

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 22 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550237

研究課題名(和文)アンモノサーマル法による機能性窒化物の合成

研究課題名(英文)Synthesis of Functional Nitride Materials by Ammonothermal Method

研究代表者

渡辺 友亮(Watanabe, Tomoaki)

明治大学・理工学部・教授

研究者番号：30345392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：従来から用いられてきたアンモノサーマル合成用の反応装置の問題点を改良した、新規反応装置の設計・製作を行った。具体的にはガス配管のデッドボリュームを徹底的に削減し、反応容器の容積の全体に対する比率において最大化を目指した。合成対象には次世代の蛍光体材料として期待されているSrAlSiN₃:Eu系を選択した。実際に製作した装置を用いて合成を試みた結果、固相法よりも低温でSrAlSiN₃:Eu系の蛍光体を合成することに成功した。これらの結果から従来よりも機能性窒化物合成に対して有利なアンモノサーマル条件をつくることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The new ammonothermal reactor has been developed. It has lower dead volume than previous one. SrAlSiN₃:Eu²⁺ is a red-emitting phosphor that is potentially very useful in white light-emitting diodes because of its properties such as thermal stability and bright emissivity features. A limitation of this phosphor is that it is commonly synthesized at high temperature and pressure. To address this limitation, we investigate a low-temperature synthesis of SrAlSiN₃:Eu²⁺ phosphors through a dissolution–precipitation process in supercritical ammonia and the phosphors' physical properties. All products exhibit a broad emission that is centered at approximately 580 nm, which we attribute to the 5d-4f transition of Eu²⁺, under excitation wavelengths from the ultraviolet to blue range.

研究分野：無機材料合成

キーワード：人工光合成 光触媒 アンモノサーマル法 アモノサーマル法 白色LED 窒化物 酸窒化物 低温合成

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った。金属酸化物材料の歴史が示すように、各種物性を追究していくと金属元素の複合化が必須である。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えても、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ためである。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。前述のように窒化物を耐環境性材料として考える場合には、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。しかし窒化物を例えば蛍光体・光触媒などの機能性材料として考え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いく。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ピングしたCaAlSiN₃系の研究を行ってきた。これらを合成するためには通常1500-2000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た。提案した方法ではCaAlSiN₃を800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をドーピング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、結晶性の非常により複合窒化物を得るのは難しく、1500以上の高温プロセスによっても得られていない。800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す、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

本課題ではすでに申請者らが成功しているCaSiAlN₃の金属合金出発金属アミン錯体経由アンモノサマル合成法(以後、合金窒化法)を進化させて、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。その中でも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ピング発光物性を解析(SrSiAlN₃, BaSiAlN₃等)する。

3. 研究の方法

現在までも金属合金を出発材料とした窒化物光触媒および蛍光体について一定の研究成果を出して、報告してきた(H22-23年度科研費若手研究B)。その結果たんなる反応温度の低温下は達成できたが、生成した窒化物の結晶性は従来よりも良好なものの完全でなかった。問題点を子細に検討した結果、次に挑戦しなければならないのは合成中の金属前駆体近傍アンモニア濃度の高濃度化であることがわかった。そのために、本申請課題では装置自体の新規設計・製作から行い、その装置を用いて合成した窒化物結晶の結晶性(窒素欠陥など)を現有の装置で合成したものと比較検討する。さらに、新規の装置を用いて、今まではアンモノサマル条件下では還元生が強すぎて合成に成功しなかった蛍光体などの合成を行い、それぞれの物性評価を行う。

4. 研究成果

窒化物蛍光体の合成実験は、アルゴンガスを満たしたグローブボックス内でAlSiEu合金粉末と鉍化剤(NaNH₂、SrもしくはNa)を混合しNiチューブに詰め、高压反応容器に装着し20K/minの昇温速度で673-873Kまで昇温して20hアンモノサマル条件を保持した。次に1.0K/minもしくは0.5K/minの昇温速度で1073Kまで昇温して5h保持し試料の作製を行った。圧力は100MPaに保った。窒化において、中間体の生成段階である第一段階の保持温度が生成物に与える影響を調査するため、保持温度を673K、773K、873Kで変化させて実験を行った。X線回折分析の結果から、第一段階保持温度に773Kを用いて合成した生成物は、目的物質であるSrAlSiN₃:Eu²⁺が単相で得られ

たものと確認できた。XRDの回折強度から、合成条件としては第一段階保持温度が 773 K のものが最適であると考えられる。873 K の条件下で合成した生成物は、不純物の混入は見られなかったものの回折線強度が弱く、回折線もブロードになっていた。このことから、873 K で合成した生成物では SrAlSiN₃:Eu²⁺ の結晶成長が十分に進行していないことが示唆された。また、673 K の条件下で合成した生成物には、AlN の混入が認められた。したがって、この条件では SrAlSiN₃:Eu²⁺ は単相では得られないと考えられるが、現時点で理由は不明である。生成物の励起スペクトル、発光スペクトルを測定した結果、全ての生成物で Eu²⁺ の 4f-5d 遷移に基づく近紫外から青色での励起、オレンジ色の発光が確認された。第一段階保持温度に 673 K の条件下で合成した生成物の発光スペクトルと 773 K の条件下で合成した生成物の発光スペクトルを比較すると 773 K の条件下の生成物の発光の方が強くなっており、前述の X 線回折分析の結果と対応している。しかし、673 K の条件下で合成した生成物と 873 K の条件下で合成した生成物の発光スペクトルを比較すると、X 線回折強度にはほとんど差が見られなかったにも関わらず 873 K の条件下で合成した生成物の発光が非常に弱くなっている。これは、873 K の条件下で合成した生成物の結晶性が低かったためであると考えられ、このことから結晶性と発光強度に相関があると考えられる。

さらに、Eu のドーピング量が生成物に与える影響について調査するため、Eu 濃度を 0.8%、1.6%、5% で変化させて実験を行った。特に Eu 濃度に依存する発光強度の変化、発光波長のシフトについても検討した。Eu 濃度の違いによって、X 線回折図形に大きな変化は見られなかった。したがってドーピングする Eu 濃度は SrAlSiN₃:Eu²⁺ の結晶生成には影響を与えないと考えられる。励起スペクトル、発光スペクトルの結果から、全ての生成物で Eu²⁺ の 4f-5d 遷移に基づく近紫外から青色での励起、オレンジ色の発光が確認された。Eu 濃度が増加するにしたがって発光強度が低下することが明らかになった。これは、Eu 濃度の増加により、Eu 原子間で電子が回遊することでトラップに捕捉される確率が増加し、非輻射遷移が増える濃度消光のためであると考えられる。この結果から、Eu の最適濃度は 0.8% であると考えられる。また、Eu 濃度増加に伴い発光ピークがレッドシフトしていることがわかった。最後に、共存させる鋳化剤が生成物に与える影響を調査するため、鋳化剤に NaNH₂ の他、金属 Sr を用いて実験を行った。X 線回折図形から、鋳化剤に金属 Na を用いて合成した生成物の SrAlSiN₃ ピーク強度が NaNH₂ を用いて合成した生成物よりも弱くなっており、酸化物や同定できない不純物の残留が確認された。鋳化剤に NaNH₂、金属 Sr を用い

て合成した生成物の回折図形には酸化物、酸窒化物等の不純物の回折ピークは確認できなかった。また、鋳化剤に金属 Sr を用いて合成した生成物の回折強度が、NaNH₂、金属 Na を用いて合成した生成物に比べ強くなっていることが示された。このことから鋳化剤に金属 Sr を用いることで SrAlSiN₃ の結晶生成が促進されていると考えられる。これは後述するように、金属 Sr を鋳化剤に用いたことで Sr 欠陥が減少したためであると予想される。

また、X 線回折図形から算出した格子体積は、鋳化剤に NaNH₂ を用いて合成した生成物、金属 Na を用いて合成した生成物、金属 Sr を用いて合成した生成物で、それぞれ 282.410 Å³、282.040 Å³、291.914 Å³ であった。この結果から、鋳化剤に金属 Sr を用いて合成した生成物の格子体積のみ、固相法で合成された生成物の格子体積と近いことがわかった。また、格子体積の変化は、結晶中の Sr 欠陥の量と対応していると考えられる。これらのことから、鋳化剤に金属 Sr を用いて合成した生成物は、結晶中に Sr 欠陥が少なく、理論値に近い組成を持っていると予想される。ICP-MS による組成分析の結果から、鋳化剤に金属 Sr を用いて合成した生成物は、NaNH₂ を用いて合成した生成物に比べ、Sr 量が増加しており、理論組成に近づいていることがわかった。この結果は先に述べた格子体積の変化と一致している。これは鋳化剤を変更したことにより、生成する中間体が変わったことによるものと考えられる。また、わずかではあるが鋳化剤に金属 Sr を用いて合成した生成物は、NaNH₂ を用いて合成した生成物に比べ、Al 量も増加していることが示された。CaAlSiN₃:Eu²⁺ のアンモノサーマル法による合成では、NaNH₂/CaAlSi:Eu = 20 として合成した生成物に AlN の混入が確認された。この AlN は中間体である sodium ammono aluminate が分解したものであると予想されるため、sodium ammono aluminate は sodium ammonocalciate 程ではないが安定であると予想される。したがって、系内に Na が存在すると、Ca、Sr と同様の過程で Al がわずかに SrAlSiN₃:Eu²⁺ 結晶外へ流失すると考えられ、鋳化剤に金属 Sr を用いて合成した生成物では、わずかに Al 量が増加したと考えられる。これらの元素の欠損は、SrAlSiN₃ 結晶の生成を抑制し、アモルファス相等の不純物の生成を促進していると考えられる。このことは先の X 線回折強度の変化と一致している。この条件下で合成した試料の励起スペクトル、発光スペクトルは X 線回折強度に対応した順に強くなっており、特に金属 Sr を鋳化剤に用いて合成した生成物は NaNH₂、金属 Na を用いて合成した生成物に比べ発光強度が大幅に強くなっていることがわかった。この発光強度の増加はさきに述べたように鋳化剤に Sr を用いたことで生成物結晶

中の Sr、Al 欠陥が減少したためであると考えられる。鉍化剤に金属 Na、NaNH₂ を用いて合成した生成物は、これらの欠陥が多く存在し、欠陥準位に電子がトラップされ、その欠陥準位からの非輻射遷移により発光強度が低下したと考えられる。励起スペクトルを見ると、どの励起波長においても、鉍化剤に金属 Sr を用いて合成した生成物の発光強度が最も高いことが確認された。

以上のことより、次世代照明用蛍光体材料として期待できる SrAlSi₃N₃:Eu のアンモノサーマル合成に成功したが、BaAlSi₃N₃:Eu 系の材料は合成できなかった。より高輝度な材料を目指して今後の研究が必要な状況である。

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 11 件)

[1] Taiki Ihara, Ken-ichi Katsumata, Tomoaki Watanabe, Kiyoshi Okada, and Nobuhiro Matsushita, Nitrogen-doped ZnO Rods Synthesized from an Ammine-Hydroxo Zinc Complex, Chem Lett. Advance Publication on the web February 14, 2015

[2] Kazumichi NONAKA, Kazuhisa KISHIDA, Chihiro IZAWA and Tomoaki WATANABE, Low temperature ammonothermal synthesis of europium-doped SrAlSi₃N₃: effect of mineralizers, Journal of the Ceramic Society of Japan 122 [1] pp.17-20 (2014)

[3] Kazuhisa KISHIDA and Tomoaki WATANABE, Morphological change and enhanced photocatalytic activity of tantalum nitride (Ta₃N₅) by ammonothermal treatment with mineralizer, Journal of the Ceramic Society of Japan 122 [2] pp.156-160 (2014)

[4] Kazuhisa KISHIDA and Tomoaki WATANABE, Photocatalytic properties of lanthanide tungstates Ln₂W₂O₉ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, and Gd), Journal of Physics and Chemistry of Solids 75 pp.486-490 (2014)

[5] Chihiro Izawa and Tomoaki Watanabe, Direct Fabrication of LaTiO₂N Photoanode for Visible-light-driven Water Splitting, Chem Lett. Vol.43 No.9 pp. 1441-1443 (2014)

[6] Phanawan Whangdee, Siritida Chukasorn, Viritpon Srimaneepong, Tomoaki Watanabe, Dujreutai Pongkao Kashima, Effects of Surface Roughness and Chemical Species on Hydrophilicity of Anodized Film on Ti-6Al-4V Formed at a Low Current Density, Advanced Materials Research 664 (2013) pp 774-779

[7] 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)

[8] Kazuhisa Kishida, Tomoaki Watanabe, Improvement of photocatalytic activity of tantalum nitride by ammonothermal treatment at high pressure, Journal of Solid State Chemistry, 191 (2012) 15-18

[9] Tomoaki WATANABE, Kazumichi NONAKA, JinWang LI, Kazuhisa KISHIDA and Masahiro YOSHIMURA, Low temperature ammonothermal synthesis of europium-doped SrAlSi₃N₃ for a nitride red phosphor, Journal of the Ceramic Society of Japan 120 [11] 500-502 2012

[10] Yuki Maruyama, Chihiro Izawa, and Tomoaki Watanabe, Synthesis of BiNbO₄ by the Flux Method, ISRN Materials Science, 2012 (2012), Article ID 170362, 5 pages

[11] Kohei Shimada, Chihiro Izawa, and Tomoaki Watanabe, Low-Temperature Synthesis of -BiTa Photocatalyst by the Flux Method, 2012 (2012), Article ID 719087, 6 pages

[学会発表] (計 30 件)

[1] C. Izawa, T. Watanabe, "Improvement the photoelectrochemical performance of LaTiO₂N photoanodes for photoelectrochemical water splitting under visible-light irradiation", ISPlasma2015, Nagoya (Japan), Mar. 2015

[2] M. Inomata, K. Kishida, Y. Maruyama, T. Watanabe, "Synthesis of a New Scheelite-type Eu³⁺-Doped Gd₂W₂O₉ Red Light Emitting Phosphor by the Polymerized Complex Method", ISPlasma2015, C4-P-24, Nagoya (Japan), Mar. 2015.

[3] M. Takasaki, C. Izawa, T. Watanabe, "Photocatalytic Activity of LaTaON₂ Powders Prepared Using an Oxide Precursor Derived from a Hydrothermal Reaction", ISPlasma2015, Nagoya (Japan), Mar. 2015

[4] Y. Maruyama, T. Watanabe, "Synthesis of Ce³⁺ doped CaAlSi₃N₃ phosphor by Ammonothermal Method" ISPlasma2015, C4-P-13, Nagoya (Japan), Mar. 2015.

[5] C. Izawa, T. Watanabe, "Direct fabrication of LaTiO₂N film for photoelectrochemical water splitting under visible light", IUMRS-ICA 2014, 福岡

[6] Y. Maruyama, T. Watanabe, "Low Temperature Synthesis of CaAlSi₃N₃:Ce³⁺ phosphor by ammonothermal method", IUMRS-ICA2014, E1-O26-002, Fukuoka (Japan), Aug. 2014

[7] Y. Maruyama, T. Watanabe, "Synthesis of SrAlSi₃N₃:Ce³⁺ by ammonothermal method", ISHA2014, O21, Bordeaux (France), October. 2014

[8] C. Izawa, T. Kobayashi, K. Kishida, T. Watanabe, "Ammonothermal Synthesis of lower

valence cation-doped LaNbON₂, IUMRS ICA 2013, Bangalore, India

[9]T. Watanabe, K. Kishida, C. Izawa, ,
“ Ammonothermal synthesis of LaTaON₂ for Photocatalytic Materials, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw(Poland), Aug. 2013

[10]T. Watanabe, C. Izawa, K. Kishida,
“Ammonothermal synthesis of functional Oxynitrides”, E-MRS 2013 SPRING MEETING, 15, Strasbourg (France), May 2013

[11]Y. Maruyama, T. Watanabe, “Synthesis of CaAlSiN₃:Ce³⁺ by ammonothermal method”, IUMRS-ICA2013, ABS - 1162 - ICA, Bangalore (India), Dec. 2013.

[12]Y. Maruyama, C. Izawa, T. Watanabe, “Low Temperature Synthesis of □-BiNbO₄ by flux method”, International Union of Materials Research Society - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012), A-5-P25-004, Yokohama (Japan), Sep. 2012

[13]C. Izawa, T. Watanabe, “Direct fabrication of La₂Ti₂O₇ films on titanium metal substrate by hydrothermal reaction”, IUMRS-ICEM 2012, PPA 100376, Yokohama (Japan), Sep. 2012

[14]K. Shimada, C. Izawa, T. Watanabe,
“Synthesis of low-temperature phase BiTaO₄ by flux method”, IUMRS-ICEM2012, PPA 100851, Yokohama (Japan), Sep. 2012

[15]Y. Maruyama, C. Izawa, T. Watanabe, “Low Temperature Synthesis of BiNbO₄ by flux method”, IUMRS-ICEM 2012, PPA 100734, Yokohama (Japan), Sep. 2012

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

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・教授

研究者番号：30345392

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：