

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6777576号
(P6777576)

(45) 発行日 令和2年10月28日(2020.10.28)

(24) 登録日 令和2年10月12日(2020.10.12)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 B 21/06 (2006.01) C O 1 B 21/06 A

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2017-60801 (P2017-60801)	(73) 特許権者	000000240
(22) 出願日	平成29年3月27日 (2017. 3. 27)		太平洋セメント株式会社
(65) 公開番号	特開2018-162188 (P2018-162188A)		東京都文京区小石川一丁目1番1号
(43) 公開日	平成30年10月18日 (2018.10.18)	(74) 代理人	110000084
審査請求日	令和1年9月24日 (2019.9.24)		特許業務法人アルガ特許事務所
		(74) 代理人	100077562
			弁理士 高野 登志雄
		(74) 代理人	100096736
			弁理士 中嶋 俊夫
		(74) 代理人	100117156
			弁理士 村田 正樹
		(74) 代理人	100111028
			弁理士 山本 博人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化タンタルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化タンタルを1400～1850 で焼成後、800～950、アンモニアガス下、アンモニアガス流量が Ta_2O_5 1gあたり0.05～0.8L/minで窒化することを特徴とする窒化タンタルの製造方法。

【請求項2】

加熱温度()と加熱時間(hr)の積が10000～25000になる時間、アンモニアガス下窒化する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

光吸収率が60%以上で620～680nmの吸収波長の可視光を吸収し、かつ酸素含有量が0.85質量%以下である窒化タンタル。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光吸収率の高い窒化タンタルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

窒化タンタルは、顔料、誘電体や超電導体などとして使用される金属窒化物である。さらに、近年では炭酸ガス排出削減、再生可能エネルギーの観点から、太陽光エネルギーを利用して、光触媒により水を分解して、水素や酸素を製造する技術に注目が集まっており

20

、窒化タンタルは光触媒として利用可能である（特許文献1）。

【0003】

光触媒は、吸収波長や光吸収率により性能が変わるため、可視光における吸収波長の長波長化、光吸収率の高い窒化タンタルが求められている。また、窒化タンタル中に酸素が含まれると、水素の発生が阻害され、酸素含有量が多くなると波長が低波長側にシフトする傾向があるため、酸素を含まない高純度の窒化タンタルが求められている。

非特許文献1では、酸化タンタルをアンモニアで800 で窒化反応させることにより、窒化タンタルを得ている。特許文献1では、酸化タンタルをアンモニア気流中、850 で25時間窒化することで窒化タンタルを得て、光触媒に用いている。

特許文献2では、酸化タンタル水和物をアンモニアで750～950 で窒化反応させることにより、酸化タンタルの窒化反応により得られる窒化タンタルより高い光吸収率を有する窒化タンタルを得ている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-233769号公報

【特許文献2】特開平6-206710号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Z. anorg. allg. chem. 334, 155～162 (1964)

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

非特許文献1では、酸化タンタルをアンモニアで800 で窒化反応させることにより、窒化タンタルを得ている。しかし、得られる窒化タンタルは、酸素を含む窒化タンタルであり、酸素含有量の低い窒化タンタルは得られない。特許文献1記載の酸化タンタルとアンモニアの製造方法を追試したところ、窒化タンタル以外に酸窒化タンタルが生成し、酸素量が多く、純度が低いことが判明した。酸窒化タンタルの吸収波長は400～450 nmであり、窒化タンタルより短波長である。これより、吸収波長は窒化タンタルのみより短波長となり、吸収波長の長波長側へのシフト効果は得られないと考えられる。

30

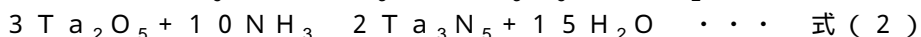
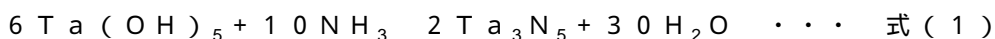
【0007】

特許文献2は、酸化タンタル水和物をアンモニアで750～950 で窒化反応して、窒化タンタルを得ている。この窒化タンタルは、酸化タンタルの窒化反応で得られる窒化タンタルより光吸収率が高くなる。しかし、酸化タンタル水和物は市販品がないため、入手が難しく、使用するためには製造しなければならない。

また、酸化タンタルの窒化反応において、酸素と水が存在すると、窒化タンタルが酸化され、酸化タンタルや酸窒化タンタルを生成する。酸化タンタル水和物の水分量から、水酸化タンタル($Ta(OH)_5$)であり、式(1)に示す窒化反応が起きる。酸化タンタルを原料としたときと同量の窒化タンタルを得るために、酸化タンタル水和物(水酸化タンタル)を原料したとき、式(2)と比較すると、酸化タンタルより酸素が多く、発生する水も多くなるため、窒化タンタルの酸化が起こりやすくなる。そのため、酸素含有量が多く、純度が低くなり、吸収波長の長波長側へのシフトは起こらないと考えられる。

40

【0008】



【0009】

従って、本発明の課題は、吸収波長が長く、光吸収率の高い窒化タンタルであり、かつ酸素含有量が少なく、単一相の窒化タンタルの工業的な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0010】

そこで本発明者は、前記課題を解決すべく検討した結果、酸化タンタルを1400～1850 で焼成した酸化タンタルを出発原料として用い、800～950 という特定の温度で一定の流量のアンモニアガスを反応させることにより、従来の窒化タンタルとは異なり、光吸収率が60%以上であり、620～750nmという可視光を吸収し、酸素含有量が少なく、かつ単相の窒化タンタルが選択的に得られることを見出した。

【0011】

すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔3〕を提供するものである。

〔1〕酸化タンタルを1400～1850 で焼成後、800～950 で、アンモニアガス下、アンモニアガス流量が Ta_2O_5 1gあたり0.05～0.8L/minで窒化する

10

ことを特徴とする窒化タンタルの製造方法。

〔2〕加熱温度()と加熱時間(hr)の積が10000～25000になる時間、アンモニアガス下窒化する請求項1記載の製造方法。

〔3〕光吸収率が60%以上であり、620～750nmの波長の可視光を吸収する窒化タンタル。

【発明の効果】

【0012】

本発明方法によれば、長波長の吸収波長と高い光吸収率を有する高純度の窒化タンタルが工業的に有利に製造できる。また、本発明の窒化タンタルは、光吸収率が60%以上で、620～750nmの波長の可視光を吸収波長と有するだけでなく、酸素含有量が少なく高純度である窒化タンタルであり、光触媒として有用である。

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の窒化タンタルの製造方法は、酸化タンタル(Ta_2O_5)を1400～1850 で焼成後、酸化タンタルを800～950 で、アンモニアガス下で窒化することを特徴とする。

【0014】

本発明の窒化反応に用いる原料は、酸化タンタルを1400～1850 で焼成した酸化タンタル(Ta_2O_5)である。このように酸化タンタルを原料として用いるにもかかわらず、本発明においては、酸化タンタルの焼成温度、アンモニアガスとの反応温度及びアンモニアガスの流量を調整することにより、最大吸収波長と光吸収率が高い窒化タンタルが得られる。

30

【0015】

酸化タンタルの焼成温度は、1400～1850 であり、好ましくは1400～1800 であり、より好ましくは1400～1600 である。1400 未満では得られる窒化タンタルの光吸収率が高くない。1850 を超えると酸化タンタルが熔融し、得られる窒化タンタルの酸素含有量が1質量%を超えることがある。

【0016】

酸化タンタルの焼成後、好ましくは冷却する。酸化タンタルの焼成から連続して窒化反応を行う場合は、冷却温度は窒化温度未満、例えば500 程度であればよい。また、窒化反応前に酸化タンタルの粉碎、計量などを行う場合は、常温(約25)まで冷却してもよい。

40

【0017】

1400～1850 で焼成した酸化タンタル(Ta_2O_5)を窒化する際のアンモニアガス量は、酸化タンタル(Ta_2O_5) 1gあたり0.05L/min以上0.8L/min以下が好ましい。さらに好ましくは、0.1L/min以上0.5L/min以下である。0.05L/min未満だと窒化時間が長く、工業的ではない。0.8L/min超だと、得られる窒化タンタルの酸素含有量が高くなる場合がある。また、窒化に使用されないアンモニアガス量が多くなり、製造コストが高くなる。

【0018】

50

窒化する温度（加熱温度）は、800 以上950 以下である。800 未満の場合、窒化が十分に進行しない。950 超の場合、窒化タンタルから窒素が放出され金属Taとなるため高純度の窒化タンタルが得られない。より好ましい窒化温度は、800 以上900 以下である。窒化温度を高くすることで、焼成温度が同じ酸化タンタルを原料として用いても、得られる窒化タンタルの光吸収率を高くすることができる。

【0019】

また、加熱時間は、加熱温度との関係で決定され、窒化を十分に進行させる点、及び窒化タンタルより窒素量の少ないタンタル窒化物の生成を防止する点から、加熱温度（ ）と加熱時間（hr）の積が、10000～25000になる時間が好ましい。より好ましい前記積は12000～20000であり、さらに好ましくは16000～20000である。

10

【0020】

具体的な加熱時間は13～30時間が好ましく、15～30時間がより好ましい。なお、ここで加熱時間は、800～950 の範囲に加熱されている時間である。

【0021】

反応装置は、1000 程度の熱に耐えられる装置であればよく、例えば、管状炉、電気炉、バッチ式キルン、ロータリーキルンを用いれば良い。

上記の反応により、反応容器中には高純度の窒化タンタルのみが残存するので回収が容易である。

【0022】

本発明の製造方法により得られた窒化タンタル（ Ta_3N_5 ）の吸収スペクトルを紫外・可視分光光度計にて測定したところ、窒化タンタルの光吸収率は、60%以上である。光吸収率（%）は、紫外・可視分光光度計にて測定したときの最小反射率（%）を100%から引いた値（100 - 最小反射率）である。本発明の窒化タンタルの光吸収率（%）は、60%以上が好ましく、62%以上がより好ましく、65%以上がさらに好ましい。

20

【0023】

また、本発明の窒化タンタル（ Ta_3N_5 ）は、620～750nmの波長の可視光を吸収波長とする。吸収波長とは、吸収できる波長領域を表しており、紫外・可視分光光度計にて測定したときの反射率が最小となる波長である。この波長が高くなることにより、光触媒として吸収する可視光の範囲を広くすることができ、光触媒の効率も向上する。光触媒として有用であることが報告されている特許文献1記載の窒化タンタルの吸収波長は紫外部から620nmまでである。従って、本発明の620～750nmの波長の可視光を吸収する窒化タンタルは、新規な窒化タンタルであり、可視光を利用できる光触媒として有用である。

30

【0024】

また、本発明の窒化タンタル（ Ta_3N_5 ）としては、吸収波長が550～700nmにあるのが好ましく、600～700nmにあるのがより好ましく、620～700nmにあるのがさらに好ましく、620～680nmにあるのが特に好ましい。

本発明の窒化タンタルの吸収波長は、酸素含有量の低下及び純度の高度化とともに長波長側にシフトする傾向にあり、酸素含有量及び純度が高いことが好ましい。従って、窒化タンタルの純度は90%以上が好ましく、95%以上であるのがより好ましい。また、窒化タンタル中の酸素含有量は1質量%以下が好ましく、0.85質量%以下であるのがより好ましい。

40

【実施例】

【0025】

次に実施例を挙げて、本発明を詳細に説明する。

【0026】

実施例1

酸化タンタル（三井金属鉱業(株)製、白色粉末）30gをアルミナボートに入れ、電気炉で1400 で20時間焼成した。電気炉内の温度が室温程度（約25 程度）になっ

50

てから、アルミナボードを取り出し、焼成した酸化タンタルを回収した。

焼成した酸化タンタル 5 g をアルミナボードに入れ、アルミナ製の炉芯管内に置き、両端にガスフロー口とバルブの付いた栓をして、管状炉に設置した。アンモニアガス流量 1 L / min、850 で 20 時間窒化反応を行った。窒化反応後、冷却し、室温程度（約 25 程度）になってから、アルミナボードを取り出し、窒化タンタルを回収した。

得られた窒化タンタルは、粉末 X 線回折（XRD）による鉱物組成の同定、紫外・可視分光光度計による吸収波長、吸収率の測定、窒素酸素同時分析計による酸素含有量の定量を行った。測定結果を表 1 に示す。

【0027】

実施例 2

酸化タンタル 30 g の焼成温度を 1490 にした以外は、実施例 1 と同様に焼成、窒化反応を行った。得られた窒化タンタルも同様に分析を行った。測定結果を表 1 に示す。

【0028】

実施例 3

実施例 1 で焼成した酸化タンタル 5 g を原料とし、窒化温度を 900 にした以外は、実施例 1 と同様に行った。得られた窒化タンタルも同様に分析を行った。測定結果を表 1 に示す。

【0029】

比較例 1

焼成していない酸化タンタルを用いた以外、実施例 1 と同様に行った。得られた窒化タンタルも同様に分析を行った。測定結果を表 1 に示す。

【0030】

比較例 2

酸化タンタル 30 g の焼成温度を 1300 にした以外は、実施例 1 と同様に焼成、窒化反応を行った。得られた窒化タンタルも同様に分析を行った。測定結果を表 1 に示す。

【0031】

比較例 3

焼成していない酸化タンタル 1 g を入れ、アンモニアガスを 1.0 L / min 雰囲気下で、反応温度 850、25 時間で窒化した。得られた合成物を XRD により鉱物組成の同定を行ったところ、窒化タンタルと酸窒化タンタル（TaON）の混合相であり、酸素含有量は 5.83 質量%であった。窒化タンタルの単相が得られず酸素含有量も多かったため、紫外・可視分光光度計による吸収波長、吸収率の測定は行わなかった。

【0032】

窒化条件が同じ実施例 1 と 2、比較例 1 と 2 を比較すると、酸化タンタルの焼成温度が高いほど吸収率が高くなることが確認できた。

酸化タンタルの焼成温度が同じ実施例 1 と実施例 3 を比較すると、窒化温度の高い実施例 3 の方が吸収率が高くなることが確認できた。

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 2 は、638 nm と従来の窒化タンタルより長波長の吸収波長をもつ窒化タンタルである。

本発明の酸化タンタルを焼成した酸化タンタルを窒化タンタルの原料とすることにより、光吸収率が高く、本発明の窒化反応条件とすることにより吸収波長を長波長側へシフトすることができた。これより、本発明の窒化タンタルは、光触媒として有用であると考えられる。

【0033】

10

20

30

40

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
酸化 タンタル	焼成温度 (°C)	1400	1490	1400	— (焼成なし)	— (焼成なし)	
	焼成時間 (時間)	20	20	20	— (焼成なし)	— (焼成なし)	
窒化 タンタル	窒化温度 (°C)	850	850	900	850	850	
	窒化時間 (時間)	20	20	20	20	25	
	アンモニアガス流量 (L / (min · g))	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1
	鈮物組成	Ta ₃ N ₅	Ta ₃ N ₅	Ta ₃ N ₅	Ta ₃ N ₅	Ta ₃ N ₅	Ta ₃ N ₅ TaON
	吸収波長 (nm)	638	638	638	638	638	—
	吸収率 (%)	60.4	73.8	62.0	58.3	59.5	—
	酸素含有量 (質量%)	0.53	0.80	0.51	0.37	0.34	5.83

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 将治

千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内

(72)発明者 松井 克己

千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特開2017-000971(JP,A)

特開2007-022858(JP,A)

Leny Yuliati, et al., Journal of Materials Chemistry, 2010年, vol.20, 第4295頁 - 第4298頁 計6頁

A.Dabirian and R.van de Krol, Resonant optical absorption and defect control in Ta₃N₅ photoanodes, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2013年, vol.102, 033905, 第1頁~第4頁 計5頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 21/06

C01G 35/00

B01J 27/24、35/02