

令和 4 年 5 月 18 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15368

研究課題名（和文）ナノ構造の設計に基づく高活性な層状水酸化物触媒の創出

研究課題名（英文）Fabrication of highly functional layered hydroxide catalysts based on a structure controlling in nanometer-scale

研究代表者

樽谷 直紀 (Naoki, Tarutani)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・助教

研究者番号：60806199

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：層状金属水酸化物は水酸化物シートとアニオン分子層が交互積層した結晶である。本研究では、層状金属水酸化物のナノ材料化に注目した。合成法の詳細な検討によって結晶成長の方向を制御でき、結晶端面の比率を8 - 50%の範囲で変える方策を見出した。得られた層状金属水酸化物ナノ材料を様々な大きさの炭素材料と複合化させて電気化学特性を評価した。炭素材料がナノ粒子サイズの場合には水酸化物ナノ粒子と複合すると強く凝集し、電気化学反応の進行が妨げられるため、ミクロンスケールの炭素材料を複合する方がより活性が高められることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能エネルギーの普及に向けて水電解や空気電池の実用化が進められており、双方に関わる酸素生成反応の効率的な進行が望まれている。層状金属水酸化物は安価で埋蔵量の多い元素から構成されており、触媒活性を示す有望な材料である。本研究では層状金属水酸化物をナノ粒子化し、その大きさや形状を様々に制御する手法を確立した。さらに、層状金属水酸化物ナノ粒子の電気化学特性を最大化するため、導電材の大きさについて系統的に検討して最適化の指針を得た。

研究成果の概要（英文）：Layered metal hydroxides are composed of alternate stacking of hydroxide sheets and anion molecule layers. In this study, nanosized layered metal hydroxides were synthesized. Systematic investigation of synthesis condition enabled to tune the crystal growth direction. As a result, layered metal hydroxide nanoparticles having different crystal edge ratio were obtained. Composites including synthesized layered metal hydroxide nanoparticles and various sized carbon materials were prepared toward electrochemical evaluations. It was found that the composites of layered metal hydroxide nanoparticles with carbon microparticles showed improved electrochemical functions compared with the composites of layered metal hydroxide nanoparticles with carbon nanoparticles.

研究分野：無機材料化学

キーワード：層状金属水酸化物 ナノ粒子 電気化学触媒 層状金属水酸化物塩 ナノシート

## 1. 研究開始当初の背景

持続可能な開発目標に掲げられている「安価で安全なエネルギーの確保」は世界的な急務である。課題の一つである再生可能エネルギーの普及は改善傾向にあるものの、いまだ解決すべき問題である。この問題の解決に向け、水電解や空気電池の実用化が進められており、双方に関わる酸素生成反応(Oxygen Evolution Reaction, OER) ( $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ )の効率的な進行が望まれる。

OER は 4 電子反応であるために反応進行が遅く、効率化には触媒が不可欠である。酸化ルテニウムや酸化イリジウムは高い活性を示す OER 触媒として研究されてきたが、高価であることや高いアノード電位では不安定である問題があった。近年では、遷移金属からなるペロブスカイト型、スピネル型、層状型の酸化物・水酸化物に研究対象が移ってきている。中でも層状金属水酸化物(Layered Metal Hydroxides, LMHs)は、安価で埋蔵量の多い元素から構成されていることに加え、高い触媒活性と安定性を両立することが明らかとなり、研究の中心となりつつある。

LMHs は水酸化物シートとアニオン分子層が交互積層した結晶である(図 1)。層構造は剥離でき、原子層厚の水酸化物ナノシートが得られる。このナノシート化によってアクセス可能な活性点が増加し、高い OER 触媒活性を示すことが発見されたことで LMHs への注目が高まった。後続の研究においてもナノシートが研究対象であり、化学組成の制御や他材料との複合化によって更なる高活性化が進められている。しかし、これらの研究では水酸化物シートが面方向に関して「バルク体」であることは注目されていない。バルク体であるナノシート内の活性点は  $\mu_3\text{-OH}$  に囲まれた金属サイト( $M_{\text{core}}$ )がほとんどであり、高活性であると理論予測されている  $\mu_1\text{-OH}/\mu_2\text{-OH}$  を含む金属サイト( $M_{\text{edge}}$ )は少ない(100 nm のシートにおいて  $M_{\text{edge}}$  比率は 1% 以下)。LMHs の結晶成長は面方向へ非常に優位であるため、既存研究ではナノシート形状あるいはナノシートの凝集体以外の材料設計はほとんど行われておらず、 $M_{\text{edge}}$  比率を高めることによる触媒機能性への影響はいまだ未知の領域である。そこで本研究では、高い  $M_{\text{edge}}$  比率を示す LMHs 材料合成プロセスの開発、および得られた材料の OER 触媒活性評価に注目して研究を開始した。

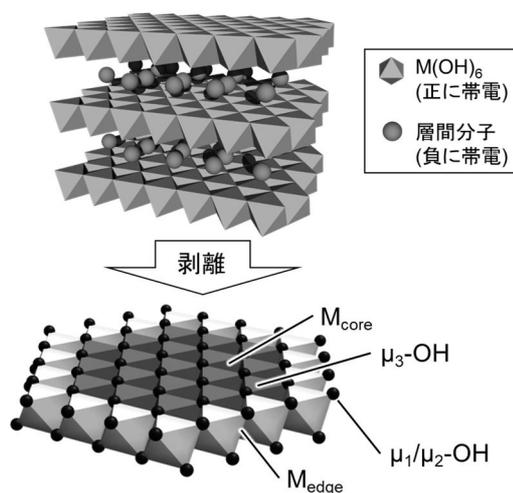


図 1 LMHs 結晶(上図)および剥離ナノシート(下図)の模式図

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、精密に  $M_{\text{core}}:M_{\text{edge}}$  比率を制御した LMHs 材料を合成し、高い OER 触媒活性を示す材料を開発することである。完全な LMHs 結晶の場合、 $\mu_1\text{-OH}/\mu_2\text{-OH}$  を含む金属サイトである  $M_{\text{edge}}$  はシート端に存在する。既往研究で用いられている LMHs シートは 100 nm を超える大きさであるが、10 nm 以下まで小さくすることが出来れば飛躍的に  $M_{\text{edge}}$  比率を高められる。一方で、積層した LMHs 結晶において、上端下端以外に位置する水酸化物シートの露出サイトは  $M_{\text{edge}}$  のみであることから、積層数によっても  $M_{\text{edge}}$  比率を制御可能である。面内方向あるいは面外方向に結晶成長させることで  $M_{\text{edge}}$  の比率を 5% 以下から 90% 以上まで幅広く制御することをめざした。

## 3. 研究の方法

### 3 - 1. $M_{\text{edge}}$ 比率の制御

LMHs の一種である  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  を主な研究対象とし、結晶成長制御による異方性材料合成のアプローチについて検討した。先行研究[*Chem. Mater.*, 2019, 31, 322–330.]では、最小で 2 nm の  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  ナノ粒子を合成している。本研究では、このナノ粒子を種結晶として溶解 - 再析出現象によって結晶を成長させ、その際の加熱温度や溶媒組成を系統的に変えて成長方向の制御を目指した。

### 3 - 2. 電気化学特性の評価

$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  材料の電気化学特性を 3 電極法によって評価した。一般的に  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  材料は導電性に乏しいため、カーボン材料などの導電材と混合して測定する。本研究では、種々の大きさを持つカーボン粒子を合成し、 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  ナノ粒子と組み合わせた複合体の電気化学特性について調査した。

## 4. 研究成果

### 4 - 1. $M_{\text{edge}}$ 比率の制御

実験結果の一部を図2に示す。種結晶と比較すると、エタノール中で  $60^\circ\text{C}$ 、 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  濃度が  $0.5\text{ mol/L}$  の条件で加熱した試料は XRD パターンに新たなピークを示した。  $2\theta = 10^\circ$  以下のピークは積層方向である 003 面、  $2\theta = 60^\circ$  付近のピークは面内方向の 110 面に由来する。これらのピークからそれぞれの方向の結晶子サイズ  $D_{003}$ 、  $D_{110}$  を算出した。溶解 - 再析出の前後で  $D_{003}$  は  $3.7\text{ nm}$  から  $3.3\text{ nm}$  とほとんど変化せず、  $D_{110}$  は  $17.4\text{ nm}$  であった。これより、面内方向へ優先的に結晶が成長したと考える。溶解 - 再析出時の  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  濃度・溶媒を変えた場合について、  $D_{110}/D_{003}$  を算出した。  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  濃度が  $0.5\text{ mol/L}$  のとき  $17.4\text{ nm}/3.3\text{ nm} = 5.3$ 、  $0.25\text{ mol/L}$  のとき  $16.0\text{ nm}/6.0\text{ nm} = 2.7$  であり、濃度を小さくすることで積層方向への成長がより顕著であった。溶媒がエタノールのとき  $16.0\text{ nm}/6.0\text{ nm} = 2.7$ 、水のとき  $40.2\text{ nm}/14.3\text{ nm} = 2.8$  であり、成長比率は同じであるものの水溶媒のときに結晶成長がより顕著であった。以上のように、  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  ナノ粒子を種結晶として、様々な条件で溶解 - 再析出反応を進行させることで積層方向あるいは面内方向への結晶成長度合いを制御できることを明らかにした。溶解 - 再析出反応時の条件について、温度を  $30\text{--}70^\circ\text{C}$ 、エタノール-水比率を  $0\text{--}100\%$ 、処理時間を  $3\text{--}24\text{ h}$  と系統的に変えて試料を合成することで、  $M_{\text{edge}}$  比率を  $8\text{--}50\%$  の範囲で制御できることを見出した。

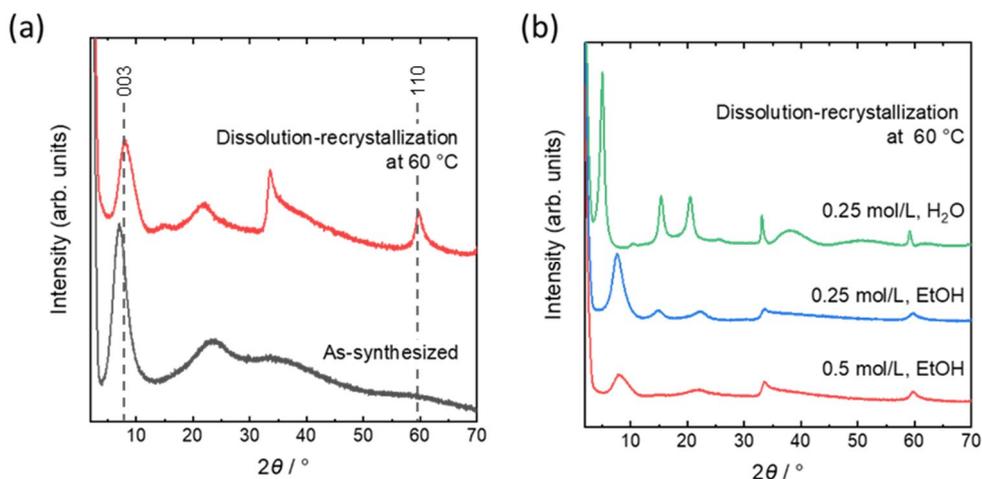


図2 溶解 - 再析出反応による結晶成長; (a) エタノール中・  $60^\circ\text{C}$ ・  $0.5\text{ mol/L}$ 、(b) エタノール中・  $60^\circ\text{C}$ ・  $0.5\text{ mol/L}$ 、エタノール中・  $60^\circ\text{C}$ ・  $0.25\text{ mol/L}$ 、水中・  $60^\circ\text{C}$ ・  $0.25\text{ mol/L}$ 。処理時間はすべて 24 時間。

### 4 - 2. 電気化学特性の評価

4 - 1. で得られた種々の  $M_{\text{edge}}$  比率を持つ  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  材料のうち、およそ  $2\text{ nm}$  の大きさのナノ粒子 ( $M_{\text{edge}}$  比率:  $\sim 50\%$ ) を試料とした。カーボン材料は他のグループが報告している電気化学的なグラファイトの破碎を利用したアプローチ [*Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 9526.] によって合成した。高純度の炭素棒を電極として、超純水中で  $60\text{ V}$  を印加した。攪拌しながら  $120\text{ h}$  電圧印加を続けて、黒色の懸濁液を得た。懸濁液を遠心分離し、 $9390\text{ g}$  での沈殿物 ( $9390\text{p}$ )、 $23000\text{ g}$  での沈殿物 ( $23000\text{p}$ )、 $23000\text{ g}$  での上澄み ( $23000\text{s}$ ) の 3 種類に分けて回収した。それぞれの電子顕微鏡観察結果を図3に示している。 $9390\text{p}$  が最も大きく  $10\text{ }\mu\text{m}$  を超える大きさの粒子であっ

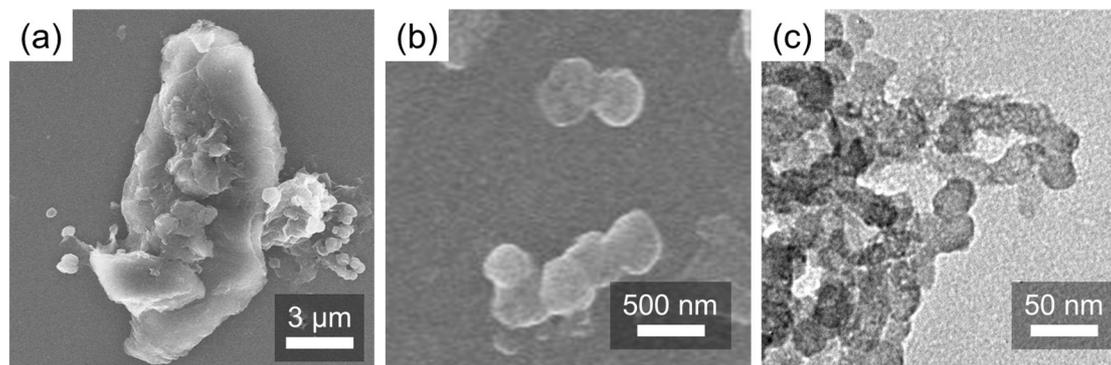


図3 合成したカーボン材料の(a)(b)走査型電子顕微鏡像、(c)透過型電子顕微鏡像; (a)  $9390\text{p}$ 、(b)  $23000\text{p}$ 、(c)  $23000\text{s}$

た。23000p は 200–400 nm 程度、23000s は 20–40 nm 程度であった。23000s は水中で非常に安定であり、数週間経過後も沈殿は生じなかった。 $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子分散液を、これらのカーボン粒子懸濁液、およびバインダー材であるナフィオンと重量比 8:1:1 で混合し、白金電極上に塗布・乾燥させて作用極とした。1 mol/L の水酸化カリウム水溶液を電解質、Hg/HgO を参照極、白金コイルを対極としてサイクリックボルタンメトリー測定、充放電測定、インピーダンス測定を行い、複合体の電気化学特性を評価した。図 4(a)はサイクリックボルタンメトリー測定結果である。すべての複合体で Ni(OH)<sub>2</sub> に特有の酸化還元反応( $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ )に由来するピークが検出された。 $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子/9390p は急峻な酸化ピークを示したことにに対し、 $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子/23000p と  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子/23000s はブロードなピークを示した。ピークのブロードニングは反応物、ここでは  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子への水酸化物イオンの拡散が遅いことを示唆している。すなわち、より小さなカーボン粒子を複合させると粒子間隙は小さくなり、拡散が抑制されたと考えられる。ナノスケールのカーボン粒子を用いることで複合体の電気化学的な挙動が顕著に変わることを見出した。拡散速度の影響は充電容量からも同様の傾向を見出した(図 4(b))。 $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子/9390p は充電速度が遅くなるにしたがって直線的に容量が大きくなった。対して  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子/23000p と  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子/23000s は充電速度へのより強い依存を示し、急激に充電容量が増加した。このような充電容量の顕著な充電速度依存性は、遅い拡散が電気化学反応に大きく寄与していることを示している。インピーダンス測定から求めた電荷移動抵抗は 140  $\Omega$  程度で試料によらずほとんど一定であった。したがって、複合体の電気化学的な性質の差異は、物性の違いではなく、その微細構造に起因した拡散のしやすさから生じたと結論する。

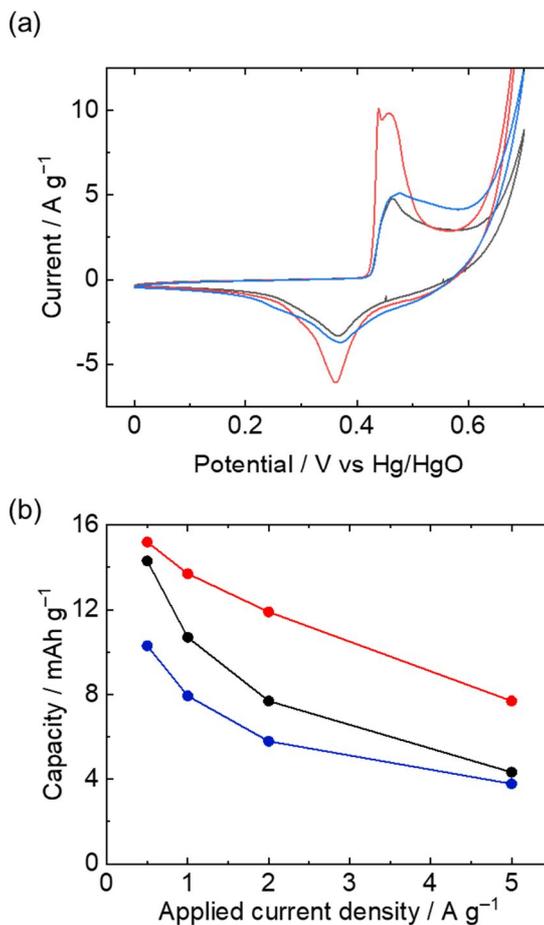


図 4  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子-カーボン複合体の(a) サイクリックボルタンメトリー曲線 (掃引速度: 10 mV/s) および(b)充電容量の電流依存性:  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子/9390p (赤)、 $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子/23000p (青)、 $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子/23000s (黒)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tarutani Naoki, Katagiri Kiyofumi, Inumaru Kei, Ishigaki Takamasa	4. 巻 125
2. 論文標題 Size Effect of Hydroxide Nanobuilding Blocks and Nonionic Block Copolymer Templates on the Formation of Ordered Mesoporous Structures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 4883 ~ 4889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c00713	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 Tarutani Naoki, Sato Riona, Yamazaki Wataru, Katagiri Kiyofumi, Inumaru Kei, Ishigaki Takamasa	4. 巻 13
2. 論文標題 Interconnection of organic-inorganic hybrid nano-building blocks towards thermally robust mesoporous structures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 11446 ~ 11454
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NR08689D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Tarutani Naoki, Honda Yuka, Hamakawa Risa, Uchikoshi Tetsuo, Ishigaki Takamasa	4. 巻 629
2. 論文標題 Shell-thickness control of hollow SiO <sub>2</sub> nanoparticles through post-treatment using sol-gel technique toward efficient water confinement	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 127501 ~ 127501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2021.127501	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 Tarutani Naoki, Uesugi Ryo, Uemura Kensuke, Katagiri Kiyofumi, Inumaru Kei, Takeoka Yukikazu	4. 巻 -
2. 論文標題 Understanding the Electrophoretic Deposition Accompanied by Electrochemical Reactions Toward Structurally Colored Bilayer Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmi.2c04635	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 Tarutani Naoki, Hashimoto Mana, Ishigaki Takamasa	4. 巻 37
2. 論文標題 Organic-Inorganic Hybrid Nanocrystal-based Cryogels with Size-Controlled Mesopores and Macropores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 2884 ~ 2890
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c03112	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8件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 鈴木大雅・小安智士・樽谷直紀・打越哲郎・石垣隆正
2. 発表標題 Nb添加メカノケミカルTiO <sub>2</sub> 粉末の熱処理挙動と光触媒活性
3. 学会等名 第59回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 樽谷直紀・片桐清文・犬丸啓・石垣隆正
2. 発表標題 有機・無機ハイブリッド水酸化ナノ粒子の粒子間結合を利用した熱安定なメソポーラス構造の構築
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

1. 発表者名 樽谷直紀・片桐清文・犬丸啓・加藤龍磨・石垣隆正
2. 発表標題 不均一な化学組成を持った Nb-Ti 系酸化物のメカノケミカル合成と光触媒活性の評価
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

1. 発表者名 樽谷直紀
2. 発表標題 ナノ粒子の液相合成とメソ・マクロ多孔体構築への利用
3. 学会等名 2021年度 第10回グリーンソサエティセミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 樽谷直紀・平木佑佳・片桐清文・犬丸啓
2. 発表標題 多元素を組み合わせた層状水酸化物ナノ粒子の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平木 佑佳・樽谷直紀・片桐清文・犬丸啓
2. 発表標題 多成分系水酸化物ナノ粒子の合成と合金化の試み
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 樽谷直紀
2. 発表標題 水酸化物ナノ粒子の液相合成とメソ・マクロ構造体構築への利用
3. 学会等名 2021年日本化学会中国四国支部大会 高知大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村奏太・樽谷直紀・片桐清文・犬丸啓
2. 発表標題 遷移金属水酸化物ナノ粒子の合成と電気化学特性の調査
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022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
---------	---------