

2023年度 各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	層端面を豊富に有する層状金属水酸化物の局所構造解析
重点課題	Ⅲ－B（省エネルギーと構造）
新規・継続	継続
研究代表者	ムラマツ ケイスケ
氏名	村松 佳祐
所属機関・ 部局・職名	信州大学・先鋭材料研究所・助教（特定雇用）

研究目的

本研究課題では、層状金属水酸化物の層端面の化学的・物理的性質の解明とこれを活用した材料設計法の開発を目的としている。層状遷移金属水酸化物は、電気化学キャパシタやアルカリ水電解等の省エネルギー技術を担う材料として近年注目されている物質群である。これまでに単層化・ナノ粒子化による表面積の増大や、最適組成の検討により一定の性能向上を達成している一方で、既存の材料性能の限界を打破する設計戦略が求められる。我々は、層状金属水酸化物の機能発現における新たな設計点として、層状結晶の側面である“層端面”に着目している。層端面は結晶終端であり、層表面とは異なる配位環境が推測される。したがって層端面は層表面とは異なる反応性を示すユニークな反応点として期待されるが、層状化合物は一般に層端面の少ないシート状の結晶形態をとるため、層端面の理解や活用は不十分である。そこで、層端面を豊富に有する層状金属水酸化物の合成および空間分解的な解析に取り組む。

実験内容と研究成果

【実験内容】

我々はこれまでに金属-ジアミン錯体を原料とした層状水酸化ニッケルの合成により、層状結晶のラテラルサイズに対する積層方向サイズ (=アスペクト比) が 1 を超える異方的なロッド状結晶の合成が可能であることを見出している(K. Muramatsu *et al.*, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 8490.). この合成法をベースとし、結晶形態に応じた反応性やシグナルの変化を読み解くことで層端面の性質の解明の手掛かりとする。

上記の方針のもと、今年度は (1) 柱状層状結晶のアスペクト比の制御、(2) 結晶表面の硫化反応を検討した。(1) では、層端面の露出割合を変化させることが目的である。結晶成長時の過飽和度を制御するために、金属の種類に着目した。過飽和度は錯体からの脱配位子により生成する金属イオンの量で変化し、その生成量は錯体の安定性と大きく相関する。そこで、Ni に比べアミン系錯体の安定度定数が低い Co を選択し、幅広い範囲で過飽和度を制御することで、アスペクト比の制御を試みた。(2) では、層端面と層表面の反応性の違いを見積もるプローブ分子として、bis(trimethylsilyl)sulfide ((TMS)₂S) を選択した。水酸化ニッケルナノ結晶 (Ni(OH)₂nc) 粉末に対する((TMS)₂S) の反応性を評価した。

【研究成果】

(1) 柱状層状結晶のアスペクト比の制御

[N,N'-dmeda]/[Co²⁺]を変化させて合成した試料の XRD パターンから、β-Co(OH)₂ の生成を確認した。SEM 像から、[N,N'-dmeda]/[Co²⁺] = 3, 10 で合成した際に柱状結晶の生成を確認した (Fig. 1(a), (b))。[N,N'-dmeda]/[Co²⁺] = 10 でみられた柱状結晶を電子線回折で評価したところ、柱状結晶の長軸方向が積層方向と対応した。面内方向サイズはそれぞれ 1–2 μm, 1.5–4 μm、積層方向サイズは 2.5–6 μm, 3.5–10 μm であり、アスペクト比は 0.7–2.5, 1.3–3.5 であった。

一方で、[N,N'-dmeda]/[Co²⁺]を 30 とすると面内方向のサイズが 20 μm 程度の板状結晶が確認された (Fig. 1(c))。[N,N'-dmeda]/[M²⁺]は錯体の安定性と相関しており、この値を大きくするほど錯体が安定となるため、結晶成長時の過飽和度が低下する。[N,N'-dmeda]/[Co²⁺] = 30 の場合は異方成長の進行する過飽和度を下回る状態で結晶成長したと考えられる。以上より、[N,N'-dmeda]/[Co²⁺]を変化し脱配位子により生成する Co²⁺の量を制御することで、サイズおよびアスペクト比の異なる柱状 β-Co(OH)₂ の合成が可能であることを見出した。

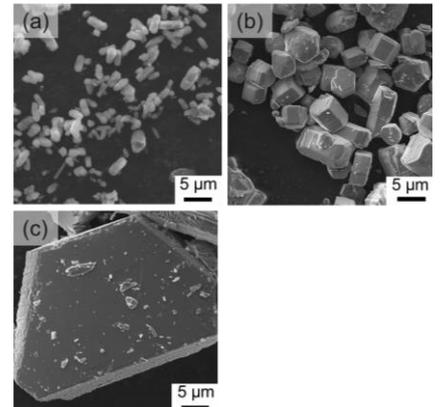


Fig. 1 (a) [N,N'-dmeda]/[Co²⁺] = 3, (b) = 10, (c) = 30 で合成した β-Co(OH)₂ の SEM 像。

(2) 結晶表面の硫化反応

反応前後で試料粉末は青緑色から灰色へと変化した一方で、XRD パターンの全てピークは β-Ni(OH)₂ に帰属され、新たなピークは出現しなかった。また、反応前の Ni(OH)₂nc は粒形 80–200 nm、厚み 15–25 nm の六角板状ナノ結晶の凝集体であり、反応後も結晶形態の変化はほとんどみられなかった。反応後の Ni(OH)₂nc の XPS スペクトルから、S2p に帰属される光電子ピークが新たに出現しており、そのピーク位置は硫化物系化合物の範囲であった。空間分解的な組成について材研所有の JEM-2100F の STEM-EDS マッピングにより評価したところ、板状結晶に対応する箇所 S 種が検出された (Fig. 2)。結晶の外側のコントラストが強く観測されていることは Ni(OH)₂nc の外表面のみが硫化されていることと対応すると考えられる。以上より、(TMS)₂S による水酸化物への硫化反応は結晶表面で進行することを見出した。

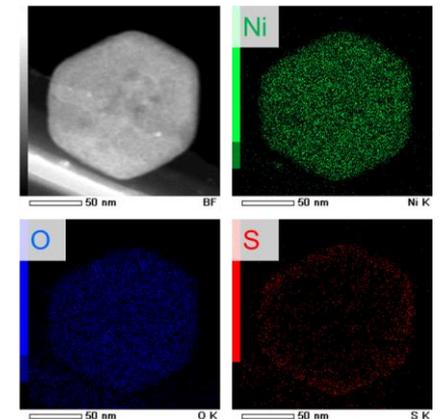


Fig. 2 硫化後の Ni(OH)₂nc の STEM-EDS マッピング像。

研究成果の公表状況 (論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

学会発表 (国内 3 件)

1. “ビス(トリメチルシリル)スルフィドを用いた層状金属水酸化物の部分硫化反応”、村松佳祐, 杉本渉、日本セラミックス協会第 36 回秋季シンポジウム、京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス、1B04.
2. “層状金属水酸化物表面の局所的な硫化反応の開発”、村松佳祐, 杉本渉、日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第 12 回サマーセミナー、信州大学長野 (工学) キャンパス、O-01.
3. “金属水酸化物表面の反応性を活用したナノ形態・組成制御”、村松佳祐, 杉本渉、表面技術協会関東支部第 102 回若手講演会、琉球大学千原キャンパス、2IL02.