

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20556

研究課題名（和文）過飽和度制御による柱状層状化合物の液相合成と機能開拓

研究課題名（英文）Solution-based synthesis, characterization, and applications of layered materials with prism-like morphology

研究代表者

村松 佳祐 (Muramatsu, Keisuke)

信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・助教（特定雇用）

研究者番号：50915353

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：層状構造を有しつつ、積層方向に優先成長した「柱状層状化合物」は、形態異方性の逆転に基づく層状化合物の新たな材料展開が期待されるが、その合成化学や機能は未開拓である。本研究課題では、金属-ジアミン錯体を原料とした異方成長法を詳細に検討することで、サイズおよびアスペクト比の異なる柱状 $-\text{Co}(\text{OH})_2$ の合成が可能であることを見出した。また、金属水酸化物の構造や形態を保ちつつエッジも含んだ結晶外表面を硫化する方法の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、過飽和度制御による層状金属水酸化物の異方成長に関する現象論的理解を深め、柱状層状化合物の合成法の一般化へとつながる可能性を示しており、層状化合物の合成化学における重要な進歩である。また、結晶の形態・形状や表面の状態は材料機能に大きく影響するため、本研究で見出した形状制御法や表面組成の制御法は、層状化合物の物質設計に新たな方向性を示し、触媒材料や電極材料開発において重要な研究シーズとなることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：While layered compounds with a columnar morphology that preferentially grow along the stacking direction are expected to open new material applications due to the inversion of morphological anisotropy, synthetic chemistry and functionalities of columnar layered crystals remain unexplored. In this research project, we advanced the anisotropic growth method using metal-diamine complexes and successfully synthesize columnar $-\text{Co}(\text{OH})_2$ crystals with varying sizes and aspect ratios. Additionally, we developed a sulfidation method on the outer surface of layered metal hydroxide, including the edges, while maintaining the structure and morphology.

研究分野：無機合成化学

キーワード：無機合成 形態制御 層状物質 異方成長

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、二次元異方構造や規則配列した表面官能基、積層で生じる柔軟な層間空間といった多様な設計点を自由に制御することで、環境・エネルギーやエレクトロニクス、ライフサイエンス等、古くから幅広い分野に応用されてきた。特に二次元異方性の高い板状形態は、ガス・液体のバリア材やポリマーのフィラー材への応用において重宝される優れた特徴である。しかし、層状化合物特有の板状形態は時に弱点となることがある。例えば層状化合物の集積膜を製作する場合、板状結晶が基板や支持体に対し平行に配向した集積構造を形成しやすい。一方で層状化合物の層表面や内部の電気伝導や物質拡散は、層に平行方向に速く進むことが知られている(*Chem. Sci.*, 2018, 9, 33)。つまり、集積膜の片面からもう一方の面への速い電子・イオン伝導を期待する場合、所望の導通方向と層状結晶の優れた伝導方向が直行することになり、イオン伝導体や電極材料として最大限の材料特性の発現を困難にしているのではないかと考えられる。

層状構造を有しつつ、積層方向に優先成長した柱状形態の層状化合物(本研究では「柱状層状化合物」と呼ぶ。)では形態異方性が逆転するため、この問題を解決できるはずである。しかし、これまで多様な形態の層状化合物が報告されている一方で、柱状形態となった例はごくわずかであり、機能開拓はおろかその合成指針すらも明らかとなっていないのが研究開始時の現状であった。

2. 研究の目的

本研究では、近年我々が見出した「金属錯体を原料とした層状水酸化ニッケルの異方成長現象」(K. Muramatsu *et al.*, *Inorg. Chem.* 2022, 61, 8490.)を柱状層状化合物の開拓の糸口とし、「層状化合物の柱状化」という新たな物質設計コンセプトの実証を目的とした。この金属錯体を原料とした異方成長法では、安定度定数の大きなジアミン系の金属錯体を原料とすることで、金属錯体が金属イオンを徐々に供給するリザーバーとして働き、リザーバーがない場合よりも低い過飽和度でゆっくりと結晶成長が進行する。メカニズムに関しては未だ謎が多いが、様々な金属錯体や溶液条件を検討する中で、相対的に高い過飽和度を長く保つことが異方成長を促進するうえで肝要であると考察した。しかし、この柱状層状化合物の合成法における形状の制御性や適用可能な金属組成の範囲に関しては未知数であり、「層状化合物の柱状化」の物質設計コンセプトの確立には合成面でも評価面でも不十分な点が多い。したがって、この目的達成に向け 過飽和度制御による柱状層状金属水酸化物の合成方法の深化・発展と 柱状化が及ぼす物性変化の活用・理解に取り組んだ(Fig. 1)。

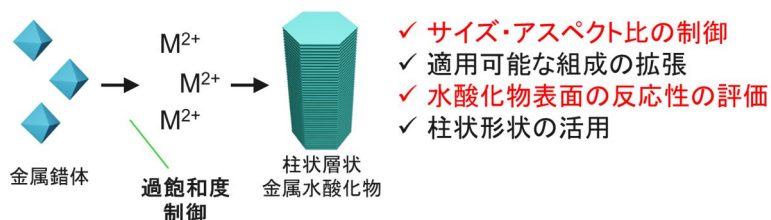


Fig. 1 本研究で取り組む柱状層状化合物の合成法と研究対象 (赤字は一定の成果を得たトピック)

3. 研究の方法

ブルーサイト型構造を有する層状金属水酸化物を対象物質とし、柱状結晶の合成法の深化・発展や柱状化が及ぼす物性変化の活用・理解に向けて、それぞれ以下のように研究を推進した。

(1) 金属錯体を原料とした層状金属水酸化物の積層方向への異方成長法の深化

結晶成長時の過飽和度の影響をより深く理解し自在な形状制御を可能とするために、Ni ではなく Co を用いた場合の異方成長挙動に着目した。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と対応し、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、金属イオンに対する配位子の比を変化させた際の成長挙動を Ni の場合と比較することで、過飽和度と異方成長挙動の相関を評価した。

(2) 層状金属水酸化物の結晶表面の硫化反応

柱状結晶の機能開拓に向け、柱状化により結晶外表面におけるエッジサイトの露出割合が増加することに着目し、金属水酸化物表面の反応性の評価を検討した。水酸化物表面と反応を起こすプローブ分子として、ビス(トリメチルシリル)スルフィド ((TMS)₂S) を選択した。この化合物は有機合成におけるカルボゲナイト源や金属硫化物系微粒子の合成に使用される silylchalcogenides の一つであり(*Chem. Mater.* 2013, 25, 1233.)、結晶の溶解を伴わずに結晶骨格内の金属と反応し硫化反応を起こすことが期待できる。そこで、水酸化ニッケルナノ結晶 (Ni(OH)₂nc) を対象とし、(TMS)₂S との反応性を評価した。

4. 研究成果

(1) 金属錯体を原料とした層状金属水酸化物の積層方向への異方成長法の深化

アミン系配位子として *N,N'*-dimethylethylenediamine (*NN'*-dmeda) を使用し、塩化コバルト六水和物 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 水溶液と *NN'*-dmeda 水溶液を所望の $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Co}^{2+}]$ になるように混合し、これらの混合水溶液を水熱条件下で加熱することで生成物を得た。試料粉末の XRD パターンから、単一相の $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ の生成を確認した。SEM 像から、 $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Co}^{2+}] = 3, 5, 10, 15$ で合成した際に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 を超える数 μm オーダーの柱状結晶の生成を確認した (Fig. 2)。 $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Co}^{2+}] = 10$ 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。 $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Co}^{2+}] = 3\text{--}10$ の範囲では、 $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Co}^{2+}]$ の増加に伴い積層方向サイズと面内方向サイズは共に増加し、平均的なアスペクト比はいずれの試料も 2 前後であった。 $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Co}^{2+}] = 15$ ではアスペクト比が有意に小さくなり、 $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Co}^{2+}] = 30$ では面内方向のサイズが $20 \mu\text{m}$ 程度の板状結晶が確認された (Fig. 2)。 $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{M}^{2+}]$ 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。 $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Co}^{2+}] = 30$ 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。

$\text{Co}\text{-NN}'\text{-dmeda}$ 錯体を原料とした場合の成長挙動は、既報 (*Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 8490.) の $\text{Ni}\text{-NN}'\text{-dmeda}$ 錯体を原料とした場合の成長挙動とは少し異なっていた。既報では $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Ni}^{2+}] = 5$ では双晶化したような凝集した柱状結晶が得られ、 $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Ni}^{2+}] = 10$ では大きな板状結晶が得られていた。これに対し、先述の通り $\text{Co}\text{-NN}'\text{-dmeda}$ 錯体では $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Co}^{2+}] = 3\text{--}15$ の範囲で柱状結晶の生成が確認された。これは $\text{Co}\text{-NN}'\text{-dmeda}$ 錯体の方が錯体の方が不安定であり、 $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Co}^{2+}] = 5$ を超えても積層方向への異方成長が進行するために十分な速度で Co^{2+} が錯体から供給されたためであると考えられる。よってどちらの金属種を用いても錯体の安定性を基に異方成長挙動を議論可能であった。

以上より、 $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Co}^{2+}]$ を変化し脱配位子により生成する Co^{2+} 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 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ の合成が可能であることを見出した。現在までにサイズとアスペクト比の独立した制御には至っていないが、錯体の安定性を調整することで、柱状形態のまま平均粒子サイズを変化させられた。さらに、ニッケルを用いた場合と同様に、結晶成長時の過飽和度が比較的高くなる溶液条件が積層方向への異方成長に重要であることがわかった。

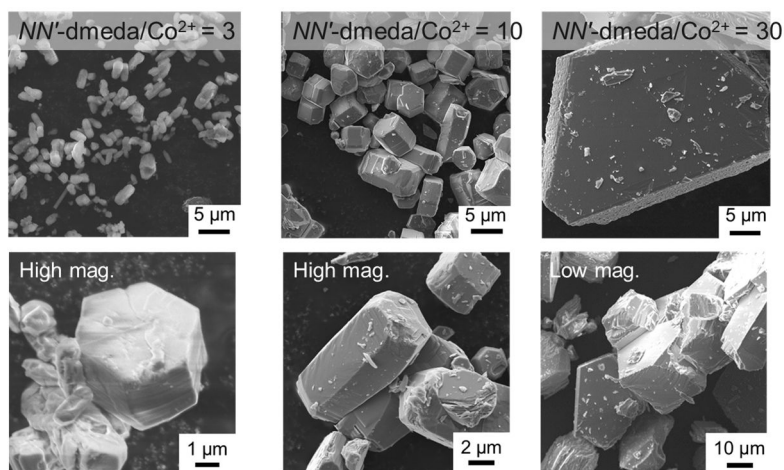


Fig. 2 $[\text{NN}'\text{-dmeda}]/[\text{Co}^{2+}]$ を変化させて合成した $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ の SEM 像 .

(2) 層状金属水酸化物の結晶表面の硫化反応

$\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ 粉末に対して、トリオクチルホスフィン (TOP) を溶媒として加え、所定量の $(\text{TMS})_2\text{S}$ を窒素雰囲気下で添加することで生成物を得た。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 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ は粒形 $80\text{--}200 \text{ nm}$ 、厚み $15\text{--}25 \text{ nm}$ 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。

構造・形態に有意な差が見られない一方で、種々の組成分析は NiS 系化合物の生成を示した。反応後の $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ の XPS スペクトルから、 $\text{S}2\text{p}$ 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。EDS による定量分析により、 $\text{S}_{\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}}$ の Ni に対する S の原子比率 (S/Ni) は約 5% と見積もられた。この値は仕込み時の S/Ni を大きく下回っており、一部の $(\text{TMS})_2\text{S}$ のみが反応し NiS 系化合物へと変化したことを示している。 Ni に対する外表面のアニオンサイトの割合も約 5% と見積もられ、 $\text{S}_{\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}}$ の S/Ni とよく対応した。これらの結果は $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ の構造や形態を維持したまま結晶外表面のみが硫化されていることを示していると考えられる。

空間分解的な組成について 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では S 種が検出された (Fig. 3)。このとき板状結晶の外周囲において S 種のコントラストが

強く観測されていた。そこで板状結晶の断面の STEM-EDS マッピングを測定したところ、断面試料周囲の外表面サイトのうち、テラスよりもエッジに S 種のコントラストが強く観測されていた。エッジはラテラル方向へつながっているため硫化反応がわずかに内部まで進行した可能性がある。

以上より、 $(\text{TMS})_2\text{S}$ による水酸化物への硫化反応は結晶表面から進行することを見出した。結晶外表面のうちテラスとエッジの反応性そのものの差を見積もることは現時点で困難であるが、 $(\text{TMS})_2\text{S}$ による反応は金属水酸化物の形態を保ったままエッジも含んだ外表面を硫化する方法として有用であることを示した。エッジサイトを多く露出した柱状層状結晶の表面の性質を大幅に変化させる方法として期待でき、柱状層状化合物の機能開拓において重要な知見を得たと考えている。

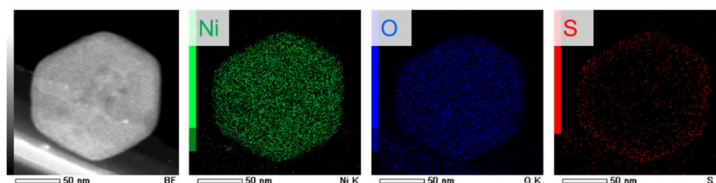


Fig. 3 $(\text{TMS})_2\text{S}$ と反応した後の $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ の STEM-EDS マッピング像

本研究期間を通して、金属 - ジアミン錯体を用いた過飽和度制御に基づく柱状層状金属水酸化物の合成方法を、異方成長挙動の理解や形態の制御性の面で発展させられた。今後ジアミン錯体にとどまらず金属イオンのリザーバーを広く検討することで、さらに一般的な柱状層状化合物の液相合成化学の確立に取り組む。また、柱状化に伴う表面水酸基の状態の変化や金属水酸化物の外表面の反応性に関しても一定の知見を得た。結晶外表面や層内部の電気化学的な性質を中心に、柱状化による露出面や異方形態の差を活用していくことで、層状物質を用いた材料設計に新たな展開をもたらすことが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 村松佳祐, 杉本渉
2. 発表標題 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
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村松佳祐, 杉本渉
2. 発表標題 層状金属水酸化物表面の局所的な硫化反応の開発
3. 学会等名 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
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村松佳祐, 杉本渉
2. 発表標題 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
3. 学会等名 表面技術協会関東支部 第102回若手講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村松佳祐, 神場未菜, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸
2. 発表標題 ジアミン錯体を用いた水溶液プロセスによる層状金属水酸化物の積層方向への異方成長
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keisuke Muramatsu, Yuta Takemura, Ryota Saito, Angga Hermawan, Wataru Sugimoto
2. 発表標題 Design of composite electrodes with two types of metal oxide nanosheets for effective charge accumulation
3. 学会等名 The 5th International Conference on Nanospace Materials (ICNM 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水野貴大, 村松佳祐, 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋敦
2. 発表標題 酢酸存在下で合成した低結晶性層状酸化マンガンのホランダイト型構造への低温固相転移
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023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