

## 新規マンガンモリブデン窒化物を自己燃焼反応で合成

～複合窒化物を用いた新規材料の創出や触媒の開発に期待～

### ポイント

- ・ 自己燃焼反応によって新規マンガンモリブデン窒化物の合成に成功。
- ・ 自己燃焼反応を用いることで熱力学的に準安定な複合窒化物をわずか数秒で合成可能。
- ・ 複合窒化物を用いた新規材料の創出や触媒の開発に期待。

### 概要

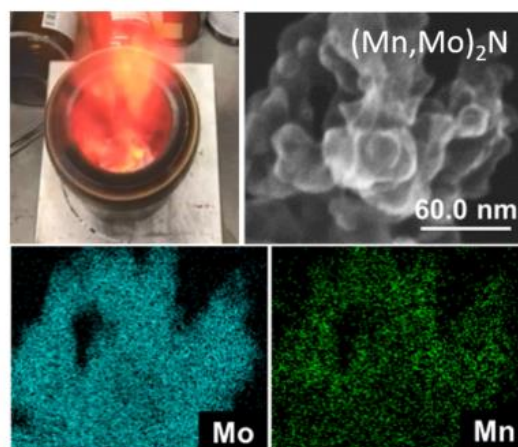
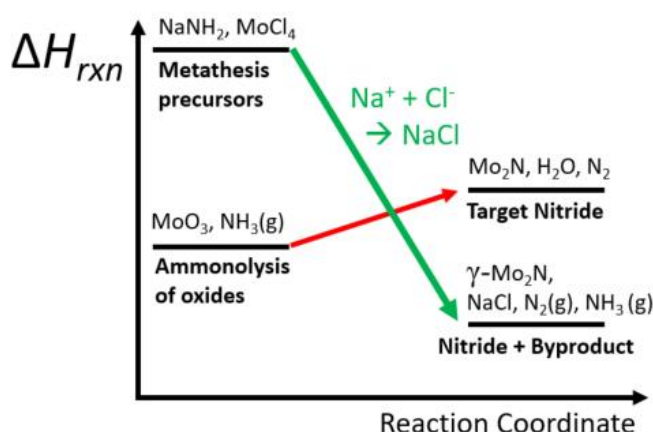
北海道大学大学院工学研究院の三浦 章助教，忠永清治教授，山梨大学大学院総合研究部の長尾雅則助教，田中 功教授，ローレンツバークレー国立研究所の Wenhao Sun 研究員，同研究所及びカリフォルニア州立大学の Gerbrand Ceder 教授らの研究グループは，新規マンガンモリブデン窒化物を自己燃焼反応<sup>\*1</sup>によって合成することに成功しました。

本反応では，金属塩化物とナトリウムアミドによる自己燃焼反応の急昇温，急冷を利用し，熱力学的に準安定な複合窒化物をわずか数秒で合成できます。研究グループは，鉄及びコバルトを含む窒化モリブデンを合成できることも実証し，この自己燃焼合成法が新たな複合窒化物材料を迅速に探査できる有望なアプローチであることを示しました。また，第一原理計算<sup>\*2</sup>によって，塩化物とナトリウムアミドが反応することによって発熱的な反応が起こり，急冷によって室温で準安定相が得られることがわかりました。さらにマンガンとモリブデンを含むこの複合窒化物は，アルカリ水溶液中でモリブデン窒化物に比べて高い酸素還元触媒能を示しました。本研究により，合成が困難と考えられてきた準安定な複合窒化物合成と，それを利用した材料創出に向けた新たな手法の創出が期待されます。

なお，本研究成果は2019年5月10日（金）公開のACS Materials Lettersに掲載されました。

また，本研究は日本学術振興会科学研究費補助金（17H04950，17H03382），日本学術振興会国際共同研究事業の補助を受けて行われました。

自己燃焼反応の概念図と合成反応及び生成物。短時間で新規複合窒化物の創出が可能。



## 【背景】

複合窒化物は、超硬質、磁性材料、触媒や半導体などの多様な機能性材料として注目されています。研究グループはこれまでに、第一原理計算による大規模なデータベースを構築し、そのデータ解析による熱力学的な安定性を調査することで、多くの複合窒化物の存在を予測してきました（文献1）。しかし、その中で合成されているものはごく一部であり、まだ多くの複合窒化物は合成されていません。

既に報告されている複数の遷移金属を含む窒化物の多くは、酸化物をアンモニア気流中で合成することで得ていますが、この手法は大量の有毒なアンモニアガスを使用し、長期間の熱処理を必要とします。このような背景から、新規複合窒化物の材料探査は依然として難しい問題であり、容易に発見するための新しい合成手法の開発が望まれています。

また、自己燃焼合成では、アルカリまたはアルカリ土類金属化合物と金属ハロゲン化物を反応させることで発熱性の反応を引き起こし、ナノ結晶及び多孔質材料などのナノ材料を合成できることが知られています（例えば、 $ZrCl_4$ と $Li_3N$ の反応では $ZrN$ が生成）（文献2）。研究グループは、これまでに $Ba(OH)_2$ 、 $NbCl_5$ 及び $NaNH_2$ の混合で、ペロブスカイト酸窒化物の自己燃焼合成を報告していますが（文献3）、これらは主に既に報告されている化合物に関する研究であり、新規複合窒化物の自己燃焼反応での合成例はほとんどありませんでした。

## 【研究手法及び研究成果】

研究グループは、アルゴン雰囲気室温で、モリブデン塩化物とマンガン塩化物の混合粉末とナトリウムアミドを混合することで、自己燃焼反応の急昇温、急冷を利用し、モリブデンとマンガンを含む新規マンガンモリブデン窒化物をわずか数秒で合成することに成功しました。

本研究では、マンガンの添加量が増加するにつれて結晶の格子定数が大きくなり、電子顕微鏡観察によってナノレベルで均一にモリブデンとマンガが存在することがわかりました（図1）。また、このマンガンモリブデン窒化物では、モリブデン窒化物で観測される超伝導に起因する反磁性の信号が消失したことから、合成されたマンガンモリブデン窒化物の電子構造はモリブデン窒化物と異なることが示唆されました。さらに、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ました。

加えて、第一原理計算によって、塩化物とナトリウムアミドの反応で発熱的な反応が起こり、室温まで急冷することで準安定相が形成することを示しました。図2は、第一原理計算より予測された $Mn-Mo-N$ 三元系の標準生成エネルギーに基づく相図です。この複合窒化物では、これまでに $MnMoN_2$ のみが報告されていましたが、本研究で示した自己燃焼反応では、熱力学的に準安定な $Mn_{0.125}Mo_{0.875}N_{0.5}$ の合成に初めて成功しました。これにより、ナノレベルで原子が均一に存在することで、新たな触媒や化学安定性など新たな機能性の発現が期待されます。また、本手法は大量のアンモニアガスを使用することなく、気体に比べて取り扱いが比較的容易な固体粉末のみを出発試料としているため、合成が困難と考えられてきた準安定な複合窒化物合成の迅速な合成方法として期待できます。

## 【今後への期待】

本研究で提案した複合窒化物の新たな自己燃焼合成と第一原理計算による熱力学的な考察によって、短時間で熱力学的に準安定な新規複合窒化物を合成できることが明らかになりました。

複合窒化物の合成法には有毒なアンモニアガスを用いるものが多い中、本手法ではアンモニアガスを用いることなくスピーディーな新規複合窒化物の探索が可能になります。今後、新たな複合窒化物を用いた触媒、空気電池、燃料電池などの電気化学触媒の開発につながることを期待されます。

## 論文情報

論文名	Self-combustion synthesis of novel metastable ternary molybdenum nitrides (自己燃焼反応による新規準安定三元モリブデン窒化物の合成)
著者名	小田原仁 <sup>1</sup> , Wenhao Sun <sup>2</sup> , 三浦 章 <sup>3</sup> , Nataly Carolina Rosero-Navarro <sup>3</sup> , 長尾雅則 <sup>4</sup> , 田中 功 <sup>4</sup> , Gerbrand Ceder <sup>2,5</sup> , 忠永清治 <sup>3</sup> ( <sup>1</sup> 北海道大学大学院総合化学院, <sup>2</sup> ローレンツ バークレー国立研究所, <sup>3</sup> 北海道大学大学院工学研究院, <sup>4</sup> 山梨大学大学院総合研究部, <sup>5</sup> カルフォルニア州立大学)
雑誌名	ACS Materials Letters (アメリカ化学会が創刊する材料科学の速報誌)
DOI	10.1021/acsmaterialslett.9b00057
公表日	2019年5月10日(金)(オンライン公開)

### お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 助教 三浦 章 (みうらあきら)  
TEL 011-706-7116 FAX 011-706-7116 メール amiura@eng.hokudai.ac.jp  
山梨大学大学院総合研究部 助教 長尾雅則 (ながおまさのり)  
TEL 055-220-8610 メール mnagao@yamanashi.ac.jp

### 配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)  
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール kouhou@jimuhokudai.ac.jp

### 【用語解説】

- \*1 自己燃焼反応 … 化学反応で放出される熱を利用した反応。
- \*2 第一原理計算 … 原子間の相互作用を量子力学の基本原則に則って電子の量子状態から計算し、物質の性質や挙動を調べる手法。

### 【引用文献】

1. Wenhao Sun, Christopher Bartel, Elisabetta Arca, Sage Bauers, Bethany Matthews, Bernardo Orvañanos, Bor-Rong Chen, Michael F. Toney, Laura T. Schelhas, William Tumas, Janet Tate, Andriy Zakutayev, Stephan Lany, Aaron Holder and G. Ceder, *arXiv preprint*, 2018, arXiv:1809.09202.
2. J. B. Wiley and R. B. Kaner, *Science*, 1992, **255**, 1093-1097.
3. J. Odahara, A. Miura, N. C. Rosero-Navarro and K. Tadanaga, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 24-27.

### 【参考図】

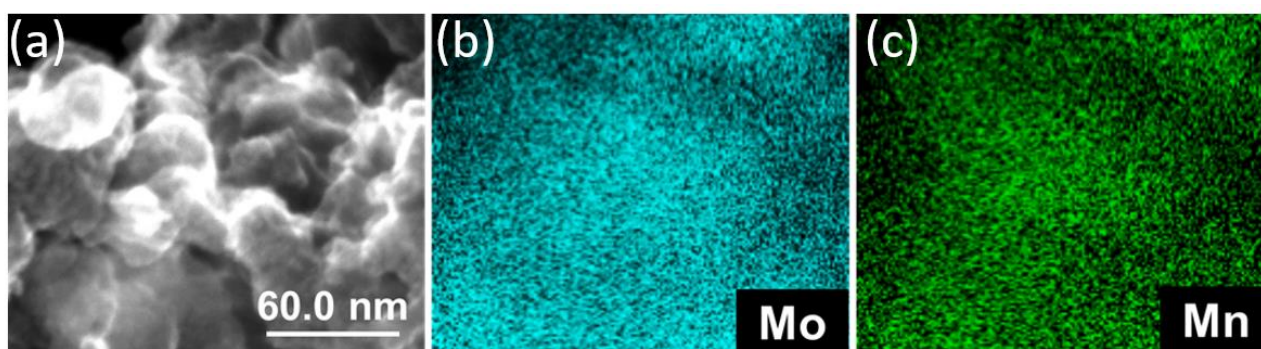


図 1. (a)  $Mn_{0.12}Mo_{0.88}N_{0.5}$  の電子顕微鏡写真と (b) Mo と (c) Mn の EDX マッピング。

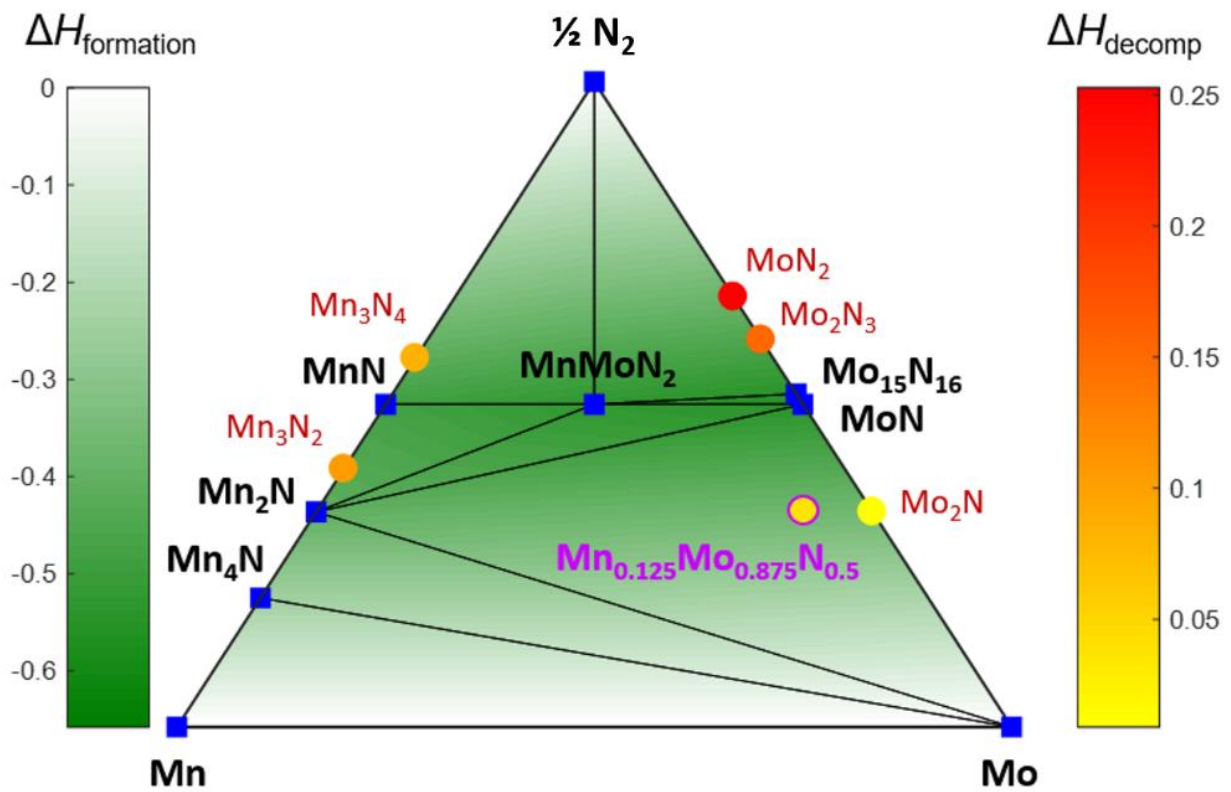


図 2. Mn-Mo-N のエネルギー図。  $Mn_{0.125}Mo_{0.875}N_{0.5}$  は紫色で示しており、青い四角は安定相、黄-赤丸は分解エネルギー (eV/atom) が大きい準安定相、緑色の陰影は生成エネルギー (eV/atom) を示す。