

令和 6 年 5 月 1 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14753

研究課題名（和文）ナノ粒子を反応場とした複合アニオン化合物の創製

研究課題名（英文）Synthesis of mixed anion compounds by using metal hydroxide nanoparticles

研究代表者

樽谷 直紀（Tarutani, Naoki）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・特定准教授

研究者番号：60806199

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：単一化合物中に複数のアニオン種を含む複合アニオン化合物の開発は新たな無機物質の探索手段として近年脚光を浴びている。この化合物は一般に反応性ガス雰囲気中で酸化前駆体を高温熱処理することで作製されるが、固体反応源を用いる手法も提案されている。本研究では固体反応源の利用から着想を得て、無機金属水酸化物と有機分子からなるハイブリッド材料である金属水酸化物塩ナノ粒子を前駆体とした複合アニオン化合物の合成を試みた。水酸化ニッケルカルボキシレートを中心として検討した結果、外部から反応性ガスを供給することなく複合アニオン化合物を含む種々の無機化合物を合成できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

種々の化合物をシンプルかつ同一の戦略で合成する手法の開発は材料化学の研究において重要な要素の一つである。これまでの研究では固相反応や固液反応、固気反応を駆使してターゲット材料が合成されてきた。それに対して本研究では、固相反応を進展させ、化合物内に金属前駆体と反応源をあわせもった材料からの種々の無機化合物および複合アニオン化合物の合成法開発に取り組んだ。有機-無機ハイブリッドな金属水酸化物塩のナノ粒子を用いることで、様々な化学組成、結晶構造の無機化合物を作り分けられることを明らかにした。本成果は同一戦略での材料合成に向けた大きな一助となったと考える。

研究成果の概要（英文）：The development of mixed-anion compounds containing multiple anionic species within a single compound has recently attracted attentions as a new frontier of inorganic materials. These compounds are typically synthesized by high-temperature treatment of metal oxide precursors in reactive gas atmospheres. On the other hand, use of solid-state reactanting agents instead of reactive gases has also been proposed. Inspired by solid-state reactanting agents route, this study focused on synthesizing mixed-anion compounds using metal hydroxide salt nanoparticles as precursors, which are hybrid materials composed of inorganic metal hydroxides and organic molecules. Experimental results, mainly obtained by using nickel hydroxide carbonates, revealed that various inorganic compounds containing mixed-anion compounds could be synthesized from metal hydroxide carbonate nanoparticles without external reactive gases supply.

研究分野：無機材料化学

キーワード：金属水酸化物塩 ナノ粒子 複合アニオン化合物 有機-無機ハイブリッド材料

1. 研究開始当初の背景

無機化合物の中でも酸化物は安定で多様な結晶構造をとることから数多くの研究が進められてきた。しかし、金属カチオンの組み合わせによる新物質の探索は限界を迎えようとしており、近年では単一化合物中に複数のアニオン種を含む複合アニオン化合物の開発が新たな無機物質の探索手段として脚光を浴びている。複合アニオン化合物は局所配位構造やアニオンの組成などの自由度が高く、これらを制御することで単アニオン化合物には見られない新たな機能が発現する。特異な強誘電性や可視光応答光触媒活性はその一例である。複合アニオン化合物は一般に、酸化物や炭酸塩を反応性ガス（アンモニアなど）雰囲気中で 1000 °C 程度の高温で熱処理して合成する。3 種以上のアニオンを導入する際には反応性ガスを混合するが、ガス種によって圧力の温度依存性が数桁異なるほど大きいために、偏った組成の化合物を形成し複合化が困難である。また、高温環境での熱処理によって Mg など一部の金属カチオンが揮発してしまい、これに伴ってアニオン組成も不均質な試料を形成する。これに対して、反応性ガスを用いず有機物を固体反応源とした複合アニオン化合物の合成法が発展してきている。特に酸窒化物合成における進展が顕著であり、研究代表者もその研究に携わっている。酸窒化物合成の場合は、尿素などの窒素原子を含有する有機物を金属源と混合して熱処理すると目的物が得られる。固体反応源は反応性ガスのような圧力の温度依存性を考慮する必要がない点は優れるが、マクロな粉体間での固相反応であるため、複数種のアニオンを原子レベルで均質に添加することは容易ではなかった。

ここで研究代表者は、過去の研究において本研究につながる金属水酸化物塩の特異な熱分解、化合物生成挙動を明らかにしている。金属水酸化物塩は正電荷を持った無機水酸化物シートと負電荷を持った有機分子からなる結晶であり、様々な金属・分子から構成可能である（図 1）。研究代表者はこれまでに水酸化物結晶の成長制御に着目し、10 nm 以下のナノ粒子として合成する手法を確立している。一連の研究の中で、ナノ粒子の場合にのみ特定の有機分子を内包した金属水酸化物塩が 250 °C の低温で硫化物や炭化物などに変化することを見出した。この熱的な化合物生成は酸窒化物作製における固体反応源に類似するが、その温度は比較的に低く、金属カチオンは揮発しない。さらに、反応源と予想される有機分子は層間のサブナノ空間に閉じ込められており、ミクロなスケールで反応を均質に進行できると考える。すなわち、金属水酸化物塩ナノ粒子を利用した本手法は、反応性ガスや固体反応源を用いる既存の複合アニオン化合物合成法の欠点を克服した理想的な手法となりえる。以上から本研究課題では、金属水酸化物塩ナノ粒子を場とした協奏反応による化合物生成を実現する学理を探求することとした。

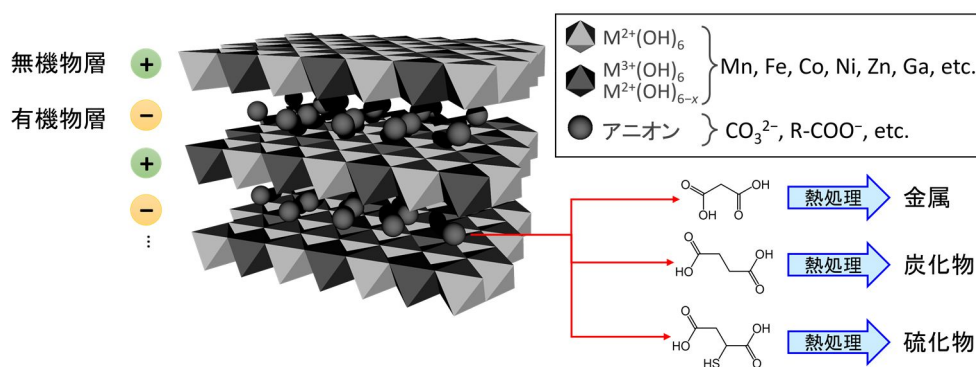


図 1 層状水酸化物の結晶構造模式図と内包する分子による熱分解後の化合物の違い

2. 研究の目的

本研究で着目している金属水酸化物塩において、反応源となる有機分子はサブナノスケールの微小層空間内に取り込まれている。負に帯電した分子であれば、その価数や分子構造を問わず層間に取り込めるため、反応源となる分子を複数導入することも容易である。本研究では金属水酸化物塩内の微小空間に反応源分子を複数導入し、熱分解にともなう協奏反応を利用して、これまで困難であった 3 種以上のアニオンからなる複合アニオン化合物を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

3 - 1. 結晶相変化の機構解明

金属水酸化物塩ナノ粒子における有機分子と金属水酸化物との協奏反応の発現はこれら相互の化学的作用を明らかにすることが鍵と考えられる。各温度で熱処理した試料の X 線回折測定、赤外分光測定、ラマン分光測定などから有機分子の化学状態や結合状態、金属カチオンの配位状態について包括的な情報を取得する。種々の有機分子や金属カチオンについても同様に測定して情報を網羅、系統的に整理することで協奏反応による化合物生成の機構を提案する。

3 - 2 . 有機分子の構造が生成相に与える影響

マロン酸のような比較的小さなカルボン酸の場合には金属相が得られるが、炭素鎖が長い飽和ジカルボン酸を利用すると炭化物が生成する。一方でチオール基やアミノ基を持った分子ではそれぞれ硫化物や窒化物が得られる。さらに、同じチオール基を持つ分子でもその分子構造が異なると生成する硫化物相に違いがある。これらの違いは有機分子の構造・官能基によって局所反応場における反応種や活量を制御できることを示唆している。その場測定技術を駆使して反応進行の違いを調査する。さらに熱重量-質量分析装置により揮発成分を同定し、反応物と生成物、揮発物の情報を相補的に取得することで、どのような分子を用いるとどのような結晶相が得られるかについての知見を網羅する。

3 - 3 . 複数分子の導入と複合アニオン化合物への展開

これまでの研究でカルボン酸分子は水酸化ナノ粒子の合成に有用な保護分子であることが判明している。カルボン酸は様々な構造の分子が広く市販されており、異なる骨格構造・官能基（アニオン供給源）を持った分子が選択できる。導入アニオンは価数、イオン半径の観点から選択する。例えば N^{3-} (146 pm)、 O^{2-} (138 pm)、 F^{-} (131 pm) の組み合わせであれば価数は異なるがイオン半径は近く、 Cl^{-} (181 pm)、 Br^{-} (196 pm)、 I^{-} (220 pm) の組み合わせであれば価数は同じであるがイオン半径に差異がある。こういったアニオンが導入できるかについて、ここまでの研究で明らかにしている反応メカニズムと併せてデータを蓄積し、複合アニオン化合物の材料設計に新たな指針を提供する。

4 . 研究成果

4 - 1 . 結晶相変化の機構解明

最も典型的な結果として水酸化ニッケルアクリレートナノ粒子の結果を示す。この化合物は熱処理することで金属相を生成することが判明しており、その生成機構を分析した。熱重量-質量分析の結果を図 2(a) に示している。ここからわかるようにアクリル酸の揮発温度や $Ni(OH)_2$ の分解温度では明らかな重量減少を示さず、より高温域の $350^{\circ}C$ 程度で 1 段階の重量減少挙動を示した。重量減少にともなってアクリレートの分解物である CO_2 や CO 、金属水酸化物層の脱水によると考えられる H_2O の脱離が検出されており、アクリレートの熱分解と金属水酸化物の脱水が同時に進行していることが推察される。最終生成物は金属 Ni であり、その大きさは多くが 20 nm を下回るナノスケールであった。各温度で熱処理した水酸化ニッケルアクリレートの XRD パターンを図 2(b) に示した。処理温度が $300^{\circ}C$ までは金属水酸化物塩に特有のピークであるが、 $400^{\circ}C$ から明らかにパターンが変化しており、これは上記の熱分析の結果と一致する。 $400^{\circ}C$ で熱処理すると金属炭化物が生成しており、さらに高温で処理すると hcp 構造の金属 Ni 相を経由して安定相である fcc 構造の金属 Ni 相が生成する過程が明らかになった。ラマン分光測定と透過電子顕微鏡観察から中間体として生成した炭化物から金属に転換する際に炭素が分離して非晶質の炭素ナノ粒子が副生しており、それらが保護材となることで生成した金属 Ni は粗大化することなくナノスケールの粒子となったことが類推された。アクリレートに変わってジカルボン酸であるマロネートを導入しても同様の機構で金属相を生成した一方で、比較試料としてマロネートを層間に取り込んだ Ni 水酸化物やマロン酸と $Ni(OH)_2$ を機械混合した場合には金属相は副相であり酸化ニッケルが主相となった。これを踏まえると、金属水酸化物塩ナノ粒子とすることが特異な熱転換を進行させる重要な要素であると考えられる。

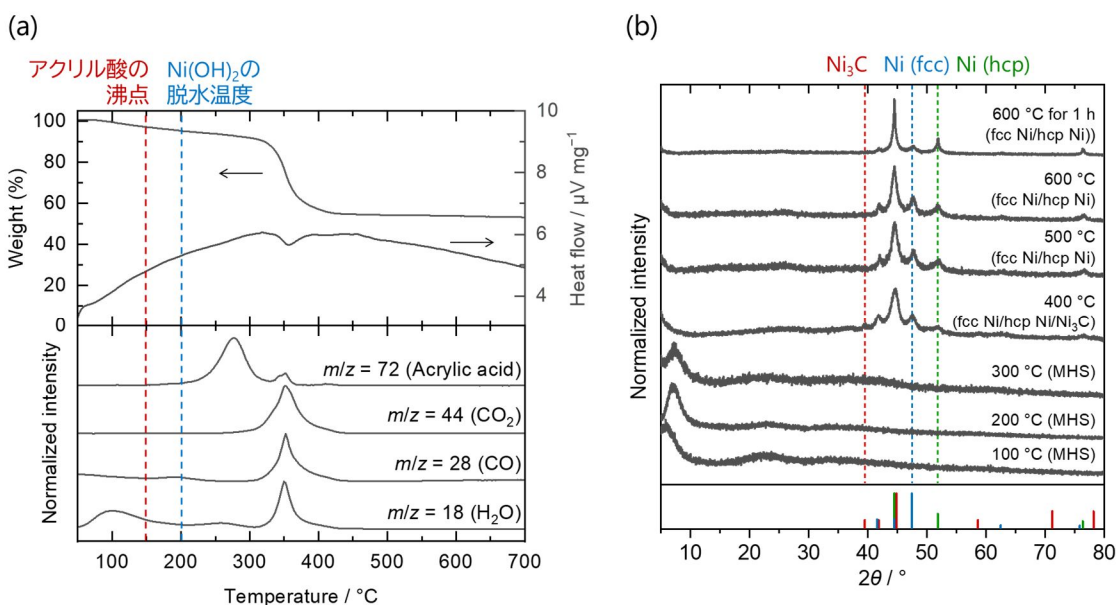


図 2 (a) 水酸化ニッケルアクリレートナノ粒子の熱重量-質量分析結果および(b)各温度で熱処理した試料の X 線回折 (XRD) パターン。

4 - 2 . 有機分子の構造が生成相に与える影響

様々な官能基をもったカルボン酸を用いて水酸化金属カルボキシレートを作成した。XRD パターンからほとんどの系でナノ結晶性の材料が得られることが判明した。カルボキシル基以外に配位性官能基を持つ場合は粗大な結晶を形成する傾向にあった。水酸化ニッケル塩ナノ粒子にフォーカスして調べると、アセテートからプロピオネートと導入するカルボキシレートのアルキル鎖が長くなるにしたがって、金属 Ni ではなく炭化物 Ni_3C を生成することを見出した。さらに、異種元素を分子構造内にもったカルボキシレートを導入した場合にはそれに応じた生成物が選択的に得られ、リン化ニッケルや窒化ニッケル、硫化ニッケル、酸化ニッケル、ハロゲン化ニッケルの各種無機化合物を生成した。硫化物生成については他の遷移金属も検討し、酸化物や金属の副生はあるものの、Mn、Fe、Co、Zn の各系で硫化物が得られた。酸化物を生成した Mn や Zn の金属水酸化物塩について熱重量-質量分析測定を行うと、Ni 系とは異なり多段階の重量減少を示したことから、有機分子の熱分解と水酸化物の脱水反応が近い温度域で発生すること熱転換に影響することが示唆された。ここで、カルボキシレートの分子構造が生成する結晶相に与える影響を調べるために硫黄元素を分子構造内に含む複数種のカルボキシレートをそれぞれ用いて水酸化ニッケルカルボキシレートのナノ粒子を作成し、熱転換させた。結果は図 3 に示した通りであり、カルボキシレートの分子構造を変えることで異なる硫黄含有量の硫化ニッケルを作り分けられることを明らかにした。詳細なメカニズムは検討中であるが、熱分解時の中間体の構造や、熱分解で生成ガス種の違いが最終生成物の結晶相や化学組成に影響を与えたと考えている。

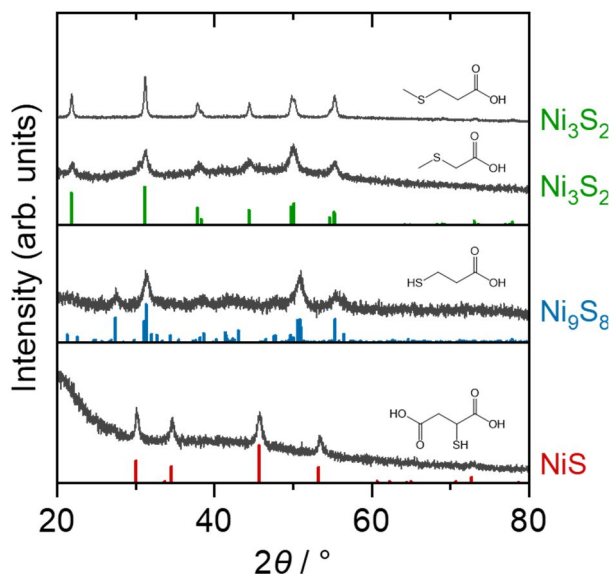


図 3 種々の硫黄含有カルボキシレートをを用いて合成した水酸化ニッケルカルボキシレートのナノ粒子を熱転換した試料の XRD パターン。

4 - 3 . 複数分子の導入と複合アニオン化合物への展開

金属水酸化物塩ナノ粒子の熱転換を利用した複合アニオン化合物の合成をめざし、複数の異種分子を導入したナノ粒子や複数の異種元素を構造内にもったカルボキシレートからなる金属水酸化物塩の熱転換を進めた。はじめにアニオンとしての価数が 1 価で同一であるがイオン半径の異なる塩素、臭素、ヨウ素を分子構造内にもつカルボキシレート 2 種、あるいは 3 種を用いて金属水酸化物塩ナノ粒子を作成し、それらを熱転換した。生成物の XRD パターンは金属塩化物や金属臭化物、金属ヨウ化物と比べて中間的な位置にピークを示したことから、これらが混合した化合物であることが類推された。その一方で、イオン半径に近いが価数が異なる硫黄と塩素、窒素とフッ素を組み合わせる発想から各 2 種類のカルボキシレートを含有した金属水酸化物塩ナノ粒子を熱転換させたところ、それぞれを単独で使用した場合の結晶相と同じ、すなわち分相した生成物が得られた。ここで、ひとつのカルボキシレート内に異種元素を複数もった分子を用いた場合には前述とは異なり複数のアニオンをもつ化合物の生成が示唆された。以上の結果を総合すると、限られた組成ではあるものの金属水酸化物塩ナノ粒子の熱転換を利用した複合アニオン化合物の合成は可能である。今後、カルボキシレートの分子構造をはじめとしたパラメータを検討することで合成範囲を拡張できると期待する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Tarutani Naoki, Asanome Miki, Okada Kenji, Takahashi Masahide, Minato Takuo, Sadakane Masahiro, Katagiri Kiyofumi, Inumaru Kei	4. 巻 131
2. 論文標題 Additive manufacturing using highly concentrated nanocolloids of metal hydroxide salts towards structured metals and metal oxides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 830 ~ 836
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.23119	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 -
1. 著者名 Tarutani Naoki, Akashi Kengo, Katagiri Kiyofumi, Inumaru Kei	4. 巻 62
2. 論文標題 Thermal Conversion of Nanocrystalline Metal Hydroxide Salts to Metal Carbides, Pnictides, Chalcogenides, and Halides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13977 ~ 13984
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.3c01974	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 -
1. 著者名 Tarutani Naoki, Hiragi Yuka, Akashi Kengo, Katagiri Kiyofumi, Inumaru Kei	4. 巻 15
2. 論文標題 Thermal self-reduction of metal hydroxide acrylate monolayer nanoparticles leads formation of nanoparticulate and porous structured alloys	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 15656 ~ 15664
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3NR02876C	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 -
1. 著者名 Tarutani Naoki, Kimura Sota, Sakata Takuya, Suzuki Kazumasa, Katagiri Kiyofumi, Inumaru Kei	4. 巻 4
2. 論文標題 Metal Hydroxide Salt Monolayer Nanoparticles: Synthesis, Redox Characterization, and Electrochemical Catalytic Performance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 1430 ~ 1435
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.2c00411	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 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 明石健吾、樽谷直紀、片桐清文、犬丸啓
2. 発表標題 金属水酸化物塩ナノ結晶の熱転換による種々の金属および非酸化物セラミックスの合成
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会第21回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 浅野目実希、樽谷直紀、岡田健司、高橋雅英、片桐清文、犬丸啓
2. 発表標題 ハイブリッドナノ粒子濃厚分散液を用いた光造形による金属・セラミックス構造体の作製
3. 学会等名 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 2023年

1. 発表者名 樽谷直紀、平木佑佳、明石健吾、片桐清文、犬丸啓
2. 発表標題 金属水酸化物塩ナノ粒子の熱的な転換による金属・無機材料の合成
3. 学会等名 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 2023年

1. 発表者名 樽谷直紀
2. 発表標題 金属水酸化物塩ナノ粒子の合成および微細構造制御への利用
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 稲田雄大、浅野目実希、樽谷直紀、片桐清文、犬丸啓
2. 発表標題 有機修飾金属水酸化物塩ナノ粒子を用いた光造形と合金・複合金属酸化物への転換
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 二斗蒔田怜、樽谷直紀、片桐清文、犬丸啓、井上紗綾子
2. 発表標題 Ni 水酸化物塩ナノ粒子を用いたTiO ₂ 粒子表面へのNi ドープとその光触媒活性への影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Naoki Tarutani
2. 発表標題 Preparation of multielemental compound nanoparticles using metal hydroxide salt nanoparticles as precursors.
3. 学会等名 The 4th International Conference on Nanomaterials for Health, Energy and the Environment (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Naoki Tarutani, Sota Kimura, Shohei Futatsugi, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru
2. 発表標題 Design of catalyst modified electrode using organic-inorganic hybrid metal hydroxide salt monolayer nanoparticles
3. 学会等名 XXI B-MRS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Naoki Tarutani
2. 発表標題 Thermal conversion of metal hydroxide salt nanoparticles towards nanoparticulate and porous structured alloy materials
3. 学会等名 Summit of Material Science 2023 and Global Institute for Materials Research Tohoku User Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平木佑佳, 樽谷直紀, 片桐清文, 犬丸 啓, 鈴木一正
2. 発表標題 Ni系水酸化物塩ナノ粒子の熱還元による合金の合成
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会第20回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 明石健吾, 樽谷直紀, 片桐清文, 犬丸 啓
2. 発表標題 有機-無機ハイブリッド水酸化物塩ナノ粒子を用いた多様な非酸化物セラミックスの合成
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会第20回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平木佑佳, 樽谷直紀, 片桐清文, 犬丸 啓, 鈴木一正
2. 発表標題 金属水酸化物塩ナノ粒子を用いた多成分系遷移金属合金の合成
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 川口堅大、樽谷直紀、片桐清文、犬丸啓
2. 発表標題 SiO ₂ 粒子の配列挙動に及ぼす電気泳動堆積条件の影響
3. 学会等名 第28回ヤングセラミストミーティング
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 二木 翔平, 木村 奏太, 樽谷 直紀, 片桐 清文, 犬丸 啓
2. 発表標題 金属水酸化物塩ナノ粒子固定化メソポーラス電極の作製と電気化学特性評価
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoki Tarutani, Sota Kimura, Yuka Hiragi, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Nickel-Based Layered Metal Hydroxide Nanoparticles With Surface Modifiers.
3. 学会等名 The International Sol-Gel Conference SOLGEL 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoki Tarutani
2. 発表標題 Synthesis and Electrochemical Characterization of Monolayered Metal Hydroxide Carboxylate Nanoparticles
3. 学会等名 The 5th International Union of Materials Research Societies International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoki Tarutani, Sota Kimura, Yuka Hiragi, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru
2. 発表標題 Synthesis and Assembly of Metal Hydroxide Salt Monolayer Nanoparticles Towards Improved Electrochemical Catalytic Performance.
3. 学会等名 Seventh International Conference on Multifunctional Hybrid and Nanomaterials (国際学会)
4. 発表年 2022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
---------	---------