

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560822

研究課題名(和文)トポタクティック変換法による層状複水酸化物からの機能性層状酸化物の創成

研究課題名(英文)Preparation of functional layered oxides from layered double hydroxide via topotactic conversion process

研究代表者

武井 貴弘 (TAKEI, Takahiro)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号：50324182

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：層状複水酸化物の形状を生かし、層状複水酸化物に機能を付与したり、そのまま酸化物へのトポタクティックな変換を検討した。まず、Ni、Co、Al、Feを含むLDHとポリオキソメタレートを複合化し、シクロヘキサノールからのシクロヘキサノンへの変換をしたところNiを含む試料は触媒活性が比較的高かった。次にNiとCoからなるLDHの酸化物へのトポタクティック変換をした。Ti基板を金属イオンを含む水溶液中で還流もしくは水熱処理を行い、基板上に垂直配向したLDH膜を作製し、LiOH存在下で600℃での熱処理もしくは120℃で水熱処理すると、酸化物もしくは層間アニオンを含まない水酸化物へ変換可能であった。

研究成果の概要(英文)：Preparation of functional LDH and topotactic conversion from LDH to layered oxide were carried out as follows. Ni, Co, Al or Fe-contained LDH were hybridized with polyoxometalate. The hybrid including Ni shows relatively good catalytic property for transformation from cyclohexanol to cyclohexanone. For the topotactic conversion, Ni and Co contained LDH were used. The perpendicularly-oriented LDH film can be prepared by reflux or hydrothermal process. Such oriented LDH films can be converted to oxide by heating with LiOH at 600 °C or to hydroxide without interlayer anion by hydrothermal treatment in LiOH-included aqueous solution at 120 °C.

研究分野：無機材料工学

キーワード：層状複水酸化物 複合化 触媒活性 トポタクティック 水熱処理 二次電池電極材料

1. 研究開始当初の背景

層状複水酸化物(LDH、Layered Double Hydroxide)は、二価と三価の金属イオンからなる層状の水酸化物であり、無機層の部分は水酸化マグネシウムと同様の構造(Mg(OH)<sub>2</sub>、ブルーサイト)を有している。この構造では、Mgに6つのOH基が配位しており、一方で、OH基は3つのMgと結合している。Mg(OH)<sub>6</sub>八面体は、お互いに稜共有した状態で層を形成している。この構造は、リチウムイオン陽極材料であるLiCoO<sub>2</sub>や、熱電材料であるNaCoO<sub>2</sub>と非常に類似している。ただし、層間のイオンがアニオンとカチオンとで異なり、金属イオンの電荷が層状複水酸化物の方が小さくなる。

無機層の一部が三価に置き換わっているために、層構造はそのまま保たれているが、水酸化マグネシウムとは異なり層電荷は正である。そのゆえ、その層電荷をキャンセルして電荷補償するために、水酸化物無機層の間にアニオンが挿入された状態である。これらのアニオンはイオン交換可能であるため、層状複水酸化物は、無機物質の中では数少ないアニオン交換体として使用可能である。そのために、フッ素イオンやヒ素・ヒ酸イオン、または硫化水素イオンの除去等に利用可能である。また一方で、ポリアニオンなどの機能性イオンと交換することで、機能性物質を作製することも可能であると考えられる。

層状複水酸化物はその化学組成の自由度も大きい。二価の金属イオンでは、Mg、Ca、Zn、CoやNiなどが、三価の金属イオンではAl、CrやFeなどを使用した化学組成が報告されている。また、その構成元素の組み合わせによって種々の特性が期待できる。例えば、ZnとCrでは光触媒、MgとAlではドラッグデリバリー、Niを有する化学組成であればニッケル水素電池電極などへの応用が期待される。特に遷移金属は、d軌道が閉殻になっておらず、d-d遷移を比較的容易に起こすことが可能である。そのために、d電子を有する化合物は、特異吸着特性、触媒活性、磁気特性や蛍光特性などが期待される。

そこで、層状複水酸化物の自由度の大きい化学組成を利用しつつ、層構造を生かした新

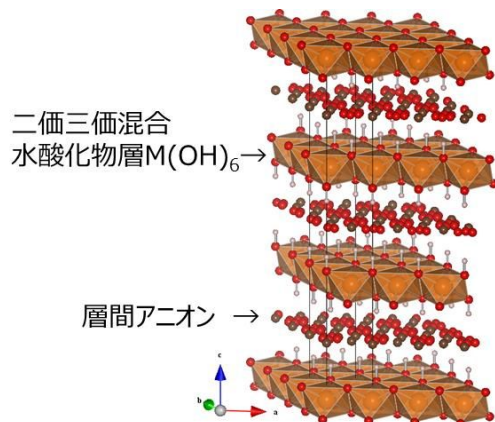


図1 一般的な層状複水酸化物の構造

しい機能性材料の設計を行うのは非常に価値があり、かつ興味深い。そのため本研究では、このような層状複水酸化物の構造や特性を利用して、機能性材料を作製することを検討することを目的としている。例えば、触媒活性を有するポリアニオンを層間に導入することで、層状構造であるために構築された隙間は、より増強された触媒活性を示すシナジー効果が期待できる。またこの層状構造は、同様の構造を有する酸化物に直接変換できれば、より化学組成の自由度が高い、新しい合成方法となり得る。図1に、一般的な層状複水酸化物の構造を示す。

2. 研究の目的

本研究では、遷移金属を含有する層状複水酸化物を作製し、その層状構造を保ったまま、その層間をイオン交換したり、酸化物に変換したりすることで、新たに機能性を付与することを目的とする。

3. 研究の方法

(1)層状複水酸化物の合成

層状複水酸化物は、二価の金属硝酸塩、三価の金属硝酸塩と沈殿剤から作製した。まず二種類の金属硝酸塩を所定量の蒸留水に溶解させ、沈殿剤で所定のpHになるように調整した。金属硝酸塩には、二価にNi、Zn、Coを、三価にAl、Co、Fe等を用いることとした。また沈殿剤には、水酸化ナトリウムもしくは尿素を用いた。

(2)層間へのポリアニオンの導入とキャラクターゼーション

層状複水酸化物には、CoAl、CoFe、NiAl、NiFeの作製した粉末の層状複水酸化物は、その層間に炭酸イオンを有している。まず層間の炭酸イオンを塩化物イオンへ交換した。層状複水酸化物を、塩化ナトリウム・酢酸ナトリウム・酢酸の三元系緩衝溶液に投入し、室温で数日間攪拌することで、炭酸イオンを塩化物イオンに交換した。交換した層状複水酸化物は、Na[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]もしくはNa<sub>2</sub>H[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]のポリアニオン塩水溶液中で攪拌することで、ポリアニオンを含む試料を作製した。図2に用いたポリアニオンのモデル図を示す。Na[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]はパラタングステートB型、Na<sub>2</sub>H[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]はケギン型のポリオキシメタレートである。

作製した試料は、XRD、FT-IR、FE-SEM、ICP元素分析、窒素吸着特性などで基礎的な物性を評価した。さらに、試料の触媒活性を評価するために、シクロヘキサノールのシクロヘキサノンへの分解活性などについても評価した。

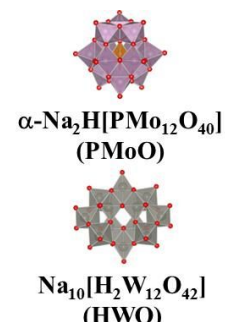


図2に用いたポリアニオンのモデル図

(3) 層状複水酸化物粉末および膜の機能性酸化物化とキャラクタリゼーション

層状複水酸化物には、二価に Ni、三価に Co、Al、Fe もしくは Al を含むものを用いた。沈殿剤には水酸化ナトリウムもしくは尿素を用いた。粉末および膜試料ともに、水熱もしくは攪拌還流法によって作製し、特に膜試料では基板を Ti として作製した。これらの試料の酸化物化については、LiOH 存在下での加熱もしくは水熱反応によって検討した。

試料は、XRD、ICP 元素分析、FT-IR、XPS 等によりキャラクタリゼーションを行った。酸化物化前後の試料の概念図を図 3 に示す。

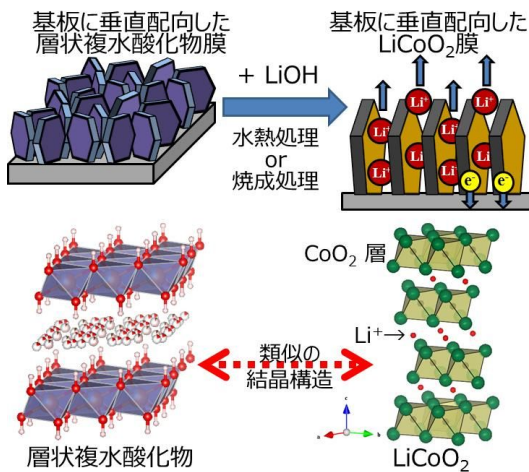


図 3 層状複水酸化物からのトポタクティクな酸化物化の概念図

4. 研究成果

(1) 層間へのポリアニオンの導入とキャラクタリゼーション

図 4 に、作製した試料の XRD パターンを示す。この図からわかる通り、ポリアニオンを層間に導入すると、およそ 0.8nm であった層間距離が 1.0~1.2nm に増加することが分かった。このことから、この図 4 に示すようにポリアニオンが層状複水酸化物の層間に挿入されていることが考えられる。しかし、回折線は大幅にブロード化した。特にこのブロード化は、三価金属に鉄を用いた場合で顕著であった。このことは、鉄を含む層状複水酸化物は、作製が比較的困難であり、結晶化度が低下しがちであることや、鉄はアルミニウムと比較して電気陰性度が大きいことから、2 価の安定度も割と高いためと考えられる。

また、これらの試料の化学組成を測定した結果、ポリアニオンは化学量論組成から考えて、水熱法では概ね 3~6 割程度、イオン交換法ではそれ以下の導入量であった。さらに、これらの試料の触媒活性の評価を行った。シクロヘキサノールを用いて、シクロヘキサノンへの変換を試みた結果、NiAl 系 LDH に PMO を複合化した試料において、0.1M 濃度のシクロヘキサノールが 60 分間の反応で 4 割程度シクロヘキサノンへ変換された。また、NiFe 系 LDH を使用すると 2 割程度が変換さ

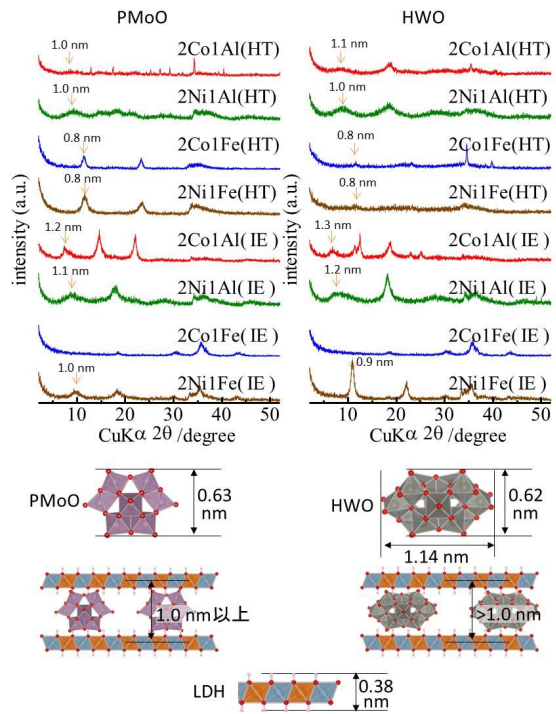


図 4 作製した試料の XRD パターンおよびモデル図

れたが、それ以外の CoAl や CoFe 試料ではほとんど変換できなかった。このことから、Ni を含む LDH が最も効率よくシクロヘキサノールをシクロヘキサノンへと変換可能であると考えられた。

(2) 層状複水酸化物粉末および膜の機能性酸化物化とキャラクタリゼーション

層状複水酸化物粉末および膜の機能性酸化物化についての結果を説明する。図 5 に、水熱条件下で成長する LDH の SEM 写真を示す。これらの写真からもわかる通り、1 時間で LDH の核ができ始め、徐々に成長していき、3 時間になるとかなり密集した状態とな

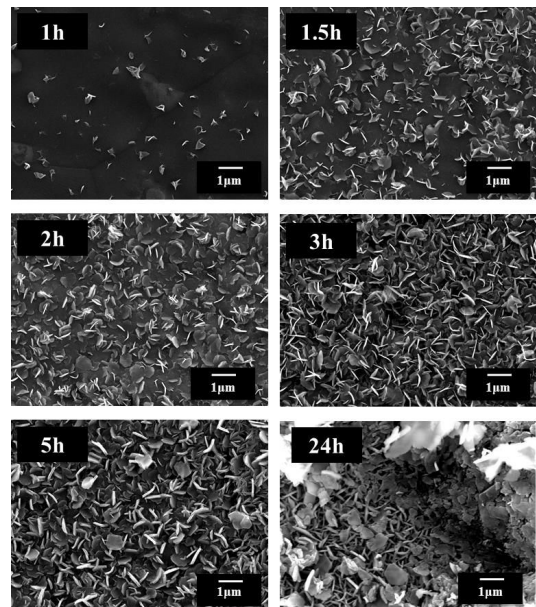


図 5 作製した試料膜の SEM 写真

ることが分かった。また、5 時間を超えると、横になった状態の LDH 粒子が観察された。これは、LDH 粒子の界面エネルギーを小さくするように LDH 粒子が基板にある程度垂直方向に立ったように生成するが、粒子密度が高くなっていくと新たに核が形成できる場所がなくなって、膜の上に新たに別の粒子が生成することを示しており、そのような粒子が形成しない 5 時間が最も適していることが考えられた。

次に、これらの層状複水酸化物膜について、LiOH 存在下で焼成もしくは水熱処理した試料の SEM 写真を図 6 に示す。これらの SEM 写真からもわかる通り、焼成法では LDH 組

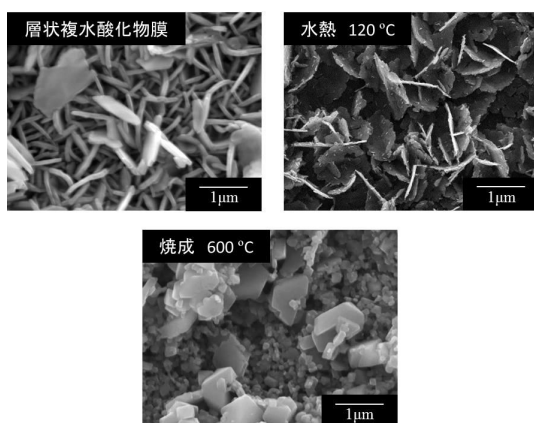


図 6 LiOH 存在下で水熱処理もしくは焼成処理した試料膜の SEM 写真

織がやや変化しており、粒子の一部が一般の固相反応のように再析出したように見られた。一方で水熱法においては、特に 120°C 処理ではほとんど変化していなかった。また、本稿では省略するが、XRD パターンからは、水熱処理および焼成処理ともに層状複水酸化物の回折パターンは消失し、 $M(OH)_2$  もしくは  $AMO_2$  (いずれも M は金属、A はアルカリ金属) の構造が生成していることが分かった。二つのパターンは、構造が非常に類似しているために見分けることは難しい。そこで、XPS スペクトル測定をしてこれらの膜の状態を検討した。

図 7 には、LDH と水熱処理および焼成した試料膜の XPS スペクトルを示す。これらのスペクトルからわかるように、Ni2p は、水熱処理ではあまり変化せず、焼成すると NiO は減少して  $Ni_2O_3$  と思われるピークが出現した。一方で、Co2p のピークは、水熱処理により  $Co(OH)_2$  よりもその結合エネルギーがやや低くなった。これは、 $Co_3O_4$  のエネルギーに近づいていくことを示しており、 $Co(OH)_2$  から水酸基がいくつか抜けた形である  $CoOOH$  に近い構造を示していると考えられる。また焼成試料では、おそらく層状の  $AMO_2$  構造のピークが観察された。これらのスペクトルから、水熱処理を施した試料では、層状複水酸化物の基本である層構造はそのままに、層間のアニオンが抜けてそれと同時に一部の水酸基が分解した、 $M(OH)_2$  や  $MOOH$  の

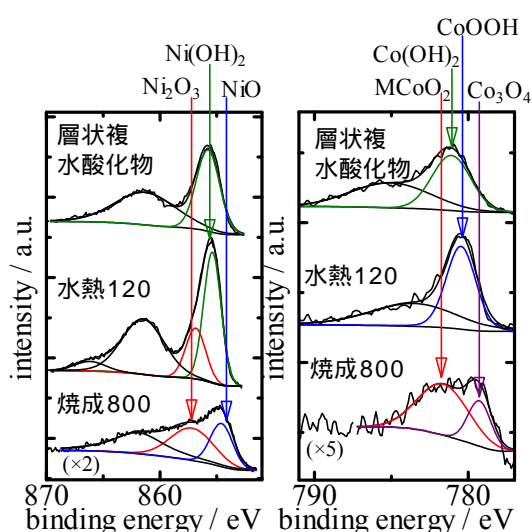


図 7 LiOH 存在下で水熱処理もしくは焼成処理した試料の XPS スペクトル

水酸化物構造を作製できたことが考えられた。完全な酸化膜を得ることはできなかったが、通常では得ることができない、カチオンが混合した状態で、層間にアニオンを含まない水酸化物の作製に成功したと考えられた。水酸化ニッケル  $Ni(OH)_2$  や  $NiOOH$  は、ニッケル水素電池の電極材料として非常に幅広く使用されており、このような混合カチオン水酸化物は、ニッケル水素電池の特性改善(容量改善や充放電速度の大幅改善)に役立つ可能性を秘めている。また一方で、焼成した膜では、ほぼ完全に酸化物化していることがわかった。残念ながら膜の構造はやや崩壊してしまったものの、部分的にはトポタクティックに反応したと思われる部分が観察されており、焼成時に電場を印加したり、酸化雰囲気化もしくは酸化剤存在下で処理することで、より低温度でトポタクティックに酸化物化できる可能性を示すことができたと考えられる。このように作製した酸化物  $AMO_2$  は、前述のとおり A にリチウムを導入したものは、リチウムイオン電池電極として使用されており、基板に垂直に層構造が形成されていれば、これまででない非常に高速な充放電が可能になると考えられる。また、今回作製した膜はニッケルとコバルトとの混合酸化物となっているために、より安全な電池電極材料としても期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Takahiro Takei, Akira Miura, Nobuhiro Kumada, Kiyoshi Okada, Soft-chemical synthesis and catalytic activity of Ni-Al and Co-Al layered double hydroxides (LDHs) intercalated with anions with different charge density, J. Asian Ceram. Soc., 査読有、2 巻、3 号、2014、289 - 296

DOI:10.1016/j.jascr.2014.06.002

Takahiro Takei, Nanae Muraki, Nan Xu, Akira Miura, Nobuhiro Kumada, Anodic Hybridization of Fluorinated Layered Perovskite Nanosheet with Polyaniline for Electrochemical Capacitor, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 査読有、459 巻、5 号、2014、186 - 193  
DOI:10.1016/j.colsurfa.2014.07.001

Takahiro Takei, Akira Miura, Nobuhiro Kumada, Kiyoshi Okada, Soft-Chemical Treatment of Transition- Metal- Containing Layered Double Hydroxides and their Application in Porous Materials, J. Porous Mater., 査読有、20 巻、4 号、2013、777 - 783  
DOI:10.1007/s10934-012-9652-4

〔学会発表〕(計 8 件)

武井貴弘・計良匡俊・三谷侑馬・三浦章・熊田伸弘、遷移金属を含む層状複水酸化物を用いた有機物変換活性の組成依存性、無機マテリアル学会第 129 回学術講演会、アバンセ(佐賀県佐賀市)、44、2014/11/20-21

Hiroki Fuse, Takahiro Takei, Akira Miura, and Nobuhiro Kumada, Synthesis of Nickel-Base Layered Oxide from Orientation-Controlled Layered Double Hydroxide Containing Period-Four Transition Metal, 6th International Conference of Ion Exchange(ICIE2014), Okinawa convention center (Ginowan, Okinawa), P67, 2014/11/9-12

Takahiro Takei, Masatoshi Kera, Yuma Mitani, Akira Miura, Nobuhiro Kumada, Preparation of Polyoxometalate-Layered Double Hydroxide Composed of Period-Four Transition Metal and Its Catalytic Activity, 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference , Bordeaux(France), O68, 2014/10/26-29

布施宏樹・武井貴弘・三浦章・熊田伸弘、配向制御した Ni 系層状複水酸化物からの層状酸化物の合成、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム(東京都千代田区)、A-58、2014/5/22-23

布施宏樹・武井貴弘・三浦章・熊田伸弘、層状複水酸化物を利用した  $\text{LiNi}_x\text{M}^{3+}_{1-x}\text{O}_2$  系層状酸化物の合成、日本セラミックス協会 2014 年年会、慶応大学(神奈川県横浜市)、1P119、2014/3/17-19

武井貴弘・三浦章・熊田伸弘、層状複水酸化物-ポリアニオン複合体の作製と有機物の酸化特性、第 52 回セラミックス基礎科学討論会、ウイंकあいち(愛知県名古屋市)、1G19、2014/1/9-10

布施宏樹、三浦章、武井貴弘、熊田伸弘、亜鉛系層状複水酸化物からの酸化亜鉛の合成、第 29 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、埼玉大学(埼玉県さいたま市)、1P22、2013/9/11-12

武井貴弘・計良匡俊・三浦章・熊田伸弘、遷移金属を含む層状複水酸化物 - ポリアニオン複合体の作製、日本セラミックス協会 2013 年年会、東京工業大学(東京都目黒区)、3G17、2013/3/17-19

〔図書〕(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.inorg.yamanashi.ac.jp/research/17>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

武井 貴弘 (TAKEL, Takahiro)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：50324182

(2)研究分担者

三浦 章 (MIURA, Akira)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：10603201

熊田 伸弘 (KUMADA, Nobuhiro)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：90161702