

整理番号	2019-J-112	報告者氏名	樽谷直紀
------	------------	-------	------

研究課題名

優れた酸素生成触媒機能の発現に向けたナノ界面の制御

<代表研究者> 機関名：広島大学 職名： 氏名：樽谷直紀

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

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、これらに関わる酸素生成反応(Oxygen Evolution Reaction, OER) ($4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$)の効率的な進行が望まれている。OERは4電子反応であり、反応経路が複雑なため、効率的な反応進行のためには触媒の活用が不可欠である。また、生成物であるO₂を効率よく材料外部に導かなければならず、材料の微細構造を精密に設計することが求められる。

高いOER触媒活性と安定性を示す層状金属水酸化物(Layered Metal Hydroxides, LMHs)は、近年、注目されている材料の一つである。一般にLMHsは導電性が乏しいため、機能性を最大限に活用するには導電材と複合化する必要がある。複合化においては、LMHsと導電材の界面設計はもとより、溶液・イオンの拡散を促すために、μmからnmサイズの細孔を導入しなければならない。LMHs材料の既存研究では、層構造を剥離したナノシート(大きさ数百nm、厚み<0.5nm)が用いられてきた。しかし、ナノシートは異方的な形状であり、積層状に凝集してしまうために微細構造の制御は困難である。また、トップダウン的に微細なナノシート(ナノドット)を合成することは困難であり、優れた触媒活性の発現には課題があった。本研究では、直径5nm以下の微細な各種ナノドット(LMHs、カーボン)をボトムアップ型のアプローチにより合成、利用することで、階層的な細孔構造を有する複合体材料の開発を目指す。本報告では、LMHsナノドットと種々の大きさを持つカーボン粒子を組み合わせた複合体の電気化学特性について調査した。

ボトムアップ合成法によって直径2nm程度のNi(OH)₂型LMHsナノドットを得た。グラファイトの電気化学的な破碎現象を利用することで、数μm、数百nm、数十nmのカーボン粒子を調整し、これらをそれぞれLMHsナノドットと混合、乾燥させ複合体を得た。サイクリックボルタメトリー測定、充放電測定、インピーダンス測定によって、複合体の電気化学特性を評価した。より小さなカーボン粒子を用いると電気化学反応における拡散の寄与が大きくなることがわかった。これを踏まえ、次年度はナノドットの連結や自発的な集合、あるいはテンプレート材を利用した手法によって多孔体化を進め、電気化学特性に優れた材料を開発する。

<研究発表 (口頭、ポスター、誌上別) >

【口頭発表】

1. 中村さくら, 樽谷直紀, 石垣隆正, “液相レーザーアブレーション法による炭酸カルシウム微粒子合成”, 無機マテリアル学会第 139 回講演会 (2019, 11 月, 宮城)
2. Naoki Tarutani, Yasuaki Tokudome, Matias Jobbagy, Galo J. A. A. Soler-Illia, Masahide Takahashi, “Hetero-nanointerfaced microparticles composed of metal hydroxide nanocrystals toward improved electrochemical properties”, The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (Nov. 2019, Tottori)
3. 加藤 龍磨, 樽谷直紀, 小安智士, 石垣隆正, 打越哲郎, “メカノケミカル法合成 Nb-TiO₂ 光触媒の高温熱処理と可視光活性”, 第 58 回セラミックス基礎科学討論会 (2020, 1 月, 愛知)
4. 樽谷直紀, 片桐清文, 犬丸啓, 石垣隆正, “有機-無機ハイブリッド水酸化物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”, 日本セラミックス協会 2021 年年会 (2021, 3 月, オンライン)
5. 樽谷直紀, 平木佑佳, 片桐清文, 犬丸啓, “多元素を組み合わせた層状水酸化物ナノ粒子の合成”, 日本セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム (2021, 9 月, オンライン)
6. 木村奏太, 樽谷直紀, 片桐清文, 犬丸啓, “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”, 第 60 回セラミックス基礎科学討論会 (2022, 1 月, 熊本)

【ポスター】

1. 平木佑佳, 樽谷直紀, 片桐清文, 犬丸啓, “多成分系水酸化物ナノ粒子の合成と合金化の試み”, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ (2021, 10 月, オンライン)

【誌上】

1. N. Tarutani*, M. Hashimoto, T. Ishigaki, “Organic-Inorganic Hybrid Nanocrystal-based Cryogels with Size-Controlled Mesopores and Macropores”, *Langmuir*, **2021**, *37*, 2884–2890.
2. N. Tarutani*, K. Katagiri, K. Inumaru, T. Ishigaki, “Size Effect of Hydroxide Nano-Building Blocks and Nonionic Block Co-Polymer Templates on the Formation of Ordered Mesoporous Structures”, *J. Phys. Chem. B*, **2021**, *125*, 4883–4889.
3. N. Tarutani*, R. Sato, W. Yamazaki, K. Katagiri, K. Inumaru, T. Ishigaki, “Interconnection of Organic-Inorganic Hybrid Nano-Building Blocks Towards Thermally Robust Mesoporous Structures”, *Nanoscale*, **2021**, *13*, 11446–11454.
4. N. Tarutani*, R. Kato, T. Uchikoshi, T. Ishigaki*, “Spontaneously Formed Gradient Chemical Compositional Structures of Niobium Doped Titanium Dioxide Nanoparticles Enhance Ultraviolet- And Visible-Light Photocatalytic Performance”, *Sci. Rep.*, **2021**, *11*, 15236.
5. N. Tarutani*, Y. Honda, R. Hamakawa, T. Uchikoshi, T. Ishigaki*, “Shell-thickness control of hollow SiO₂ nanoparticles through post-treatment using sol-gel technique toward efficient water confinement”, *Colloids Surf., A*, **2021**, *629*, 127501.

<研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は 2000 字程度) >

【目的】

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、これら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ている。OER は 4 電子反応であり、反応経路が複雑なため、効率的な反応進行のためには触媒の活用が不可欠である。また、生成物である O_2 を効率よく材料外部に導かなければならず、材料の微細構造を精密に設計することが求められる。

高い OER 触媒活性と安定性を示す層状金属水酸化物(Layered Metal Hydroxides, LMHs)は、近年、注目されている材料の一つである。一般に LMHs は導電性が乏しいため、機能性を最大限に活用するには導電材と複合化する必要がある。複合化においては、LMHs と導電材の界面設計はもとより、溶液・イオンの拡散を促すために、 μm から nm サイズの細孔を導入しなければならない。LMHs 材料の既存研究では、層構造を剥離したナノシート(大きさ数百 nm 、厚み $< 0.5 \text{ nm}$)が用いられてきた。しかし、ナノシートは異方的な形状であり、積層状に凝集してしまうために微細構造の制御は困難である(図 1)。また、トップダウン的に微細なナノシート(ナノドット)を合成することは困難であり、優れた触媒活性の発現には課題があった。本研究では、直径 5 nm 以下の微細な各種ナノドット(LMHs、カーボン)をボトムアップ型のアプローチにより合成、利用することで、階層的な細孔構造を有する複合体材料の開発を目指す。本報告では、LMHs ナノドットと種々の大きさを持つカーボン粒子を組み合わせた複合体の電気化学特性について調査した。

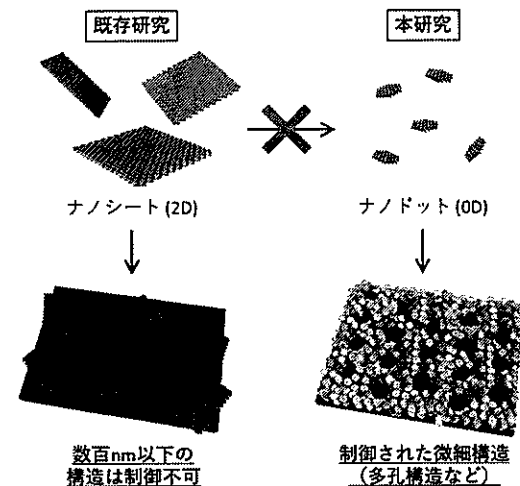


図1 ナノドットを用いた材料設計の利点

【結果、考察】

LMHs ナノドットと種々の大きさを持つカーボン粒子を組み合わせた複合体の電気化学特性

申請者の既報論文[*Chem. Mater.*, 2019, 31, 322.]にしたがって $\text{Ni}(\text{OH})_2$ をベースとした LMH (Ni-LMH) を合成した。得られた粒子はおよそ 2 nm の大きさであった(図 2)。カーボン材料は他グループの報告している、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 V を印加した。攪拌しながら 120 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、 $9390 \times g$ での沈殿物 (9390p)、 $23000 \times g$ での沈殿物 (23000p)、 $23000 \times g$ での上澄み (23000s) 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。 9390p が最も大きく $10 \mu\text{m}$ を超える大きさの粒子であった。 23000p は $200\text{--}400 \text{ nm}$ 程度、 23000s は $20\text{--}40 \text{ nm}$ 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。

Ni-LMH ナノドット分散液を、これらのカーボン粒子懸濁液、およびナフィオンと重量比 $8:1:1$ で混合し、白金電極上に塗布・乾燥させた。KOH 電解質中で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。

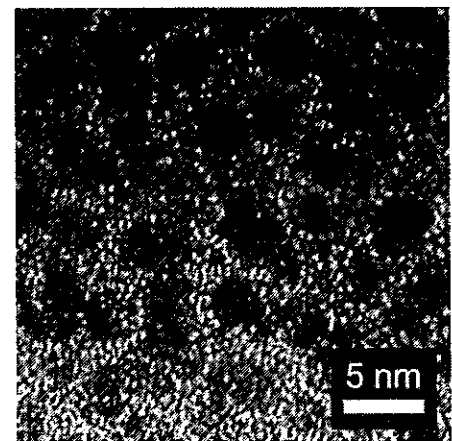


図2 合成した Ni-LMH ナノドットの TEM

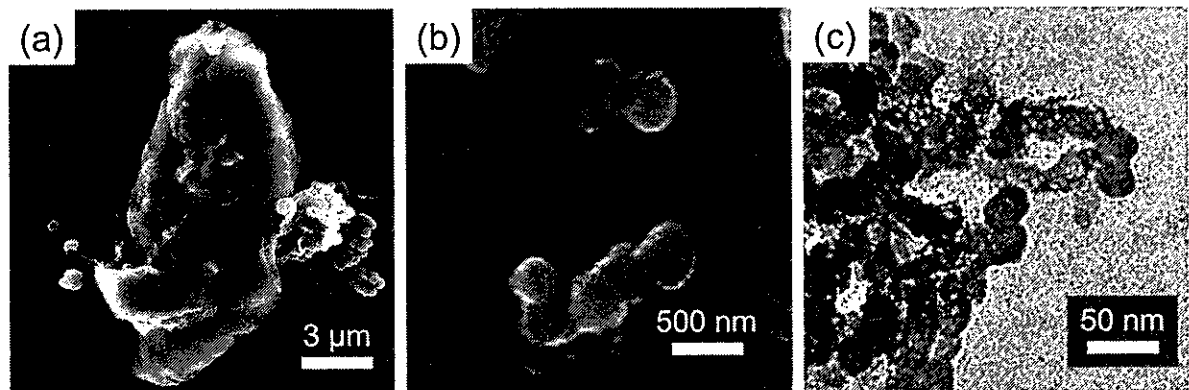


図3 合成したカーボン材料の(a)(b) SEM 像、(c) TEM 像 (a) 9390p, (b) 23000p, (c) 23000s

図4a 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 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に特有の酸化還元反応 ($\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^-$) に由来するピークが検出された。Ni-LMH/9390p は急峻な酸化ピークを示したことにに対し、Ni-LMH/23000p と Ni-LMH/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 OH イオンの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ へ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 4b)。Ni-LMH/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 Ni-LMH/23000p と Ni-LMH/23000s は充電速度へのより強い依存性を示し、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 140Ω 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。

Ni-LMHs ナノドットの表面環境の制御と電気化学特性への影響評価

ナノ粒子は表面エネルギーが大きく凝集しやすいために、有機分子に代表される表面保護剤の導入が不可欠である。一方で電気化学反応は粒子と溶液との界面で生じるため、導入した表面保護剤は電気化学特性に大きな影響を与えると予想される。そこで本項では、種々の異なる表面保護剤を修飾した Ni-LMHs ナノドットの合成とその評価をめざした。

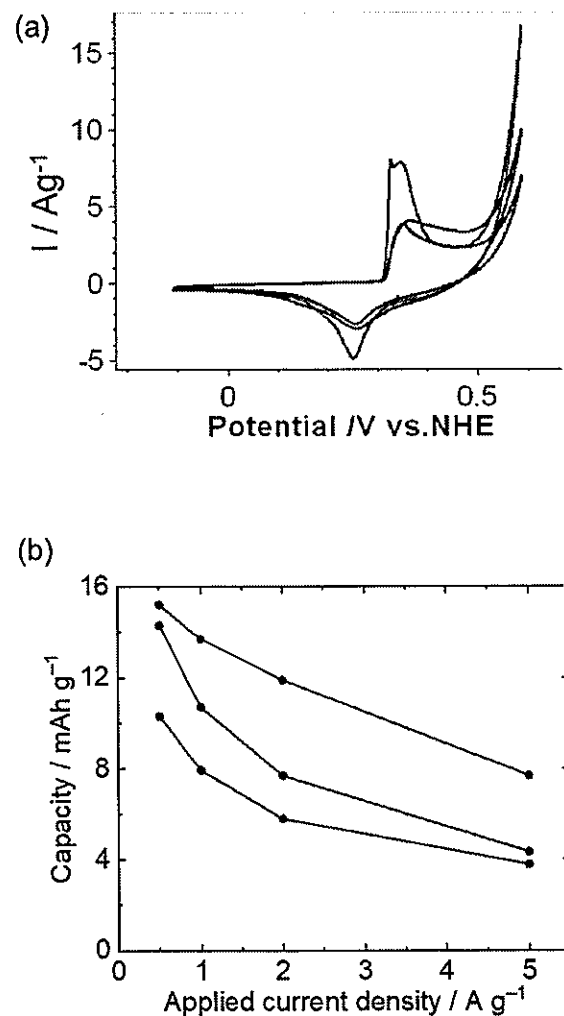


図4 Ni-LMH ナノドット-カーボン複合体の(a)サイクリックボルタンメトリー曲線および(b)充電容量の電流依存性: Ni-LMH-9390p (赤)、Ni-LMH-23000p (青)、Ni-LMH-23000s (黒)

ナノドット合成の際に表面保護剤として炭素鎖が異なる飽和カルボン酸 ($C_nH_{2n+1}COOH$, $n=1-8$) を添加した (サンプル ID: $C_nNi-LMH$, $n=1-8$)。得られたナノドット分散液を乾燥し、分析した。図 5a は XRD 測定結果である。添加した飽和カルボン酸の大きさにしたがって積層方向である 001/回折のピーク位置が低角度に現れた。図 5b に面間隔と飽和カルボン酸の炭素鎖の関係をプロットした。分子の大きさと水酸化物層の厚みを考慮すると、層間には 2 層のアニオン分子層が存在すると考えられる。ここで、炭素鎖の数に応じて面間隔が直線的に大きくなっていることから、層間でのアニオン分子の並びは添加する分子に依存せず同環境であることが示唆された。ナノドットの大きさは TEM 観察および小角 X 線散乱測定 (SAXS) から見積もった。 $C_nNi-LMH$ の TEM 像は表面修飾された粒子に特徴的な、個々が独立して凝集体は観察されなかった。各試料の TEM 像から、少なくとも 100 個の粒子を抽出して平均粒径を算出した。図 6a に示した通り、いずれの試料においても 1.7 nm 程度であり、用いる飽和カルボン酸の炭素鎖の長さは粒径に影響しないことが示された。一方で SAXS 測定結果においては修飾する飽和カルボン酸の炭素鎖が長くなるほど、粒径が大きくなる傾向が見積もられた (図 6b)。TEM 観察では、電子密度の小さい有機分子は一般に観察しづらく、したがって LMH ナノドットのみが見えていると推察する。一方で SAXS 測定では分散媒であるエタノールと表面修飾している有機分子の電子密度差は十分に大きく、LMH ナノドットに表面修飾した有機分子の大きさが加味されて算出されたと考える。まとめると、TEM 観察と SAXS 測定を併用することで $Ni-LMH$ ナノドットの大きさを変えることなく、様々な表面修飾分子を導入することができた。現在、これら作り分けた粒子の電気化学特性を検討している。より短い分子を修飾したナノドットほど、より大きな電気化学応答を示すことを明らかにしつつある。定電位測定や充放電測定によってレドックス反応への影響を、リニアスイープボルタンメトリー測定によって酸素生成反応触媒能への影響をそれぞれ調査している段階である。

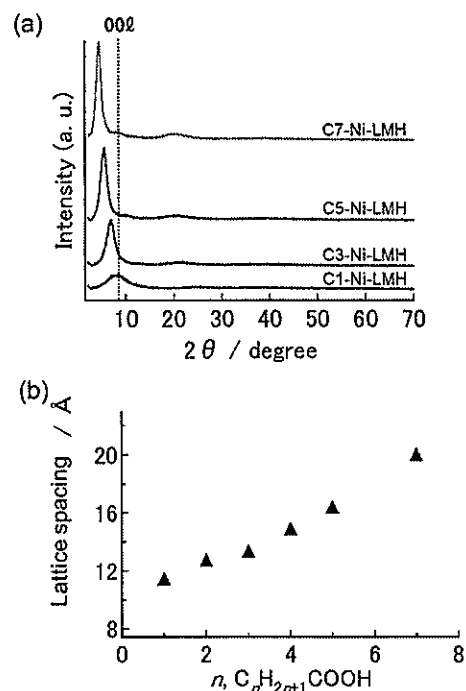


図 5 (a) $C_nNi-LMH$ の XRD パターン、および (b) 001/回折ピークから算出した面間隔と飽和カルボン酸の炭素鎖の関係

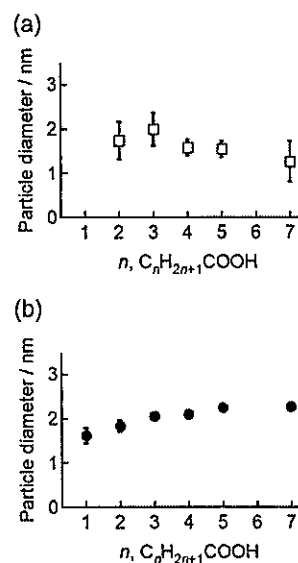


図 6 (a) TEM 観察、および (b) SAXS 測定から算出した $C_nNi-LMH$ の 1 次粒子径と飽和カルボン酸の炭素鎖の関係