

令和 6 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02022

研究課題名(和文) アミド化合物を用いた新規三元窒化物材料の創出

研究課題名(英文) Emerging new ternary nitride materials using amide source

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) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本計画では、化学的安定性を備えた遷移金属窒化物や多彩な物性発現が期待できる3d遷移金属窒化物または4f希土類金属窒化物を組み合わせ、新規機能性材料創出を目指した。主な成果は以下の3点である。1)塩化物とナトリウムアミドとの窒化物合成における燃焼開始温度と反応エンタルピーの関係を解明、2)マンガンと希土類が入った新規三元窒化物を合成し、少量の希土類が酸素還元触媒能の向上を発見した。3)ナトリウムモリブデン酸化物をジシアンスיאナミドを用いた反応において、窒素リッチな新規モリブデン窒化物を合成に成功した。以上の成果から、新規合成法による新規窒化物の合成法を発展させ、機能性創出に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義  
窒化物材料の多様性・有用性を飛躍的に上げるためには、組成の自由度と合成の簡易さは重要である。本研究では、ナトリウムアミドを用いた新規手法を用いて複数のカチオンを含む窒化物を創出することとその触媒能の発現に成功した。また、古典的なセラミックス合成で用いる箱型炉と坩堝を用いて、大気中でモリブデン窒化物を合成し、合成した窒化物が新規組成を持つことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this project, we synthesized new ternary nitrides, which are difficult to obtain by conventional methods, by reaction using amide powder, and we examined the properties of synthesized metal nitrides. The main results are as follows: 1) clarification of the relationship between the combustion temperature and reaction enthalpy in the synthesis of nitrides with chloride and sodium amide, 2) synthesis of new ternary nitrides containing manganese and rare earths, and discovery that a small amount of rare earths improves the catalytic ability for oxygen reduction. Furthermore, we succeeded in synthesizing new nitrogen-rich molybdenum nitrides in the reaction of sodium molybdenum oxide with dicyandiamide. These results indicate that we have succeeded in creating new nitrides by a novel synthetic method.

研究分野：無機化学、材料化学

キーワード：窒化物 新規物質探索 電極触媒

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

単一の金属種を含む二元系窒化物は、超硬質材料、磁気媒体、触媒、半導体などのさまざまな機能性材料として利用されている。しかし、その合成の多くは長時間にわたる高温や高圧が必要である。複数の金属を含むことで多彩な機能性を備えることが期待できる三元系窒化物は、金属単体や二元系窒化物に比べ熱力学的に不安定なものも多く、合成はさらに困難である。結果として、三元系窒化物の合成例は三元系酸化物に比べると圧倒的に限られており、新規窒化物材料の効率的な発見のためには、新しい合成手法が望まれている。

申請者は、ナトリウムアミドを利用した窒化物および酸窒化物の新規合成法を開発した[Inorg Chem 2013 等]。従来法である酸化物のアンモニア熱窒化は熱力学的に不利である場合も多いが、ナトリウムアミドを用いた合成法は、副生成物として熱力学的に安定な NaOH や NaCl が生成されるため、熱力学的に有利である。ナトリウムアミドは、キログラム単位で入手可能であり、固体粉末であるため液体アンモニアやアンモニアガスに比べ取り扱いが容易である。さらに、270 以下の低温で反応が開始する。具体的には、申請者らは酸化マンガンを融解したナトリウムアミドとの 300 以下の反応で、マンガンの酸窒化物の合成に成功した。さらに、マンガンの酸窒化物の窒素量を制御することで、電子構造とアルカリ水溶液中の酸素還元触媒能の相関性を明らかにした[Angew Chem 2016 など]。

代表者は Sun らと共同研究をすすめ、第一原理計算により準安定相と予測された新規三元系窒化物 ( $Mn_xMo_{1-x}N$ ) を、独自に開発した自己燃焼反応を用いてごく短時間で合成することに成功した[ACS Mater Lett 2019]。この結果から、第一原理計算で熱力学的に準安定と予測された大量の三元系窒化物を、申請者らが開発した手法によって効率的に合成できると考えた。三元系窒化物では酸化物より共有結合性が強いものも多く、準安定な窒化物も多く報告されており、新規機能性材料の創出の場として魅力的である。

### 2. 研究の目的

独自の窒化物合成法を用いて、新規三元系窒化物を合成する。この合成では高温・短時間で反応が進行し、従来の反応条件で得られなかった新規三元系窒化物の合成が期待できる。本研究では、化学安定性に乏しいが多様な機能性を発現する 3d 遷移金属または 4f 希土類金属の窒化物を組み合わせた新規三元系窒化物を合成する。縮退し軌道間の超交換相互作用が強い 3d、4f 電子軌道を遷移金属窒化物に組み入れることで、化学安定性に優れた電気化学触媒や新規磁性材料・超伝導材料を創生する。

### 3. 研究の方法

二種類の金属塩化物と、ナトリウムアミドおよびリチウムアミドを反応させることで、新規三元系窒化物を合成し、結晶構造と組成を調査する。合成した窒化物は、水溶液中での酸素還元触媒や磁化率測定によって特性を評価した。

#### 4. 研究成果

##### 1) 燃焼温度と反応エネルギーの関連性

本反応では、まず種々の二元系塩化物とナトリウムアミドを反応させることで、反応が進行する。この反応が進む条件を明らかにするため、種々の塩化物とナトリウムアミドとの燃焼開始温度を調べ、反応エンタルピーとの関係を調査した。グローブボックス中に小型ヒーターを設置しその上で混合した塩化物とナトリウムアミドを加熱した。また、混合のみで加熱したサンプルは冷却した後混合した。これらの発火温度と反応温度を調査した結果、反応エネルギーが大きいほど反応が低温で起こることが明らかになった。

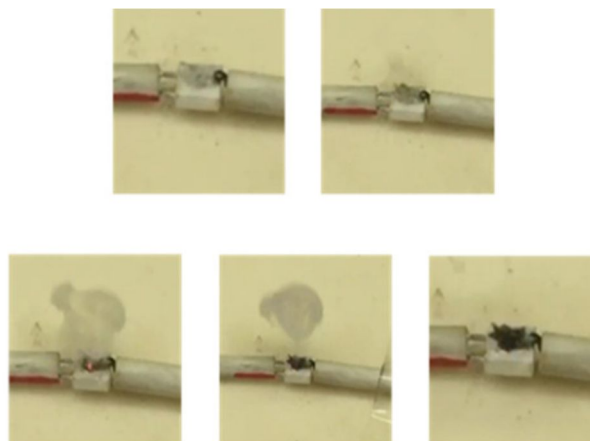


図1 NaNH<sub>2</sub>と塩化物との混合物の加熱時の様子

##### 2) 希土類ドーパ窒化マンガンの合成とその酸素還元能

塩化マンガんに 0.5-20 at.%の希土類塩化物をよく混合し、混合粉とナトリウムアミドをさらに混合した。この混合粉を 220 °C、オートクレーブ中で加熱することで、窒化物を合成した。

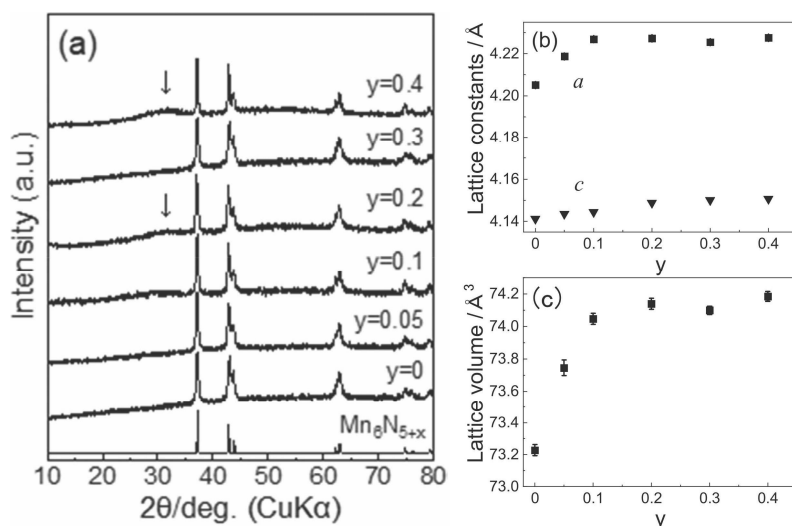


図2 YbCl<sub>3</sub>を MnCl<sub>2</sub>に対する仕込み比 (y) を変えて合成した窒化物の(a)XRD パターンと(b)格子定数、(c)格子体積。

合成した窒化物の XRD パターンと格子定数をプロットしたのが図2である。希土類金属の濃度が増えると格子定数が増加した。希土類金属の濃度と酸素還元能を調査したのが図3である。希土類金属の濃度が 5 at%以下の微量増加した際には酸素還元反応の開始電位が上昇しており、触媒能が向上した。また、他の希土類金属でも同様の触媒能の向上が観測されたことから、希土類元素の f 電子は触媒能の向上に関与していないと考えた。XPS による分析から、希土類金属の量を増すと表面水酸化物基の濃度が増加したことから、この水酸基濃度の向上が、触媒能を向上させていると考えた。

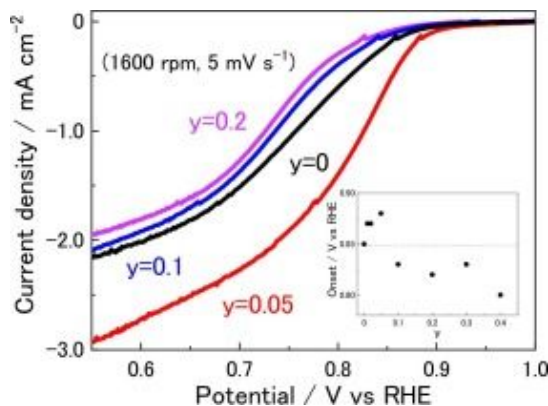


図3 YbCl<sub>3</sub>をMnCl<sub>2</sub>に対する仕込み比( $y$ )を変え合成した窒化物のアルカリ水溶液中の酸素還元能

### 3) ナトリウムモリブデン酸化物とジシアンシアナミドを用いた大気中窒化物合成

これまでの窒化物合成においては大気中で不安定なナトリウムアミドを用いており、より安全で大量に合成できる手法の開発が必要である。Chenらは、ナトリウムモリブデン酸化物とのジシアンシアナミドとの反応を大気下に設置したアルミナ坩堝中で行うことでモリブデン窒化物の合成を報告した(Advanced Powder Technology 33 2022, 103375)。しかし、XRDでのピーク強度比は異なっており、既報の窒化物とは異なることが示唆された。

我々も試行錯誤を経て、大気中においてアルミナ坩堝中で合成することに成功した。本手法では5g程度を合成することが可能であることから、中性子回折用のサンプルも容易に準備することができる。

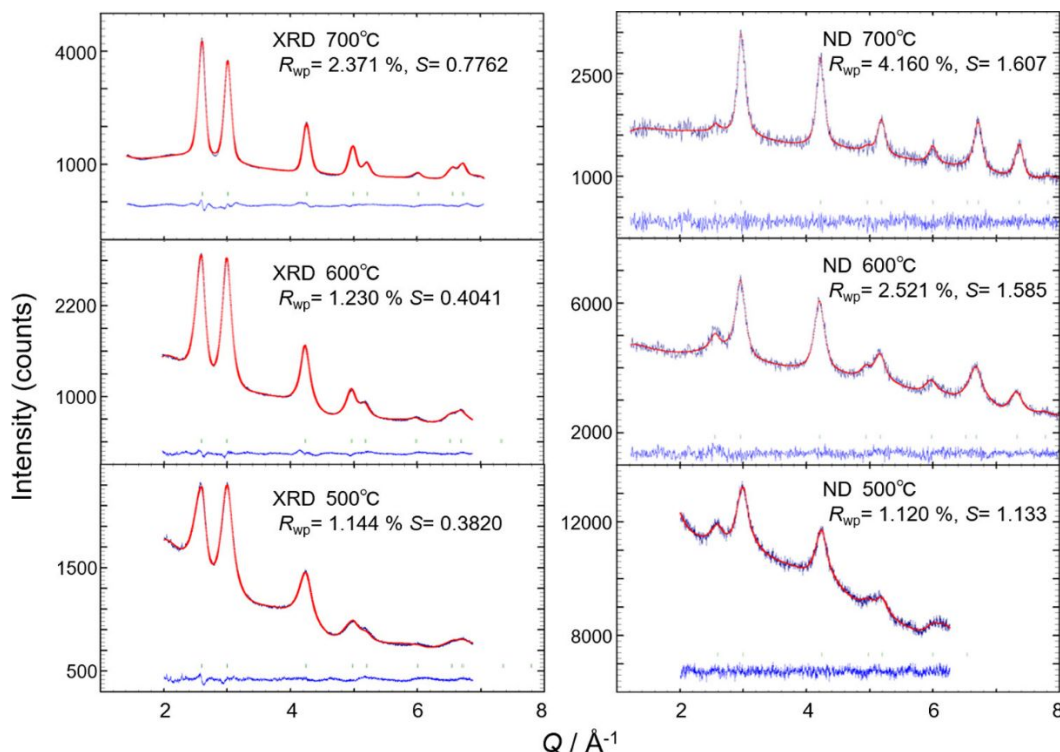


図4 ナトリウムモリブデン酸化物とのジシアンシアナミドとの反応で生じたモリブデン窒化物・酸窒化物のXRDと中性子回折

XRDと中性子回折を測定した結果、これまでのMo<sub>2</sub>Nと異なり、500-600℃では窒素リッチな新規Mo<sub>2</sub>N<sub>3</sub>であることが明らかになった。高温では、X線吸収の測定結果から、大気中で窒素リッチな窒化物はこれまで報告された窒化物と比較して価数が高く、窒素リッチな特性であることが示唆された。また、TEM観察とXPS測定から表面は非晶質のモリブデン酸化物で覆われていることがあきらかとなった。

低温における磁化率測定から、超伝導体であるMo<sub>2</sub>Nとは異なり5Kでの反磁性が観測されなかった。このことは、合成した窒化物・酸窒化物が既報のMo<sub>2</sub>Nではないことを示唆した。

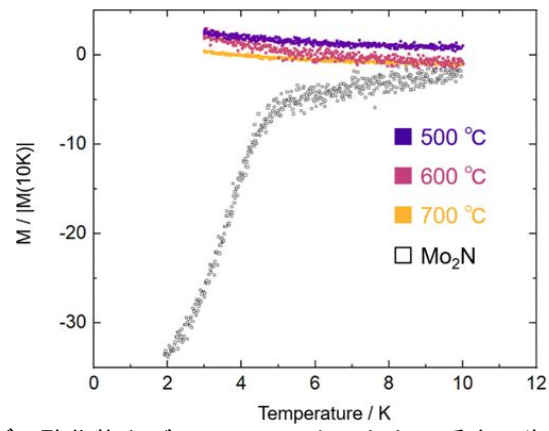


図5 ナトリウムモリブデン酸化物とジシアンシアナミドとの反応で生じたモリブデン窒化物・酸窒化物の磁化率の温度依存性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Sakai Hayato, Hirai Shigeto, Nagao Masanori, Rosero-Navarro Nataly Carolina, Miura Akira, Tadanaga Kiyoharu | 4. 巻<br>935                   |
| 2. 論文標題<br>Synthesis of manganese nitride doped with rare-earth elements and their oxygen reduction reaction activity | 5. 発行年<br>2023年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Alloys and Compounds   | 6. 最初と最後の頁<br>167986 ~ 167986 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.jallcom.2022.167986   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する                  |

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Noguchi Shinji, Odahara Jin, Sakai Hayato, Rosero-Navarro Nataly Carolina, Miura Akira, Tadanaga Kiyoharu | 4. 巻<br>60                  |
| 2. 論文標題<br>Combustion Reactions between Transition-Metal Chlorides and Sodium Amide and Their Ignition Temperature  | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>Inorganic Chemistry   | 6. 最初と最後の頁<br>12753 ~ 12758 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.inorgchem.1c00557   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>-                   |

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Demura Momoka, Nagao Masanori, Lee Chul-Ho, Goto Yosuke, Nambu Yusuke, Avdeev Maxim, Masubuchi Yuji, Mitsudome Takato, Sun Wenhao, Tadanaga Kiyoharu, Miura Akira | 4. 巻<br>63                |
| 2. 論文標題<br>Nitrogen-Rich Molybdenum Nitride Synthesized in a Crucible under Air   | 5. 発行年<br>2024年           |
| 3. 雑誌名<br>Inorganic Chemistry   | 6. 最初と最後の頁<br>4989 ~ 4996 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.inorgchem.3c04345   | 査読の有無<br>無                |
| オープンアクセス<br>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<br>-                 |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>三浦章  |
| 2. 発表標題<br>多元系窒化物のポテンシャルとその合成反応設計                                 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム、講演要旨集1K16 (2022.9.14-16) (招待講演) |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Hayato SAKAI, Akira MIURA, Shigeto HIRAI, Masanori NAGAO, Nataly carolina ROSERO NAVARRO, Kiyoharu TADANAGA  |
| 2. 発表標題<br>Synthesis of New Ternary Manganese Rare-Earth Nitrides by Self-Combustion Reactions and Evaluation of their Oxygen Reduction Reaction Activities                   |
| 3. 学会等名<br>The 5th International Union of Materials Research Societies-International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM2022) A-06-004 (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>星野文哉, 三浦 章, 忠永清治                 |
| 2. 発表標題<br>urea-glass 法によるジルコニウム窒化物・酸窒化物の合成 |
| 3. 学会等名<br>第60回セラミックス基礎科学討論会                |
| 4. 発表年<br>2022年                             |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>堺 颯人・三浦 章・ロゼロ ナヴァロ ナタリー カロリーナ・忠永 清治 |
| 2. 発表標題<br>自己燃焼反応による希土類金属をドーブした新規マンガン窒化物の合成    |
| 3. 学会等名<br>日本化学会北海道支部2021年夏季研究発表会              |
| 4. 発表年<br>2021年                                |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>堺 颯人、三浦 章、平井 慈人、ロゼロナバロ ナタリー・カロリーナ、忠永 清治     |
| 2. 発表標題<br>自己燃焼反応を用いたYbを含む新規三元系窒化マンガンの合成と酸素還元反応触媒活性の評価 |
| 3. 学会等名<br>電気化学会2021年秋季大会                              |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>出村 萌々香、三浦 章、長尾 雅則、李 哲虎、後藤 陽介、南部 雄亮、AVDEEV Maxim、鱈淵 友治、満留 敬人、藤井 雄太・忠永 清治 |
| 2. 発表標題<br>大気下で合成したモリブデン窒化物 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム、要旨集1B03 (2023.9.6-8) .          |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム  |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>三浦章                           |
| 2. 発表標題<br>多元系セラミックス材料の高速合成法の開発とその理論解明   |
| 3. 学会等名<br>第 162 回フロンティア材料研究所学術講演会（招待講演） |
| 4. 発表年<br>2023年                          |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|           | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                       | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                | 備考 |
|-----------|---|--------------------------------------|----|
| 研究<br>分担者 | 長尾 雅則<br><br>(NAGAO Masanori)<br><br>(10512478) | 山梨大学・大学院総合研究部・准教授<br><br><br>(13501) |    |

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 |
|---------|---------|