



令和5年2月13日

報道機関 各位

熊本大学

## 金属酸窒化物半導体ナノシートの合成と 光吸収特性の制御に成功

～光触媒、誘電体材料、エネルギー変換材料などへの応用展開が期待～

### (ポイント)

- 層状酸窒化物\*<sup>1</sup>の構造を剥離することで、ランタン、ニオブ、酸素、窒素からなる金属酸窒化物(LaNb<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>N<sub>x</sub>)半導体ナノシートの合成方法を開発しました。
- 金属酸窒化物半導体ナノシートの酸素と窒素の組成比を制御することで、薄い黄色から橙色領域の光吸収特性を制御(2.03～2.63eVの範囲でバンドギャップを制御)できることを明らかにしました。
- 酸窒化物半導体ナノシートを金属酸化物半導体ナノシートとハイブリッド積層させることで、酸窒化物ナノシートの水素生成に関する光触媒活性が向上することを発見しました。
- 本研究で開発したバンドギャップ\*<sup>2</sup>可変の酸窒化物半導体ナノシートは、電子デバイス材料や光エネルギー変換デバイス材料としての応用が期待できます。

### (概要説明)

熊本大学産業ナノマテリアル研究所の伊田進太郎教授らの研究グループは、可視光応答性光触媒、電子デバイス材料、電極触媒、顔料などの材料として期待されるバンドギャップ制御可能な金属酸窒化物半導体ナノシート(主成分として金属元素と酸素元素、窒素元素を含む)を層状化合物の剥離反応を経由することにより合成する方法を開発しました。これまで多くのナノシートの研究がされてきましたが、金属酸窒化物半導体ナノシートは、剥離に必要な層状物質の合成や層剥離が難しいことから、二次元材料の研究分野で研究があまり進展していない材料群でした。本研究では、これらの課題に対し、化学的に比較的安定して紫外光から赤色領域の光(波長では約600ナノメートルよりも短い波長の光)を吸収できるカリウム、ランタン、ニオブを含む層状酸窒化物(K<sub>1+x</sub>LaNb<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>N<sub>x</sub>)の合成とそのナノシート化を達成するとともに、酸素と窒素の比を制御することでバンドギャップ可変の酸窒化物(LaNb<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>N<sub>x</sub>)半導体ナノシートを合成する手法を開発しました。さらに、酸窒化物ナノシートと酸窒化物ナノシート層が交互に積層した超格子構造を作

製し、これらの複合体のプロトン伝導特性、誘電率特性、可視光照射下での水分解光触媒活性を明らかにしました。

これらのナノシートは、太陽光を利用した水素製造、電子デバイス、燃料電池などの材料として期待できます。本研究成果は令和5年1月15日にWileyが発行する科学雑誌「Small」にオンライン掲載されました。

## (説明)

### (研究背景)

層状物質の剥離により得られる単層ナノシートは、グラフェン、窒化ホウ素ナノシート、酸化グラフェン、金属酸化物ナノシート、硫化物ナノシート、金属炭化物ナノシート、水酸化物ナノシートなどがあり、母層状物質では達成できない機能や物性を示すことが2000年以降、次々に明らかになっていきます。さらに、ナノシートはその二次元性を活かした表面・界面の特性やナノシート自身の電荷による静電的相互作用により層間に種々のイオン、機能性分子をインターカレートしながら、特殊な層状構造を再構築することが可能であるため、単層ナノシートだけでなくその3次元再構築体や異種ナノシート同士が交互に積層した超格子構造も、材料科学にイノベーションをもたらす材料として極めて大きな可能性を有しています。このようにナノシート研究は多くの可能性を有しているため、既報の層状物質のナノシート化に関する研究は完了しつつある状況です。一方、層状物質の報告がない場合や、層状物質が不安定である場合は、その材料群のナノシート研究は進んでおらず、特に、酸素と窒素と金属を含む金属酸窒化物半導体ナノシートは研究開発があまり進展していない材料群です。このような酸窒化物の微粒子や薄膜は、光触媒、触媒、強誘電体デバイス、発光デバイスの分野で酸化物よりも優れた機能を示すものが多く、酸窒化物半導体ナノシートが自由自在に合成できれば大きなインパクトが期待できます。本研究では、酸窒化物半導体ナノシートの合成だけでなく、特性を自由自在に制御することを目指して、光の吸収特性や電気伝導性に影響を与えるバンドギャップの大きさのある程度制御可能な酸窒化物半導体ナノシートの開発を実施しました

### (具体的な成果)

バンドギャップ制御可能な酸窒化物ナノシートを合成するための層状酸窒化物として、カリウム、ランタン、ニオブを含む金属酸窒化物を合成することに成功しました。この化合物はRuddlesden-Popper 相に分類される層状化合物で、水や酸性水溶液と反応させても、比較的高い化学的安定性を示すことが明らかになりました。開発したナノシートの簡易合成スキームを図1に示します。

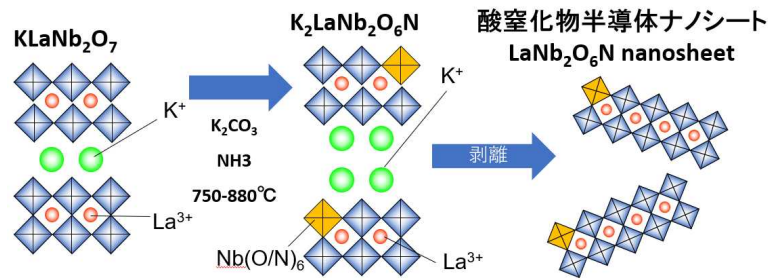


図1 金属酸窒化物半導体ナノシートの合成スキーム

最初に固相法で層状酸化物 ( $\text{KLaNb}_2\text{O}_7$ ) を合成した後、その層状酸化物を過剰量の炭酸カリウムと混合してアンモニア気流中750～880℃で焼成し、層状酸窒化物 ( $\text{K}_{1+x}\text{LaNb}_2\text{O}_{7-x}\text{N}_x$ ) を合成しました。層状酸窒化物は焼成温度によって酸素と窒素の比を制御することが可能で、その結果バンドギャップの大きさを制御できることを見出しました。この層状酸窒化物を酸処理した後、エチルアミン水溶液とテトラブチルアンモニウムヒドロキシル水溶液を利用した2段階インターカレーション剥離を実施することで酸窒化物 ( $\text{LaNb}_2\text{O}_{7-x}\text{N}_x$ ) ナノシートを得ました。図2に合成した代表的な酸窒化物ナノシートの原子間力顕微鏡 (AFM) 像とそのナノシート分散溶液の写真を示します。



図2. 酸窒化物ナノシートの原子間力顕微鏡 (AFM) 像とナノシート分散溶液の写真

光吸収特性を評価したところ、薄い黄色から橙色領域である2.03–2.63 eV の範囲でバンドギャップを制御できることが明らかとなりました。また、合成した  $\text{LaNb}_2\text{O}_{7-x}\text{N}_x$  ナノシートと酸化物 ( $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ) ナノシートを交互に積層した超格子構造の作製に成功し、酸窒化物半導体ナノシートが複雑なナノ構造を形成するためのナノパーツとして機能することを示しました。さらに、 $\text{LaNb}_2\text{O}_{7-x}\text{N}_x$  ナノシートと  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートを混合したハイブリット体を作製し、そのプロトン伝導特性、誘電率特性、可視光照射下での水分解光触媒活性を明らかにしました。特に、光触媒活性では、酸窒化物ナノシートと酸化物ナノシートのハイブリット体の光触媒活性が酸窒化物ナノシート単体よりも可視光照射下で高い水素生成活性を示しました。酸化物ナノシートは可視光領域の光を吸収できないため、酸窒化物と酸化物ナノシート同士が面と面で接合したことによる強い相互作用が、光触媒活性を低下させる再結合を抑制している可能性が考えられます。このように、本研究では、化学的に比較的安定でバンドギャップ制御可能な酸窒化物半導体ナノシートの開発に

成功するとともに、その材料が様々な機能材料へ展開できる可能性を明らかにしました。

### (今後の展開)

本研究にて開発した酸窒化物半導体ナノシートの合成方法をさらに深化発展させることで、多種多様な酸窒化物ナノシートが合成できるようになり、半導体のバンドギャップだけでなく、キャリア濃度や移動度などの物性も制御できるようになる可能性があります。このような進化を遂げた半導体ナノシートは、高効率水分解光触媒の達成や電子デバイス、電極触媒等の材料として、持続可能社会の構築に貢献していくと期待されます。

### [用語解説]

#### \* 1 金属酸窒化物

金属が酸素と窒素と結合した構造を持つ物質で、水分解光触媒、顔料、強誘電体材料として研究が進められている。

#### \* 2 バンドギャップ

半導体には電子に占有されたエネルギーバンド（価電子帯）と電子で満たされていないエネルギーバンド（伝導帯）がある。価電子帯と伝導帯の間にはエネルギー準位の存在しない領域があり、その幅をバンドギャップ（禁制帯）という。光の吸収特性はバンドギャップの大きさに影響を受ける。

### (論文情報)

論文名：Bandgap Tunable Oxynitride  $\text{LaNb}_2\text{O}_{7-x}\text{N}_x$  Nanosheets

著者：Chu-Wei Hsu, Takuro Miyano, Keisuke Awaya, Masayuki Tsushida, Kazuto Hatakeyama, Michio Koinuma, Shintaro Ida\*

掲載誌：Small

doi：10.1002/sml.202206552

URL：https://doi.org/10.1002/sml.202206552

#### 【お問い合わせ先】

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

担当：伊田 進太郎 教授

電話：096-342-3659

e-mail：ida-s@kumamoto-u.ac.jp