



令和 7 年 7 月 1 日



前駆体構造を保持したまま構造の次元性を逐次的に増加させる 新しい酸化物合成法の開発に成功！

論文掲載

【本研究成果のポイント】

- ・ 前駆体⁽¹⁾（出発点）の構造を保ったまま、「分子→棒→シート」という段階的な酸化物の合成⁽²⁾が可能に
- ・ 従来の α - MoO_3 ⁽³⁾と異なり、反応性の高い(100)面⁽⁴⁾が主な面となる α - MoO_3
- ・ 世界で初めてミクロ孔⁽⁵⁾を持つ α - MoO_3 の合成に成功
- ・ 大きな比表面積⁽⁶⁾や配位不飽和点⁽⁷⁾を利用した高い酸触媒⁽⁸⁾特性

※別紙に解説書を用意しています

【概要】

広島大学大学院先進理工系科学研究科の湊拓生助教と定金正洋教授を中心とする研究グループは、前駆体構造を保持したまま 0 次元の分子を繋げて 1 次元棒状構造を作り、棒を並べて 2 次元シート状酸化物を作る、という新しい酸化物逐次合成法の開発に成功しました（図 1）。本研究成果を応用することによって準安定な酸化物を設計することが可能となるため、細孔構造や露出面などを精密に制御した材料開発を行うことが期待されます。本論文は Angewandte Chemie International Edition 誌の Hot Paper に選ばれ、Wiley-VCH 社の Hot Topic: Crystal Engineering でも紹介されました。

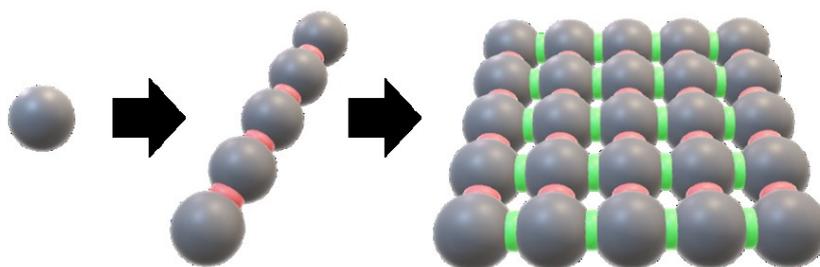


図 1. 前駆体構造を保持したまま酸化物の次元性を増加させる合成手法の模式図。
灰色の球は、0 次元の分子やクラスターの前駆体構造を示す。

【背景】

0 次元の金属塩やクラスターを用いて、水熱反応や固相反応により 2 次元や 3 次元構造を持つ酸化物を合成する場合、前駆体の分解/再構築反応が起きるため、前駆体の構造を保持したまま生成物の次元性を制御することはこれまで極めて困難でした。Mo 酸化物の構造は多様な次元性を持つことが知られており、 α - MoO_3 は 2 次元シート状構造を有しています。 α - MoO_3 の合成においても前駆体構造は保持できないため、一般的に熱力学的に安定な(010)面が主な面となる構造が生成します。また、従来の α - MoO_3 は低比表面積でミクロ孔はもたず、触媒として重量当たりの活性が低いことが問題でした。

【研究成果の内容】

本研究では 0 次元と見做せる $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ に着目し、分子の端に有機小分子をキャップさせて縮合⁽⁹⁾ することにより分子構造を保持したまま 1 次元鎖状構造 $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]_n$ を合成することに成功しました (図2)。さらに 1 次元鎖状化合物を空气中で焼成⁽¹⁰⁾ することで有機小分子が脱離し、鎖状構造を保持したまま縮合反応を行うことが可能となりました。結果的に得られた 2 次元シート状酸化物 $\alpha\text{-MoO}_3$ は従来の $\alpha\text{-MoO}_3$ とは異なり、反応性の高い (100) 面が多く露出している構造であることを見出しました (図2)。本研究で合成した $\alpha\text{-MoO}_3$ はミクロ孔や大きな比表面積を有し、酸触媒として高い活性を示すことも明らかにしました。

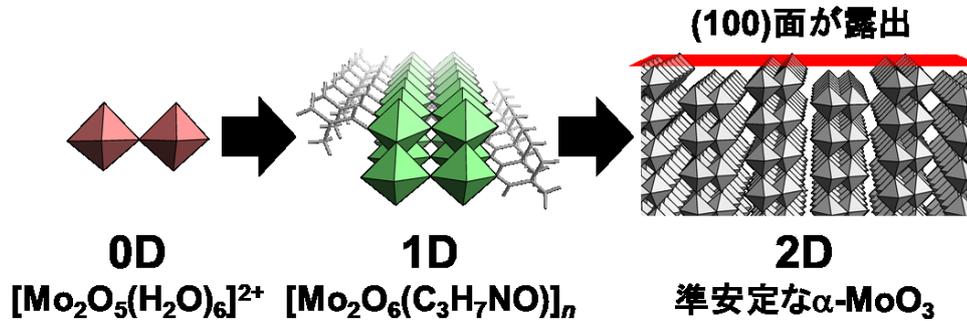


図2. 本研究における前駆体構造を保持した逐次的な $\alpha\text{-MoO}_3$ 合成。

【今後の展開】

合成前駆体の構造設計により酸化物の次元性や構造、露出面を制御可能という新しい合成戦略を様々な酸化物合成に応用することにより、高性能・高機能な触媒材料や電極材料の創製が可能になると期待されます。また、膨大な研究例があるシンプルな構造の酸化物 (本研究では $\alpha\text{-MoO}_3$) においても、構造の次元性に着目して合成戦略を見直すことにより、新しい物性・機能が見出されることを実証することができました。したがって、酸化物合成の基礎研究としても重要な視点を提供できると考えられます。

【発表論文】

論文題目: A Structure-Preserving, Dimensionality-Increasing Strategy for the Stepwise Synthesis of Microporous $\alpha\text{-MoO}_3$ with a Broad (100) Surface

著者名: Takuo Minato,^{1*} Misato Miyamoto,¹ Satoshi Ishikawa,² Norihito Hiyoshi,³ Makoto Maeda,⁴ Kenji Komaguchi,¹ Masahiro Sadakane¹

1. 広島大学大学院先進理工系科学研究科

2. 神奈川大学工学部 (現在の所属は東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所)

3. 産業技術総合研究所化学プロセス研究部門

4. 広島大学自然科学研究支援開発センター

* 責任著者

掲載誌: Angewandte Chemie International Edition

DOI: 10.1002/anie.202506758

※ 論文は6月18日に公開されました。オープンアクセスとなっているため、どなたでも無料でご覧になれます。

※ 本研究は科学技術振興機構さきがけ (JPMJPR23Q9)、日本学術振興会科研費 (JP21K20559, JP22K14693)、学術変革領域研究 (A)「超セラミックス」、文部科学省卓越研究員事業 (JPMXS0320200400)、豊田理研スカラー制度の助成を受けて行われました。また、広島大学から論文掲載料の助成を受けています。

※ 特許出願済み。

【用語解説】

(1)前駆体（ぜんくたい）

材料をつくる元になる物質。化学反応を通じて、最終的な生成物を得る「出発点」となる原料のこと。

(2)酸化物の次元性

酸化物は金属-酸素の結合が連なることにより形成されている。この結合の連なりは多くの場合 3 次元的に広がっているが、組成に応じて 2 次元的なシート状構造が積層した酸化物や 1 次元的な棒状構造が束となった酸化物、さらに 0 次元的な点と見做せる小さな分子状酸化物など様々な次元性を持った構造の存在が知られている。

(3) α - MoO_3

モリブデンと酸素からなる酸化物の一種。 α は結晶のタイプを示す。電極材料や触媒材料として注目されている。

(4)(100)面・(010)面

ミラー指数という結晶の表面の向きを示す指数。 α - MoO_3 の場合、どの面が広く露出しているかで触媒反応のしやすさ（反応性）が変わる。

- ・(100)面：今回の研究で多く露出している反応性の高い面
- ・(010)面：安定で一般的に観測される反応性の低い面

(5)ミクロ孔（みくろこう）

直径が 2 ナノメートル（1 ナノメートル=10 億分の 1 メートル）以下の、非常に小さな穴。今回の研究では 2 次元のシート一枚分の厚さ（0.7 ナノメートル）のスリット状の細孔が観測された。

(6)比表面積（ひひょうめんせき）

材料の重さあたりの表面積。市販されている α - MoO_3 は(010)面が主な露出面で比表面積は極めて小さい。

(7)配位不飽和点（はいいふほうわてん）

材料の中で、まだ他の分子と結びつく余地がある原子の場所。分子を活性化させ化学反応を進行しやすくすることができる。今回の研究では、 α - MoO_3 の(100)面に多く存在している。

(8)酸触媒（さんしょくばい）

化学反応を助ける物質（触媒）のうち、酸性の性質を使って働くもの。

(9)縮合（しゅくごう）

分子同士がつながってより大きな構造になる反応。

(10)焼成（しょうせい）

固体の材料を加熱する工程。本研究では焼成温度と焼成時間の調節が露出面の制御に重要で、低温では(100)面、高温では(010)面が主な露出面となる。

【お問い合わせ先】

大学院先進理工系科学研究科 応用化学プログラム 助教 湊 拓生 Tel : 082-424-7605 E-mail : tminato@hiroshima-u.ac.jp

発信枚数：A4版 5枚（本票含む）

～研究のポイントをやさしく解説！～

研究成果解説書

広島大学大学院先進理工系科学研究科の研究グループ(湊拓生助教、定金正洋教授ら)は、材料の形や性質を分子レベルから自在にコントロールする新しい技術を開発しました。今回の研究では、最初に用いた小さな分子(0次元)を壊さずに、そのまま棒状(1次元)に、さらにシート状(2次元)に組み立てることに成功。これにより、これまで困難とされていた“段階的な酸化物合成”を初めて実現しました。

分子をつなげて“自在に形づくる”新手法

高性能触媒の開発にも期待

—広島大学が新たな酸化物合成法を開発—

■ 背景:なぜ「形」にこだわるのか？

触媒や電池の電極材料では、同じ物質でも「形」や「表面の状態」が違うだけで性能が大きく変わります。特に、モリブデン酸化物(α - MoO_3)は2次元シート状の構造を持ち、電極や触媒などに使われています。

しかしこれまでの合成法では、材料の“元”となる分子(前駆体)が反応の過程で壊れてしまい、望んだ形や構造を作ることが難しいという課題がありました。また、従来の α - MoO_3 は、触媒にとって重要な「比表面積(表面の広さ)」が小さく、表面の状態が安定であるため、あまり活性が高くありませんでした。

■ 研究の内容:分子を並べて形を作る“ナノの積み木”

今回の研究では、0次元の $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ という分子に注目。この分子の端に有機物を“キャップ”として付けることで、分子をつなげて棒状(1次元鎖状構造)に組み立てることに成功しました。

さらに、この棒を加熱処理することで、キャップを取り除きながらも形を崩さずに、シート状(2次元構造)に変えることができました。

■ 得られた材料の特徴: 世界初のマイクロ孔をもつ MoO_3

この新しい手法で得られた $\alpha\text{-MoO}_3$ は、従来の $\alpha\text{-MoO}_3$ とは構造が異なり、「反応しやすい(100)面」が主に表面に出ているという特徴があります。これは、触媒として非常に重要な特性です。

さらに、世界で初めて「マイクロ孔(微細な空間)」を持つ $\alpha\text{-MoO}_3$ の合成にも成功。比表面積も大きく、化学反応に関与する「配位不飽和点」と呼ばれる活性点も多く含んでおり、触媒としての性能が大きく向上しました。

■ 今後の展望: 材料設計の自由度が大幅に向上

今回の成果により、出発材料の構造を保ったまま「分子→棒→シート」という段階的な酸化物の合成が可能になりました。これにより、今後は材料の細かな構造や性質を思い通りに設計することが可能となり、石油由来原料を変換する高性能な合成触媒や、二次電池の正極材料の開発にもつながると期待されます。