

研究助成報告書(中間・終了) No.1

整理番号	2024-J-029	報告者氏名	長谷川拓哉
------	------------	-------	-------

研究課題名

活性金属を窒化促進剤とした遷移金属窒化物の低温合成

<代表研究者> 機関名：東北大学多元物質科学研究所 職名：准教授 氏名：長谷川拓哉

<共同研究者> 機関名：職名：氏名：
機関名：職名：氏名：
機関名：職名：氏名：
機関名：職名：氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究は、活性金属を窒化促進剤として用いた遷移金属窒化物の低温合成プロセスの確立を目的する。従来、窒化物材料の合成には1000°C以上の高温反応が必要であり、光熱変換材料として期待される第四族遷移金属窒化物($M^{IV}N$)ナノ粒子の製造は容易ではなかった。本研究では、金属マグネシウム粉末を窒化反応促進剤として採用し、酸化物ナノ粒子前駆体と窒素ガスとの反応による新規低温合成法を開発した。

前駆体酸化物試料 TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 はゾルゲル法により合成した。続いて、これらの酸化物と金属Mg粉末を混合し、 N_2 ガス雰囲気下1000°Cで加熱することで、 TiN , ZrN , HfN の合成を試みた。本プロセスは、活性金属がテルミット反応的に酸化物を還元して金属を生成し、続いてその金属が窒素ガスと反応して窒化物を生成する二段階機構により進行する。

合成条件の最適化を ZrO_2 モデルで実施した結果、前駆体酸化物の仕込み量84 mmol, Mg/ ZrO_2 物質量比7で単相 ZrN の合成に成功した。仕込み量の増加は反応系内の反応熱を増加させ、 ZrN 生成反応を促進することが示された。 TiO_2 および HfO_2 前駆体についても同様の検討を行い、物質量比12以上で単相 TiN および HfN の合成を達成した。透過型電子顕微鏡観察により、得られた窒化物ナノ粒子は10~20 nm程度の粒子サイズを有することが確認された。これは既報の Mg_3N_2 を用いる手法と同程度であり、プラズモン共鳴吸収による光熱変換特性が期待される。合成した窒化物ナノ粒子を用いて0.01 wt%のナノ流体を作製し、光熱変換特性を評価した。PVP添加により分散安定性が大幅に向上了し、二週間後も目立った沈殿が見られなかった。透過スペクトル測定では可視光域に局在表面プラズモン共鳴吸収が確認された。特に TiN は紫外線から近赤外線までの全領域において高い吸収率を示し、太陽熱熱交換材料として有望であることが示された。光熱変換測定の結果、 TiN , ZrN , HfN ナノ流体の温度上昇幅はそれぞれ15.2°C, 14.2°C, 14.8°Cであり、純水と比較して平均5.6°Cの上昇が確認された。これにより、合成した $M^{IV}N$ ナノ流体が光熱変換特性を有することが実証された。

本研究により、安価な酸化物と活性金属を混合加熱するのみという単純かつ低コストな手法で遷移金属窒化物ナノ粒子を合成できることが示された。本技術は材料科学における「窒化物合成=高温反応」という固定観念を打破する成果であり、光熱変換材料をはじめとする様々な窒化物材料への応用展開が期待される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

とくになし。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

本研究の背景と目的

現代社会において、家庭での最大のエネルギー消費は暖房・給湯であり、全体の55%を占めている。太陽電池による太陽エネルギーの利用は広く検討されているものの、その最大エネルギー変換効率は30%弱に留まり、暖房・給湯需要を賄うには不十分である。これに対し、太陽光を直接熱に変換する光熱変換材料を用いた太陽熱熱交換技術は、50%を超える変換効率を実現できる（図1）。特に近年、ナノ粒子を集光材料として用いた光熱変換ナノ流体が、更なる変換効率の向上を可能にするとして注目されている。

光熱変換材料として期待されているのが金ナノ粒子である。これは、高い表面プラズモン共鳴吸収による高効率な光熱変換特性を示すが、資源的リスク、コスト的観点から、太陽熱熱交換技術などのような大規模利用には適さない。その代替材料として、近年遷移金属窒化物材料、特に第四族遷移金属窒化物（窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化ハフニウム）が注目されている。これらの材料は、金ナノ粒子と同様に表面プラズモン共鳴吸収に基づく光吸收と光熱変換能を有し、従来材料よりも安価かつ優れた光熱変換特性を示す。また、化学的・物理的に安定であるため長期信頼性も高い。しかしながら、一般的な窒化物材料の合成には1000°C以上の高温反応が必要であり、ナノ粒子の単純合成は容易ではないという課題がある。

本研究では、マグネシウムやカルシウムなどの活性金属を窒化反応促進剤として用い、酸化物ナノ粒子前駆体と窒素源ガスとの反応による新たな低温合成プロセスを提案する。とりわけ本研究では、取り扱いの容易性から、金属マグネシウム粉末を促進剤として採用した。この手法では、活性金属がテルミット反応的に酸化物を還元して金属を生成し、次いでその金属が窒素ガスと反応して窒化物を生成する。これにより、反応温度を従来の1000°Cから大幅に低下させることができることが期待できる。

本プロセスは、安価な酸化物と活性金属を混合して加熱するのみという単純かつ低コストな手法であり、従来の気相成長法やゾルゲル法などの煩雑なプロセスとは一線を画す。この技術を確立することで、光熱変換材料のみならず様々な遷移金属窒化物への応用が期待でき、材料科学における「窒化物合成＝高温反応」という固定観念を打破する画期的な成果となることが期待される。

実験方法

1. ゾルゲル法による前駆体酸化物の合成

純水50mlに各種金属原料を所定量とクエン酸0.768gを入れ、400 rpmで1h攪拌した。その後、攪拌しながら100°Cで水を除去し、マントルヒーターで300°C, 4hで加熱し、前駆体粉末を得た。得られた粉末を電気炉で500°C, 4hで有機物を除去し、各前駆体酸化物を合成した。TiO₂, ZrO₂, HfO₂の各種金属原料にはそれぞれチタン(IV)ビス(アンモニウムラクタト)ジヒドロキシド溶液(1.673ml), ZrOCl₂·8H₂O(0.978g), HfCl₄(1.76g)とした。

2. 金属マグネシウムを窒化促進剤に用いた遷移金属窒化物M^{IV}N(M^{IV}=Ti, Zr, Hf)の低温合成

ゾルゲル法により作製した前駆体酸化物と金属Mg粉末を種々の原料比で、乳鉢で混合した後、黒鉛ポートで管状炉に設置したアルミナ管内に挿入した。あらかじめArガスで十分に置換したのち、900°Cまで10°C/minで昇温させ、N₂ガス雰囲気に切り替え、1000°C, 1h保持した。その後、放冷し、粉末を得た。この粉末を2M塩酸で洗浄することで、MgOやMg₃N₂, Mgなどの副生成物あるいは未反応物を除去した。

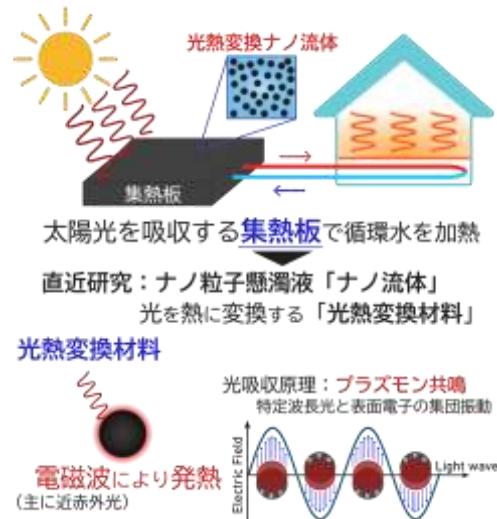


図1. 太陽光熱交換技術の概要

3. $M^{IV}N$ ナノ流体の作製および光熱変換特性評価

得られた $M^{IV}N$ ナノ粒子 (TiN , ZrN , HfN)を PTFE 製容器にそれぞれ 70 mg と 14 mg の PVP, 純水 70 ml を加え, 30 min攪拌後, 3 h 超音波処理をした。その後, 7 mlを取り出し, 63 ml の水を加え, 再度 30 min 攪拌後, 3 h 超音波処理をして 0.01 wt% の $M^{IV}N$ のナノ流体を作製した。

光熱変換特性評価は作製したナノ流体を攪拌子と共に石英キュベット (光路長 10 mm) に 3.5 ml 取り, 1400 rpm で攪拌しながら太陽光シミュレーター (AM 1.5G) を 60 分間照射後, 30 分放冷して, その間の温度変化を測定した。測定の際, 石英キュベット周囲をスチロール樹脂で断熱した (図 2)。

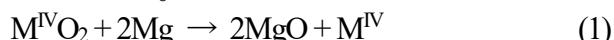
結果と考察

1. 酸化物前駆体のキャラクタリゼーション

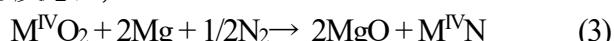
ゾルゲル法により作製した前駆体酸化物の焼成前後の XRD を測定した。500 °C, 4 h での焼成処理前の試料においては, いずれもハローパターンでアモルファス相が得られた。また, 焼成後の試料においてはいずれの試料においても, 目的としたアナターゼ型 TiO_2 , 単斜晶 ZrO_2 および HfO_2 の回折線がそれぞれ確認されたことに加え, 不純物相が見られなかったことから单一相での合成に成功した。それぞれの結晶子サイズを Scherrer 式より算出すると 100~200 nm 程度の微細粒子であった。

2. 遷移金属窒化物 $M^{IV}N$ ($M^{IV}=Ti, Zr, Hf$) のキャラクタリゼーション

最適な Mg/ M^{IV} 比ならびに仕込み量を探索するため, ZrO_2 をモデルとして最適化を行った。理論反応式は, 以下の 2 段階プロセスとなる。



これらの式から, 最終的な反応は,



となる。したがって, 最小でも M^{IV} に対して 2 倍以上の Mg が必要となることが分かる。まず, Mg/ ZrO_2 = 7 とし, ZrO_2 と Mg の仕込み量が増えるにつれ, 前駆体酸化物, すなわち未反応 ZrO_2 の回折ピーク強度が小さくなっていくことがわかり, 84 mmol でほぼ単相の ZrN が合成された(図 3A)。また, 仕込み量を 84 mmol とし, Mg/ ZrO_2 比の最適値を調べたところ, 低い物質量比領域では, 未反応 ZrO_2 相が確認されたが, 物質量比 7 で ZrN 単相が生成した(図 3B)。以上の結果より, 本合成方法における単相の ZrN 合成では, 仕込み量の増加は反応系内での反応熱を増加させるために, ZrN の生成反応に有利に作用することが示唆された。また, テルミット反応を起こすために, Mg- ZrO_2 間の十分な接触面積が重要であり, 接触点の増大に向けて過剰量の Mg が必要になることが示唆された。

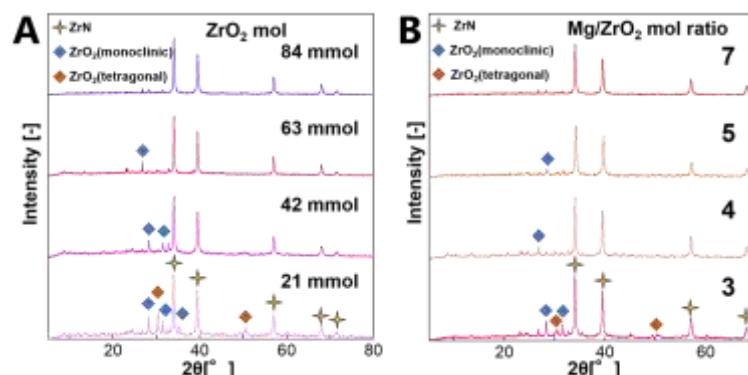


図 3. ZrN の合成条件の最適化: (A)仕込み量の最適化, (B) Mg/ ZrO_2 比の最適化

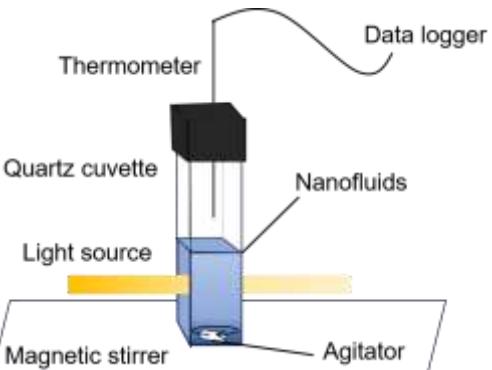


図 2. 光熱変換測定の概略

上記の、 ZrO_2 モデルでの最適化を踏まえ、 TiO_2 および HfO_2 を前駆体としたそれぞれの窒化反応に対しても同様の条件での合成実験を行った。前駆体酸化物の仕込み量を 84 mmol とし、Mg/ $M^{IV}O_2$ の物質量比を 7 として合成したところ、TiN, HfN のどちらにおいても未反応の前駆体酸化物が残っていたため、物質量比を増加させ、12 以上で単相合成を獲得することができた。

得られた 3 種の窒化物ナノ粒子の形態を透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察した(図 4)。粒子サイズは 20~40 nm ほどであり、既報の Mg_3N_2 を用いて合成する手法と同程度の粒子サイズであった。したがって、十分なプラズモン共鳴吸収による高熱変換特性が期待された。しかし、粒子表面には異相とみられるアモルファス相が確認され、XPS の結果、酸化物層の生成が示唆された。

3. $M^{IV}N$ ナノ流体の評価

ZrN ナノ流体における PVP 添加の有無を比較すると、二週間後には PVP 未添加では目視でもわかるほど明瞭に沈殿した一方で、PVP 添加では目立った沈殿が見られず安定性の高さが伺えた(図 5A)。また、動的光散乱分光分析(DLS)から、PVP 添加によって粒子径が 300 nm 程度大きくなっていることがわかった。また、PVP 添加によって粒子の分散性が上がり、溶液全体の吸光度が全波長において上昇した。 ZrN 濃度を 0, 0.007, 0.01, 0.05 wt%としたナノ流体の透過スペクトルを測定した(図 5B)。 ZrN を含有した流体においては、いずれも可視光域に局在表面プラズモン共鳴(LSPR)吸収とみられる広帯域な吸収帯が確認された。なお、1000 および 1200 nm 近傍の吸収は水に由来する吸収である。さらに、0.01 wt% の 3 種の $M^{IV}N$ ナノ流体の吸光度スペクトルについて、HfN においては 700 nm 付近において LSPR が確認できたが、他の $M^{IV}Ns$ においては確認できなかった。これは、粒子同士の凝集により近接したナノ粒子間で LSPR が相互作用するということや、粒子サイズにばらつきがあるため、有限要素法を用いるようなシミュレーションで得られる結果とは異なる結果となった。さらに、Lambert-Beer 式から算出したモル吸光係数を用いて浸透距離をシミュレーションすると、TiN は 1.4 cm, ZrN は 3.6 cm, HfN は 7.5 cm 以上の浸透距離で 90 % 以上の光を吸収することがわかった。特に、TiN は TMNs の中で太陽光の吸収性能を大幅に向上させるので、太陽熱交換材料において、有望な熱媒体である。また、TiN は紫外線(200~400 nm), 可視光(400~700 nm), 近赤外線(700~1500 nm)の全領域において高い吸収率を持ち、ほぼ均一に広い範囲の光を吸収できることがわかった。

最後に $M^{IV}N$ ナノ流体の濃度を 0.01 wt% とし、光熱変換による温度測定を行った。図 10A に経過時間と温度変化プロットを示す。温度上昇幅 ΔT はそれぞれ $\Delta T_{TiN} = 15.2^\circ C$, $\Delta T_{ZrN} = 14.2^\circ C$, $\Delta T_{HfN} = 14.8^\circ C$ と見積もられ、純水と比較すると平均 $5.6^\circ C$ 上昇した。これらの結果から $M^{IV}N$ ナノ流体が確かに光熱変換特性を有することがわかった。

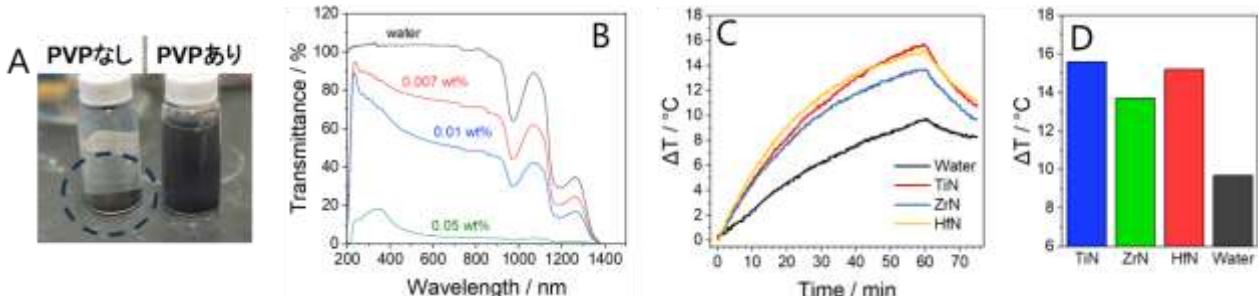


図 5. $M^{IV}N$ ナノ流体の特性：(A)PVP 添加の有無に伴う外観、(B) ZrN ナノ流体の各 ZrN 濃度ごとの透過スペクトル、(C) 各ナノ流体(0.01 wt%)における光熱変換測定(経過時間と温度変化)および(D) ΔT のまとめ。

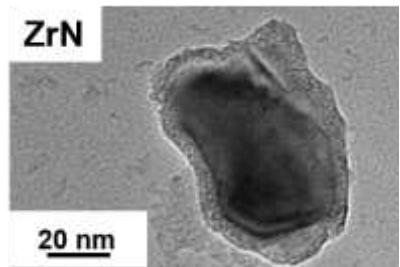


図 4. ZrN ナノ粒子の TEM 像