

遷移金属酸化物とアンモニア気流の反応による窒化物生成における水蒸気の影響

Effect of water vapour on the formation of nitrides

by reaction of transition metal oxides with flowing NH₃

阪大・工 加納 正孝 稲田 ふみ

KANO Masataka INADA Fumi

中川 貴 桂 正弘

NAKAGAWA Takashi KATSURA Masahiro

【要約】 遷移金属酸化物をアンモニア気流で直接窒化させる際に、反応気相中の水蒸気が生成物の組成に与える影響を、純粋なアンモニア気流と反応させた生成物と比較することで調査した。

キーワード：遷移金属、酸化物、窒化物、アンモニア、酸素ポテンシャル、水蒸気

【緒言】 これまで、本研究室ではアンモニア気流のもつ高い水素化能力と窒化能力に着目し、アンモニア気流と酸化物を反応させることで、直接窒化物を合成する研究を進めてきた。その熱力学的考察の結果から、酸化物はアンモニアの高い水素化能力により還元され、さらに高い窒化能力により窒化されていることが明らかになった。アンモニアによる酸化物の還元では水が生成し、この気相中の水分圧は、酸素ポテンシャルに大きな影響を与える重要なパラメータとなる。そこで本研究では、酸化物を出発物質としたアンモニアによる窒化物生成において、反応気相中に存在する水蒸気が生成物の組成に与える影響を調査することを目的としている。

【実験】 粉末試料(Cr₂O₃, MnO₂)を石英ポートにのせ、円筒の石英反応管に挿入した。飽和したアンモニア水を通じることにより 1~2%の水蒸気を含んだ 200ml/min のアンモニアと水蒸気の混合気流、及び純粋なアンモニア気流 200ml/min と 900 でそれぞれ 8時間反応させた。反応終了後、生成物を XRD により同定した。

【結果と考察】 右の図は、Cr₂O₃ 及び MnO₂ と NH₃+H₂O 及び NH₃ の反応による生成物の XRD パターンである。

(a)の生成物は CrN と Cr₂O₃ の混合物であったのに対して、(b)は CrN のみであった。また、(c)は MnO のみであったのに対して、(d)は Mn₃N₂ と MnO の混合物であった。つまり、水蒸気が存在することにより、窒化物が生成しにくい、もしくは生成しないという結果が得られた。これらの結果は、水蒸気が存在すると、水の平衡により気相中の酸素ポテンシャルが増加し、アンモニア気流の還元能力の妨げとなることを意味している。

興味深い実験結果としては、Nb₂O₅ を水蒸気を含むアンモニア気流と反応させることで、これまで本研究室で行った純粋なアンモニア気流による生成物よりも高次の窒化物である Nb₄N₅ が生成した。この生成理由については現在調査中である。

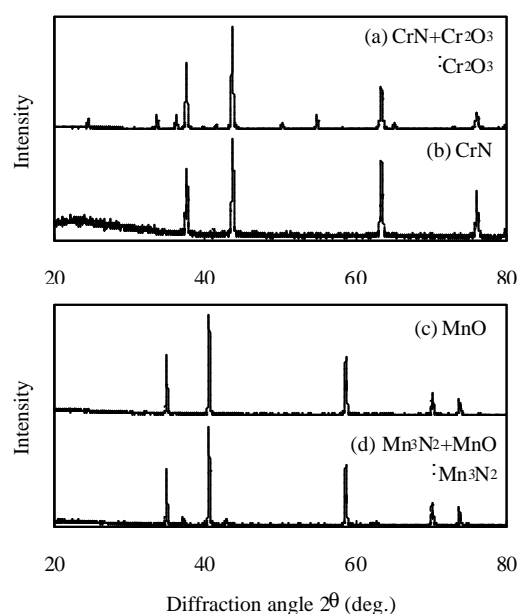


図 生成物の XRD パターン

(a)Cr₂O₃+NH₃+H₂O (b) Cr₂O₃+NH₃

(c)MnO₂+NH₃+H₂O (d) MnO₂+NH₃