

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04950

研究課題名（和文）低温窒化法による酸窒化物の合成と電子構造制御による機能性の発現

研究課題名（英文）Low-temperature synthesis of oxynitrides for development of new functional materials

研究代表者

三浦 章 (MIURA, Akira)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10603201

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 18,700,000円

研究成果の概要（和文）：高温の熱処理が必要な酸窒化物の合成を低温で合成できる手法を開発し、新規機能性材料の創出を目指した。その結果、ナトリウムアミドと塩化物、酸水化物の混合によるBaNbO<sub>2</sub>NやBaTaO<sub>2</sub>Nを数秒で合成することに成功した。また、新規窒化物であるマンガン モリブデン窒化物を発見し、マンガンが窒化物格子中にはいることで、電子構造が変化し酸素還元触媒能が向上した。さらに、液相を介した窒化法によって、酸化物薄膜の窒化を試み、結果として酸化インジウム膜の電子移動度の向上に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、新規機能性材料を生み出すための新たな合成手法の創出と、酸化物イオンと窒化物イオンを組み合わせた新規材料の創出を目指して研究を行った。その結果、ナトリウムアミドと塩化物、酸水化物の混合によって、光触媒として注目されている酸窒化物ペロブスカイト型を数秒で合成することに成功した。また、新規窒化物であるマンガン モリブデン窒化物を発見し、マンガンが窒化物格子中にはいることで、電子構造が変化し酸素還元触媒能が向上した。さらに、液相を介した半導体薄膜の機能性向上を目指し、酸化インジウム薄膜の電子移動度の向上に成功した。

研究成果の概要（英文）：This research project aims to propose the new synthesis method for oxynitrides without long heat treatment, and to emerge new functional materials. Our achievement includes the combustion reaction from chloride, oxyhydride and amide to form BaNbO<sub>2</sub>N and BaTaO<sub>2</sub>N. Mn incorporation into Mo<sub>2</sub>N framework changed its electronic structure and improved the catalytic activity toward oxygen reduction reaction.

研究分野：無機化学

キーワード：酸窒化物 窒化物 酸素還元触媒 半導体

## 1. 研究開始当初の背景

酸化物は、電子構造制御することで誘電体から半導体、触媒、超伝導体まで創出することができる多機能材料である。一方、酸素とイオン半径の似た窒素を用いた窒化物では、GaN 青色発光ダイオードや NbN 超伝導体などが実用化されており、酸化物イオンより強い共有結合性に起因する高い電子移動度や高耐久性といった優れた特性がある。酸化物イオンと窒化物イオンを両方含む酸窒化物は、サイアロン (Si-Al-O-N) などの構造材料や蛍光体とした研究が行われており [Oyama et al., *Jpn J Appl Phys* 1971]、近年では光触媒や電気化学触媒などのエネルギー材料として着目されている [Maeda et al., *JACS* 2005]。酸窒化物は、酸素と窒素の量を制御することで多彩な電子構造を実現でき、複数のアニオンが創出する電子構造による新たな機能の発現によってますますの発展が期待できる。

しかし、窒化物および酸窒化物は熱力学的に不安定なものも多く、合成は比較的困難である。既報の合成法として、1000°C以上の高温高压での固相法や、酸化物を 500°C以上のアンモニア気流中で加熱する気相法がある [Fuertes *J. Mater. Chem.* 2012]。しかし、高温合成で酸素と窒素の量の制御は容易ではなく、電子構造を精密に制御した酸窒化物の合成例は一部のペロブスカイト型酸窒化物などに限られる。さらに、高温合成ではエネルギーやアンモニアガスを大量に使用し、高い製造コストや大きな環境負荷という問題が避けられない。

申請者は、窒化物および酸窒化物の液相を用いた新規合成手法として、ナトリウムアミド融液 ( $\text{NaNH}_2$ ; 融点 210°C) を用いた酸化物の低温窒化に関する研究を続けてきた。本手法は、窒素源として活性の高いアミド種を、高濃度の窒素源を含む液相を用いることで、酸化物を窒化することができる。具体的には、化学的に安定な酸化物を出発試料として、500°C以上の高温で合成されていた窒化物 ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{MnN}$ ,  $\text{InN}$ ) を、300°C以下の低温の閉鎖系で初めて合成した(図 1) [Miura et al., *Inorg. Chem.* 2013 他]。さらに、反応温度を 240–280°Cで変えることで、窒素量をマンガンに対し 10-30%変化させたマンガン酸窒化物微粒子の合成に成功し、電子構造のチューニングと触媒能の向上に成功した [Miura et al., *Angewandte Chemi* 2016]。新規合成手法の開発により、さらなる酸窒化物や窒化物材料の創出が期待できる。

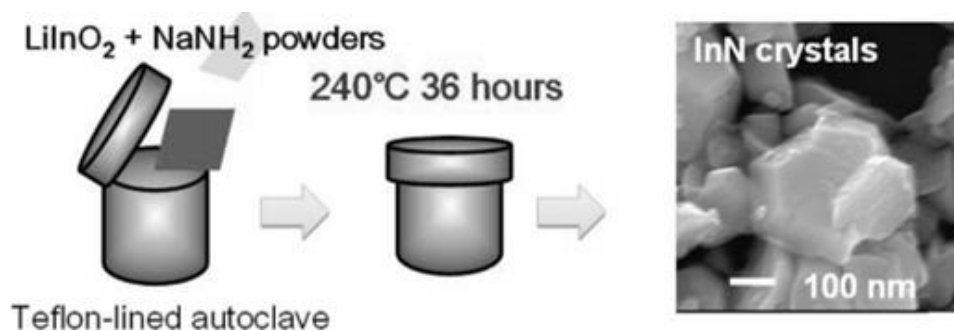


図 1  $\text{NaNH}_2$  融液を用いた  $\text{InN}$  結晶の低温合成 [Miura et al., *Crystal Growth Des.* 2012]

## 2. 研究の目的

高温・長時間の熱処理が必要な酸窒化物や窒化物の合成を低温又は短時間で合成できる手法を開発し、新規機能性材料の創出を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、NaNH<sub>2</sub> を用いた様々な反応を探索することで、新たな酸窒化物・窒化物の合成法を確立し、生成物の評価を行う。ナトリウムアミドは水分と激しく反応するため、窒素又はアルゴン雰囲気グローブボックス中で取り扱った。

### 4. 研究成果

#### (1) 酸窒化物ペロブスカイトの合成

ヘキサンを加えず Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O、NbCl<sub>5</sub> および NaNH<sub>2</sub> を混合したところ、Ar ガス雰囲気下で激しい反応が起こり、黒色の BaNbO<sub>2</sub>N が生成した。一方で、ヘキサンを 1 mL 加えた場合では室温での混合中では反応が起こらず、その後の熱処理によってより単相に近い BaNbO<sub>2</sub>N が生成した。しかしながら、ヘキサンを 5 mL 加えた場合では BaNbO<sub>2</sub>N が生成しなかった (図 2)。この反応は次のように考えられる。

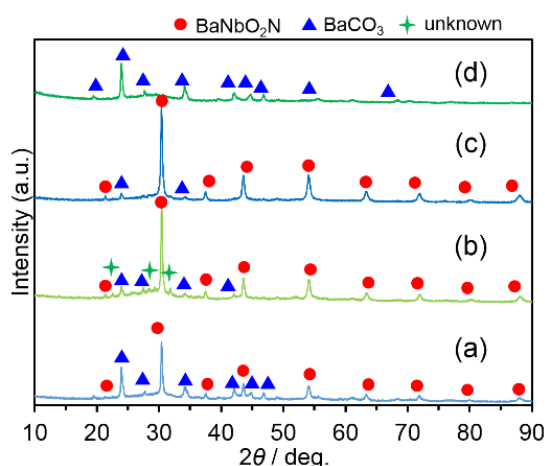
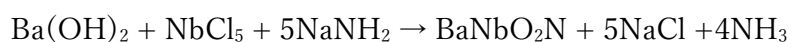


図 2 Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O、NbCl<sub>5</sub> および NaNH<sub>2</sub> に異なった量のヘキサン量を加え合成した生成物の XRD パターン: (a) 0 ml, (b) 0.5 ml, (c) 1 ml, (d) 5 ml. [Odahara and Miura et al., *Inorg. Chem.* 2018, 57, 1, 24-27]

この反応式のエンタルピーは -981 kJ と見積もられ、これは非常に激しい発熱反応である。さらにこの反応のエントロピーは NH<sub>3</sub> ガスの生成により増大するため、反応はより促進される。ヘキサンの熱容量 (195 J/mol K) と、この反応により発生した熱量 (490 J: 用いた原料の量 0.5 mmol) を考慮すると、ヘキサン量が 1 mL の場合、最大温度が 500°C ほどに上昇すると見積もられる。一方でヘキサン量が 5 mL の場合、最大温度は 300°C ほどであると見積もられる。したがって、ヘキサンの 1 mL の添加は、混合中の粉体間の接触の低減による爆発リスクを抑制と、BaNbO<sub>2</sub>N の生成する発熱反応の熱量を均一に制御することで、より単相に近いペロブスカイト型酸窒化物の生成に寄与していると考えられる。本知見は、反応のエネルギーを利用することにより数秒間でペロブスカイト型酸窒化物を合成できることと、その際の熱量を均一に制御することで均一性の高いペロブスカイト型酸窒化物が得られることを示している。

## (2) 新規マンガンモリブデン窒化物の合成

塩化モリブデンと塩化マンガン、ナトリウムアミドを混合することで、激しい発熱を伴う反応が進行した。生成物を弱酸で洗浄し、窒化物を得た。図3はマンガンをドーピングした  $\text{Mo}_2\text{N}$  の電子顕微鏡写真である。STEM 像よりマンガンとモリブデンがナノスケールで均一に分布しており、XRD で単相であることを確認した。XRD 結果、立方晶の窒化モリブデンの生成を確認した。その結晶構造モデルを図1に示す。格子定数はマンガンの量と共に直線的に変化しており、マンガンのモリブデン中の置換を示唆した。

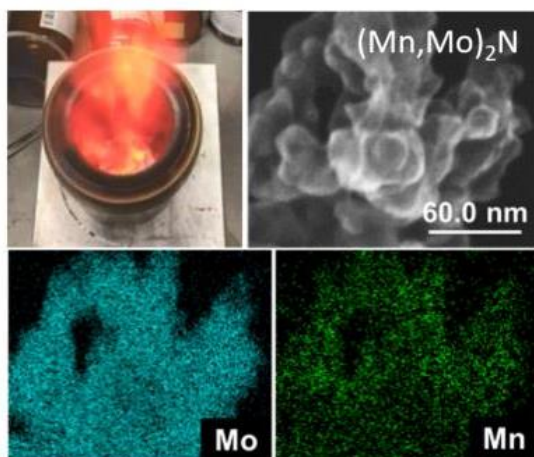


図3  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{MnCl}_2$  および  $\text{NaNH}_2$  をアルゴン中で混合することで合成したマンガンモリブデン窒化物の電子顕微鏡写真 [Odahara and Miura ACS Materials Lett. 2019, 1, 1, 64-70]

窒化モリブデンの電子構造に対する Mn 置換の効果を調べるために、磁気特性を振動サンプル磁力計で調べた。マンガンを含まない窒化モリブデンは、約 5 K で反磁性信号を示し、既報の超伝導相が合成されたことがわかった。一方、マンガンを含む窒化モリブデンは反磁性シグナルを示さず、超伝導の消失を示していた。このことは、マンガンによる電子構造の変化を示している。図4は、同様の手法で合成した種々の窒化物の酸素還元触媒能である。マンガンを含む窒化モリブデンは、モリブデン窒化物よりも酸素還元反応が起こる電圧が貴にシフトしており、アルカリ水溶液中の酸素還元触媒能が向上することを見出した。

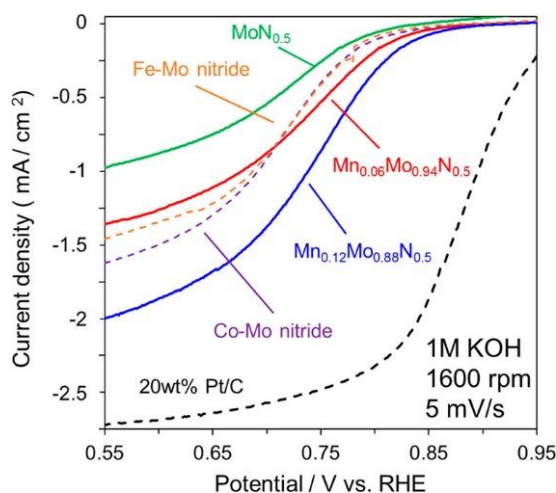


図4 種々のモリブデン窒化物の酸素還元触媒能 [Odahara and Miura ACS Materials Lett. 2019, 1, 1, 64-70]

### (3) 酸化インジウム薄膜のナトリウム溶液窒化処理

有機溶媒中に  $\text{NaNH}_2$  を溶解させ、オートクレーブやマイクロ波加熱装置で加熱することで酸化インジウム薄膜の低温窒化による窒素ドーピングを試みた。液相反応前後の薄膜の XRD パターンでは、 $\text{In}_2\text{O}_3$  のピークのみ観測され、結晶性と格子定数に変化はなかった。グロー放電発光分析より、液相反応後の薄膜では窒素が薄膜の内部まで検出された。また、液相反応前後の薄膜の透過スペクトルでは、液相反応後の薄膜の透過率は、元の  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜とほとんど変化は見られなかったが、80 %以上の高い透過率を有していた。700 nm 付近の透過率から見積もった膜厚は約 300 nm であった。液相反応前後の電気抵抗率とホール測定の結果を表 1 に示す。電気抵抗率は反応前の  $5 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  から反応後は  $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  となり、液相反応により電気抵抗率が大幅に減少した。電子移動度は反応前の  $3 \times 10^0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  から反応後は  $9 \times 10^0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  となり、液相反応により電子移動度は 3 倍に増加した。また、 $\text{NaNH}_2$  の影響を調べるために DMPU のみで  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜を  $260^\circ\text{C} 18\text{h}$  で反応させた薄膜の電気抵抗率とホール測定の結果もともに表 1 に示す。すべての薄膜は n 型半導体であった。DMPU のみを反応させた薄膜ではキャリア濃度が増加した一方、 $\text{NaNH}_2$  を溶解させた溶液で反応させた薄膜はキャリア濃度と電子移動度が増加した。このことから、 $\text{NaNH}_2$  溶液を介した反応によって、窒素のドーピングによる電子移動度の上昇が示唆された。

表 1 有機溶媒中でナトリウムアミド処理したインジウム薄膜の電気特性

	電気抵抗率 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	キャリア 濃度 [ $1/\text{cm}^3$ ]	電子移動度 [ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ]
$\text{In}_2\text{O}_3$ thin film	$5 \times 10^1$	$5 \times 10^{16}$	$3 \times 10^0$
DMPU $\text{NaNH}_2$ $260^\circ\text{C} 18\text{h}$	$1 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{18}$	$9 \times 10^0$
DMPU only $260^\circ\text{C} 18\text{h}$	$2 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{19}$	$3 \times 10^0$

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takahashi Natsumi, Ito Hiroaki, Miura Akira, Rosero-Navarro Nataly Carolina, Goto Yosuke, Mizuguchi Yoshikazu, Moriyoshi Chikako, Kuroiwa Yoshihiro, Nagao Masanori, Watauchi Satoshi, Tanaka Isao, Tadanaga Kiyoharu	4. 巻 750
2. 論文標題 Synthesis, crystal structure and optical absorption of NaInS <sub>2</sub> -Se	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 409 ~ 413
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2018.03.407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miura, Akira	4. 巻 125
2. 論文標題 Low-Temperature Synthesis and Rational Design of Nitrides and Oxynitrides for Novel Functional Material Development	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 552-558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.17055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Odahara, Jin; Miura, Akira; Rosero-Navarro, Nataly Carolina; Tadanaga, Kiyoharu	4. 巻 57
2. 論文標題 Explosive Reaction for Barium Niobium Perovskite Oxynitride	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 24-27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.7b02660	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahashia, Natsumi; Ito, Hiroaki; Miura, Akira; Rosero-Navarro, Nataly Carolina;Goto, Yosuke; Mizuguchi, Yoshikazu; Moriyoshi, Chikako; Kuroiwa, Yoshihiro; Nagao, Masanori;Watauchi, Satoshi; Tanaka, Isao; Tadanaga, Kiyoharu	4. 巻 750
2. 論文標題 Synthesis, Crystal Structure and Optical Absorption of NaInS <sub>2</sub> -xSex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 409-413
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2018.03.407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miura Akira, Ito Hiroaki, Bartel Christopher J., Sun Wenhao, Rosero-Navarro Nataly Carolina, Tadanaga Kiyoharu, Nakata Hiroko, Maeda Kazuhiko, Ceder Gerbrand	4. 巻 7
2. 論文標題 Selective metathesis synthesis of MgCr2S4 by control of thermodynamic driving forces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Horizons	6. 最初と最後の頁 1310 ~ 1316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9MH01999E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Akira Miura
2. 発表標題 Explosive Synthesis of BaNbO2N
3. 学会等名 The 8th Advanced Functional Materials and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Miura, N. C. Rosero-Navarro, K. Tadanaga
2. 発表標題 Low-Temperature Synthesis of Nitrides/Oxynitrides and Emerging New Functional Materials by Controlling Electronic Structure
3. 学会等名 4th Workshop for Materials-Informatics Classic, MSSJ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 成瀬 雅浩・三浦 章・Rosero-Navarro Nataly Carolina・伊左治 忠之・前田 真一・藤本 修・忠永 清治
2. 発表標題 アミド溶液を介した酸化インジウム薄膜への窒素ドーピング
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akira Miura, Kiyoharu, Tadanaga
2. 発表標題 Synthesis of Nitrides and Oxynitrides using NaNH <sub>2</sub> for Emerging New Functional Materials
3. 学会等名 2018 International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三浦 章・小田原 仁・Nataly Carolina Rosero-Navarro・忠永 清治・長尾 雅則・田中 功
2. 発表標題 自己燃焼反応による新規マンガンモリブデン窒化物の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 成瀬雅浩・三浦章・樋口幹雄・忠永清治
2. 発表標題 室温窒素プラズマ照射による酸化インジウム薄膜への窒素ドーピング手法の開発
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2017年夏季研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Akira Miura, Jin Odahara, N.C. Rosero-Navarro, Kiyoharu Tadanaga
2. 発表標題 Hexane-Assisted Synthesis of BaNbO <sub>2</sub> N
3. 学会等名 9th International Symposium on Nitrides & International Symposium on SiAlONs and Non-oxides (国際学会)
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 小田原仁・三浦章・Nataly Carolina Rosero Navarro・忠永清治
2. 発表標題 NaNH <sub>2</sub> を用いたBaNbO <sub>2</sub> Nの合成
3. 学会等名 平成29年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 成瀬雅浩・三浦章・Nataly Carolina Rosero Navarro・樋口幹雄・忠永清治
2. 発表標題 酸化インジウム薄膜の室温プラズマ窒化と電気特性
3. 学会等名 平成29年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Akira Miura, Nataly Carolina Rosero-Navarro, Kiyoharu Tadanaga
2. 発表標題 Liquid-Phase Synthesis of Energy Materials with Multiple Anions: Mn(O,N) Electrocatalyst and Li6PS5Br Electrolyte
3. 学会等名 The 7th Advanced Functional Materials and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小田原仁・三浦章・Nataly Carolina Rosero-Navarro・忠永清治
2. 発表標題 BaM(O,N) <sub>3</sub> (M = Nb, Ta)の爆発合成
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2018年冬季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 樋口亜門・三浦章・Nataly Carolina ROSERO NAVARO・鱗淵友治・忠永清治
2. 発表標題 液相法および尿素による窒化を用いたTaON薄膜の作製
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2019年夏季研究発表会、講演要旨集A01 (2019.7.20).
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清藤太郎・三浦章・Nataly Carolina ROSERO NAVARO・忠永清治
2. 発表標題 ナトリウムアミド融液を用いたスピネル型マンガン鉄酸窒化物の低温合成
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2019年夏季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Tadanaga, Y. Ohigashi, A. Higuchi, N. C. Rosero Navarro and A. Miura
2. 発表標題 Preparation of transition metal nitride and oxynitride thin films by nitridation of sol-gel derived oxide thin films with urea
3. 学会等名 The 20th International Sol-Gel Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Ito, A. Miura, N.C. ROSERO-NAVARRO, Nataly Y. MIZUGUCHI, Y. GOTO, Y. KUROIWA, C. MORIYOSHI, K. TADANAGA
2. 発表標題 Molten Salt Synthesis of Chalcogenide Spinel MgIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> -2xSe <sub>2x</sub> (x=0 and 0.5)
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies(PACRIM13) (国際学会) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

リサーチマップ  
<https://researchmap.jp/amiura/>  
Google Scholar  
[https://scholar.google.com/citations?hl=en&user=\\_vPBvrAAAAAJ&view\\_op=list\\_works](https://scholar.google.com/citations?hl=en&user=_vPBvrAAAAAJ&view_op=list_works)  
プレスリリース（研究発表）  
<https://www.hokudai.ac.jp/news/2019/05/post-530.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----