

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2014-73934
(P2014-73934A)

(43) 公開日 平成26年4月24日 (2014. 4. 24)

(51) Int.Cl.
C O 1 B 31/30 (2006.01)

F I
C O 1 B 31/30

テーマコード (参考)
4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2012-222048 (P2012-222048)	(71) 出願人	301023238
(22) 出願日	平成24年10月4日 (2012. 10. 4)		独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
		(72) 発明者	佐藤 仁俊 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	目 義雄 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	ミシュラ ムリナリニ 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	平野 洋人 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立 行政法人物質・材料研究機構内
			最終頁に続く

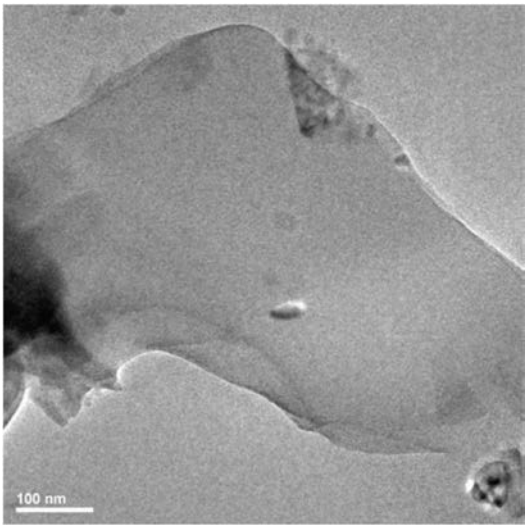
(54) 【発明の名称】 大径T i 3 S i C 2層状粒子を含む粉体、大径T i 3 S i 1 − x C 2ナノシート及びそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、大径T i 3 S i C 2層状粒子を含む粉体、大径T i 3 S i 1 − x C 2ナノシート及びそれらの製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 粒度分布における累積体積が10%となる粒子径D10%が1.6μm以上、かつ累積体積が50%となる粒子径D50%が2.8μm以上かつ累積体積が90%となる粒子径D90%が5.0μm以上であることを特徴とする大径T i 3 S i C 2層状粒子を含む粉体を用いることによって前記課題を解決できる。

【選択図】 図9



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒度分布における累積体積が 10% となる粒子径 $D_{10\%}$ が 1.6 μm 以上、かつ累積体積が 50% となる粒子径 $D_{50\%}$ が 2.8 μm 以上かつ累積体積が 90% となる粒子径 $D_{90\%}$ が 5.0 μm 以上であることを特徴とする大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体。

【請求項 2】

不純物として含まれる TiC 濃度が 1 重量% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体。

【請求項 3】

平均粒子径 30 μm 以上 50 μm 以下の Ti 粒子と、平均粒子径 5 μm 以上 20 μm 以下の Si 粒子と、平均粒子径 1 μm 以上 5 μm 以下の TiC 粒子と、平均粒子径 30 μm 以上 50 μm 以下の Al 粒子を、モル比が $\text{TiC}:\text{Ti}:\text{Si}:\text{Al}=2:2:1.2:0.3$ となるように混合後、不活性ガス雰囲気中、1100℃ 以上 1300℃ 以下の温度範囲で無加圧加熱してから、解砕又は粉砕して、 Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末を作製する工程と、

平均粒子径が 30 μm 以上 50 μm 以下の Ti 粒子と、平均粒子径が 5 μm 以上 20 μm 以下の Si 粒子と、平均粒子径が 1 μm 以上 5 μm 以下の TiC 粒子を、モル比が $\text{TiC}:\text{Ti}:\text{Si}=2:2:1.2$ となるように混合した大径化用混合粉末を、前記 Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末に対して 10 重量部以上 50 重量部以下の範囲で混合後、不活性ガス雰囲気中、1300℃ 以上 1400℃ 以下の温度範囲で無加圧加熱してから、解砕又は粉砕して、大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体を製造する工程と、を有することを特徴とする大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体の製造方法。

【請求項 4】

化学式 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ($0 < x < 1$) で表される材料からなり、平面視最大径が 150 nm 超で、厚さが 150 nm 以下であることを特徴とする大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシート。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体をアルカリ水溶液に浸漬してから、超音波照射することを特徴とする大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体、大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシート及びそれらの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ナノシートは、シート状物質であり、厚みがナノメートルオーダーと薄いのに対して、シート面内方向の径がその厚みの数百倍以上と長い物質である。金、白金等の金属や、酸化ガリウム、酸化チタン等の酸化物からなるナノシートがある。例えば、機能性セラミックス・ナノシートは、化粧品、窓のコーティング、記憶媒体などへの応用が検討されている。これらの応用のために、大径のナノシートが求められている。

【0003】

ナノシートの形成方法として、層状物質（層状粒子）を層ごとに分離する方法がある。例えば、 Ti_3SiC_2 粉末、すなわち、 Ti_3SiC_2 層状粒子からナノシートを作製できる。 Ti_3SiC_2 層状粒子は、 Si 層が Ti_6C 八面体に挟まれてなる Ti_3SiC_2 結晶構造で構成されたナノオーダーの厚さを有する板状粒子が積層されてなり、これを化学処理かつ解砕することにより、ナノシートを作製できる。

【0004】

特許文献1には、TiC粉末を1重量%以下とした条件下、Ti、Si、TiCの混合粉末を1200～1400℃の範囲で真空加熱することにより、高純度なTi₃SiC₂粉末を製造できることが記載されている。

特許文献2には、1000℃～1800℃に加熱して、M₃X₁Z₂相を有する材料を形成する方法が記載されている。これに基づき、Kantahal社はTi₃SiC₂セラミックス（粉末と焼結体：商品名Maxthal312）を商品化している。

【0005】

本発明者は、Arガス雰囲気、1気圧の条件下、1200～1400℃の温度範囲で加熱して、高純度なTi₃SiC₂粉末を得た。しかし、この手法で作製した層状粒子は十分に成長せず、D10%径が1.6～1.9μm、D50%径が2.8～3.0μm、D90%径が4.0～4.5μmと小さかった。そのため、この層状粒子を層分離して形成したナノシートも、最大径が100nm程度と小さかった（非特許文献1、2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2004-107152号公報

【特許文献2】米国特許第6461989号明細書

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Mrinalini Mishra、Yoshio Sakka、Mehdi Estili、and Chungfeng Hu、2D Nanosheets exfoliated from layered MAX phase Carbide、TSAC-6 (The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics) June 26-28, 2012, Co-organized by Local Organizing Committee of National Institute for Materials Science, Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology. (講演番号1P-P-14)

【非特許文献2】Mrinalini Mishra、Yoshio Sakka、Mehdi Estili、and Chungfeng Hu、Facile Exfoliation of 2D Nanosheets from layered MAX phase Carbide: Ti₃SiC₂、2012年年会 講演予稿集 2012年3月19日-21日、日本セラミックス協会、P183 (2C26)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、大径Ti₃SiC₂層状粒子を含む粉体、大径Ti₃Si_{1-x}C₂ナノシート及びそれらの製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記事情を鑑みて、試行錯誤して、上記手法で得られたTi₃SiC₂粉末を、Ti、Si、TiCの混合粉末（TiC：Ti：Si=2：2：1.2、モル比）と均一混合してから、1300～1400℃の範囲で、不活性ガス雰囲気中、無加圧加熱することにより、層状粒子を顕著に成長させることができ、粒度分布における累積体積が10%となる粒子径D10%が1.6μm以上、かつ累積体積が50%となる粒子径D50%が2.8μm以上かつ累積体積が90%となる粒子径D90%が5.0μm以上である大径Ti₃SiC₂層状粒子を含む粉体とすることができることを見出した。更に、大

径 Ti_3SiC_2 層状粒子を層分離させることにより、平面視最大径が 150 nm 超で、厚さが 150 nm 以下の大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートの作製に成功して、本発明を完成した。

本発明は、以下の構成を有する。

【0010】

(1) 粒度分布における累積体積が 10% となる粒子径 $D_{10\%}$ が $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上、かつ累積体積が 50% となる粒子径 $D_{50\%}$ が $2.8\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ累積体積が 90% となる粒子径 $D_{90\%}$ が $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体。

(2) 不純物として含まれる TiC 濃度が $1\text{ 重量}\%$ 以下であることを特徴とする (1) に記載の大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体。

【0011】

(3) 平均粒子径 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Ti 粒子と、平均粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Si 粒子と、平均粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の TiC 粒子と、平均粒子径 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Al 粒子を、モル比が $TiC:Ti:Si:Al = 2:2:1.2:0.3$ となるように混合後、不活性ガス雰囲気中、 1100°C 以上 1300°C 以下の温度範囲で無加圧加熱してから、解砕又は粉碎して、 Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末を作製する工程と、平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Ti 粒子と、平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Si 粒子と、平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の TiC 粒子を、モル比が $TiC:Ti:Si = 2:2:1.2$ となるように混合した大径化用混合粉末を、前記 Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末に対して 10 重量部 以上 50 重量部 以下の範囲で混合後、不活性ガス雰囲気中、 1300°C 以上 1400°C 以下の温度範囲で無加圧加熱してから、解砕又は粉碎して、大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体を製造する工程と、を有することを特徴とする大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体の製造方法。

【0012】

(4) 化学式 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ($0 < x < 1$) で表される材料からなり、平面視最大径が 150 nm 超で、厚さが 150 nm 以下であることを特徴とする大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシート。

(5) (1) 又は (2) に記載の大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体をアルカリ水溶液に浸漬してから、超音波照射することを特徴とする大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートの製造方法

【発明の効果】

【0013】

本発明の大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体は、粒度分布における累積体積が 10% となる粒子径 $D_{10\%}$ が $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上、かつ累積体積が 50% となる粒子径 $D_{50\%}$ が $2.8\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ累積体積が 90% となる粒子径 $D_{90\%}$ が $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上である構成なので、大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を提供でき、これを用いて大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートを容易に製造できる。

【0014】

本発明の大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体の製造方法は、平均粒子径 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Ti 粒子と、平均粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Si 粒子と、平均粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の TiC 粒子と、平均粒子径 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Al 粒子を、モル比が $TiC:Ti:Si:Al = 2:2:1.2:0.3$ となるように混合後、不活性ガス雰囲気中、 1100°C 以上 1300°C 以下の温度範囲で無加圧加熱してから、解砕又は粉碎して、 Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末を作製する工程と、平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Ti 粒子と、平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Si 粒子と、平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の TiC 粒子を、モル比が $TiC:Ti:Si = 2:2:1.2$ となるように混合した大径化用混合粉末を、前記 Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末に対して 10 重量部 以上 50 重量部 以下の範囲で混合後、不活性ガス雰囲気中、 1300°C 以上 1400°C 以下の温度範囲で無加圧加熱してから、解砕又は粉碎して

、大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体を製造する工程と、を有する構成なので、粒度分布における累積体積が10%となる粒子径 $D_{10\%}$ 径が $1.6\mu m$ 以上、かつ累積体積が50%となる粒子径 $D_{50\%}$ 径が $2.8\mu m$ 以上かつ累積体積が90%となる粒子径 $D_{90\%}$ が $5.0\mu m$ 以上である大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体を容易に製造できる。

【0015】

本発明の大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートは、化学式 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ($0 < x < 1$) で表される材料からなり、平面視最大径が $150nm$ 超で、厚さが $150nm$ 以下である構成なので、均一な大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートを提供できる。

【0016】

本発明の大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートの製造方法は、先に記載の大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体をアルカリ水溶液に浸漬してから、超音波照射する構成なので、先に記載の大径 Ti_3SiC_2 層状粒子をナノシート作製の原料粉末として用い、これを層分離させて、均一な大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートを容易に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体の一例を示す拡大模式図である。

【図2】本発明の実施形態である大径 Ti_3SiC_2 層状粒子の一例を示す図であって、(a)は平面図であり、(b)は(a)のA-A'線における断面図である。

【図3】図2のB部拡大図である。

【図4】本発明の大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体の製造方法の一例を示すフローチャート図である。

【図5】本発明の実施形態である大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートの一例を示す図であって、(a)は平面図であり、(b)は(a)のD-D'線における断面図である。

【図6】図5のE部拡大図である。

【図7】実施例1の第1の粉末(大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体)の電子顕微鏡写真である。

【図8】実施例1の第2の粉末(大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシート)の電子顕微鏡写真である。

【図9】実施例1の第2の粉末(大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシート)の透過型電子顕微鏡写真である。

【図10】実施例1の第2の粉末(大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシート)の電子線回折分析結果である。

【図11】実施例1の第2の粉末(大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートを含む粉体)のXRDパターンである。

【図12】実施例4の第1の粉末(大径 Ti_3SiC_2 層状粒子)の電子顕微鏡写真である。

【図13】比較例1の粒子の電子顕微鏡写真である

【図14】比較例1のナノシートの透過型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

(本発明の実施形態)

以下、添付図面を参照しながら、本発明の実施形態である大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体、大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシート及びそれらの製造方法について説明する。

【0019】

<大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体>

図1は、本発明の実施形態である大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体の一例を示す拡大模式図である。

10

20

30

40

50

図1に示すように、大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体1は、様々な形状、大きさの Ti_3SiC_2 層状粒子を含むが、平面視最大径が150nm超の大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含み、粒度分布における累積体積が10%となる粒子径 $D_{10\%}$ が1.6 μm 以上、かつ累積体積が50%となる粒子径 $D_{50\%}$ が2.8 μm 以上かつ累積体積が90%となる粒子径 $D_{90\%}$ が5.0 μm 以上とされている。

この Ti_3SiC_2 層状粒子で構成された粉末は、固結凝集がほとんどなく、容易に大径 Ti_3SiC_2 層状粒子に解砕できる。さらに、微細層状粒子の含有率を少なくすることにより、安定して、本発明の一つである大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートを製造できる。固結凝集は、それぞれの粒子表面の一部が焼結によって強く結合している状態を示し、固結凝集が強いと容易にそれぞれの層状粒子に解砕できない。

10

【0020】

図2は、本発明の実施形態である大径 Ti_3SiC_2 層状粒子の一例を示す図であって、(a)は平面図であり、(b)は(a)のA-A'線における断面図である。

図2(a)に示すように、本発明の実施形態である大径 Ti_3SiC_2 層状粒子10は、平面視略多角形状の層状粒子である。平面視略多角形状に限られるものではなく、平面視楕円形状等であってもよい。長径 d_x 、短径 d_y 、厚さ d_z とされている。

【0021】

図2(b)に示すように、大径 Ti_3SiC_2 層状粒子10は、板状部21、22、23、24、25、26が積層されてなる。6つの板状部が積層された構成を示したが、板状部の数はこれに限られるものではない。

20

図3は、図2のB部拡大図である。

図3に示すように、板状部21は、 Ti_3SiC_2 単一相からなり、Si層が Ti_6C 八面体に挟まれてなる Ti_3SiC_2 結晶構造を有している。

不純物として含まれるTiC濃度が1重量%以下であることが好ましい。

【0022】

<大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体の製造方法>

図4は、本発明の実施形態である大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体の製造方法の一例を示すフローチャート図である。

図4に示すように、本発明の実施形態である大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体の製造方法は、 Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末作製工程S1と、大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体製造工程S2と、を有する。

30

【0023】

(Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末作製工程S1)

この工程では、まず、平均粒子径30 μm 以上50 μm 以下のTi粒子と、平均粒子径5 μm 以上20 μm 以下のSi粒子、平均粒子径1 μm 以上5 μm 以下のTiC粒子、平均粒子径30 μm 以上50 μm 以下のAl粒子を、モル比がTiC:Ti:Si:Al=2:2:1.2:0.3となるように混合する。

【0024】

平均粒子径30 μm 未満、50 μm 超のTi粒子を用いた場合、平均粒子径5 μm 未満、15 μm 超のSi粒子を用いた場合、平均粒子径1 μm 未満、5 μm 超のTiC粒子を用いた場合、及び平均粒子径30 μm 未満、50 μm 超のAl粒子を用いた場合にはいずれも、未反応の材料が残留したり、分解生成物が析出して、 Ti_3SiC_2 単一相を得ることができない。

40

【0025】

モル比はTiC:Ti:Si:Al=2:2:1.2:0.3とする。それぞれの値で、 $\pm 10\%$ 以内となる範囲としてもよい。

なお、Al粒子は酸素ゲッターであり、製造工程において、自らが酸化し、 Ti_3SiC_2 の酸化を防止して、不純物の発生を抑制する。

【0026】

次に、不活性ガス雰囲気中、前記混合粉末を、1100 $^{\circ}C$ 以上1300 $^{\circ}C$ 以下の温度範

50

囲で無加圧加熱してから、解砕又は粉碎して、 Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末を作製する。

【0027】

不活性ガスとは、例えば、アルゴンガスである。酸素含有ガス雰囲気では、 Ti_3SiC_2 の酸化が生じる。

【0028】

無加圧加熱温度が、 1100°C 以上 1300°C 以下の範囲内であることが好ましい。これにより、 Ti_3SiC_2 単一相からなる Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末を作成することができる。 1100°C 未満では、未反応の材料が残留する。 1300°C 超では、得られた粉末の固結凝集が強く解砕が容易ではない。 1200°C 以上 1300°C 以下とすることがより好ましい。 1200°C 以上 1250°C 以下とすることがさらに好ましい。

10

【0029】

解砕は、例えば、 Al_2O_3 乳鉢ですりつぶして、粉体化する処理である。また、粉碎は、例えば、ヘキサン溶媒に分散して、 400rpm で、 10h 、遊星ボールミルを用い、粉体化する処理である。解砕に比べ、粉碎では、粒子径をより小さくできる。

解砕又は粉碎により、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 未満の Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末を作製する。

【0030】

Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末の平均粒子径が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましい。

20

一方、平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 未満では、大径化困難となる。また、平均粒子径 $3.0\mu\text{m}$ 超では、大径化用混合粉末の均一混合が困難となる。

【0031】

(大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体製造工程 S2)

この工程では、平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の Ti 粒子と、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の Si 粒子と、平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下の TiC 粒子を、モル比が $TiC:Ti:Si=2:2:1.2$ となるように混合した大径化用混合粉末を、前記 Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末に対して 10 重量部以上 50 重量部以下の範囲で混合後、不活性ガス雰囲気中、 1300°C 以上 1400°C 以下の温度範囲で無加圧加熱してから、解砕又は粉碎して、大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体を製造する。

30

【0032】

1300°C 未満では、大径化が困難であり、大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を作成できない。 1400°C が Ti_3SiC_2 の分解温度なので、 1400°C 超では Ti_3SiC_2 の分解が生じる場合がある。

【0033】

また、前記 Ti_3SiC_2 無加圧加熱体粉末に対して大径化用混合粉末を混合する割合を 10 重量部未満又は 50 重量部超の範囲とすると、大径化できずに、微小粒子が残存する。

【0034】

40

以上の工程により、粒度分布における累積体積が 10% となる粒子径 $D_{10\%}$ が $1.6\mu\text{m}$ 以上、かつ累積体積が 50% となる粒子径 $D_{50\%}$ が $2.8\mu\text{m}$ 以上かつ累積体積が 90% となる粒子径 $D_{90\%}$ が $5.0\mu\text{m}$ 以上である大径 Ti_3SiC_2 層状粒子からなる粉体を製造することができる。

【0035】

<大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシート>

図5は、本発明の実施形態である大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートの一例を示す図であって、(a) は平面図であり、(b) は (a) の $D-D'$ 線における断面図である。

図5(a) に示すように、本発明の実施形態である大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシート30は、平面視略多角形状のシート状材料である。平面視略多角形状に限られるもので

50

はなく、平面視楕円形状等であってもよい。長径 d_x 、短径 d_y 、厚さ d_z とされている。

平面視最大径 d_x が150nm超で、厚さ d_z が150nm以下である。

均一なナノシートとするためには、平面視最大径 d_x は、150nm超5 μ m以下とし、厚さ d_z は、50nm以上100nm以下とすることがより好ましい。

【0036】

図6は、図5(b)のE部拡大図である。

図6に示すように、大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシート30は、化学式 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ($0 < x < 1$) 単一相からなり、Si層が Ti_6C 八面体に挟まれてなる Ti_3SiC_2 結晶構造を有している。Si欠陥を有している。

10

不純物として含まれるTiC濃度が1重量%以下であることが好ましい。

【0037】

<大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートの製造方法>

本発明の実施形態である大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシートの製造方法は、アルカリ水溶液浸漬工程と、超音波照射工程と、を有する。

【0038】

(アルカリ水溶液浸漬工程)

この工程では、本発明の実施形態である大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体1をアルカリ水溶液に浸漬する。

アルカリ水溶液としては、例えば、5モル%水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を用いる。水酸化ナトリウムにより、Ti-Si結合の弱い部分が切断され、大径 Ti_3SiC_2 層状粒子のSi層からSiイオンが溶出され、Si層に欠陥が生じる。

20

【0039】

浸漬時間は、5時間以上とすることが好ましく、6時間以上24時間以下とすることがより好ましい。

浸漬後、例えば、6時間攪拌してから、12時間放置する。

攪拌時間、放置時間はこれに限られるものではないが、一定の大きさのナノシートを剥離させるためには、6時間以上攪拌することが好ましく、10時間以上攪拌することがより好ましい。また、12時間以上放置することが好ましく、20時間以上放置することがより好ましい。

30

放置後、蒸留水でpH6~8の範囲になるまで洗浄する。

【0040】

(超音波照射工程)

この工程では、Ti-Si結合の弱い部分が切断された後、超音波照射を行う。

超音波照射時間は、層分離を十分行うためには、1時間以上とすることが好ましく、製造工程を短時間にして、層分離をより十分行うためには、3時間以上10時間以下とすることがより好ましい。

例えば、超音波照射を45分、蒸留水で洗浄、を所定の累積照射時間に到達するまで繰り返す。

【0041】

40

超音波照射すると、層状粒子が互いに衝突し、結合力が弱まった層で剥離する。

剥離はすべてのSi層で生じる可能性があるが、層状分子を構成する板状部ごとに、まず、剥離が生ずると考えられる。板状部それぞれが、ナノシートを形成する。例えば、平面視最大径 d_x が150nm超で、厚さ d_z が150nm以下の板状部21が、大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシート30とされる。

【0042】

本発明の実施形態である大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体、大径 $Ti_3Si_{1-x}C_2$ ナノシート及びそれらの製造方法は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で、種々変更して実施することができる。本実施形態の具体例を以下の実施例で示す。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

50

【実施例】

【0043】

(実施例1)

まず、TiC (3 μm、高純度化学)、Ti (35 μm、高純度化学)、Si (5 μm、No. 600、山石金属)、Al (30 μm、高純度化学)の混合粉末 (TiC : Ti : Si : Al = 2 : 1 : 1.2 : 0.3、モル比)をAr気流中、1200℃で焼成し、Al₂O₃乳鉢で解砕して、混合粉末 (TSC粉末)を得た。

【0044】

XRD (X-ray diffraction)で、得られた粉末はTi₃SiC₂単一相であることを確認した。なお、AlはTi、Si、TiCよりも酸化しやすく、Ti、Si、TiCの酸化を防ぐために添加した。

10

【0045】

次に、50重量部の混合粉末 (TSC粉末)を、50重量部のTiC、Ti、Siからなる別の混合粉末 (TiC : Ti : Si = 2 : 1 : 1.2、モル比：以下、SP粉末という。)と、均一混合した。Ar気流中、1400℃で、無加圧焼成 (無加圧加熱)し、Al₂O₃乳鉢で解砕して、実施例1の第1の粉末 (大径Ti₃SiC₂層状粒子を含む粉体)が得られた。

【0046】

得られた粉末について、XRD、電子顕微鏡観察を行った。

XRDの結果から、得られた粉末は、Ti₃SiC₂単一相であることを確認した。

20

図7は、実施例1の第1の粉末 (大径Ti₃SiC₂層状粒子)の電子顕微鏡写真 (二次電子像)である。層状に著しく成長した大径Ti₃SiC₂層状粒子を観察できた。

【0047】

電子顕微鏡観察結果から、500個の粒子の長軸と短軸の長さを測定し、その平均を粒子径と定義した。

次に、前記粒子の半径Rを用いて、 $V = (4\pi R^3) / 3$ から、500個の粒子それぞれの体積 (容量) V_n を ($n = 1 \sim 500$ 、自然数)算出した。

次に、500個の粒子の体積の合計 V_{SUM} を算出した。

次に、500個の粒子それぞれについて、 (V_n / V_{SUM}) (%)を算出した。

次に、xとして粒子径R、yとして累積体積分佈 (V_n / V_{SUM}) (%) (0 ~ 100%)として、xyプロットして、容量の累積分布曲線を作成した。

30

次に、容量の累積分布曲線から、累積体積分佈 (V_n / V_{SUM}) (%) = 90%のときの粒子径を90%累積径 (D90%)とし、累積体積分佈 (V_n / V_{SUM}) (%) = 50%のときの粒子径を50%累積径 (D50%)とし、累積体積分佈 (V_n / V_{SUM}) (%) = 10%のときの粒子径を10%累積径 (D10%)として算出した。

【0048】

表1に、実施例1の第1の粉末 (大径Ti₃Si_{1-x}C₂層状粒子を含む粉体)の実験条件、実験結果 (粒度分布)を記載した。なお、実施例2 ~ 6及び比較例1 ~ 5についても合わせて記載している。

【0049】

40

【表 1】

	焼成温度 (℃)	TSC粉末 (重量部)	SP粉末 (重量部)	D90% (μm)	D50% (μm)	D10% (μm)	固結凝集 の有無	TSC粉末 合成温度(℃)
実施例1	1400	5	5	8.0	6.0	3.5	○	1200
実施例2	1350	5	5	5.0	3.7	2.5	○	1200
実施例3	1300	5	5	5.0	2.8	1.6	○	1200
実施例4	1300	6	4	6.5	4.3	2.6	○	1200
実施例5	1300	7	3	5.0	3.5	2.0	○	1200
実施例6	1300	9	1	5.0	2.8	1.9	○	1200
比較例1	未実施	未実施	未実施	4.0	2.8	1.6	○	1200
比較例2	未実施	未実施	未実施	4.8	3.0	1.7	△	1300
比較例3	未実施	未実施	未実施	4.8	3.4	1.6	×	1400
比較例4	1200	5	5	4.2	3.0	1.8	○	1200
比較例5	1300	9.5	0.5	4.5	3.0	1.9	○	1200

10

【0050】

次に、5モル%水酸化ナトリウム水溶液、500mLに0.5gの層状に成長した Ti_3SiC_2 粉末を添加し、6時間攪拌した。12時間放置した後、蒸留水で洗浄、をpH7になるまで繰り返した。その後、超音波照射を累計で6時間行った。その後、乾燥して、実施例1の第2の粉末（大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシートを含む粉体）が得られた。

20

【0051】

次に、乾燥後の実施例1の第2の粉末（大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシートを含む粉体）を電子顕微鏡観察した。

図8は、実施例1の第2の粉末（大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシートを含む粉体）の電子顕微鏡写真である。実施例1の粉末はナノシートの凝集物であった。厚さ約100～130nmのナノシートを確認できた。

【0052】

次に、乾燥後の実施例1の第2の粉末（大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシートを含む粉体）を超音波分散したコロイド溶液を用いて、透過型電子顕微鏡観察を行った。平面視最大径 d_x が150nm超の均一な大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシートを多く観察できた。平面視径が1 μm 以上の大きさのナノシートも観測できた。

30

図9は、実施例1の第2の粉末（大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシートを含む粉体）の透過型電子顕微鏡写真である。層状に著しく成長し、平面視径が1 μm 以上の大きさのナノシートを観測できている。

【0053】

図10は、実施例1の第2の粉末（大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシートを含む粉体）の電子線回折分析結果であり、図11は、実施例1の第2の粉末（大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシートを含む粉体）のXRDパターンである。表2は、実施例1の第2の粉末（大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシートを含む粉体）の化学分析の定量分析結果である。 $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.8}\text{C}_2$ に相当する。これらの結果から、実施例1の第2の粉末に含まれるナノシートが $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ からなることを確認した。

40

【0054】

【表 2】

	Ti (mass%)	Si (mass%)	C (mass%)
$\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシート	75	11.7	12
Ti_3SiC_2 の理論量	73.1	14.4	12.2

50

【0055】

(実施例2)

焼成温度を1350℃とした他は実施例1と同様にして、実施例2の第1の粉末（大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体）を得た。

【0056】

XRDで、得られた粉末は、 Ti_3SiC_2 単一相であることを確認した。また、電子顕微鏡により、層状に成長した粒子であることを確認した。

実施例1と同様にして、容量の累積分布曲線を作成し、90%累積径（D90%）、50%累積径（D50%）、10%累積径（D10%）を算出した。

【0057】

(実施例3)

焼成温度を1300℃とした他は実施例1と同様にして、実施例3の第1の粉末（大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体）を得た。

【0058】

XRDで、得られた粉末は、 Ti_3SiC_2 単一相であることを確認した。また、電子顕微鏡により、層状に成長した粒子であることを確認した。

実施例1と同様にして、90%累積径（D90%）、50%累積径（D50%）、10%累積径（D10%）を算出した。結果を表1に示した。

【0059】

(実施例4)

60重量部の混合粉末（TSC粉末）と40重量部のSP粉末を用い、焼成温度を1300℃とした他は実施例1と同様にして、実施例4の第1の粉末（大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体）を得た。

XRDで、得られた粉末は、 Ti_3SiC_2 単一相であることを確認した。

図12は、実施例4の第1の粉末（大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体）の電子顕微鏡写真（二次電子像）である。層状に成長した粒子であることを確認した。

実施例1と同様にして、90%累積径（D90%）、50%累積径（D50%）、10%累積径（D10%）を算出した。

【0060】

(実施例5)

70重量部の混合粉末（TSC粉末）と30重量部のSP粉末を用い、焼成温度を1300℃とした他は実施例1と同様にして、実施例5の第1の粉末（大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体）を得た。

XRDで、得られた粉末は、 Ti_3SiC_2 単一相であることを確認した。

実施例1と同様にして、90%累積径（D90%）、50%累積径（D50%）、10%累積径（D10%）を算出した。

【0061】

(実施例6)

90重量部の混合粉末（TSC粉末）と10重量部のSP粉末を用い、焼成温度を1300℃とした他は実施例1と同様にして、実施例6の第1の粉末（大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体）を得た。

XRDで、得られた粉末は、 Ti_3SiC_2 単一相であることを確認した。

実施例1と同様にして、90%累積径（D90%）、50%累積径（D50%）、10%累積径（D10%）を算出した。

【0062】

(比較例1)

TiC （3 μm 、高純度化学）、 Ti （35 μm 、高純度化学）、 Si （5 μm 、山石金属）、 Al （38 μm 、高純度化学）の混合粉末（ $TiC:Ti:Si:Al=2:1:1.2:0.3$ 、モル比）を Ar 気流中、1200℃で焼成し、 Al_2O_3 乳鉢で解砕して、比較例1の第1の粉末（ Ti_3SiC_2 粉末）を得た。

10

20

30

40

50

これは、公知の方法で作製した粉末である。

【0063】

XRDで、得られた粉末は、 Ti_3SiC_2 単一相であることを確認した。

図13は、比較例1の第1の粉末の電子顕微鏡写真（二次電子像）である。

実施例1と同様にして、90%累積径（D90%）、50%累積径（D50%）、10%累積径（D10%）を算出した。

【0064】

5モル%水酸化ナトリウム水溶液、500mLに0.5gの比較例1の第1の粉末（ Ti_3SiC_2 粉末）を添加し、6時間攪拌してから、12時間放置した。

次に、超音波照射を45分を行い、蒸留水で洗浄することをpH7になるまで繰り返した。

その後、乾燥して、比較例1の第2の粉末が得られた。

乾燥後の粉末を用いて、透過型電子顕微鏡観察を行った。

図14は、比較例1の第2の粉末の透過型電子顕微鏡写真である。

また、得られた粉末は、電子線回折分析から TiC であることを確認した。

【0065】

（比較例2）

比較例1における焼成温度を1300℃とした以外は、比較例1と同様に作製した。これは公知の方法で作製した粉末である。比較例1で得た粉末に比べて、わずかに大径化しているが、十分ではない。さらに、比較例1で得た粉末に比べて、固結凝集が進行し、解

【0066】

（比較例3）

比較例1における焼成温度を1400℃とした以外は、比較例1と同様に作製した。これは公知の方法で作製した粉末である。比較例1で得た粉末に比べて、わずかに大径化しているが、十分ではない。さらに、比較例1で得た粉末に比べて、固結凝集が進行し、解

【0067】

（比較例4）

焼成温度を1200℃とした他は実施例1と同様にして、比較例4の第1の粉末を得た。

XRDで、得られた粉末は、 Ti_3SiC_2 単一相であることを確認した。

実施例1と同様にして、90%累積径（D90%）、50%累積径（D50%）、10%累積径（D10%）を算出した。

【0068】

（比較例5）

95重量部の混合粉末（TSC粉末）と5重量部のSP粉末を用い、焼成温度を1300℃とした他は実施例1と同様にして、比較例5の第1の粉末（大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体）を得た。

XRDで、得られた粉末は、 Ti_3SiC_2 単一相であることを確認した。

実施例1と同様にして、90%累積径（D90%）、50%累積径（D50%）、10%累積径（D10%）を算出した。

【産業上の利用可能性】

【0069】

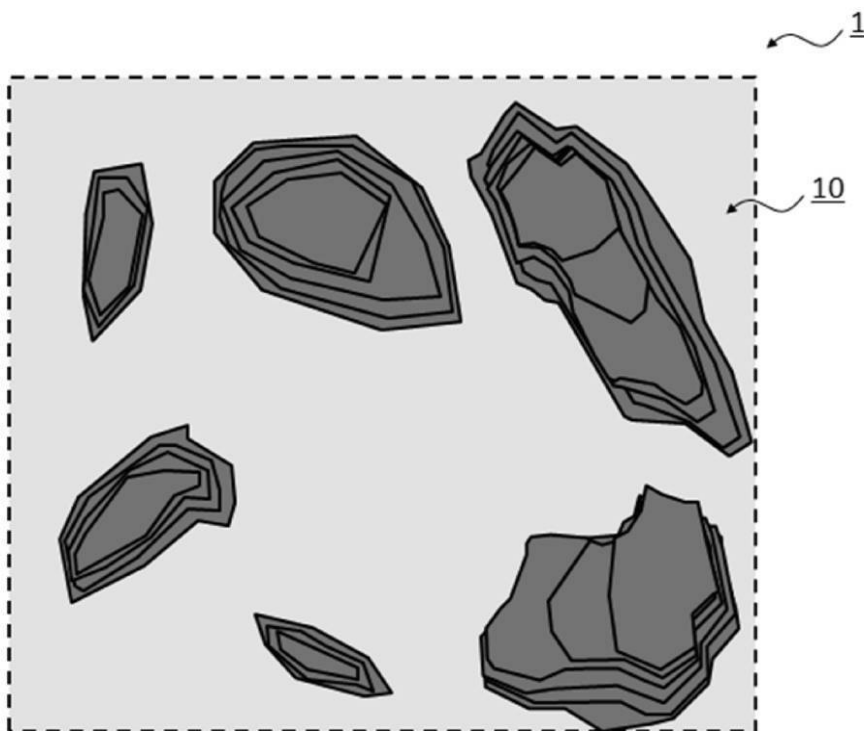
本発明の大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体及び大径 $Ti_{3-x}Si_1-xC_2$ ナノシートは、導電性、耐酸化性、耐熱性に優れ、酸素含有雰囲気中、100℃以上900℃以下で使用する導電材料として最適に用いることができる。さらに、強磁場中電気泳動法などで配向堆積させることにより、薄い導電材料のパターニングも可能な将来性のある材料である。よって、本発明は、電子材料産業、電子部品・機器産業等において利用可能性

【符号の説明】

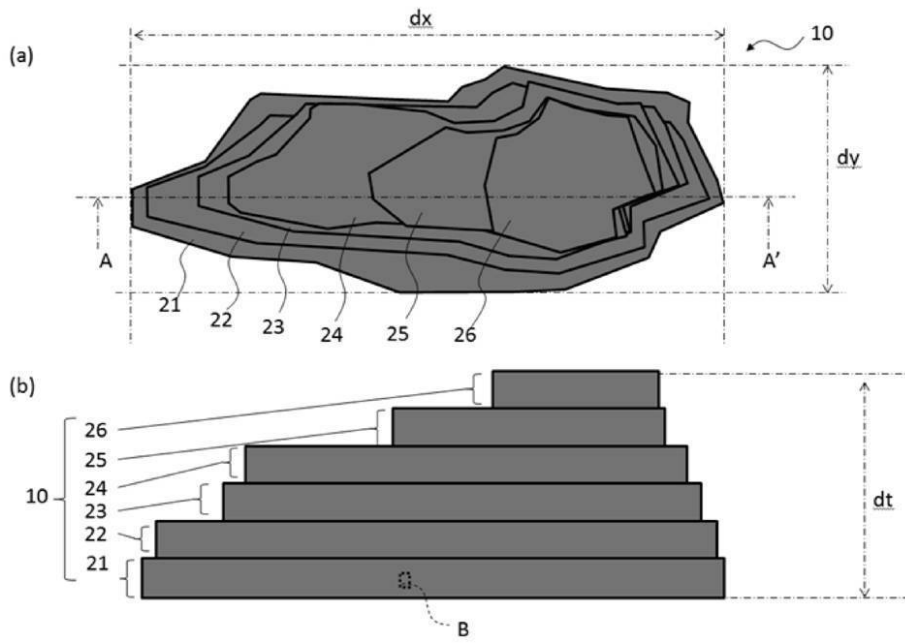
【0070】

1…大径 Ti_3SiC_2 層状粒子を含む粉体、10…大径 Ti_3SiC_2 層状粒子、21、22、23、24、25、26…板状部、30…大径 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1-x}\text{C}_2$ ナノシート。

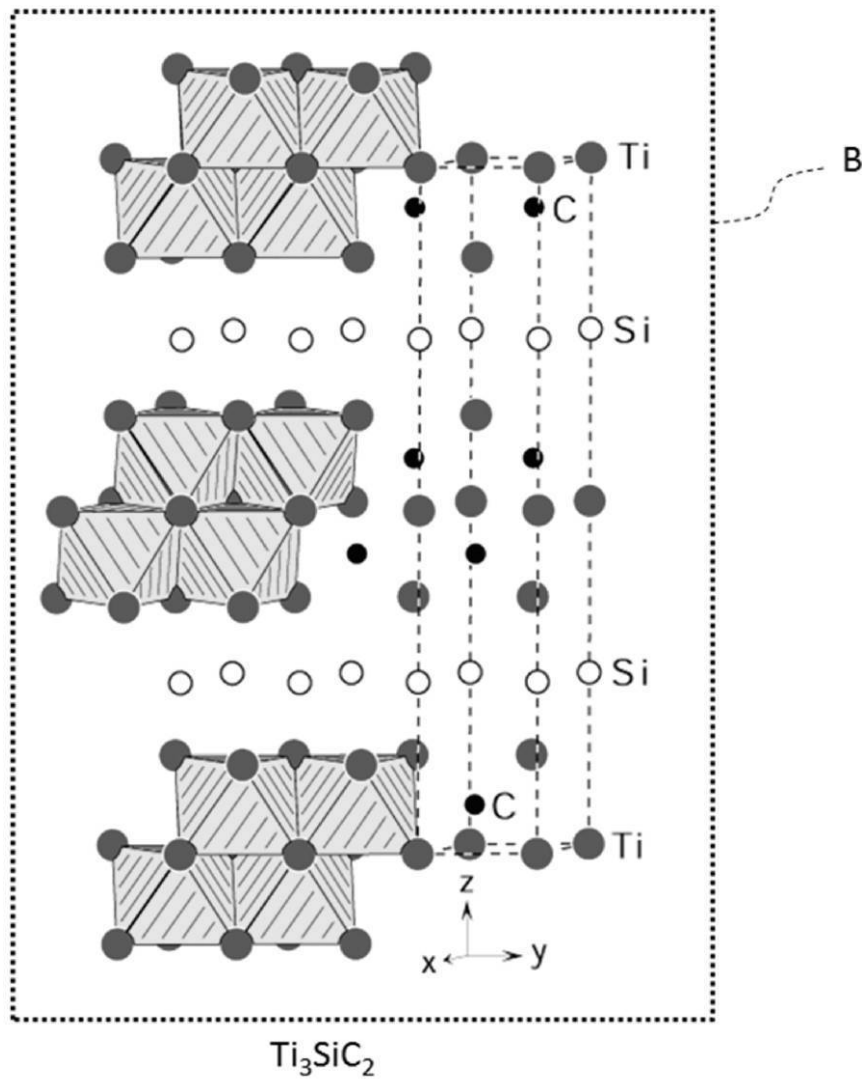
【図1】



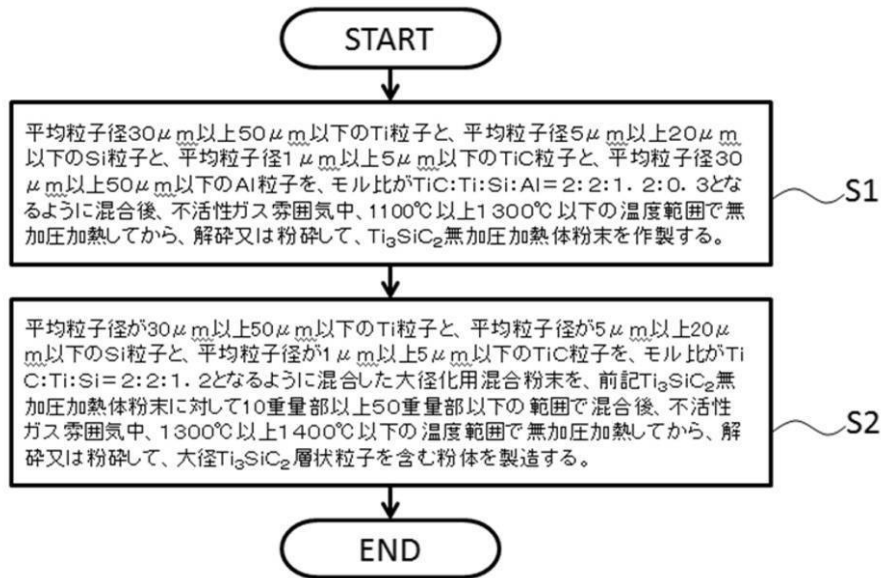
【図 2】



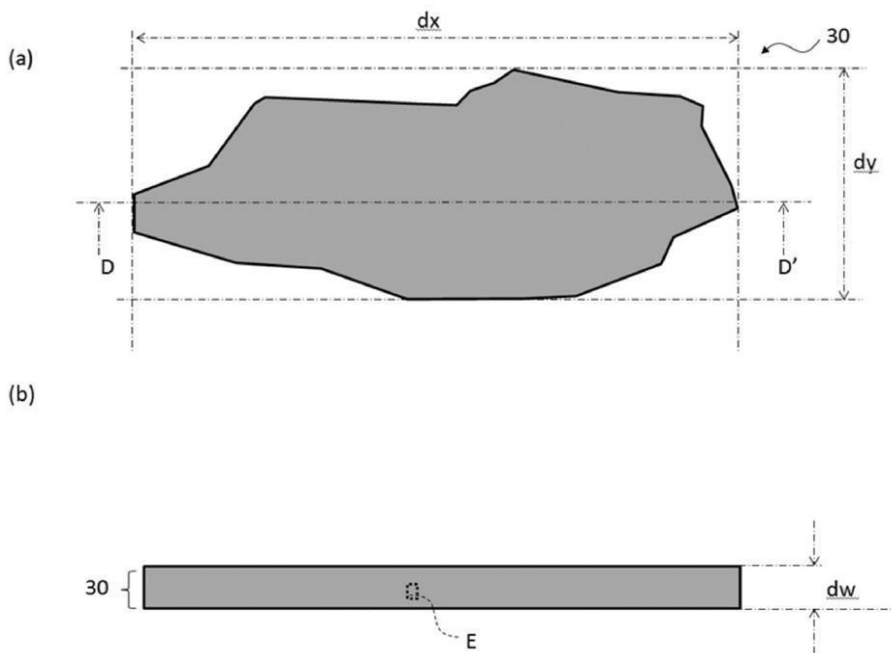
【図 3】



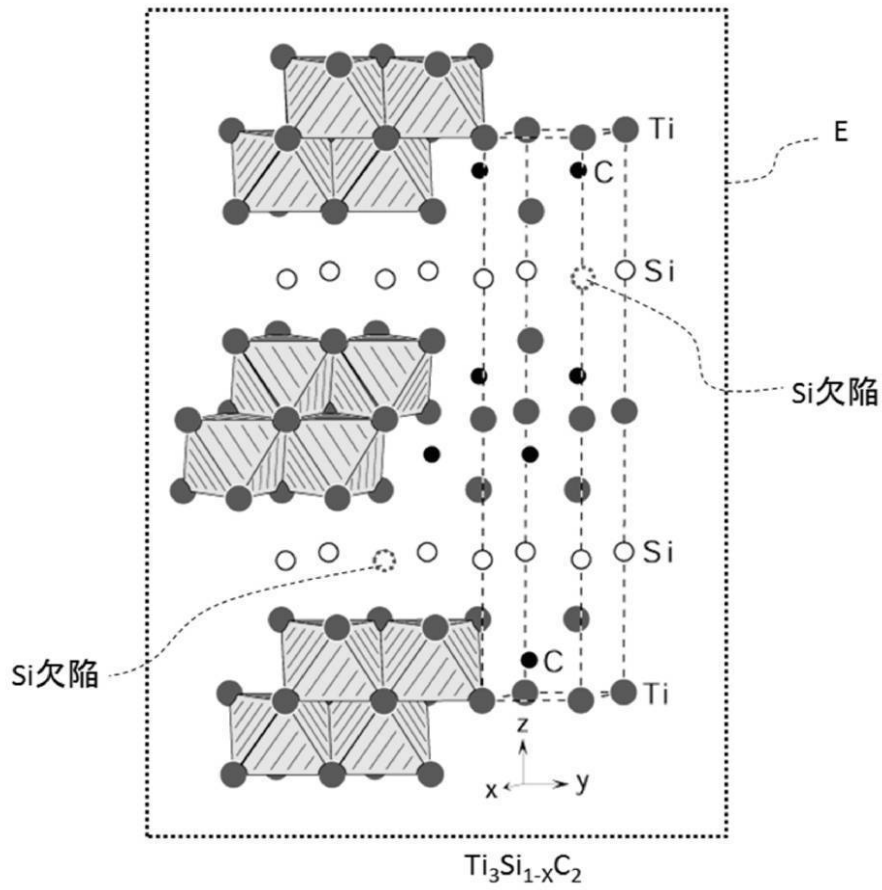
【図 4】



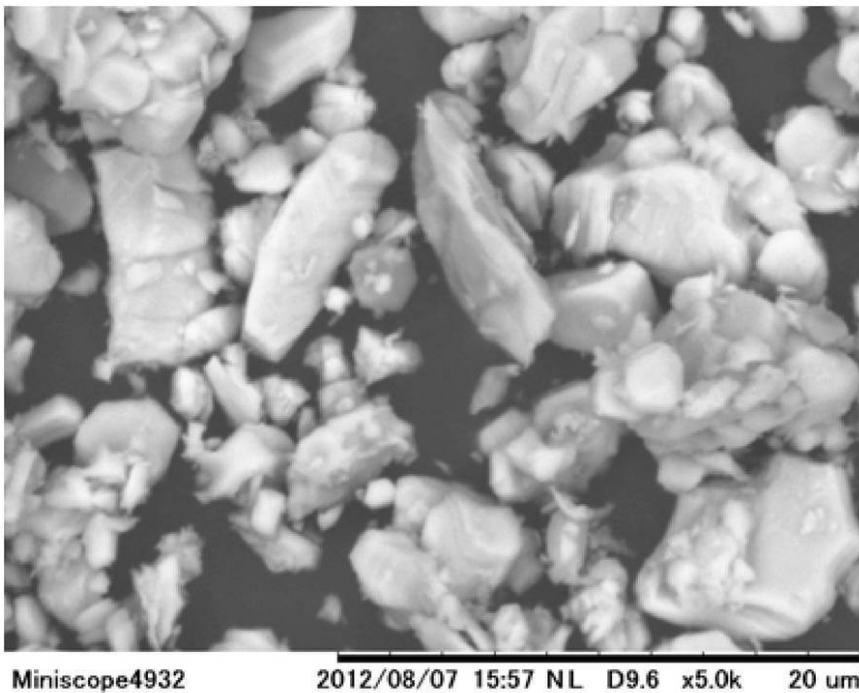
【図 5】



【図 6】



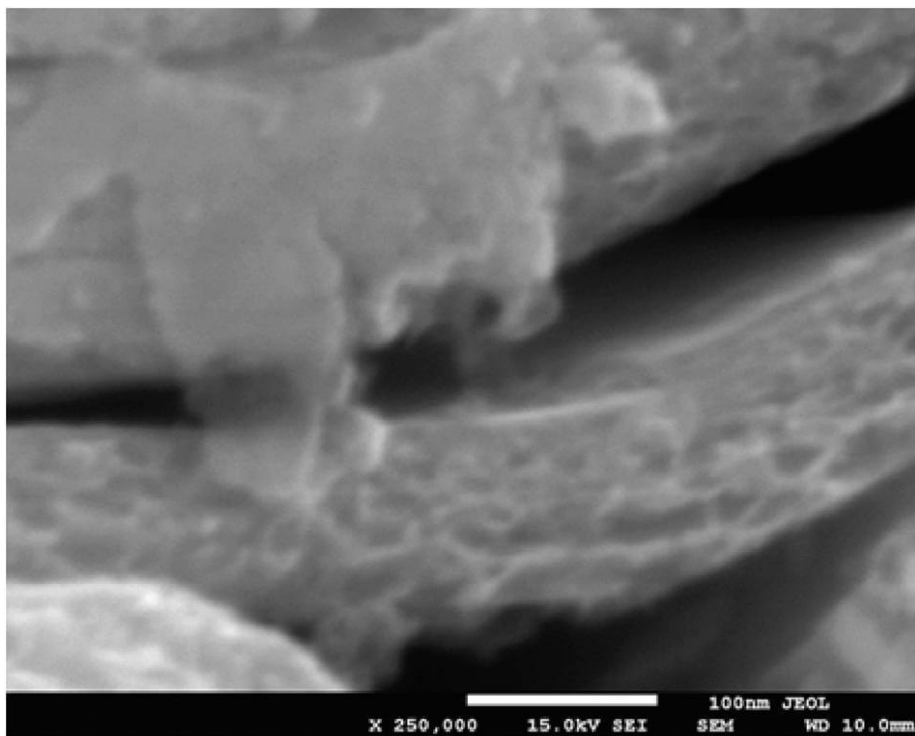
【図 7】



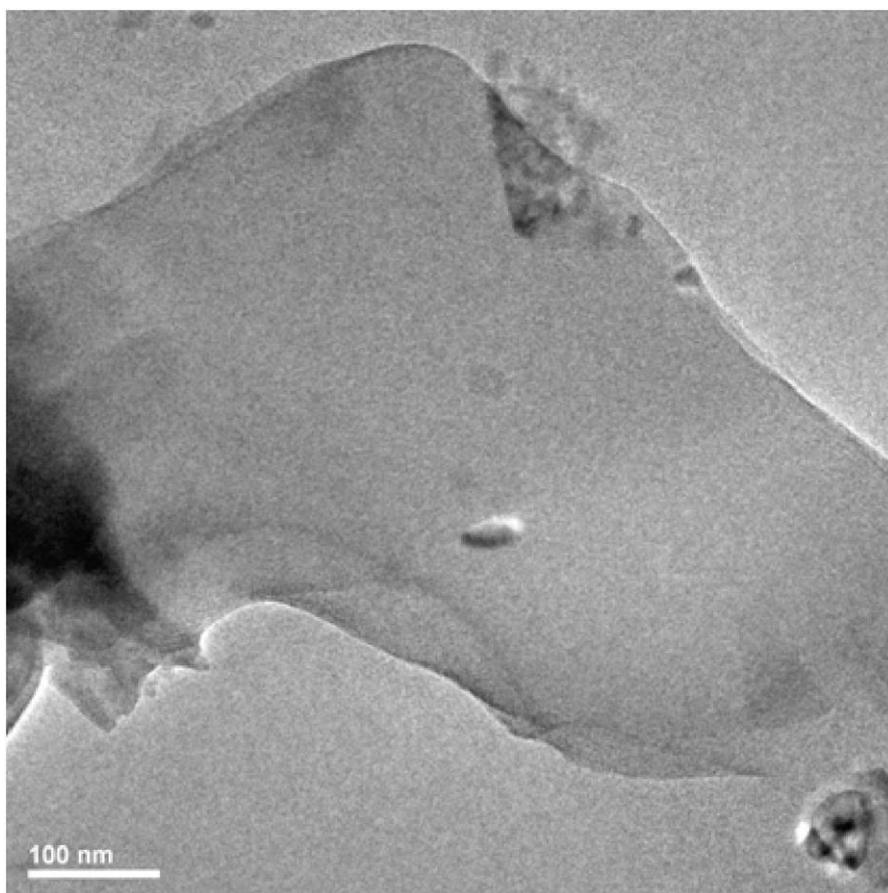
Miniscope4932

2012/08/07 15:57 NL D9.6 x5.0k 20 μm

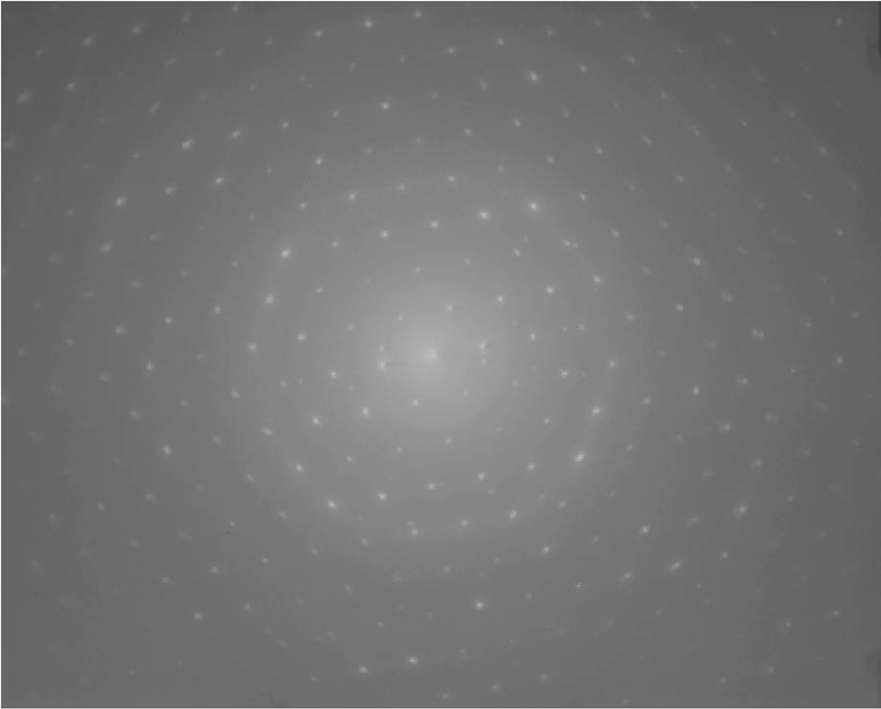
【図 8】



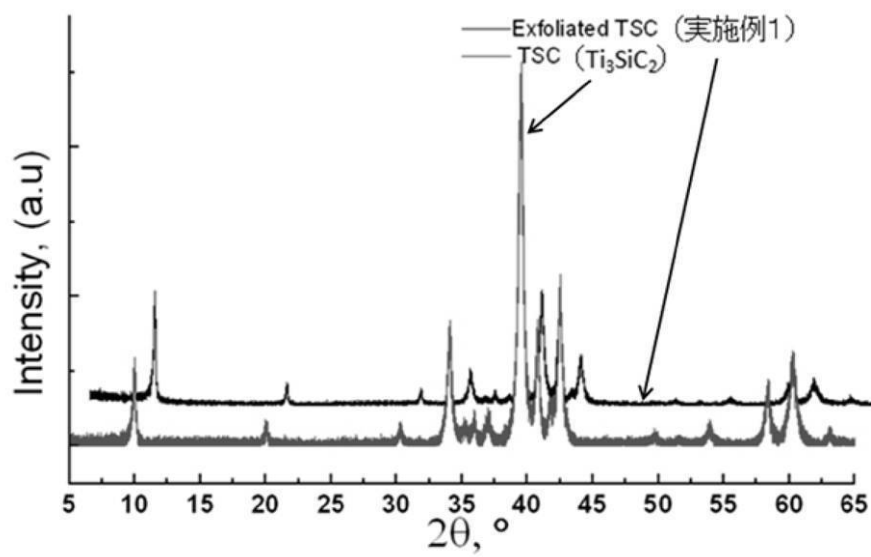
【図 9】



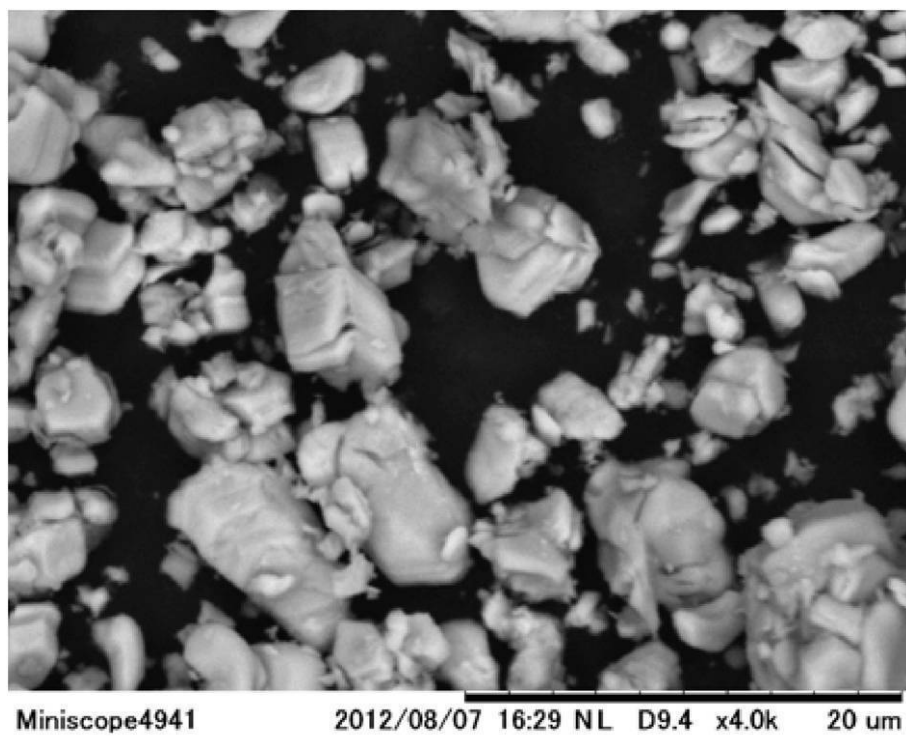
【図 1 0】



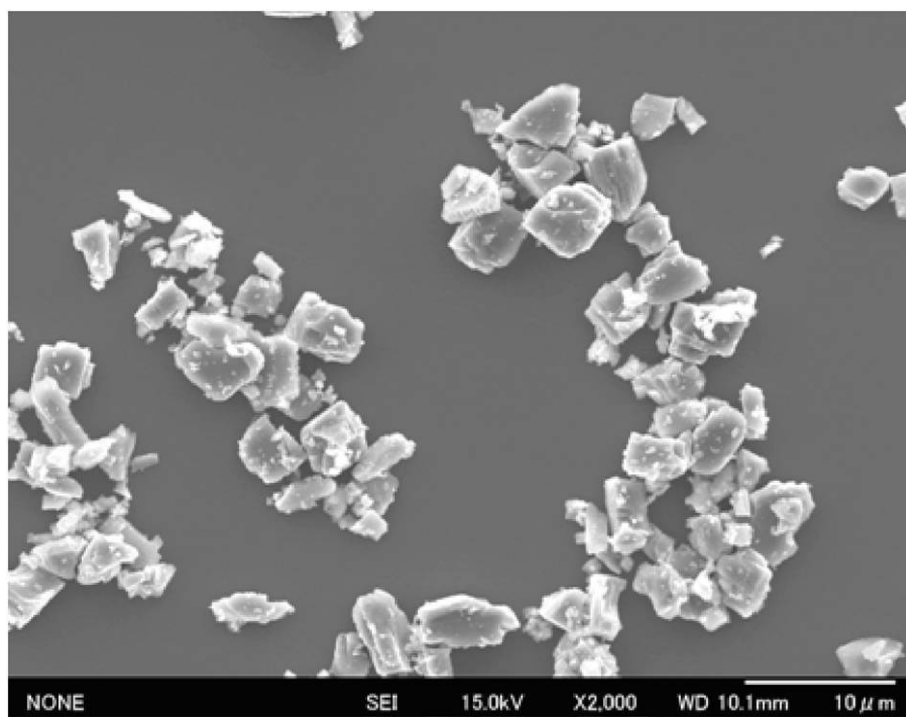
【図 1 1】



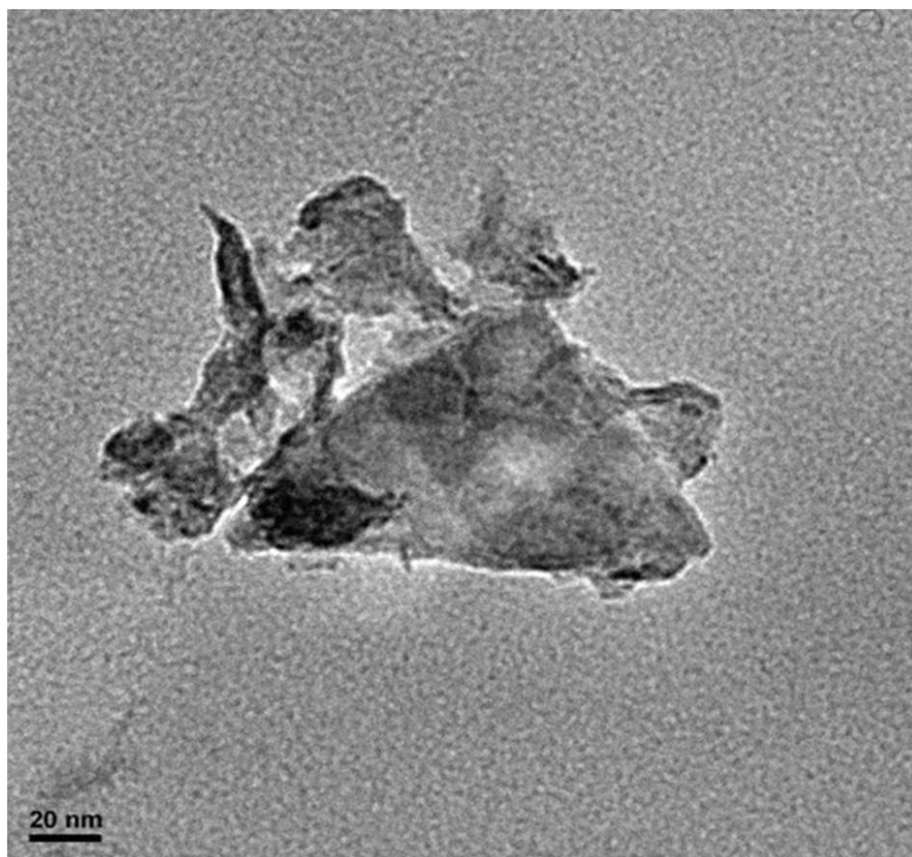
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 14】



フロントページの続き

(72)発明者 エスチリ メイディ

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 鈴木 達

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 4G146 MA18 MB02 MB03 MB09 MB18A MB18B MB19A MB19B MB27 NA02
NA04 NA21 NA25 NA28 NB06 NB08 NB09 NB10 NB14 NB18
PA07 PA08 PA15