

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04913

研究課題名（和文）高次多元系窒化物ウルツァイトの創製と機能開拓

研究課題名（英文）Development and functional application of novel multinary wurtzitic nitrides

研究代表者

末廣 隆之（Suehiro, Takayuki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・電子・光機能材料研究センター・主任研究員

研究者番号：20421406

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではこれまでに合成事例のない、四元系以上の多元系ウルツァイトおよびその関連構造の新規窒化物を独自開発による還元窒化法を駆使して合成し、多角的な特性評価手法により化学組成、結晶構造、光学特性等の基本物性を明らかにした。研究代表者により開発された四元系ウルツァイト窒化物であるZnGeGaN<sub>3</sub>と、これまで物性の詳細が未知となっていた三元系ウルツァイト基窒化物LiGe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>間の固溶体化を試みた結果、太陽光応答型水分解光触媒として有望な特性を示す新規五元系窒化物、Li<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>N<sub>3</sub>を開発することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒や蛍光体ホスト材料として有望なウルツァイト窒化物における新物質創製の実現には、従来にない高次多元化が有力な一手段であると考えられる。本研究では従来の三元系を超える高次多元化により可能となる、自由度の高い組成制御に基づいた陽イオン配位環境の多様化、および紫外から可視光域にわたる広範なバンドギャップ制御の実現により、可視光応答型光触媒や白色LED用蛍光体としての機能発現を目指し、自然エネルギー利用・省エネルギー化に基づく循環型社会の将来的構築に資することを目標とした。

研究成果の概要（英文）：In this work, I focused on the synthesis of novel quaternary or higher multinary wurtzitic nitrides via the reduction-nitridation process, and revealed their chemical compositions, crystal structures, and optical properties by comprehensive characterization. By hybridizing ternary and quaternary nitrides, LiGe<sub>2</sub>N<sub>3</sub> and ZnGeGaN<sub>3</sub>, I successfully developed a new pentenary nitride system, Li<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>N<sub>3</sub>, which exhibited promising applicability as a solar-active photocatalyst.

研究分野：無機材料化学

キーワード：窒化物 多元系化合物 光触媒 水分解 水素エネルギー

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

AlN、GaN、InN に代表されるウルツァイト型の結晶構造を有する窒化物は III-V 族半導体として紫外—青色 LED の実現に不可欠な実用材料となっている。また  $AM_2N_3$  (A=アルカリ金属、M=Si,Ge) および  $ZnMN_2$  (M=Si,Ge,Sn) 等のウルツァイト派生構造を有する少数の三元系窒化物が過去の物質探索により見出されており、元素戦略的に有利な GaN の代替材料としての応用開発にも近年期待が持たれている。

結晶格子を構成するカチオンと窒素が相互に四配位したウルツァイトおよびその関連構造を有する窒化物は、高温構造材料として知られる窒化ケイ素を上回る四面体骨格の重合度 ( $Si_3N_4$  の 0.75 に対し 1.0 となる) を示し、 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$  蛍光体に見られる様な、発光中心の例外的な短距離配位に由来する長波長発光の実現や、GaN 系固溶体の様な耐久性に優れた水分解光触媒材料としての機能発現を可能とする、新規材料開発の研究対象として有望な候補物質群であると考えられる。

### 2. 研究の目的

光触媒や蛍光体ホスト材料として有望なウルツァイト窒化物における新物質創製の実現には、従来にない高次多元化が有力な一手段であると考えられる。本研究ではこれまでに合成事例のない、四元系以上の多元系ウルツァイトおよびその関連構造の新規窒化物を独自開発によるガス還元窒化法 (GRN) を駆使して合成し、多角的なキャラクタリゼーション手法により化学組成、結晶構造、光学特性等の基本物性を明らかにする。従来にない高次多元化により可能となる、自由度の高い組成制御に基づいたカチオン配位環境の多様化、および紫外から可視光域にわたる広範なバンドギャップエンジニアリングの実現により、可視光応答型光触媒や白色 LED 用蛍光体としての機能発現を目指し、自然エネルギー利用・省エネルギー化に基づく循環型社会の将来の構築に資することを目標とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) ガス還元窒化法による粉末合成

酸化原料粉末の乾式混合により出発原料を調製し、これを  $NH_3-1.5\%CH_4$  混合ガス気流中で所定の温度・時間においてガス還元窒化反応を行うことにより、目的の窒化物粉末試料を得た。

#### (2) 特性評価

合成した試料に関し、粉末 X 線回折 (XRD)、飛行時間法 (TOF) 中性子回折、ICP 発光分析によるカチオン組成の決定、酸素窒素含有量同時分析、核磁気共鳴 (NMR)、BET 比表面積測定、紫外-可視拡散反射スペクトル測定等の項目による評価解析を行った。

水分解光触媒活性の評価は閉鎖循環系に接続した反応セルに 300 W キセノンランプを照射することにより行い、生成した水素および酸素ガスをガスクロマトグラフにより定量した。

### 4. 研究成果

水分解光触媒として有望なゲルマニウムおよびガリウムを構成元素に含む、従来にない五元系ウルツァイト窒化物の合成を目標とした研究を実施した。

研究代表者により開発された四元系ウルツァイト窒化物である  $ZnGeGaN_3$  と、これまでに物性の詳細が報告されていない三元系ウルツァイト基窒化物  $LiGe_2N_3$  間の固溶体化を試みた結果、新規五元系窒化物  $Li_{1-x}Zn_xGe_{2-x}Ga_xN_3$  の生成が可能となることを見出した。最初のキャラクタリゼーションとして端組成である  $LiGe_2N_3$  に関する粉末中性子回折プロファイルの解析を行い、リチウムの原子位置を始めとする従来にない正確な結晶構造データを得ることに成功した (図 1)。次に X 線粉末回折により、本系では二次相等を生成することなく全率固溶が達成され、構造中のカチオン配列が  $LiGe_2N_3$  における完全整列状態から  $ZnGeGaN_3$  における完全にランダムな状態まで連続的に変化する

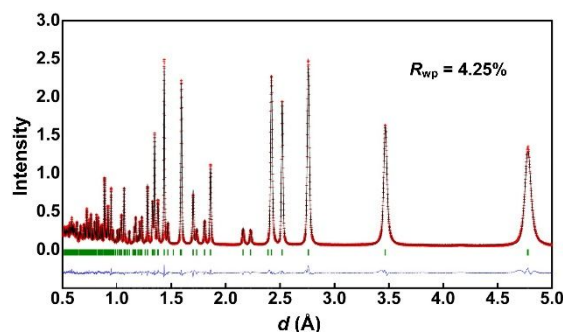


図 1. 合成した  $LiGe_2N_3$  の TOF 粉末中性子回折データの Rietveld 解析結果

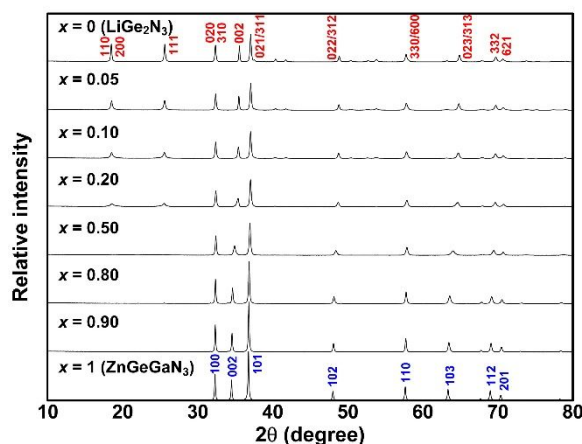


図 2. 合成した  $Li_{1-x}Zn_xGe_{2-x}Ga_xN_3$  の XRD 測定結果

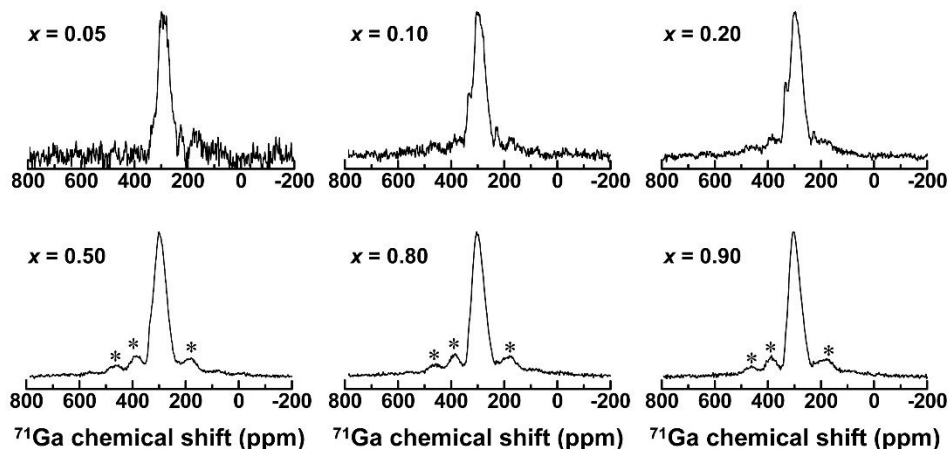


図 3.  $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ge}_{2-x}\text{Ga}_x\text{N}_3$  の  $^{71}\text{Ga}$  MAS NMR スペクトル (\*は spinning side band を示す)

ることを明らかにした(図 2)。各組成に関し  $^{71}\text{Ga}$  NMR 測定を行った結果、 $x$  値の低い組成域ではガリウムはイオン半径の近いゲルマニウムのサイトに選択的に固溶し、 $x$  値の増大によるリチウムおよびゲルマニウムサイトの反転が進行することに伴い、リチウムサイトへの固溶によるスペクトル分岐が観測されることを確認した(図 3)。また ICP 発光分析による組成分析結果からは、カチオン組成の目標値からの逸脱が約 2%以内であることが示され、量論組成に近い理想的な粉末試料が得られたことが確認された。紫外-可視拡散反射スペクトルの測定により、本系において約 4.2 eV (300 nm)の紫外域から約 3.0 eV (410 nm)の可視光域に至る広範なバンドギャップ制御が可能となることが示され、水分解反応に必要な電位を確保しつつ、比較的広範な太陽光スペクトルへの応答性が期待出来る光学特性が達成されたことを確認した(図 4)。

次に、開発した  $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ge}_{2-x}\text{Ga}_x\text{N}_3$  を用いた水分解反応による水素生成および酸素生成のテストリアクションに着手し、太陽光スペクトル下における光触媒特性を検証した。これまでに開発した  $x=1$  の端組成に相当する  $\text{ZnGeGaN}_3$  は 3.03 eV の可視域にバンドギャップを有し、AM1.5G の太陽光スペクトル照射下で約 10 および 296  $\mu\text{mol/h}$  の水素および酸素生成速度を示すことが確認された。一方、4.16 eV のバンドギャップを有する  $x=0$  の端組成である  $\text{LiGe}_2\text{N}_3$  は紫外光照射下では約 127 および 52  $\mu\text{mol/h}$  の比較的高い水素および酸素生成速度を示したが、AM1.5G の太陽光照射条件下における水素および酸素生成は検出されなかった。今回開発した五元系固溶体に対し、 $x=0.05$  から 0.90 の組成範囲で AM1.5G 照射下における触媒特性の系統的な評価を行った結果、酸素生成速度はバンドギャップの増大に従い、 $x=0.90$  における 276  $\mu\text{mol/h}$  から  $x=0.05$  における 3  $\mu\text{mol/h}$  まで単調に減少することが確認された。他方、水素生成速度は 3.72 eV のバンドギャップを示す  $x=0.10$  組成付近から有意な上昇が観測され、 $x=0.50$ —0.80 組成において約 52 から 59  $\mu\text{mol/h}$  の最大値に達し、 $x=0.90$  組成では  $\text{ZnGeGaN}_3$  に近い約 8  $\mu\text{mol/h}$  まで低下する結果となった。開発した  $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ge}_{2-x}\text{Ga}_x\text{N}_3$  の光触媒特性の最終評価として、最適組成である  $x=0.80$  に関する耐久性の検証と量子効率の測定を実施

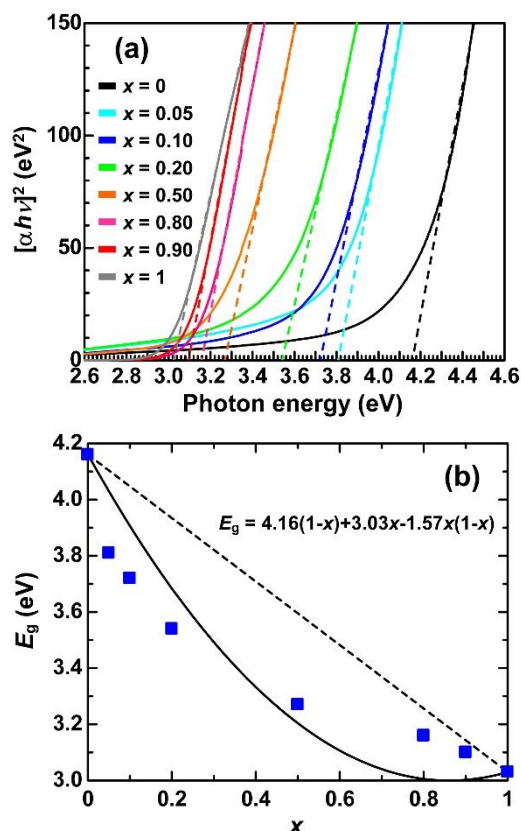


図 4.  $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ge}_{2-x}\text{Ga}_x\text{N}_3$  の (a) 吸収スペクトルの Tauc プロット、および (b) バンドギャップの組成依存性

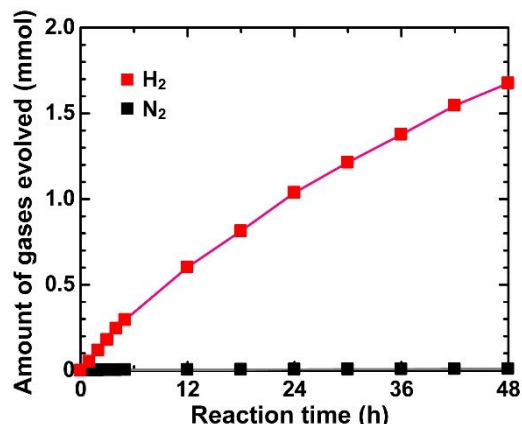


図 5. 太陽光 (AM1.5G) 照射下における  $x=0.80$  組成による水素生成試験結果

した。 $x=0.80$  組成に対し犠牲試薬存在下で 48 時間に至る水素生成試験を行った結果、最終的な水素生成量は約 1.68 mmol に達した(図 5)。48 時間測定後の外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は 380 nm 励起下において約 2.1%であった。

本研究で開発した  $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ge}_{2-x}\text{Ga}_x\text{N}_3$  五元系ウルツァイト窒化物では、従来にない高次多元化に基づく広範な組成制御の実現により、水素生成特性に優れる  $\text{LiGe}_2\text{N}_3$  への太陽光スペクトル応答性の付与と、 $\text{ZnGeGaN}_3$  における高い酸素生成活性の維持が  $x=0.80$  の最適組成条件下で達成され、理想的な水の量論分解を可能とする太陽光応答型光触媒の新規開発に有望な結果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takayuki Suehiro, Masataka Tansho, Akio Iwanade, Toru Ishigaki, Naoki Ohashi	4. 巻 63
2. 論文標題 Pentenary Wurtzitic Nitrides Li <sub>1-x</sub> ZnxGe <sub>2-x</sub> GaxN <sub>3</sub> : Powder Synthesis, Crystal Structure, and Potentiality as a Solar-Active Photocatalyst	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.4c01294	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takayuki Suehiro, Masataka Tansho, Naoki Ohashi
2. 発表標題 Synthesis of New Multinary Wurtzitic Nitrides and Their Potentiality as a Solar-Active Photocatalyst
3. 学会等名 International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-13) (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------