

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H05532・20K20450

研究課題名（和文）層状酸化物・水酸化物の層端面が生む新奇特性の解明

研究課題名（英文）Novel properties generated by edge sites of layered oxides and hydroxides

研究代表者

黒田 一幸（Kuroda, Kazuyuki）

早稲田大学・理工学術院・名誉教授

研究者番号：90130872

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,900,000円

研究成果の概要（和文）：無機層状化合物の結晶端（すなわち層端面）は層表面とは異なる特異な性質を有すると予想されるが、その本質は理解されておらず全く未開拓の分野であった。本研究課題では、結晶外表面に対する層端面の露出割合を制御する合成化学の確立を目指し、層状金属水酸化物の積層方向への異方的な結晶成長法や水酸化物ナノシートのボトムアップ的なラテラルサイズ制御法を開発した。また、積層方向サイズがラテラルサイズを超えるロッド状結晶の解析により、端面に存在すると考えられる水酸基の検出に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無機層状化合物は古くから幅広い分野で用いられてきた材料群であるが、結晶端となる層端面に由来する情報は平均構造の中に埋もれていた。本研究で開発に成功した結晶外表面に対する層端面の露出割合を制御する様々な形態制御法は、層端面の理解・活用を大きく前進させるものであり、二次元化合物の科学の深化や次世代材料開発に向け、幅広い無機材料を横断する新たな研究領域の開拓につながると期待される。

研究成果の概要（英文）：Edge surfaces of two-dimensional crystals are expected to have unique properties, but the nature of edge surfaces has not been explored. In this study, some synthetic methods, such as the anisotropic crystal growth of layered metal hydroxides along with the stacking direction and the size-controlled bottom-up preparation of metal hydroxide nanosheets through two-dimensional crystal growth, were developed to control the proportion of the exposed edge surfaces to the whole crystal surfaces. We also successfully detected hydroxy groups probably located on edge surfaces by analyzing rod-like crystals with an unusually high aspect ratio of the thickness to the lateral size higher than 1.

研究分野：無機合成化学

キーワード：層状物質 形態制御 ナノ材料 層端面

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

無機層状化合物は環境・エネルギーからライフサイエンスに至るまで古くから幅広い分野で用いられてきた材料群であり、多種多様な組成・構造、ゲスト物質を脱挿入可能な層間空間、反応性を有する層表面といった様々な設計点を自在に制御することで機能開拓がなされてきた。また近年、無機層状化合物の剥離により得られる無機ナノシートの示す究極の二次元異方性や“すべてが表面”である特徴を活かした高い表面積、量子サイズ効果等の特異な性質が注目を集めており、これら二次元化合物の物質・材料科学のさらなる発展が望まれている。

本研究では無機層状化合物や無機ナノシートの機能発現における新たな設計点として、これまで平均構造の中に埋もれていた“層端面”に着目した。本研究における層端面とは、結晶端である結晶性シート側面を意味する。結晶構造から類推すると層端面は層表面とは配位環境が大きく異なり、高い反応性を有する触媒活性点や特異な化学修飾サイトとして有用であると予想される。実際に一部の物質において、ナノサイズ化により単なる表面積の増加や量子サイズ効果とは異なる効果を示すことが報告され始めている。しかし、その原因は“層端面の効果”という曖昧な表現で記述されているに過ぎず、未開拓の分野である。二次元化合物の科学の深化や次世代材料開発に向けて、層端面の化学的及び物理的特性を理解し活用していく研究展開が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、無機層状化合物の“層端面の効果”の開拓を目指し、無機層状化合物の結晶外表面に対する層端面の露出割合を制御可能な新たな合成化学の確立と層端面の化学的及び物理的特性の解明・活用を目的とした。層端面の本質的な理解を妨げていた大きな要因は、層状物質が一般に板状形態をとることで層表面に対する層端面の割合が極めて小さくなり、層端面由来の情報が埋もれてしまうことである。したがって、層端面を豊富に有するロッド状層状結晶の合成や無機ナノシートのサイズ制御により、層端面の露出割合をナノレベルで制御することでその性質を選択的に抽出できると考えた(Fig. 1)。

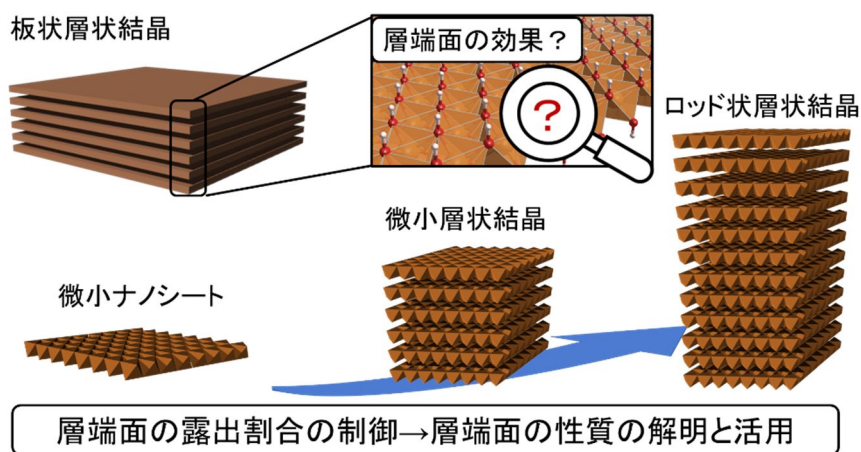


Fig. 1 本研究の問題意識と解決戦略

3. 研究の方法

層端面を多く露出させた異方的な粒子形態を有する層状化合物の合成・解析・機能評価により、層状化合物の層端面が有する化学的・物理的性質の解明に取り組んだ。概念実証のため、結晶構造が比較的単純であり、様々な金属種で構成可能な遷移金属酸化物や水酸化物を研究対象とし、目指す結晶形態に応じてそれぞれ以下のように研究を推進した。

(1) 層状金属水酸化物の積層方向への異方的な結晶成長法の開発

ロッド状結晶の合成のためには、ラテラル方向(層面に平行方向)の結晶成長に対し積層方向の結晶成長を優先的に促進するという、通常の層状物質とは逆の結晶成長挙動を実現する合成法が必要となる。層状金属水酸化物の溶液合成において、アンモニアやアミン系配位子を共存させることで積層方向への成長が進行することがいくつか報告されている(*J. Ceram. Soc. Jpn.* **2014**, *122*, 613–617; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 818–821.)。これら既報を参考に、特に用いるアミン系配位子が結晶成長挙動に及ぼす影響とその役割に着目しながら、層状金属水酸化物の異方成長法の開発を検討した。

(2) 金属水酸化物ナノシートの二次元結晶成長法の開発

無機ナノシートは、層状化合物の基本構成単位に相当し全ての表面が露出しているため、層表面に対する層端面の露出割合を幾何学的に規定しやすい物質群といえる。さらにナノシートのラテラルサイズを任意に制御することで層端面の効果を定量的に取り扱うことができると考え、水酸化ナノシートをボトムアップ的プロセスで合成する二次元結晶成長法の開発を検討した。

4. 研究成果

(1) 層状金属水酸化物の積層方向への異方的な結晶成長法の開発

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、ラテラルサイズに対する積層方向サイズ(=アスペクト比)を変化させることができ、アスペクト比が1を超える異方的なロッド状結晶の生成が可能となることを見出した(Fig. 2)。特にジアミンとして *N,N'*-ジメチルエチレンジアミンを用いた場合に異方成長が顕著に観察されたため、錯体の安定性と錯体濃度に着目してその要因を広く検討した。その結果、積層方向への異方成長の進行度と結晶成長時の見かけの過飽和度との間に相関を見出し、比較的高い過飽和度が長く進行する溶液条件で積層方向への異方成長が促進されることを明らかにした。層状化合物において積層方向の結晶成長を優先的に進行させロッド状にまで至った例は極めて少なく、本成果は層状化合物の結晶成長に関する知見としても価値が大きい。一方で、過飽和度はあくまで結晶成長の駆動力にすぎず、積層方向とラテラル方向の結晶成長速度差を生んだ要因を説明するものではない。詳細な結晶成長メカニズムは検討中ではあるが、らせん成長が進行する場合、過飽和度に応じてらせん転位面の中心と外側の結晶成長速度が変化することで多様な異形状の結晶が生成することが知られている(*Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 1616–1626)。本合成法においても同様の機構で異方成長が進行している可能性がある。また、金属原料としてニッケルイオンと類似の錯形成挙動を示すコバルトイオンを用いた場合においても、ロッド状結晶の合成に成功した。

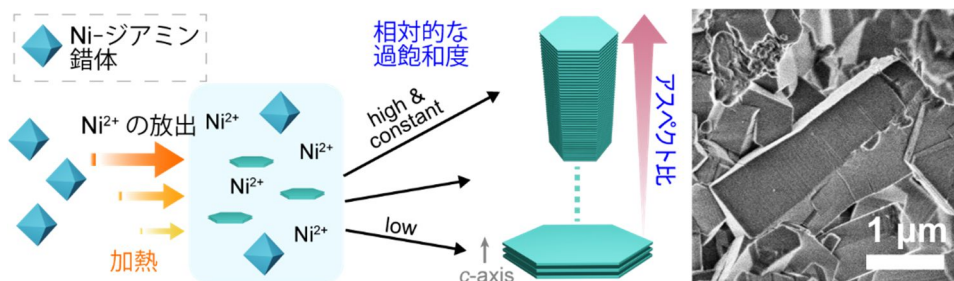


Fig. 2 積層方向への異方的な結晶成長法とロッド状水酸化ニッケル

層状水酸化ニッケルのロッド状結晶と板状結晶の外表面近傍の表面水酸基を分光分析により比較したところ、近赤外領域において層端面に由来する顕著な差が見られた(Fig. 3)。どちらの試料にも、7100–7300 cm^{-1} の範囲で O–H 伸縮振動に関連すると考えられる3つの吸収帯が観察される。層状水酸化マグネシウムの脱水挙動を近赤外分光で追跡している報告では(*J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 10937–10947.)、3つの吸収帯はそれぞれ低波数側から層内部の OH 基、外表面のうちテラス(本稿では層表面)の OH 基、外表面のうちエッジ or コーナー(本稿では層端面)の OH 基に帰属されている。この報告を参考に帰属を行った結果、ロッド状結晶の方が板状結晶よりも、層表面の OH 基の吸収に対する層端面の OH 基の吸収が大きいことが定性的に読み取ることができ、これは形態の違いから予想される変化と一致する。したがって、層端面に存在すると考えられる水酸基の検出に成功したといえる。

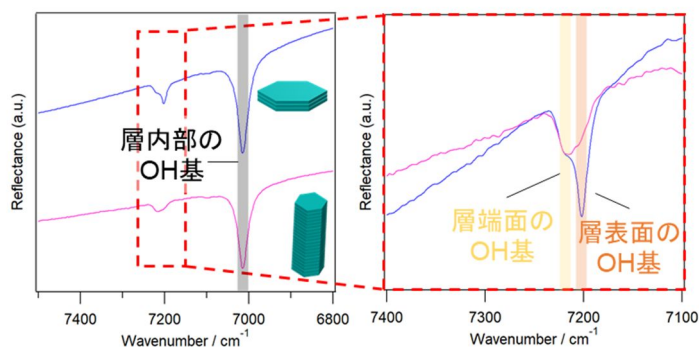


Fig. 3 ロッド状結晶と板状結晶の FTIR スペクトルの比較(近赤外領域、拡散反射法で測定)

(2) 金属水酸化ナノシートの二次元結晶成長法の開発

(2) 金属水酸化ナノシートの二次元結晶成長法の開発

我々はこれまで3つのヒドロキシメチル基を有する有機化合物である三脚型配位子を金属水酸化物や層状複水酸化物の合成時に共存させることで、層表面水酸基への配位子の表面修飾が進行し、粒子形態の制御が可能となることを報告している。この表面修飾を利用した結晶成長制御法を進展させ、金属水酸化ナノシートをボトムアップ的に合成しラテラルサイズを制御可能な二次元結晶成長法に関して、以下の通り成果を得た。

メトキシ化金属水酸化物の加水分解による水酸化ナノシートの合成

金属水酸化物のメトキシ化とその加水分解により微小ナノシートの二次元結晶成長が進行し、

単層水酸化物ナノシートが生成することを明らかにした。溶媒かつ修飾剤としてメタノールを用い、溶解したニッケル塩を塩基で沈殿させたところ、層表面にメトキシ基が固定化されたメトキシ化水酸化ニッケルが生成する。単座の M-O-C 結合は加水分解を受けやすいことが知られているため、メトキシ化水酸化ニッケルを水中で攪拌したところ、横方向のサイズが 20–460 nm、厚さが約 1.2 nm の六角形状かつ結晶性の単層ナノシートの生成を確認した。この際、加水分解初期には微小な単層シートが見られ、時間の増加に伴い厚みを維持したままシートサイズが大きくなる様子を観察したことから (Fig. 4)、加水分解過程では剥離した微小な水酸化物シートの二次元方向への結晶成長が進行していることが示唆された。メトキシ化水酸化コバルトを加水分解した場合においても、横方向のサイズは 10–30 nm 程度にとどまった一方で、厚さ約 0.7 nm の微小な単層シートが形成した。したがって、本ナノシート合成法の重要な段階は、メトキシ化金属水酸化物の剥離・加水分解により、核となる微小ナノシートを形成する過程であると考えている。二次元結晶成長により水酸化物ナノシートを合成する手法の開発に成功した一方で、本手法で得られるナノシートの粒径分布は広く、層端面の性質を理解するモデル物質としての活用にはラテラルサイズの均一性に課題を残した。

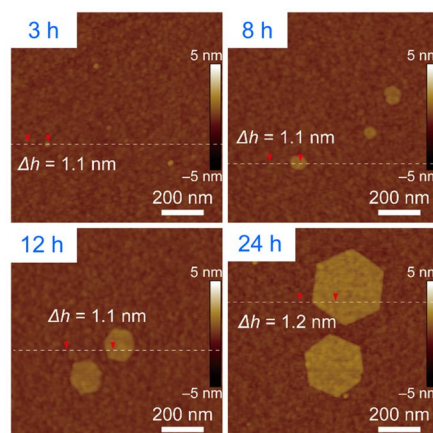


Fig. 4 メトキシ化水酸化ニッケルの加水分解により得られる生成物の時間変化に伴う形状変化

三脚型配位子を用いた単層・単分散金属水酸化物ナノシートの直接合成とサイズ制御

三脚型配位子を用いた水酸化物表面の有機修飾により、従来のトップダウン法では困難であった粒径の均一な単層ナノシートの一段階での合成とそのサイズ制御に成功した (Fig. 5)。塩化マグネシウム水溶液とトリスヒドロキシメチルアミノメタン (Tris-NH₂) 水溶液を混合し加熱するという極めて簡便な合成によって、単層厚みの水酸化マグネシウムナノシートが一段階で生成するだけでなく、ナノシートのラテラルサイズの分布が変動係数 10% を下回っており、単分散であることを見出した。また、形成過程を調べたところ、比較的粒径のそろった小さなナノシートが、反応時間の経過とともに一定の単層厚みを保ちつつ二次元方向のみへ成長していく様子を確認した。この際、溶液内におけるナノシートの数濃度を算出したところ反応時間に依らずほぼ一定の値を示したことから、反応の初期段階で生じた結晶核の成長によりナノシートが生成していることがわかる。三脚型配位子による強固な表面修飾による結晶成長方向の制限と、三脚型配位子と Mg²⁺ の錯形成による核発生と成長の明確な分離が、粒径の均一性をもたらしたと考えている。さらに本合成法では、Tris-NH₂ の濃度を調整することで、単分散性を保ちつつ得られるナノシートの粒径を 400–850 nm の範囲で制御できた。層状化合物の剥離を経由するトップダウン手法では、このようなナノシートの粒径及び均一性の精密制御は原理上不可能である。したがって、得られた単層・単分散ナノシートは、層端面の性質を理解するモデル物質として極めて有用であると考えられる。

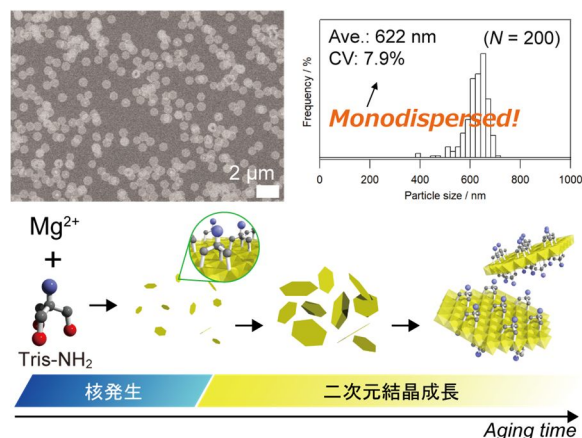


Fig. 5 単層・単分散金属水酸化物ナノシートのボトムアップ合成

以上より本研究期間を通して、層端面の評価に資するモデル物質となる様々な層状金属水酸化物系ナノ材料の合成法の開発に成功した。積層方向へ異方成長したロッド状結晶の露出した層端面の評価により、特に層端面には表面とは O-H 間距離の異なる水酸基が存在している可能性が示唆された。今後さらに層端面の活用法を検討していくことで、広範な物質群を横断する新しい材料設計法の開拓につながると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Muramatsu Keisuke, Kuroda Yoshiyuki, Wada Hiroaki, Shimojima Atsushi, Kuroda Kazuyuki	4. 巻 60
2. 論文標題 Hydrolysis of Methoxylated Nickel Hydroxide Leading to Single-Layer Ni(OH) ₂ Nanosheets	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7094 ~ 7100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03830	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Muramatsu Keisuke, Jimba Mina, Yamada Yumiko, Wada Hiroaki, Shimojima Atsushi, Kuroda Kazuyuki	4. 巻 61
2. 論文標題 Anisotropic Crystal Growth of Layered Nickel Hydroxide along the Stacking Direction Using Amine Ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 8490 ~ 8497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c00421	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Muramatsu Keisuke, Kamiyuki Yuya, Kuroda Yoshiyuki, Wada Hiroaki, Shimojima Atsushi, Kuroda Kazuyuki	4. 巻 50
2. 論文標題 Direct bottom-up synthesis of size-controlled monodispersed single-layer magnesium hydroxide nanosheets modified with tripodal ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 3121 ~ 3126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00207D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 水野貴大, 村松佳祐, 上宇宿雄哉, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸
2. 発表標題 ホランダイト型マンガン酸化物の形態に及ぼす酢酸の効果
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神場未菜, 村松佳祐, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸
2. 発表標題 層状遷移金属水酸化物の積層方向への成長条件
3. 学会等名 第64回粘土科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村松佳祐, 黒田義之, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸
2. 発表標題 メトキシ化金属水酸化物の加水分解反応を利用した遷移金属水酸化物ナノシートの合成法
3. 学会等名 電気化学会東海支部・東北支部合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Keisuke Muramatsu, Yuya Kamiyuki, Yoshiyuki Kuroda, Hiroaki Wada, Atsushi Shimojima, Kazuyuki Kuroda
2. 発表標題 Bottom-up preparation routes for metal hydroxide nanosheets through in situ surface modification with alkoxy groups
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Keisuke Muramatsu, Mina Jimba, Hiroaki Wada, Atsushi Shimojima, Kazuyuki Kuroda
2. 発表標題 Preparation of anisotropic crystals of -Ni(OH)_2 grown along stacking direction using Ni-diamine complexes
3. 学会等名 The 17th International Clay Conference (ICC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神場未菜, 村松佳祐, 山田裕美子, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸
2. 発表標題 層状水酸化ニッケルの結晶形態に及ぼすアミン系配位子の効果
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上宇宿雄哉, 村松佳祐, 黒田義之, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸
2. 発表標題 三脚型配位子により修飾された単分散性水酸化マグネシウムナノシートの直接合成
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神場未菜, 村松佳祐, 山田裕美子, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸
2. 発表標題 アミン系配位子存在下での層状水酸化ニッケルの結晶成長挙動
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上宇宿雄哉, 村松佳祐, 黒田義之, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸
2. 発表標題 三脚型配位子により修飾された水酸化マグネシウムナノシートの結晶成長挙動
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神場未菜, 村松佳祐, 山田裕美子, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸
2. 発表標題 積層方向へ優先的に結晶成長した層状水酸化ニッケルの液相合成
3. 学会等名 2020年度第7回ZAIKEN Festa
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神場未菜, 村松佳祐, 山田裕美子, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸
2. 発表標題 アミン系配位子を用いた層状水酸化ニッケルの積層方向への異方成長
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関