

# 従来法では困難な(100)面露出 高比表面積 $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>の合成

---

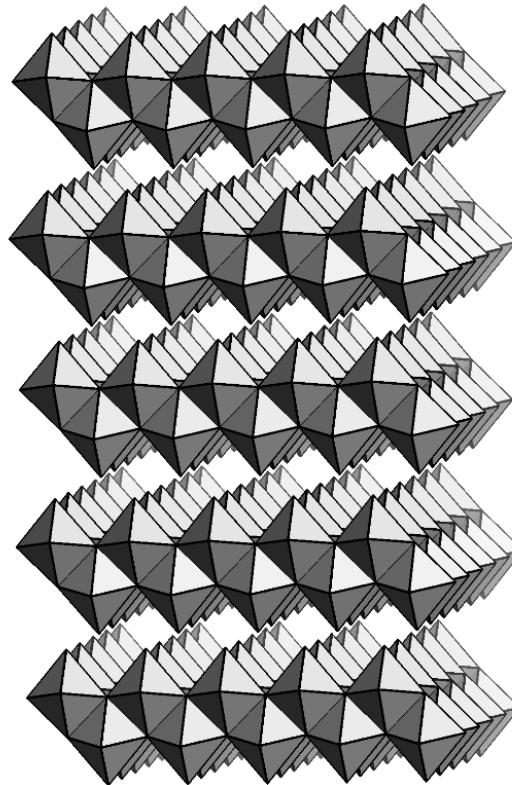
広島大学大学院先進理工系科学研究科  
助教 湊 拓生

(2025/10/23)

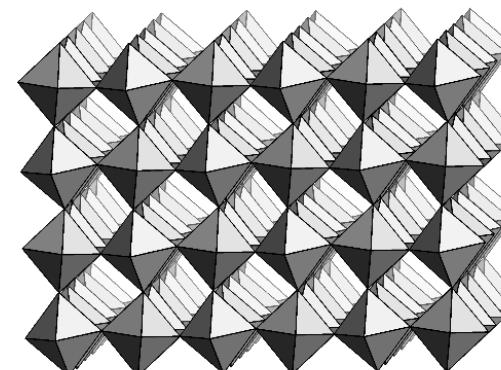
# 酸化モリブデン

MoO<sub>3</sub>の結晶構造

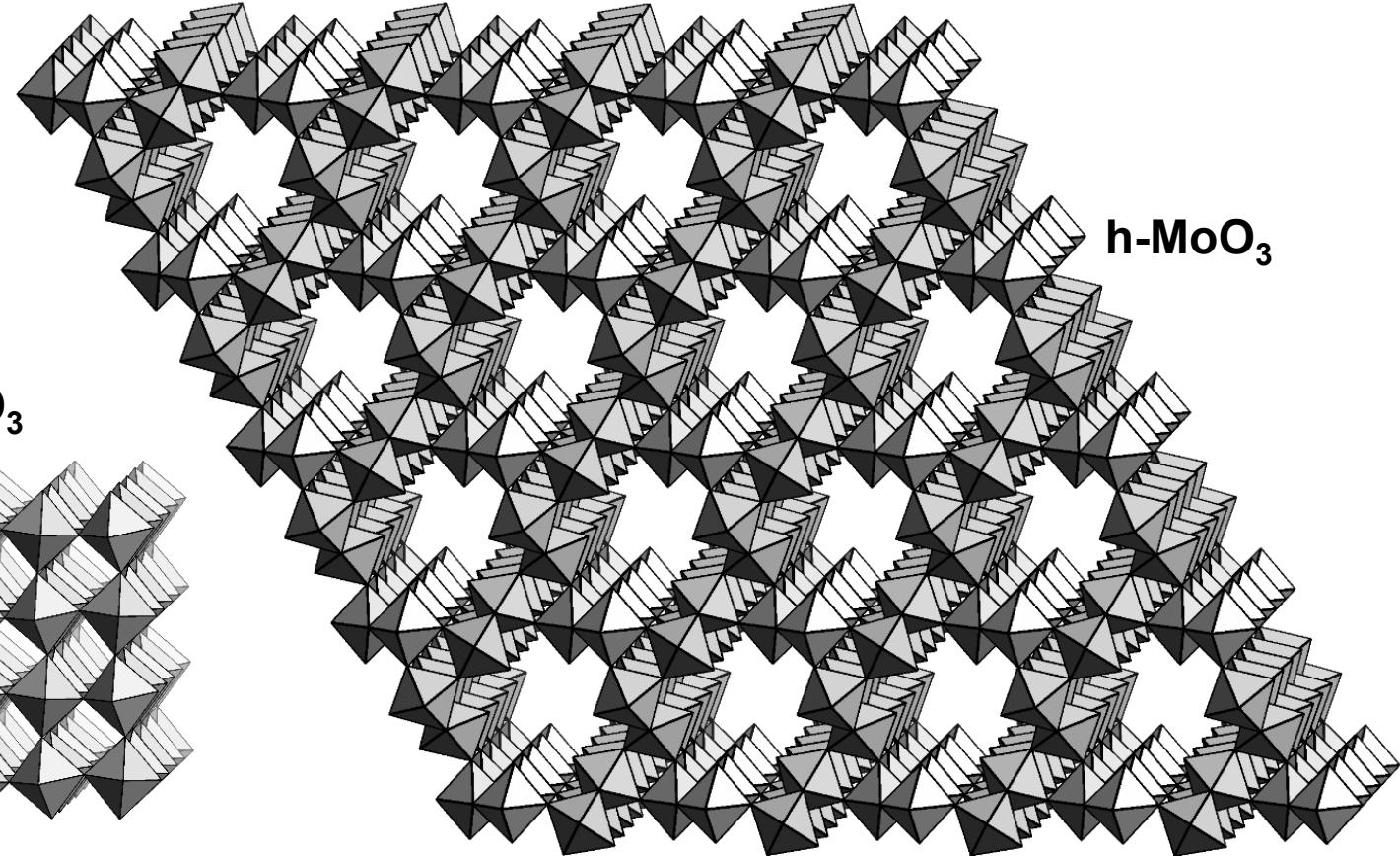
Adv. Mater. 2017, 29, 1701619.



$\alpha$ -MoO<sub>3</sub>



$\beta$ -MoO<sub>3</sub>



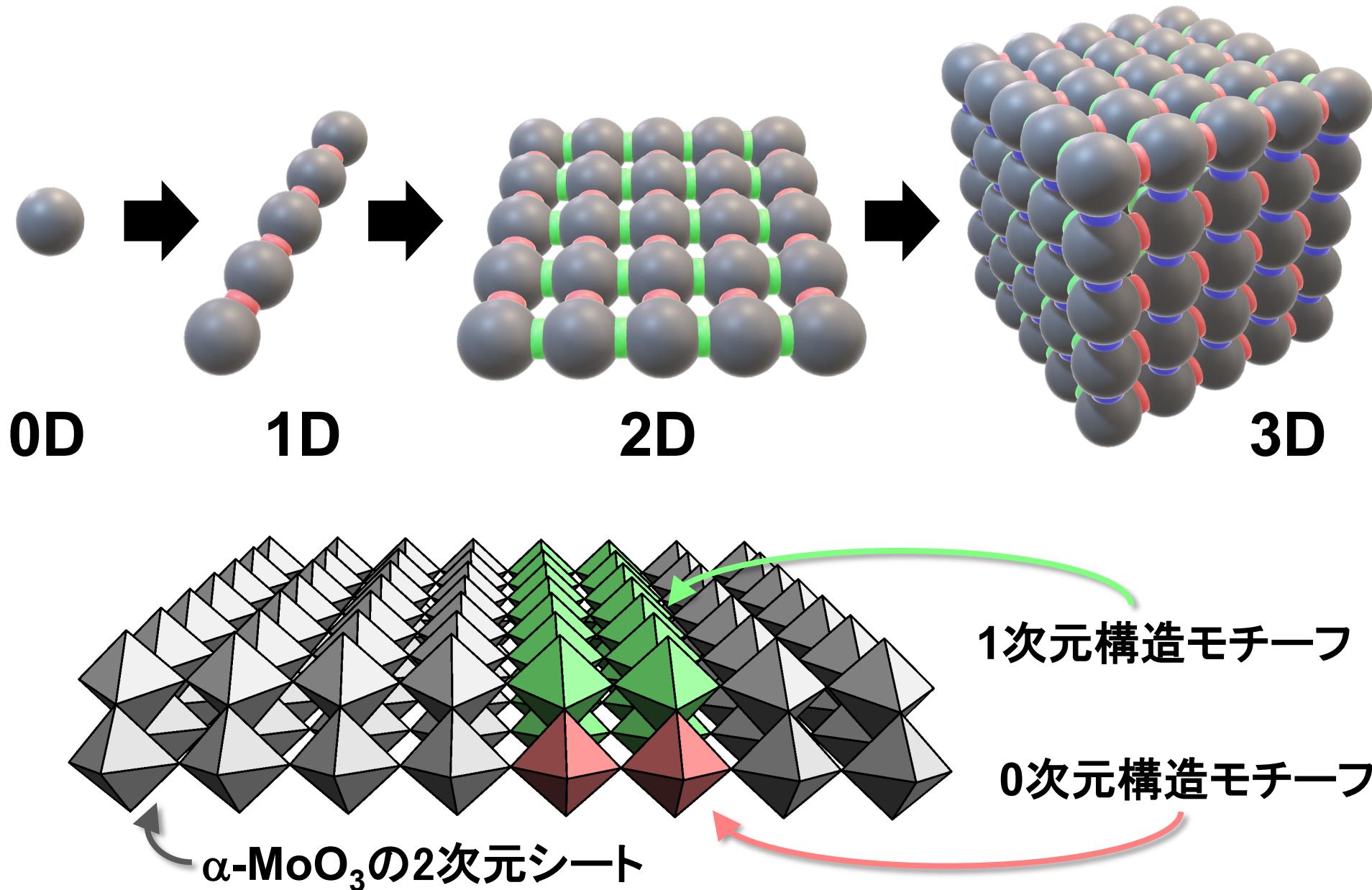
$h$ -MoO<sub>3</sub>

$\alpha$ -MoO<sub>3</sub>

- ✓ 热力学的最安定
- ✓ 特異な2次元層状構造
- ✗ 小さな比表面積、ミクロ孔無し

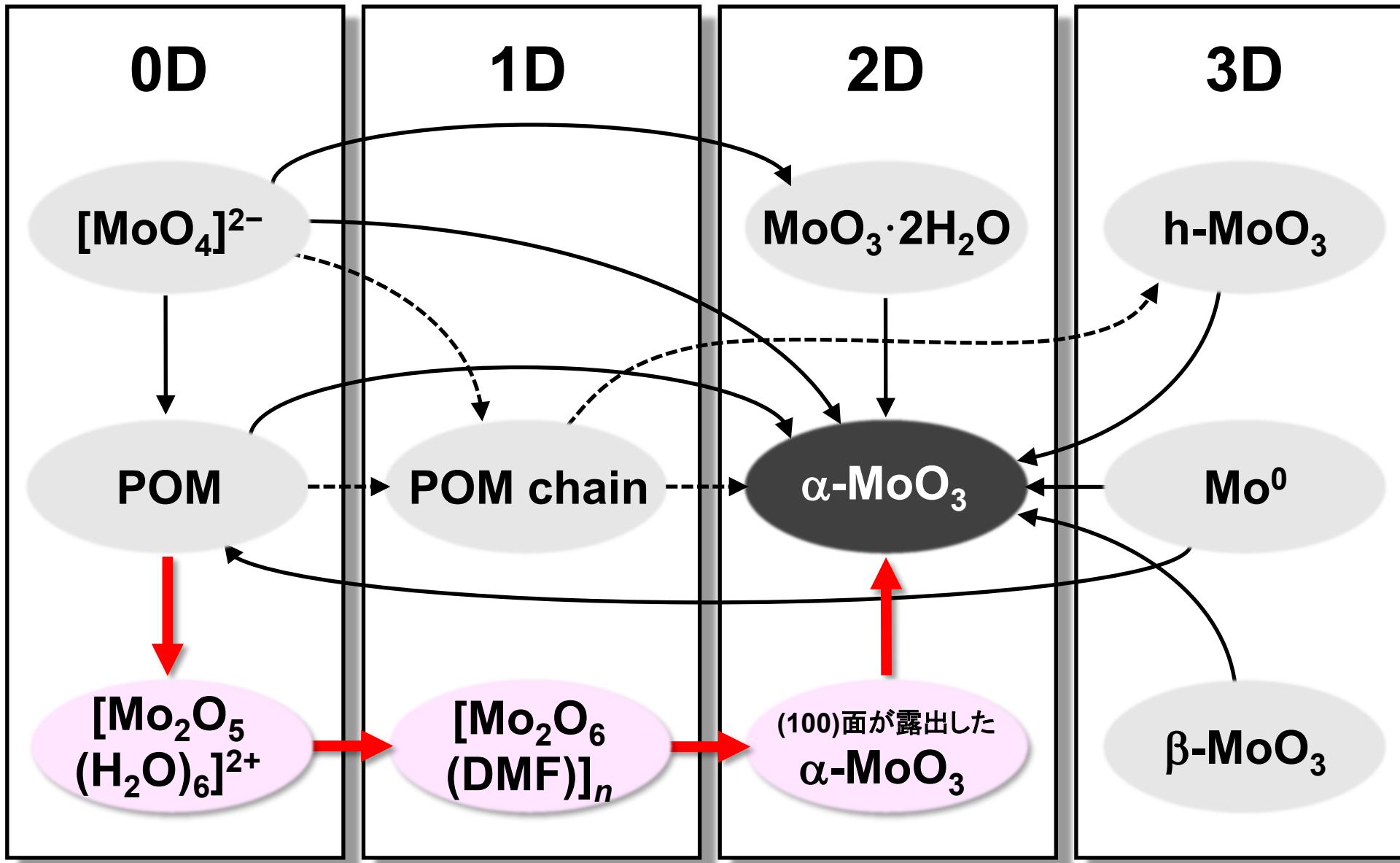
MoO<sub>x</sub> ( $x < 3$ )

- ✓ MoO<sub>3</sub>の還元により容易に生成
- ✓ 酸素欠陥や大きな比表面積
- ✗  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>の層状構造は保持できない



## 従来法と本手法の違い

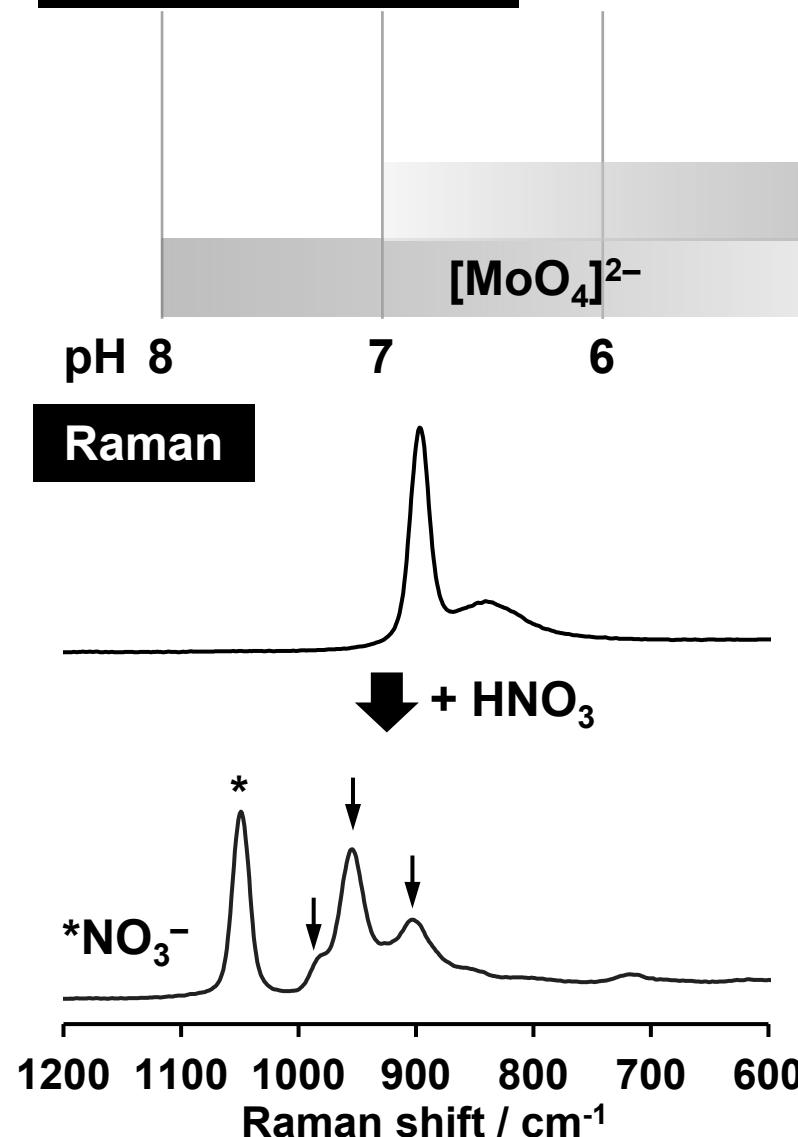
次元性に着目した合成経路



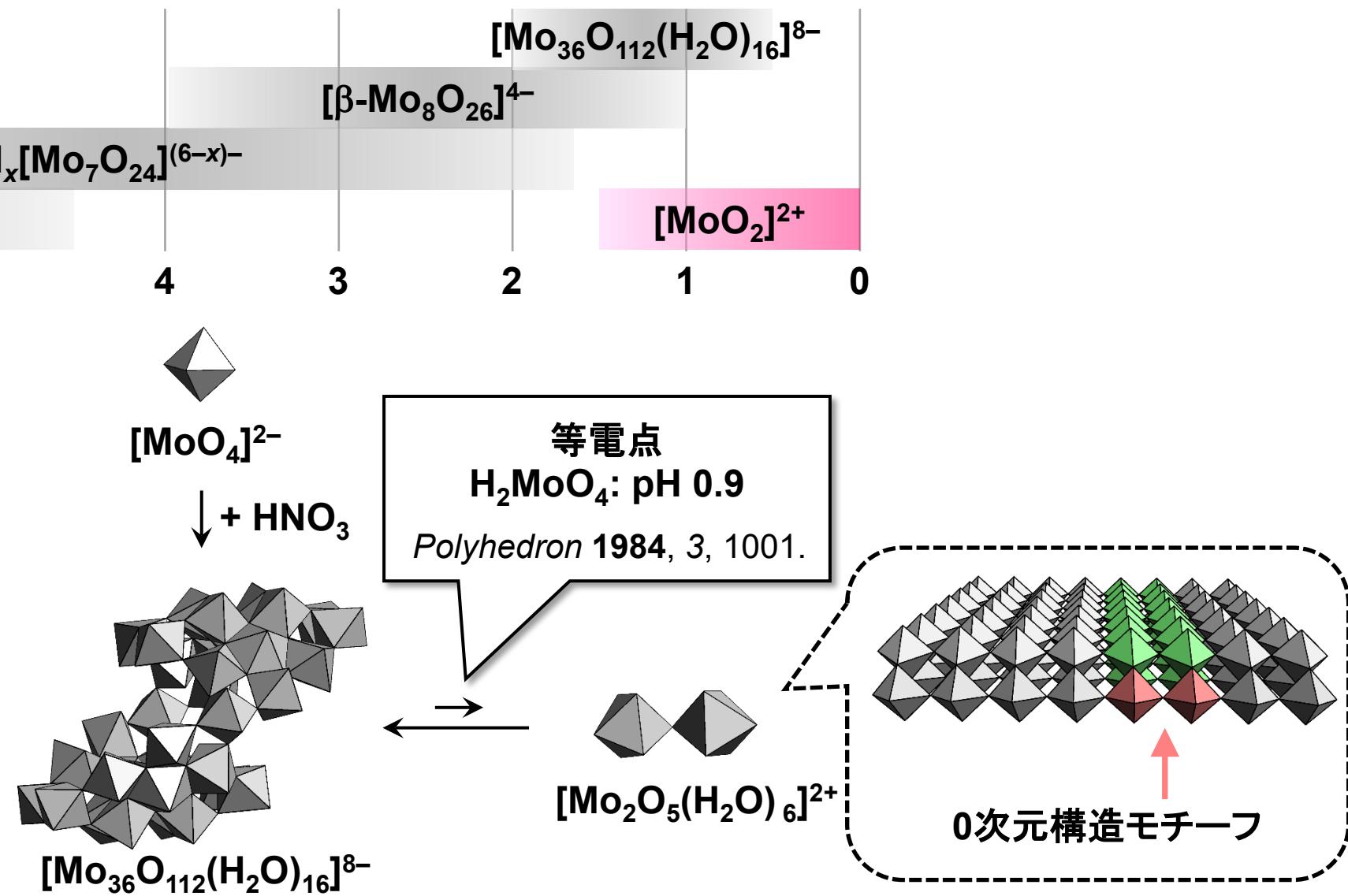
従来法の問題点

従来は逐次的な次元制御  
や露出表面制御は困難

## 溶液中での縮合状態



Chem. Soc. Rev. 2020, 49, 7568.

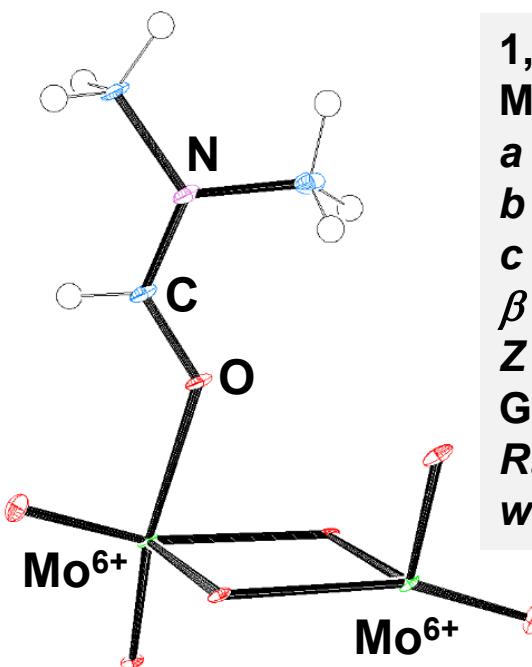
溶液中で $\alpha\text{-MoO}_3$ の0次元構造モチーフを制御

# 1次元構造を有する $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>の合成

## 合成

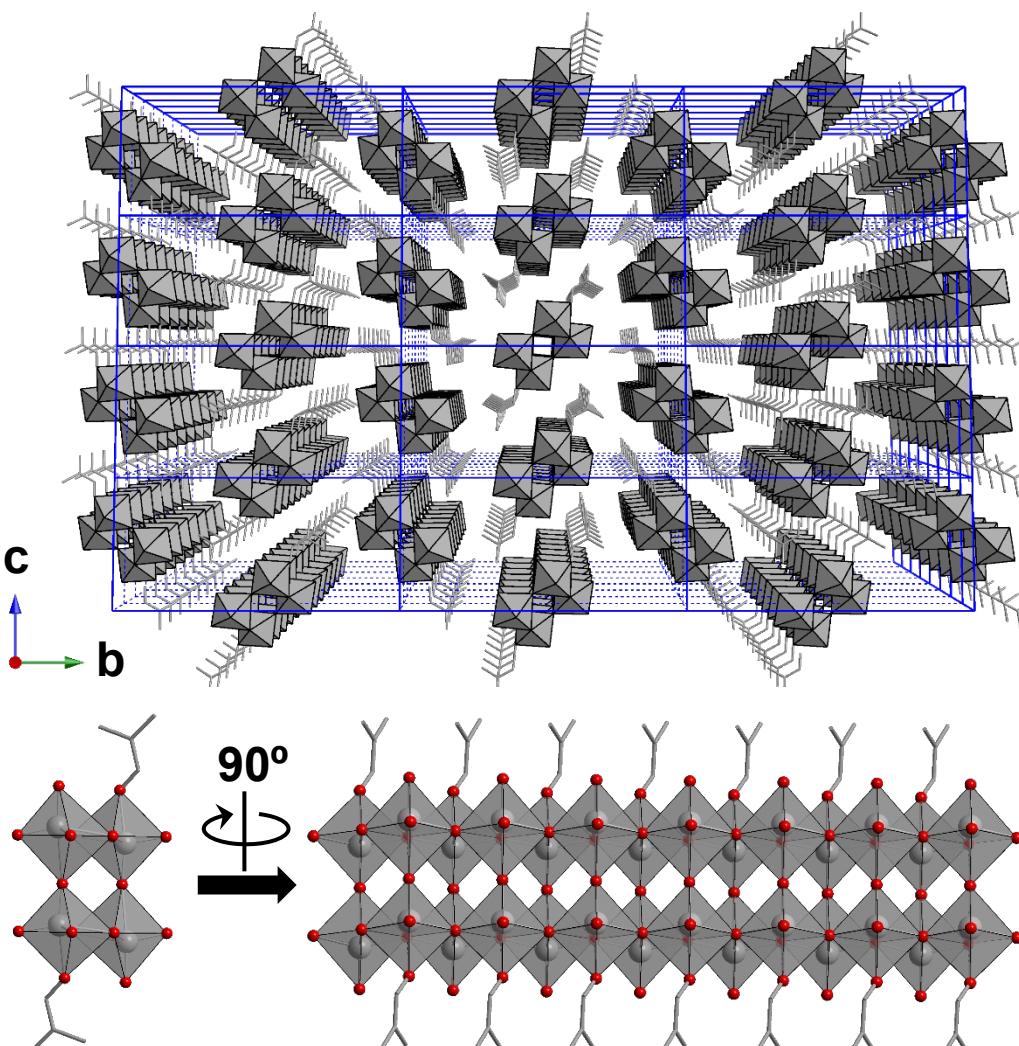
水 (1.0 L)  
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (41.3 mmol)  
 $\text{HNO}_3$  (0.26 mol)  
pH 0.93  
 $N,N$ -dimethylformamide (DMF)  
蒸気拡散 (25°C)  
棒状結晶1 (95% yield)

## X-ray



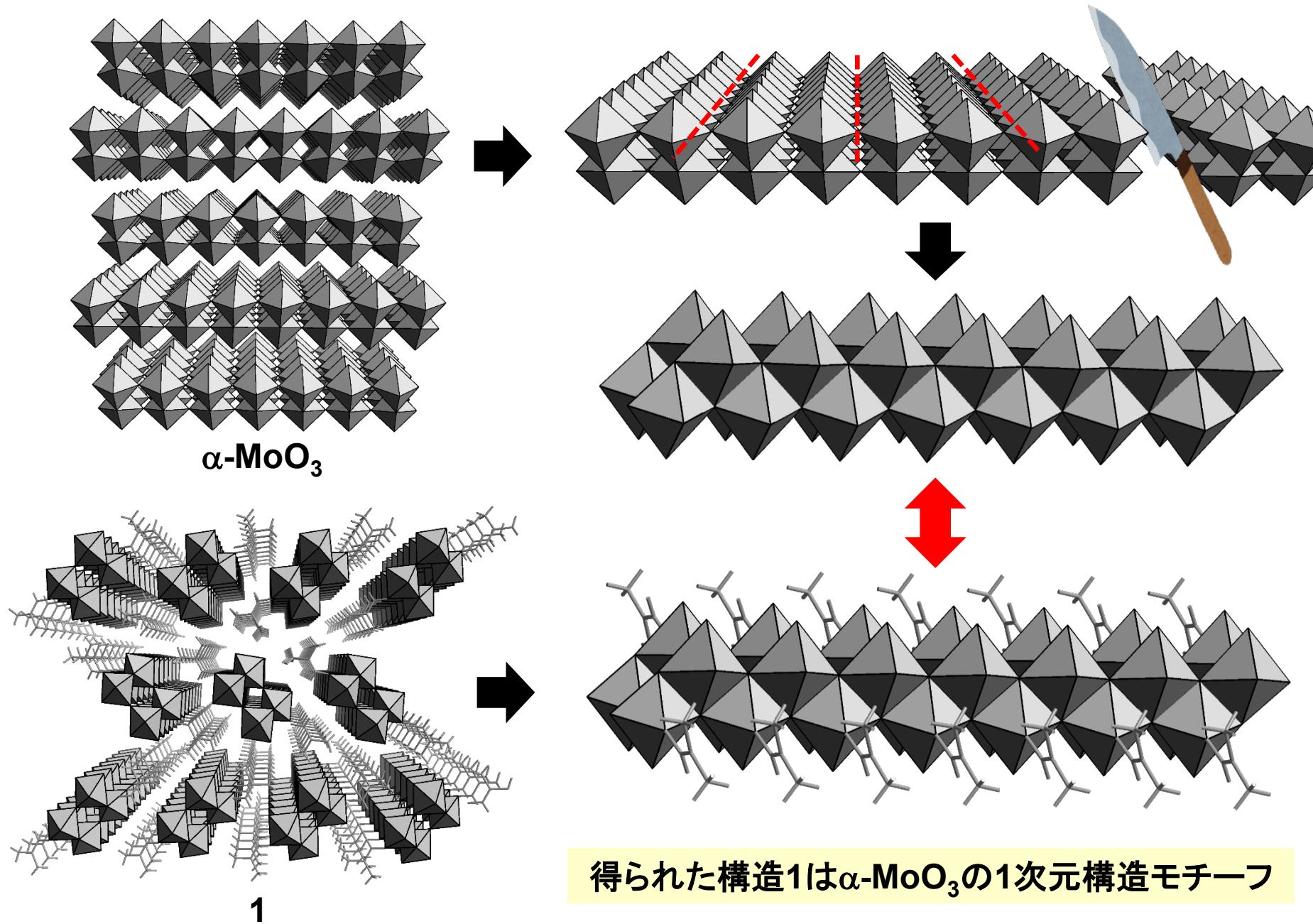
1,  $\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$   
Monoclinic,  $P2_1/c$ ,  
 $a = 3.7268(12)$  Å,  
 $b = 22.018(7)$  Å,  
 $c = 10.177(3)$  Å,  
 $\beta = 94.194(4)^\circ$ ,  
 $Z = 4$ ,  
 $\text{GOF} = 1.056$ ,  
 $R_1 = 0.0409$ ,  
 $wR_2 = 0.1044$ .

## 結晶パッキング



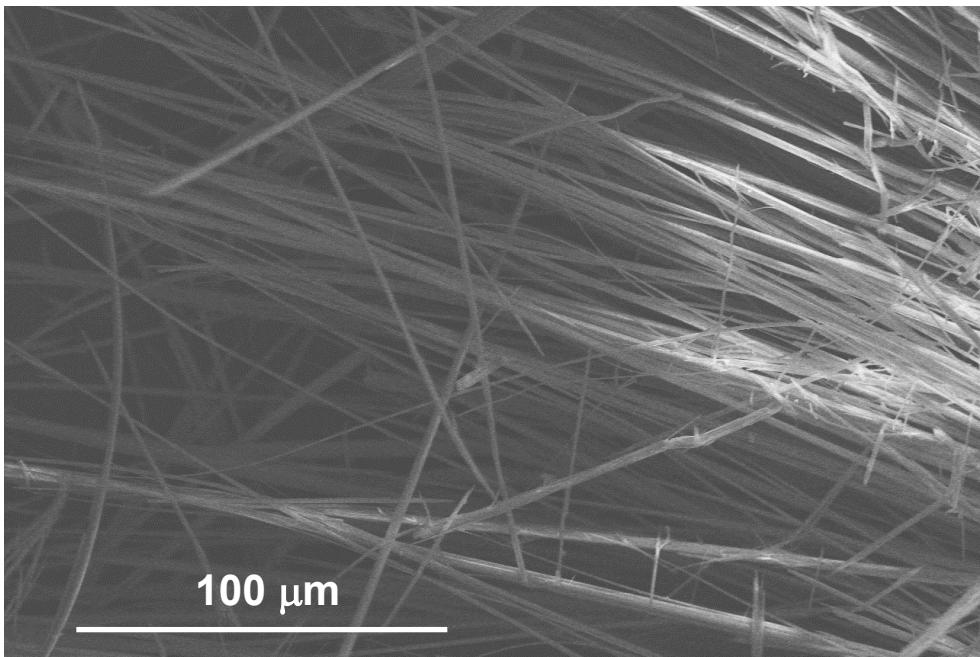
0次元構造モチーフが連なった1次元鎖状構造の合成に成功

# 構造の比較

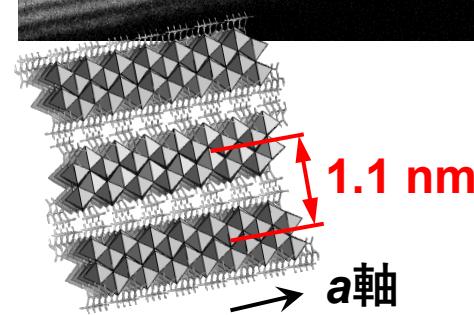
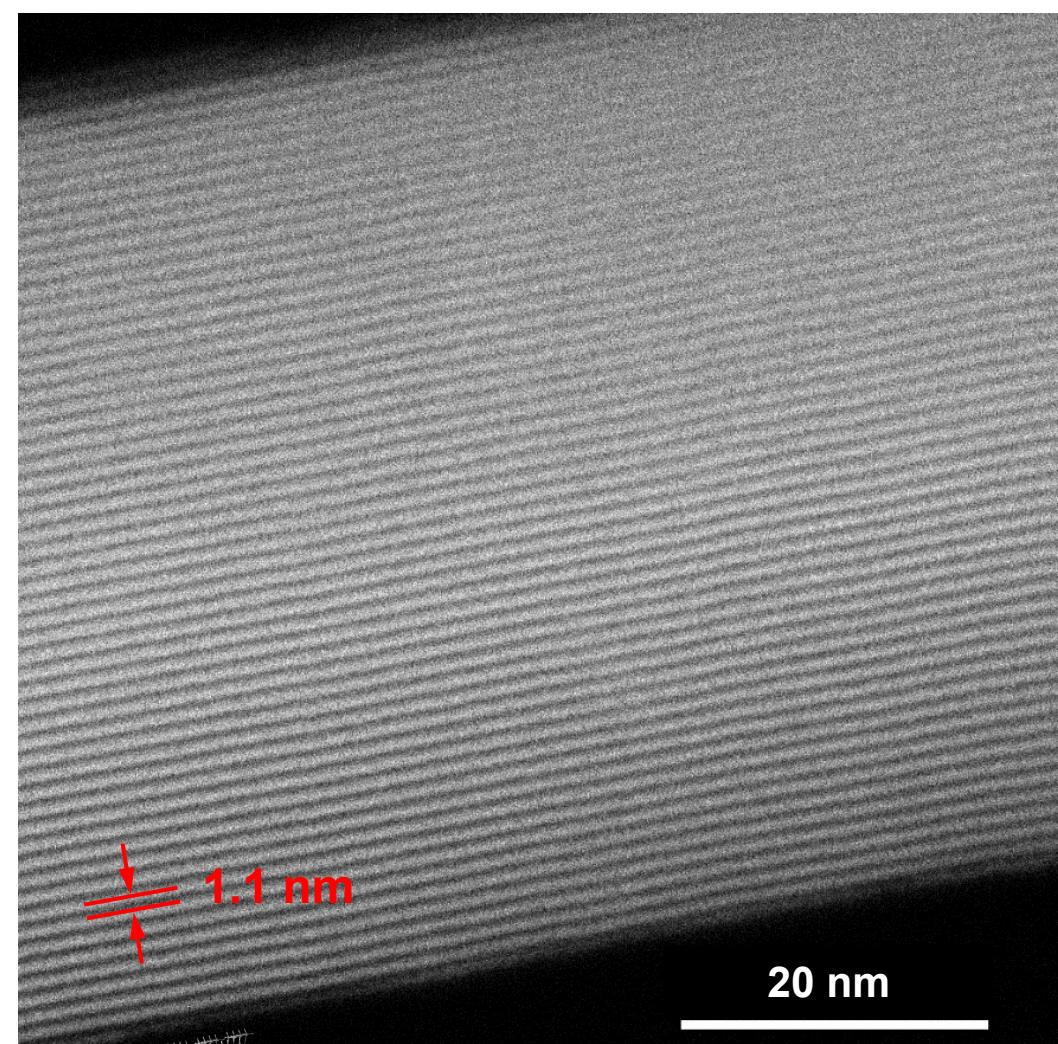
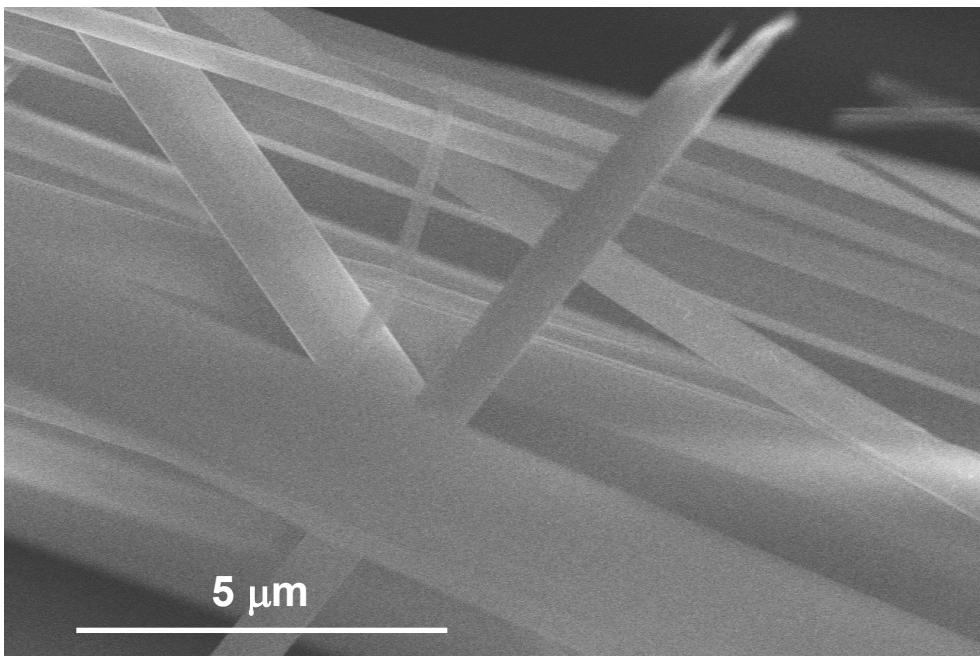


# 1の結晶形態

SEM

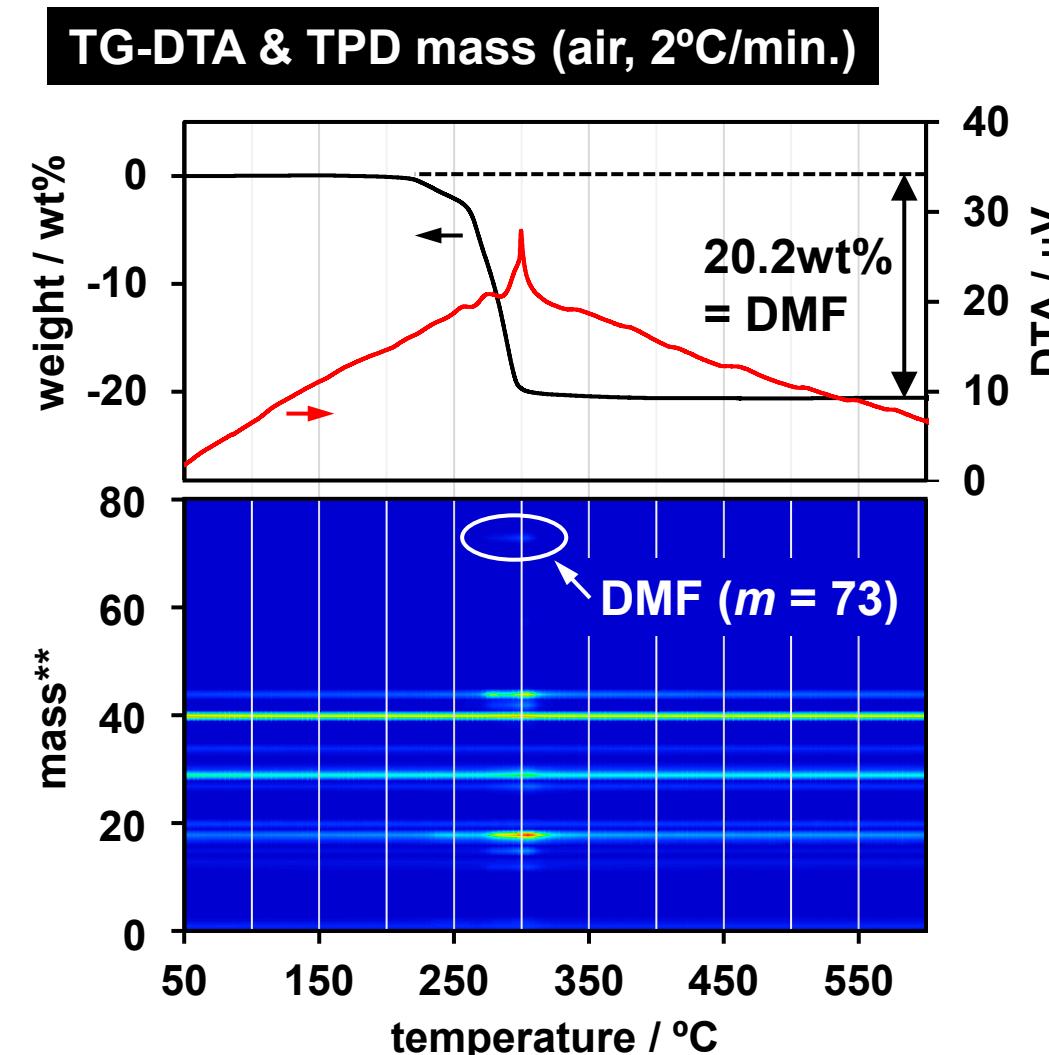
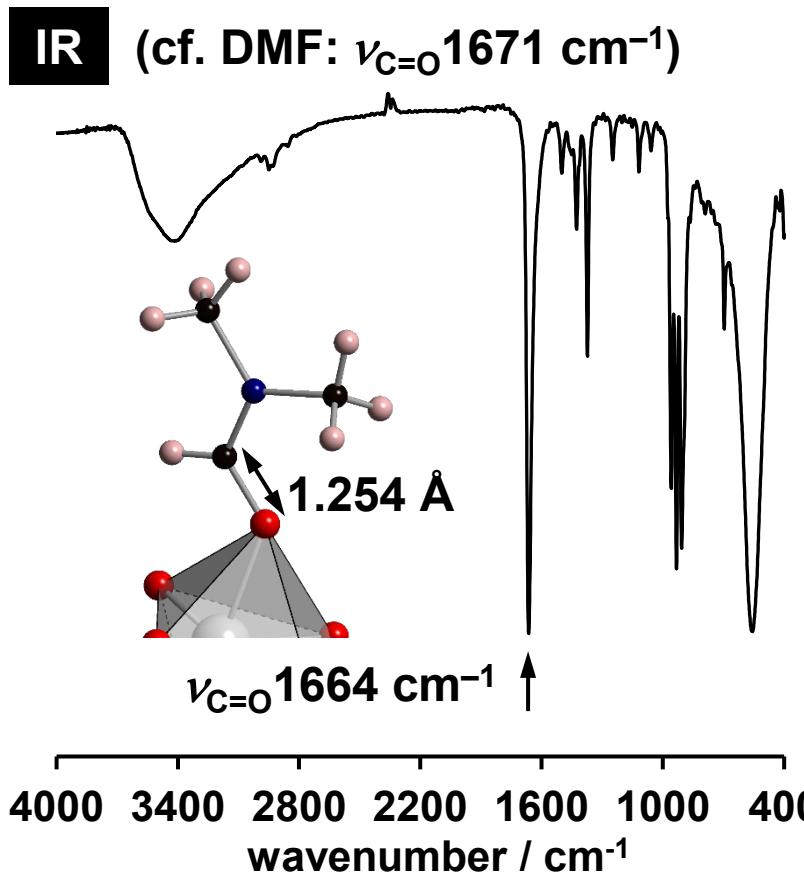


STEM



棒状結晶の $a$ 軸方向が  
1次元構造の伸長方向

# 1のキャラクタリゼーションとDMFの脱離



**元素分析**

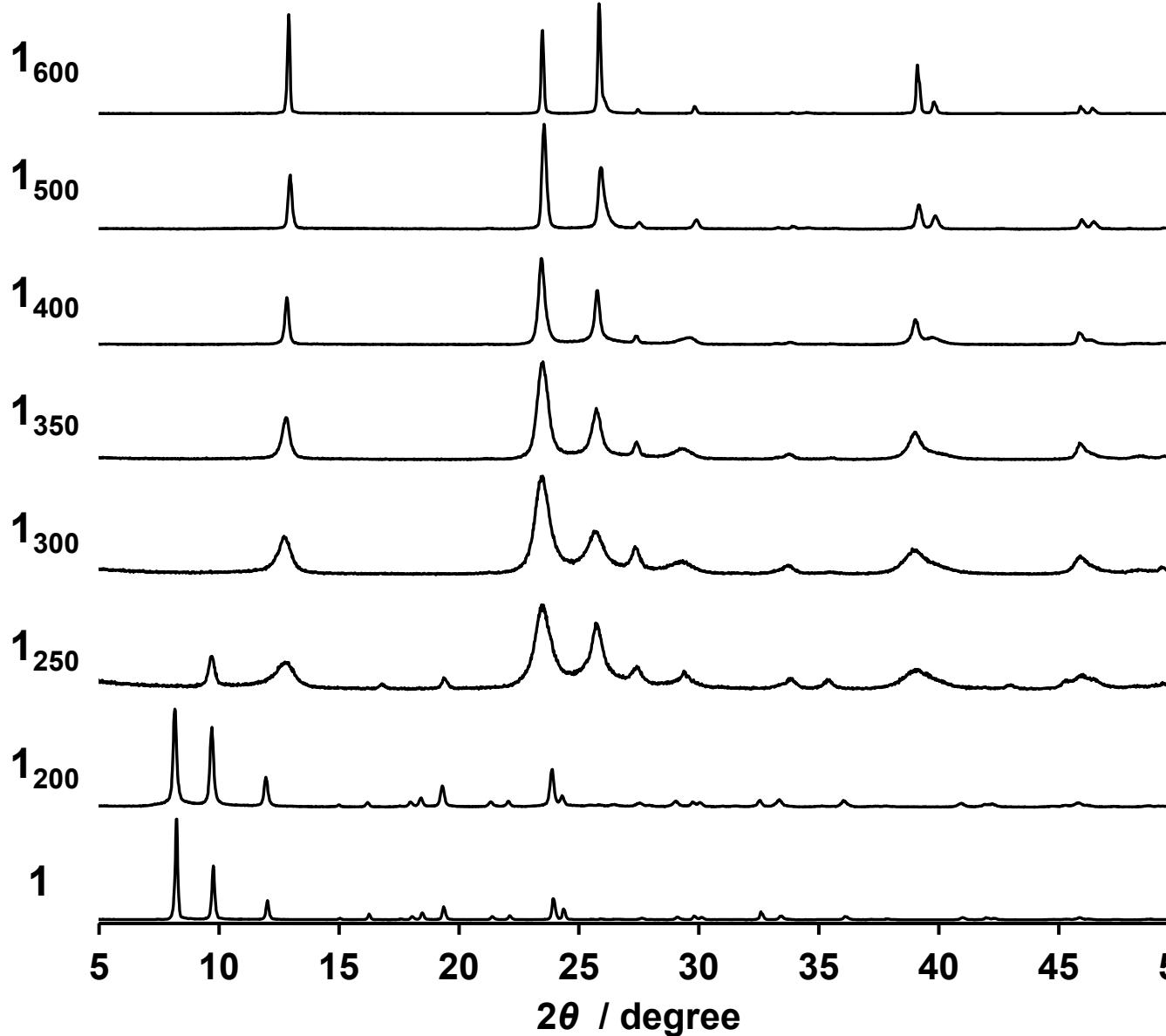
	C	H	N	Mo
calcd.*	9.98	1.95	3.88	53.16
found	9.93	2.05	3.80	52.98

\* $\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$

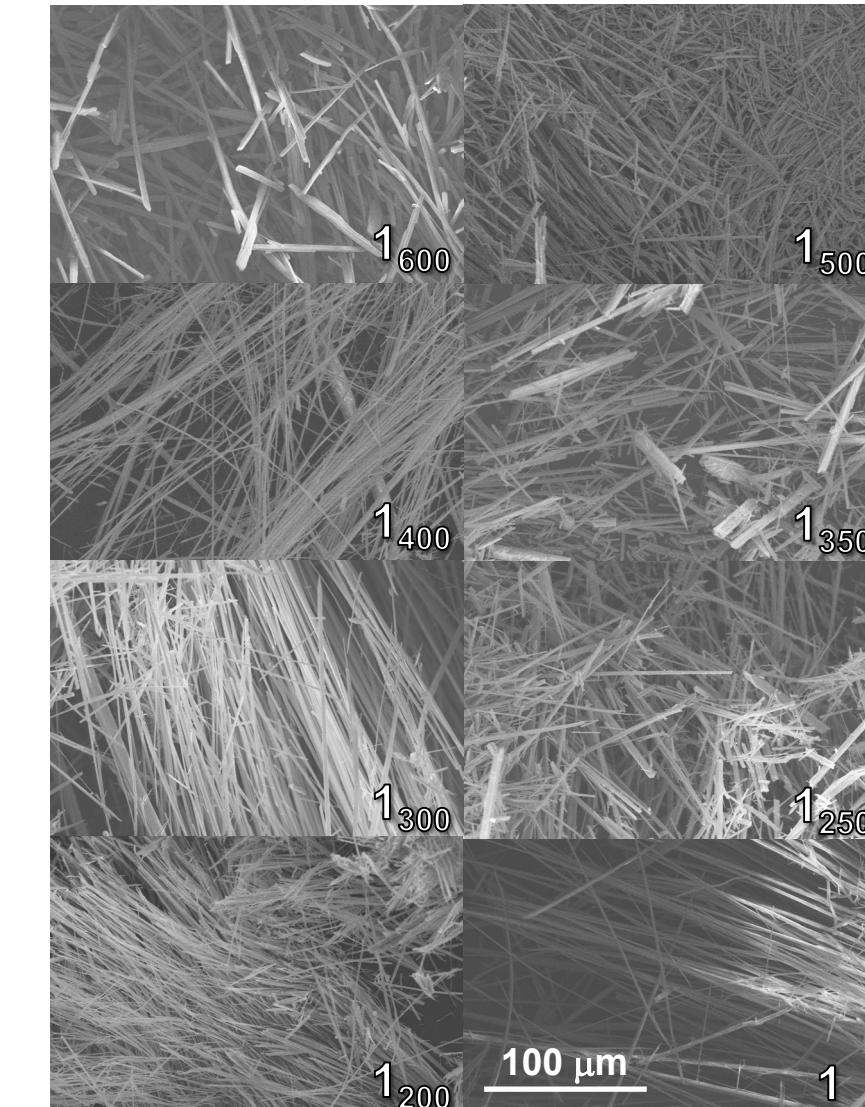
(\*\*O, N,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ の強いシグナルは除く)

DMF分子が1に配位し  
焼成によりDMF脱離

## 1の焼成

XRD ( $1_n$ : 1 calcinated at  $n$  °C for 6 h in air)

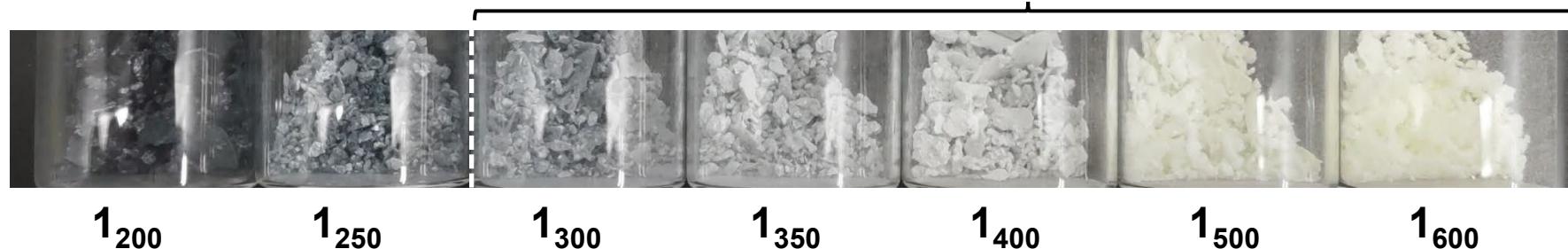
SEM



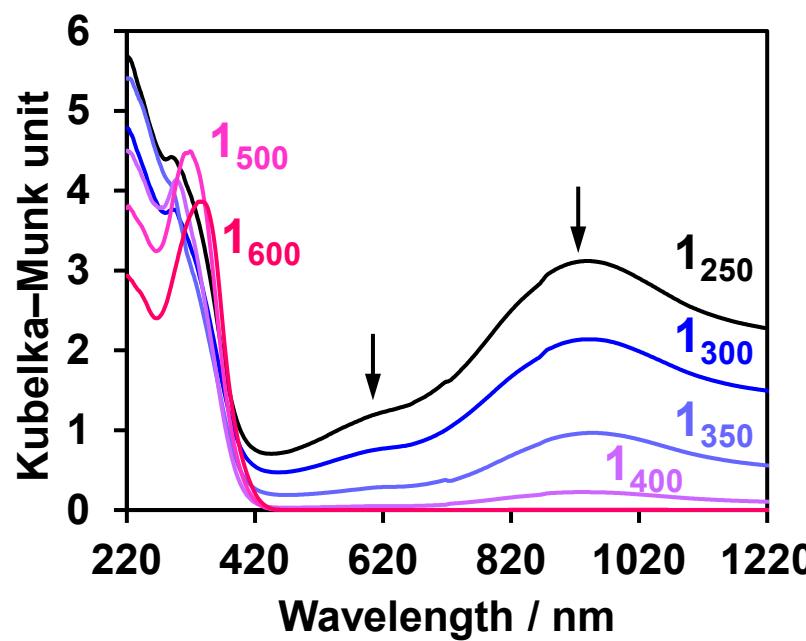
構造変化後も棒状の結晶形態を保持

# 1<sub>300-600</sub>のキャラクタリゼーション

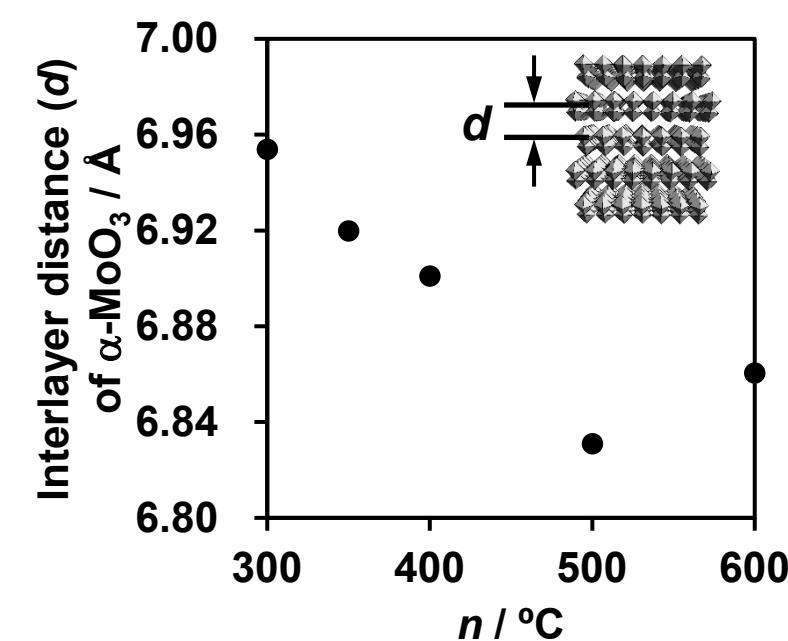
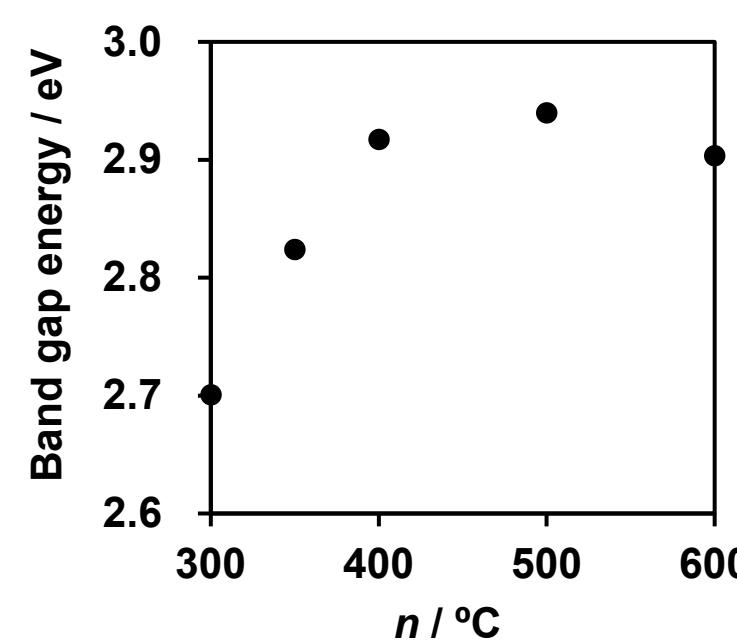
## サンプルの色



## 拡散反射スペクトル



## XRD (020反射)

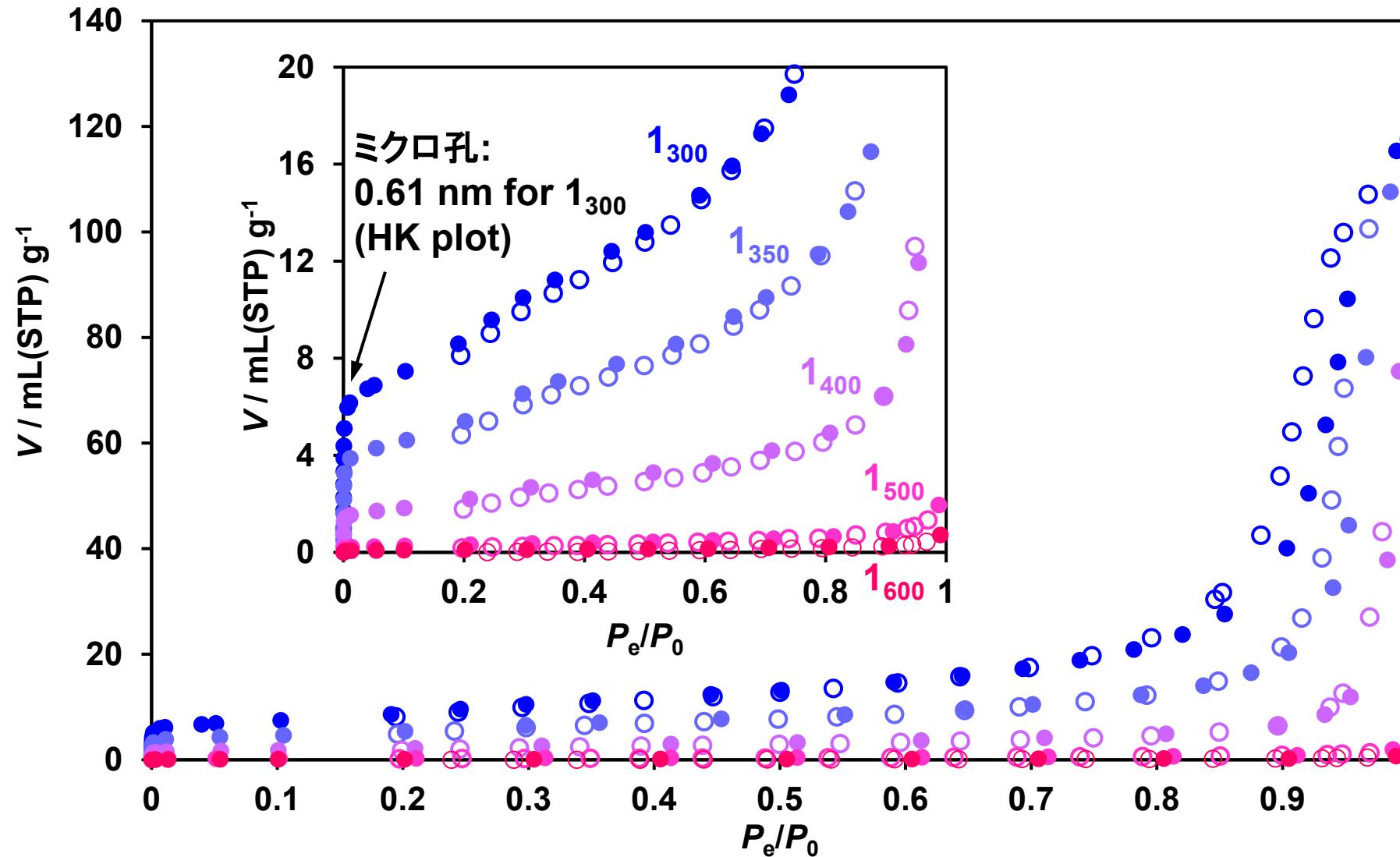


酸素欠陥の存在を示唆

1<sub>300</sub>は大きな層間を有する

# 1<sub>300–600</sub>の吸着特性

窒素吸着測定 (pretreatment at 100°C for 6 h)



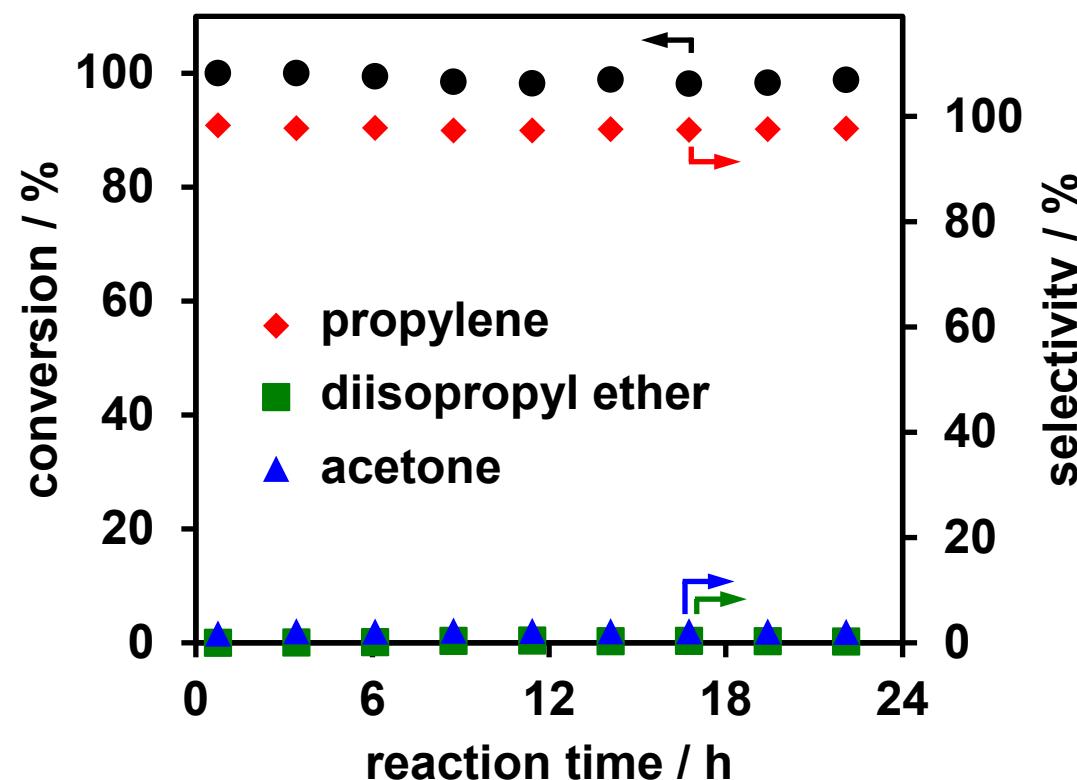
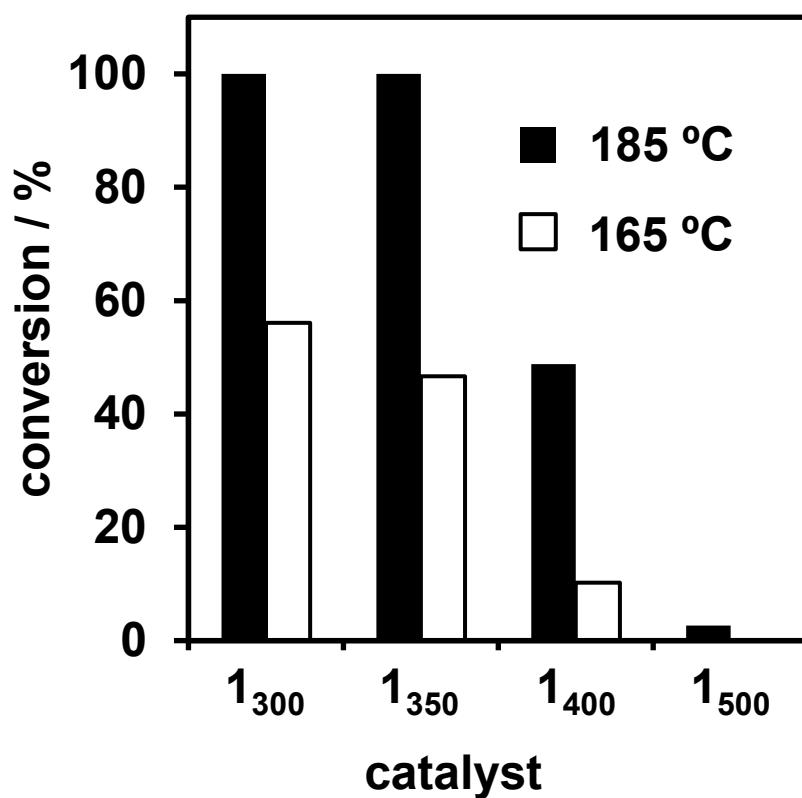
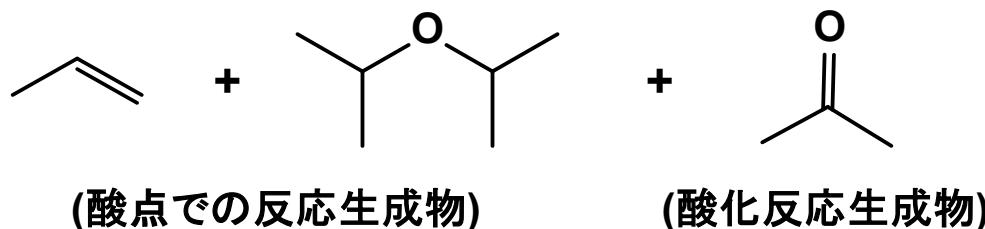
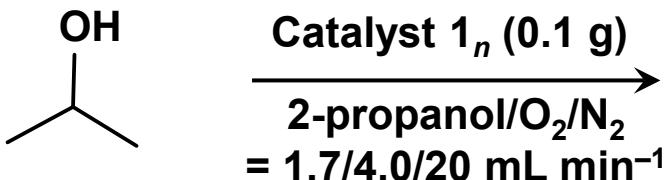
## BET比表面積

1 <sub>300</sub>	$32.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
1 <sub>350</sub>	$20.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
1 <sub>400</sub>	$8.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
1 <sub>500</sub>	$1.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
1 <sub>600</sub>	$0.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

1<sub>300</sub>は大きな比表面積とミクロ孔を有する

## 1<sub>300–600</sub>を用いた触媒反応

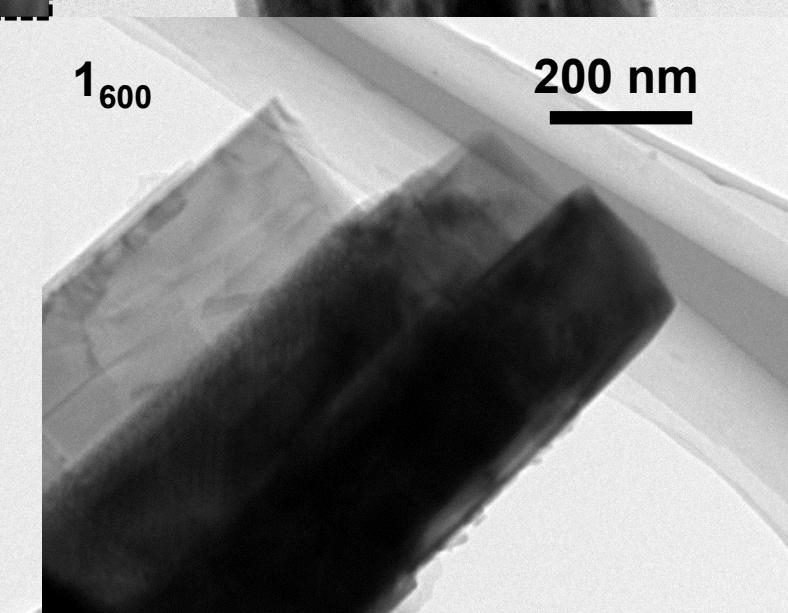
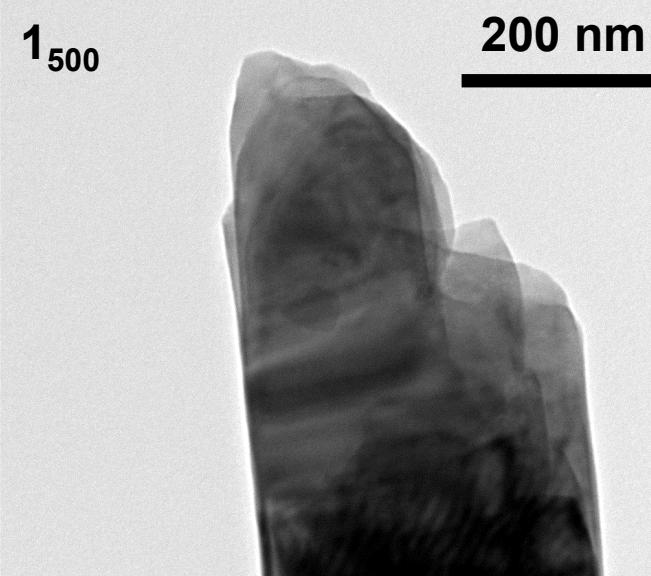
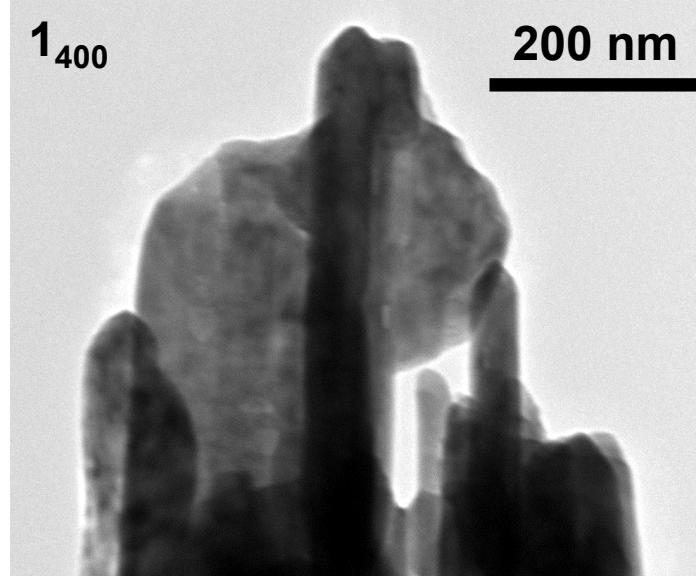
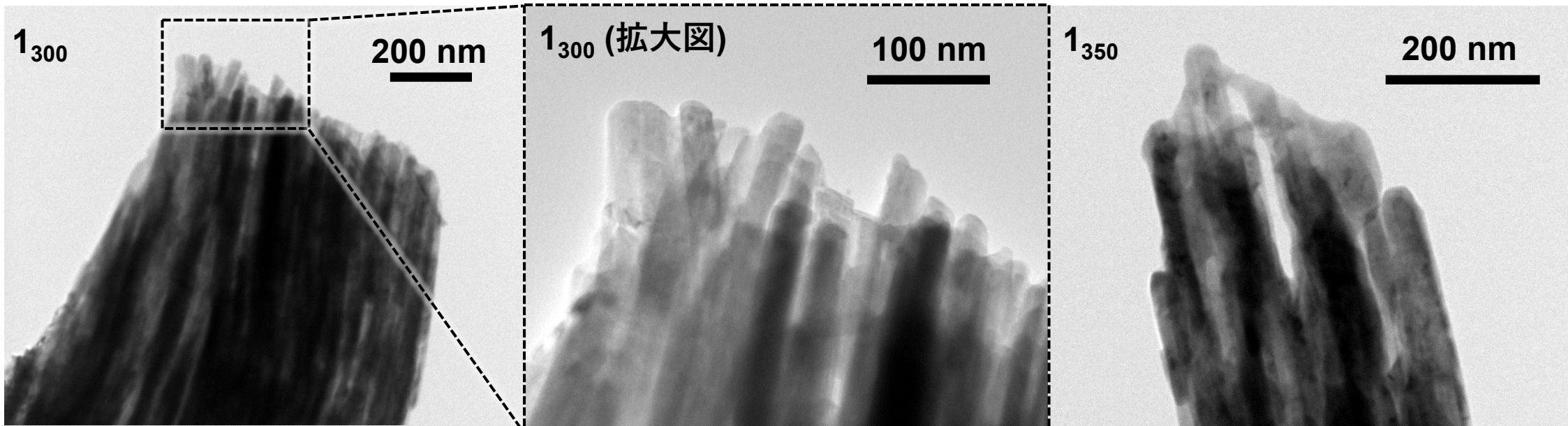
## 酸化的脱水反應



$\text{I}_{300}$ のLewis酸点で反応が効率的に進行

# マイクロファイバー( $1_{300-600}$ )の結晶形態

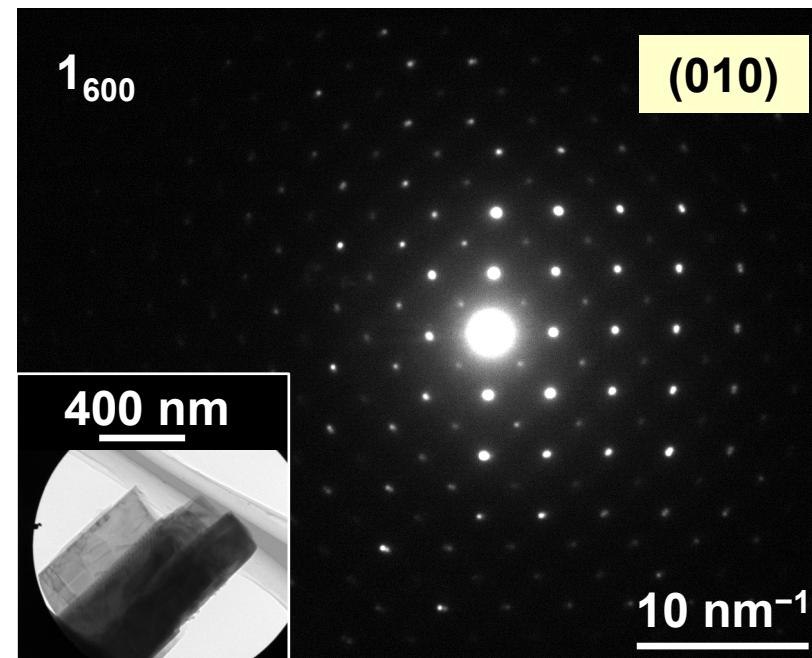
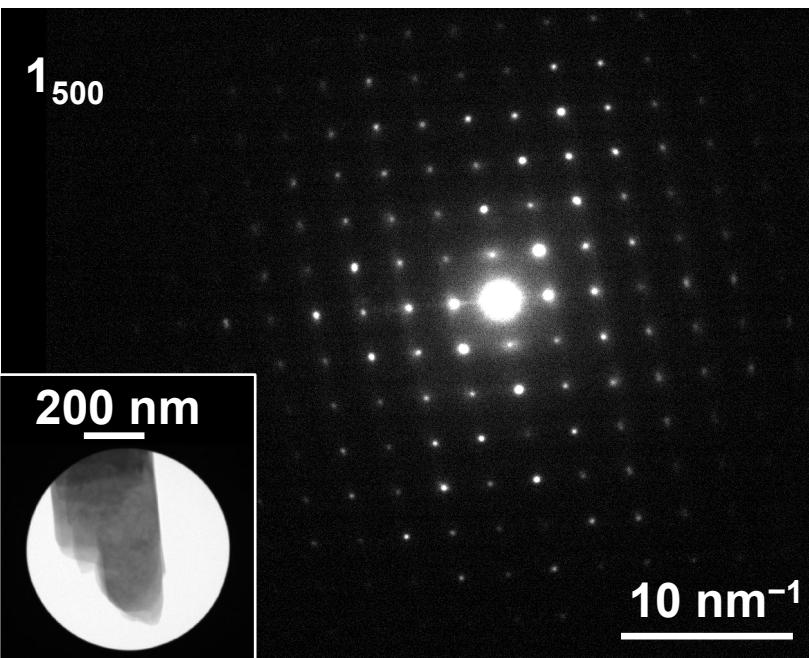
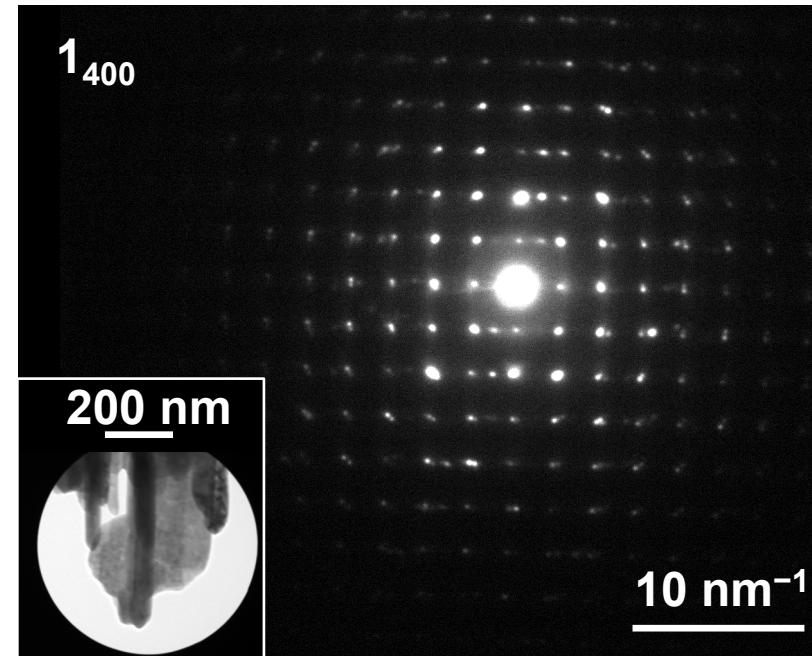
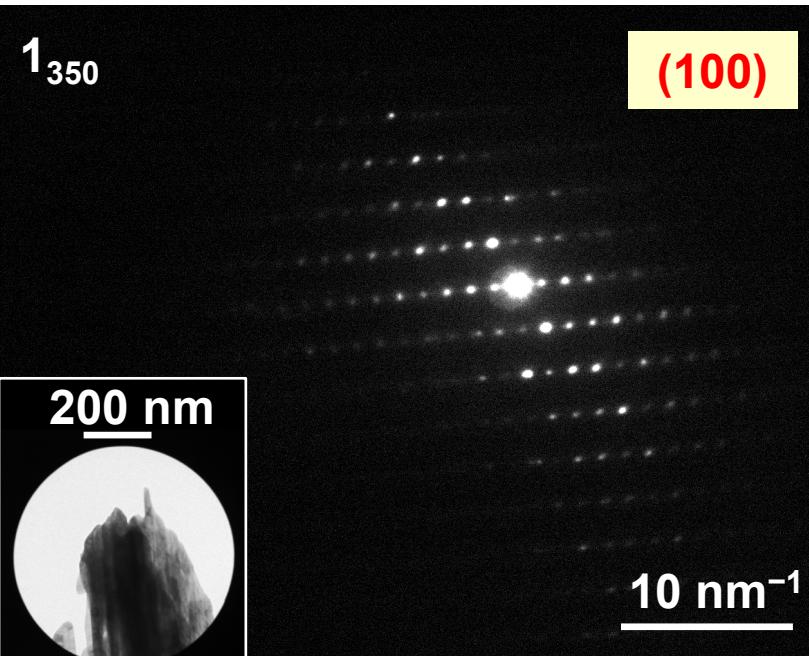
TEM



$1_{300}$ の束状ナノリボン(平均27 nm)が焼成により融合

# マイクロファイバー(1<sub>300-600</sub>)の露出面

SAED  
(TEM)



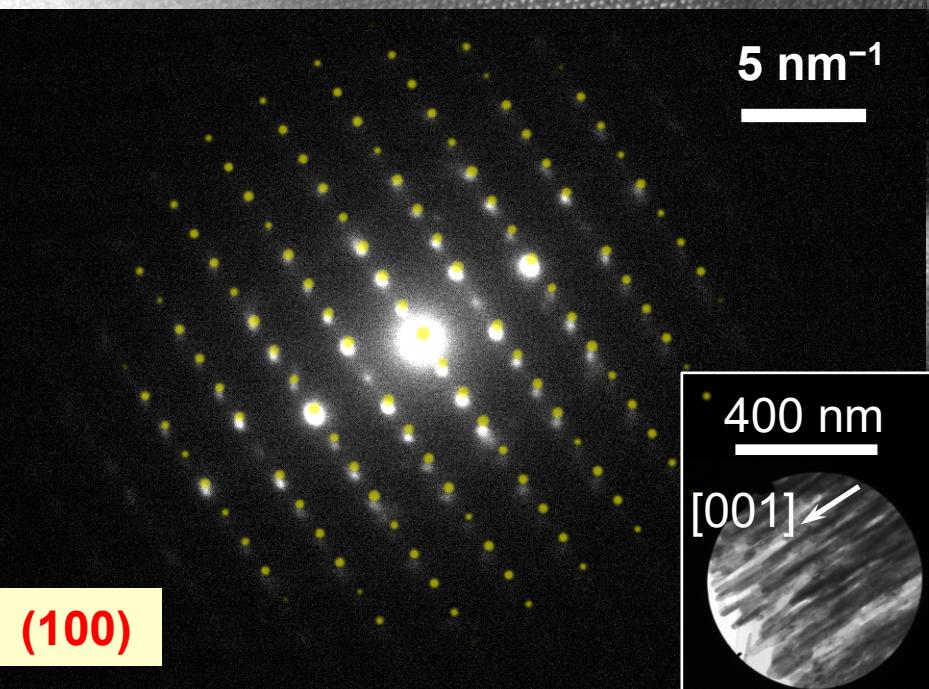
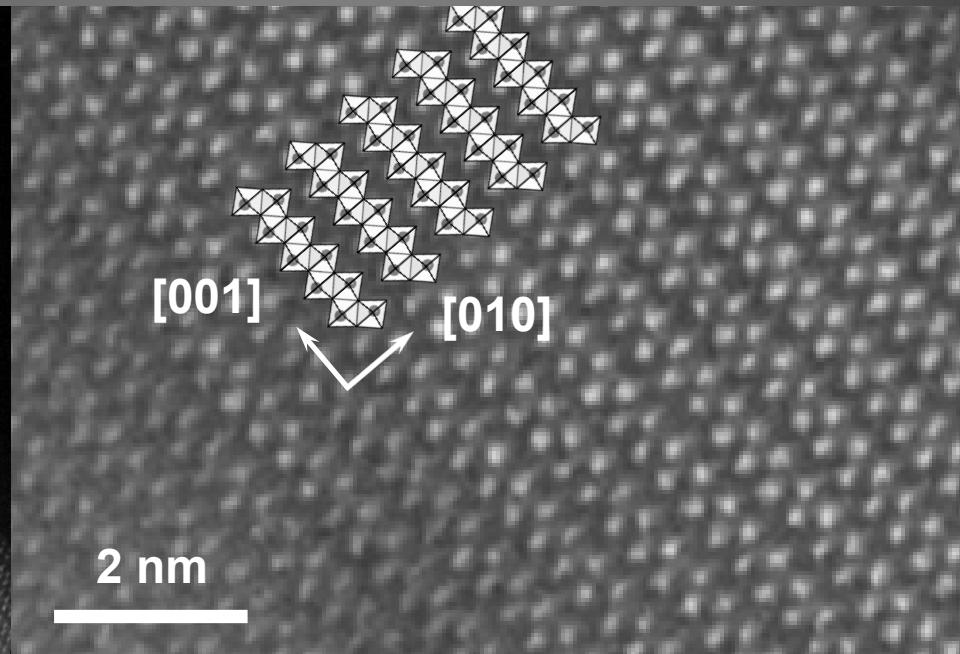
SAED: 丸で選択された部分の電子回折によりどの面が表になっているかを判断できる

# マイクロファイバー( $1_{300}$ )の露出面

STEM

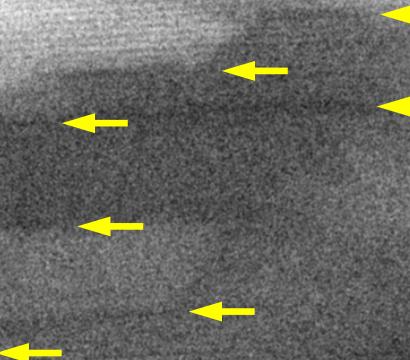
10 nm

[001]



20 nm

[001] ←

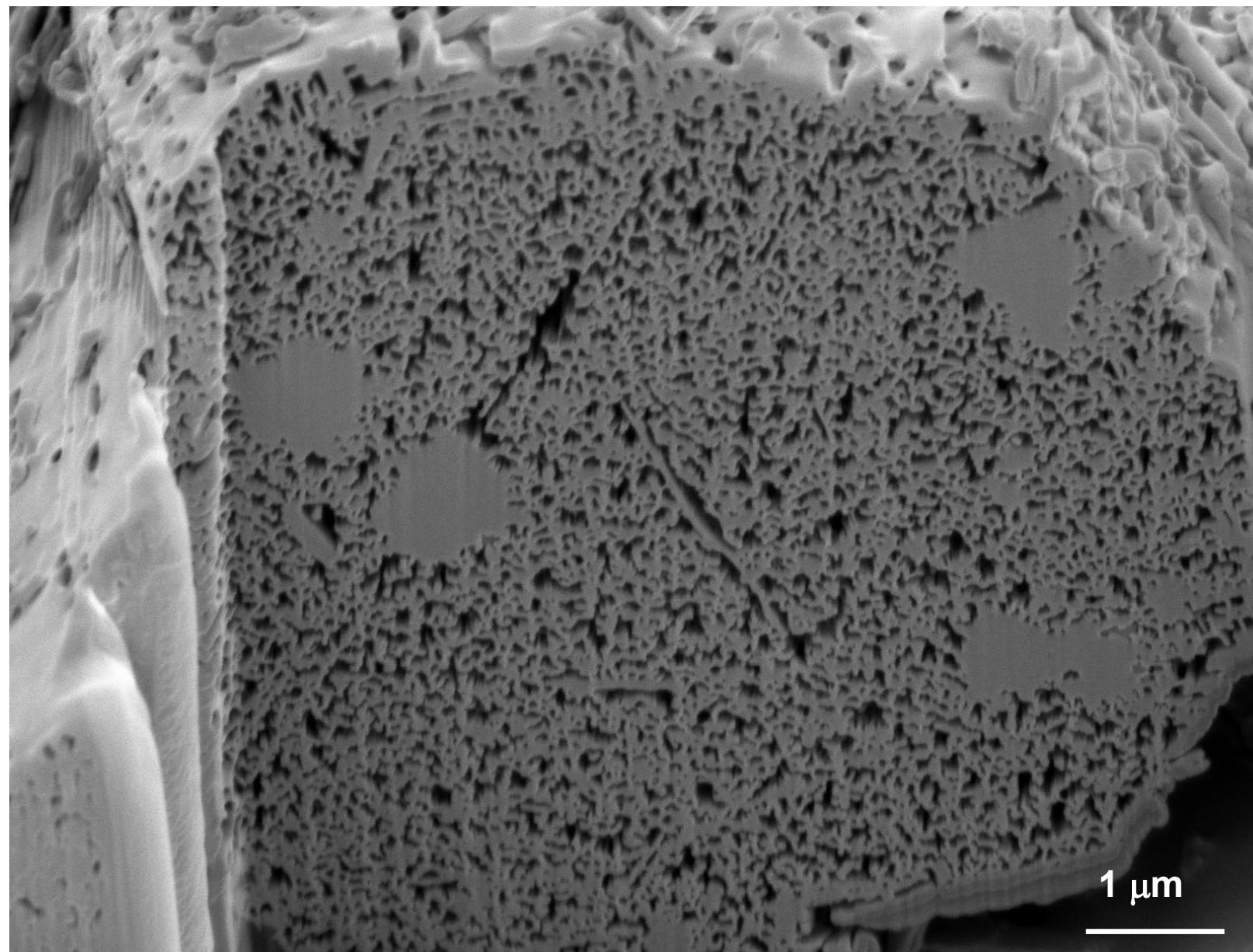


ナノリボンすべてが(100)面  
露出の特異な結晶形態

スリット状のミクロ孔

# マイクロファイバー(1<sub>300</sub>)の断面図

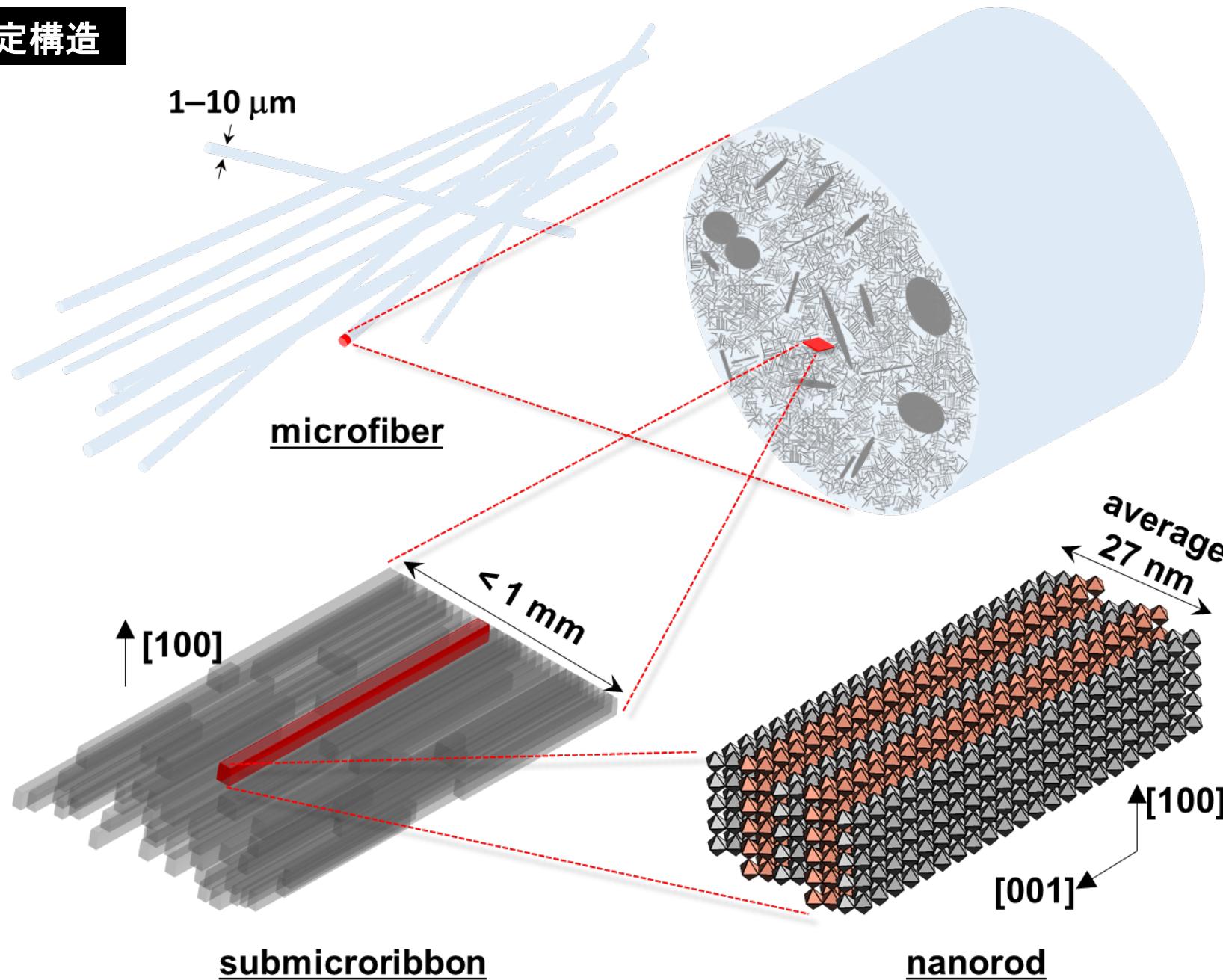
FIB-SEM



マイクロファイバー断面はDMFが抜けた細孔構造 (41% porosity)

# マイクロファイバー(1<sub>300</sub>)の階層的構造

想定構造



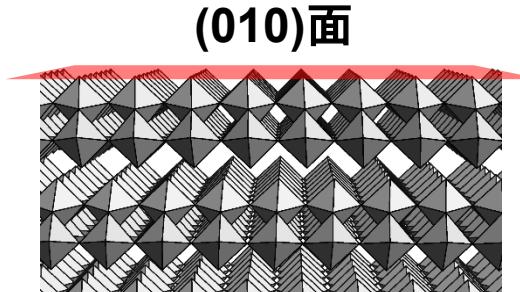
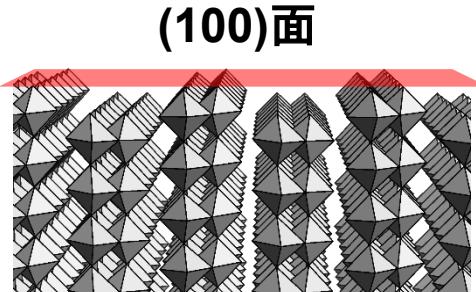
マイクロファイバー中で積層反応が優先的に起こることにより(100)面が広い結晶生成

合成される $\alpha\text{-MoO}_3$ の特性

	本技術	従来技術(市販品)
合成ステップ	2段階	1段階
生成物	$\text{MoO}_{2.9999}$ (薄青色)	$\text{MoO}_3$ (白色)
主な露出面	(100)面	(010)面
比表面積	およそ $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	ほぼゼロ
ミクロ孔	あり (0.6 nm)	なし
ルイス酸点	豊富	ほぼなし
層間へのアクセス	容易	しにくい

## 想定される用途

- ✓ 参照試薬としての販売
- ✓ 触媒(酸触媒、触媒担体)
- ✓ 電極材料



## 合成

← 水 (1.0 L)  
 ←  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10.0 g, 41.3 mmol)  
 ←  $\text{HNO}_3$  (0.26 mol)  
 ← pH 0.93  
 ←  $N,N$ -dimethylformamide (DMF)  
 蒸気拡散 (25°C)  
**棒状結晶1 (95% yield)**

## 棒状結晶1

空気中300°Cで6時間焼成  
 **$1_{300}$  (100% yield)**

実験室的には大スケールで高収率な合成法

## 触媒

- 反応適用性が未開拓

- プロセスの自動化
- DMFの回収&再利用
- $\text{NaNO}_3$ の再利用

## 社会実装への道筋

時期	取り組む課題	社会実装への取組
基礎研究	合成法の確立完了	
現在	酸触媒反応進行を確認	
1年後	他の反応開発	
2年後	電極材料評価	大量合成プロセス開発
5年後		工業触媒サンプル開発
		電極材料サンプル開発

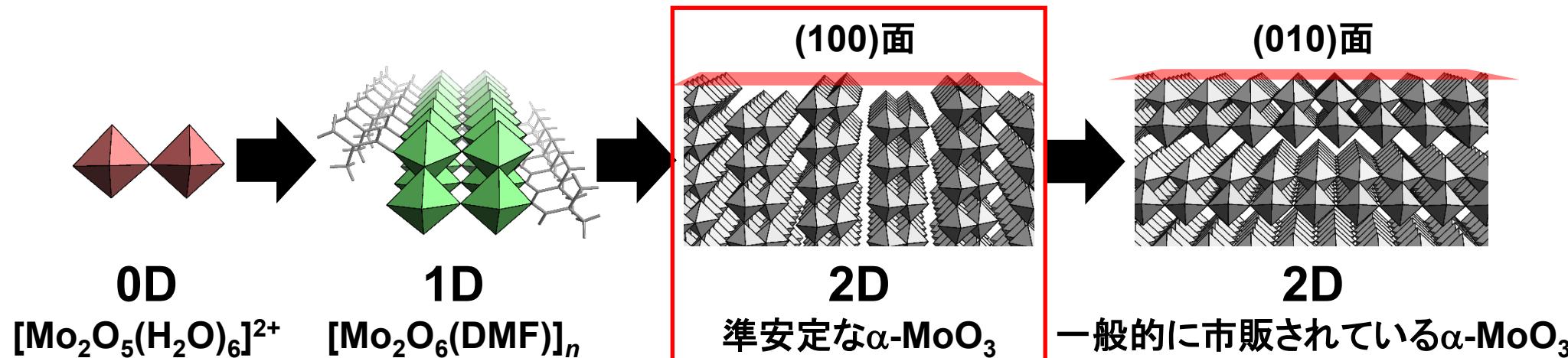
# 企業への期待

- 合成プロセスの自動化やスケールアップ
- 参照試薬としての販売
- 触媒用途の調査や実用化

基礎研究(合成、触媒反応開発、電極材料開発)は自分で掘り下げたいが、高性能化や実用化は企業にゆだねたい

## 企業への貢献・PRポイント

- 大量合成可能 (サンプル提供可能)
- 高比表面積
- 従来法では合成できない(100)面露出の酸化モリブデン
- 研究成果は化学分野で権威ある学術誌に受理かつHot paperに選出され、国際的にも注目されている  
T. Minato et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2025, 64, e202506758.



- ・発明の名称 :モリブデン酸化物
- ・出願番号 :特願2025-101705
- ・出願人 :国立大学法人広島大学
- ・発明者 :湊 拓生

## お問合せ先

広島大学

产学連携部 产学連携部門

TEL 082-424-4302

e-mail [techrd@hiroshima-u.ac.jp](mailto:techrd@hiroshima-u.ac.jp)