

氏名	すずきよしひと 鈴木 義仁
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成22年3月10日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
研究科名、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科化学工学専攻
学位論文題目	水溶性ケイ素化合物の開発とこれを用いた高機能ケイ素含有セラミックスの高純度合成法並びに迅速物質探索法の開発
指導教員	東北大学教授 垣花真人
論文審査委員	主査 東北大学教授 垣花真人 東北大学教授 佐藤次雄 東北大学教授 塚田隆夫

### 論文内容要旨

ケイ素含有セラミックスとはケイ素と酸素が正四面体状に結合したケイ酸骨格を基本構造とするセラミックスである。この骨格は自由度が高く、筒状、平面状など様々な形を取る。このためケイ素含有セラミックスは他のどの元素のセラミックスよりも多くの結晶構造を作る事が出来る。近年、この性質を利用してケイ酸骨格で機能性元素に新しい並び方を与える事で機能性セラミックスを探索する試みがなされ、成功を修めた。これによってケイ素含有セラミックスは機能性セラミックスとして重要なものになってきた。機能性セラミックスには高純度合成が必要であるが、ケイ素含有セラミックスはケイ酸骨格が反応し難いためこれが難しかった。そこでこれを新ケイ素原料を開発する事で解決し更に、この新原料に適した合成方法を開発して高純度合成と陣族物質探索を成し遂げた。本論分はこの研究結果を纏めたもので全5章から成る。

第1章では水溶性のケイ素原料が必要な背景について述べている。

セラミックスの高純度合成法として溶液法がある。一般にセラミックスは原料粒子が小さい程高純度合成が出来る。溶液法は最も小さい原料粒子である単原子を扱うものである。これは原料元素の均一混合溶液を固化剤によって固定し、反応性の高いセラミックス前駆体を得る方法である。これを図1に示した。

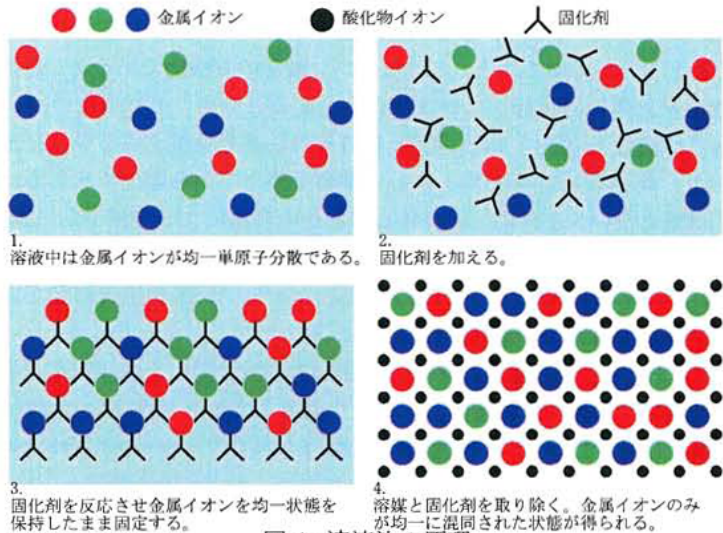


図1: 溶液法の原理

溶液法は既にセラミックスの高純度合成法として確立されておりケイ素含有セラミックスにも溶液法を使う事が望まれる。しかし、ケイ素には溶液法に適した原料が無かった為に出来なかった。

溶液法の原料としては1. 水溶性、2. 不揮発性の2つの条件が必要である。1. はセラミックス原料である金属塩の大部分は水溶性であり、これらと均一な溶液を作るにはケイ素原料も水溶性で無くてはならない事が理由である。2. についてはセラミックスの合成には熱処理が必要であり、この過程で揮発する原料ではケイ素が目的組成よりも少なくなり、高純度合成が出来ない。現用のケイ素原料はこの2つの条件を満たしていない。二酸化ケイ素等のケイ酸塩は水に溶けず、テトラエトキシシラン等のケイ素アルコキシドは揮発性である。このため我々は溶液法に適したケイ素原料を開発し、溶液法によるケイ素含有セラミックスの高純度合成を成す事を目指した。

第2章では水溶性のケイ素原料の発見と調製方法の確立及び推定される分子構造について述べている。

水溶性のケイ素原料の生成にはケイ素アルコキシドのアルコキシ基置換反応を使った。この反応でケイ素に親水基である水酸基を付け、水溶性分子とする事を試みた。代表的なケイ素アルコキシドであるテトラエトキシシランと二価アルコールを反応させたところ水溶性で揮発しない物質が得られた。我々はこれらの物質群を水溶性ケイ素化合物 (Water Soluble Silicon compound:WSS) と名付けた。図2に各種の二価アルコールとの反応で出来た WSS の分子構造の予想図を示した。

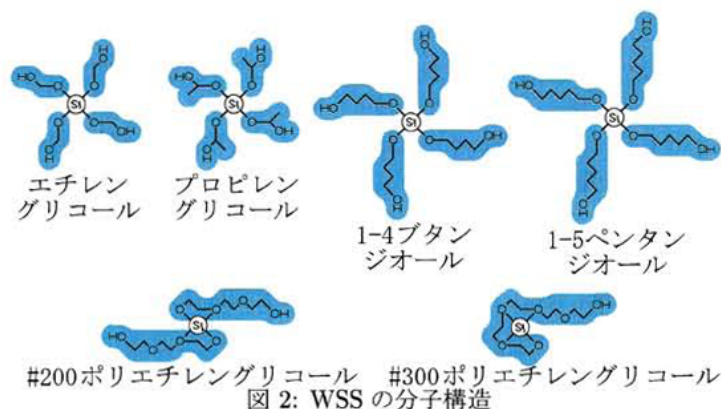


図2の様に WSS はケイ素に親水基である水酸基またはエーテル基が結合して水溶性になっていると考えられる。

第3章では水溶性ケイ素化合物による液体の固化現象の発見と固化開始の制御及び固化可能な液体の体積について述べている。

WSS には水溶性で揮発しないだけでなく、自発的に固化するという溶液法に望ましい性質がある事が見出された。溶液法では固化剤を加えるのが普通である。これはクエン酸等の有機物であるがこれはセラミックスにとっては不純物である。ケイ素原料自体に固化能があれば固化剤を必要とせず、より純度の高いセラミックスを合成出来る。固化剤に求められる性質は1. 固化の開始が実験者の自由意志で操作出来る事、2. 充分大きい体積の液体を固化出来る事の2点である。条件1. は溶液を均一にして準備を整えてから固化するために必要である。混合して直ぐに固化が始まるものは適さない。また均一混合後に何らかの刺激によって速やかに固化する事が求められる。条件2 はよりケイ素含有率の小さい組成のセラミックス合成に必要である。同じ濃度の溶液を使った場合 WSS と他の金属の水溶液の体積比がそのままセラミックスの元素比になる。WSS の固化体積が大きい程、より小さいケイ素含有率のセラミックスまで合成出来、適用範囲が広い。

WSS の固化現象を調べたところ、加熱またはアルカリ添加の刺激で固化を開始出来る事が分かった。刺激を与えるまで均一な液体状態を保ち、加熱では数時間、アルカリ添加では数分で速やかに固化した。また WSS は自己の体積の3.5倍の液体を固化した。これはケイ素含有率0.22以上のセラミックスが合成出来る事を意味している。大抵のケイ素含有セラミックスのケイ素含有率は0.25以上であり、殆どが固化剤無しで合成出来る事が分かった。

第4章では水溶性ケイ素化合物を使って実際にセラミックスを合成し高純度合成、及び迅速物質探索が達成された事について述べている。



第2、第3章から WSS に溶液法でのセラミックス合成に適した性質がある事が分かった。そこで実際に高純度合成が出来るかどうか確かめた。試験物質は工業的に重要でかつ合成の難しい  $(Y_{0.79}Ce_{0.01}Gd_{0.20})_2SiO_5$  とした。これは電界放出型画面の青色蛍光体である。これを WSS 及び一般的なケイ素原料である二酸化ケイ素 ( $SiO_2$ ) 並びにテトラエトキシシラン (TEOS) の三種類の原料と、代表的な溶液法である錯体重合法、WSS を加熱によって固化する方法である水熱ゲル化法、及び一般的なセラミックス合成方法である固相反応法の三種類の合成法の組み合わせで合成し WSS のセラミックス合成への適性を調べた。合成方法について簡単に説明すると錯体重合法は金属溶液をクエン酸と二価アルコールの間のエステル重合で固化する方法、水熱ゲル化法は金属溶液を WSS によって固化する方法、固相反応法は固体粉末を混合して熱処理する方法である。試料の原料及び合成方法の組み合わせを表1に示した。

表 1: 試験試料のケイ素原料と合成方法の組み合わせ

	WSS	$SiO_2$	TEOS
錯体重合法	単相 0.78	単相 0.59	$Y_2O_3$ 0.24
水熱ゲル化法	単相 0.86	合成せず	$Y_2O_3, Y_2Si_2O_7$ 0.39
固相反応法	合成せず	$Y_2Si_2O_7$ 0.48	合成せず

表1の各欄の上段はX線回折で求めた試料の相を示している。目的物である  $Y_2SiO_5$  の単相である場合には「単相」、不純物を含む場合には不純物の物質名を示した。WSS を使った場合には錯体重合法、水熱ゲル化法共に目的物の単相が得られた。二酸化ケイ素を使った場合は錯体重合法で単相が得られた。テトラエトキシシランでは如何なる方法でも単相が得られなかった。この事から WSS は溶液法での高純度セラミックス合成に適した原料である事が証明された。

図3に試料の蛍光スペクトルを示した。実線は励起波長 356nm での発光スペクトル、点線は励起波長 422nm での励起スペクトルである。スペクトルの強度は市販の  $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$  蛍光体 (三菱化学、P46) との相対値で示した。また表1の各欄の下段に発光強度を示した。

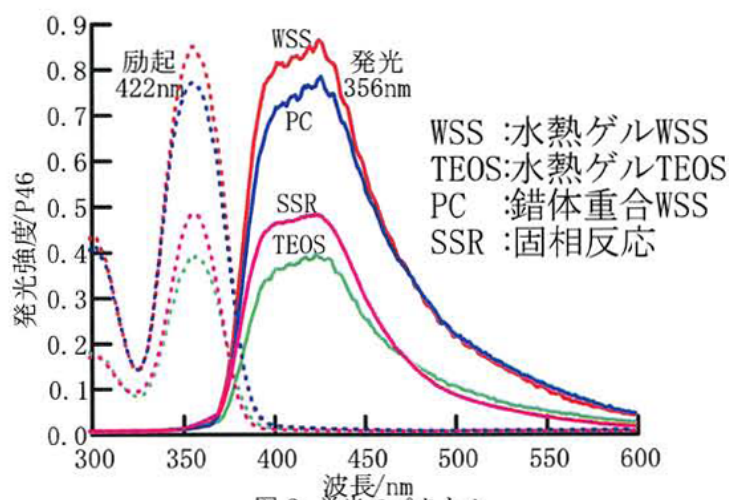


図 3: 蛍光スペクトル

図3から水熱ゲル化法が錯体重合法よりも10%強い発光である事が分かった。これは水熱ゲル化法では固化剤を加えていないために、より高純度の試料が合成出来た為であると考えられる。WSS によって固化剤無しの溶液法が実現し更にセラミックスの純度を高められた。

水溶性ケイ素化合物のセラミックス合成へのもう一つの重要な使い方として物質探索がある。これは水溶液が迅

速に任意の組成に混合出来る性質を利用したものである。この方法は錯体重合並列合成法として確立されている。しかし今までは水溶性原料が無かったためにケイ素含有セラミックスには使う事が出来なかった。今回水溶性ケイ素原料として WSS が開発されたので、WSS の物質探索に対する適性を調べた。

試験物質として  $(Y, Ce, Tb)_2 SiO_5$  を選んだ。緑色または白色の蛍光体として使われている。色はセリウムとテルビウムの組成で決まる。そこで緑色、白色それぞれに適した組成を並列合成によって決定する事を試みた。

図 4 に緑色、白色の最適組成の試料の発光時の写真を示した。

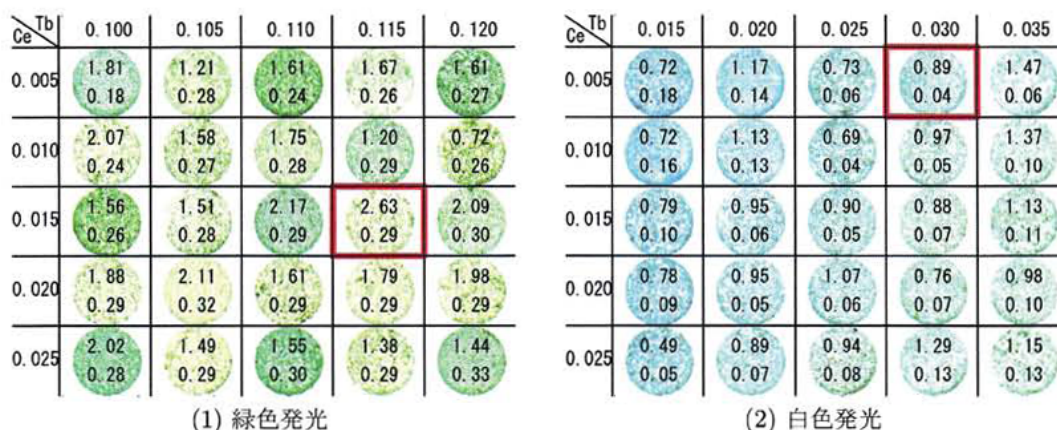


図 4: 緑色、白色の最適組成の探索結果

各欄には試料の写真と 2 個の数字が示されている。上段の数字は緑色発光の強さ、下段の数字は白色の近さを示している。すなわち上段の数字が大きい程、緑色に下段の数字が小さい程、白色に適している。探索の結果、緑色発光の最適組成を迅速に  $(Y_{0.870}Ce_{0.015}Tb_{0.115})_2 SiO_5$ 、白色発光の最適組成を  $(Y_{0.965}Ce_{0.005}Tb_{0.030})_2 SiO_5$  と決定する事が出来た。このときの緑色の最適組成は過去に報告された  $(Y_{0.950}Ce_{0.010}Tb_{0.040})_2 SiO_5$  とは異なっている。これは固相反応法で決定されたもので、錯体重合法はこの場合の 2.7 倍の強さの発光を示した。錯体重合法と固相反応法で最適組成が異なるのは、純度と発光イオンであるセリウム、テルビウムの結晶中の均一さが異なるからである。錯体重合並列合成法による高純度、高分散試料から求めたものが真の最適組成と言えるだろう。

第 5 章では第 2 から第 4 章の結果の纏め及び今後の展望について述べている。

WSS によってケイ素含有セラミックスの物質探索が迅速に行え、更に真の最適組成を決定出来る事が証明された。

以上より水溶性ケイ素化合物はケイ素含有セラミックスの高純度合成及び、迅速な物質探索に有効な原料である事が証明された。水溶性ケイ素化合物は物質探索から組成決定、高純度合成に至る全てのセラミックス開発過程をより効率的に行える実用的な新原料であると言える。

## 論文審査結果の要旨

ケイ酸骨格を基本構造とするケイ素含有セラミックスは多様な結晶構造を取ることが知られ、結晶構造に応じた様々な機能性材料の開発研究が活発に行われている。しかしながら、ケイ酸骨格は極めて安定であり、反応性に乏しいため、ケイ素含有複合金属セラミックスを高い相純度で合成することは非常に困難な課題であった。この問題の解決に有効な方法の一つは、水溶液からケイ素含有セラミックスを合成することである。しかしながら、これまでに水溶性ケイ素化合物が知られていなかったため、依然としてケイ素含有セラミックスの高い相純度での合成を達成することはできなかった。本論文は、新しい水溶性ケイ素化合物を開発し、これを活用したケイ素含有セラミックスの高い相純度での合成が実際に可能かどうかを検討し、併せて同化合物を用いた並列合成法による物質探索の実際について検討したものである。

論文は全5章で構成されている。

第1章は総論であり、本研究の背景、目的および意義を述べている。

第2章では、水溶性ケイ素化合物の調整方法と推定される分子構造について述べている。

第3章では、水溶性ケイ素化合物による液体の固化現象および固化開始の制御ならびに固化可能な液体の体積について述べている。

第4章では、水溶性ケイ素化合物を使って実際にケイ素含有蛍光体セラミックスを水溶液から合成し、高い相純度での合成が可能であることを明らかにし、蛍光体としての特性の大幅な向上に成功すると共に、並列合成法を適用する事で迅速に物質探索が可能であることを明らかにしている。特に、水溶性ケイ素化合物のゲル化能力を巧妙に利用した水熱ゲル化法の開発により、これまで合成が困難であった $(Y,Gd,Ce)_2SiO_5$  蛍光体の単一相での合成並びに高度蛍光体機能開拓に初めて成功し、同手法の優れた特質を明らかにしている。また、水溶性ケイ素化合物のもう一つの重要な使い方として、並列合成法による迅速物質探索の原料としての利用を提案している。実際に、 $(Y,Tb,Ce)_2SiO_5$  を試験物質とし、 $(Tb,Ce)$ 濃度の異なる試料200種類を短期間で並列合成し、最適な $(Tb,Ce)$ 濃度を決定する事に成功している。従来の方法では、最適化に1年程度かかるところを3週間で達成しており、これは実用上極めて有益な成果である。

第5章は総括であり、各章の成果をまとめている。

以上要するに本論文は、新しい水溶性ケイ素化合物の調整方法を提示し、それを用いた水溶液プロセスによるケイ素含有蛍光体セラミックスの高い相純度での合成が可能であることを明らかにし、併せて同化合物を用いた並列合成法を活用することで迅速な物質探索が可能であることを明らかにしたものであり、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。