

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24850007

研究課題名(和文)有機溶媒中での酸化還元・水和反応精密制御による金属複酸化物の低温合成法の開発

研究課題名(英文) Low-Temperature Synthesis of Binary Oxides by Precise Control of Redox and Hydration Reactions in Organic Solvents

研究代表者

黒田 義之 (Kuroda, Yoshiyuki)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：50638640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：種々の金属イオン(異種金属)存在下、有機溶媒中で過マンガン酸塩を還元することにより、溶媒の沸点程度の低い温度で結晶性複酸化物ナノ粒子を合成した。異種金属は構造形成におけるテンプレートとして働いた。系中の水分濃度を変化させることで異種金属の水和状態の制御を試みたところ、生成物の結晶構造をトンネル構造(1D)、層状構造(2D)、スピネル構造(3D)と作り分けることができた。以上より、有機溶媒中での金属種の酸化還元、水和反応が、複酸化物の構造制御に有効であることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：In this study, low-temperature synthesis of crystalline Mn-based binary oxide nano particles with various crystal structures and composition were achieved by the reduction of permanganate ions in an organic solvent in the presence of various metal cations. The hydration states of the metal cations were changed by the concentration of H<sub>2</sub>O in the organic solvent. Dehydrated metal cations, which can be regarded as small templates, act as templates of spinel oxides. Hydrated metal cations, which can be regarded as large templates, also act as templates of Mn-based binary oxides with layered or tunnel structures. Therefore, redox and hydration reactions of metal species in an organic solvent are quite important for the structural control of binary oxides.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：無機合成化学 金属複酸化物 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

2 種以上の金属種からなる金属複酸化物は、その組成、構造に応じて多様な機能を示す有用な化合物である。特に、Mn 系複酸化物は酸化触媒や電極材料として有望である。Mn 系複酸化物を微粒子化することで、触媒活性、電極特性等の格段の向上が期待される。しかし、結晶性複酸化物は高温反応である固相法や水熱合成法により合成されるため、微粒子化には限界があった。従って、Mn 系複酸化物を溶媒の沸点以下の低温で、副反応を抑制しつつ合成することは重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究では、Mn 系複酸化物の低温合成を達成するために、有機溶媒中での反応に着目した。従来、Mn 系複酸化物の多くが、異種金属カチオンをテンプレートとして用い、水溶液中で合成されてきた。しかし、多様な結晶構造を制御するためには、水熱合成条件での反応が必須であった。水溶液中では、各金属種が容易に水和され、種々の副反応を誘起されると考えられる。そこで、金属種同士の反応をより精密に制御するために、有機溶媒中での反応を検討した。

Mn 系複酸化物を合成するために、従来は層状 MnO<sub>2</sub> が前駆体として利用されてきた。しかし、層状 MnO<sub>2</sub> の様な結晶性化合物は、結晶構造を組み替えるために余分なエネルギーが必要となると考えられる。そこで、本研究では前駆体としてアモルファス物質を用いた。アモルファス物質は格子安定化エネルギーを有していない分、低温での構造変換が期待される。さらに、前駆体を微粒子化することで、ナノ粒子状の生成物を得られると考えられる。

以上より、本研究では有機溶媒の利用、アモルファス前駆体の利用に着目し、Mn 系複酸化物の低温合成法を検討した(図1)。

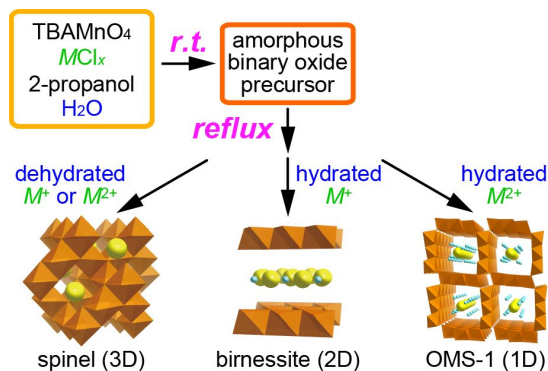


図1. 有機溶媒を用いた Mn 系複酸化物の低温合成法の概念図

3. 研究の方法

(1) Li<sup>+</sup>をテンプレートとした Mn 系複酸化物ナノ粒子の低温合成

Mn 系複酸化物の合成条件を調査するため、Li<sup>+</sup>をテンプレートとした反応を詳細に検討

した。KMnO<sub>4</sub>をマンガン源として用いた。これを LiCl の 2-プロパノール溶液中で還元し、複酸化物を得た。このとき、反応温度は溶液の沸点である ca. 86 °C とした。

原料の溶解性を高めるため、過マンガン酸テトラブチルアンモニウム(TBAMnO<sub>4</sub>)を用いた。この場合、まず、室温で Mn 源を還元し、アモルファス前駆体を得た。さらに、そのまま反応溶液を ca. 86 °C に加熱することで、結晶性の生成物を得た。

また、反応溶液中の H<sub>2</sub>O 量を変化させ、水の影響を検討した。

(2) 2 価カチオンをテンプレートとした Mn 系複酸化物ナノ粒子の低温合成

種々の 2 価カチオンをテンプレートとして用い、Mn 系複酸化物の組成、構造の変化を調べた。2 価カチオンとして、Mg<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>を用いた。TBAMnO<sub>4</sub>を Mn 源とし、(1)と同様の反応により Mn 系複酸化物ナノ粒子を合成した。

(3) Li-Mn スピネルナノ粒子のイオン交換特性及び酸化反応活性の調査

Li-Mn スピネルナノ粒子の Li<sup>+</sup>イオン交換挙動を調べた。試料を pH 2 の硝酸に分散させ、30 min 室温で攪拌した。試料を濾過し、同じ操作をもう一度行った後、試料を水洗し、組成、構造の分析を行った。

また、酸処理により Li<sup>+</sup>の一部が H<sup>+</sup>と交換した試料を用い、有機反応における酸化反応活性を調べた。オートクレーブに触媒、チオアニソール(基質)、*o*-ジクロロベンゼン(溶媒)、ナフタレン(内部標準)を加え、密閉した。酸素を 1.2 気圧導入し、150 °C で 3 h 反応させた。生成物を GC により調べた。

4. 研究成果

(1) Li<sup>+</sup>をテンプレートとした Mn 系複酸化物ナノ粒子の低温合成

KMnO<sub>4</sub>を LiCl の 2-プロパノール溶液中で 48 h 反応させた結果、褐色の生成物を得た。XRD 及び組成分析より、生成物は Li-Mn スピネルのナノ粒子であることがわかった。結晶子径が 3.9 nm、BET 比表面積が 263 m<sup>2</sup>/g と、生成物は極めて小さいナノ粒子であった。また、反応温度を低下させた場合、ca. 50 °C 以上でスピネル構造への結晶化が認められた。以上より、本手法が低温での Li-Mn スピネルナノ粒子の合成に有用であることがわかった。しかし、KMnO<sub>4</sub>は 2-プロパノールへの溶解度が小さく、反応の制御や中間体の分析が困難であった。

そこで、有機溶媒に可溶性過マンガン酸塩(TBAMnO<sub>4</sub>)を用いた。まず、TBAMnO<sub>4</sub>を LiCl の 2-プロパノール溶液に溶解させ、室温で 5 min 攪拌し、褐色沈殿を得た。この沈殿は Li 及び Mn を含むアモルファス複酸化物であった。続いて、室温で 5 min 攪拌した反応溶液を、さらに 86 °C で 30 min 加熱したとこ

る、Li-Mn スピネルナノ粒子が得られた。以上の結果から、本反応系では、TBAMnO<sub>4</sub> の還元によりアモルファス複酸化物が生成し、これが前駆体となってスピネル構造に結晶化していると考えられる。生成物の結晶子サイズは 2.3 nm、BET 比表面積は 371 m<sup>2</sup>/g であった。

続いて、アモルファス複酸化物前駆体が結晶化する際の水の影響を検討した。あらかじめ合成したアモルファス複酸化物前駆体を LiCl の 2-プロパノール溶液に分散させ、所定量の水を添加し、86 °C で反応させた。H<sub>2</sub>O/Li=500 とした場合、生成物は Li-Mn スピネルではなく、層状構造の Li-birnessite であった。スピネル構造中の Li<sup>+</sup> サイトは非常に小さく、水和した Li<sup>+</sup> は取り込まれない。一方、層状構造の Li-birnessite は層間に大きな空間を有するため、水和した Li<sup>+</sup> も容易に取り込むことができる。従って、Li<sup>+</sup> の水和状態の違いを反映し、生成物の構造が変化したと考えられる。

本手法には、反応容器に水熱合成用のオートクレーブ（耐圧容器）ではなく、フラスコ等の簡便な実験設備を利用できるという点で他の手法よりも低コスト、高安全性を実現できるという優位点がある。さらに、ナノ粒子合成の観点からは、既報の Li-Mn スピネルナノ粒子と比べて最も小さく、BET 比表面積の大きなナノ粒子を合成することができた。

#### (2) 2 価カチオンをテンプレートとした Mn 系複酸化物ナノ粒子の低温合成

Mn 系複酸化物は、Li<sup>+</sup> 以外にも種々のカチオンをテンプレートとして合成されている。中でも、2 価カチオンはトンネル構造 (1D)、層状構造 (2D)、スピネル構造 (3D) 等の多様な結晶構造の形成に利用されている。従って、本手法により、2 価カチオンの水和状態を有機溶媒中で制御することができれば、これらをテンプレートとして多様な構造の Mn 系複酸化物が合成可能と考えられる。

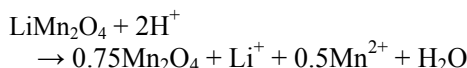
脱水した 2 価カチオンをテンプレートとして用いた場合、Co<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> を用いることで、それぞれ Co-Mn スピネルナノ粒子、Zn-Mn スピネルナノ粒子を合成することができた。特に、Co-Mn スピネルの低温合成例は極めて少なく、180 °C での水熱合成条件といった比較的高温での反応が必須であったため、本手法により、合成温度を格段に低減することができた。

水和した 2 価カチオンをテンプレートとして用いた場合、Mg<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> を用いることで、OMS-1 型トンネル構造 (1D) のナノ粒子が得られた。2 価カチオンにおいても、水添加量が結晶構造を決める上で重要な因子であることが明らかとなった。2 価カチオンは、1 価カチオンよりも水分子や Mn-O アニオン種を強く引きつけるため、テンプレートが Mn-O 骨格により囲まれた 1 次元構造を形成したと考えられる。

以上より、本手法は多様な組成、構造の Mn 系複酸化物を合成可能な、有用な低温合成法であることが示された。本手法における、テンプレートの水和状態制御の概念は、他の金属複酸化物の合成にも広く展開できると期待される。

#### (3) Li-Mn スピネルナノ粒子のイオン交換特性及び酸化反応活性の調査

最後に、生成物の化学的物性を調査した。Li-Mn スピネルは、Li<sup>+</sup> 選択的なイオン交換材料として注目されている。しかし、酸処理により構造中の Li<sup>+</sup> を回収する際に、以下の反応により骨格中の Mn 種が溶出してしまうという問題がある。



ここで、Li<sup>+</sup> を H<sup>+</sup> とイオン交換することができれば、Mn の溶出が抑制され、Li-Mn スピネルを高寿命なイオン交換体として利用できる可能性がある。

(1) の実験により得られた Li-Mn スピネルナノ粒子を pH 2 の硝酸で 2 回酸処理した。この操作により試料中の Li<sup>+</sup> の 95% が脱離したが、Mn の溶出量は僅か 2.2% であった。また、酸処理の前後でスピネル構造が保持されており、Mn の平均酸化数が殆ど変化しなかったことから、Li<sup>+</sup> の一部が H<sup>+</sup> とイオン交換したことが示唆された。一方、固相法で合成したバルク試料の場合、同じ操作で ca. 20% の Mn 種が溶出した。以上より、本手法で合成された Li-Mn スピネルナノ粒子は、高寿命なイオン交換体として有望であると言える。

さらに、構成カチオンを H<sup>+</sup> で置換した Mn 系複酸化物は、その酸化反応活性が向上することが知られている。そこで、H<sup>+</sup> 交換試料を用いて、スルフィドの酸化反応活性を調べた。H<sup>+</sup> 交換試料は、Li-Mn スピネルナノ粒子、アモルファス MnO<sub>2</sub> や K-OMS- $\alpha$  (トンネル構造) 等に比して、高い活性を示した。以上より、Li-Mn スピネルナノ粒子を酸処理することで、その酸化反応活性を向上させられることが明らかとなった。

#### (4) 結論

本研究では、有機溶媒中でのアモルファス前駆体の結晶化による Mn 系複酸化物ナノ粒子の低温合成法を開発した。系中の水分量を変化させることにより、テンプレートとなるカチオンの水和状態を制御し、生成物の構造をトンネル構造 (1D)、層状構造 (2D)、スピネル構造 (3D) と多様に制御することができた。さらに、生成物は極めて小さなナノ粒子であり、イオン交換材料や酸化剤として有用であった。本手法は、(i) 高压容器を必要としない低温反応、(ii) テンプレートの水和状態による結晶構造制御、(iii) 極めて小さいナノ粒子の合成といった、従来法には無い特長を

有しており、種々の複酸化物の組成、構造制御法としての更なる発展が期待される。

#### 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 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

宮本唯未, 黒田義之, 押川浩之, 日比野光宏, 柴田直哉, 山口和也, 幾原雄一, 水野哲孝, "アモルファス  $\text{MnO}_2$  を前駆体とした Li-Mn スピネルナノ粒子の合成", 日本化学会秋季事業 第3回 CSJ 化学フェスタ 2013, タワーホール船堀・東京 (2013/10/23)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/mizuno/japanese/index.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒田 義之 (KURODA, Yoshiyuki)

東京大学・工学系研究科・特任研究員

研究者番号: 50638640