



広島大学



北海道大学  
HOKKAIDO UNIVERSITY

NEWS RELEASE

令和3年2月26日

安心・安全な素材とプロセスで酸素/窒素比を制御した金属酸窒化物の合成法を開発  
～環境にやさしい新たな無機顔料として期待～

### 【本研究成果のポイント】

- 代表的な「複合アニオン化合物」である金属酸窒化物（\*1）を毒性の高いアンモニアガスを用いた従来の合成法に代わり、安全な尿素を窒素源として用いて合成する方法を開発しました。
- 用いる尿素の量によって、金属酸窒化物中の酸素と窒素の比を制御することにも成功しました。この制御によって、得られる金属酸窒化物のバンドギャップ（\*2）が変化し、それに伴ってその色調を調整ができることも明らかにしました。
- この金属酸窒化物は有毒な元素を含まず、安全なプロセスで合成できるため、従来の重金属を含む無機顔料に代わる環境に優しい新しい色材として期待できます。

### 【概要】

広島大学大学院先進理工系科学研究科 片桐 清文 教授らの研究グループは、北海道大学大学院工学研究院 鱒淵 友治 准教授らのグループとの共同研究により、金属が酸素と窒素の両方と結合した金属酸窒化物を、毒性の高いアンモニアガスの代わりに安全かつ安価な尿素を窒素源に用いて合成する方法、さらにはその酸素/窒素比を制御することで、得られる金属酸窒化物の色調を制御する技術を開発しました。本研究で開発した金属酸窒化物は安全・安価な素材とプロセスで得られるため、現在、使用が制限されつつある重金属を含有する無機顔料に代わる新たな色材になることが期待されます。

本研究成果は、米国化学会の学術誌「*Inorganic Chemistry*」オンライン版に日本時間2021年2月26日14時に掲載されました。

この研究は、日本学術振興会 科学研究費助成事業 新学術領域研究「複合アニオン化合物の新規化学物理機能の創出」（課題番号：16H06439, 19H04699）、基盤研究(B)（課題番号：20H02439）などの支援を受けて実施されました。

〈発表論文〉

論文タイトル

Environmentally Benign Synthesis and Color Tuning of Strontium–Tantalum Perovskite Oxynitride and Its Solid Solutions

著者（\*責任著者）

坂田 拓也<sup>1, 2</sup>、吉行 里紗<sup>1</sup>、岡田 凌輝<sup>1</sup>、漆谷 想太<sup>3</sup>、樽谷 直紀<sup>3</sup>、片桐 清文<sup>3\*</sup>、犬丸 啓<sup>3</sup>、小山 恭平<sup>4</sup>、鱒淵 友治<sup>5</sup>

1. 広島大学 大学院工学研究科 応用化学専攻

2. 広島県立総合技術研究所 西部工業技術センター
3. 広島大学 大学院先進理工系科学研究科 応用化学プログラム
4. 北海道大学 大学院総合化学院 物質化学コース
5. 北海道大学 大学院工学研究院 応用化学部門

掲載雑誌

*Inorganic Chemistry*

DOI 番号：10.1021/acs.inorgchem.0c03758

## 【背景】

2002年に開催された「持続可能な開発に関する世界首脳会議」において、化学物質がヒトの健康や環境に及ぼす著しい影響を最小限にする方法で使用ならびに生産することを2020年までに達成する、という目標が国際合意として採択されました。また、2009年に開催された「第2回国際化学物質管理会議」においては、塗料などに含まれる鉛のヒトへの害の問題が喫緊の課題として挙げられ、ほとんどの先進国において2020年までに法的拘束力のもとで鉛系顔料を廃絶する目標が掲げられています。特に、先進的に環境問題に取り組んでいるヨーロッパにおいては、水銀、カドミウム、クロムなどの毒性への懸念のある重金属を含む色材に関しても規制が強められています。すなわち、環境に配慮した、持続可能なものづくりが推進されるなか、我々の生活を彩る色材においても、安全な素材で合成される代替品への転換が急務となっています。このような背景において、金属が酸素と窒素の両方と結合した金属酸窒化物が環境調和性の色材の候補の一つとして期待されています。これは金属と酸素だけが結合した金属酸化物では一般的には波長の短い紫外光しか吸収できないため、多くが白色になるのに対し、金属酸窒化物では、窒素が加わることでより波長の長い可視光も吸収できるため、黄色や赤色といった色を発現します。この金属酸窒化物には、チタンやタンタルなどの金属を用いますが、これらは前述の重金属のような毒性への懸念がないため、安全な無機顔料の候補として期待されています。しかし、金属酸窒化物は、それ自身には毒性の懸念が少ない一方で、その合成法において、いくつか課題が残っていました。一般的に金属酸窒化物は、金属酸化物を前駆体に用い、これをアンモニア雰囲気中で焼成することで合成されます。ここで用いるアンモニアガスは毒性が非常に高いため、安全に合成するためには焼成を行う電気炉に様々な対策を施す必要があります。このため、合成のスケールアップは容易ではなく、工業化への障壁となっています。さらに、一般的には1000℃以上の高温で長時間の焼成を行う必要がある点でもエネルギー消費の観点で必ずしも環境にやさしいとは言えない面があり、実用化に向けての大きな課題となっていました。

## 【研究成果の内容】

当研究グループでは、毒性の高いアンモニアガスに代わる窒素源として、尿素に着目し、これを用いた金属酸窒化物の合成法の開発に取り組んできました。尿素は保湿クリーム・肥料などに広く用いられている安全かつ安価な物質です。さらに常温・常圧において固体として存在するため、その取り扱いも容易です。この特徴を活かし、前駆体となる金属水酸化物などと尿素を固体で混合し、窒素雰囲気中で焼成することで、ガリウム-亜鉛系の酸窒化物やランタン-チタン系の酸窒化物

が合成できることをこれまでに報告してきました（文献1、2）。今回は、新たにストロンチウムとタンタルを構成金属とする酸窒化物の合成に取り組みました。前駆体には、ゾルーゲル法（\*3）で調製した非晶質の酸化タンタルと炭酸ストロンチウムを用い、これに窒素源となる尿素を加えて焼成することでストロンチウム-タンタル系の酸



図1 様々な尿素添加比（ $z$ ）で合成したストロンチウム-タンタル系酸窒化物の写真

窒化物が合成できることを明らかにしました。この合成は従来のアンモニア焼成法より低温かつ短時間の焼成となっており、エネルギー消費も低減されています。ここで、同じ前駆体を尿素を添加せずに焼成すると、ストロンチウム-タンタル系の酸化物となりますが、これが酸窒化物と同じペロブスカイト型結晶(\*4)となることに着目し、添加する尿素の量を変化させて合成を試みたところ、酸窒化物と酸化物が溶け合わさった「固溶体」として合成できることが分かりました。これは、言い換えると同じ結晶構造で、様々な酸素/窒素比を有する金属酸窒化物を合成できたこととなります。これは従来法では得られないものです。さらに、得られた金属酸窒化物はその酸素/窒素比に応じてその色が黄色から茶褐色まで変化することが明らかになりました(図1)。

### 【今後の展開】

今回開発した金属酸窒化物には従来の顔料に含まれていた重金属のような毒性の懸念がある元素は含まれておりません。また、その合成過程においても毒性の高いアンモニアガスを使用せず、かつ焼成温度と時間も従来法より低減できており、材料そのものと合成プロセスの双方で従来法よりも、安全性を高め、環境負荷を低減することが可能となっています。国連で採択された「持続可能な開発目標(SDGs)」においても、環境に配慮した安全な物質の利用が掲げられており、その方向性にも合致しています。今回は、黄色から茶褐色の色となる酸窒化物の合成を実証しましたが、実際の応用に向けては、赤、青、緑など多様な色を実現することも必要です。構成する金属の組み合わせや、金属の酸化状態などによって金属酸窒化物は様々な色になりうることから、今後、より多様な色を有する酸窒化物合成法を開発し、実用性の向上を図る研究に展開していきます。

### 【参考資料】



本研究のイメージ図 (Supplementary journal cover に採択)

(参考文献1) Katagiri, K.; Hayashi, Y.; Yoshiyuki, R.; Inumaru, K.; Uchiyama, T.; Nagata, N.; Uchimoto, Y.; Miyoshi, A.; Maeda, K. Mechanistic Insight on the Formation of GaN:ZnO Solid Solution from Zn-Ga Layered Double Hydroxide Using Urea as the Nitriding Agent. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 13953-13962.

(参考文献2) Okada, R.; Katagiri, K.; Masubuchi, Y.; Inumaru, K. Preparation of LaTiO<sub>2</sub>N Using Hydrothermally Synthesized La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as a Precursor and Urea as a Nitriding Agent. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 1257-1264.

### 【用語解説】

#### (\*1) 金属酸窒化物

金属酸化物が金属元素と酸素から構成された物質であるのに対し、金属酸窒化物は、金属元素と酸素に加え、窒素を含んだ物質。酸素は O<sup>2-</sup>イオン、窒素は N<sup>3-</sup>イオン、すなわちアニオン（陰イオン）として結晶中に含まれるので、「複合アニオン化合物」と呼ばれる物質群になります。

#### (\*2) バンドギャップ

半導体や絶縁体における電子が存在できないエネルギー帯で、価電子帯の最上部と伝導帯の最下部のエネルギー差がバンドギャップのエネルギーと定義されます。この値がその物質が吸収できる光の波長と対応し、バンドギャップが狭いと可視光の吸収が可能になり、有色の物質となります。

#### (\*3) ソルーゲル法

溶液中の反応で、ガラスやセラミックスなどの無機材料あるいは有機-無機ハイブリッド材料を合成する手法。従来のガラス・セラミックスの合成法に比べて低い温度での合成が可能。焼成を経ない段階では、非晶質かつ水酸基を多量に含む「ゲル」状態の試料を得ることができます。

#### (\*4) ペロブスカイト型結晶

ペロブスカイト（灰チタン石：CaTiO<sub>3</sub>）と同じ結晶構造。一般式は酸化物の場合、ABO<sub>3</sub>で表され（A、Bは金属元素、Oは酸素）、酸窒化物ではABO<sub>2</sub>NやABON<sub>2</sub>で表されます（Nは窒素）。

### 【お問い合わせ先】

大学院先進理工系科学研究科 教授 片桐清文 Tel : 082-424-4555 FAX : 082-424-5494 E-mail : kktgr@hiroshima-u.ac.jp
--