

# 粒子径および組成を制御することによるユビキタス物質の高機能化 —LaTiO<sub>2</sub>N 系酸窒化物の光学特性の制御—

森賀俊広<sup>1-3\*</sup>, 間嶋亮太<sup>2</sup>, 山田万侑<sup>2</sup>, 安藤秀仁<sup>3</sup>, 川崎友興<sup>3</sup>, 増田幸弘<sup>2</sup>, 村井啓一郎<sup>1-3</sup>

## Highly-functioned materials synthesized from ubiquitous sources by controlling the particle size and composition

by

Toshihiro MORIGA, Ryota MASHIMA, Mayu YAMADA, Hidehito ANDO, Tomooki KAWASAKI,  
Yukihiro MASUDA, and Kei-ichiro MURAI

Some Perovskite-type LaTiO<sub>2+x</sub>N<sub>1-x</sub> with anion nonstoichiometry were prepared by heating an oxide precursor under ammonia atmosphere and successively annealed under diluted ammonia. Increasing O/N ratio enhances the optical bandgap of the oxynitrides. A series of perovskite-type LaTiO<sub>2</sub>N materials with compositions a slightly deviated from the stoichiometric metal composition was also prepared. Increasing Ti/La ratio in La<sub>1-x</sub>Ti<sub>1+x</sub>TiO<sub>2</sub>N results in deterioration of reflectivity in the longer wavelength region above the absorption edge. A substitution of La by Sr was effective in the enhancement of reflectivity there. Though the increase of O/N ratio in the LaTiO<sub>2+x</sub>N<sub>1-x</sub> series was found to cause oxidation of titanium by means of XPS spectroscopy, the valence state of titanium did not change in either the La<sub>1-x</sub>Ti<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub>N or the La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>N series. The increase in Ti/La ratio in the La<sub>1-x</sub>Ti<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub>N brought the grain/particle growth, which seemed to result in the deterioration of reflectivity.

Keywords: oxynitride, (non)stoichiometry, bandgap, reflectivity, XPS, particle size

1 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部先進物質材料部門

Department of Advanced Materials, Institute of Technology and Science, The University of Tokushima

2 徳島大学大学院先端技術科学教育部化学機能創生コース

Department of Chemical Science and Technology, Graduate School of Advanced Technology and Science, The University of Tokushima

3 徳島大学工学部化学応用工学科

Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, The University of Tokushima

\* 連絡先: 〒770-8506 徳島市南常三島町

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部

### 1. はじめに

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) は、3.2eVの光学バンドギャップを有しこれまで白色顔料として用いられていたが、近年アセトアルデヒドなどの環境汚染物質を光によって分解する物質として、また光を用いて水を水素と酸素に分解する触媒 (光触媒) として注目されている<sup>(1),(2)</sup>。また、酸化ランタン (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は希土類金属元素に属するランタンの酸化物であるが、文部科学省の「元素戦略プロジェクト」や経済産業省の「稀少金属代替材料開発プロジェクト」の対象元素にはなっておらず、一般的にはセラミックコンデンサーや光学レンズの原料として使われている。酸化チタンも酸化ランタンも白色の粉末であるが、こ

れは、一般に金属酸化物のバンド構造に由来する性質である。即ち、材料の性質に大きく影響するFermi準位近傍のバンド構造を見ると、価電子帯は主としてアニオンである酸素の2p軌道、伝導帯は主としてそれぞれの金属の最外殻軌道から構成されており、そのエネルギーギャップ（バンドギャップ）は、酸化物はイオン結合性が強いことから大きくなり、通常3.2eV以上の紫外光領域にあるため、可視光は吸収されず白く見える<sup>(3),(4)</sup>。即ち、光反射（吸収）スペクトルにおいて、光の波長が長く（エネルギーが小さく）なっていくと、光が吸収されていたものが吸収されなくなる（反射されるようになる）挙動の変化が見られる。この変化が見られる波長（エネルギー）を基礎吸収端と呼び、この吸収端のエネルギーは（直接遷移型の場合のみではあるが）光学バンドギャップのエネルギーに等しくなる。

先にも述べたように、酸化チタンにおいてもバンドギャップが3.2eVで可視光は吸収されない。しかし、酸化チタン中の酸素を窒素に置き換えることにより、可視光線を吸収するようになる。これは、先ほどのバンド構造において、窒素の2p軌道のエネルギーは酸素の2p軌道のエネルギーよりも高い位置を占めるため、窒素が導入されると結果としてバンドギャップは小さくなり、可視光領域に基礎吸収端が存在するようになる<sup>(3),(4)</sup>。その際、外見上は酸化チタンが紫色光・青色光を吸収するようになるので、その補色である黄色みを帯びるようになる。

酸化チタン粉末と酸化ランタン粉末をよく混ぜて反応させると $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が生成する。この複酸化物の酸素の一部を窒素で置換すると酸窒化物である $\text{LaTiO}_2\text{N}$ が生成することが報告されている。原料酸化物である酸化チタンや酸化ランタンは白色であったが、これらを組み合わせで合成した酸窒化物 $\text{LaTiO}_2\text{N}$ はバンドギャップが2.2eVとなり赤橙色を呈する<sup>(5),(6)</sup>。先に述べたバンド構造から類推すると、この酸窒化物 $\text{LaTiO}_2\text{N}$ の窒素を徐々に酸素に置き換えていけば、バンドギャップが大きくなり基礎吸収端が短波長側へ移動することによって呈色が変わっていくことが予想される。本研究では、これら $\text{LaTiO}_2\text{N}$ 系酸窒化物系顔料粉末のO/N比などに代表される組成や粒子形状を制御することにより、顔料の基本となる「赤」「黄」「青」の3原色粉末を開発することを目的とした。

## 2. 実験方法

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 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 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°Cで脱水、350°Cで脱硝酸、600°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1ℓ/minのアンモニア気流中950°Cで5時間窒化することで $(\text{La},\text{Sr})\text{TiO}_2\text{N}$ を合成した。また $(\text{La},\text{Sr})\text{TiO}_2\text{N}$ を少量のアンモニア気流中(10~50mℓ/min)950°C、3時間でアニール処理を行い、試料中のO/N比を変化させた。

酸窒化物試料のO/N比、および及び酸素・窒素を併せた重量の試料全体に対する重量比の決定は、酸素窒素同時分析装置Horiba EMGA-620を用いて行った。数十mgの試料をNiおよびSnフラックスとともに黒鉛のつぼに入れ、Heガス気流中2000°C以上に昇温し、酸素成分はCOに窒素成分は $\text{N}_2$ に変換した。変換して生成したCO、 $\text{N}_2$ はそれぞれ赤外吸収測定法、熱伝導度測定法により定量した。また、金属組成比は誘導結合プラズマ(ICP)発光分析装置(Seiko SPS-1500VR)により行った。サンプル0.01gを100mℓのポリ容器に入れ、濃硝酸6mℓ、濃硫酸3mℓを加え一晩静置し酸に溶解させた。その後超純水(ミリQ水)を加え100mℓとし、測定溶液とした。溶液濃度が濃すぎて測定範囲に入らない場合は、適宜濃度を超純水で薄めた。測定時のキャリアガスはアルゴンを用いた。Laは379.478nm、Tiは334.971nm、Srは407.771nmに現れる発光の強度を測定することによりそれぞれの存在比を定量した。

酸窒化物試料の構成元素の状態分析を行うために、X線光電子分光分析(XPS)装置Kratos AXIS-ULTRAを用いて測定を行った。測定の際には、乳鉢と乳棒で試料を軽くすりつぶして新鮮な表面を露出させた後、薄いペレット状に成型し導電性両面粘着テープにより試料ホルダーに固定した。X線源にはAlKa線(1486.6eV)を用いた。束縛エネルギーの校正には、試料表面の炭化水素由来炭素(C1s=285.0eV)を用いた。また、それぞれの構成元素の存在比の定量には、パスエネルギーを20eVに固定して測定したLa3d5/2、Ti2p、O1s、N1sおよびSr3dスペクトルを用い、Schofieldにより報告されたイオン化断面積の値に基づいて計算を行った<sup>(7)</sup>。

粒度分布測定はレーザー回折・散乱法に基づき測定するマイクロトラック粒度分布測定装置Nikkiso X-100を用いて行った。分散媒としての蒸留水7gに対し分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを0.014g加えて溶かした後、試料を0.02g入れ超音波洗浄を約1分行うことにより溶媒に試料を分散させた。

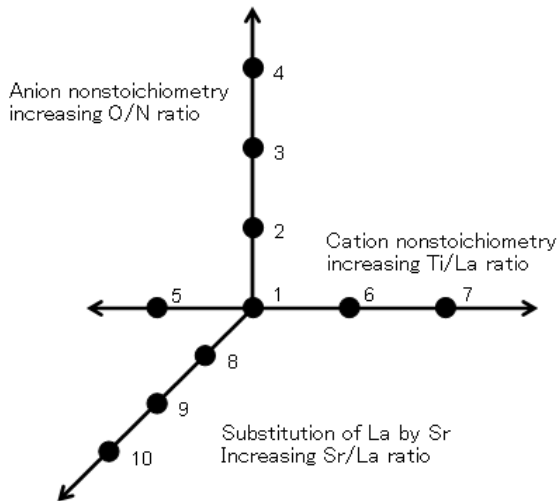


図 1 合成した酸窒化物試料の性状

図 1 に試料の性状を示した。1 を基準 ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ) とし、2 から 4 はアンモニア流量を変化 (2: 50ml/min, 3: 30ml/min, 4: 10ml/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。

### 3. 結果と考察

図 2A に作製した  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  系試料の可視拡散反射スペクトルを示した<sup>(8)</sup>。1l/min のアンモニア気流中で合成した試料 1 ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ) は赤橙色をしており、その光学バンドギャップは約 2.2eV でこれまでの報告と一致した。また、この  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  を再度 50, 30, 10ml/min のアンモニア気流中でアニール処理すると基礎吸収端の波長が短波長側にシフト、即ち光学バンドギャップの大きさが大きくなり、それぞれ 2 では黄色、3 では黄緑色、4 ではほぼ白 (うすい空色) と呈色が変わった。また、酸素窒素同時分析装置により含有酸素量と窒素量の比 (O/N 比) を測定すると、1 では 2.2, 2 では 8, 3 では 12, 4 では 50 とこの順に酸素量が増加し、窒素量は減少することがわかった。

この色の変化は、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ことと対応する。アンモニア流量を減少させると、アンモニアによる試料の窒化反応と雰囲気などに残存している酸素による酸化反応の競合が起こるが、アンモニア流量少なくなるほど酸化反応が優勢になるため酸窒化物中の酸素含有量が多くなると考えられる。10ml/min でアニールした試料には僅かに酸化物が検出されたが、どの試料も  $a=b=5.6\text{\AA}$ ,  $c=7.9\text{\AA}$  のペロブスカイト型構造に帰属され、基本構造としてペロブスカイト型構造が保たれていることがわかった。

上記方法で  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  を合成すると、時折その色が赤褐色ではなく茶色を呈することがあった。この原因として、試料の酸素:窒素比ではなく陽イオン側のノンストイキオメトリーが疑われた。そこでアモルファス前駆体酸化物の金属組成比を  $\text{La}:\text{Ti}=1:0.9\sim 1.2$  で変化させ 1l/min のアンモニア気流中で合成した<sup>(9)</sup>。その陽イオン側にノンストイキオメトリーを持つ  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  系酸窒化物試料の可視光拡散反射スペクトルを図 2B に示した。ICP 発光分析の結果、La/Ti 比は 5 では 0.87, 1 では 1.01, 6 では 1.13, 7 では 1.23 となった。La に対して Ti の物質質量比が 1 以下の場合、基礎吸収端よりも長波長側の拡散反射率は高かったが、比が 1 を超えると基礎吸収端の波長はほとんど変化しないものの急激に拡散反射率は低くなることが明らかになった。また、この場合、基礎吸収端の位置はアンモニア流量が一定であるならば陽イオン側のストイキオメトリーに関係せずほぼ一定になることがわかった。即ち、陰イオンのストイキオメトリーで吸収端の位置が決定されることがわかった。

この反射率の減少は、電気的中性を保つために黒色を呈する低原子価の Ti が生成するためではないかと考えた。そこで  $\text{La}^{3+}$  の一部を  $\text{Sr}^{2+}$  に置き換えることにより

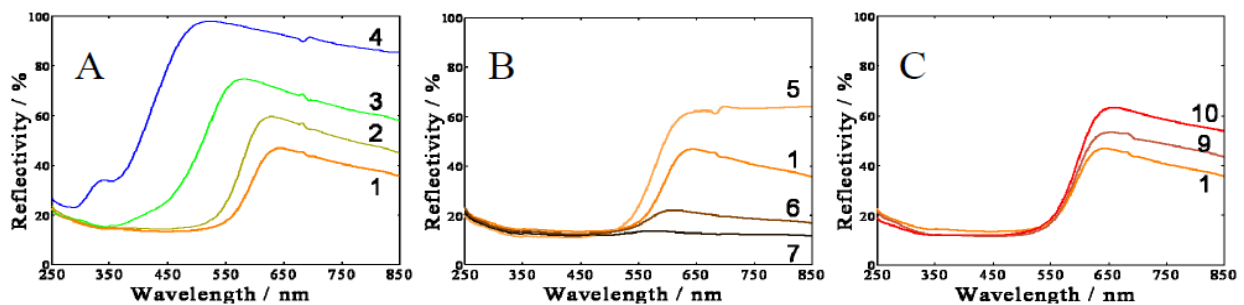


図 2 A: O/N 比を、B: Ti/La 比を、C: Sr/La 比を変化させた酸窒化物試料の拡散反射スペクトル

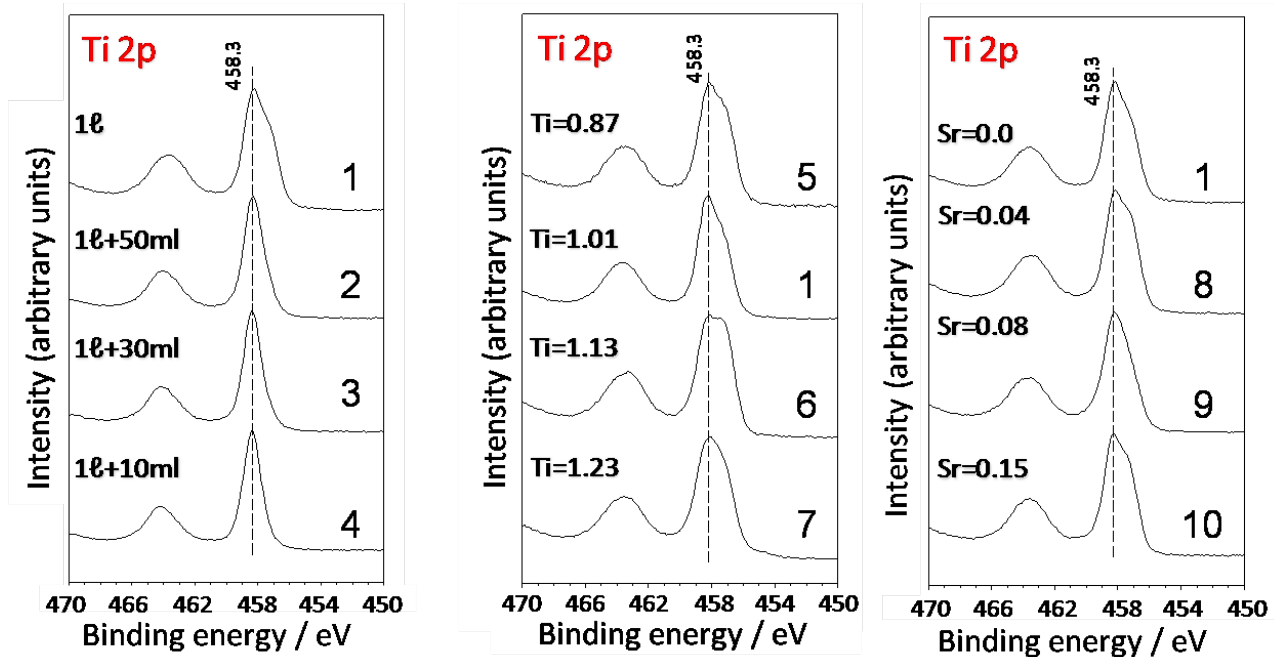


図 3 酸窒化物試料の XPS スペクトル

(La,Sr)TiO<sub>2</sub>N 系を合成した。

表 1 に XPS の結果から計算した O/N 比, Ti/(La+Sr), Sr/(La+Sr) 比を示した<sup>(10)</sup>。但し, この表のすべての値は, 試料 1 の O/N 比, Ti/La 比をその化学量論組成である LaTiO<sub>2</sub>N であると仮定して, これを基準に換算したものである。まず, 試料 1→2→3→4 について, 表 1 よりアニールする際のアンモニア流量が少なくなるにつれ O/N 比は大きくなり, 試料の酸化が進んでいることがわかる。図 3 左に示した XPS スペクトルを見ると, 1 の試料では主として Ti<sup>4+</sup>, 一部 Ti<sup>3+</sup> が存在していると思われるが, O/N 比が大きくなるにつれ Ti<sup>3+</sup> に対する Ti<sup>4+</sup> の割合が増加していた。尚, 先にも書いたが, 試料 1→2→3→4 における酸素窒素同時分析装置の O/N 比の変化 (2.2→8→12→50) と, XPS による O/N 比の変化 (2→5.5→15→55) は傾向およびその絶対値も良く一致し, 表面と内部の O/N 比がほぼ同じであることを示している。

試料 5→1→6→7 を見ると, O/N 比については, Ti/La 比に因らずほぼ一定であった。これは, 5→1→6→7 の試料では光学バンドギャップに変化が見られなかったこと

と対応する。しかしながら, 図 3 中央に示したように, Ti/La 比に対する Ti の電子状態についても, 試料 6 のみ Ti<sup>3+</sup> に帰属される Ti のピークショルダーが大きくなっていたが, 一連の傾向から見れば, Ti/La が増加するに従い Ti<sup>3+</sup> が増加したという結果は得られなかった。形式電荷から考えれば, 1 は La<sup>3+</sup>Ti<sup>4+</sup>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>N<sup>3-</sup> となり, この酸窒化物において O/N 比が増加あるいは Ti/La 比が増加すると Ti が還元されるのではないかと考えられたが, O/N 比の増加に従い Ti の酸化数はむしろ大きくなるが, Ti/La 比が増加しても基本的には Ti の酸化数は変化しなかった。尚, ここでも試料 5→1→6→7 における ICP 発光分析による Ti/La 比の変化 (0.87→1.01→1.13→1.23) と, XPS による O/N 比の変化 (0.85→1→1.0→1.13) は傾向およびその絶対値も良く一致し, 表面と内部の金属組成がほぼ同じであることを示している。

次に, 試料 1→8→9→10 について O/N 比, Ti/(La+Sr), Sr/(La+Sr) 比を見ると, 僅かではあるが徐々に O/N 比が増加する傾向が見られた。また, (La+Sr) の物質量が一定になるように量り取ったにもかかわらず Ti/(La+Sr) 比

表 1 XPS スペクトルより算出した酸窒化物試料の O/N 比, Ti/(La+Sr) 比, および Sr/(La+Sr) 比

Sample Number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O/N	2	5.5	15.3	54.7	2.1	2.2	2.0	2.4	2.7	3.1
Ti/(La+Sr)	1	1.07	1.05	1.0	0.85	1.0	1.13	0.80	0.84	0.71
Sr/(La+Sr)								0.16	0.22	0.32

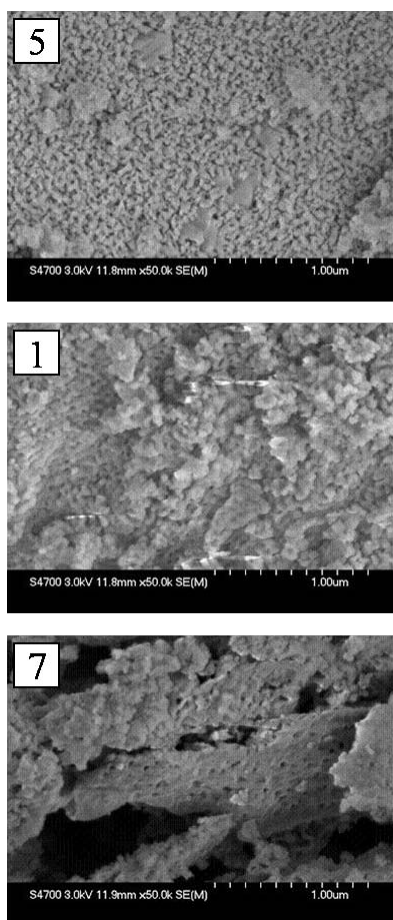


図 4 酸窒化物試料 5, 1, 7 の SEM 写真

が減少していく傾向が見られた。試料 5→1→6→7 では Ti/La 比増加に対応する拡散反射率の減少が見られた。試料 1→9→10 の拡散反射スペクトル(図 2C)においても、光学バンドギャップはほとんど変化しないもの(表面から) Ti/(La+Sr)比が減少していくに従い拡散反射率が大きくなる。しかしながら、この試料 1→8→9→10 においても、図 3 右に示したように Sr/(La+Sr)比に従い Ti の価数が変化する事実は確認できなかった。ただ、試料 1→8→9→10 における Sr/(La+Sr)の変化を見ると、ICP 分析の結果は、0→0.04→0.08→0.15 であったので、表面に Sr 分が偏斥していることがうかがえるが、この理由については現在検討中である。

Ti/La 比を変化させた試料について SEM 観察(図 4)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<sup>(11)</sup>。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、粒子径が大きくなるとともに拡散反射率が

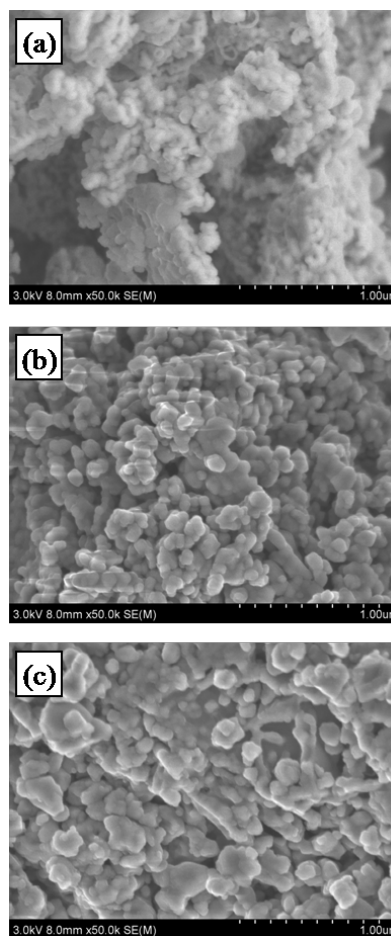


図 5 a)950°C, b)1050°C, c)1150°C で窒化した酸窒化物試料の SEM 写真

低下することが裏付けられた。

また窒化温度を変化させた試料に関しては、O/N 分析を行うと 950°C までは O/N 比が徐々に減少していくことから、LaTiO<sub>2</sub>N を得るためには 950°C 以上の窒化温度が必要である。従って、窒化がほぼ完了したと思われる 1050°C と 1150°C を比較すると、それぞれ O/N=2.3, 2.7 とほぼ同じであったが、粒度分布測定により 1050°C で窒化した試料の粒子径の方が 1150°C で窒化した試料よりも大きかつ

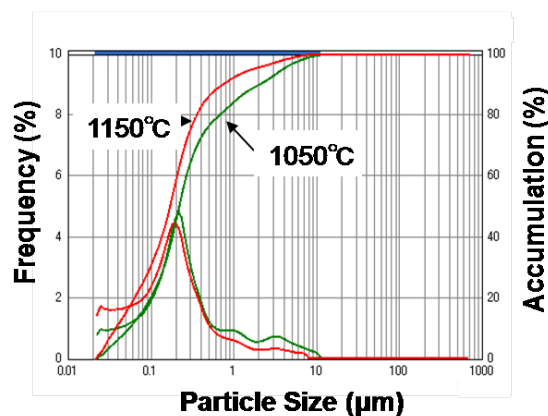


図 6 窒化温度が異なる酸窒化物試料の粒度分布

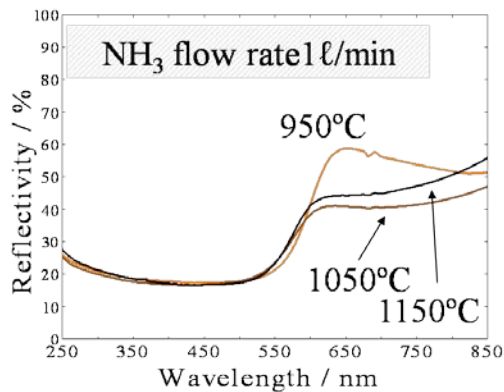


図 7 窒化温度が異なる試料の拡散反射スペクトル (図 6). 試料粒子の凝集状態などには違いは見られず, Ti/La 比を変化させた試料と同様, 図 7 の拡散反射スペクトルからわかるように粒子径の大きな試料ほど反射率が低下する傾向にあると考えられる.

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 8 は, Ti/La 比を大きくとり, La の一部を Sr に置換した前駆体を 1 l/min の窒化した試料 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<sup>(12)</sup>.

#### 4. まとめ

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. 今後, 個々の色を呈する粉体の焼成条件やその粒子径を制御・最適化することにより, 更に明るい色を呈する顔料の開発に力を注ぎたい.

#### 5. 謝辞

本研究は, 平成 19 年度大学院ソシオテクノサイエンス研究部研究プロジェクトによる研究結果の一部をまとめたものです. 研究助成を賜りました関係各位に深く感謝の意を表します. また, 文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究「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」の平成 19, 20 年度公募研究「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」(課題番号 19018020) にも採

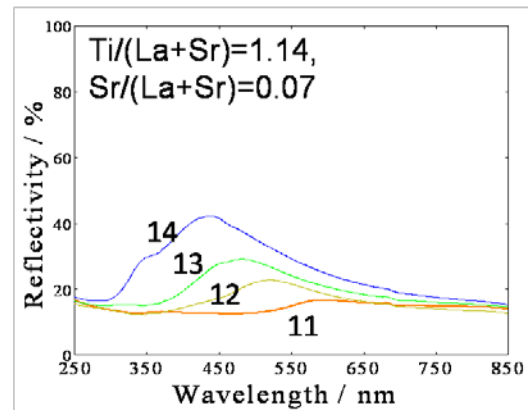


図 8 青色顔料関連酸窒化物の拡散反射スペクトル 扱され, 資金的な援助を頂いて遂行されました.

#### 参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 2) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995).
- 3) J. C. Phillips, *Bonds and bands in semiconductors*, pp.279-282, Academic Press, New York (1973).
- 4) F. Tessier, P. Maillard, F. Chevire, K. Domen and S. Kikkawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 1 (2009).
- 5) A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Tanaka, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen, *J. Phys. Chem.*, **A106**, 6750 (2002).
- 6) A. Kasahara, K. Nukumizu, T. Tanaka, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen, *J. Phys. Chem.* **B107**, 791 (2003).
- 7) J. H. Schofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, 129 (1976).
- 8) T. Moriga, D. Aoki, Y. Nishida, K. Kitaji, K. Takahara, K. Murai and I. Nakabayashi, *phys. stat. sol. (a)*, **203**, 2818 (2006).
- 9) T. Moriga, K. Ikeuchi, R. Mashima, D. Aoki, K. Murai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 637 (2007).
- 10) Y. Masuda, R. Mashima, M. Yamada, K. Ikeuchi, K. Murai, G. I. N. Waterhouse, J. B. Metson and T. Moriga, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 76 (2009).
- 11) Y. Masuda, R. Mashima, M. Yamada, H. Ando, T. Kawasaki, K. Murai and T. Moriga, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **1**, 012018 (2009).
- 12) 森賀俊広, 村井啓一郎, 特願 2009-032072 「青色材料および材料の製造方法」.