

2024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）、Ⅲ－C（省エネルギーと物性）
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】

代表者らはこれまでに金属ー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、層状結晶の面内方向サイズに対する積層方向サイズの比（＝アスペクト比）が1を超える異方的な柱状結晶が合成でき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、層端面の性質の解明に向けた手掛かりを得るために、層端面の露出割合を変化させる形態制御法の開発や結晶形態に応じた反応性・シグナルの変化を読み解くことを基本的な方針としている。

今年度は（１）高アスペクト比を有する柱状層状結晶の合成、（２）柱状金属水酸化物の電気化学的評価を検討した。（１）では、層端面の露出割合を増加させることが目的である。前年度までに、錯体安定性に着目した過飽和度制御により、アスペクト比2程度の柱状水酸化コバルト結晶のサイズを数マイクロオーダーの範囲で調整できることを見出している。今年度は錯体濃度に着目し、より異方成長が促進される過飽和度領域を探索した。（２）では、層端面に存在する化学種の化学的性質を評価することが目的である。柱状水酸化ニッケルを導電性カーボンと複合化し、塩基性水溶液中でのNi種の可逆的な酸化還元挙動を評価した。

【研究成果】

（１）高アスペクト比を有する柱状層状結晶の合成

仕込み時の[N,N'-dmeda]/[Co²⁺]を3とし、従来基本としていた条件よりも錯体濃度を増加させた条件で試料を合成した。XRDパターンは錯体濃度に依らずβ-Co(OH)₂に帰属され、そのほかの結晶性の副生成物は存在しなかった。一方生成物の形態は、従来のアスペクト比2程度の柱状結晶から大きく変化し、短軸方向に対し長軸方向に大きく成長した柱状結晶が観察された（Fig. 1）。この柱状結晶を材研所有のJEM-2010により電子線回折や高分解能で評価したところ、柱状結晶の長軸方向はβ-Co(OH)₂の積層方向と対応していた。すなわち結晶の側面部は層端面に相当する。中にはアスペクト比20を超える柱状結晶も観察されており、従来よりも高アスペクト比を有し層端面が多く露出した柱状水酸化コバルトの合成に成功したといえる。これまで金属種としてニッケルを使用した際の様々な条件検討を通し、錯体濃度の増加は異方成長の進行する過飽和状態を長く保つ効果があると考察している。異方成長を促進する理想的な過飽和状態を定量的に描画するまでには至っていないが、錯体安定性と錯体濃度を適切に設定することで、異方成長を大幅に促進できる可能性を示すことができたといえる。

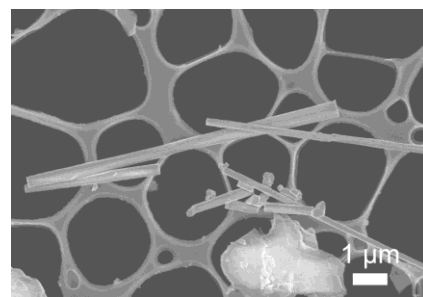


Fig. 1 高い錯体濃度で合成したβ-Co(OH)₂の柱状結晶のSEM像。

（２）柱状金属水酸化物の電気化学的評価

アスペクト比2程度の柱状水酸化ニッケルとアセチレンブラックの複合体をグラッシーカーボンに堆積させた薄膜電極を作用極とし、三電極式のサイクリックボルタンメトリーにより評価した（CE: Pt mesh, RE: Ag/AgCl (sat. KCl), 1.0 M KOH aq. (25 °C), 50 mV s⁻¹, 0.9 V–1.5 V vs. RHE）。板状結晶の場合、Ni²⁺→Ni³⁺に対応する酸化電流のピークが約1.49 Vに現れた。それに対して柱状結晶の場合、酸化電流の立ち上がりが高く、ピーク位置も約1.46 Vに現れた。電位掃引時における電解液と結晶界面近傍のイオン移動経路も考慮した詳細な検討が必要であるが、露出結晶面の大幅な変化が結晶内の電子伝導経路に差を生んだ可能性がある。また柱状結晶では、酸化電流が立ち上がる50 mV程度低電位側にショルダーピークが顕著に出現した。層端面の露出割合の違いを考慮すると、このショルダーピークは層端面近傍に存在する配位環境の異なるNi種の酸化反応に対応すると考えられる。

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（国内会議1件、国際会議2件）

1. “サイズ・アスペクト比が異なる柱状層状水酸化コバルトの合成”、渡邊啓, 村松佳祐, 杉本渉、日本セラミックス協会第37回秋季シンポジウム、名古屋大学東山キャンパス、2G15.
2. “Shape- and size-controlled preparation of columnar layered transition metal hydroxides with abundant edges”、Akira Watanabe, Keisuke Muramatsu, Wataru Sugimoto、Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science (PRiME 2024)、Hawaii Convention Center、Z01-4651.
3. “Direct Surface Sulfidation of Layered Metal Hydroxides Using Bis(trimethylsilyl) Sulfide”、Keisuke Muramatsu, Wataru Sugimoto、Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science (PRiME 2024)、Hawaii Convention Center、Z03-4843.