

# 論文内容要旨 (和文)

2016年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 高橋 寛貴



論 文 題 目 資源的アプローチに立脚した機能性無機蛍光体に関する研究

近年、世界的なエネルギー需要が増加の一途を辿っており、「エネルギー・資源の有効活用」は持続発展可能な社会の実現には欠かせないキーワードである。本論文では、「蛍光体開発」の面から、省エネルギー・省資源社会に資することを目的としている。タイトルに含まれる資源的アプローチとは、(1)地殻中の元素の存在量(クラーク数)の大きい元素を用いた材料開発、(2)廃棄物等に含まれる有価物の有効利用を意味する。具体的には、以下3つの側面から資源活用を志向した蛍光体開発を行った。

- (1) 安価で豊富なありふれた材料を利用した蛍光体
- (2) 豊富な元素を用いた新規蛍光体ホスト材料の合成
- (3) 産業廃棄物からレアメタルを回収する技術の開発

第一章「緒言」では、本研究の背景およびアプローチを示し、本研究の意義を記した。

第二章では、「安価で汎用性のある既存材料の蛍光体応用」という観点から、ムライト( $Al_6Si_2O_{13}$ )を用いた新規蛍光体開発と、その詳細な結晶構造解析を述べる。ムライトは産業上広く用いられている材料であり、そのムライトに蛍光体としての機能を付加することは、産業応用の可能性を飛躍的に広げる点で意義が大きい。本研究において、ムライトに対し種々の希土類ドーピングを行うことで、赤、緑、青色の発光を得ることに成功した。加えて、温度消光性を確認したところ、LED应用到に必要な動作温度である200 °Cで最大70 %の発光輝度を保つことが明らかとなった。これは、市販蛍光体と同等か、それ以上の性能であった。

これまでムライトに対して希土類をドーピングした研究はごく少数の報告例しかなく、希土類の占有サイトを詳細に調査した例はない。本研究における、粉末X線回折に基づくRietveld解析の結果から、希土類はムライト中の酸素空孔サイトを占有することが示唆された。したがって本研究は、ムライト中の希土類位置を詳細に調査し、提案した初の例である。

第三章では、豊富な元素を用いた新規蛍光体ホスト材料の合成として、アルカリ土類・3d遷移金属borosulfateの合成を述べる。新規蛍光体ホスト化合物の合成は、蛍光材料における発光波長制御や蛍光体の多様性を広げる上で重要な課題である。本章では、豊富な元素を用いた蛍光体ホスト材料として、ホウ素硫酸塩(Borosulfate)に着目した。Borosulfateは2012年にその存在が初めて報告された極めて新しい化合物であり、これまでにLi, Na, K, Rb, Csのアルカリ金属、Ca, Baのアルカリ土類金属およびCd, Agをカチオンとして含むborosulfateのみが報告されてきた。発光中心として添加する希土類蛍光体母体としての更なる発展には、希土類イオンとイオン半径の近い $Sr^{2+}$ 等を含むBorosulfateの合成が不可欠である。また、希土類フリー蛍光体の発光中心として用いられる3d遷移金属ドーピングには、3d遷移金属borosulfateの合成が必要である。

本研究では、超酸(super acid)を使用した新規合成手法を用いることで、Mg, Sr, Mn, Co, Ni, Znをカチオン種として含む新規borosulfateの合成に成功した。また、これまでカチオン源は硫酸塩に限定されていたが、新規合成手法を用いることで、金属、酸化物、塩化物をカチオン源に使用できることも示し、本手法が非常に

汎用的であることを示した。単結晶X線構造解析の結果、これまで報告例のなかった層状化合物や、新規アニオン構造を有するborosulfateなど、多種多様な構造が合成できたことが明らかとなった。静電的妥当性をMAPLE計算により調べた結果、精密化した構造は極めて妥当であることが分かり、IR測定の結果も、精密化した構造を支持するものであった。

第4章では、「産業廃棄物からのバナジウム回収」を記述する。当研究室ではこれまで、バナジウム化合物であるバナジン酸塩蛍光体を数多く報告してきた。この系では、 $VO_4$ 四面体中の電荷移動遷移が発光を担う。バナジン酸塩中のカチオンの種類を変化させることで、任意の発光波長を得ることに成功しており、蛍光体として有望な化合物群であると言える。使用されるバナジウムの埋蔵量はコモンメタルである亜鉛や銅よりも多い一方で、地殻中に低濃度で散在しており高品位の鉱石が利用できないことから精製にコストがかかる。そのためバナジウムはレアメタルに分類される。従って、バナジウムが高度に濃縮された材料からバナジウムを回収することは大変重要な技術と言える。

本研究では、バナジウムを数%含有するアンモニアスラグと呼ばれる産業廃棄物に着目した。スラグを酸処理することで、元素溶出した後、pH調整とろ過によって、バナジウムが単離可能であることを見出した。従来手法では回収に1000℃以上の焼成プロセスを必要としていたのに対し、本研究では100℃以下で回収が可能なプロセスを提案した。試薬を用いたモデル実験を行うことで、本手法のメカニズムを明らかにした。

第5章「総括」では、本研究で得られた知見と成果について総括した。

# 論文内容要旨 (英文)

2016年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 高橋 寛貴



論 文 題 目 Functional Inorganic Phosphors Based on Resource Engineering Approach

Because of the recent increase of the world's energy consumption, "economical use of energy and resources" is a key issue for sustainable development. The purpose of this doctoral dissertation is to contribute to energy and resource efficient society from phosphor research. The words "Resource Engineering" denote (1)Material design based on a element having relatively large Clarke number, (2)Effective use of valuable resources from a waste. The approaches in this study are following three:

- (1)Development of phosphors using abundant and versatile material
- (2)New host material synthesis for a phosphor only using abundant elements
- (3)Extraction of a minor-metal which could be used for a phosphor host material

In Chapter 1, background and approach in this study were described.

In Chapter 2, a new phosphor synthesis using mullite( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) and structural analysis is reported. We have doped rare-earth elements to the mullite structure and were able to obtain red, green, and blue luminescence. The thermal quenching property of the phosphors are high, which is comparable with commercially available phosphors. According to Rietveld analysis, it was indicated that REs occupy the vacant Oc site. This study is the first report to suggest REs' site in a mullite.

In Chapter 3, we report synthesis of alkali earth and 3d transition metal borosulfates as a new phosphor host material. According to our new synthetic approach utilizing super acid and corresponding raw materials, we were successfully synthesized Mg, Sr, Mn, Co, Ni, and Zn borosulfate. We have revealed their structure precisely based on single crystal XRD, powder XRD, electrostatic calculation and infrared spectroscopy.

In Chapter 4, extraction of vanadium from a industrial waste is discussed. We have focused on the difference of solubility of vanadate ion and co-existing cations in a solution against pH. By precisely controlling pH and by filtration, vanadium was successfully isolated from the coexisting cations. The extraction process is 1000 °C less than a conventional extraction method.


Finally, all the chapters were summarized in Chapter 5.


学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨


平成31年2月7日


理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 松嶋 雄太 

副査 神戸 士郎 

副査 遠藤 昌敏 

副査 森 秀晴 

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻・分野名 物質化学工学 専攻	氏名 高橋 寛貴
論文題目	資源的アプローチに立脚した機能性無機蛍光体に関する研究	
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日 平成31年1月22日～ 平成31年2月7日
論文公聴会	平成31年2月7日	場 所 工学部3-2307会議室
最終試験結果	合格	最終試験年月日 平成31年2月7日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本博士論文は、第一章「緒言」・第二章「希土類ドーパムライト蛍光体 ( $Al_6Si_2O_{13}$ ) の発光特性と結晶構造解析」・第三章「蛍光体新規ホスト化合物 アルカリ土類・3d 遷移金属 borosulfate の合成」・第四章「蛍光体応用を志向した産業廃棄物からのバナジウム回収」・第五章「総括」の五章で構成されている。

第一章「緒言」では、本研究の背景および目的、波及効果について言及し、本博士論文研究の意義が示されている。

第二章「希土類ドーパムライト蛍光体 ( $Al_6Si_2O_{13}$ ) の発光特性と結晶構造解析」では、耐火材料として古くから利用されてきたムライト ( $Al_6Si_2O_{13}$ ) の蛍光体母体として応用した研究について述べた。アルミノシリケート骨格で構成される低熱膨張材料であるムライトに着目し、適切な希土類元素を添加することで青-緑-赤の各色の発光を実現した。

第三章「蛍光体新規ホスト化合物 アルカリ土類・3d 遷移金属 borosulfate の合成」では、シリケート以外の新規酸素酸塩化合物母体の探索として、アルカリ土類・3d 遷移金属 borosulfate 化合物の合成について述べた。2012年に発見されたばかりの材料系であり、蛍光体母体としての応用例がないばかりでなくその生成過程も不明な点が多かった。そこで、Mg や Sr など、希土類置換サイトを提供し得る 2 族金属イオンや、3d 遷移金属の占有サイトとなり得る Mn、Co、Ni、Zn を含む新規 borosulfate の合成に取り組み、その結晶構造を明らかにした。

第四章「産業廃棄物からのバナジウム回収」では、バナジウム含有産業廃棄物からバナジウムの抽出について述べた。従来のバナジウム抽出では塩焙焼と呼ばれる高温熱処理が行われてきたが、キルン炉などの大型の設備を要するため、比較的低位品のバナジウム源への適用は困難であった。それに対し、バナジウム抽出の妨害となる陽イオンを pH 制御により除去することで、常温・常圧に近い条件でのバナジウム回収プロセスを実現した。

第一章において研究テーマの新規性・独自性、研究を計画・遂行するための研究背景・目的が正しく述べられており、また、第二～四章の議論は論理的に構成されたものであった。第五章では、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていたことから、博士論文審査基準を満たしているものと判断し、本博士学位論文を合格とする。

なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

平成31年2月7日(木)に、発表50分-最終試験を含む質疑応答40分、計90分程度の公聴会を実施した。発表において学位論文の内容を審査するとともに、学位論文の内容および関連ある事項について口頭で試験を行った。いずれの質問にも的確に解答し、自身の研究分野に関する深い理解や十分な専門性が確認された。主査および副査3名からなる審査委員で審査し、最終試験の結果を「合格」と判定した。