

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820330

研究課題名(和文)窒化物の新規低温合成法の開拓と機能性材料の創出

研究課題名(英文)Development of new low-temperature synthesis method for nitrides

研究代表者

三浦 章 (Miura, Akira)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・特任助教

研究者番号：10603201

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：少ない環境負荷で窒化物材料合成を可能にする新規手法として240℃以下の低温での酸化物とナトリウムアミドとの反応を用いた窒化反応を調査した。マンガン、鉄、銅およびインジウムの酸化物の窒化による窒化物の合成に成功した。本合成手法は、低温でアンモニア使用量を大幅に低減し、簡便な装置で酸化物を出発として窒化物微粒子を得る特徴がある。さらに、合成した種々の窒化物の光学特性および磁気特性を評価した。

研究成果の概要(英文)：A new approach to synthesize nitrides from oxides using sodium amide was investigated in order to reduce environmental cost for synthesis of nitrides. Manganese, iron, copper and indium nitrides were synthesized from oxides. This developed method has the advantages of low reaction temperature, reduced consumption of ammonia, employing nonspecialized equipments for synthesis of submicron-sized nitride powder from oxides. The optical and magnetic properties of the products were characterized.

研究分野：無機合成化学

キーワード：窒化物 低温反応 グリーンケミストリー 半導体 触媒 磁性

1. 研究開始当初の背景

窒化物は、金属と窒素の結合を制御することで多様な物性が発現し、超伝導体、触媒材料、顔料や光学材料など社会に欠かすことのできない多数の機能性材料が開発・研究されている。しかし、これまでの窒化物の合成手法においては、大量のエネルギーや資源を消費する必要があり、より省エネルギーで高効率な合成手法が求められている。

窒化物合成においては、窒素分子の大きな結合エネルギーを考慮する必要がある。この安定な窒素分子の形成は窒化物の高温での分解を容易に引き起こすので、その合成には高温高压といった過酷な条件が必要である。ここ 20~30 年でナトリウムフラックス法や安熱法なども開発されたが、500 以上や 30 気圧以上といった比較的過酷な条件で、大量のナトリウム金属やアンモニアを用いる必要がある。もう一つの手法は非平衡である気相反応を用いる手法で、酸化物のアンモニア気流中での窒化反応や反応性スパッタリングがある。しかしながら、この方法には大過剰のアンモニアガスを用いる、収量が少ない、高温が必要と言った問題がある。このような背景から、少ない環境負荷で窒化物材料合成を可能にする新規手法が求められていた。

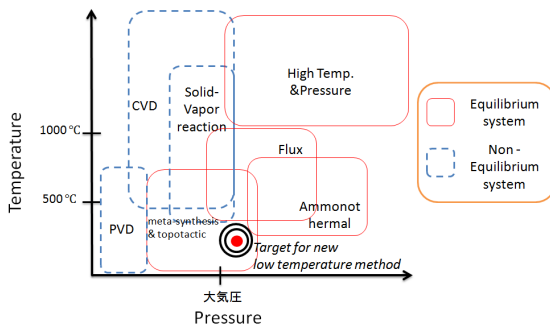


図 これまでの典型的な窒化物合成条件と本提案での条件

2. 研究の目的

酸化物とナトリウムアミドを 240 以下の低温で反応させることでの窒化反応を調査し、少ない環境負荷で窒化物材料合成を可能にする新規手法を開発する。さらに、合成した種々の窒化物の特性評価を行うことで、機能性材料としての可能性を調査する。

3. 研究の方法

オートクレーブ中でマンガン、鉄、銅およびインジウムの酸化物とナトリウムアミドを 120~240 で加熱することによって窒化実験をおこなった。ナトリウムアミドの融点は約 210 のため、溶解しフラックスとして反応に寄与する。合成後、室温まで冷却し、エタノールや蒸留水等で副生成物を除去することで、窒化物を得た。

合成した物質は、粉末 X 線回折で結晶構造を決定した。窒化物相が確認された試料は、

形態や組成を、電子顕微鏡(SEM 及び TEM)で形態観察をした。組成分析は EDX 及び ICP を用い、酸素及び窒素定量分析を行なった。吸光特性と磁気特性を吸光光度計と物性測定装置 (PPMS) で評価した。

4. 研究成果

種々の酸化物をナトリウムアミドで反応させた生成物の XRD パターンを下図に示す。酸化マンガン(Mn_2O_3)、酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化銅(CuO)、リチウムインジウム酸化物($LiInO_2$)を出発試料とした際に、窒化マンガン、窒化鉄、窒化銅、窒化インジウムの単相を得ることに成功している。合成温度は、窒化銅が 170、それ以外の窒化物では 240 であった。これらの結果から、様々な酸化物を 240 以下で窒化することで、窒化物が合成できることが明らかになった。

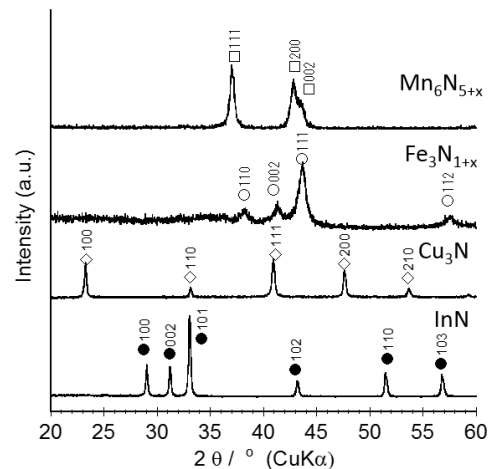


図 種々の酸化物と $NaNH_2$ との240°C以下の反応で生成した窒化物のXRDパターン

反射型走査電子顕微鏡写真を下図に示す。合成された粒子は、サブミクロンの酸化物よりも小さな粒子が観察された。低温での反応では粒成長が抑制され、表面積の大きな微粒子が生成したものと考えられる。窒化インジウムにおいては、六角形の形態が観察された。本手法以外で窒化インジウムの液相成長は報告されておらず、新規成長手法として興味深い。

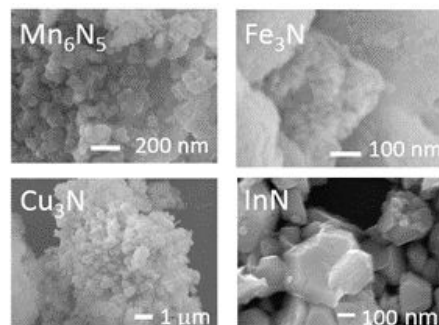


図 種々の酸化物と $NaNH_2$ との240°C以下の反応で生成した窒化物の電子顕微鏡写真

この低温反応の反応式例として酸化鉄の窒化の反応式を記す。



この反応式において、 Fe_2O_3 と NaOH のギブスの標準生成自由エネルギーは、 NaNH_2 、 Fe_3N 、 NH_3 に比べて約一桁大きいことから、 Fe_2O_3 が NaNH_2 と反応して NaOH が生成することが熱力学的駆動力になっていると考えられる。また、 NaNH_2 を用いた本反応でのアンモニア使用量を見積もると、既報の報告での酸化物のアンモニア気流中での窒化反応より 1 - 2 桁小さく、本反応によってアンモニアの使用量を大幅に低減できる可能性が示された。

合成した窒化銅および窒化インジウムの吸収端は、約 1.9 および 2.0 eV と見積もられ、赤色域の吸光をもつ半導体材料としての特性が示された。また、合成した窒化鉄は強磁性であり、飽和磁化は 51 emu/g であった。

$\text{Fe}_{0.91}\text{WN}_2$ の酸性溶液処理によって $\text{Fe}_{0.74}\text{WN}_2$ を合成し、Spring-8 の放射光を用いた X 線回折実験によって、三角格子中の欠損の導入を明らかにした。欠損の導入によって、室温で弱強磁性のような磁性を示すことが明らかになった。

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)

Miura, Akira; Takei, Takahiro; Kumada, Nobuhiro; Synthesis of Cu_3N from CuO and NaNH_2 . Journal of Asian Ceramic Societies 2(4) 326-328 2014 年 10.1016/j.jascer.2014.08.007 [査読有り]

Miura, Akira; Takei, Takahiro; Kumada, Nobuhiro; Effect of Polytetrafluoroethylene additive on low-temperature synthesis of InN crystals via reaction of LiInO_2 and NaNH_2 . Journal of the Ceramic Society of Japan 121(1) 86-88 2014 年 10.2109/jcersj2.122.86 [査読有り]

Miura, Akira; Takei, Takahiro; Kumada, Nobuhiro; Magome, Eisuke; Moriyoshi, Chikako; Kuroiwa, Yoshihiro; Crystal structures and ferromagnetism of Fe_xWN_2 ($x \sim 0.74, 0.90$) with defective iron triangular lattice. Journal of Alloys and Compounds 593 154-157 2014 年 10.1016/j.jallcom.2014.01.030 [査読有り]

Miura, Akira; Takei, Takahiro; Kumada, Nobuhiro; Low-Temperature Nitridation of Manganese and Iron Oxides Using NaNH_2 Molten Salt. Inorganic chemistry 52(20) 11787-11791 2013 年 10.1021/ic401951u [査読有り]

[学会発表](計2件)

Miura, Akira; Takei, Takahiro; Kumada, Nobuhiro; Effect of Teflon Additives on InN Crystal Growth by Low-Temperature NaNH_2 Method. 2013 JSAP-MRS Joint Symposia 2013 年 9 月 16-20 日 同志社大学京田辺キャンパス 京田辺市

三浦章, 武井貴弘, 熊田伸弘, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 鉄三角格子を持つ Fe_xWN_2 の結晶構造と強磁性, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム 2013 年 9 月 4-6 日 信州大学(長野キャンパス) 長野市

[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
<http://www.inorg.yamanashi.ac.jp/ccst/laboratories/kumada-lab/index-j.html>

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/inorgsyn/>

2013 JSAP-MRS Joint Symposia での紹介記事
<http://www.mrs.org/2013-mrs-jsap-meeting-scene-day-3/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

三浦 章 (MIURA Akira)

北海道大学・大学院工学研究院・特任助教

研究者番号：10603201