



固相を利用した水熱条件下での低温構造転換反応の研究

西田, 孝昌

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2019-03-25

(Date of Publication)

2020-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7440号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007440>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏名 西田 孝昌

専攻 化学専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

固相を利用した水熱条件下での低温構造転換反応の研究

指導教員 枝 和男

近年、無機材料の合成でも合理的な物質設計を可能とする手法としてソフトケミストリーと呼ばれる合成法が注目されている。ソフトケミストリーは、比較的常温・常圧に近い条件で行われるためエネルギー効率が良く、大掛かりな設備や特殊な装置を必要としないため、省エネルギーや環境負荷などの観点から幅広い分野で研究がなされている。物質の構造は生成する温度・圧力に強く影響を受けるため、無機材料の合成にソフトケミストリーを用いることで一般的に用いられる高温での反応では得られなかった新たな構造やその構造に由来する新たな特性・機能を持った化合物に繋がる可能性がある。

機能性無機材料の合成法として、ソフトケミストリーの一種である水熱法がしばしば用いられる。それは水熱条件下にある水が高い溶解性を持ち難溶性の化合物でも溶解し合成できるためである。本研究では、機能性無機材料の目的意識的な構造・組成の制御を可能にする合成法の開発を目指し、水熱条件下にある水の高い溶解性ではなく、水熱条件という特異な環境とそこで溶け残った固相の起こす反応に注目し、その反応プロセス・メカニズムの解明と応用の研究を行った。

第1章では機能性無機材料の合成法として低温合成反応を利用する意義、そして、水熱条件下にある水の特異性とその水熱条件下という特異な環境下で溶け残った固相を利用する意義について述べた。また、研究対象についてその研究意義とこれまでになされている研究を簡潔に述べ、水熱条件下で起こる低温構造転換反応の重要性と研究の目的を示した。

第2章では本研究で共通して用いた実験装置・測定方法について述べた。

第3章では本研究での議論に必要な基礎知識について簡潔に述べた。

第4章では水熱条件下でのコバルト・ニッケルモリブデン酸塩の構造転換反応について、その反応プロセスの解明を行った。コバルト・ニッケルモリブデン酸塩は磁性材料や水素化脱硫触媒として工業的に重要な無機材料であり、水熱条件下での水化物から高圧相への生成条件の著しく緩和された構造転換反応が見出されている。本研究では、この反応プロセス・メカニズムを核生成と核成長の2つに分け、実験結果に基づきそれぞれ議論した。水熱溶媒への種々の添加効果の実験からこの構造転換反応は溶液中に溶けている水化物濃度が高いほど起こりやすい、すなわち核生成プロセスに溶液が関与していることを見出した。また、水熱処理時の水化物の位置を固定する実験と出発物質(水化物)の粉砕による効果の実験から、核生成が溶液中からの均質核生成ではなく固相(水化物)の表面を利用した不均質核生成(ヘテロエピタキシャル析出)である可能性が高いことを見出した。さらに、接種効果の実験から核成長プロセスは一般的によく見られる溶解・析出による核成長(ホモエピタキシャル成長)であることを見出した。以上の結果から、この反応プロセスが原子配置の類似した水化物の結晶面へのヘテロエピタキシャル析出による高圧相の核生成とそれに続く高圧相のホモエピタキシャル析出による核成長である可能性が非常に高いことを明らかにした。

第5章ではアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズの水熱条件下で特異的に見られる構造転換反応とそれに伴う構造転換前後の結晶構造の違いによるナノメートルサイズへの結

晶の剥離・細片化について、その反応プロセス・メカニズムの解明と結晶の剥離・細片化を利用したブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの調製法の開発を行った。アルカリ金属ブルーモリブデンブロンズは電荷密度波物質としてよく知られている擬一次元物質である。著者の所属する研究室で、水熱条件下での水素モリブデンブロンズから水和カリウムモリブデンブロンズを経由したカリウムブルーモリブデンブロンズへの構造転換反応が見出されている。この構造転換反応は水熱処理過程での反応系中の空気による酸化を防止するために、グローブボックスなどを用いて不活性ガス雰囲気下で試料充填を行い、反応系中から空気を完全に除去して行う必要があったが、本研究で、水熱溶媒への少量のアルコールと酸の添加により空気による酸化を効果的に防止でき、大気中での試料充填が可能であることを見出した。さらに、この構造転換反応を中間生成物である水和カリウムモリブデンブロンズを直接出発物質として用いることで反応系を簡略化し、それによって水熱処理過程における水和カリウムモリブデンブロンズの構造の変化を追跡することに成功した。構造変化に伴う試料の粉末 X 線回折パターンや制限視野電子回折パターンの変化は二次元長範囲規則構造を用いて説明することができ、この水熱条件下で特異的に見られる結晶の剥離・細片化が水熱処理の過程での固相中の原子配置のずれを伴うディスオーダー構造に起因することを明らかにした。また、この結晶の剥離・細片化とその後の方向選択的な結晶成長を利用して、擬一次元の電気伝導鎖方向へ伸長したブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの調製に成功した。

最後に、第 6 章では第 5 章までで得られた知見をまとめて、本論文での総括とした。

氏名	西田 孝昌		
論文 題目	固相を利用した水熱条件下での低温構造転換反応の研究		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	准教授	枝 和男
	副 査	教授	大西 洋
	副 査	教授	内野 隆司
	副 査		印
	副 査		印
要 旨			
<p>化学専攻分野における一つの重要な研究対象は、新たな機能性材料の開発やその開発原理の研究である。新たな機能性材料の開発を目指した新規物質合成や物質の形態制御などのため、様々な合成手法が駆使されている。そのような合成手法の中で、省エネルギーや環境負荷などの観点から、比較的常温・常圧に近い条件で行われるためエネルギー効率が良く、大掛かりな設備や特殊な装置を必要としないソフトケミストリーと呼ばれる合成法は注目されている。物質の構造は生成する温度・圧力に強く影響を受けるため、無機材料の合成にソフトケミストリーを用いることで一般的に用いられる高温での反応では得られない新たな構造やその構造に由来する新たな特性・機能を持った化合物に繋がる可能性がある。そして特に、ソフトケミストリーの一種である水熱法は、水熱条件下にある水の高い溶解性を利用するため、難溶性の化合物でも溶解して合成でき、幅広い分野の研究での物質合成に用いられている。</p> <p>学位申請者は、この水熱法という合成手法に新たな価値を付加するために、従来の水熱法における“水熱条件下にある水の高い溶解性を利用する”という視点とは異なる“水熱条件という特異な環境とそこで溶け残った固相の起こす反応を利用する”という視点からこの合成法に注目し、機能性無機材料の目的意識的な構造・組成の制御を可能にする合成法の開発を目指し、水熱条件という特異な環境で溶け残った固相の起こす構造転換反応の反応プロセス・メカニズムの解明とその応用に関する研究をコバルト・ニッケルモリブデン酸塩とアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズという最近注目されている二つの物質群の系を用いて行っている。</p> <p>第 1 章では先行研究や関連研究などを十分に説明しながら、機能性無機材料の合成法として低温合成反応を利用する意義、そして、申請者が新たな取り組みとして注目する水熱条件下にある水の特異性とその水熱条件下という特異な環境下で溶け残った固相を利用する意義について論理的かつ明確に述べられている。また、研究対象についてその研究を行う意義とそれらに関わる先行研究や関連研究などについても簡潔に述べられている。そして、それらに基づいて申請者の研究タイトルとした水熱条件下で起こる低温構造転換反応の重要性と研究の目的を簡潔・明瞭に述べている。</p> <p>第 2 章、第 3 章には用いられた研究方法や研究に必要な基礎知識が記載されており、それらに基づいて判断すると適切な課題設定に基づいて適切な研究方法を選択して研究が実施されている。</p> <p>本論文の研究内容については、まず、第 4 章で磁性材料や水素化脱硫触媒として工業的に重要な無機材料であり、最近には特にスーパーキャパシタの材料などとして注目されている CoMoO_4 やそれと同形の NiMoO_4 あるいはそれらの混晶の生成に関する水熱条件下での $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$ (水化物) からの CoMoO_4 への固相構造転換反応について述べられている。接種や混晶形成など様々なアプローチを用いて検討が加えられ、通常固相による合成では 5 万気圧 600°C (5 GPa, 873K) での過酷な条件が必要な hp-CoMoO_4 が、水熱条件下での 10 気圧 200°C 程度の緩和された条件で水化物から生成するプロセスは、以下の通りあることが示された。すなわち、水熱溶液への水化物の溶解種が hp-CoMoO_4 と類似の原子配置をもつ水化物の結晶面へ hp-CoMoO_4 として不均質核生成 (ヘテロエピタキシャル析出) し、それに続いて起こる水化物の溶解種の hp-CoMoO_4 核への析出 (ホモエピタキシャル成長) によって水化物から hp-CoMoO_4 へと完全に転換する。そして、この際に起こる類似構造をもつ結晶面を利用した不均質核形成 (エピタキシャル析出) が hp-CoMoO_4 の生成における著しい合成条件の緩和につながるということが結論されている。この研究で得られた知見は、Livage らによって報告された水熱条件下 (10 気圧 200°C 程度) での溶液ルートでの hp-CoMoO_4 の生成が、</p>			

氏名	西田 孝昌
<p>実際には別の固相の形成を経て、申請者が示唆すると類似の水熱条件下での固相の構造転換反応によって進行している可能性を示唆する。そして、申請者の接種の実験では、適当なエピタキシャル析出面を与えれば、同じ水熱条件下での合成により異なる CoMoO_4 の多形 ($\alpha\text{-CoMoO}_4$, $\beta\text{-CoMoO}_4$) を形成することも可能であることが示されている。このことは、水熱法を用いた合成戦略を考える上で、水熱条件下という高い溶解性を示す環境においても、中間生成物の形成とその結晶面を利用した物質形成が起こる可能性があることも頭に入れておく必要があることを示した。この研究は、学術雑誌にまだ公表されていないが、最近注目されている CoMoO_4 や NiMoO_4 の合成や形態制御のために必要な様々な知見を与えるものであるため、査読付きの学術雑誌に公表するに値するものであり、学位を授与された日から1年以内に公表される予定である。</p> <p>次に第5章では室温で擬一次元金属、パイエルズ転移点以下で電荷密度 (CDW) 波物質となり、CDW の滑り運動に由来した非線形電気伝導、メモリー効果、光応答など様々な興味深い挙動を示すアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズへの水熱条件下での固相構造転換反応のメカニズム解明とその反応を利用したブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの調製法の開発について述べられている。CDW 物質は伝導に関わる擬1次元伝導鎖間の相互作用に依存して電子的振る舞いに変化するため、ナノリボンなどの形態に調製することによりユニークな物性を発現することが期待される。アルカリ金属ブルーモリブデンブロンズは、NbSe_3 や TaS_3 など他の擬1次元 CDW 物質と異なり、ナノリボン化することは難しいが、申請者は博士前期課程から博士後期課程の研究ではじめて水熱法での $\text{H}_0.3\text{MoO}_3$ からの固相構造転換反応による結晶の剥離・細片化と選択的な結晶成長により、$\text{K}_0.3\text{MoO}_3$ ナノリボンの調製法を明らかにし報告している。そして、$\text{H}_0.3\text{MoO}_3$ からは調製することができない $\text{Cs}_0.3\text{MoO}_3$ などの他のアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンを調製するとともにアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズへの固相構造転換反応のメカニズムを明らかにするため、$\text{H}_0.3\text{MoO}_3$ からアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズへの転換の際に中間生成物として生成する水和アルカリブロンズを出発物質としたアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンを調製する方法を開発し、Cs を含むアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンを調製することに成功した。また、水和カリウムブルーモリブデンブロンズをアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズへ転換させるための出発物質として直接用いることにより、反応系を簡潔化するとともに、申請者による詳細な合成条件の検討により水和カリウムブルーモリブデンブロンズから完全に単一相としてアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズへ転換させることに成功できたため、申請者は固相で $\text{K}_0.3\text{MoO}_3$ へ転換する際の構造変化の詳細を XRD や制限視野電子回折 SAED などにより直接観測することに成功し、構造転換の前に MoO_3 骨格に特異な構造変化が生じることを明らかにした。そして、その構造変化が特定の回折指数の回折のみ生じる変化であることが明らかにするとともに、その変化が二次元長範囲規則構造と関係があることもつきとめた。そして、さらにその変化によって生じる SAED パターンの 100 回折スポットのシミュレーションを行い、この変化が MoO_3 骨格からカリウムブルーモリブデンブロンズへと構造転換する際のカリウムブルーモリブデンブロンズにおける (擬1次元金属伝導の) 伝導鎖となる MoO_3 骨格の [001] 方向に相当する方向に形成されている Mo-O-Mo 結合を維持したままそれと垂直な [100] 方向での Mo-O-Mo 結合の切断によって起こるディスオーダーと関係があることを明らかにし、このような欠損構造の蓄積がカリウムブルーモリブデンブロンズへの固相での構造転換につながることを示した。</p> <p>申請者は研究結果を適切に考察し結論をえており、章立て、引用を含めて、論理的で明瞭な記述を行っている。</p> <p>本研究は機能性無機材料の目的意識的な構造・組成の制御を可能にする合成法の開発を目指し、固相を利用した水熱条件下での低温構造転換反応について、その反応プロセス・メカニズムの解明と応用を研究したものであり、新機能材であるアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンを調製法や機能性無機材料の目的意識的な構造・組成の制御について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の西田孝昌は、博士 (理学) の学位を得る資格があると認める。</p>	