

《様式B》

研究テーマ 「固体窒素源を用いたペロブスカイト型酸窒化物ナノシートの創製」

研究責任者 所属機関名 国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学

官職又は役職 准教授

氏名 小林亮 メールアドレス mkoba@imass.nagoya-u.ac.jp

共同研究者 所属機関名

官職又は役職

氏名

(平成30年度募集) 第31回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

本研究では、代表的なペロブスカイト型ナノシートである  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$  (CNO) に対して、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (graphitic carbon nitride)を窒素源とした窒化処理を行い、ドーピングレベルを超える窒素を導入した酸窒化物ペロブスカイトナノシートの合成を目指した。CNO ナノシートは既報を参考に剥離法により作製し、Langmuir-Blodgett 法により Si 基板上に単層膜として堆積させた。得られた CNO ナノシート単層膜を、窒素流通下で  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  を上流に置いて加熱することで窒化処理を行った。すると、873 K および 973 K の加熱において、処理前ではおよそ 2 nm であった膜厚がそれぞれ、6 nm と 8 nm に増加することが確認された。このとき、シートの形状や表面の粗さは処理前と比較して変化はなく、膜厚のみが均一に増加していた。Raman 分光測定からは炭素材料特有の G バンドと D バンドが確認され、XPS 測定からは C-N 結合が存在していることが明らかとなったことから、膜厚の増加は、ナノシート上に均一に窒素ドーブ炭素材料が析出したことによるものと結論付けた。この  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  を用いた不活性雰囲気中での窒化処理を、CNO ナノシートの母物質である層状ペロブスカイト粉末やほかのナノシートの対して行っても、同様の窒素ドーブ炭素材料の析出や膜厚の増加は確認されなかった。以上のことから、本研究においては、当初の目的であった窒素を導入したペロブスカイトナノシートの合成は現時点では達成できていないものの、これまでに報告のない、ナノシートの新たな触媒能を見出すに至った。触媒の産業技術としての重要性は述べるまでもなく、近年においても自動車触媒などについて多様な研究がなされており、被毒が少ない材料などの設計と開発が進められている。また、アンモニアの低温合成を可能にする新規触媒も 2010 年以降に多数発見されており、触媒として働く新たな材料群を見出すことは、産業利用を考えたとき意義深い。今回、これまでに報告のない触媒的な機能を見出した。この機能について、機構や条件についてより詳細な検討がな

された後、特許出願は可能であると考えている。また今回の結果は、様々なナノシートが様々な特異な触媒作用を示す可能性を示唆しており、新たな分野の門を開くきっかけとなったといえる。

## 2. 実施内容および成果の説明 (A 4 で、5 ページ以内)

### 【背景と目的, 意義】

ドーピングレベルを超える窒素を導入したペロブスカイト型酸窒化物ナノシートの合成とその単層の誘電特性評価を実施し、原子層エンジニアリングに資する材料開発を本研究の最終目的とした。

無機ナノシートは、厚みが数 nm 程度である二次元無機単結晶を指し、グラフェンを凌駕することが期待される日本発の材料である。二次元化による新機能発現や機能の飛躍的向上が報告されており、とくに、ペロブスカイト型酸化物ナノシートは、光触媒や誘電体などとして、多様な分野で最も注目を集めている材料の一つである (Osada *et al.*, *Dalton Trans.*, 2018, 47, 2841)。一方で、酸窒化物において、酸化物や窒化物を超える高機能を有するものが多数報告されていることから、ナノシートにおいても酸窒化物化による機能拡張および高機能化が期待されている。

酸窒化物合成によく用いられる手法は、酸化物をアンモニア気流下で熱処理することであるが、この処理では酸化物ナノシートはほとんど窒化されない。そこで、前駆体である層状酸化物をアンモニア気流下で窒化することによる窒素導入が検討されたが、窒素導入量は酸素に対して 5%未満 ( $N/O < 0.05$ ) とドーピング程度での導入の報告しか存在せず、高機能化は達成できていない (例えば, Ida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 15773)。そこで、ドーピングレベルを超える窒素、具体的には酸素に対して窒素が 10%以上 ( $N/O \geq 0.1$ ) 置換されたペロブスカイト型酸窒化物ナノシートの合成を行うことができれば、高機能材料開発につながると考えた。また、アニオン置換による高機能ナノシート材料開発を達成することは、原子層エンジニアリングによる材料開発に対して更なる多様性を導入することになり、これは、資源が乏しい日本において革新的な材料開発指針を示すことにつながる。

### 【実験】

本課題では、代表的なペロブスカイト型ナノシートである  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -ナノシート (以下, CNO ナノシート) に対して, g- $\text{C}_3\text{N}_4$  (graphitic carbon nitride)を固体窒素源に用いた窒化を試

みた。CNO ナノシートは既報 (Ebina *et al.*, *Solid State Ionics*, 2002, 151, 177) を参考に作製した。具体的には、まず、 $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Nb_2O_5$  を原料とした固相法により、層状ペロブスカイト化合物  $KCa_2Nb_3O_{10}$  を合成した。この粉末を 5 M  $HNO_3$  水溶液に懸濁し、3 日間振とうすることで、 $HCa_2Nb_3O_{10}$  に変換した。 $HCa_2Nb_3O_{10}$  をテトラブチルアンモニウム水溶液に懸濁し、振とうすることによりコロイド溶液を得た。コロイド溶液から単層の CNO ナノシートを分取するために、1500 rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄みを回収し、CNO ナノシートコロイド溶液とした。CNO ナノシートコロイド溶液を用いて Langmuir-Blodgett 法により、 $SiO_2$  がコートされた Si 基板の上に単層の CNO ナノシートを転写し、CNO ナノシート単層膜を作製した。つづいて、得られた CNO ナノシート単層膜と既報 (Ebina *et al.*, *Solid State Ionics*, 2018, 47, 31) に基づいて合成した  $g-C_3N_4$  を燃焼ボートに乗せた。このとき、CNO ナノシート単層膜と  $g-C_3N_4$  はお互いに接しないようにした。管状炉に燃焼ボートを  $g-C_3N_4$  を上流とし設置し、 $N_2$  (99.9999%) を  $20 \text{ mL min}^{-1}$  で流通させ加熱することにより、CNO ナノシートの窒化を試みた。

合成した試料は、原子間力顕微鏡 (AFM)、粉末 X 線回折 (XRD)、X 線光電子分光 (XPS)、Raman 分光などにより評価を行った。XRD 測定では  $Cu \text{ K}\alpha$  線を、XPS 測定では  $Al \text{ K}\alpha$  線を線源として用いた。Raman 分光測定では、波長 532.2 nm のレーザーを励起光とし、基板の Si を標準として補正を行った。

【結果】 Fig. 1 に、1 時間での窒化处理前後の CNO ナノシート単層膜の AFM 像および高さプロファイルを示す。処理前 (Fig. 1(a)) の試料では、既報の通り、高さがおおよそ 2 nm の原子レベルで平滑なシートが観察されたことから、CNO 単層ナノシートが合成されたことを確認した。873 K および 973 K で処理した試料では、それぞれ厚さ 6 nm と 8 nm のシートが観察された。ナノシートの Si 基板への被覆率、表面の平滑性および縦横方向の

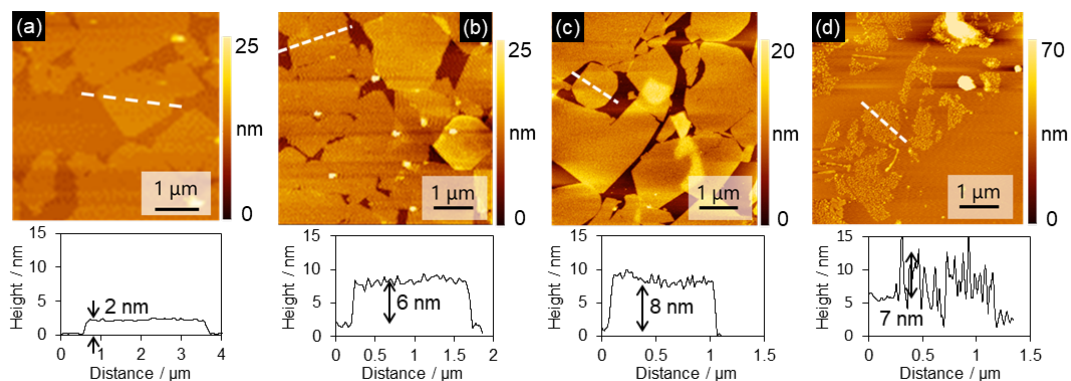


Fig. 1. 窒化处理前後の CNO ナノシート単層膜の AFM 像および高さプロファイル。(a) 処理前、(b) 873 K, 1 h、(b) 973 K, 1 h、(b) 1073 K, 1 h。像中の点線は、高さプロファイルを測定した個所を示す。

大きさは処理前と比較してほとんど変化していないことから、膜厚の増加は、ナノシートが凝集し再積層したことによるものではない。一方で、1073 K で処理した試料では粒子状物質が確認され、シートは確認されなかった。CNO ナノシート単層膜を大気中で熱処理すると、1073 K 以上でシート形状が変化し、1173 K 以上で粒子化することが知られている (Li *et al.*, *ACS Nano*, 2014, 8, 5449) 。このことから、窒化処理において 1073 K で粒子が観察されたことは、熱処理によるシート構造の崩壊に起因するといえる。

Fig. 2 に、973 K で 1 時間の窒化処理を行った前後の CNO ナノシート単層膜の Raman 分光スペクトルを示す。XRD の in-plane 測定では、窒化処理前の試料において確認された CNO 由来の回折が、973 K の窒化処理後では観察されなかった。Raman 分光測定では、固体窒素源として用いた  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  の測定で観察される蛍光は観測されなかったことから、AFM 観察で確認された膜厚の増加は、固体窒素源

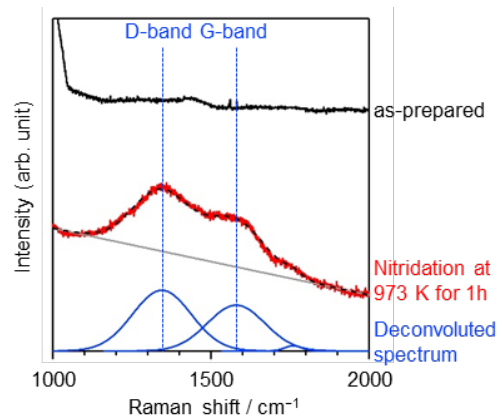


Fig. 2. 973 K, 1h の窒化処理前後の CNO ナノシート単層膜の Raman スペクトル。

の  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  が窒素フローにより飛散し、ナノシート上に堆積したことによるものではないといえる。973 K で窒化した試料の Raman スペクトルには、 $1590\text{ cm}^{-1}$  付近および  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近に窒化処理前には観察されなかったブロードなピークが観察された。これらはそれぞれ、グラフェン様炭素材料における  $\text{sp}^2$  結合由来の平面運動に起因する G バンドおよび乱れたグラフェン構造に起因する D バンドに帰属することができる。波形分離をすると、G バンドの強度は D バンドより弱いことから、グラフェンのような構造の整った 2 次元炭素材料ではなく、構造の乱れた炭素材料がナノシート上に堆積しているといえる。また、 $950\text{ cm}^{-1}$  にもピークが確認された。これは、ペロブスカイトの B サイト八面体構造に特徴的な Raman モードであることから、XRD 回折では結晶構造が確認できなかったものの、窒化処理後の試料においてもペロブスカイト構造がある程度は維持されていることが示唆された。

Fig. 3 に、973 K で 1 時間の窒化処理を行った CNO ナノシート単層膜の XPS 測定における N1s および C1s スペクトルを示す。N1s スペクトルは、401.1, 399.4, 398.2 eV にトップをもつ三つのピークに、C1s スペクトルは、287.8, 284.8 eV にトップをもつ二つのピークにそれぞれ波形分離された。束縛エネルギーの値から、N1s スペクトルのピークは順に、 $\text{C}_2\text{NH}$ ,  $\text{C}_3\text{N}$ ,  $\text{C}_2\text{N}$  結合、C1s スペクトルのピークは順に  $\text{CN}_3$ ,  $\text{C}=\text{C}$  結合に帰属することが

できた。このことからシート上に堆積した炭素材料は窒素がドーピングされていることが明らかとなった。一方で、酸化物格子中に窒素がドーピングされると N1s スペクトルが低エネルギー側にシフトすることが知られているが、このシフトは確認できなかった。すなわち、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を用いた窒素雰囲気下での 973 K の熱処理で

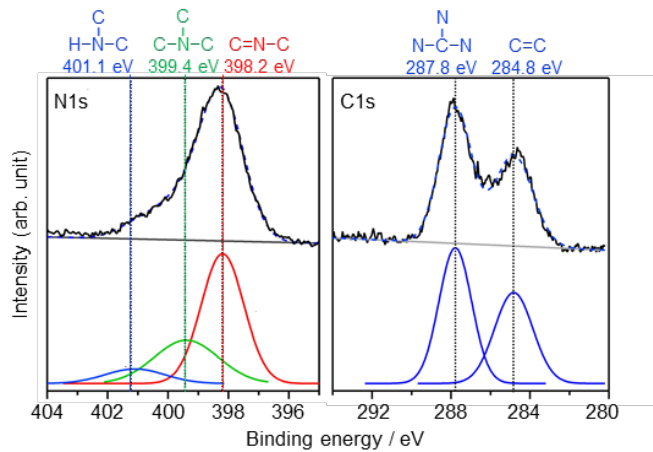


Fig. 3. 973K, 1h の窒化処理後の CNO ナノシート単層膜の N1s および C1s XPS スペクトル

は目的とする窒化が進行していないといえる。また、Ca<sup>2+</sup>由来の 2p<sub>1/2</sub> および 2p<sub>3/2</sub> ピーク、Nb<sup>5+</sup>由来の 3d<sub>3/2</sub> および 3d<sub>5/2</sub> ピークは確認され、窒化処理の試料に Ca と Nb が含有されていることが確認された。

固体窒素源として用いた g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は、不活性雰囲気中、873 K の加熱により、ジシアン (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) とシアン化水素 (HCN) に分解し気体となる。この気体が、CNO ナノシート単層膜上で反応し、均一な窒素ドーピング炭素材料膜を形成したといえる。CNO ナノシートの母物質である KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> や前駆体である HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> に g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を用いた同様の処理を行ったところ、資料は白色から黒色に変化した。しかし Raman 分光測定では、CNO ナノシート単層膜と同様な D バンドおよび G バンド由来のピークは確認できなかった。また、酸化チタンナノシートに対しても同様の処理を行ったところ、シート形状が崩壊した。以上のことから、窒素雰囲気下での g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を用いた窒化処理における窒素ドーピング炭素材料の析出は、CNO ナノシートに特異的に起こる現象であるといえる。このとき、気体として流通している化合物が、CNO ナノシート上のみで特異的に固体として析出していると考えられることから、KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> がナノシート化され、Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>-</sup> となることで触媒作用を示すようになったと結論付けた。

#### 【結言および展望】

有毒なアンモニアではなく固体窒素源を用いたドーピングを超える窒素を含有したペロブスカイト型酸窒化物ナノシートの合成を目指し、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を固体窒素源として Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>-</sup> ナノシートの窒化を試みた。これまでに目的としていた Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>-</sup> への窒素導入は達成できなかったものの、Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>-</sup> ナノシート単層膜上で窒素ドーピング炭素材料が特異的に析出するという触媒様の反応が確認された。単層 Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>-</sup> ナノシートにおける固体析出とい

う触媒反応はこれまでに報告されておらず、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -ナノシートの新たな機能を見出したといえる。剥離前の層状ペロブスカイト粉末や酸化チタンナノシートでは同様の反応が確認されなかったことから、本作用は、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -ナノシートに特異的な機能であるといえる。今後、詳細な反応機構の調査やほかのナノシートを用いた検討を行うことで、ナノシートの触媒材料応用という新たな分野の開拓につながる。一方で、目的とした窒素導入は達成されていない。しかしながら、本実験により、窒素ドーピング炭素材料を  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -ナノシート上に析出させる方法が見いだされた。今後、窒素ドーピング炭素材料が析出した  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -ナノシートを不活性雰囲気中で加熱処理することで、ペロブスカイト相に窒素を含有させることができるのではないかと考えており、今後も本研究を続けていくことで、酸窒化物をベースとした革新的な材料開発を狙う。