

# 層状炭化物の低温窒化による窒化チタンシートの合成

北海道大学 三浦 章

## Synthesis of Layered Titanium Nitride Sheets by Low-Temperature Nitridation of Layered Carbides

Akira Miura  
Hokkaido University

窒化チタンは高い化学的・熱的安定性と導電性や熱伝導性を有する機能性材料であり、構造材料から触媒や電極材料まで幅広く利用されている。しかし、岩塩型構造のため三次元の結合が強く、これまでに二次元の窒化チタンナノシートの報告はない。このような新規ナノシートはガラス基板へ塗布することによる透明電極への展開や、高表面積を生かした電気化学触媒やキャパシター材料などへの展開が期待できる。そこで本研究では、炭化物の低温窒化によるボトムダウンの窒化物ナノシートの合成と、新規ボトムアップ手法による窒化物シートの合成を試みた。

Titanium nitrides have been attracted as functional materials with high stability and high thermal and electronic conductivity, and been widely used as catalysts and electrodes. However, there is no report in two-dimensional TiN sheets because of its three-dimensional structures. Two dimensional sheets have the potential applications, such as transparent electrodes and electrocatalysts. Here I showed the attempts to produce titanium nitrides by two approaches. First one is bottom down approach which is low-temperature nitridation of carbides. Second is bottom up approaches using alkali metal hydroxides

### 1. 背景

窒化チタンは高い化学的・熱的安定性と導電性や熱伝導性を有する機能性材料であり、構造材料から触媒や電極材料まで幅広く利用されている。しかし、岩塩型構造のため三次元の結合が強く、これまでに二次元の窒化チタンナノシートの報告はない。このような新規ナノシートはガラス基板へ塗布することによる透明電極への展開や、高表面積を生かした電気化学触媒やキャパシター材料などへの展開が期待できる。

そこで、本研究では、これまで申請者が行ってきたナトリウムアミド融液による低温窒化 [A. Miura et al., *Inorg Chem* 2014, *Angew. Chem.* 2016 等] を層状炭化物へと応用することで、新規チタン窒化物シートの合成に挑戦する。この研究計画は、ボトムダウンおよびボトムアップの両方のアプローチからの層状窒化物の合成を試みた。ボトムダウンのアプローチでは、ボトムダウンのアプローチでは、層状炭化物のフッ酸による剥離による層状炭化物ナノシートの合成 [M. Naguib et al. *Adv. Mater.* 2011]、およびメソポーラスカーボンのナトリウムアミド融液と反応による炭素の窒化 [K. Huang et al. *Chem. Comm.* in press] により着想を得て、強アルカリのナトリウムアミド融液を用いて層状炭化物の剥離

および窒化による窒化物ナノシートの合成を試みた。ボトムアップのアプローチでは、イオン半径の大きく異なるバリウムなどと組み合わせることで層状窒化物の合成を試みた。層状の窒化物は得られなかったものの、室温での塩化物とナトリウムアミドの混合により自己燃焼反応が起き、ペロブスカイト型酸窒化物の合成に成功した。

## 2. 層状炭化物の剥離によるナノシート合成の試み

層状炭化物である MAX 層の合成には、高温不活性雰囲気下での合成が必要である。そこで、Al-Ti-C の合成をカーボン炉で行い、MAX 相を得た。合成した MAX 相とナトリウムアミド融液の反応を調査したが、X 線回折に変化は見られず剥離には成功しなかった。また、上記で合成した MAX 相は常に不純物を含み、単相での合成が困難であった。そこで、アメリカのノースダコダ大学の Surojit Gupta 教授にサンプルの提供をお願いし、その単相サンプルでの剥離を試みた。単相の試料を 260℃ および 500℃ のナトリウムアミド溶液と反応させたが、X 線および EDX より層間の剥離は観察されなかった。以上の結果から、MAX 相は  $\text{NaNH}_2$  に対して非常に安定であり、容易に剥離することが難しいことが明らかになった。これらの結果から、剥離によるナノシートの合成は困難と判断し、ボトムアップ法による層状窒化物の合成へと研究を展開した。

## 3. ボトムアップ法による層状窒化物合成の試み

上記の MAX 相では、耐アルカリ性が強く、高温でも剥離しなかった。そこで、剥離しやすい層状窒化物を合成するために、イオン半径と電気陰制度がチタンと大きく異なるバリウムやストロンチウムを含む三元窒化物に着目した。また、チタン源として塩化チタンは液体のため取り扱いが難しかったため、固体でありチタンと特性が比較的近いニオブおよびタンタルの塩化物との反応による層状窒化物の合成を試みた。

塩化ニオブ、水酸化バリウムとナトリウムアミドをアルゴン雰囲気でのグローブボックス中のオートクレーブ中で混合したところ、瞬間的な自己燃焼反応により黒色の粉末が生成した(図1)。この粉末の粉末 X 線回折よりペロブスカイト型酸窒化物の生成を確認した(図2)。

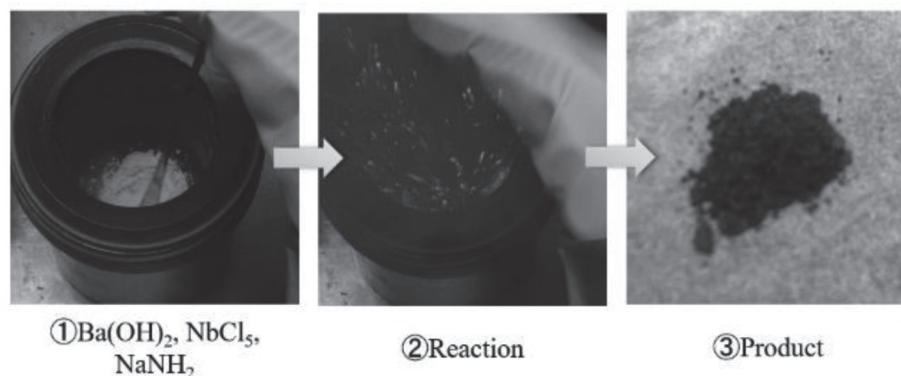


図1 ペロブスカイト型酸窒化物の自己燃焼反応 (*Inorg. Chem.* 2018, 57 (1), 24-27)

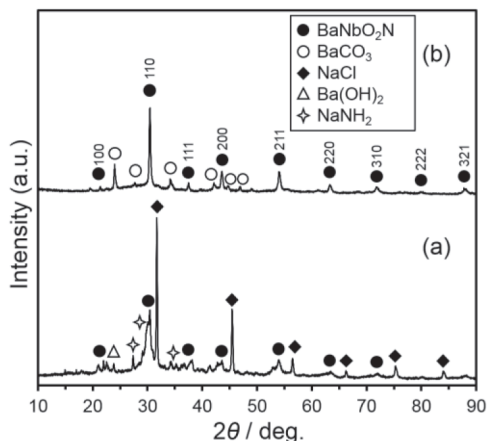
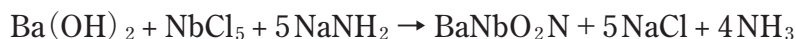


図2 合成されたペロブスカイト型酸窒化物のXRD (a)洗浄前、(b)蒸留水での洗浄後  
(*Inorg. Chem.* 2018, 57 (1), 24-27)

合成の反応は以下のように考えられる。



この反応における 298 K のエンタルピー変化は -981 kJ と見積もられ、ペロブスカイト型酸窒化物と NaCl の生成が発熱反応に寄与している。NaCl は蒸留水で洗浄することによって取り除くことが可能である(図2)。

自己燃焼反応による二元系窒化物の合成に関しては既報であるが、本研究は自己燃焼法による酸窒化物ペロブスカイトの初めての報告である。自己燃焼反応においては、瞬間的な反応による窒化物・酸窒化物の合成のみならず、急昇温および急冷を伴うことから熱力学的な平衡条件を経ずに準安定な窒化物・酸窒化物の合成が期待できるという観点からも新規性が高い。

#### 4. まとめ

透明電極への展開や、高表面積を生かした電気化学触媒やキャパシター材料などへの展開を目指し、層状窒化物の合成を試みた。ボトムアップおよびボトムダウンの合成を試みたが、当初想定した窒化物シートの合成には至っていない。しかしながら、本研究を通じて知り合ったノースダコタ大学の Surojit Gupta 教授との交際は続いており、沖縄で行われる第13回環太平洋国際セラミックス協会会議(PACRIM13)でのシンポジウムの運営にも彼とともにオーガナイザーとしてかかわるようになってきていることからわかるように、学術的なネットワークがこの研究プロジェクトから生まれている。また研究においても自己燃焼反応による窒化物および酸窒化物合成法に関する知見は、アメリカ化学会の *Inorganic Chemistry* に掲載された。これらの研究は現在、パークレー国立研究所との Dr. Wenhao Sun 国際共同研究へと発展している。このように、研究は当初の予定通りには進まなかったものの、大変有意義な成果と人脈の形成につながっており、このような柔軟性のある研究遂行において板硝子財団の助成は大変ありがたかった。最後に、このような研究の機会をいただいた板硝子財団と、研究を共に行ってきた北海道大学の学生及び教員の協力なしにはこれらの研究は行えなかった。この場を借りて謝意を示す。

#### 4. 本研究に関連した論文および招待講演

[ 論文 ]

Explosive Reaction for Barium Niobium Perovskite Oxynitride.

Odahara, J.; Miura, A.; Rosero-Navarro, N. C.; Tadanaga, K.,

*Inorg. Chem.* 2018, 57 (1), 24-27.

[ 招待講演 ]

Low-Temperature Synthesis of Nitrides/Oxynitrides and Emerging New Functional Materials by Controlling Electronic Structure

Akira Miura, Nataly Carolina Rosero-Navarro, Kiyoharu Tadanaga

4th Workshop for Materials-Informatics Classic, MSSJ 2018年9月2日

Explosive Synthesis of BaNbO<sub>2</sub>N

Akira Miura, Nataly Carolina Rosero-Navarro, Kiyoharu Tadanaga

The 7th Advanced Functional Materials and Devices (AFMD 2017) 2018年8月19日

ペロブスカイト型酸窒化物の爆発的反応合成

三浦 章

第5回 MFD 研究会 2018年3月15日

Synthesis of Nitrides and Oxynitrides using NaNH<sub>2</sub> for Emerging New Functional Materials

Akira Miura, Kiyoharu Tadanaga

ICYRAM2018 2018年11月7日