

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：32682

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750191

研究課題名（和文）複合（酸）窒化物の低温合成

研究課題名（英文）Low temperature synthesis of (oxy)nitride

研究代表者

渡辺 友亮（WATANABE TOMOAKI）

明治大学・理工学部・准教授

研究者番号：30345392

研究成果の概要（和文）：

本研究では金属合金を出発材料としたアモノサーマル合成法で、光触媒用材料として期待できる  $\text{NaTaO}_2$  および  $\text{LaTaO}_2$  の合成を試みた。得られたサンプルの X 線回折図形から、加熱温度が 473 K ではペロブスカイト型の酸化物が生成していることがわかり、得られた粉末の色はうす緑色である。これは酸素欠陥によるものであると考えられる。573 K では生成物は白色になるが結晶相は特定できなかった。673 K から黄色になり 773 K で山吹色の  $\text{NaTaO}_2$  を得ることが出来た。さらに温度を上げると酸化物になることがわかった。紫外可視吸収スペクトルからバンドギャップはおよそ 2 eV と見積もられ、可視光領域に十分な吸収をもつことが確認された。従って本合成法では殆ど合成例のない  $\text{NaTaO}_2$  を、金属合金から 500 °C という低温でのアモノサーマル合成により直接合成することに成功した。 $\text{LaTaO}_2$  については出発原料を  $\text{LaTa}$  の合金微粉末として用い、合成温度を 873 K として同様な条件下での合成に成功した。合成できた  $\text{LaTaO}_2$  からは犠牲試薬存在条件下で可視光線を照査することで、水素の発生が確認された。

研究成果の概要（英文）：

When considering nitrides as functional materials such as photocatalysts and phosphor, the effects of local structures such as surface morphology and defects in crystals are far more significant than those of the mean values of bulk properties. Therefore, when shifting the study of nitrides from the conventional to the new—such as from the study of nitrides as environmentally inert materials to nitrides as functional materials—it is necessary to re-evaluate, from the beginning, the methodology of nitride synthesis. Based on the above perspectives, we conduct our study with emphasis on the synthesis of functional nitride related materials, especially photocatalysts materials, using the ammonothermal method. In conclusion, we have succeeded to prepare  $\text{LaTaO}_2$  perovskite with well crystallinity in supercritical ammonia with sodium amide at 600°C. And the photocatalytic properties of  $\text{LaTaO}_2$  prepared by ammonothermal method have improved in comparison of  $\text{LaTaO}_2$  by solid state reaction. Before and after reaction in supercritical ammonia with sodium amide as a mineralizer, the morphology and particle size was dramatically changed. So it may be considered this reaction proceed in  $\text{NH}_3\text{-NaNH}_2$  solution as a solvent. This approach could be extended to synthesis of other oxynitrid groups.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：アンモノサーマル、窒化物、光触媒、酸窒化物

1. 研究開始当初の背景

窒化物は古くから高温材料や各種コーティングなど、耐環境性材料として広く研究されてきた。近年になって青色LEDやそのほか高機能な半導体材料として窒化ガリウム(GaN)が世界的に注目され、多くの研究者が高品位な結晶作製に注力して激しい競争を繰り広げているのが現状である。金属酸化物材料の歴史が示すように、各種物性を追及していくと金属元素の複合化が必須であるのは事実であろう。たとえば誘電体では単純な金属酸化物である酸化チタンより複合酸化物であるチタン酸バリウムがすぐれた強誘電性を示すし、そのほかの機能性材料、磁性材料や光学材料を考へても多くの場合複合酸化物が実用化されていることが多い。それは複合酸化物のほうが単純な酸化物よりも桁違いに多数の化合物を作るし構造も多種多様であると考えられる。このように考えれば窒化物の場合、構造材料などの耐環境性材料としての研究は成熟していると考えられるが、機能性材料としての窒化物に関連する研究はせいぜい10年くらい、複合窒化物に至っては以下に示すごく少数の研究以外は全く未知の分野といつてよいことになる。前述のように窒化物を耐環境性材料として考へる場合には、得られたバルク特性の平均値で物性を議論できる場合が多い。しかし窒化物を例へば蛍光体・光触媒などの機能性材料として考へた場合バルク物性の平均値よりも結晶中の格子欠陥などの局所的な構造の影響が非常に大きくなってくる。このように窒化物を従来のような耐環境性材料から、新しく機能性材料としての研究に移行する場合、従来の窒化物合成の方法論をもう一度はじめてから見直す必要がある。窒化物関係の研究例としては、国内では東大の堂免一成教授らの酸窒化物や窒化物光触媒があり、該当分野では世界をリードしていると思われる。こ

れは機能性材料としての研究であろう。海外ではフランスのRenn大学Marchandが各種窒化物のバンド構造を変化させ顔料としての応用を研究している。これは単純窒化物ではなく複合の酸窒化物を取り扱っている点で新しいが、目標としているものは機能性材料ではなく耐環境性材料といえる。申請者は青色LED用の次世代蛍光体材料として希土類をドーブしたCaAlSiN<sub>3</sub>系の研究を行ってきた。これらを合成するためには通常1600-1800°C程度の超高温と数百から2000気圧程度の超高压が用いられることが多いが、実用化はともかく実験室レベルの合成実験でさえも困難を極める。申請者らは出発原料に金属合金を用いた全く新しい低温合成プロセスを発見し、ごく最近論文発表を行った。提案した方法ではCaAlSiN<sub>3</sub>を800°Cという低温で合成することに成功しており、希土類であるEuをドーブしたものについての発光物性も調査済みである。その結果、青紫光である460nmの可視光線による励起が可能で、およそ650nmに発光中心スペクトルをもつ赤色光蛍光体材料となることが確認された。また本プロセスは比較的低温の超臨界状態のアンモニアを用いるために、亜臨界で行われる液相プロセスに近い条件下での合成反応が起こっていると考えられ、非常に結晶性のよい窒化物が得られる。特に、結晶性の非常によい複合窒化物を得るのは難しく、1500°C以上の高温プロセスによっても得られていない。800°Cという低温でこのような良好な結晶性複合酸化物が得られた報告は我々の知る限り見あたらず、世界初のチャンピオンデータであると考えられる。

2. 研究の目的

本課題はすでに成功している、CaSiAlN<sub>3</sub>の金属合金出発金属アミン錯体経由アンモノサーマル合成法(以後、合金窒化法)を応

用して、高結晶性の各種複合（酸）窒化物を低温で合成することを目標としている。なかでも可視光応答型光触媒として期待されている  $\text{LaTaON}_2$ ,  $\text{LaNbON}_2$  の良好な結晶性を持った粉末合成から実験をスタートする。その後実際の触媒活性評価の結果をフィードバックし化合物を選定・設計し合成を行う予定である。特に  $\text{LaTaON}_2$  に関しては前述の堂免らが気相法で合成、活性を測定し、予期される活性より極端に低い活性しか得られていない結果が報告されているので、本方法による高結晶性の試料との比較検討は非常に興味深い。次世代蛍光体の母体材料としての評価は、これら窒化物の系ではほとんど行われていないのが実際であるから、合成に成功した結晶に希土類をドーブし発光物性を解析する。また申請者はアップコンバージョン発光 (UPC) ナノ粒子を用いたバイオイメージングに関するプロジェクトにも分担者として参画していたので、研究協力者に本課題で合成した窒化物を提供し、前例がない窒化物のアップコンバージョン発光の観測・解析を行う予定である。

### 3. 研究の方法

#### 金属合金を出発としたアンモノサーマル合成（合金窒化法）

完成させた独自の合成装置を用い、可視光応答型光触媒として期待されている  $\text{LaTaON}_2$ ,  $\text{LaNbON}_2$  の良好な結晶性を持った粉末合成を行う。これらの化合物は試験的な実験において微量合成できており、本研究課題では触媒活性のほか各種物性評価のために一回の実験で 1 g 程度の試料を得ることを目標とする。実験条件の最適化も必須であるので温度、圧力、昇温パターン、前駆体調整方法などを吟味する。研究協力者とともに希土類をドーブし発光特性を測定、解析する。

#### 新規複合窒化物の探索・合成（物質探索）

$\text{ABO}_3\text{N}$ ,  $\text{ABON}$ ,  $\text{ABON}_2$ ,  $\text{ABN}_3$  などの複合窒化物、複合酸窒化物の組み合わせの中から最新の文献調査を含めて合成の可能性を検討し実際に実験を試みる。それぞれ触媒および光物性の専門家である研究協力者との議論も重ね、それぞれに必要な物性をもつと思われる新規化合物の選定を行う。ここで提案された物質の組成によって合金窒化法、気相焼成法を使い分けて合成実験を行う。

### 4. 研究成果

本研究では金属合金を出発材料としたアンモノサーマル合成法で、光触媒用材料として期待できる  $\text{NaTaN}_2$  および  $\text{LaTaON}_2$  の合成を試みた。 $\text{NaTaN}_2$  の合成においては出発原料であるタンタル金属をナトリウムアミドと共にニッケル管に入れてからテストチューブに

収納した。反応管を液体アンモニアで満たした後 400 °C まで昇温し、20 時間保った。その後反応管の温度を 800 °C まで上昇させ 5 時間保持し反応を終了させた。反応後の試料は 0.1 M の塩酸で洗浄した。得られたサンプルの X 線回折図形から、加熱温度が 473 K ではペロブスカイト型の酸化物が生成していることがわかり、得られた粉末の色はうす緑色である。これは酸素欠陥によるものであると考えられる。573 K では生成物は白色になるが結晶相は特定できなかった。673 K から黄色になり 773 K で山吹色の  $\text{NaTaN}_2$  を得ることが出来た。さらに温度を上げると酸化物になることがわかった。紫外可視吸収スペクトルからバンドギャップはおよそ 2 eV と見積もられ、可視光領域に十分な吸収をもつことが確認された。従って本合成法では殆ど合成例のない  $\text{NaTaN}_2$  を、金属合金から 500 °C という低温でのアンモノサーマル合成により直接合成することに成功した。 $\text{LaTaON}_2$  については出発原料を  $\text{LaTa}$  の合金微粉末として用い、合成温度を 873 K として同様な条件下での合成に成功した。合成できた  $\text{LaTaON}_2$  からは犠牲試薬存在条件下で可視光線を照査することで、水素の発生が確認された。

### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 10 件）

#### 「2010 年—2011 年のみ記載」

- [1] Takaaki Taniguchi, Tomoaki Watanabe, Ken-ichi Katsumata, Kiyoshi Okada, Nobuhiro Matsushita, Synthesis of Amphipathic  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphors by Oleate-Modified Nucleation/Hydrothermal-Growth Process, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 3763-3769
- [2] Eva Hemmerw and Kohei Soga, Tomoya Konishi, Tomoaki Watanabe, Takaaki Taniguchi, Sanjay Mathur, Influence of the Host Phase on the Vibrational Spectra of Europium-Doped Zirconia Prepared by Hydrothermal Processing, J. Am. Ceram. Soc. (2010) 1-7
- [3] Hajime Wagata, Takaaki Taniguchi, Ruwan Gallage, A. K. Subramani, Naonori Sakamoto, Tomoaki Watanabe, Masahiro Yoshimura, Nobuhiro Matsushita, Fabrication of  $\text{BaTiO}_3$  Thin Films and Microdot Patterns by Halide-Free Nonaqueous Solution Route, J. American Ceramic Soc. 93, 2 (2010) 381-386
- [4] Akiko Hayashi, Tomoaki Watanabe, Toshihiro Nakamura, Crystalline arrangement and nanostructure of aragonitic crossed lamellar layers of the Meretrix lusoria shell, Zoology

113, 2 (2010) 125-130

- [5] Akiko Hayashi, Toshihiro Nakamura, and Tomoaki Watanabe, Fabrication of a Nacre-Like Aragonite/PAA Multilayer Film on a Nacre Substrate, *Crystal Growth & Design*, 10 No. 12 (2010) 5085-5091
- [6] Tomoaki Watanabe, Keisuke Tajima, Jin Wang Li, Nobuhiro Matsushita, Masahiro Yoshimura, Low-temperature Ammonothermal Synthesis of LaTaON<sub>2</sub>, *Chem. Lett.* 40 (2011) 1101-1102
- [7] Akiko Hayashi, Naoki Yokoo, Toshihiro Nakamura, Tomoaki Watanabe, Hiromichi Nagasawa, Toshihiro Kogure, Crystallographic characterization of the crossed lamellar structure in the bivalve *Meretrix lamarckii* using electron beam techniques, *J. of Structural Biology* 176 (2011) 91-96
- [8] Chihiro Izawa and Tomoaki Watanabe, Direct Fabrication of La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Films on Titanium Metal Substrate by Hydrothermal Reaction, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* 36 [3] (2011) 413-416
- [9] Sugata Ray, Yury V Kolen'ko, Kirill A Kovnir, Oleg I Lebedev, Stuart Turner, Tanushree Chakraborty, Rolf Erni, Tomoaki Watanabe, Gustaaf Van Tendeloo, Masahiro Yoshimura and Mitsuru Itoh, Defect controlled room temperature ferromagnetism in Co-doped barium titanate nanocrystals, *Nanotechnology* 23 (2012) 025702 (10pp)
- [10] Kazuhisa Kishida, Tomoaki Watanabe, Improvement of photocatalytic activity of tantalum nitride by ammonothermal treatment at high pressure, *Journal of Solid State Chemistry*, in press

[学会発表] (計 2 件)

- [1] Tomoaki Watanabe 「New, Low temperature process for nitride phosphors」、The 11th International Meeting on Information Display, October 11-15, 2011 / KINTEX, Seoul, Korea, ***Invited Speaker***
- [2] Tomoaki Watanabe, Kazumichi Nonaka, Jin Wang Li, Masahiro Yoshimura, 「Low temperature process for synthesizing nitride phosphors」、International Symposium for Phosphor Materials 2011 in Niigata, November 21st-23rd, 2011 Niigata, ***invited speaker***

他20件ほど有り

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡辺 友亮 (WATANABE TOMOAKI)

明治大学・理工学部・

研究者番号：30345392