により公表した。

(2) Li-(Nb,Ta)-Ti-O 系固溶体を母体にし、様々な賦活剤を添加した新規蛍光体を合成した。この結果、中でも Li-Ta-Ti-O 系に Eu イオンを添加した蛍光体については、内部量子効率が理論値に近い赤色蛍光体を合成することに成功した。図 2 に赤色蛍光体の励起

発光スペクトルを示す。この蛍光体は、日刊工業新聞（2016年1月）に掲載され、イノベーションジャパン（大学見本市2015年8月）では、多くの来場者に注目され、企業向けの技術セミナー、解説、学術論文など広く成果を発表した。

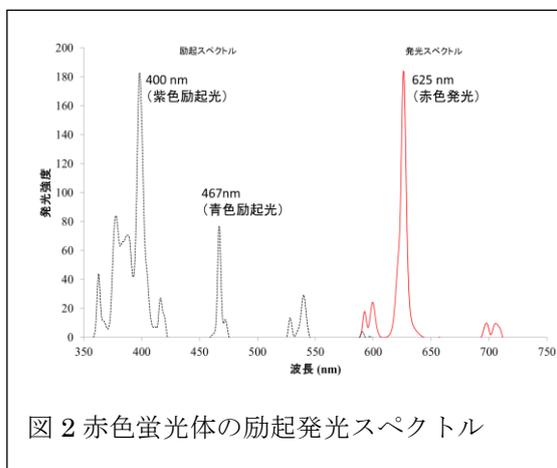


図2 赤色蛍光体の励起発光スペクトル

(3) 蛍光体材料合成にミリ波(24GHz)を使用し、低温・短時間合成を試みた。その結果、電気炉よりも低い温度での合成に成功した。この結果は学術論文、学会の招待講演、国際会議招待講演等にて報告し、ミリ波焼成法の優位性と課題を公表した。

(4) 蛍光体の発光特性と結晶構造の関係については、XRD-リートベルト解析により明確にすることができた。Li-(Nb,Ta)-Ti-O系固溶体中のLiサイトにEuイオンが入る時、配位環境が非対称であるほど、大きな発光強度が得られるという結果が得られた。Eu³⁺の内殻遷移は隣接のアニオン軌道との相互作用に大きな影響を受ける。そのため、パリティ禁制が破れ、非輻射遷移が抑制されていると推察した。この結果は学術論文、国際会議等にて報告した。

(5) 12T中の高磁場でLi-Nb-Ti-O系固溶体の粒子をスリップキャスト法により、配向試料を作製した。この結果、粒子サイズが2~3μmの時に最も配向度が高くなり、c軸方向に配向した異方性材料の合成に成功した。この結果は、国際会議招待講演、論文等にて

報告した。

(6) 得られた材料の導電性を測定した結果、超構造中のインターグロース層が導電パスになっていることがわかり、電気特性の異方性材料が得られた。電気異方性特性については、2016年6月の国際会議の招待講演にて報告する予定である。

5. 主な発表論文等

【雑誌論文】 (計20件)

(1) 査読付き論文 (19件)

- ① “Electron density distribution and disordered crystal structure of 12H-SiAlON, SiAl₅O₂N₅” H. Banno, T. Hanai, T. Asaka, K. Kimoto, H. Nakano, K. Fukuda, *Powder Diffr. J.*, in press. DOI:10.1017
- ② “Synthesis and Photoluminescence of New Phosphor Ba_{0.79}Al_{10.9}O_{17.14}:Eu²⁺”, S. Furuya, A. Okuzumi, H. Nakano, *J. Soc. of Powder Tech., Jpn.* Vol.53, p.226-230 (2016). ONLINE ISSN: 1883-7239
- ③ “Enhancement of photoluminescence intensity and structural change by doping of P⁵⁺ ion for Ca_{2-x/2}(Si_{1-x}P_x)O₄:Eu²⁺ green phosphor”, S. Furuya, H. Nakano, N. Yokoyama, H. Banno, K. Fukuda, *J. Alloys and Compd.* Vol. 658, pp.147-151 (2016). DOI:10.1016
- ④ “Crystal structures and enhancement of photoluminescence intensities by effective doping for lithium tantalate phosphors”, H. Ichioka, S. Furuya, T. Asaka, H. Nakano, and K. Fukuda, *Powder Diffr. J.*, Vol. 30(4), pp. 326-332 (2015). DOI:10.1017
- ⑤ “Microstructural comparison between Nb- and Ta-systems in Li_{1+x-y}M_{1-x-3y}Ti_{x+4y}O₃ (M = Nb⁵⁺, Ta⁵⁺) solid solution with superstructure” H. Nakano, S. Suehiro, S. Furuya, K. Fukuda, *J. Alloy. Compd.*, Vol.

- 618, pp. 504-507 (2015). DOI:10.1016
- ⑥ “Extraordinary diffusion in Co/Cu grain boundaries” H. Nakano, M. Yuasa, H. Miyamoto, N. Miyazawa, M. Mabuchi, *Scripta Mater.*, Vol. 101, pp. 52-55 (2015). DOI:10.1016
- ⑦ “Synthesis and structural analysis of $\text{Li}_{1+x-y}\text{M}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ (M: Ta, Nb) solid solutions with superstructure” S. Suehiro, H. Nakano, *J. Soc. Powder. Tech., Jpn.*, Vol. 51 (3), pp. 136-141 (2014). ONLINE ISSN: 1883-7239
- ⑧ “Synthesis and luminescence enhancement of Eu^{3+} , Sm^{3+} co-doped $\text{Li}_{1.11}\text{Ta}_{0.89}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_3$ phosphor” H. Nakano, S. Furuya, K. Fukuda, S. Yamada, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 60, pp. 766-770 (2014). DOI:10.1016
- ⑨ “{10-12} twins in rolled Mg-Zn-Ca alloy with high formability” H. Nakano, M. Yuasa, M. Mabuchi, Y. Chino, *J. Mater. Res.*, Vol. 29 (24), pp. 3024-3031 (2014). DOI:10.1557
- ⑩ “Twinning behavior of AZ31 Mg alloy alternately compressed in two orthogonal directions” H. Kwon, H. Nakano, M. Mabuchi, Y. Chino, *Philosophical Magazine*, Vol. 94 (34), pp. 3960-3977 (2014). DOI :10.1080
- ⑪ “Preparation of textured $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ solid solution in a high magnetic field”, H. Nakano, S. Suehiro, T. S. Suzuki, *Materials Science Forum* Vols. 783-786 (2014) pp. 2480-2484. DOI 10.4028
- ⑫ “Synthesis of a rare-earth doped LNT (Li-Nb-Ti-O) phosphor by millimeter-wave heating” H. Nakano, S. Suehiro, T. Saji, and S. Miyake, *J. Alloy. Compd.*, Vol. 552, pp. 475-479(2013). DOI:10.1017
- ⑬ “Crystal Structure and Oxide-Ion Diffusion of Nano-Crystalline, Compositionally Homogeneous Ceria-Zirconia $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ up to 1176 K” M. Yashima, T. Sekikawa, D. Sato, H. Nakano, K. Omoto, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 13 (2), pp. 829–837 (2013). DOI: 10.1021
- ⑭ “Rapid synthesis of Eu^{3+} -doped LNT (Li-Nb-Ti-O) phosphor by millimeter-wave heating” H. Nakano, K. Ozono, T. Saji, S. Miyake, H. Hayashi, *Opt. Mater.*, Vol. 35, pp. 2045-2048 (2013). DOI:10.1016
- ⑮ “Microstructural Behavior of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Formation in Reactions between Layered Iron Oxychloride and Sodium n-Pentoxide” T. Shiono, F. Tando, H. Nakano, Y. Sugahara , *Solid State Sci.*, Vol. 19, pp. 156-161 (2013). DOI:10.1016
- ⑯ “Synthesis of new RE^{3+} doped $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (RE: Eu, Sm, Er, Tm, and Dy) phosphors with various emission colors” H. Nakano, S. Suehiro, S. Furuya, H. Hayashi, S. Fujihara, *Materials*, Vol. 6, pp. 2768-2776 (2013). DOI:10.3390
- ⑰ “Softening due to disordered grain boundaries in nanocrystalline Co” M. Yuasa, M. Hakamada, H. Nakano, M. Mabuchi, Y. Chino, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 25(34), pp. 345702 (1)-(10) (2013). DOI: 10.1088
- ⑱ “Syntheses and crystal structures of $\text{Li}(\text{Ta}_{0.89}\text{Ti}_{0.11})\text{O}_{2.945}$ and $(\text{Li}_{0.977}\text{Eu}_{0.023})(\text{Ta}_{0.89}\text{Ti}_{0.11})\text{O}_{2.968}$ ” T. Uchida, S. Suehiro, T. Asaka, H. Nakano, K. Fukuda, *Powder Diffr. J.*, Vol. 28 (3), pp. 178-183 (2013). DOI:10.1017
- ⑲ “Crystal Structure, Optical Properties and Electronic Structure of Novel Calcium Strontium Tungsten Oxynitrides $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{WO}_2\text{N}$ ” M. Yashima, U. Fumi, H. Nakano, K. Omoto, J. Hester, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117 (36), pp. 18529-18539 (2013). DOI:10.1021

(2) 解説 (1件)

- ① "白色LED用近紫外励起赤色蛍光体の創成と母体構造の特徴" 中野裕美、福田功一郎、ケミカルエンジニアリング、12 (2014)1~5.

[学会発表] (計52件)

(1) 国際会議発表 (14件 一部のみ掲載)

- ① "Effect of heat treatment on crystal structure and photoluminescence of $(\text{Ca}_{2-x/2-y}\text{Eu}_y)(\text{Si}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$ phosphor", N. Yokoyama, S. Furuya, H. Nakano, H. Banno, K. Fukuda, *IGNITE2016*, Jan 27-29, Penang, Malaysia, (2016).
- ② "Fabrication of *c*-axis oriented $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ solid solution by slip casting in a high magnetic field", H. Nakano, S. Furuya, T. S. Suzuki, S. Osato, *ICCCI2015*, Kurashiki, July 8-10 (2015).
- ③ "Synthesis and luminescence property of RE^{3+} doped $\text{Li}_{1.11}(\text{Ta}_{1-z}\text{Nb}_z)_{0.89}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_3$ ($0 \leq z \leq 1.0$, *RE*: Sm, Dy, Tm or Er) phosphor", S. Furuya, H. Nakano, H. Hayashi, S. Yamada, *K-J ceramics 31*, Changwon, Korea, 11/26-29 (2014)CD.
- ④ "Synthesis of *c*-axis oriented LNT(Li-Nb-Ti-O) solid solution for anisotropic electric property", S. Suehiro, H. Nakano, T. Suzuki, *ELECTROCERAM XIV*, Bucharest, Jun 16-20, (2014) CD.
- ⑤ [Invite] "Nanoscale phenomena by *in-situ* TEM observation", H. Nakano, *ELECTROCERAM XIV*, Bucharest, Jun 16-20, (2014) CD.
- ⑥ [Invite] "Preparation of textured LiNbTiO_3 solid solution in a high magnetic field and sintering by millimeter-wave heating", H. Nakano, S. Shiho, T. Susuki, T. Saji, S. Miyake, Intl' Conf. on Processing and manufacturing of advanced materials (THERMEC), 3-12, Dec 2~8, Rio Hotel, Las

Vegas, USA (2013), pp 441-442.

(2) 国内学会発表 (26件一部のみ掲載)

- ① *c*-軸配向 Si_3N_4 セラミックスの異方的な焼結収縮挙動と微構造発達, 高橋 拓実, 多々見 純一, 田中 諭, 中野 裕美, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 富山大学 9/16-18 (2015), 3A05.
- ② 近紫外及び青色励起 $\text{Li}_{1.11}\text{Ta}_{0.89}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体の Sm^{3+} 添加による発光強度向上とそのメカニズム, 古谷彰平, 中野裕美, 林裕之, 福田功一郎, セラミック材料部門委員会学術講演会, 京都工芸繊維大学, 7/14 (2015) pp.21-22.
- ③ 超構造を形成するLi-(M, Sb)-Ti-O (M: Nb, Ta) 系固溶体と赤色蛍光体の合成, 末廣志穂, 古谷彰平, 中野裕美, 林裕之, 日本セラミックス協会年会 岡山大学, 3/18-20 (2015) 1P065.
- ④ 近紫外線励起赤色蛍光体 $\text{LiTa}_{0.89}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_{2.945}:\text{Sm}^{3+}$ のMgO 添加による発光特性の向上と結晶構造, 市岡裕晃, 古谷彰平, 中野裕美, 浅香透, 福田功一郎, 中野裕美, 日本セラミックス協会年会, 岡山大学 3/18-20 (2015) 1P062.
- ⑤ 赤色蛍光体 $\text{Li}_{1.11}\text{Ta}_{0.89}\text{Ti}_{0.11}:\text{Eu}^{3+}$ の共添加 (Sm^{3+} or Pr^{3+})による発光強度向上, 古谷彰平, 横山宣幸, 中野裕美, 林裕之, 山田鈴弥, 日本セラミックス協会, 東海支部学術講演会, 名工大, 12/6 (2014) p.3.
- (3) 招待講演 (12件 一部のみ掲載)
- ① EMAP 研究会 20周年 大阪大学 (2016.3.18) 中野裕美
タイトル: ミリ波加熱法によるセラミックス蛍光体合成への応用と課題
- ② 若手研究者・技術者を対象とした工場見学および交流会 化学工業会東海支部主催 (2016.2.19) 中野裕美

タイトル：研究は正確な観察・解析からはじまる

- ③ 技術情報協会主催 技術セミナー
(2015.01.23) 中野裕美
タイトル:高演色性のためのセラミックス
蛍光体の創成
- ④ 第52回セラミックス基礎科学討論会
(2014.1.9~10) 中野裕美
タイトル:蛍光体セラミックスのミリ波加
熱法による低温短時間合成に関する研究

(4) 受賞発表 (3件)

- ① 平成28年 Best Poster Award
IGNITE2016, 1/27-29
Effect of heat treatment on crystal structure and
photoluminescence of $(\text{Ca}_{2-x/2-y}\text{Eu}_y)(\text{Si}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$
phosphor, N. Yokoyama, S. Furuya, H. Nakano,
H. Banno, K. Fukuda, Penang, Malaysia,
- ② 平成27年ベストポスター賞
粉体工学会, 10/13-14
組成制御による Ba-Al-O 系新蛍光体材料の合
成と評価, 奥住明日香, 古谷彰平, 中野裕美,
粉体工学会秋期研究発表会, 大阪南港 ATC
- ③ 平成26年若手優秀ポスター賞
ハイブリッド材料研究会 9/9-11
近紫外励起 Li-Ta-Ti-O 系赤色蛍光体の Sm^{3+}
共添加による発光強度向上, 古谷彰平, 中野
裕美, 福田功一郎, 山田鈴弥, 日本セラミッ
クス協会秋季シンポジウム, 鹿児島大学

[図書] (計1件)

- ① "新版 入門機器分析化学" 編著者, 庄野
利之脇田久伸ほか, 三共出版(株)共著:
中野 11.2章担当 (2015年 12月)

[その他]

(1) ホームページ等

<http://www.crfc.tut.ac.jp/nakano/index.html>

科研費報告書(詳細87ページ)がダウンロード
可能。

5. 研究組織

(1) 研究代表者

中野 裕美 (NAKANO, Hiromi)
豊橋技術科学大学・研究基盤センター・教授
研究者番号: 00319500

(2) 研究分担者

鈴木 達 (SUZUKI, Tohru)
物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニ
ット・主席研究員
研究者番号 50267407

(3) 連携研究者

馬淵 守 (MABUCHI, Mamoru)
京都大学・エネルギー科学研究科・教授
研究者番号: 00358061

(4) 研究協力者

佐治他三郎 (SAJI Tasaburo)
ミリ波研究所 研究者(工学博士)

(5) 三宅正司 (MIYAKE Shoji)

大阪大学名誉教授