

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05698

研究課題名（和文）三次元立体・多孔質構造を有するカルコゲナイド系水素発生電極の創製と活性点解明

研究課題名（英文）Synthesis and electrochemical properties of cobalt oxides and sulfides nanowire arrays by a hydrothermal method

研究代表者

北沢 信章（Kitazawa, Nobuaki）

防衛大学校（総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群）・電気情報学群  
・教授

研究者番号：60272697

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：水熱法によって酸化コバルト系ナノワイヤー集合体を多孔質ニッケルメッシュ表面を反応場として合成した。合成された試料電極は、水分解による酸素発生ならびに水素発生反応を示した。試料の酸素発生反応では、ナノワイヤー表面に酸素（水溶液中では水分子や水酸化物イオン）が吸着しやすいサイトの密度が高い試料ほど酸素発生過電圧が低くなる傾向が認められた。これらの表面酸素吸着サイトが水分解活性点として作用しているものと推察した。一方、水熱アニオン法によってナノワイヤー表面近傍層が硫化された試料電極では酸素発生反応は認められたものの、水素発生反応は生じず、硫化処理の効果は認められなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石燃料の燃焼による二酸化炭素の排出を抑制し、地球温暖化の進行を阻止するための物質探索に関する研究は、社会的意義のある研究課題である。本研究課題では、高効率水分解電極を創製することを目的として、水熱法によって三次元・立体構造を有する多孔質金属メッシュ表面への酸化コバルト/硫化コバルト系ナノワイヤー集合体を合成し、それら試料の水分解に關する活性点の特徴について明らかにした。これらの研究成果は、貯蔵可能で二酸化炭素を排出しないエネルギー源である酸素および水素を水分解によって生成することが可能な物質探索の指針を与える学術的に意義のある研究成果であったと言える。

研究成果の概要（英文）：Oxygen and hydrogen are promising alternatives to coal, oil and natural gas for producing electrical energy. Significant research effort has been conducted on the synthesis and characterization of oxygen/hydrogen evolution catalysts which possess the ability of electrochemical water splitting. In this research, synthesis and electrochemical properties of cobalt oxides and sulfide nanowire arrays were investigated. Cobalt oxides nanowire arrays were synthesized by a quasi-topotactic transition of hydrothermal derived cobalt hydroxides nanowires arrays on porous Ni mesh substrates. Electrodes consisting of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays on Ni mesh showed both oxygen and hydrogen evolution reactions. However, these electrodes showed only oxygen evolution reaction after being treated using aqueous sulfide solutions. X-ray photoelectron spectra of samples showed that the oxygen/hydrogen evolution reactions were strongly influenced surface chemical states of nanowires.

研究分野：ナノ構造物質の液相合成

キーワード：水熱合成 ナノワイヤー集合体 水分解触媒 アニオン交換 酸化コバルト 硫化コバルト

## 1. 研究開始当初の背景

化石燃料の燃焼による二酸化炭素の排出を抑制し、さらなる地球温暖化の進行を阻止することは、我々人類にとって喫緊かつ最大の責務である。したがって、クリーンなエネルギーを創造するための物質・材料科学の学術的重要性について議論をはさむ余地はない。これまで研究代表者は、貯蔵可能で二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギー源として、酸素と水素に注目してきた。これらの化学エネルギーを水分解により得るための物質・材料の候補として、コバルトイオンとテトラチオモリブデートイオンとの架橋反応により合成される硫化コバルト系ナノ構造体の可能性について検討してきた。しかしながら本手法では、高比表面積を有するナノ構造体の合成が困難であり、さらに水分解電極とするためのプロセスが煩雑であることが明らかとなった。そこで本研究では、多孔質金属メッシュ表面に硫化コバルト系ナノワイヤー集合体を合成するための新規な材料プロセスを開発し、水分解に関与する活性点を明らかにすることによって、これまでに知られていない高効率水分解電極を創製するという着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、水熱法によって三次元・立体構造を有する多孔質金属メッシュ表面に酸化コバルト系ナノワイヤー集合体を合成するとともに、水熱アニオン交換法による硫化コバルト系ナノワイヤー集合体を合成するための新規な材料プロセスを開発し、水分解に関与する活性点を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### 3-1. 三次元立体構造を有する多孔質金属メッシュを反応場とした水酸化コバルトおよび酸化コバルト系ナノワイヤー集合体の水熱合成

出発原料にコバルト、およびニッケルの硝酸塩、フッ化アンモニウム、加水分解のためのアルカリ源としてヘキサメチレンテトラミンまたは尿素を用いた。試料は、ニッケルメッシュを反応場として水熱法により合成した。水熱合成温度は 80~120 °C、合成時間は 1~24 時間の間で変化させた。合成された水酸化コバルト-水酸化ニッケルナノワイヤー集合体は、さらに大気中、300~700 °Cの所定温度で加熱処理をすることによって酸化物ナノワイヤー集合体を得た。

### 3-2. 水熱アニオン交換法による硫化コバルト系ナノワイヤー集合体の合成

水熱法によってニッケルメッシュ表面に合成された水酸化コバルト-水酸化ニッケルナノワイヤー集合体を各種硫化剤（チオ尿素、チオアセトアミド、硫化ナトリウム）の水溶液に浸漬させて密閉し、溶液濃度、反応温度や反応時間を変化させて水熱アニオン交換（硫化処理）を行った。硫化処理を行った試料群は、窒素雰囲気中、300~700 °Cの所定温度で加熱処理を行った。

### 3-3. 合成された試料の物性測定

合成された試料の微構造はデジタル光学顕微鏡および電界放射型走査型電子顕微鏡を用いて評価した。試料の化学組成はエネルギー分散型 X 線分光によって、結晶性は X 線回折法によって、化学結合状態は X 線光電子分光法およびラマン分光法によってそれぞれ評価した。試料の水分解特性は、一般的な三電極法で評価した。作用電極は作製した試料電極、参照電極は飽和 KCl 銀塩化銀電極、対向電極は白金シート電極を用いた。また電解液は、所定濃度に調製した硫酸ナトリウム水溶液、硫酸水溶液および水酸化カリウム水溶液を用いた。

## 4. 研究成果

### 4-1. 三次元立体構造を有する多孔質金属メッシュを反応場とした水酸化コバルトおよび酸化コバルト系ナノワイヤー集合体の水熱合成

反応場として表面処理を行った多孔質ニッケルメッシュを用いて合成された試料の微構造は、構造形成剤として用いたアルカリ源によって大きく異なることが明らかとなった。構造形成剤としてヘキサメチレンテトラミンを用いるとナノ板状構造が、尿素を用いるとナノ針状構造を有する水酸化物として析出した。これらの析出物を X 線光電子分光法によって評価した結果、ヘキサメチレンテトラミンを用いて合成した試料ではアニオンとして水酸化物イオンの他にフッ素イオンが、尿素を用いた場合は炭酸イオンの存在が確認された。従って、水熱合成過程で生成されたこれらのイオン種が微構造形成に影響しているものと推察された。また、組成が  $(\text{Co}, \text{M})(\text{OH})_2$  の水酸化物ナノワイヤー集合体 ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) を熱処理すると、脱水反応により水酸化物から非晶質酸化物へと構造変化が生じ、ナノワイヤー構造を保持したままスピネル構造を有する  $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  および  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  へと結晶化することが X 線回折測定により明らかとなった。

析出物の組成に与える反応場の影響について結果、表面酸化膜を除去したニッケルメッシュを反応場に用いた場合には水酸化物ナノワイヤー集合体が、表面酸化膜が形成されたニッケルメッシュ（酸化ニッケルで被膜されたニッケルメッシュ）を用いた場合には  $\text{CoO}$  ナノワイヤー集合体として析出することが X 線回折測定により明らかとなった。

### 4-2. 合成された試料の電気化学特性

図 1 に水酸化物ナノワイヤー集合体を熱処理することによって得られた  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 、および  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  ナノワイヤー集合体の LSV (Linear Sweep Voltammetry) 曲線を示す。水酸化物ナノワイヤー集合体を熱処理することによって得られた  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 、および  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  ナノワイヤー集合体の LSV 曲線から、すべての試料で電極電位の上昇にしたがって酸化電流の急な立ち上がり認められ、電位 1.8 V~2.0 V 付近で作用電極および対向電極の双方から  $\text{O}_2$  および  $\text{H}_2$  であると示唆される気体が発生しているのが目視で確認された。

図 2 に熱処理温度の異なる試料電極の LSV 曲線から求めた酸素発生過電圧 (●) と酸化電流値が  $5 \text{ mA/cm}^2$  となる電位 (○) の変化を示す。熱処理温度の異なる試料電極の LSV 曲線から求めた酸素発生過電圧 (●) は、いずれの試料も熱処理温度が上昇すると増加した。特に、試料の結晶化が著しく進行する  $600^\circ\text{C}$  以上で増加する傾向を示した。また、酸化電流値が  $5 \text{ mA/cm}^2$  となる電位 (○) は、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  系と  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  系の試料では変化が認められなかったものの、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  系の試料では、熱処理温度が上昇すると増加した。

図 3 に X 線光電子分光測定により求められた試料の格子酸素に対する表面吸着酸素量の比と (a) 酸素発生過電圧、(b) 酸化電流値が  $5 \text{ mA/cm}^2$  となる電位および (c) Tafel 勾配の関係を示す。図より、いずれの組成系においても格子酸素に対する表面吸着酸素の比が大きい試料ほど酸素発生過電圧、酸化電流値が  $5 \text{ mA/cm}^2$  となる電位および Tafel 勾配が低下することが明らかとなった。以上の結果から、水酸化物ナノワイヤー集合体を熱処理して得られた  $\text{Co}_3\text{O}_4$  系、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  系および  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  系ナノワイヤー集合体においては、表面に酸素（水溶液中では水分子や水酸化物イオン）が吸着しやすいサイトが水分解活性点として作用して、試料の電気化学的性質に影響を及ぼしているものと推察された。

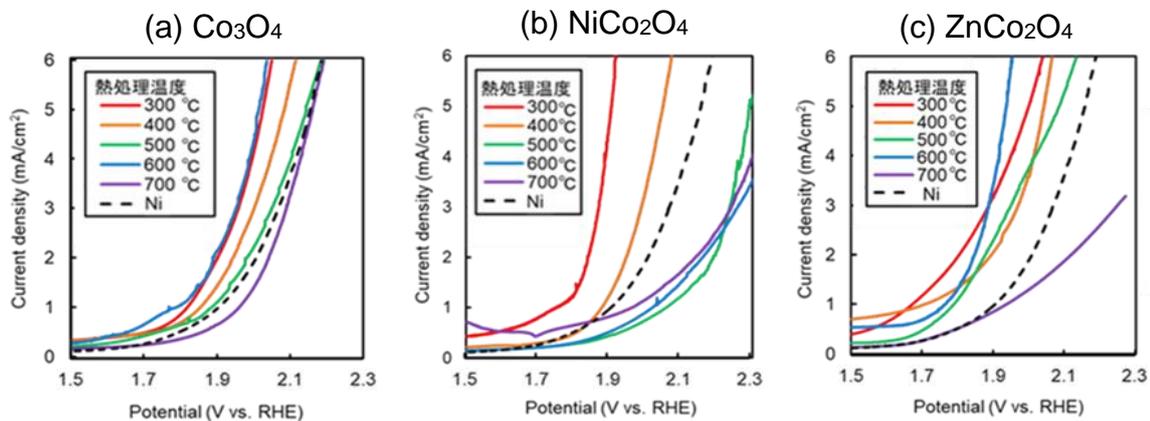


図1 水酸化物ナノワイヤー集合体を異なる温度で熱処理することによって得られた(a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、(b)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 、および(c)  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  ナノワイヤー集合体の LSV 曲線（電解液として 0.5 M の硫酸ナトリウム水溶液を使用した）

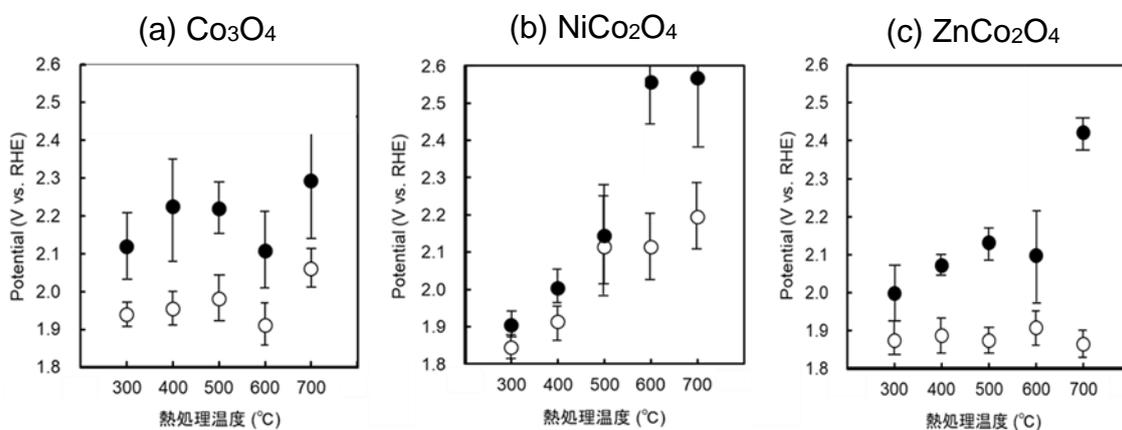


図2 水酸化物ナノワイヤー集合体を異なる温度で熱処理することによって得られた(a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、(b)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 、および(c)  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  ナノワイヤー集合体の LSV 曲線から求めた酸素発生過電圧および酸化電流値が  $5 \text{ mA/cm}^2$  となる電位の変化（電解液として 0.5 M の硫酸ナトリウム水溶液を使用した）

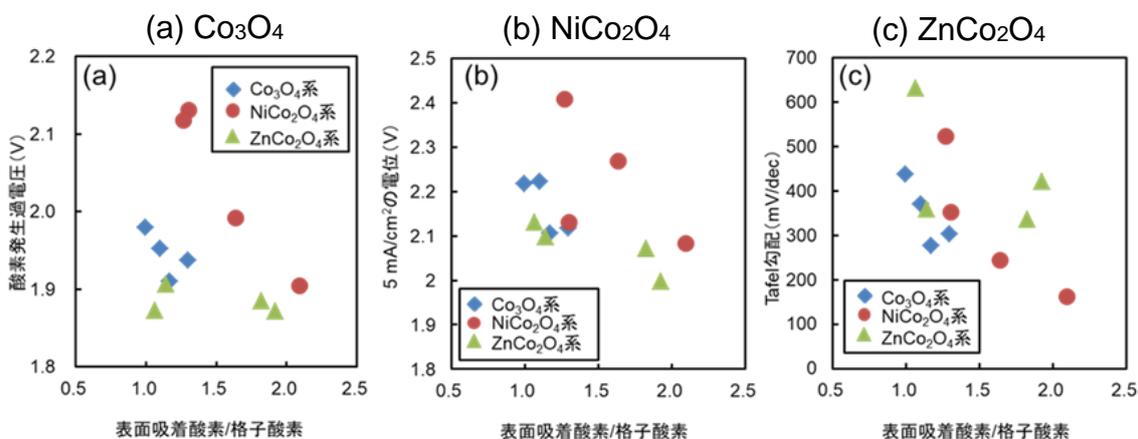


図3 水酸化物ナノワイヤー集合体を異なる温度で熱処理することによって得られた(a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、(b)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 、および(c)  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  ナノワイヤー集合体の格子酸素に対する表面吸着酸素量の比と(a) 酸素発生過電圧、(b) 酸化電流値が  $5 \text{ mA/cm}^2$  となる電位および(c) Tafel 勾配の関係（電解液として 0.5 M の硫酸ナトリウム水溶液を使用した）

### 4-3. 水熱アニオン交換法による硫化コバルト系ナノワイヤー集合体の合成と電気化学的特性

合成された酸化コバルトおよび水酸化コバルトナノワイヤー集合体を各種硫化剤（チオ尿素、チオアセトアミド、硫化ナトリウム）の水溶液に浸漬させ、濃度、反応温度や反応時間を変化させて水熱アニオン交換（硫化処理）を行った。代表的な例として、図4に濃度の異なる硫化ナトリウム水溶液を用いてアニオン交換処理を行った水酸化コバルトナノワイヤー集合体の走査型電子顕微鏡写真を示す。水酸化コバルトナノワイヤー集合体を濃度の異なる硫化ナトリウム水溶液に浸漬させて硫化処理を行うと、ナノワイヤー先端部が互いに接触してコーン状の組織が形成されるとともに、ナノワイヤー径が増大していることが認められた。また、顕微ラマン分光測定から、コバルト-硫黄結合の形成が示唆され、アニオン交換反応により水酸化物から硫化物への変化が生じたことが推察された。しかしながら、X線回折測定からは硫化コバルトに帰属される回折線は観測されず、本研究課題で提案した手法では、硫化物ナノワイヤー集合体を単相として合成するには至らなかった。

硫化処理を行った試料について水の電気分解特性を検討した結果、(1) 硫化処理前の試料群は、水素および酸素発生電極として機能する、(2) 硫化処理後の試料群は、水素発生反応は生じるが、酸素発生反応は生じなくなる、(3) 硫化処理によって水素発生過電圧は増加する、ことが明らかとなった。これは、ナノワイヤー表面近傍層が硫化されたために水分解触媒サイトが不活性化したものと推察された。

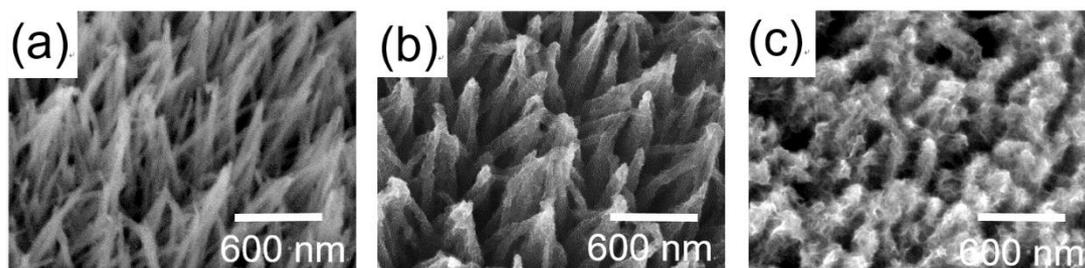


図4 濃度の異なる硫化ナトリウム水溶液を用いてアニオン交換処理を行った水酸化コバルトナノワイヤー集合体の走査型電子顕微鏡写真：(a) 濃度 0.05 M、(b) 0.10 M、(c) 0.20 M

## 5. 結論

本研究では、多孔質金属メッシュを反応場とした水熱合成プロセスによってナノ板状構造およびナノ針状構造を有するコバルト系水酸化物を合成し、熱処理により得られた酸化コバルト系ナノワイヤー集合体の電気化学的特性について検討した。その結果、合成された  $\text{Co}_3\text{O}_4$  系、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  系および  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  系ナノワイヤー集合体においては、格子酸素に対する表面吸着酸素の比が大きい試料ほど酸素発生過電圧が低下し、表面に酸素（水溶液中では水分子や水酸化物イオン）が吸着しやすいサイトが水分解活性点として作用していることを明らかにした。また、酸化コバルトおよび水酸化コバルトナノワイヤー集合体に対して硫化処理を行うと、微構造の変化やナノワイヤー表面近傍層の硫化が示唆されたものの、水素発生のための水分解触媒としての機能が失われるという結果となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 落合美人、七井靖、北沢信章
2. 発表標題 水熱法による酸化コバルト系ナノワイヤー集合体の合成と電気化学的性質
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミック協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 落合美人、七井靖、北沢信章
2. 発表標題 MCo2O4 (M= Co, Ni, Zn)ナノワイヤー集合体の水熱合成と電気化学的性質
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 落合美人、七井靖、北沢信章
2. 発表標題 水熱法による酸化コバルト系ナノワイヤー集合体の合成と基礎的性質
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021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
研究協力者	落合 美人  (Ochiai Yoshihito)		

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
---------	---------