

窒化炭素を用いた機能性酸窒化物の新規合成手法の開発

北海道大学 大学院工学研究院 鱒渕友治

Synthesis of Functional Oxynitrides using Carbon Nitride

Yuji Masubuchi

Faculty of Engineering, Hokkaido University

近年、可視光応答光触媒や非鉛誘電体として注目される金属酸窒化物に関して、窒化炭素を用いた低温短時間の合成手法を開発した。一般的に金属酸窒化物の合成には、前駆体酸化物をアンモニアガス中でおよそ 1000℃ の温度で数 10 時間加熱する必要がある。本研究では、還元性炭素と窒素源の両方を同時に含む窒化炭素に着目した。酸化物前駆体 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ と窒化炭素 C_3N_4 の混合粉を窒素気流中で、800℃ で 3 時間加熱することで SrTaO_2N が得られた。この温度はアンモニアガスを用いた反応よりも 200℃ 程度低温だった。反応中間体として SrCN_2 が生成することが、酸窒化物の低温合成に効果的だと考えられた。

Metal oxynitrides have attracted significant attention due to their applications in visible light driven photocatalyst and lead-free dielectric materials. These oxynitrides are generally synthesized by an ammonia nitridation reaction of oxide precursors at approximately 1000 °C for several tens hours. In this research, reduction and nitridation reaction was investigated using a carbon nitride, C_3N_4 . The perovskite-type oxynitride SrTaO_2N was synthesized by firing of a mixture of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ oxide precursor and C_3N_4 at 800 °C for 3 hours. The reaction temperature is 200 °C lower than that required for the conventional ammonia nitridation reaction. Formation of intermediate compound SrCN_2 was important for the low temperature synthesis of the oxynitride without using ammonia gas.

1. 緒言

光学特性や電気特性を有する優れた無機材料の多くは金属酸化物であり、種々の金属カチオンを組み合わせることで高機能化が図られている。従来の無機材料開発は酸化物イオンに対する結合性やサイズが異なる金属カチオンを様々に組み合わせることで進められてきた。このような単アニオン化合物に対して、複数のアニオンを含む複合アニオン化合物に注目が集まっている。金属カチオンを組み合わせるように、複数のアニオンを組み合わせることで電子状態を制御するだけでなく、その局所的な分布様式によっても機能が発現することが近年明らかになってきた¹⁾。とくに酸化物イオンと窒化物イオンの両方を結晶格子中に含む金属酸窒化物は、可視光応答性光触媒や無機無害顔料さらに非鉛誘電体などへの応用が期待される物質群である。

我々の研究グループでは、ペロブスカイト型酸窒化物誘電体である BaTaO_2N や SrTaO_2N に着目し、焼結体や単結晶の作製手法を開発し、その物性を明らかにしてきた²⁻³⁾。最近では BaTaO_2N の数 μm の微結晶を作製し、印加した電場に対して分極方向

が反転するヒステリシスを観測し、ペロブスカイト型酸窒化物の強誘電性を初めて実証した⁴⁻⁵⁾。この強誘電性は、酸化物イオンと窒化物イオンがTaイオン周りでシス型に分布することで生じる局所的なポーラーナノリージョンが起源と考えられ、新しいリラクサー型強誘電体を複合アニオン化によって形成できる可能性を示した。これらのペロブスカイト型酸窒化物は可視光応答水分解光触媒としても注目される材料であり、今後の研究領域の更なる発展が期待されている。しかし、これら酸窒化物の多くは酸化物前駆体をアンモニア気流中で還元窒化するアンモニア窒化法で合成するのが一般的である。酸化物前駆体中に窒素を拡散させるために、反応温度を約1000℃にする必要があり、組成の均一性を上げるために保持時間が数十時間に及ぶ場合もある。アンモニアガスは人体に有害で、かつ腐食性をもつ気体であり、機能性に優れた金属酸窒化物の基礎および応用研究のためには、安全な合成プロセスの開発が望まれている。さらに高温反応は粒子の焼結を促し、光触媒に求められる微構造制御には適した条件ではない。

アンモニアガスを用いた窒化反応では、アンモニアの水素が酸化物前駆体の酸素と結合しH₂O分子を形成し、窒素が酸化物中に取り込まれる反応が同時に生じる。アンモニアを用いない窒化反応として、炭素熱還元窒化法が知られている。この手法は酸化物前駆体を炭素の共存下で窒素気流中加熱することで、炭素による還元反応と窒化反応を同時に行う。この反応では雰囲気中の窒素分子が窒素源であるため、窒素分子の安定な三重結合を反応過程で解離させる必要があり、かなりの高温が必要になる。そこで、還元性をもちつつ窒素源にもなりうる窒化炭素(C₃N₄)に着目した。窒化炭素はメラミンを大気中焼成することで容易に合成でき、安価で扱いやすい固体材料であることも利点のひとつである。本研究では、この窒化炭素を用いてSr₂Ta₂O₇前駆体を窒化し、ペロブスカイト型酸窒化物SrTaO₂Nを合成した。さらにその反応メカニズムを熱重量分析と反応ガス分析から検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

酸化物前駆体のSr₂Ta₂O₇はSrCO₃およびTa₂O₅をSr:Ta=1:1の比率で秤量し、エタノールを用いて湿式混合した後、1200℃で20時間大気中焼成して合成した。窒化炭素C₃N₄は市販のメラミン(C₃N₆H₆)を550℃で5時間大気中焼成して合成した。メラミンを焼成するとNH₃などのガスが発生するので、ドラフトチャンバー内に設置した排気装置付きの電気炉を用いた。合成したC₃N₄の化学組成を元素分析によって調べるとC₃N_{4.5}H_{1.5}であり、メラミン由来のHがわずかに含まれた。Sr₂Ta₂O₇とC₃N₄をモル比1:1.5の割合でボールミル混合し、直径10mmで厚さ3mmのペレットに成型した。このペレットをアルミナポート上で700または800℃で3時間焼成した。焼成雰囲気は50ml/minの窒素雰囲気とした。C₃N₄からは残存するHによってHCNやNH₃ガスがわずかに生成する可能性が考えられたので、焼成反応もドラフト内に設置した管状炉を用いた。

2.2 評価方法

Sr₂Ta₂O₇とC₃N₄の反応過程を調べるために、混合粉体の熱重量分析(TG-DTA-MS, STA-2500-QMS403, Netzch製)を行った。200 mL/minのHe気流中20℃/minの昇温速度で1100℃まで昇温し、反応で生成したガス種を質量分析した。生成物のX線回折パターンは粉末X線回折装置(XRD, Ultima IV, リガク製)で、CuKα線を用いて2θが10~60°

の範囲を $10^\circ/\text{min}$ の走査速度で測定した。試料の酸素窒素含有量は酸素窒素分析計 (EMGA-620W, Horiba 製) で測定した。酸素量の校正には、測定前に大気中で焼成した Gd_2O_3 を、窒素量の校正には日本セラミックス協会認証標準物質 Si_3N_4 (JCRM R004) を用いた。試料の微細組織観察には走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6500F, Jeol 製) を用いた。

3. 結果と考察

3.1 ペロブスカイト型酸窒化物 SrTaO_2N の合成

実験に用いた前駆体酸化物と C_3N_4 の混合粉の XRD 図を Fig. 1 (a) に示す。前駆体の混合物は $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の回折線のみが観察され、 C_3N_4 が非晶質状態で混合していることが確認できた。この前駆体混合物を窒素雰囲気中で 700°C で焼成すると、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 相に加えて SrCN_2 と Ta_3N_5 の回折線が生じたが、ペロブスカイト相 SrTaO_2N は生成しなかった (Fig. 1 (b))。焼成温度を 800°C に上げると、ペロブスカイト型 SrTaO_2N の単一相が得られた (Fig. 1 (c))。これはペロブスカイト型酸窒化物 SrTaO_2N をアンモニアを用いずに合成した初めての例であり、アンモニアを用いた合成法よりも反応温度は 200°C 低温化できた。さらに保持時間も 3 時間と従来法よりも大幅に短縮化できた。生成物中の窒素の由来を確認するために、合成雰囲気を窒素からヘリウムやアルゴンに変更しても SrTaO_2N が同じように得られたことから、

C_3N_4 が窒素源として機能することが確認できた。生成物中の酸素窒素量はそれぞれ 10.0 (3) wt% と 4.2 (1) wt% であり、窒素量は理論値 (4.4 wt%) よりもわずかに少なかった。

中間生成物の反応を確認するため、それぞれ単独で作製した SrCN_2 と Ta_3N_5 を酸化物前駆体 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ と等モル比で混合して窒素気流中で 800°C で焼成した。生成物は SrTaO_2N の単一相であり、 SrCN_2 と Ta_3N_5 中間体の形成が窒化炭素 C_3N_4 を用いた酸窒化物合成における反応温度の低温化に関係していると考えられた。 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ を C_3N_4 の原料であるメラミンと混合して加熱しても SrTaO_2N 相が生成せず、還元反応や窒化反応は生じなかった。 C_3N_4 は $-\text{[C-N]}-$ 結合のみから形成される構造をもち、 SrCN_2 中間体の生成に重要な役割をもつと考えられる。

$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ と C_3N_4 の反応過程を調べるために、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ と C_3N_4 の混合粉の TG-DTA-MS 測定を行った。Fig. 2 に示した TG-DTA 曲線は 600°C 程度から急激な重量減少と同時にブロードな吸熱ピークが見られた。さらに 800°C を超える温度域でわずかな重量減少も生じた。 600°C の重量減少と同時に $m/z=28$ と 44 に相当するガスが $m/z=52$ の C_2N_2 と同時に検出された。 C_3N_4 のみの熱分解挙動を TG-DTA-MS で同様に測定すると 600°C で

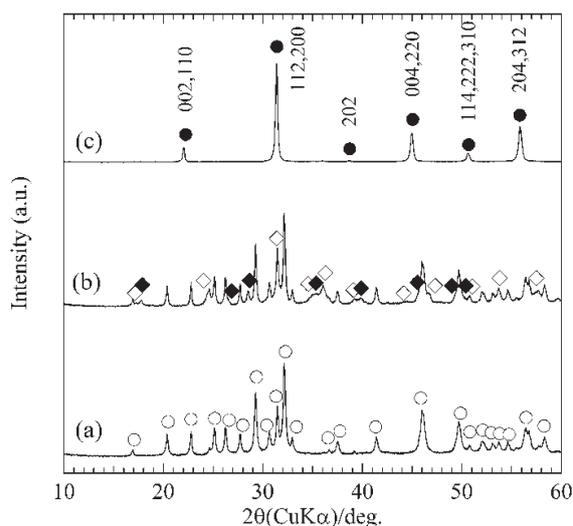


Fig. 1 XRD patterns of (a) the precursor mixture of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ and C_3N_4 and the nitrated products obtained at (b) 700°C and (c) 800°C in a N_2 flow. Diffraction lines marked with white and black circles, and white and black diamonds correspond to $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, SrTaO_2N , Ta_3N_5 and SrCN_2 , respectively.

C_2N_2 ガスが生成することを確認している。 C_3N_4 から生じた C_2N_2 ガスが $Sr_2Ta_2O_7$ と低温で反応し、 CO_2 や CO ガスを放出しつつ $SrCN_2$ と Ta_3N_5 を生成する。その後、 $800^\circ C$ 程度の温度において、 C_2N_2 ガスとの反応で残留した $Sr_2Ta_2O_7$ と $SrCN_2$ 、 Ta_3N_5 が反応することで $SrTaO_2N$ が生成したと考えられる。また、反応全体においてアンモニアガスは発生していない。

得られた $SrTaO_2N$ の SEM 像を Fig. 3 に示す。窒化炭素を用いて合成した $SrTaO_2N$ は、粒子径が数 10 nm であり、アンモニアを用いて合成した粒子よりも微細化していた。これは窒化炭素を用いた反応がアンモニア窒化法よりも $200^\circ C$ ほど低温であることと、反応過程で前駆体酸化物の一部が分解し中間体を形成したことが理由と考えられる。このような微細な酸窒化物は光触媒用途や、焼結体作製の前駆体粉末としての利用の際に有利になるとと思われる。

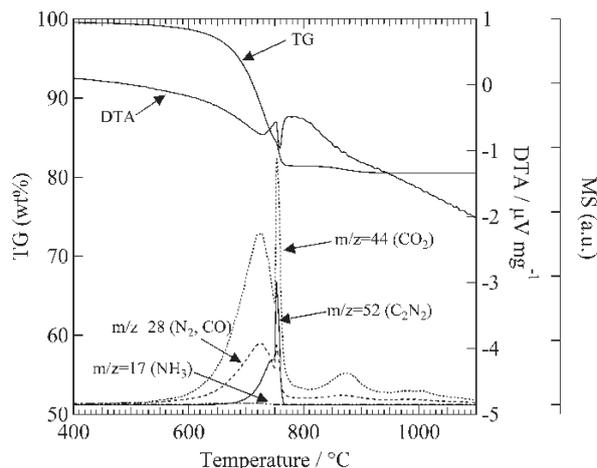


Fig. 2 TG-DTA-MS plots obtained from a mixture of $Sr_2Ta_2O_7$ and C_3N_4 under a He flow.

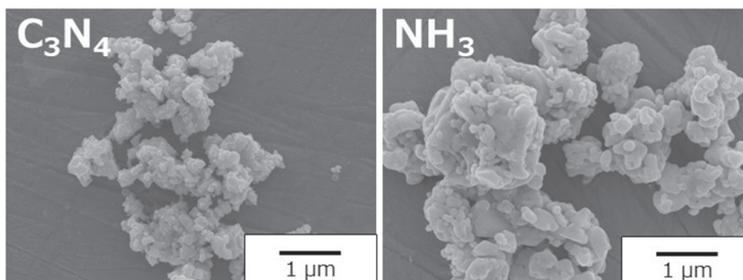


Fig. 3 SEM images of $SrTaO_2N$ products obtained by nitridation reactions using C_3N_4 and ammonia.

3.2 窒化炭素およびシアナミドを用いた酸窒化物合成

窒化炭素 C_3N_4 を酸化物と反応させると、還元剤と窒素源の両方の効果により反応中間体に $SrCN_2$ と Ta_3N_5 を形成しつつ、最終的に $SrTaO_2N$ をアンモニア窒化法よりも低温で合成できた。この反応は他の酸窒化物合成にも適用可能であり、 $Sr_2Nb_2O_7$ と C_3N_4 の反応でペロブスカイト型 $SrNb(O,N)_3$ が $800^\circ C$ 前後の温度で得られている。一方で $Ca_2Ta_2O_7$ との反応では $CaTaO_2N$ の生成が困難であり単相は得られていない。これは $SrNb(O,N)_3$ の生成過程では $SrCN_2$ が生成したのに対して、 $CaTaO_2N$ の生成過程では $CaCN_2$ が生成しなかったことと関連している⁶⁾。中間体として生成するシアナミド化合物が酸窒化物の低温合成に直接寄与することが、他の酸窒化物 $LaTiO_2N$ や $(Ga,Zn)(O,N)$ の合成において最近報告されている^{7,8)}。また、最近の我々のグループでも、固相反応法で $1300^\circ C$ 以上の高温で合成される $Ba_3Si_6O_9N_4:Eu$ 蛍光体が、シアナミド化合物の $BaCN_2$ と SiO_2 との反応で $800^\circ C$ もの低温で合成できることもわかってきた。このように反応中間体として生成するシアナミド化合物自体が酸窒化物合成の優れた出発原料となることも最近わかってきており、今後様々な酸窒化物合成に適用できる範囲が広がるのが期待できる。

4. まとめ

ペロブスカイト型酸窒化物 SrTaO₂N をアンモニアを用いずに、酸化物前駆体と窒化炭素 C₃N₄ の反応でアンモニアガスを用いる従来法よりも低温の 800℃ で合成できた。窒化炭素 C₃N₄ は還元剤と窒素源の両方の機能を有する固体窒素源であり、他の酸窒化物合成にも適用範囲を広げることが可能である。

5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) H. Kageyama, K. Hayashi, K. Maeda, J. P. Attfield, Z. Hiroi, J. M. Rondinelli, and K. R. Poeppelmeier, *Nat. Commun.*, 9, 772 (2018).
- 2) Y. Masubuchi, S.-K. Sun, and S. Kikkawa, *Dalton Trans.*, 44, 10570 (2015).
- 3) A. Hosono, Y. Masubuchi, T. Endo, and S. Kikkawa, *Dalton Trans.*, 46 16837 (2017).
- 4) A. Hosono, Y. Masubuchi, S. Yasui, M. Takesada, T. Endo, M. Higuchi, M. Itoh, and S. Kikkawa, *Inorg. Chem.*, 58, 16752 (2019).
- 5) Hokkaido University, Press release, 2019/12/16.
- 6) Q. Yang, Y. Masubuchi and M. Higuchi, *Ceram. Int.*, (2020) in press.
- 7) R. Okada, K. Katagiri, Y. Masubuchi, and K. Inumaru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 1257 (2019).
- 8) K. Katagiri, Y. Hayashi, R. Yoshiyuki, K. Inumaru, T. Uchiyama, N. Nagata, Y. Uchimoto, A. Miyoshi, and K. Maeda, *Inorg. Chem.*, 57, 13953 (2018).