

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550176

研究課題名(和文) 水熱条件下で起こる「構造遺伝的固相脱水反応」の研究

研究課題名(英文) Study on structure-inheriting solid-state dehydration reactions under hydrothermal conditions

研究代表者

枝 和男(EDA KAZUO)

神戸大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：00193996

研究成果の概要(和文)：

水熱条件下での $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から $\text{hp-CoMoO}_4$ への構造転換メカニズムが明らかにされた。他の水化物(高温相酸化物が $\text{hp-CoMoO}_4$ と同一構造型をとる $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ および $\text{MMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $M=\text{Mg, Mn}$ )の水熱処理条件下での反応などとの比較が行われ、様々な知見が得られた。 $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造がはじめて決定され、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ と同一構造型であることが明らかにされた。また、研究の中で新しい水化物( $\text{CoMo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiMo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )も見出され、それらの結晶構造も決定された。

研究成果の概要(英文)：

The conversion mechanism of  $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  into  $\text{hp-CoMoO}_4$  under hydrothermal conditions was revealed. The crystal structure of  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  was first determined, and was revealed to be isostructural with  $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ . The structural changes of isostructural  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and non-isostructural  $\text{MMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M=\text{Mg, Mn}$ ) during the hydrothermal treatments were also investigated and were discussed comparing with those of  $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ . In the course of the study, new hydrates  $\text{CoMo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NiMo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were also found, and their (interesting pillared layer) structures were determined.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：無機合成, 水熱合成, 固相反応, 構造遺伝, ソフトケミストリー

## 1. 研究開始当初の背景

無機化合物の多くは高温固体反応によって合成されるが、高温での合成は機能面、応用面で注目される物質(多孔性物質や低対称物質など)の合成や構造の制御に不向きである。合成温度の低温化と目的意識的な構造制御は機能性物質の能動的な開発の重要なキーワードであり、これらを可能にする合成法

の開発に注目が集まっている。

機能性物質を低温で合成する方法として水熱法がしばしば用いられる。それは、水熱条件下にある溶媒が高い溶解能をもち、難溶性の化合物でさえ溶解し合成できるためである。しかしこの場合、溶解により出発物質の構造が失われ、その構造が生成系に反映されることはない。ところが固相反応では出発

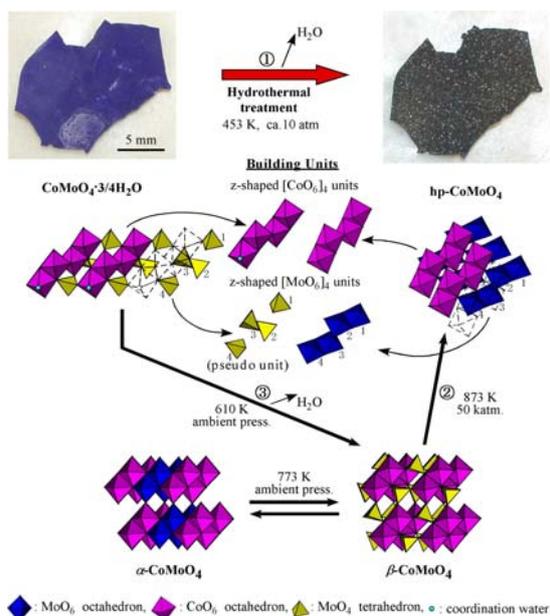


図 1. 水熱処理による  $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{hp-CoMoO}_4$  (高圧相) への変化と関連する相の構造と相変化の関係

物質の構造を受け継がせることによって生成系の構造を制御できる。

我々は、生成系結晶の目的意識的な構造制御を可能とする手段として「水熱条件下という活性で特異な環境で起こる固相反応」に注目し、この新しい領域を研究してきた。その研究の中で、最近、高圧相  $\text{hp-CoMoO}_4$  が、従来の合成法 (600°C, 5 万気圧, 図 1 の構造転換②) より著しく緩和された条件 (180°C, 約 10 気圧, 図 1 の構造転換①) で、反応の中間生成物である  $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  から水熱条件下での固相反応と考えられる脱水反応によって形成することを見出した。 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  は大気圧下での加熱による脱水反応 (図 1 の構造転換③) では高温相  $\beta\text{-CoMoO}_4$  へ転換されることが知られているので、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{hp-CoMoO}_4$  への構造転換①は水熱条件下に特有のものと言える。また、この反応は大きな構造組換えを伴わず、構造遺伝 (一部構造の保存) 的に進むと考えられ、その為、 $\text{hp-CoMoO}_4$  の生成条件の著しい緩和が実現したものと思われる。したがって、このような反応は上述した二つのキーワードの実現に有効である。

このような反応を新しい合成ツールとして利用するため、この反応の詳細なメカニズムや反応を制御する因子を解明することが望まれていた。

## 2. 研究の目的

上述したように水熱条件下で起こる  $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{hp-CoMoO}_4$  への構造転換のような反応を利用して新しい合成ツールを開発するためには、この反応の詳細な

メカニズムや反応を制御する因子を明らかにすることが必要である。それらを明らかにすることが本研究計画の第一の目的である。

また、個別の反応のメカニズムや制御因子を明らかにするだけでは、汎用性のある合成法開発には繋がらない。したがって、他の水化物の水熱条件下での反応と比較・検討することによって、より深化された知見を得ることが本研究計画の第二の目的である。

なお、当該反応での  $\text{hp-CoMoO}_4$  の生成条件の著しい緩和は、大きな構造組換えが不要な、構造遺伝的な反応であるためと考えられ、構成要素の  $\text{MoO}_n$  多面体間の接近などによる配位殻の変化やビルディング・ユニットのわずかな移動で構造組換えが達成されていると言える (図 1 の中段の構造比較参照)。水熱条件下での「固相脱水反応が可能であるか」あるいは「構造組換えがどの構造に向かって起こるか」は、様々なパラメータ (溶媒の種類、添加物の種類と濃度、水化物の構成元素の種類と諸特性、処理温度、処理時間など) のバランスによって決まると考えられる。

各パラメータが構造遺伝的固相反応の実現や構造組換えの方向にどのように寄与するのかの知見を得るため、以下の項目に関して、実験的に調べ、

- 1) 溶媒の種類・諸特性と固相反応および生成物の構造との関係
- 2) 添加物の種類および濃度と固相反応および生成物の構造との関係
- 3) 出発物質 (水化物) の構造と固相反応および生成物の構造との関係
- 4) 構成元素の種類・諸特性と固相反応および生成物の構造との関係

得られた知見に基づいて、水熱条件下での固相脱水反応を可能にする因子や構造組換えがどの構造に向かって起こるのかを決めるパラメータについて明らかにすることを目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 水熱処理実験

$\text{hp-CoMoO}_4$  の生成を見出した以前の我々の水熱処理実験では、 $\text{MoO}_3 + \text{CoO}$  などを出発物質としたが、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  などの水化物の生成する条件と無関係に水熱処理パラメータを振るため、別途調製した水化物を出発物質として水熱処理を行った。

[出発物質]  $\text{hp-CoMoO}_4$  と同一構造型の相を高温相酸化物として持つ 4 種類の水化物  $M\text{MoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co, Ni, Mg, Mn}$ ) を比較・検討のための研究対象とした。(関係する混合酸化物の多形とその水化物の構造タイプを表 1 に示し、水化物の結晶構造の詳細

表 1. 関連する酸化物多形と水化物の構造タイプ

Compound	High pressure	Ambient pressure	Hydrate
CoMoO <sub>4</sub>	N	C $\xrightarrow{773\text{ K}}$ M	AH
NiMoO <sub>4</sub>	N	C $\xrightarrow{863\text{ K}}$ M	U
MgMoO <sub>4</sub>	N	M	MH
MnMoO <sub>4</sub>	N	M	MH

Structure type: N, NiWO<sub>4</sub>; C,  $\alpha$ -CoMoO<sub>4</sub>; M,  $\beta$ -MgMoO<sub>4</sub>; AH, FeAsO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>O; U, unknown; MH, MgMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

を図 2 に示す.)

[溶媒] 水, エタノール, DMSO および それらの混合溶媒を水熱処理溶媒として使用した. (溶媒のもつ自己プロトリス定数のため, 出発物質であるそれぞれの水化物はエタノール中では水中より強い塩基として振舞い, DMSO 中では逆に強い酸として振舞うと考えられる.)

[添加物] 水熱溶媒への添加物として以下のものを用いた. Mo 源: MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, Co 源: CoO, 酸: HCl, 種結晶: hp-CoMoO<sub>4</sub>,  $\alpha$ -CoMoO<sub>4</sub>(低温相),  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub>(高温相).

[水熱処理パラメータ] 水化物の重量, 溶媒の種類, 溶媒への添加物の種類と濃度, 処理温度, 処理時間などをパラメータとした.

#### (2) 物質情報収集実験

[組成] 出発物質として用いた水化物や, 得られた試料のうち必要なものについては, ICP 発光分析により組成決定を行った.

[結晶構造] 研究対象である水化物や, 研究により得られた物質の中には結晶構造が明らかでないものがあった. これらのうち, 良い単結晶試料が得られたものについては, 単結晶 X 線構造解析を行った. 単結晶試料が得られなかったものについては, Rietveld 法を用いて粉末 X 線構造解析を行った.

[熱物性] 出発物質として用いた水化物や, 得られた試料のうち必要なものについては, TG-DTA により熱分析を行った.

[構造転換] 水熱処理時の様々な過程で得られた試料を粉末 X 線回折測定や SEM 観察などにより調べ, 水化物の構造転換挙動を追跡した.

#### 4. 研究成果

本研究計画の対象となる水化物 (CoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>O, NiMoO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O, MnMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, MgMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) には, 合成方法が確立されていないものや結晶構造が未知のものもあった. 論文などを参考にして, それぞれの水化物を研究計画遂行に十分な量で調製できる合成法を検討し, 結晶構造が未知のものについては, 結晶構造の決定を行った. MgMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O については結晶構造が既

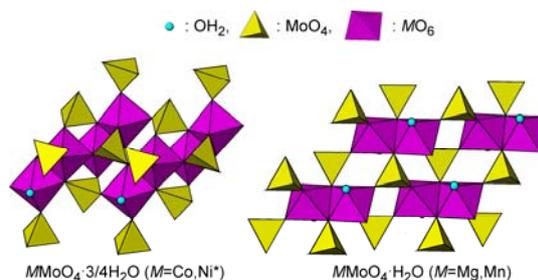


図 2. 研究対象とした水化物の結晶構造  
\* this work

知であり, 文献に合成法も与えられていたが, 論文記載の方法では水化物を得ることが出来ず, 合成条件を検討し直し, 十分量の試料が得られる条件を明らかにした. 我々の以前の研究で結晶構造が明らかにされた CoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>O についても, 多量に試料が得られるよう合成条件を見直した. この際, 合成条件によって試料の結晶性が著しく変化することも明らかになった. 我々の以前の研究では hp-CoMoO<sub>4</sub> が水熱条件下で生成する場合に, はじめに結晶性の低い CoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>O が中間生成物 (出発物質 MoO<sub>3</sub> + CoO) として生成し, その結晶性が向上した後に hp-CoMoO<sub>4</sub> への転換が起こることがわかっている. この CoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>O の結晶性の変化と hp-CoMoO<sub>4</sub> への構造転換との関係を明らかにするため, 結晶性の低い CoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>O と結晶性の高い CoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>O それぞれを十分量で合成する合成方法も確立された. NiMoO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O については, 組成の解釈に混乱があり, 単一相として合成する方法の確立がなされておらず, 結晶構造も明らかでなかった. このため, 従来の合成法を検証するとともに新たな合成法の開発にも取り組み, 十分量で合成できる新しい合成法を確立した. NiMoO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O の結晶構造の決定も行なわれ, この水化物が CoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>O と同一構造型をとることもはじめて明らかにされた. また, これらの研究過程で, 新たな水化物である NiMoO<sub>4</sub>O<sub>13</sub>·2H<sub>2</sub>O や CoMoO<sub>4</sub>O<sub>13</sub>·2H<sub>2</sub>O を見出し, それらの合成方法を確立するとともに, それらの結晶構造を決定し, これらの水化物が層間架橋された興味深い酸化物骨格を持つことも明らかにされた. これらの結果の一部は既に学会発表と論文により報告し, 公開された.

単一相として合成されたそれぞれの水化物を水, エタノール, DMSO およびそれらの混合溶媒中で処理温度や処理時間を変化させて水熱処理し, 組成, 結晶構造, 粒子形状の変化などについて調べた. その結果, 脱水を伴った上述した水化物からの構造転換には溶媒としての水の存在が不可欠であることが明らかになった. また CoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>O と構造の異なる

MnMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oでも水熱条件下での脱水反応によって高压相hp-MMoO<sub>4</sub>への転換が起こることが明らかになった。しかし、CoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>O と同一構造型のNiMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>OやMnMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O と同一構造型のMgMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O は高压相hp-MMoO<sub>4</sub>への構造転換を示さなかった。これは、後者グループの水化物の配位水脱離温度が前者グループの水化物に比べ高いことに関係していると考えられる。なお、NiMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>Oについては高温での水熱処理によって低温相α-NiMoO<sub>4</sub>への転換を示し、この構造転換の際に母結晶の細片化（ナノメートルサイズの太さを持つ針状のα-NiMoO<sub>4</sub>結晶の形成）が起こることも明らかになった。このような細片化は以前に我々が報告した水熱法を用いたアルカリ金属モリブデンブロンズ（ブルーブロンズ）の合成における水熱条件下での水和カリウムイオン挿入化合物(K·nH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>H<sub>y</sub>MoO<sub>3</sub>からのK<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>への転換の際にも見られ、機能性物質の合成法への応用が期待される。これらの結果の一部についても既に学会発表と論文により報告し、公開された。

結晶性の異なる2種類のCoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>Oについては、低結晶性のものでhp-CoMoO<sub>4</sub>への転換が認められるのに対し、結晶性の高い水化物ではむしろこの転換が起こらず、高温での水熱処理で脱水を伴った低温相α-CoMoO<sub>4</sub>への転換が起こることが明らかになった。これらの系の水熱処理過程にある試料の組成や構造などを詳細に調べた結果、CoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>Oからhp-CoMoO<sub>4</sub>へ転換には、CoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>Oの結晶性や構造中の格子欠陥などが関わるのではなく、処理中にCoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>O試料から水熱溶媒へ溶け出した成分が関わっていることが明らかとなった。水熱条件下でのCoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>Oの高压相への構造転換反応のメカニズムをさらに詳細に調べるため、水化物の構造転換に対する、水熱溶媒への種々の物質の添加効果や各CoMoO<sub>4</sub>相の接種効果などについて調べた。その結果、hp-CoMoO<sub>4</sub>への転換には酸が必要である（低結晶性のCoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>Oでは水熱処理時にMo成分が溶出し、それが酸として働き、高压相への構造転換を起こさせた）ことがわかった。また、種々の検討の結果、高压相への構造転換は、1) 固相反応による高压相の核の形成と2) その後の溶液を介した、高压相核へのホモエピタキシャル析出によって進行することが明らかになった。なお、各CoMoO<sub>4</sub>相の接種効果について調べたところ、CoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>Oは酸のない水熱条件下では、高温での水熱処理時のCoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>Oからα-CoMoO<sub>4</sub>への転換

を除いて接種相以外への相交差転換は起こらず、種結晶へのホモエピタキシャル析出により高压相以外の相も含め任意のCoMoO<sub>4</sub>相へ転換させ得ることも明らかになった。これらの結果は学会発表で報告し、公開するとともに、論文により公開するため、投稿準備中である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1) "Synthesis, crystal structure, and structural conversion of Ni molybdate hydrate NiMoO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O," K. Eda, Y. Kato, Y. Ohshiro, T. Sugitani, and M. S. Whittingham, Journal of Solid State Chemistry, 183, 1334-1339 (2010).査読有

2) "Transition metal tetramolybdate dihydrates MMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>·2H<sub>2</sub>O (M=Co,Ni) having a novel pillared layer structure," K. Eda, Y. Ohshiro, N. Nagai, N. Sotani, M. S. Whittingham, Journal of Solid State Chemistry, 182, 55-59 (2009).査読有

[学会発表] (計3件)

1) 水熱条件下でのCoMoO<sub>4</sub>·3/4H<sub>2</sub>Oの構造転換反応, 枝和男, 西田孝昌, 大城優, 杉谷隆充, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月27日 横浜 (東日本大震災のため学会は中止, ただし紙上およびweb上で発表成立) .

2) "Structural conversions of metal oxide frameworks under hydrothermal conditions," T. Nishida, Y. Ohshiro, T. Sugitani, Y. Katayama, K. Eda, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月18日 Honolulu, Hawaii, USA.

3) 水熱条件下で起こる金属酸化物骨格の組み換え反応, 枝和男, 大城優, 杉谷隆充 (2010) 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26日 大阪.

[図書] (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~eda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

枝 和男 (EDA KAZUO)

神戸大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：00193996

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

大城 優

杉谷 隆充

西田 孝昌