新規水溶性金属化合物の合成と応用
～環境調和合成と材料の高機能とは両立するか？～

東北大学・多元物質科学研究所
新機能無機物質探索研究センター

垣花 眞人

第4回マツモト技術講演会
2013年5月24日（金）
16:35-17:35

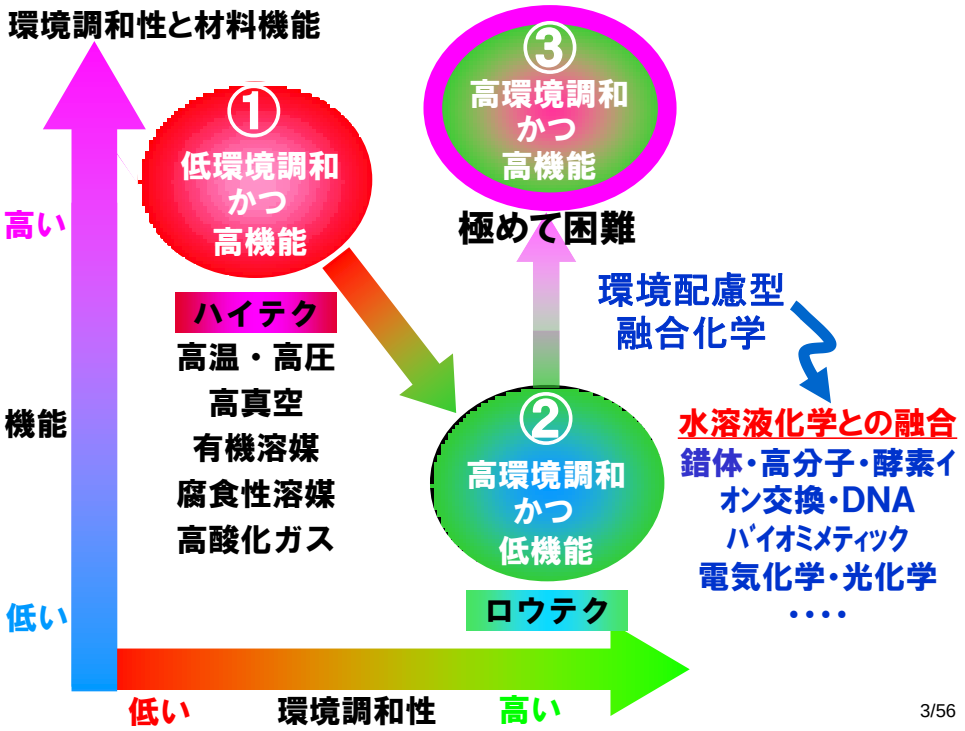
講 演 内 容

1 はじめに
- ●環境調和性と材料機能との関係
- ●水溶液プロセスによる高機能材料合成
- ●水溶液プロセスに適した新規水溶性金属化合物

2 難水溶性元素の水溶化と水溶液プロセスによる材料合成
- ●従来型チタン原料と新規水溶性チタン錯体
- ●水溶性タンタル錯体＆ビスマス錯体
- ●水溶性チタン・タンタル錯体を利用した水溶液プロセスによる水分解光触媒合成
- ●水溶性チタン錯体からの高機能酸化チタン合成
- ●新規水溶性リンオリゴマーを用いた高機能蛍光体合成

3 グリコール修飾シランを活用した水溶液プロセス
- ●グリコール修飾シランの合成方法
- ●水溶液プロセスによるケイ素含有蛍光体の合成
- ●溶液並列合成法による新規蛍光体の探索

4 終わりに
- ●環境調和型ユビキタス材料製造プロセスの提唱



3/56

高環境調和かつ高機能を実現する
効果的なアプローチ

↓

“水”を溶媒とした
「水溶液プロセス」による材料合成

「水溶液プロセス」に適した
新規水溶性金属化合物の開発が重要

開発対象元素
Ti, Zr, Ta, Nb, Bi, Si, P etc.

垣花G ⇔ 共同開発 ⇒ マツモトファイン ケミカルG

4/56

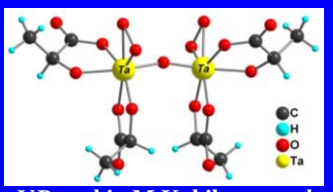
4･5･14･15族元素
機能性フォトセラミックスの基幹構成元素

3	4	5	6
Sc	Ti	V	Cr
Y	Zr	Nb	Mo
57-71 希土類	Hf	Ta	W

13	14	15
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As
In	Sn	Sb
Tl	Pb	Bi

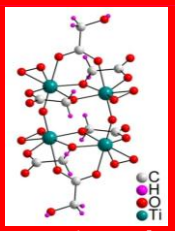
水溶液プロセスに適した新規金属化合物

水溶性タンタル錯体



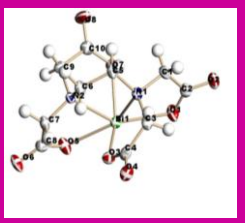
V.Petrykin,M.Kakihana *et.al.*, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 9251

水溶性Ti錯体



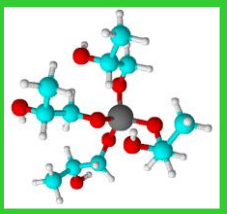
K. Tomita *et al.* *Angew. Chem.* 45 (2006) 2378.

水溶性Bi化合物



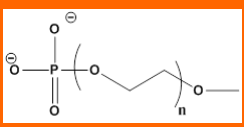
R.Yanagisawa *et al.*, *Inorganic Chemistry.*

ｸﾞﾘｺｰﾙ修飾ｼﾗﾝ



Y.Suzuki, M.Kakihana, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 117 (2009) 330.

水溶性リンオリゴマー



M. Kim, M. Kobayashi, H. Kato, M.Kakihana, *J. Phys. Chem. To be published.*

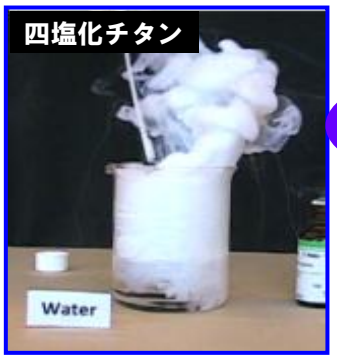
講 演 内 容

1 はじめに
- ●環境調和性と材料機能との関係
- ●水溶液プロセスによる高機能材料合成
- ●水溶液プロセスに適した新規水溶性金属化合物

2 難水溶性元素の水溶化と水溶液プロセスによる材料合成
- **●従来型チタン原料と新規水溶性チタン錯体**
- ●水溶性タンタル錯体＆ビスマス錯体
- ●水溶性チタン・タンタル錯体を利用した水溶液プロセスによる水分解光触媒合成
- ●水溶性チタン錯体からの高機能酸化チタン合成
- ●新規水溶性リンオリゴマーを用いた高機能蛍光体合成

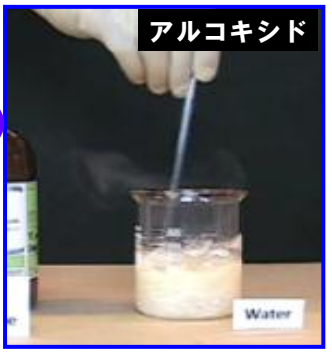
3 グリコール修飾シランを活用した水溶液プロセス
- ●グリコール修飾シランの合成方法
- ●水溶液プロセスによるケイ素含有蛍光体の合成
- ●溶液並列合成法による新規蛍光体の探索

4 終わりに
- ●環境調和型ユビキタス材料製造プロセスの提唱



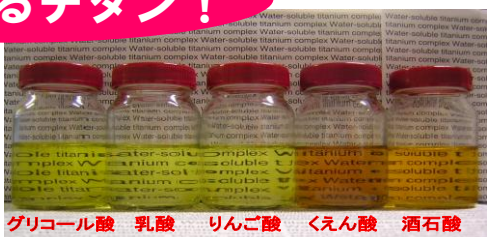
従来原料

水



水に溶けるチタン！

水溶性ペルオキソクエン酸チタン錯体



各種チタン錯体水溶液

水溶性チタン錯体の調製

金属チタン粉末

過酸化水素水

アンモニア水

$Ti + 3H_2O_2 + NH_3 \rightarrow [Ti(OH)_3(O_2)]^- + 2H_2O + NH_4^+$

含水酸化物沈殿（$Ti(OH)_4$）など

不溶性

ペルオキソチタン酸錯体水溶液

錯形成剤

蒸発乾固

蒸留水

乳酸　酒石酸

グリコール酸　りんご酸　くえん酸

水溶性チタン錯体水溶液

乾燥

易水溶性

粉末として保存が可能

○ pH 5－6
○ 強酸性から弱塩基性まで安定
○ 一年以上分解しない

水溶性チタン錯体調製のフローチャート

8/56

多種多様な水溶性チタン錯体水溶液の概観

ヒドロキシカルボン酸を配位子

アミン系化合物を配位子

アミノ酸

多様な化合物がチタン錯体の配位子として利用できる

講 演 内 容

1　はじめに
- ●環境調和性と材料機能との関係
- ●水溶液プロセスによる高機能材料合成
- ●水溶液プロセスに適した新規水溶性金属化合物

2　難水溶性元素の水溶化と水溶液プロセスによる材料合成
- ●従来型チタン原料と新規水溶性チタン錯体
- **●水溶性タンタル錯体＆ビスマス錯体**
- **●水溶性チタン・タンタル錯体を利用した水溶液プロセスによる水分解光触媒合成**
- ●水溶性チタン錯体からの高機能酸化チタン合成
- ●新規水溶性リンオリゴマーを用いた高機能蛍光体合成

3　グリコール修飾シランを活用した水溶液プロセス
- ●グリコール修飾シランの合成方法
- ●水溶液プロセスによるケイ素含有蛍光体の合成
- ●溶液並列合成法による新規蛍光体の探索

4　終わりに
- ●環境調和型ユビキタス材料製造プロセスの提唱

水溶性タンタル(ニオブ)錯体の合成方法

タンタル（ニオブ）酸
（$Ta(Nb)_2O_5 \cdot nH_2O$）

アンモニア水 → ← 過酸化水素水

ペルオキソタンタル酸
(ペルオキソニオブ酸)

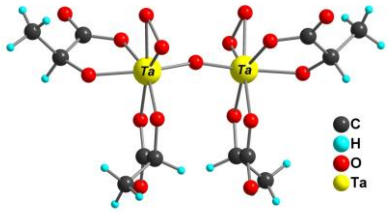
$[M(OH)_x(O_2)_y]^{z-}$
(M= Ta, Nb)

← ﾋﾄﾞﾛｷｼｶﾙﾎﾞﾝ酸：乳酸 etc.

水溶性ﾀﾝﾀﾙ(ﾆｵﾌﾞ)錯体

乳酸タンタル水溶液

単結晶



ペルオキソ乳酸タンタル錯体

EDTAビスマス錯体および単結晶の合成

組成式：$[Bi(C_{10}H_{12}N_2O_8)]^- \cdot H_2O$ 《NH_4^+》

H_2O

← EDTA·$2NH_4$
(1.75モル倍以上)

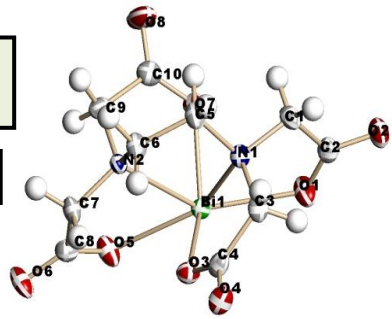
← $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

← NH_3 aq.

EDTAビスマス
錯体溶液

3日以上
静置

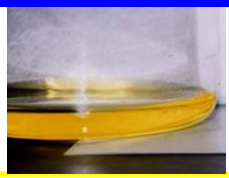
EDTAビスマス単結晶



単結晶水溶液の性質

- ●溶解度　30g以上 / 100ml
- ●pH 4.9
- ●安定なpH範囲　0.0 ~ 10.3

水溶性チタンおよびタンタル錯体を用いた水溶液プロセスによる水分解光触媒の合成



水溶性チタン錯体水溶液

$SrCO_3$ → ← リンゴ酸

← 酢酸ロジウム

水の蒸発

ガラス状物質

有機物除去 350-450℃

熱処理 800-1200℃、5時間

↓

$SrTiO_3$:Rh

水溶性タンタル錯体水溶液

Na_2CO_3 → ← 乳酸

水の蒸発

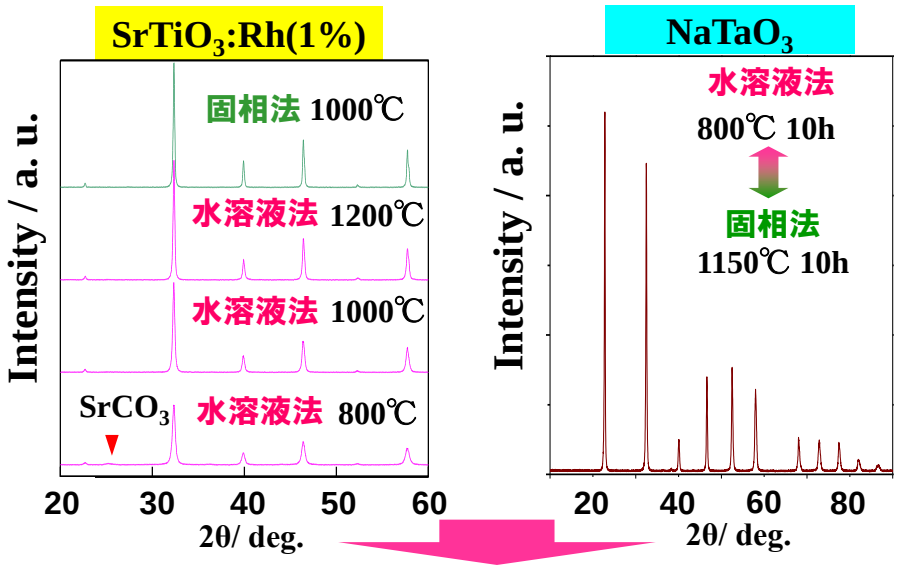
ガラス状物質

有機物除去 350-450℃

熱処理 800℃、10時間

↓

$NaTaO_3$

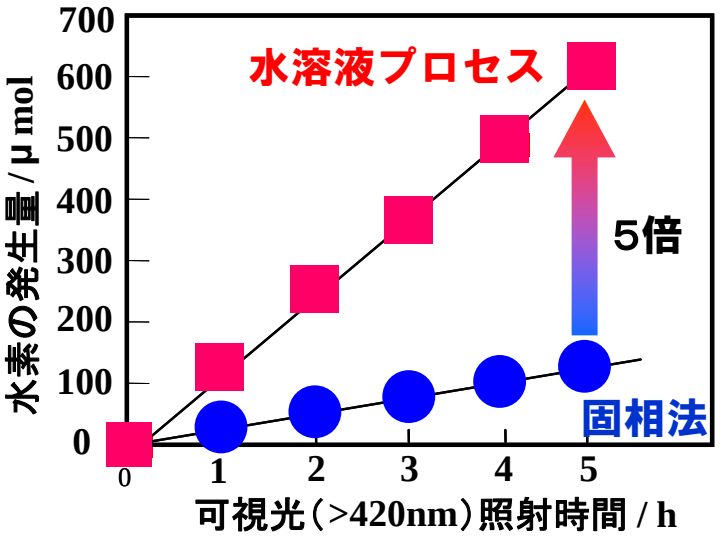


助触媒担持

Pt/$SrTiO_3$:Rh　　NiO/$NaTaO_3$

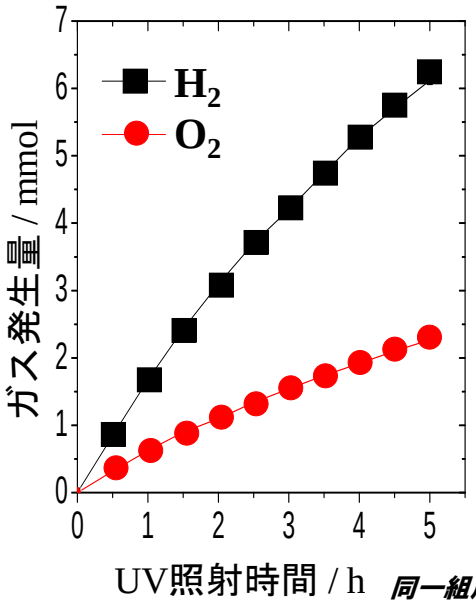
水分解光触媒活性

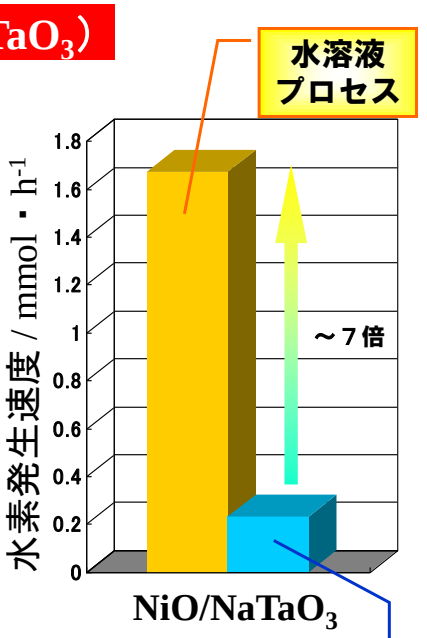
結果　光触媒活性（Pt/$SrTiO_3$:Rh）



同一組成・同一装置・
同一溶液での比較

結果　光触媒活性（NiO/$NaTaO_3$）





同一組成・同一装置
同一溶液での比較

固相反応法

講 演 内 容

1　はじめに
- ●環境調和性と材料機能との関係
- ●水溶液プロセスによる高機能材料合成
- ●水溶液プロセスに適した新規水溶性金属化合物

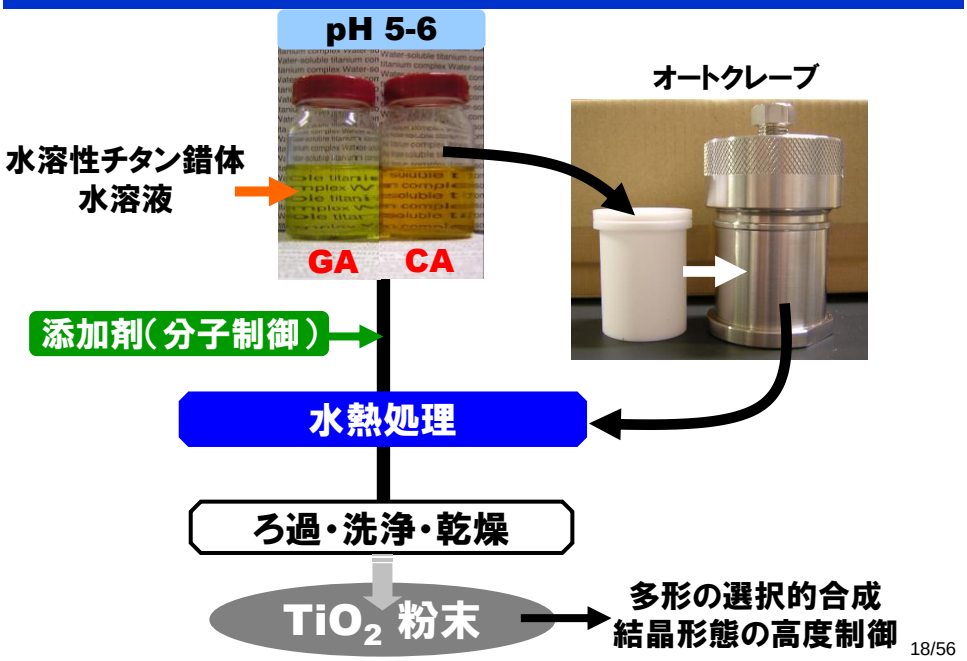
2　難水溶性元素の水溶化と水溶液プロセスによる材料合成
- ●従来型チタン原料と新規水溶性チタン錯体
- ●水溶性タンタル錯体＆ビスマス錯体
- ●水溶性チタン・タンタル錯体を利用した水溶液プロセスによる水分解光触媒合成
- **●水溶性チタン錯体からの高機能酸化チタン合成**
- ●新規水溶性リンオリゴマーを用いた高機能蛍光体合成

3　グリコール修飾シランを活用した水溶液プロセス
- ●グリコール修飾シランの合成方法
- ●水溶液プロセスによるケイ素含有蛍光体の合成
- ●溶液並列合成法による新規蛍光体の探索

4　終わりに
- ●環境調和型ユビキタス材料製造プロセスの提唱

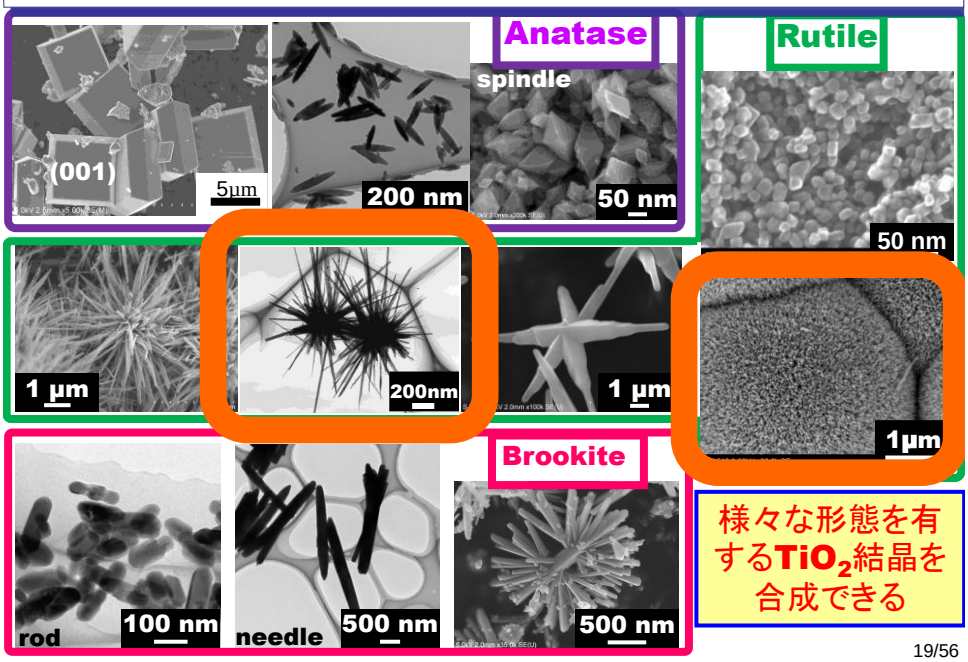
17/56

水溶性チタン錯体から酸化チタンをつくる



18/56

特異な結晶形態，特定の結晶面の露出したTiO_2合成



様々な形態を有するTiO_2結晶を合成できる

19/56

分子制御による特異な結晶形態を有するルチル型酸化チタン合成

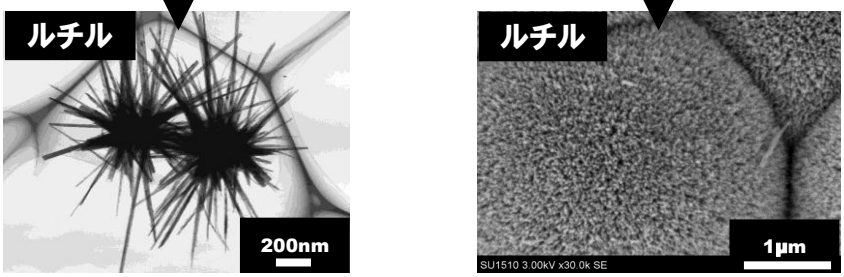
“うに”状およびナノロッドボールアレイ型ルチル

ペルオキソチタン酸 ($[Ti(OH)_3(O_2)]^-$)水溶液

グリコール酸 → Ti-ペルオキソ グリコール酸 / H_2O → 添加剤：グリコール酸

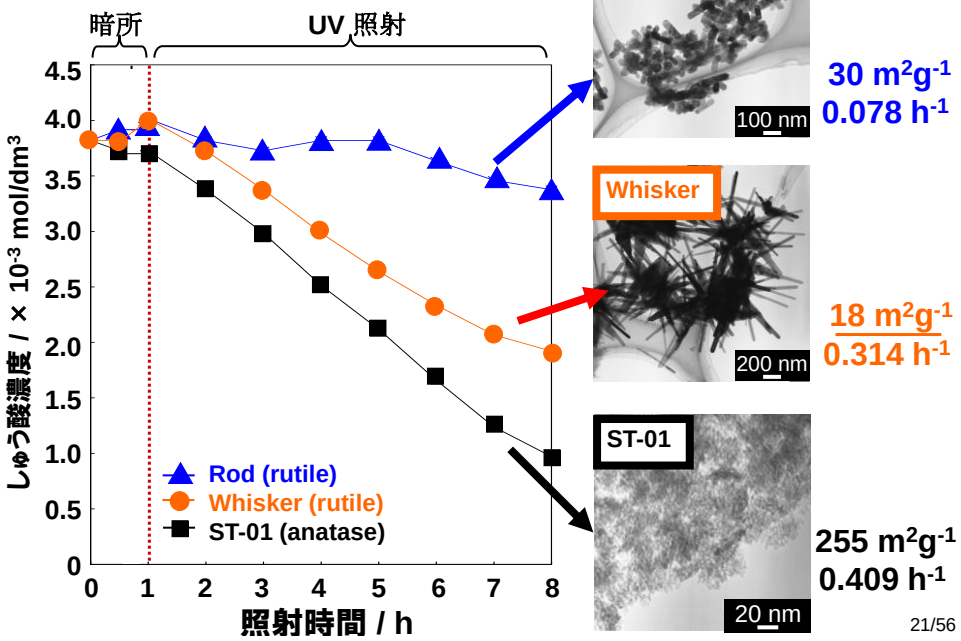
シュウ酸 → Ti-ペルオキソ シュウ酸 / H_2O → 添加剤：H_2SO_4

水熱処理 ：200℃，24 h

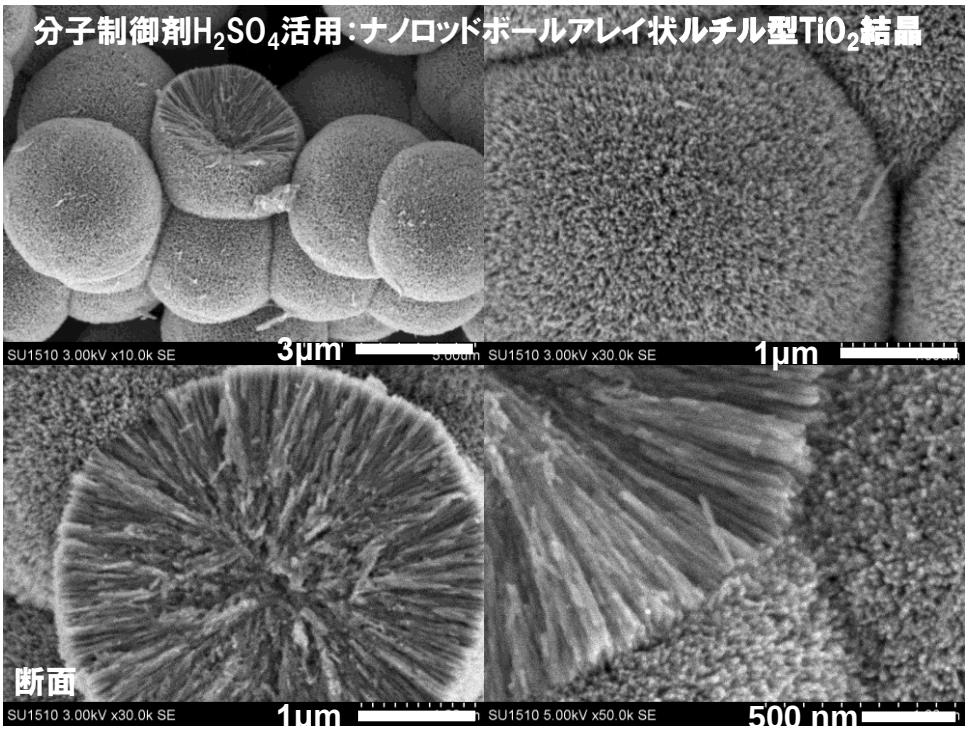


20/56

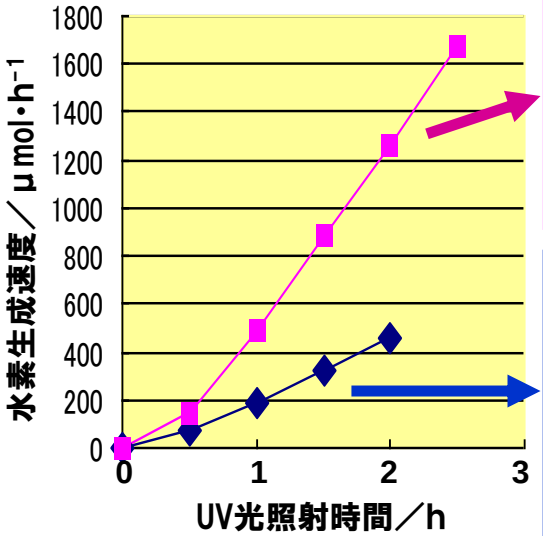
ルチルTiO$_2$の光触媒活性（シュウ酸分解）

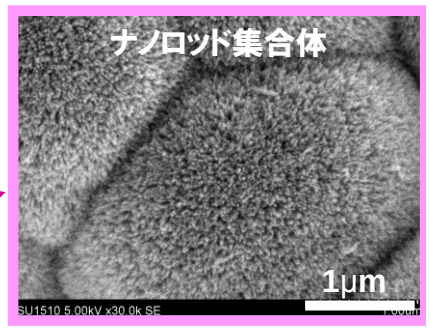


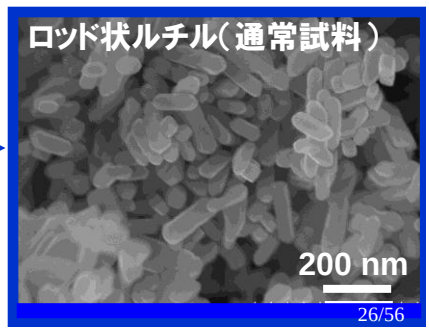
21/56



Pt/TiO_2（ルチル）の光触媒活性（水／メタノールからの水素生成）







26/56

講 演 内 容

1　はじめに
- ●環境調和性と材料機能との関係
- ●水溶液プロセスによる高機能材料合成
- ●水溶液プロセスに適した新規水溶性金属化合物

2　難水溶性元素の水溶化と水溶液プロセスによる材料合成
- ●従来型チタン原料と新規水溶性チタン錯体
- ●水溶性タンタル錯体＆ビスマス錯体
- ●水溶性チタン・タンタル錯体を利用した水溶液プロセスによる水分解光触媒合成
- ●水溶性チタン錯体からの高機能酸化チタン合成
- **●新規水溶性リンオリゴマーを用いた高機能蛍光体合成**

3　グリコール修飾シランを活用した水溶液プロセス
- ●グリコール修飾シランの合成方法
- ●水溶液プロセスによるケイ素含有蛍光体の合成
- ●溶液並列合成法による新規蛍光体の探索

4　終わりに
- ●環境調和型ユビキタス材料製造プロセスの提唱

24/56

水溶性リンオリゴマーを用いたリン含有蛍光体の合成

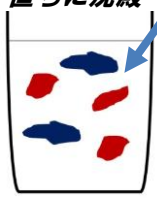
<従来リン原料を用いた溶液法>

従来型 P-precursors
リン酸、Ｐアルコキシド
etc

直ちに沈殿

相分離

共存金属イオンと沈殿しやすい



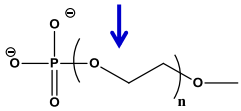
▸ 不均質沈殿物

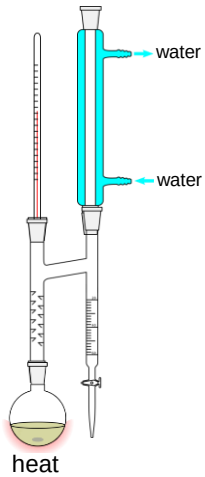
<共存金属イオンと沈殿を形成しにくい安定な水溶性リン前駆体の合成>

J. Pretula, et al., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 44, 2358 (2006).

リン酸
H_3PO_4
＋
エチレン
グリコール
＋
ヘプタン
（共沸蒸留：水除去）

水溶性リン
オリゴマー
＋
未反応
リン酸
etc

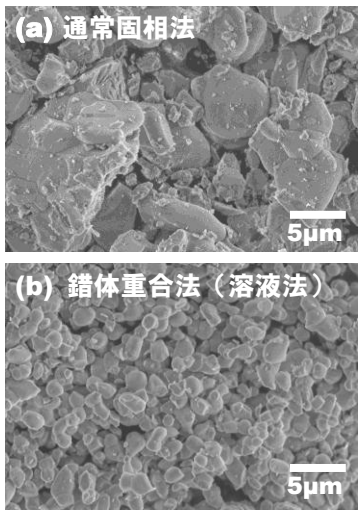




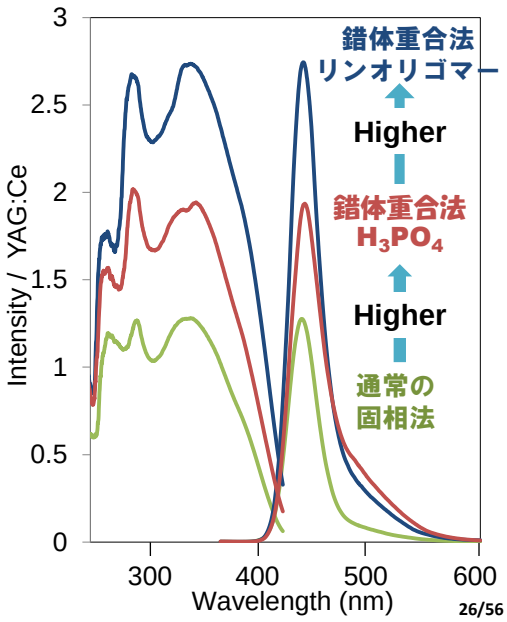
< 窒素ガス中で還流>

25/56

通常の固相法または錯体重合法（リン酸あるいはエチレングリコール由来リンオリゴマーを原料）で合成した$KSrPO_4:Eu^{2+}_{0.03}$のSEM像とPLスペクトル

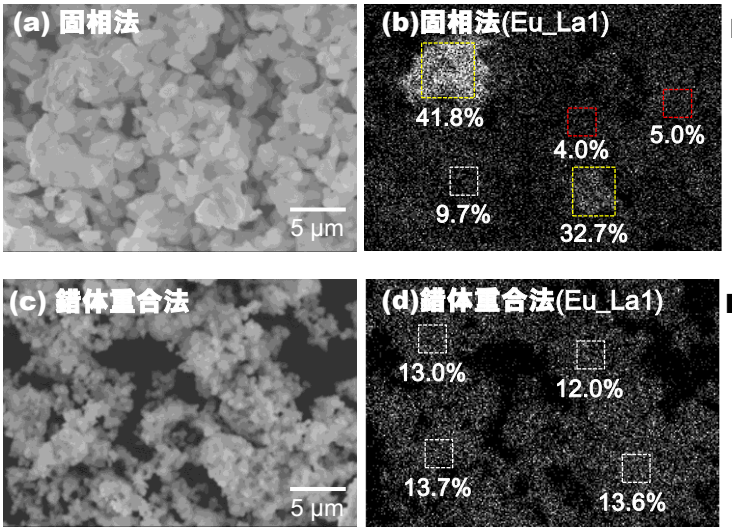


走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真



26/56

$KSrPO_4:Eu^{2+}_{0.09}$粉末のEDS マッピング



Eu - 10.5 mol%

Euの不均一分散

Eu – 12.8 mol%

Euの均一分散

通常の固相法で合成した試料と比べて、体溶液法の一種である錯体重合法で作製した試料において、賦活剤である Eu はより均一に分散している

～第2章全体の結論～

水溶性チタン・タンタル錯体を用いた
水溶液プロセスにより
●高活性な水分解光触媒合成可能

水溶性チタン錯体水溶液の水熱法により

●分子制御技術を用い特異な結晶形態のTiO_2合成可能
●TiO_2光触媒能の向上に成功

水溶性リンオリゴマーを用いた溶液プロセスにより
●強発光するリン含有蛍光体合成に成功

↓

環境調和性と材料機能との両立は可能である

講 演 内 容

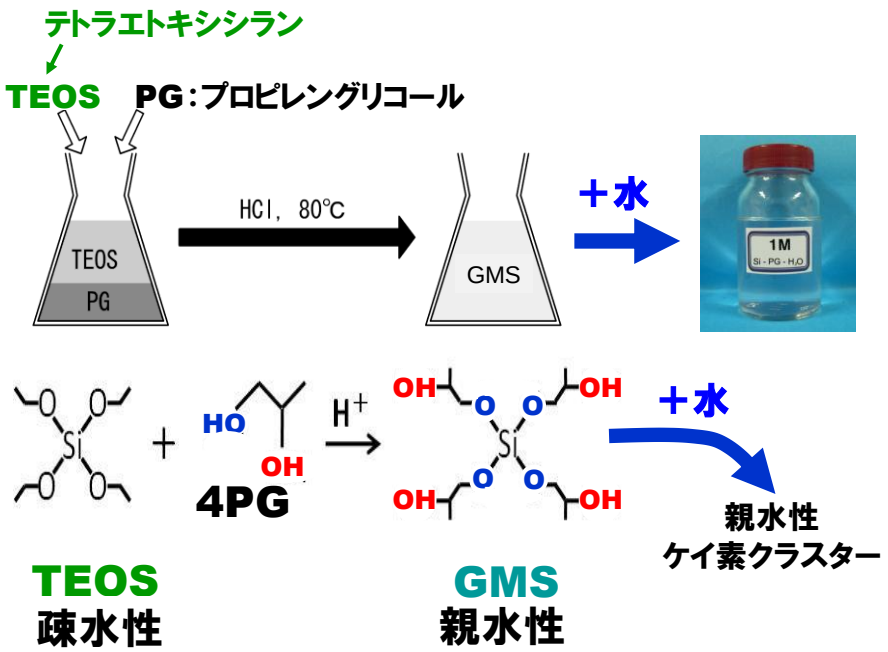
1　はじめに
- ●環境調和性と材料機能との関係
- ●水溶液プロセスによる高機能材料合成
- ●水溶液プロセスに適した新規水溶性金属化合物

2　難水溶性元素の水溶化と水溶液プロセスによる材料合成
- ●従来型チタン原料と新規水溶性チタン錯体
- ●水溶性タンタル錯体＆ビスマス錯体
- ●水溶性チタン・タンタル錯体を利用した水溶液プロセスによる水分解光触媒合成
- ●水溶性チタン錯体からの高機能酸化チタン合成
- ●新規水溶性リンオリゴマーを用いた高機能蛍光体合成

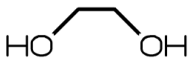
3　グリコール修飾シランを活用した水溶液プロセス
- **●グリコール修飾シランの合成方法**
- ●水溶液プロセスによるケイ素含有蛍光体の合成
- ●溶液並列合成法による新規蛍光体の探索

4　終わりに
- ●環境調和型ユビキタス材料製造プロセスの提唱

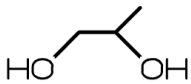
グリコール修飾シラン（GMS）及び親水性ケイ素クラスター



グリコール修飾シラン（GMS）を形成するグリコールの調査



エチレン
グリコール
(EG)



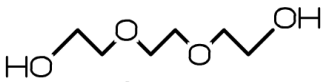
プロピレン
グリコール
(PG)

1-4ブタン
ジオール
(14BG)

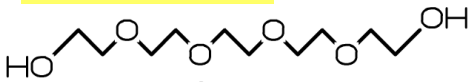
1-5ペンタン
ジオール
(15PG)

GMS
バルク水に分散
（ケイ素クラスター）
不揮発性
低毒性
高汎用性

ケイ素含有材料合成に極めて有用



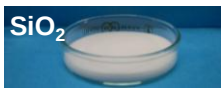
#200ポリエチレン
グリコール
(2PEG)

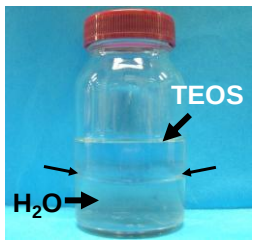


#300ポリエチレン
グリコール
(3PEG)

従来ケイ素原料とグリコール修飾シラン（GMS）との比較

評価項目 ＼ 原料	従来ケイ素原料		グリコール修飾シラン
	SiO_2	TEOS (tetraethoxysilane)	GMS
安全性	安全	可燃性・毒性	?
水への分散性	×	×	○
揮発性の程度	不揮発	揮発	不揮発





水溶液プロセス用のケイ素原料に向かない

水溶液プロセスの原料として使用できる有用なケイ素原料

高機能ケイ素含有蛍光体合成

講 演 内 容

1　はじめに
- ●環境調和性と材料機能との関係
- ●水溶液プロセスによる高機能材料合成
- ●水溶液プロセスに適した新規水溶性金属化合物

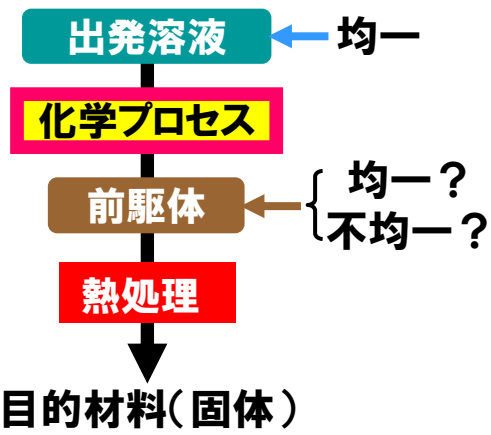
2　難水溶性元素の水溶化と水溶液プロセスによる材料合成
- ●従来型チタン原料と新規水溶性チタン錯体
- ●水溶性タンタル錯体＆ビスマス錯体
- ●水溶性チタン・タンタル錯体を利用した水溶液プロセスによる水分解光触媒合成
- ●水溶性チタン錯体からの高機能酸化チタン合成
- ●新規水溶性リンオリゴマーを用いた高機能蛍光体合成

3　グリコール修飾シランを活用した水溶液プロセス
- ●グリコール修飾シランの合成方法
- **●水溶液プロセスによるケイ素含有蛍光体の合成**
- ●溶液並列合成法による新規蛍光体の探索

4　終わりに
- ●環境調和型ユビキタス材料製造プロセスの提唱

様々な溶液法：化学プロセス設計の重要性

1 水熱法
　水熱ゲル化法
　①$Ca_2Sc_3Si_3O_{12}:Ce^{3+}$
2 ソルボサーマル法
3 共沈法
　均一沈殿法
4 錯体重合法
5 噴霧熱分解法
6 アモルファス金属錯体法
7凍結乾燥法
　②$(Sr,Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$
8 ゾルゲル法 etc.



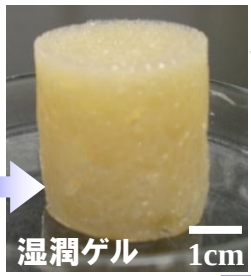
化学プロセスの良悪が前駆体の均一性を決める
すなわち目的材料の機能を規定

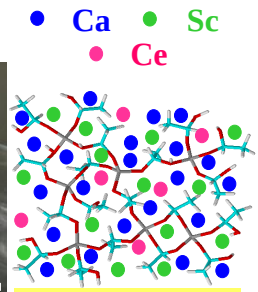
総説: M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **6** (1996) 7;
Bull. Chem. Soc. Jpn., **72** (1999) 1427; *J. Ceram. Soc. Jpn.*,**117** (2009) 857.

① $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$の合成

GMS水溶液＋
$CaCl_2 + Sc(NO_3)_3 + Ce(NO_3)_3$

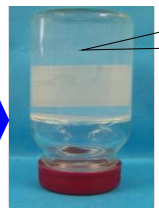
水熱処理（オートクレーブ：圧力釜）
200℃，3h





加熱もしくはアンモニア水の添加によりGMS水溶液を迅速にゲル化することが可能

ゲル化



乾燥，120℃
熱処理，500℃ & 800℃

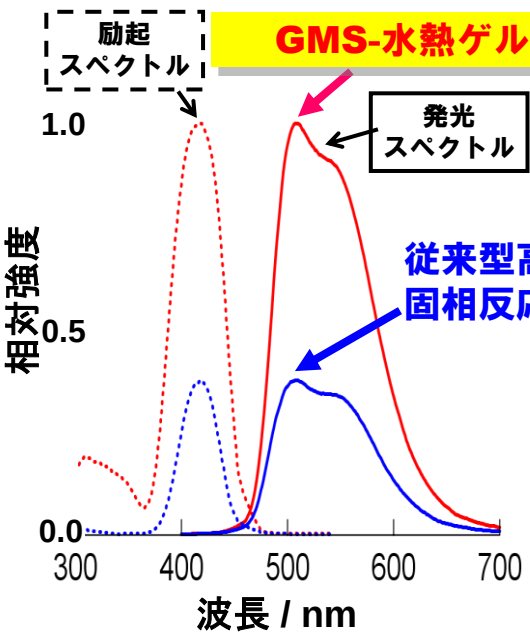
前駆体

1400℃，2h 空気中

$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$

35/56

水熱ゲル化法で作製した$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$のPLスペクトル



2.5 倍の
強度改善

GMS利用による
水熱ゲル化法は
環境配慮型水溶液プロセス
であると同時に、
高い発光強度を有するケイ素
含有蛍光体の合成に利用可能

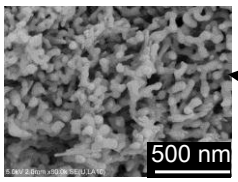
②凍結乾燥法による$(Sr, Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$の合成

酢酸Sr, 酢酸Ba, 酢酸Eu, GMS混合水溶液

↓ 撹拌後、50 ℃で静置

ゲル

↓ 凍結乾燥（-30℃～30℃, 20 h）



凍結乾燥試料

↓ 大気中で焼成 1000 ℃/6 h

前駆体 $(Sr, Ba)_2SiO_4:Eu^{3+}$

$BaCl_2$（フラックス剤）20 wt%を混合

↓

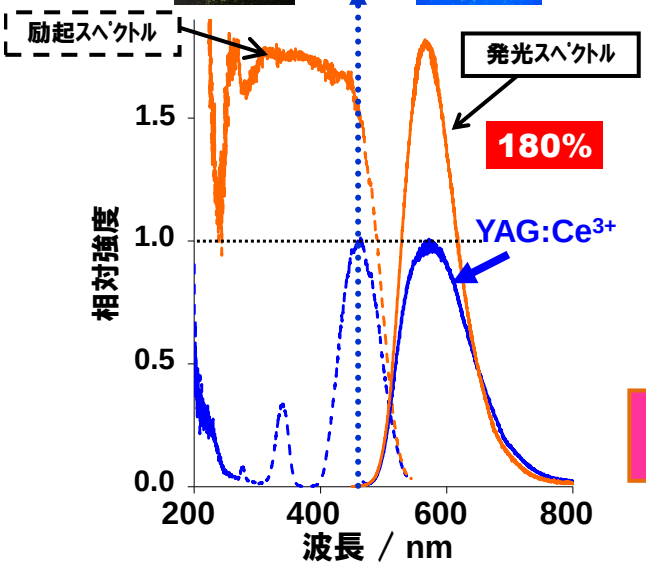
前駆体+フラックス剤

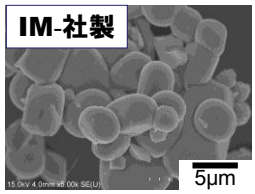
↓ N_2/H_2(10%) 雰囲気下、焼成(1200 ℃/4 h)

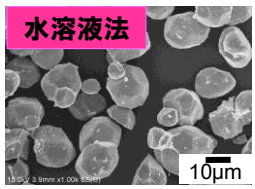
$(Sr, Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$

凍結乾燥法による$(Sr, Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$のPL スペクトル

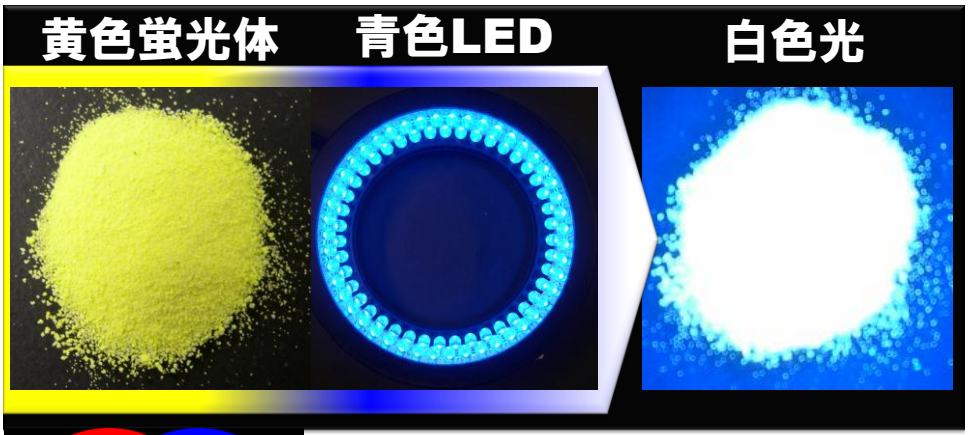
青色LED 450nm

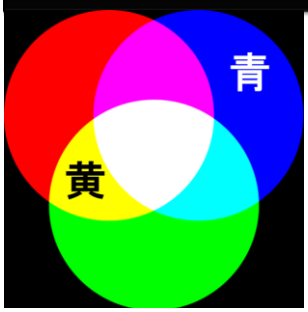






内部量子効率75%の強発光蛍光体





高輝度黄色蛍光体と
青色LEDによる白色光
Hgフリー第4世代省エネ照明

青(LED)+黄(蛍光体)=白色

39/56

講 演 内 容

1　はじめに
- ●環境調和性と材料機能との関係
- ●水溶液プロセスによる高機能材料合成
- ●水溶液プロセスに適した新規水溶性金属化合物

2　難水溶性元素の水溶化と水溶液プロセスによる材料合成
- ●従来型チタン原料と新規水溶性チタン錯体
- ●水溶性タンタル錯体＆ビスマス錯体
- ●水溶性チタン・タンタル錯体を利用した水溶液プロセスによる水分解光触媒合成
- ●水溶性チタン錯体からの高機能酸化チタン合成
- ●新規水溶性リンオリゴマーを用いた高機能蛍光体合成

3　グリコール修飾シランを活用した水溶液プロセス
- ●グリコール修飾シランの合成方法
- ●水溶液プロセスによるケイ素含有蛍光体の合成
- **●溶液並列合成法による新規蛍光体の探索**

4　終わりに
- ●環境調和型ユビキタス材料製造プロセスの提唱

40/56

18,803

無機結晶データベースでケイ素を含む既知構造物質の数
(2012年度版(社)化学情報協会)

大多数が天然鉱物由来

人工合成が困難なためその機能はほとんど未知

効率的合成法の開発による新規材料の発掘作業

41/56

新無機物質探索に向けた戦略
～鉱物にヒントを得た新物質探索～

キーアプローチ

①溶液並列合成スキームによる新物質探索
Parallel solution synthesis
②鉱物にヒントを得た新物質・材料
Mineral inspired material

鉱物に倣う人工組成のライブラリーの構築
ケイ酸塩を例に紹介
ジルコニウム(チタン)シリケート

キーポイント：GMSの出現により探索が可能

42/56

43/56

組成 Library：ジルコニウム（チタン）シリケート系物質（49種類）

No.	Name	Original Composition	Artificial compositions				
			Standard	Sr-substitutions for Ca, Ba or Mg		Ca(Ba):Sr=1:1	Ca(Ba):Ba(Ca)=1:1
				20%	40%		
253	Armstrongite	$CaZrSi_6O_{15}\cdot 2.5H_2O$	$CaZrSi_6O_{15}$	$Ca_{0.8}Sr_{0.2}ZrSi_6O_{15}$	$Ca_{0.6}Sr_{0.4}ZrSi_6O_{15}$	$CaSr_2ZrSi_{12}O_{30}$	$CaBaZr_2Si_{12}O_{30}$
269	Benitoite	$BaZrSi_3O_9$	$BaZrSi_3O_9$	$Ba_{0.8}Sr_{0.2}ZrSi_3O_9$	$Ba_{0.6}Sr_{0.4}ZrSi_3O_9$	$BaSrZr_2Si_6O_{18}$	$BaCaZr_2Si_6O_{18}$
288	Calciohilairite	$CaZrSi_3O_9\cdot H_2O$	$CaZrSi_3O_9$	$Ca_{0.8}Sr_{0.2}ZrSi_3O_9$	$Ca_{0.6}Sr_{0.4}ZrSi_3O_9$	$CaSrZr_2Si_6O_{18}$	—
421	Zirsinalite	$Na_6(Ca,Mn,Fe)ZrSi_6O_{18}$	$Na_6CaZrSi_6O_{18}$	$Na_6Ca_{0.8}Sr_{0.2}ZrSi_6O_{18}$	$Na_6Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiSi_6O_{18}$	$Na_{12}CaSrZr_2Si_{12}O_{36}$	$Na_{12}CaBaZr_2Si_{12}O_{36}$
291	Catapleiite	$Na_2ZrSi_3O_9\cdot 2H_2O$	$Na_2ZrSi_3O_9$	—	—	—	—
314	Elpidite	$Na_2ZrSi_6O_{15}\cdot 3H_2O$	$Na_2ZrSi_6O_{15}$	—	—	—	—
392	Parakeldyshite	$Na_2ZrSi_2O_7$	$Na_2ZrSi_2O_7$	—	—	—	—
412	Terskite	$Na_4ZrSi_6O_{16}\cdot 2H_2O$	$Na_4ZrSi_6O_{16}$	—	—	—	—
418	Vlasovite	$Na_2ZrSi_4O_{11}$	$Na_2ZrSi_4O_{11}$	—	—	—	—
32	Titanite	$CaTiSiO_5$	$CaZrSiO_5$	$Ca_{0.8}Sr_{0.2}ZrSiO_5$	$Ca_{0.6}Sr_{0.4}ZrSiO_5$	$CaSrZr_2Si_2O_{10}$	$CaBaZr_2Si_2O_{10}$
261	Barrio-ortho-joaquinite	$(Ba,Sr)_4Fe_2Ti_2Si_8O_{26}\cdot H_2O$	$Ba_2MgZrSi_4O_{13}$	$Ba_{1.6}Sr_{0.4}MgZrSi_4O_{13}$	$Ba_{1.2}Sr_{0.8}MgZrSi_4O_{13}$	$BaSrMgZrSi_4O_{13}$	$BaCaMgZrSi_4O_{13}$
266	Batisite	$Na_2BaTi_2(Si_2O_7)_2$	$Na_2BaZr_2Si_4O_{14}$	$Na_2Ba_{0.8}Sr_{0.2}Zr_2Si_4O_{14}$	$Na_2Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr_2Si_4O_{14}$	$Na_4BaSrZr_4Si_8O_{28}$	$Na_4BaCaZr_4Si_8O_{28}$
242	Aenigmatite	$Na_2Fe_5TiSi_6O_{20}$	$Na_2Mg_5ZrSi_6O_{20}$	$Na_2Mg_4SrZrSi_6O_{20}$	$Na_2Mg_3Sr_2ZrSi_6O_{20}$	—	—
367	Lorenzenite	$Na_2Ti_2Si_2O_9$	$Na_2Zr_2Si_2O_9$	—	—	—	—
387	Natisite	Na_2TiSiO_5	Na_2ZrSiO_5	—	—	—	—
395	Penkvilksite	$Na_4Ti_2Si_8O_{22}\cdot 4H_2O$	$Na_2ZrSi_4O_{11}$	—	—	—	—
364	Lintisite	$Na_3LiTi_2Si_4O_{14}\cdot 2H_2O$	$Na_3LiZr_2Si_4O_{14}$	—	—	—	—
416	Umbite	$K_2(Zr,Ti)Si_3O_9\cdot H_2O$	$K_2ZrSi_3O_9$	—	—	—	—
64	Berezanskite	$KLi_3Ti_2Si_{12}O_{30}$	$KLi_3Zr_2Si_{12}O_{30}$	—	—	—	—
398	Pyatenkoite-Y	$Na_5(Y,Dy,Gd)TiSi_6O_{18}\cdot 6H_2O$	$Na_5YZrSi_6O_{18}$	—	—	—	—

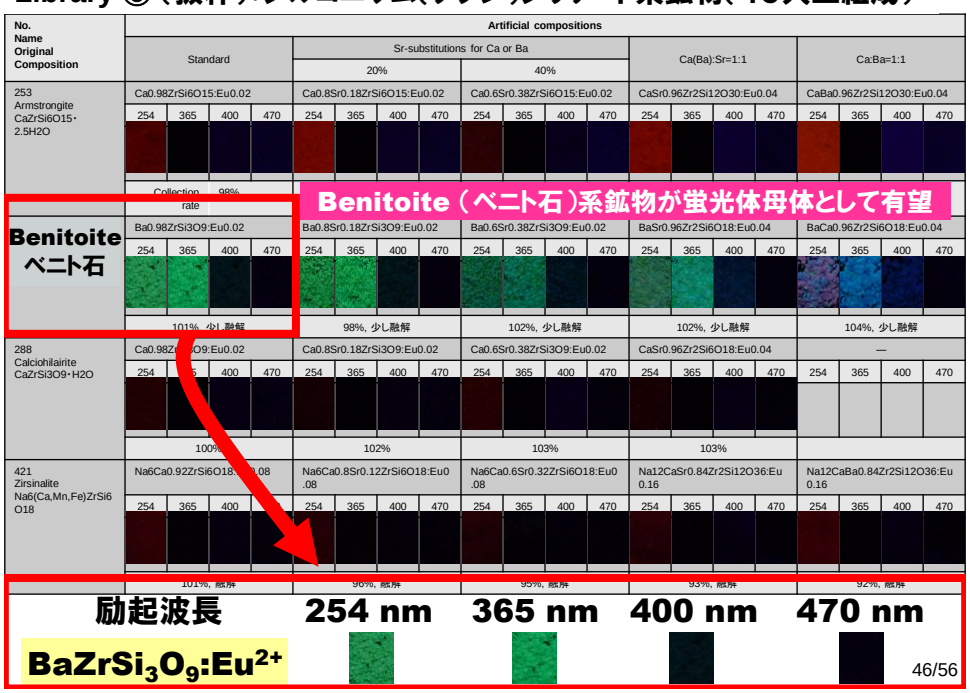
並列合成によるEu^{2+}賦活ジルコニウムシリケート系蛍光体の合成

44/56

Library ⑥

No.	Name	Original Composition	Standard	Sr-substitut 20%
253	Armstrongite	$CaZrSi_6O_{15}\cdot 2.5H_2O$	$CaZrSi_6O_{15}$	$Ca_{0.8}Sr_{0.2}ZrSi_6O_{15}$
269	Benitoite	$BaZrSi_3O_9$	$BaZrSi_3O_9$	$Ba_{0.8}Sr_{0.2}ZrSi_3O_9$
288	Calciohilairite	$CaZrSi_3O_9\cdot H_2O$	$CaZrSi_3O_9$	$Ca_{0.8}Sr_{0.2}ZrSi_3O_9$
421	Zirsinalite	$Na_6(Ca,Mn,Fe)ZrSi_6O_{18}$	$Na_6CaZrSi_6O_{18}$	$Na_6Ca_{0.8}Sr_{0.2}ZrSi_6$
291	Catapleiite	$Na_2ZrSi_3O_9\cdot 2H_2O$	$Na_2ZrSi_3O_9$	—
314	Elpidite	$Na_2ZrSi_6O_{15}\cdot 3H_2O$	$Na_2ZrSi_6O_{15}$	—
392	Parakeldyshite	$Na_2ZrSi_2O_7$	$Na_2ZrSi_2O_7$	—
412	Terskite	$Na_4ZrSi_6O_{16}\cdot 2H_2O$	$Na_4ZrSi_6O_{16}$	—
418	Vlasovite	$Na_2ZrSi_4O_{11}$	$Na_2ZrSi_4O_{11}$	—
32	Titanite	$CaTiSiO_5$	$CaZrSiO_5$	$Ca_{0.8}Sr_{0.2}ZrSiO_5$
261	Barrio-ortho-joaquinite	$(Ba,Sr)_4Fe_2Ti_2Si_8O_{26}\cdot H_2O$	$Ba_2MgZrSi_4O_{13}$	$Ba_{1.6}Sr_{0.4}MgZrSi_4$
266	Batisite	$Na_2BaTi_2(Si_2O_7)_2$	$Na_2BaZr_2Si_4O_{14}$	$Na_2Ba_{0.8}Sr_{0.2}Zr_2Si$
242	Aenigmatite	$Na_2Fe_5TiSi_6O$	$Na_2Mg_3ZrSi_6O$	$Na_2Mg_3SrZrSi_6O$

Library ⑥（抜粋）:ジルコニウム（チタン）シリケート系鉱物（49人工組成）



ベニト石（Benitoite）にヒント：ファインチューニング

ステップ①

No.	Ba	Zr	Si	Eu
1	1.98	2	3	0.02
2	1.98	2	3.3	0.02
3	1.98	2	3.6	0.02
4	1.98	2	4.5	0.02
5	1.98	2	5	0.02
6	1.98	2	5.5	0.02
7	1.98	2	6	0.02
8	1.98	2	6.6	0.02
9	1.98	2	7.2	0.02
10	1.98	2	8	0.02
11	1.98	2	9	0.02
12	1.98	2	10	0.02

溶液並列合成

ステップ②

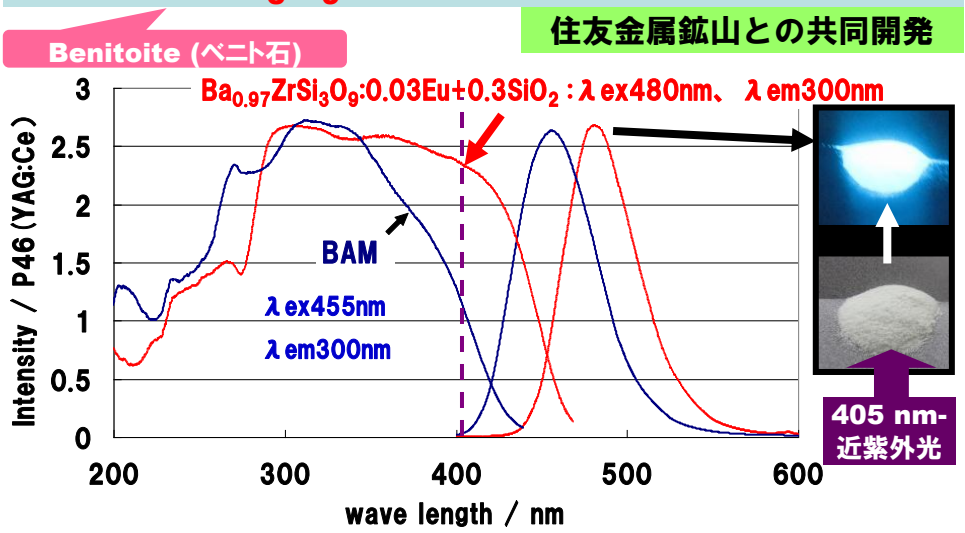
No.	Ba	Zr	Si	Eu
1	1.99	2	6	0.01
2	1.98	2	6	0.02
3	1.97	2	6	0.03
4	1.96	2	6	0.04
5	1.95	2	6	0.05
6	1.94	2	6	0.06

ステップ③

No.	Ba	Zr	Si	Eu
1	1.97	2	6.1	0.03
2	1.97	2	6.2	0.03
3	1.97	2	6.4	0.03
4	1.97	2	6.6	0.03
5	1.97	2	6.8	0.03
6	1.97	2	7.0	0.03

$BaZrSi_3O_9$:Eu^{2+}と市販BAMとの比較

住友金属鉱山との共同開発



BAMに匹敵し、実用的に重要な近紫外光（405 nm）励起では
BAMを大きく凌駕

BAM=$BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu^{2+}

ホットトピックス

東北大学多元物質科学研究所と住友金属鉱山との共同開発

2012年5月18日
日刊鉄鋼新聞

住友金属鉱山

新赤色蛍光体を開発

独自手法で安価製造

住友金属鉱山は17日、東北大学多元物質科学研究所の垣花眞人教授らとの共同研究により、白色LEDに使用される新たなシリコン含有酸化物赤色蛍光体を開発したと発表した。独自の手法を用いることで赤色蛍光体を既存品よりも安価に製造できるため、照明用光源など高演色が求められる白色LEDへの使用が期待される。

今回開発したのは橙～赤色（600～625nm）で発光するシリコン含有酸化物蛍光体で、アルカリ土類金属－シリコン複合酸化物を母体結晶とし、発光元素としてユーロピウムを添加したもの。従来の窒化物蛍光体よりも低温・常圧の環境で製造でき、高価な装置を必要としないため、より安価に製造できるのが特徴。

また、同研究では水溶性シリコン化合物であるプロピレングリコール修飾シラン（PGMS）を用いた水溶液法をシリコン含有酸化物合成に適用するという画期的な手法を用いており、今後もPGMSの活用により、高輝度蛍光体、新規蛍光体の開発加速が期待できるとしている。

同社では高輝度なシリコン含有酸化物蛍光体の製造技術開発と、蛍光体の耐湿性および光学特性をさらに向上するために表面を緻密な膜で被覆する技術の開発を行ってきたが、これらの技術を今回開発された新規酸化物赤色蛍光体に応用し、被覆膜つき酸化物赤色蛍光体の市場投入も目指す。

2012年5月18日
化学工業日報
赤色蛍光体　住金鉱が酸化物系開発　東北大学と共同　低コスト製造可能に

2012年5月18日
日刊産業新聞
白色LED向け　シリコン酸化物赤色蛍光体　東北大と共同開発

背　景：青色光で励起され600 nmより長波長で発光する酸化物は極めて少ない

① $(Sr, Ba)_3SiO_5:Eu^{2+}$ ・・・ 605 nm

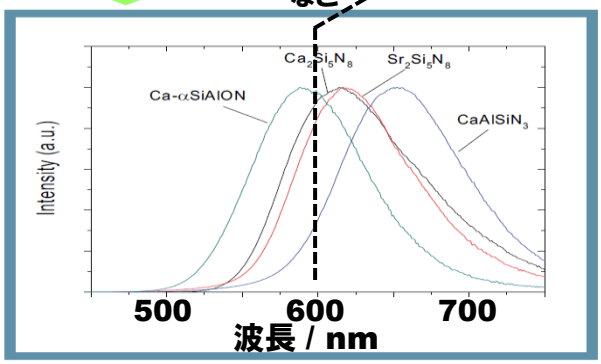
② $Ca_3Si_2O_7:Eu^{2+}$ ・・・・・ 600 nm

600 nm の壁

窒化物

$Ca_2Si_5N_8$
$CaAlSiN_3$
など

600 nm

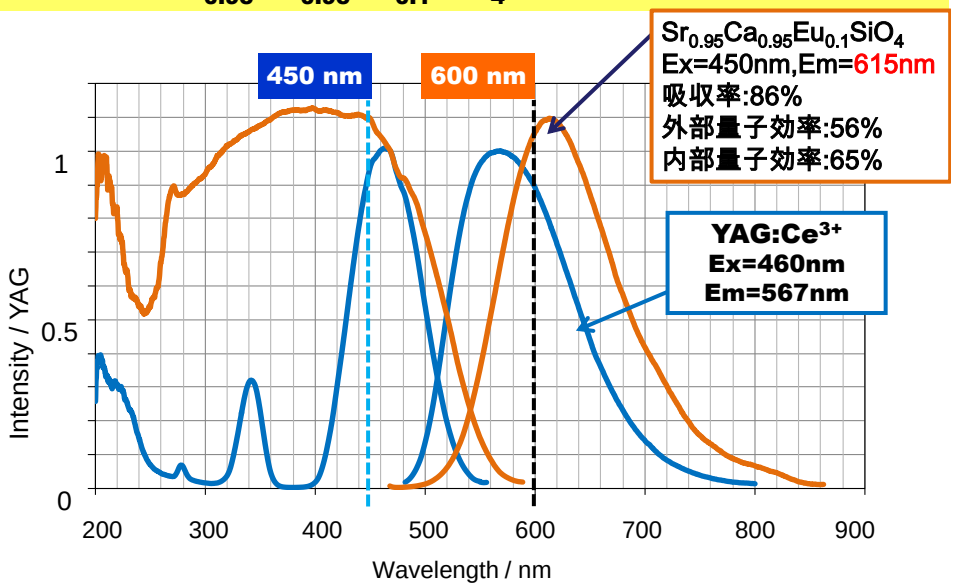


窒化物は
合成が困難

製造には
高温・高圧環境が必要
コスト高

青色光で励起可能な
赤色発光酸化物の
開発は重要

青色光励起赤橙色発光（615 nm）Eu^{2+}賦活酸化物 “$Sr_{0.95}Ca_{0.95}Eu_{0.1}SiO_4$”のPLスペクトル



課題：発光効率の更なる向上，半値幅の減少，更なるレッドシフト化

本章全体のまとめ

①ケイ酸塩蛍光体の高度機能化に水溶液プロセスが有用
グリコール修飾シラン（GMS）の導入が不可欠

②溶液並列合成法は新規蛍光体探索のツールとして有用
信頼性の高い溶液法を採用することが極めて重要

③鉱物をヒントにした溶液並列合成法による
新規蛍光体探索は優れたアプローチ
網羅的合成を目指すコンビナトリアル合成と似て非なる

工業的に価値が高く、産業界から要請の高い
青色励起・赤橙色発光の酸化物蛍光体
多数存在するであろう

講 演 内 容

1　はじめに
- ●環境調和性と材料機能との関係
- ●水溶液プロセスによる高機能材料合成
- ●水溶液プロセスに適した新規水溶性金属化合物

2　難水溶性元素の水溶化と水溶液プロセスによる材料合成
- ●従来型チタン原料と新規水溶性チタン錯体
- ●水溶性タンタル錯体＆ビスマス錯体
- ●水溶性チタン・タンタル錯体を利用した水溶液プロセスによる水分解光触媒合成
- ●水溶性チタン錯体からの高機能酸化チタン合成
- ●新規水溶性リンオリゴマーを用いた高機能蛍光体合成

3　グリコール修飾シランを活用した水溶液プロセス
- ●グリコール修飾シランの合成方法
- ●水溶液プロセスによるケイ素含有蛍光体の合成
- ●溶液並列合成法による新規蛍光体の探索

4　終わりに
- **●環境調和型ユビキタス材料製造プロセスの提唱**

53/56

お わ り に

環境調和性と材料の高機能とは両立できる

ハイテクにできないロウテクによる材料合成を行う！

いつ・どこでも・誰もが（ユビキタス）
安全に･お金をかけずに･簡単に
ハイテクに頼らずに
優れた性能の新しい光触媒や蛍光体を作る

↓

環境調和型ユビキタス材料製造プロセスの提唱

研究室構成メンバー及び共同研究者

スタッフ

氏　名	役　職
垣花眞人	教授
加藤英樹	准教授
小林亮	助教
佐藤泰史	准教授（研究特任）
五十嵐さとみ	秘書

共同研究者

氏　名	所属
冨田恒之	東海大学・講師
片桐清文	広島大学・助教
長田実	NIMS・主任研究員
山根久典	東北大学・教授
渡辺友亮	明治大学・教授
加藤隆史	東京大学・教授

学生

氏　名	学　年
Minsung Kim	博士課程3年
Jihae Kim	博士課程2年
齋藤亜季子	修士課程2年
佐藤淳貴	修士課程2年
Jihong Min	修士課程2年
奥原達也	修士課程1年
清水克哉	修士課程1年
竹内康平	修士課程1年
Ciro Scheremeta Quintans	多元研研究生
桑原寛季	学部4年
藤澤毅	学部4年