

尿素を用いたプロアニオン法による希土類カルボジイミドの合成

(広島大院先進理工) ○住岡 大海・樽谷 直紀・片桐 清文・犬丸 啓

Synthesis of Rare Earth Carbodiimides via the Proanion Method Using Urea (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Oomi Sumioka, Naoki Tarutani, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru

“Supra-ceramics”, which is the inorganic materials including molecular ions, have superior potentials as the functional materials compared with traditional ceramics. The rare earth (oxy)carbodiimides containing molecular NCN^{2-} ion can be used as host materials for phosphors. Traditionally, these compounds have been synthesized by hazardous and complicated methods; heat-treatment under stream of NH_3 gas and solid-state metathesis reaction. In contrast, our group has successfully developed a simple method for synthesis of rare earth oxycarbodiimides $\text{RE}_2\text{O}_2(\text{NCN})$ (RE : rare earth elements) using urea as a “proanion”. In this study, we investigated the synthesis of rare earth carbodiimides $\text{RE}_2(\text{NCN})_3$ by the proanion method. $\text{RE}_2(\text{NCN})_3$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Yb}$) are successfully obtained as a single phase via heat-treatment of mixture of $\text{RE}(\text{OH})_3$ and excess amount of urea. This indicates the possibility of the proanion method for comprehensive synthesizing $\text{RE}_2(\text{NCN})_3$.

Keywords : Supra-ceramics; Proanions; Urea; Rare Earth Carbodiimides

分子性イオンは単原子イオンにはない特性を有しており、これを包含した無機材料「超セラミックス」は機能創出の大きな可能性を秘めている¹⁾。分子性イオンの一種である NCN^{2-} イオンを含む希土類(オキシ)カルボジイミドは蛍光体のマトリックス材料等として利用可能である。従来、これらは真空封入が必要な固相メタセシス法や有害な NH_3 雰囲気での焼成によって合成されてきた。一方、当グループでは希土類オキシカルボジイミド $\text{RE}_2\text{O}_2(\text{NCN})$ (RE : 希土類元素)を安全かつ安価な尿素を用いた熱処理で簡便に合成することに成功している^{2,3)}。尿素のように反応過程で目的の分子アニオンに変化する化合物を当グループでは「プロアニオン」と定義し、これを用いた合成法を「プロアニオン法」とした。本研究では、尿素を用いたプロアニオン法によって希土類カルボジイミド $\text{RE}_2(\text{NCN})_3$ の合成を試みた。 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ と尿素を混合して N_2 雰囲気下で熱処理すると、尿素量が少ない場合は $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{NCN})$ が生成し、尿素量を大幅に増やすことで $\text{Nd}_2(\text{NCN})_3$ をほぼ単相で合成することに成功した(**Fig. 1**)。プロアニオン法を他の RE の系にも適用することで、 $\text{RE}_2(\text{NCN})_3$ を網羅的に合成できる可能性がある。

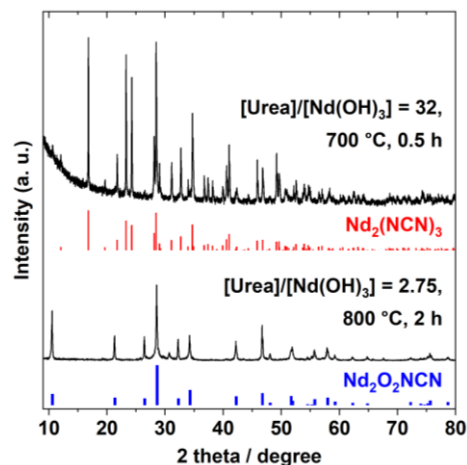


Fig. 1. XRD patterns of the samples prepared by heat-treatment of mixtures of $\text{Nd}(\text{OH})_3$ and urea with various conditions.

1) K. Maeda *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2024**, 25, 2416384. 2) K. Katagiri *et al.*, *Ceram. Int.* **2019**, 45, 9325. 3) O. Sumioka *et al.*, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 15539.