

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15361

研究課題名（和文）フッ化物・酸フッ化物を前駆体とした新規窒化物合成法の開発とその電気化学触媒能

研究課題名（英文）Synthesis of metal nitrides from metal fluorides/oxyfluorides and their electrocatalytic activity

研究代表者

朝倉 裕介（Asakura, Yusuke）

早稲田大学・理工学術院・主任研究員

研究者番号：00762006

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、遷移金属アルカリ金属酸フッ化物を前駆体として窒化物を合成し、得られた窒化物の酸素還元反応触媒活性を調査した。ナトリウムモリブデン酸フッ化物を窒化して窒化モリブデンを合成する合成ルートでは、ドーパントであるCoが窒化物中で高分散に導入されることが分かり、従来ルートで合成するよりも高い酸素還元反応触媒活性を示された。これにより、酸フッ化物を前駆体とすることのメリットを見出すことができた。また、本研究中には、遷移金属アルカリ金属酸フッ化物の新規ソルボサーマル合成法を見出しており、MoO₃やWO₃とアルカリ酸フッ化物のソルボサーマル反応により酸フッ化物を形成できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、酸フッ化物を出発物質として窒化物を合成することで、従来ルートで合成する窒化物とは、異なる特徴を有する窒化物を合成することができた。これは、出発物質が異なることで窒化物の構造・形態を制御できることを示している。酸フッ化物をはじめとする複合アニオン化合物は、単純な酸化物では形成しないユニークな結晶構造を形成するため、他の物質へと転換するための前駆体としてユニークな特徴を持つかもしれない。また、本研究ではソルボサーマル条件を用いた、新規の酸フッ化物形成ルートを見出しており、この種の反応により新規の化合物を合成することが可能となるかもしれない。

研究成果の概要（英文）：In this study, metal nitrides were synthesized by using alkaline transition metal oxyfluorides as a precursor through nitridation, and the electrocatalytic activities of the obtained nitrides were investigated. The synthetic route of molybdenum nitrides from sodium molybdenum oxyfluorides led to high distribution of cobalt dopants in the obtained nitrides to exhibit higher oxygen reduction reaction catalytic activity than that obtained by conventional methods. This indicates the merit of metal oxyfluorides as a precursor for nitrides. Also, new solvothermal system for the synthesis of alkaline transition metal oxyfluorides was developed, and several oxyfluorides were successfully synthesized by reaction of MoO₃ or WO₃ with alkaline fluorides.

研究分野：無機合成化学

キーワード：窒化物 酸フッ化物 酸素還元触媒能 ソルボサーマル反応

1. 研究開始当初の背景

金属窒化物・酸窒化物は、触媒分野でユニークな特徴を持つ材料として近年注目を浴びている。中でも、Fe, Co, Mo, W などを含む窒化物は、水分解用酸素生成反応 (HER)・燃料電池用酸素還元反応 (ORR)・アンモニア合成用窒素還元反応 (NRR) など還元反応の貴金属フリー触媒として働くことが報告されており、その機能向上が望まれている。

Fe, Co, Mo, W などを含む窒化物では、遷移金属と窒素の比が異なる窒化物を形成することが知られており、その結晶相によって電気化学触媒能が大きく異なる。特に、限定的な手法で合成される準安定結晶相が、高い電気化学触媒能を有していることが多い。加えて、結晶相が同じだとしても表面の欠陥の存在量や粒子形態・露出結晶面などが触媒活性に与える影響も大きいことが報告されている。そのため、窒化物の高機能電気化学触媒創製には、準安定相形成と欠陥量・粒子形態・露出結晶面制御などを同時に達成する必要がある。しかし、準安定相は限定された条件下で合成されるため、欠陥量・粒子形態・露出結晶面などを制御することは難しい。Mo 系窒化物では、熱安定相である Mo_2N より、準安定相の MoN の方が ORR 触媒活性は高い (B. Cao *et al.*, *Inorg. Chem.*, **54**, 2128 (2015))。MoN は、 MoCl_5 あるいは MoS_2 の窒化によって合成できる物質である。その際の形態は、前駆体により異なっており、合成方法、それにとりも粒子形態の違いによって、ORR 触媒能が異なることが知られており、新しいルートで同じ物質を合成することで、高い触媒活性の MoN を合成できる可能性が示唆されていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、Mo, W などの遷移金属を含むアルカリ金属酸フッ化物を前駆体として窒化することで、準安定相窒化物の新規合成法を開拓し、高機能電気化学触媒を開発することである。従来合成が容易ではない、Mo や W 系の酸フッ化物の合成法の開拓とともに、それらを前駆体として、窒化物を合成し、前駆体の酸フッ化物が得られる窒化物の酸素還元 (ORR) 触媒反応活性に与える影響を調査する。以上により、本研究では、遷移金属アルカリ金属酸フッ化物を前駆体とした準安定相窒化物合成法の確立を試みた。従来法とは異なる合成法を確立することで、従来法で得られない欠陥量や粒子形態を有する準安定相窒化物を獲得し、高機能電気化学触媒開発を目指した。

3. 研究の方法

本研究は、大きく分けて、ソルボサーマル反応を用いた酸フッ化物の合成法の開拓、酸フッ化物の窒化およびその電気化学触媒活性評価の2つの方針で遂行した。

1) ソルボサーマル反応を用いた酸フッ化物の合成法の開拓

Mo や W を含む酸フッ化物を出発物質として選定したところ、それらの酸フッ化物は高温での真空封緘条件やフッ酸存在下での水熱反応により合成されていた。両者ともに煩雑な手法であるため、出発物質として酸フッ化物を合成することは容易ではない。そこで、酸フッ化物の合成法を開拓し、簡易な手法を見出すことによって、出発物質として用いやすくなると考えた。既報 (S. Ghammamy *et al.*, *Archive Phys. Res.*, **2**, 15 (2011)) において、 MoO_3 と $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$ をアセトニトリル中室温で反応させることで、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{MoO}_3\text{F}]$ が形成すると報告されている。しかし、 MoO_3 と NaF は室温で反応しなかったことから、反応性を向上させるために有機溶媒中で比較的高温 (200 °C 前後) 下で処理することを考え、ソルボサーマル条件下での反応を検討した。

2) 酸フッ化物の窒化およびその電気化学触媒活性評価

上記で得られた酸フッ化物をアンモニア気流下で窒化反応することにより、窒化物を合成した。得られた窒化物の ORR 触媒活性を、 MoO_3 を出発物質として合成する窒化物と比較することにより、酸フッ化物を用いて窒化物を合成することの利点を見出した。

4. 研究成果

1) ソルボサーマル反応による新規酸フッ化物合成法

本項目では、前駆体物質として、 MoO_3 および WO_3 を用いて検討した。

① MoO_3 あるいは WO_3 と NaF によるソルボサーマル反応

MoO_3 あるいは WO_3 を NaF をソルボサーマル反応条件下で反応させたところ、 NaMoO_3F あるいは $\text{Na}_5\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_5$ が得られた。有機溶媒の種類・反応温度により結晶の形態・大きさが変化することが示された。 MoO_3 と NaF の反応では、アセトニトリルを溶媒として用いることでロッド状の粒子が、エタノールを溶媒として用いた場合には多面体状の粒子が得られた (図 1a,b)。 WO_3 と

NaF の時には、溶媒がメタノール・エタノール・2-プロパノールとなるに従い、粒子サイズが大きくなっていき(図 1c,d,e), 2-プロパノールでは切頂八面体型の粒子の形が観察された(図 1f)。

これらの合成では、溶媒への NaF の溶解度が得られる粒子の形態に大きく依存していると考えられた。液相中で酸フッ化物の形態を制御できた初めての研究となった。

② MoO₃ あるいは WO₃ とその他のアルカリ金属フッ化物によるソルボサーマル反応

MoO₃ と KF, RbF, CsF をアセトニトリルに導入し、ソルボサーマル条件下で反応させた。KF あるいは RbF と反応させた場合には、K₃MoO₃F₃ および Rb₃MoO₃F₃ の合成が確認できた。一方で、CsF と反応した場合には、既報の化合物とは異なる XRD パターンを有する物質が得られた。K₃MoO₃F₃ あるいは Rb₃MoO₃F₃ の XRD パターンと類似しており、Cs₃MoO₃F₃ であると考えられた。また、Cs₃MoO₃F₃ はメタノール中で処理することで、Cs₃Mo₂O₆F₃ へと転換することがわかり、従来にはないフッ化物の転換反応を見つけることができた。Cs₃MoO₃F₃ では [MoO₃F₃]³⁻ という Mo が 1 核アニオンと Cs カチオンで形成している一方で、Cs₃Mo₂O₆F₃ では [Mo₂O₆F₃]³⁻ という Mo が 2 核アニオンと Cs カチオンから形成している。これは、反応中に、F⁻ が離脱するとともに、二量化反応が進行していることを示している。このような反応をうまく制御することができると、新しいオキソフルオロモリブデン酸、ひいては、新規の酸フッ化物を合成することが可能となるかもしれない。

加えて、WO₃ とアルカリ金属フッ化物 KF および RbF のソルボサーマル合成反応についても調査した。WO₃ と KF をソルボサーマル反応させると、空間群 Cm の K₃WO₃F₃ が得られることが分かった。また、RbF を用いた場合には、空間群 I4₁ を有する Rb₃MoO₃F₃ 構造と同様の XRD パターンを示すことがわかり、結晶構造解析はできていないものの、従来報告されていない空間群 I4₁ を有する Rb₃WO₃F₃ が得られていると考えられる。

以上より、MoO₃ および WO₃ を出発物質として、アルカリ金属フッ化物とソルボサーマル条件下で反応させることにより、酸フッ化物を形成できることを見出した。同様のソルボサーマル反応の条件は、Ti 源を出発物質としてアルカリ金属と反応させたり、MoO₃ を ZnF₂ と反応させることでも、単相での形成には至っていないものの、酸フッ化物が形成している様子が確認できている。ソルボサーマル反応条件をより検討することによって、新しい物質を合成できる可能性を秘めている。

2) 酸フッ化物の窒化およびその電気化学触媒活性評価

新たなソルボサーマル反応により合成した酸フッ化物 NaMoO₃F を前駆体として窒化物を合成し、その電気化学触媒能の調査を行った。NaMoO₃F を前駆体として NH₃ 気流下で窒化反応を行うと、単純な MoO₃ の窒化では形成しない六方晶 MoN 相が形成された。比較として MoO₃ と NaF の混合物を窒化処理すると MoN 相が形成したため、NaF が存在した状態で窒化反応することで、MoN 相が形成されることが分かった。単純な MoO₃ からは MoN が形成しないこと、形成した MoN に少量の Na が混在することから、原子半径の大きな Na が存在することで、六方晶の MoN 相が形成していると考えられる。NaMoO₃F を前駆体とした場合 (NMOF_NH₃) と、MoO₃ と NaF の混合物を前駆体とした場合 (MoO₃+NaF_NH₃) で、得られる MoN の酸素還元反応に対する触媒能を調査すると、NaMoO₃F から得た窒化物の方が高機能であった(図 2)。これは窒化物中に残存する酸素の量が NaMoO₃F を用いた場合の方が少ないためと考えられた。MoN へのコバルトの

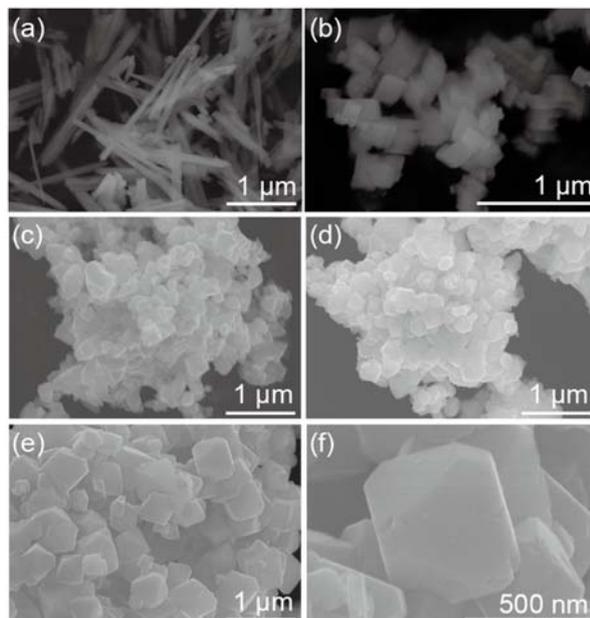


図 1. (a) アセトニトリルおよび (b)エタノール中で得られた NaMoO₃F の SEM 像。(c) メタノール, (d)エタノール, および(e) 2-プロパノール中で得られた Na₅W₃O₉F₅ の SEM 像

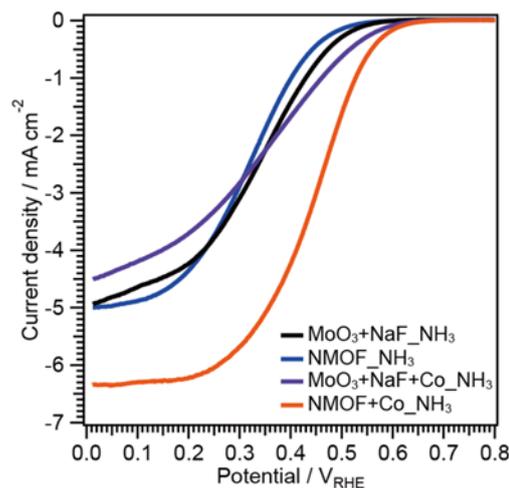


図 2. ORR 触媒活性評価

ドーピングは、酸素還元触媒能を向上できる。そこで、 NaMoO_3F を前駆体とする際にコバルト源を混合し窒化処理することで、コバルトがドーピングされた MoN を得た ($\text{NMOF}+\text{Co_NH}_3$)。この物質は、 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NaF} \cdot \text{Co}$ 源の混合物を窒化処理して得られた試料 ($\text{MoO}_3+\text{NaF}+\text{Co_NH}_3$) よりもコバルトが分散した状態でドーピングされた。それに伴い、酸素還元触媒能に対して優れた反応速度と 4 電子還元選択性を示した。STEM マッピングの結果より、酸フッ化物を前駆体として利用した場合、 MoO_3 と NaF の混合物を用いた場合よりも、窒化物中でドーパントである Co が分散していることが確認できている。 NaMoO_3F では、前駆体における Mo, Na, F の原子レベルの混合がドーパント種の分散性を向上させることが可能であり、高い触媒能を実現できることが示された。

また、上記検討中に、ABF-STEM で NaMoO_3F を前駆体として得た MoN を観察したところ、従来報告されている、 MoN の原子位置と異なることが確認された。 Mo の配列構造は従来報告の MoN と同様であったが、アニオンである窒素の位置が異なっていた (図 3)。現在のところ、 MoO_3 と NaF の混合物から得た MoN については、分析ができておらず、この原因については不明であるが、出発物質を工夫することにより、報告されていない新しい結晶が合成できることが示唆された。

加えて、ソルボサーマル合成により得られた $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ を NH_3 気流下で窒化反応することにより、窒化モリブデンを合成した。前年度までに NaMoO_3F を窒化していた温度と同様の温度で窒化反応し、窒化物を得た。XRD 測定により、 $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ から合成された窒化モリブデンは、 Mo_5N_6 相であることが分かった。 NaMoO_3F から合成した場合には MoN 相が形成していたことから、出発物質の酸フッ化物が異なることによって、得られる窒化物相が変わることが分かった。 MoO_3 からは MoN は得られず、 Na の混在が MoN 相形成を導いていると考えられたことから考察すると、 K イオンサイズが Na イオンよりもさらに大きいため、 $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ を出発物質とした場合には NaMoO_3F の時とは異なる Mo_5N_6 相が得られたと考えられる。

以上のことから、酸フッ化物出発物質として窒化物を合成することは、ユニークな窒化物を形成できる可能性があることが示唆され、得られた窒化物から高い触媒特性が取り出せることがあることを実証することができた。本研究では、酸フッ化物を前駆体として利用することの利点を見出したと言える。

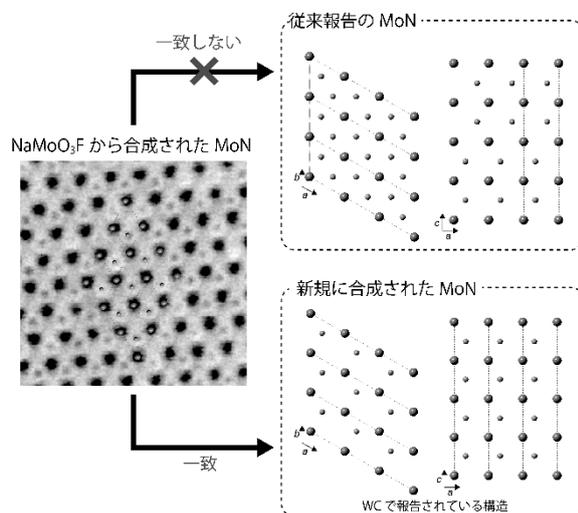


図 3. NaMoO_3F から得た MoN の ABF-STEM 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Kamibe Takuma, Asakura Yusuke, Sugahara Yoshiyuki	4. 巻 39
2. 論文標題 Phase Transfer of Inorganic Nanosheets in a Water/2-Butanone Biphasic System and Lateral Size Fractionation via Stepwise Extractions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 820 ~ 828
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.2c02872	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 Du Meilin, Asakura Yusuke, Kamibe Takuma, Yamauchi Yusuke, Sugahara Yoshiyuki	4. 巻 in press
2. 論文標題 Synthesis of a Hybrid Composed of Anisotropic Niobate Layers Modified with MoC Nanoparticles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202300218
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202300218	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 Kamibe Takuma, Asakura Yusuke, Sugahara Yoshiyuki	4. 巻 39
2. 論文標題 Phase Transfer of Inorganic Nanosheets in a Water/2-Butanone Biphasic System and Lateral Size Fractionation via Stepwise Extractions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 820 ~ 828
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.2c02872	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 Du Meilin, Asakura Yusuke, Kamibe Takuma, Yamauchi Yusuke, Sugahara Yoshiyuki	4. 巻 in press
2. 論文標題 Synthesis of a Hybrid Composed of Anisotropic Niobate Layers Modified with MoC Nanoparticles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202300218
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202300218	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 Asakura Yusuke, Hasegawa Takuya, Yin Shu	4. 巻 17
2. 論文標題 Utility of NaMoO ₃ F as a Precursor for Homogeneous Distribution of Cobalt Dopants in Molybdenum Oxynitrides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 e202200143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202200143	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 Asakura Yusuke, Akahira Tomoyo, Kobayashi Makoto, Osada Minoru, Yin Shu	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis of NaMoO ₃ F and Na ₅ W ₃ O ₉ F ₅ with Morphological Controllability in Non-Aqueous Solvents	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10707 ~ 10716
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c01175	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 ASAKURA Yusuke, HASEGAWA Takuya, YIN Shu	4. 巻 128
2. 論文標題 Solvothermal synthesis of potassium, rubidium, and cesium molybdenum oxyfluorides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1061 ~ 1065
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20182	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 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Yusuke Asakura
2. 発表標題 Formation of Nanostructured Oxynitrides from Precisely designed Precursors
3. 学会等名 International Conference on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (ICPAC KK 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 朝倉 裕介, 山内 悠輔, 菅原 義之
2. 発表標題 遷移金属フッ化物を犠牲鋳型として用いたコバルト系中空ナノ構造体の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 朝倉裕介
2. 発表標題 フッ化物・酸フッ化物を前駆体としたナノ構造体の作製
3. 学会等名 日本接着学会東北・北海道地区合同セミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野寺哲洋, 朝倉裕介, 長谷川拓哉, 殷シュウ
2. 発表標題 液相合成により得られる前駆体を用いた中空ニッケル窒化物の合成
3. 学会等名 2021年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野寺哲洋, 朝倉裕介, 長谷川拓哉, 殷シュウ
2. 発表標題 ニッケル系化合物の形態制御とその機能
3. 学会等名 第60回 セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------