

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月26日現在

機関番号：26402

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14858

研究課題名(和文)無機ナノシートの迅速ワンポット合成法の確立とその応用開拓

研究課題名(英文)Development of Rapid One-pot Synthetic Method for Inorganic Nanosheet and Their Application

研究代表者

大谷 政孝(Ohtani, Masataka)

高知工科大学・環境理工学群・講師

研究者番号：20585004

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)：本研究課題では、無機ナノシート多孔体を効率よく得るための急速加熱ソルボサーマル合成法を実証した。具体的には、急速加熱反応において、ナノシート構造とその集合体の生成が効率よく進行することを見出した。種々の合成条件を検討した結果、Coナノシート、Niナノシート、Co/Ni複合ナノシート、Ni-Mnナノシートなど、様々な遷移金属ナノシート多孔体の合成に本反応を適用できることを示した。さらに、本反応で得られるナノシートは無数の分岐構造と細孔を有しており、非常に大きな表面積とメソ孔構造を示した。また、得られたナノシート多孔体は、触媒的水の酸化反応において高い触媒活性を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題で見出した新しいナノシート合成法の最大の特徴は、煩雑な多段階操作を必要とせず、ワンポットかつ短時間の反応で様々なナノシート構造を効率よく得られる点である。また、合成工程数や反応時間の点のみならず、従来の合成法と比較して様々な金属原料の組み合わせや組成比に幅広く適用できる点で大きな利点があり、学術的意義は非常に高いと言える。さらに、本反応で得られるナノシート多孔体は極めて大きな表面積を有する多孔体であり、種々の反応の触媒として有望な材料である。実際、水の水触媒的酸化反応において高い活性を示すことを見出しており、今後人工光合成への応用が進展すれば、その社会的意義も大きいと期待される。

研究成果の概要(英文)：Rapid heating solvothermal process to synthesize porous nanosheet materials was demonstrated. The rapid heating facilitated the quick formation of thin nanosheets and their assembling structures. Systematic studies of the synthesis of porous nanosheets under various experimental conditions indicated that the present simple method is suitable to develop a wide variety of transition-metal nanosheets including Co nanosheets, Ni nanosheets, Co/Ni mixed-metal nanosheets, and Ni/Mn mixed-metal nanosheets. The products obtained from the rapid heating process were hierarchically assembled porous structures composed of thin nanosheets, which had an extraordinarily high surface area and nano/mesopores. Electrochemical tests revealed the high catalytic ability of the porous nanosheet assemblies in water oxidation (oxygen evolution reaction).

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：ナノシート 多孔体 ソルボサーマル反応 高温高压反応 触媒 人工光合成

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、新しい無機材料として2次元単結晶構造を有する単層剥離された無機ナノシートが注目されている (O'Hare, D. *et al. Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4124)。無機ナノシートとしては、チタンやニオブ、マンガンなどの単体金属酸化物やペロブスカイト型の複合酸化物 (LaNb_2O_7 、 SrTa_2O_7 など) が知られている。これらの酸化物ナノシートは、等方的な構造のナノ粒子では見られない特異な光触媒活性、誘電性、磁性、酸化・還元、イオン・電気伝導特性を発現する。しかし、単層に剥離された無機ナノシートを得るには、一般に煩雑で多段階かつ長時間に亘る合成と分離操作が必要であり、それに付随する幾つかの構造上の問題が、無機ナノシートの応用研究への大きな障害となっている。

従来、無機ナノシートは固相合成により得られたグラファイト様の層状無機化合物を出発物質として合成されてきた (Sasaki, T. *et al. Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3524)。これらの層状化合物は、層間のカチオン (K^+ など) を嵩高い有機カチオンで置換することで単層ナノシートに剥離することができる。しかし、この工程は有機カチオンの層間への挿入と置換を伴うため、通常1週間以上に及ぶ長時間のイオン交換操作を行う必要がある。また、剥離に用いる有機カチオンの種類、溶媒、pH、攪拌方法などの様々な要素が、得られるナノシートの質 (サイズや形状、結晶性、比表面積) に影響を及ぼすため、材料としての使用条件が極めて限定される。さらに、一度剥離されたナノシートは極めて脆く、再凝集 (再積層) しやすいため、粉末材料としての取り扱い・耐久性に難がある。そのため、より短時間かつ簡便な新たな無機ナノシート合成法の開発と単層剥離ナノシートの構造的問題の解決が、実用上必要不可欠である。この問題に対し研究代表者は、ナノシート末端が無数に分岐した無機ナノシート集合体が、従来の無機ナノシートの多段階に亘る合成法と再凝集などの問題点を一度に解決する材料として有望であると着目した。

最近研究代表者らは、ナノ粒子合成法の一つである「ソルボサーマル法」における新しい合成方法論の開発に取り組んできた。通常のソルボサーマル法では、金属塩溶液を圧力容器内で高温・高圧下で長時間 (数時間～数日) 処理して、粒子を成長させる。一方、研究代表者は、「ソルボサーマル法」に「急速加熱」という新しい概念を取り入れることで、2種以上の金属塩混合溶液を出発に、その2つの金属が原子レベルで複合化された多孔質ナノ粒子集合体を単工程で迅速に合成する手法を開発した (*Inorg. Chem.* **2017**; 特許 6440165 号)。この手法では、バッチ型の圧力容器内に封入した金属塩の混合溶液を、従来法よりはるかに大きな $500\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ を超える昇温速度で加熱する。急速に加熱することで、金属元素の組み合わせによらず、数ナノメートル以下の微細ナノ結晶の生成・複合金属化が瞬時に進行する。これにより、触媒として有用な微細な多孔質ナノ構造を有するナノ粒子が単工程で得られることを見出した。また、多孔質粒子に貴金属合金ナノ粒子 (Pt、Pd、Au) を分散担持あるいは内包させる手法の開発にも成功した (*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**)。実際に、本手法で得られた貴金属ナノ粒子担持触媒により、有機化合物の触媒的還元反応が効率よく進行し、触媒粒子は繰り返し再利用可能であることを明らかにした。また、異種元素の複合化により、結晶構造の相転移温度や光触媒のバンドギャップ制御にも成功している (*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**)。

研究開始当初、上述の超急速加熱ソルボサーマル反応を用いて種々の金属酸化物の合成法を検討した過程で、無数の枝分かれ構造を有するナノシート集合体が、わずか30秒のワンポット反応で効率よく得られることを見出した (図1)。これらのナノシート集合体は、剥離法で合成された単層ナノシートと同様の結晶構造・厚さのナノシートで構成されており、非常に大きな比表面積とメソ多孔質構造、耐久性、溶媒への高い分散性など多くの優れた特徴を示した。これらの研究結果を背景に、急速加熱ソルボサーマル反応を利用すれば種々のナノシート多孔体の「構造制御」と「金属組成制御」を同時に実現する新たな合成法へと展開できるのではないかと期待した。

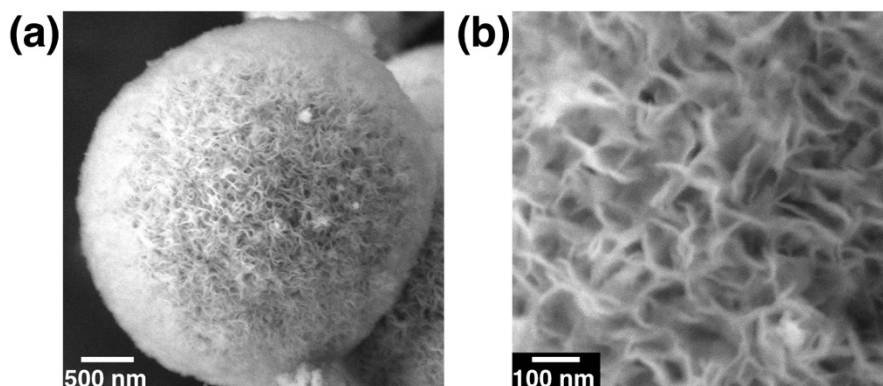


図1. ナノシート集合体の SEM 画像 (a: 粒子全体の外観、b: ナノシート分岐構造の拡大図)

2. 研究の目的

本研究では、超急速加熱ソルボサーマル法を用いた無機ナノシートの迅速ワンポット合成法を確立し、その応用展開を目指した。具体的には、期間内に以下の3点を明らかにすることを目的に研究を行った。

(1) 超急速加熱反応に基づく無機ナノシートの迅速ワンポット合成法の開発

我々が独自に開発した超急速加熱ソルボサーマル法 (*Inorg. Chem.* 2017; 特許 6440165 号) を用いて、全く新しい無機ナノシート合成法を確立を目指した。これまでに多孔質金属酸化物ナノ粒子合成で培った知見に基づき、反応初期段階の粒子核の生成・成長をより精密に制御するために、溶液内濃度・反応温度・加熱速度等の影響を調べた。さらに、反応溶液内で金属イオンと配位子が形成する前駆錯体の配位構造の違いを利用することで、無機ナノシートの成長・集合過程を厳密に制御し、触媒の高活性化に必須である高比表面積を有する多孔質ナノシート集合体の創製を試みた。

(2) 超急速加熱迅速ワンポット合成を利用した複合金属ナノシート材料への挑戦

精査した実験条件を基に、従来法では合成困難な様々な金属元素の組み合わせで複合金属ナノシートの合成に挑戦し、汎用的な合成手法としての可能性を検討した。

(3) 遷移金属複合ナノシート集合体の高活性触媒としての検証

本反応で得られる無機ナノシート集合体の構造的特徴を活かした応用として、人工光合成への展開を目指した。人工光合成実現の鍵となる重要な課題は、水から電子を取り出す「酸化触媒反応」と、取り出した電子を化学物質として蓄積する「還元触媒反応」の高効率化である。天然の光合成反応中心で Ca、Mn を含む複合金属クラスター構造が見られるように、種々の 3d 族遷移金属 (Mn、Fe、Co、Ni、Cu) と異種金属を原子レベルで複合化した金属酸化物・ナノ合金構造は高活性な酸化・還元触媒群として期待されている (Berlinguette, C. P. et al. *Science* 2013, 340, 60)。本反応を用いてナノシートに様々な異種金属をドーピングすることで、従来法では検討されていない触媒材料を創出し、人工光合成反応に高活性なナノシート触媒の開発を目指した。

3. 研究の方法

本研究の鍵となる超急速加熱ソルボサーマル反応の実験装置・手法は、すでに過去の研究成果において基礎を確立している。具体的な手順は、①反応溶液の封管、②溶融塩加熱炉 (200~400°C) 中での加熱、③氷浴へ投入・急速冷却で反応を急停止、のわずか3ステップである。この反応系で実測した溶液の加熱速度は最大で 500°C/min に達し、溶液の急速な加熱が可能である。また、反応時間は 10 分と従来の高温高压反応と比べ極めて短く、反応溶液の成分を変えるだけで様々な金属組成・反応条件を短期間で網羅的に検討可能である点が、本手法の最大の特徴である。本研究では、この超急速加熱反応の手法を無機ナノシート合成へ応用した。具体的な研究計画は、以下の3つの段階で行った。

- (1) **無機ナノシート集合体の迅速ワンポット合成法の確立**: 先行研究での知見を基に様々な金属を急速加熱反応させ、粒子の核生成・成長と昇温速度・反応温度の関係を系統的に調べ、ナノシート構造を厳密に制御する合成条件を精査した。溶液内の前駆体錯体構造を制御することで、ナノシート集合体表面の微細凹凸、多孔質構造の形成メカニズムを検討した。
- (2) **複合金属ナノシートの迅速合成法への展開**: 単体の金属元素でのナノシート合成の結果を基に、2種類以上の金属を含む複合ナノシートの汎用的合成法を確立することを目指した。
- (3) **遷移金属ナノシートの酸化還元触媒への応用**: 従来法では実現困難な様々な金属を組み合わせたナノシートを合成し、様々な元素界面構造を有する触媒群の触媒活性を系統的に比較・評価した。

4. 研究成果

先行実験において見出したナノシート集合体 (図1) の反応条件の知見を基に、種々の遷移金属においてナノシート合成を試みた。反応に用いる金属塩・溶媒・溶液濃度・対イオン・加熱温度等の反応条件を精査したところ、極めて比表面積の大きなニッケルナノシート集合体を得ることに成功した (図2a)。また、合成時の添加物の有無により前駆錯体の配位構造をわずかに変えるだけで、ナノシートの分岐構造の多寡を制御することにも成功し、シート間にメソスケールの細孔を有するナノシート集合体が見出された。さらに、様々な金属元素の組み合わせから多孔質複合金属ナノシートのワンポット合成についても検討を進めたところ、コバルト-ニッケル系、ニッケル-マンガン系などの複合金属ナノシートの合成にも成功した (図2b、c)。一連の成果は、急速加熱ソルボサーマル反応が無機ナノシート材料を簡便に得る合成手法として極めて有望であることを示している。

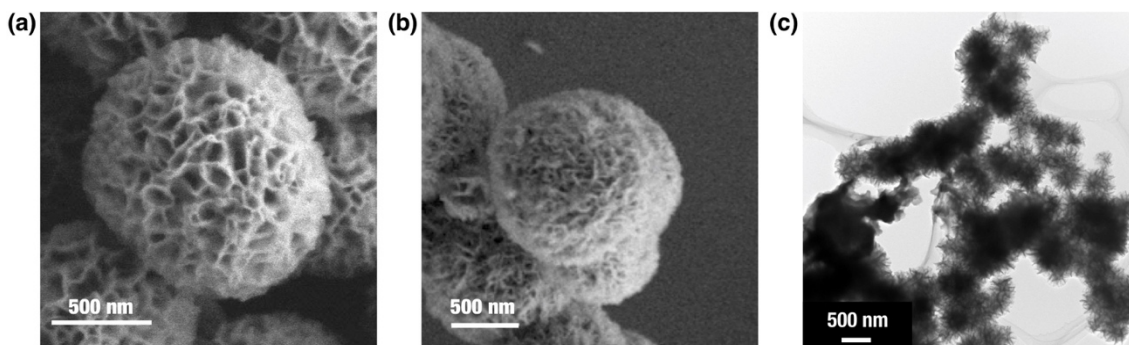


図2. 種々のナノシート集合体の電子顕微鏡画像 (a: Ni ナノシート集合体の SEM 像、b: Co-Ni 集合体の SEM 像、c: Ni-Mn 集合体の TEM 像)

急速加熱ソルボサーマル反応により合成した一連の多孔質ナノシート化合物群について、人工光合成触媒への応用を検討した。具体的には、種々のソルボサーマル合成条件により得られる単成分の遷移金属を含む多孔質ナノシート触媒、あるいは複数の遷移金属の組み合わせから合成されたナノシート触媒を用いて触媒活性を評価した。それぞれの触媒材料は、回転ディスク電極上へと担持し、水の酸化反応に対する触媒活性を電気化学的手法により評価した。触媒として末端の分岐構造が異なるコバルトナノシート触媒を用いた場合、分岐構造の多寡によりその触媒活性は変化し、分岐の複雑な多孔質ナノシート構造において酸化触媒活性は大きく向上することが明らかとなった。また、同様のナノシート分岐構造を有する多孔質触媒でも、コバルトやニッケル単成分のナノシート触媒に比べて、複数の遷移金属から合成された複合金属系ナノシート触媒において、その触媒活性は高くなった。さらに、ニッケル含有量の多い複合ナノシートにおいて、水の酸化反応に対する過電圧も大きく低下することが明らかとなった。一連の触媒性能評価より、急速加熱ソルボサーマル合成により得られる多数の分岐構造を有する多孔質ナノシート触媒が触媒的な水の酸化反応に高活性であり、人工光合成触媒材料として有望な材料群となることを示した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Highly Durable Ru Catalysts Supported on CeO₂ Nanocomposites for CO₂ Methanation, Hien Thi Thu Nguyen, Yoshitaka Kumabe, Shigenori Ueda, Masataka Ohtani, and Kazuya Kobiro, *Appl. Catal., A*, **2019**, 577, 35–43.
- ② Mesoporous Spherical Aggregates Consisted of Nb-Doped Anatase TiO₂ Nanoparticles for Li And Na Storage Materials, Yuri Tanaka, Hiroyuki Usui, Yasuhiro Domi, Masataka Ohtani, Kazuya Kobiro, and Hiroki Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, 2, 636–643.
- ③ One-Pot Synthesis of SiO₂-CeO₂ Nanoparticle Composites with Enhanced Heat Tolerance, Hien Thi Thu Nguyen, Masataka Ohtani, and Kazuya Kobiro, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**, 273, 35–40.
- ④ Sintering-Resistant Metal Catalysts Supported on Concave-Convex Surface of TiO₂ Nanoparticle Assemblies, Farkfun Duriyasart, Akito Irizawa, Kahoko Hayashi, Masataka Ohtani, and Kazuya Kobiro, *ChemCatChem*, **2018**, 10, 3392–3396.
- ⑤ Rapid One-Pot Synthesis of Ultrafine Titania Nanocrystals and Their Conversion into Transparent Mesoporous Thin Layer Films, Yoshitaka Kumabe, Masataka Ohtani, and Kazuya Kobiro, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2018**, 261, 207–213.
- ⑥ Rapid One-Pot Solvothermal Batch Synthesis of Porous Nanocrystal Assemblies Composed of Multiple Transition-Metal Elements, Masataka Ohtani, Tomoyuki Muraoka, Yuki Okimoto, and Kazuya Kobiro, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 11546–11551.

[学会発表] (計 8 件)

- ① Masataka Ohtani, Kei Mimura, Kazuya Kobiro, “Rapid One-pot Synthesis of Dendritic Nanosheet Assemblies” 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, **2018**, Oral Presentation, 査読有り
- ② Sintering-Resistant Metal Catalysts Supported on Nano-Concave-Convex Surface of TiO₂ Assemblies, Kazuya Kobiro, Farkfun Duriyasart, Kahoko Hayashi, Masataka Ohtani, 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, **2018**, Poster Presentation, 査読有り
- ③ A Facile Solvothermal Strategy for Designed Silica Nanocomposites, Hien Thi Thu Nguyen, Masataka Ohtani, Kazuya Kobiro, 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, **2018**, Poster Presentation, 査読有り

- ④ Size and Crystal System Controlled Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles via Solvothermal Reaction, Yoshitaka Kumabe, Masataka Ohtani, Kazuya Kobiro, 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, **2018**, Poster Presentation、査読有り
- ⑤ Synthesis of Nb₂O₅ Nanoparticles with Different Morphology and Crystal Structure, Yoshitaka Kumabe, Masataka Ohtani, Kazuya Kobiro, 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, **2018**, Poster Presentation、査読有り
- ⑥ 「ナノ集合体の化学」大谷 政孝、第2回 構造ナノ化学研究会 (2017) 【招待講演】
- ⑦ 「急速加熱ソルボサーマル法による複合遷移金属水酸化物ナノシート構造体の単工程合成」三村 圭、大谷 政孝、小廣 和哉、ナノ研シンポジウム 2017、高知、**2017**. ポスター発表、査読無し
- ⑧ 「水酸化コバルト-グラフェン複合ナノシート触媒の迅速ワンポット合成」三村 圭、大谷 政孝、小廣 和哉、高知化学会第30回研究会、高知、**2017**. ポスター発表、査読無し

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年：
 国内外の別：

[その他]

研究室ホームページ：<http://www.sscsi.kochi-tech.ac.jp/ohtani/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8桁)：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：小廣 和哉

ローマ字氏名：(KOBIRO, Kazuya)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。