

研究種目：特別研究促進費  
 研究期間：2008  
 課題番号：20900130  
 研究課題名（和文） 希土類－遷移金属ワイドギャップ酸窒化物の  
 ノンストイキオメトリ・粒子径依存色調制御  
 研究課題名（英文） Control of optical properties of wide bandgap oxynitrides by  
 means of optimization of the nonstoichiometry and particle sizes  
 研究代表者  
 森賀 俊広 (MORIGA TOSHIHIRO)  
 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授  
 研究者番号： 90239640

研究成果の概要：本研究では、 $\text{LaTiO}_2\text{N}$  の O/N 比および Ti/La 比を変化させ、La の一部を Sr で置換することにより、光学バンドギャップおよびその拡散反射率を制御し、有害な元素を含まない酸窒化物系の赤・黄・青色顔料を合成することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	0	1,500,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,500,000	0	1,500,000

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：酸窒化物、ノンストイキオメトリ、粒子径、バンドギャップ、拡散反射率

### 1. 研究開始当初の背景

金属酸化物では通常その金属－酸素間の結合が強いイオン性であり、バンドギャップが紫外光領域に存在するのに対し、金属酸窒化物では窒素は酸素ほど電気陰性度が大きくないため、金属－陰イオン間のイオン性が弱くなりバンドギャップが小さくなる。ペロブスカイト型酸窒化物  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  は可視光応答型光触媒作用を持つ物質として報告されたが、稀少な元素・有害な元素を含まず鮮やかな赤橙色を示すため、Cd 系顔料の代替材料としても期待されている。 $\text{LaTiO}_2\text{N}$  では、構造中に酸素と窒素を同時に含有するため、その O/N 比を幅広い組成範囲で制御し、その酸窒化物に任意の大きさのバンドギャップを持

たせることが可能であると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、このペロブスカイト型の基本構造を保ったまま  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  の O/N 比および Ti/La 比を変化させることにより、可視光領域での光学バンドギャップおよび反射率の制御を通じてその色調の制御を試みた。また、O/N 比や Ti/La 比などの非化学量論性が光学特性に及ぼす影響を、X 線光電子分光法を使用し Ti の電子状態の観点から検討した。以上の知見をもとに、このペロブスカイト型酸窒化物粉末で、赤・黄・青の 3 原色の顔料の合成を試みた。

### 3. 研究の方法

酸窒化物試料は錯体重合法とアンモニア窒化法を使用して行った。エチレングリコールにTi源としてチタンテトライソプロポキシドを加えて攪拌後、La源として $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を完全に溶解させた。また、Laの一部をSrに置き換えた試料はSr源として $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$ を用い、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投入時に加えた。これにクエン酸水溶液を加え混合攪拌した後、ロータリーエバポレータで減圧加熱して試料をゲル化させた。その後試料ゲルを $200^\circ\text{C}$ で脱水、 $350^\circ\text{C}$ で脱硝酸、 $600^\circ\text{C}$ で仮焼して白色のアモルファス前駆体酸化物を得た。その前駆体を流量 $1\text{ l/min}$ のアンモニア気流中 $950^\circ\text{C}$ で5時間窒化することで $(\text{La,Sr})\text{TiO}_2\text{N}$ を合成した。また $(\text{La,Sr})\text{TiO}_2\text{N}$ を少量のアンモニア気流中( $10 \sim 50\text{ m l/min}$ )  $950^\circ\text{C}$ 、3時間でアニール処理を行い、試料中の酸素：窒素比を変化させた。図1に試料の性状を示した。1を基準

( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ )として、2から4はアンモニア流量を変化(2:  $50\text{ ml/min}$ 、3:  $30\text{ ml/min}$ 、4:  $10\text{ ml/min}$ )させて試料中のO/N比を変化させた試料、5から7はLaとTiの仕込み組成を変化させTi/La比を変化させた試料、8から10はLaの一部をSrに置換しSr/La比を変化させた試料を表している。

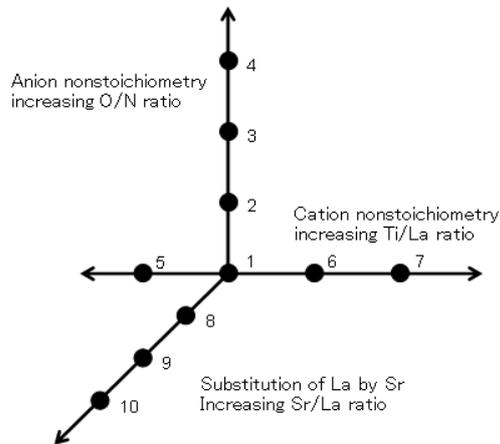


図1 合成した酸窒化物試料の性状

### 4. 研究成果

(1) 図2に、図1に示した試料1~10の拡散反射スペクトル図を示した。まず、Aでは、 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ の順にO/N比が大きくなっており、それに伴い、基礎吸収端が短波長側にシフトしていくことがわかる。また、基礎吸収端より長波長側の反射率もO/N比の増加に従い向上していることがわかる。Bでは、 $5 \rightarrow 1 \rightarrow 6 \rightarrow 7$ の順にTi/La比がペロブスカイト型構造を崩さない範囲で大きくなるが、これに伴い、基礎吸収端の波長位置はほとんど変化しないものの拡散反射率が急激に低下していることがわ

かる。また、Cでは、 $1 \rightarrow 9 \rightarrow 10$ の順にSr/La比が大きくなっていくが、これは逆に基礎吸収端の波長位置を変化させずに拡散反射率が向上していることがわかる。この酸窒化物の構成元素のうち、Laは3価、Srは2価、Oは-2価、Nは-3価を仮定すると、AではO/N比が増加することにより、BではTi/La比が増加することにより、またCではSr/La比が小さいものほどTiの平均原子価は小さくすると予想された。しかしながら、Ti2p領域のXPSスペクトル測定により、O/N比が増加するとむしろTiの平均原子価が上昇し、Ti/La比が変化しても、Sr/La比が変化してもTiの平均原子価には有意な影響を与えないことがわかった。

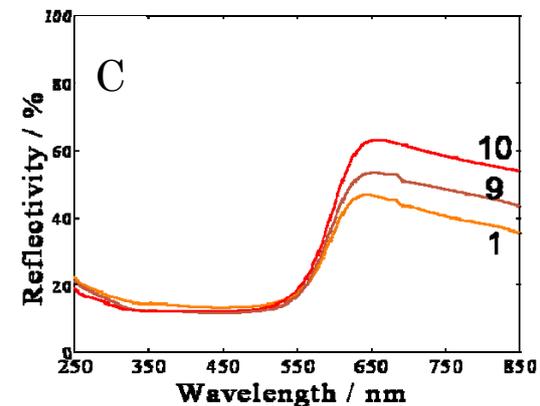
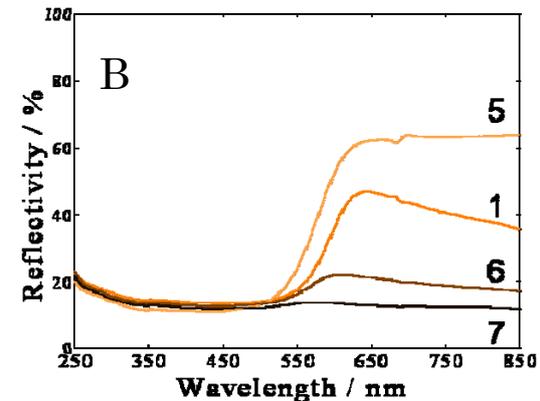
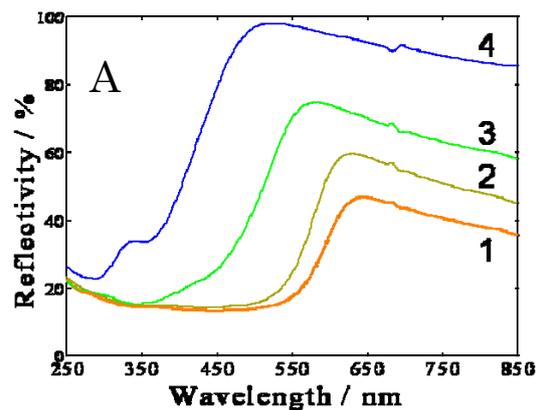


図2 A: O/N比を、B: Ti/La比を、C: Sr/La比を変化させた酸窒化物試料の拡散反射スペクトル

(2) Ti/La 比を変化させた試料について SEM 観察 (図 3) を行うと、同じ条件で焼成したにもかかわらず Ti/La 比が大きい順に、5 の粒子が細かい粉末状から、1 では粒子径が大きくなり、7 に至っては板状の大きな粒子となっていた。このように、Ti/La 比が異なると粒子の大きさが変化し、結果としてその拡散反射率に影響していることが考えられた。実際、前駆体試料を窒化する際の温度を上昇させると、その基礎吸収端より長波長側の拡散反射率は低くなる傾向が見られ、粒成長とともに拡散反射率が低下することが裏付けられた。

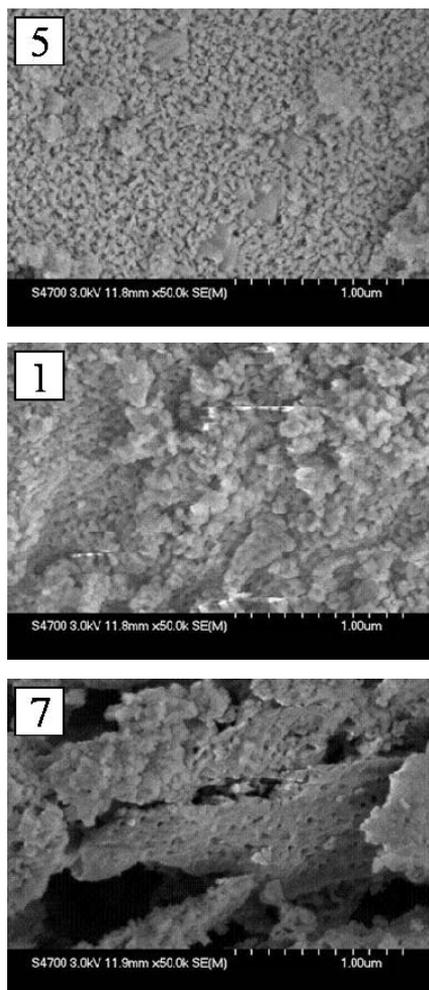


図 3 酸窒化物試料の SEM 像

(3) 以上の実験結果を基にして、3 原色を呈する酸窒化物試料の合成を試みた。朱 (赤) 色と黄色顔料は基礎吸収端の位置を変化させるだけで合成可能であるが、青色は吸収端の位置だけではその呈色を発現させることはできない。図 4 は、Ti/(La+Sr)=1.14 とし、La の一部を Sr に置換した (7mol%置換) 前駆体を窒化した試料 11 を、それぞれ 12 : 50 ml/min, 13 : 30 ml/min, 14 : 10 ml/min のアンモニア気流中でアニールし O/N 比を制御した酸窒化物試料である。試料 14 においては、まだ鮮やか

さは欠けるものの青色を呈する酸窒化物試料を合成することに成功した。

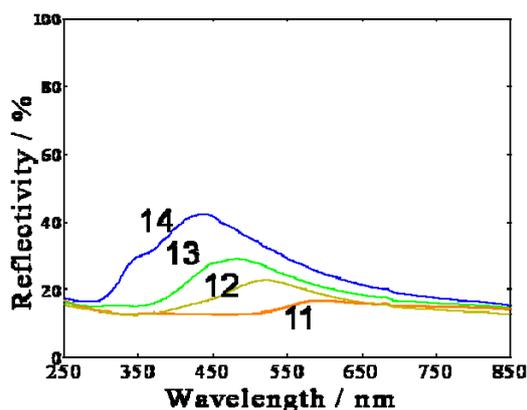


図 4 酸窒化物試料の拡散反射スペクトル



図 5 酸窒化物試料の色。左から、赤 (朱)、黄、緑、青。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Yukihiro Masuda, Ryota Mashima, Mayu Yamada, Hidehito Ando, Tomooki Kawasaki, Kei-ichiro Murai and Toshihiro Moriga : Optical properties of (La,Sr)TiO<sub>2</sub>N series depending on non-stoichiometries and particle sizes varying in accordance with heat treatment conditions, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol.1, pp.012-018, 2009 (査読有り) .
- ② Yukihiro Masuda, Ryota Mashima, Mayu Yamada, Kaoru Ikeuchi, Kei-ichiro Murai, Geoffrey I.N. Waterhouse, James B Metson and Toshihiro Moriga : Relationship between anion and cation nonstoichiometries and valence state of titanium in perovskite-type oxynitrides LaTiO<sub>2</sub>N, Journal of Ceramic Society of Japan, Vol.117, No.1, pp.76-81, 2009 (査読有り) .

[学会発表] (計 4 件)

- ① Yukihiro Masuda, Ryota Mashima, Mayu Yamada, Hidehito Ando, Tomooki Kawasaki, Kei-ichiro Murai and Toshihiro Moriga : Optical Properties of (La,Sr)TiO<sub>2</sub>N Depending on Heat Treatment Conditions, IUMRS-International Conference in Asia 2008, Nagoya, Dec. 2008.
- ② Ryota Mashima, Mayu Yamada, Hidehito Ando, Tomooki Kawasaki, Yukihiro Masuda, Kei-ichiro Murai, Toshihiro Moriga, Geoffrey Waterhouse and James Metson :

Control of optical properties of  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  through adjustments of the stoichiometries and/or particle sizes, International Conference on Advanced Materials Development and Performance 2008, Beijing, Oct. 2008.

- ③ 山田 万侑, 間寫 亮太, 安藤 秀仁, 川崎 友興, 増田 幸弘, 村井 啓一郎, 森賀 俊広 : ペロブスカイト型酸窒化物  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  の粒子径と光学特性, 日本セラミックス協会 2009 年会, 2009 年 3 月.
- ④ 間寫 亮太, 山田 万侑, 安藤 秀仁, 川崎 友興, 増田 幸弘, 村井 啓一郎, 森賀 俊広 : ペロブスカイト型酸窒化物  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  の光学特性に粒子径および Sr 置換が及ぼす影響, 日本セラミックス協会第 21 回秋期シンポジウム, 2008 年 9 月.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

- ① 名称: 青色材料及び材料の製造方法  
発明者: 森賀俊広, 村井啓一郎  
権利者: 国立大学法人徳島大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2009-032072  
出願年月日: 2009 年 2 月 14 日  
国内外の別: 国内

[その他]

- ① 森賀 俊広, 村井 啓一郎 : 希土類・遷移金属ワイドギャップ酸窒化物のノンストイキオメトリ・粒子径依存色調制御, 文部科学省科学研究費補助金 平成 16~19 年度特定研究および平成 20 年度特別研究促進費「希土類系物質のパノスコピック形態制御と高次機能設計」研究成果報告書, 67-68 頁, 2009 年 3 月.
- ② 加藤 雅裕, 森賀 俊広, 森 得祐, 間寫 亮太, 山田 万侑 : 可視光応答型光触媒の合成と環境浄化プロセスの開発, 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部研究報告, No.53, 1-7 頁, 2008 年 6 月.
- ③ 森賀 俊広 : 配合比率により三原色を呈する  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  系顔料, 第 11 回けいはんな新産業創出・交流センター シーズフォーラム, 2009 年 4 月.-
- ④ 森賀 俊広 : アニオン・カチオン比制御により 7 色に変わる酸窒化物  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , 第 13 回徳島地区分析技術セミナー, 2009 年 2 月.
- ⑤ 森賀 俊広 : 7 色に変わる酸窒化物, 平成 20 年度 岡山地区化学講演会, 2008 年 11 月.
- ⑥ 森賀 俊広 : 組成比により色の制御が可能な酸窒化物, 平成 20 年度色材講演会, 2008 年 10 月.

ホームページ等

<http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森賀 俊広 (MORIGA TOSHIHIRO)  
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号: 9 0 2 3 9 6 4 0

(2) 研究分担者

村井 啓一郎 (MURAI KEI-ICHIRO)  
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号: 6 0 3 3 5 7 8 4