

金属水酸化物の単層ナノ粒子を利用した 界面電気化学反応の探求

樽谷直紀*

Probing Interfacial Electrochemical Reactions via Monolayer Metal Hydroxide Nanoparticles

Naoki TARUTANI*

Layered Metal Hydroxides (LMHs) are promising low-cost electrocatalysts, however, inconsistent reports regarding measuring condition effects hinder a unified mechanistic understanding. This study employs ~2.5 nm single-layer LMH nanoparticles to establish clear design principles by evaluating their intrinsic activity. The nanoparticles were synthesized and immobilized on COOH-modified gold electrodes to form single-particle-layer films. Unlike traditional aggregates, which suffer from poor ion diffusion and electrode contact, these films achieved a 90% reaction rate and a 250-fold increase in mass-normalized current density at 1.8 V (vs. RHE). This demonstrates that morphology significantly dictates apparent activity. By utilizing these single-particle-layer films, the research successfully isolates intrinsic catalytic performance from aggregation effects.

1. 研究背景と目的

H₂ は再生可能エネルギーとして有望な資源であり、製造方法のひとつは水の電気分解である。この水電解での H₂ 製造においては対反応である O₂ 生成反応 (OER) の進行が遅く、プロセス全体のボトルネックである。OER を活性化する触媒として貴金属化合物は有用であるが高価で埋蔵量が少ない。そのため代替材料の探索が盛んに進められており、中でも層状金属水酸化物 (LMH) は注目度が高い材料である。LMH は 2 価金属水酸化物が基本組成の層状結晶である (図 1)。この LMH をナノシート状にすると、塩基性水溶液の水電解において高い OER 触媒活性を示すと発見されて以来¹⁾、爆発的に研究人口が増加している。ここで化学組成に注目すると、Ni (II) と Fe (III) からなる LMH が最も OER 触媒活性が高いとされている。この LMH において O₂ 生成に至る反応過程は 2 段階あり、(1) Ni サイトの酸化反応 Ni(OH)₂ + OH⁻ → NiOOH + H₂O + 4e⁻ に続いて、(2) 水の電解反応 4OH⁻ → O₂ + 2H₂O + 4e⁻ が進行する。ここで、塩基溶液中に共存する対カチオン種 (K⁺ など) が酸化反応に関与し、OER 触媒活性に

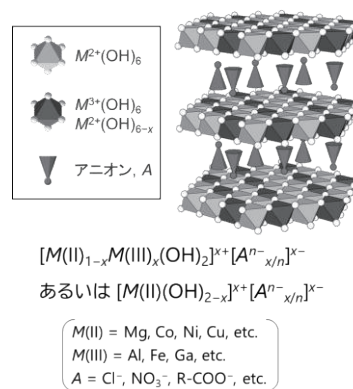


図 1 LMH の結晶構造模式図と化学組成。

も影響することが報告されている。しかし、対カチオン種のイオン半径が大きいほど活性が下がる報告²⁾と活性が上がる報告³⁾の両者があり、触媒メカニズムの一意的な理解に至っていない。現状は研究者ごとに異なる触媒モデルをもとにした材料設計や計算科学駆動型の材料探索がなされており、大きな課題を抱えている。本研究では、単層かつ 2 nm 程度の微小な LMH 粒子 (以降、LMH 単層ナノ粒子とする) を触媒材料とすることで LMH の酸化反応および OER 活性を明確にし、高い触媒活性を与える LMH 材料の設計指針を与えることを目的とする。

2. 実験方法

LMH 単層ナノ粒子は既報⁴⁾を参考に合成した。金属塩化物をエタノールに溶解させ、アクリル酸を添加して前駆体溶液とした。ここに酸化プロピレンを添加して 25 °C で 20 時間以上静置した。得られた分散液を 30 kPa まで減圧して酸化プロピレンを取り除くことで反応をクエンチし、LMH 単層ナノ粒子分散液とした。電気化学測定のためにナノ粒子担持電極を作製した。まず、種々の Au 基板をピラニア溶液で洗浄し、3-メルカプトプロピオン酸溶液に 30 分以上浸漬して分子修飾電極とした。これを洗浄、乾燥してナノ粒子分散液に浸漬して作用極とした。

2026年3月4日 受理

* 豊田理研スカラー

広島大学大学院先進理工系科学研究科応用化学プログラム

電気化学測定は三電極系で実施した。対極はPt コイル、参照極はHg/HgO、電解質は1 mol L⁻¹のKOH水溶液を用いた。電解質は水酸化ニッケルを利用してFe イオンを事前に除去しており、測定前に10分間N₂バブリングを行った。一部の測定においてはネルンストの式にしたがって電位を可逆水素電極電位 (RHE) に換算した。比較試料として、分散液を電極上に塗布、乾燥する一般的な手法によっても作用極を作製した。なお、この試料は凝集体と呼称する。

3. 実験結果と考察

典型例としてNi系LMH単層ナノ粒子の場合の結果を示す。ナノ粒子のサイズは小角X線散乱測定から2.5 nm程度と算出され、溶液中で単層状態で分散していることが明らかになった。ここに分子修飾電極を浸漬して、洗浄、乾燥して偏光高感度赤外反射スペクトルを取得した。COOH基が表面露出する3-メルカプトプロピオン酸溶液で修飾した電極の場合、ナノ粒子に帰属される吸収バンドが検出された一方で、CH₃基が表面露出するプロパンチオールを修飾した電極を用いた場合にはナノ粒子に由来する吸収バンドは見られなかった(図2)。この結果はCOOH基がナノ粒子と相互作用することで電極上に固定化されたことを示唆している。水晶振動子マイクロバランスから重量を測定して被覆率を算出する80%以上がナノ粒子で覆われていることが明らかになった。原子間力顕微鏡による表面分析とあわせると、電極上においてナノ粒子は単粒子膜を形成したと考えられる。得られた単粒子膜の電気化学特性を評価した。図3はサイクリックボルタンメトリー測定の結果である。0.43 V (vs Hg/HgO)および0.38 V付近にNi種の酸化還元反応によるピークが認められた。このピーク面積から反応率を算出すると90%以上であった。一方で比較として同じナノ粒子の分散液を電極に滴下・乾燥した作製した凝集体評価すると、反応率は5%以下だった。反応率の低下は一般的に、反応に必要なOH⁻イオンの拡散が不十分であることや電極との接触が乏しいことが挙げられる。開発した単粒子膜形態においては、これらイオンの拡散や電極との接触が大きく改善していることを示唆している。掃引速度を変え、酸化電流ピークと掃引速度の平方根のプロットから単粒子膜では拡散の影響が小さいことも明らかになった。これら試料のリニアスイープボルタンメトリー測定結果を図4に示す。いずれの試料においても高電位に掃引すると電流値の指数関数的な増加が見られ、水電解による酸素生成反応が進行したことが示唆された。ここで、縦軸の電流密度は触媒重量で規格化しており、1.8 V (vs RHE) において単粒子膜は凝集体よりも250倍大きな重量規格化電流密度を示した。以上の結果は、材料の形態が見かけの活性を大きく左右することを示している。化学組成をNi系からNi-Co系やNi-Fe系に変えた場合にも同様の傾向が得られ、単粒子膜を用いることで凝集体形態に左右されない本質的な触媒活性を評価できることを見出した。

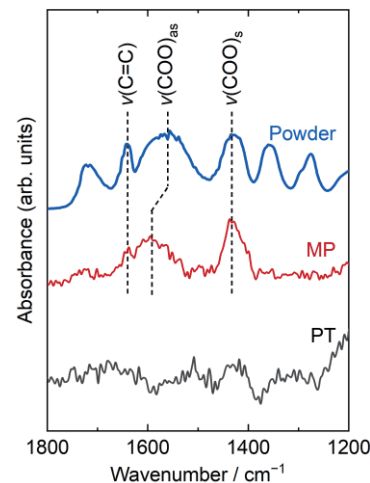


図2 プロパンチオール (PT, 黒) および3-メルカプトプロピオン酸 (MP, 赤) 修飾電極をナノ粒子分散液に浸して作製した試料の高感度偏光赤外反射吸収スペクトル (Powder (青) はナノ粒子粉体のみの参照スペクトル)。

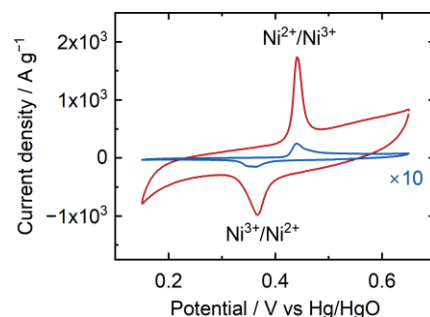


図3 Ni系MHSの単粒子膜 (赤) および凝集体 (青) のサイクリックボルタンメトリー曲線。凝集体の結果は値を10倍にして表示している。

4. まとめと今後の展望

本研究では単層MHSナノ粒子を用いた単粒子膜の作製およびその電気化学特性の評価を報告した。一般的な触媒作製法で得られた凝集体と比較して、単粒子膜は優れた酸化還元特性、酸素生成反応触媒能を示した。この形態制御に基づいた電気化学特性の評価によって、凝集体の影響を排除した本質的な活性評価が可能である。今後はMHSの化学組成の詳細な検討や電解質中のカチオン種の影響、電極との界面接合などが触媒性能におよぼす効果を個々に検証し、優れた材料の設計指針を明らかにしていく。

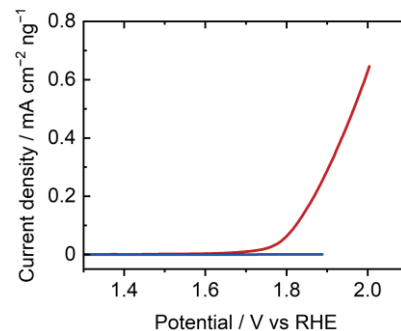


図4 Ni系MHS単粒子膜 (赤) および凝集体 (青) のリニアスイープボルタンメトリー曲線。

REFERENCES

- 1) F. Song and X. Hu, *Nat. Commun.*, **5** (2014) 4477.
- 2) C. Yang, O. Fontaine, J.-M. Tarascon and A. Grimaud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56** (2017) 8652.
- 3) A. C. Garcia, T. Touzalin, C. Nieuwland, N. Perini and M. T. M. Koper, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (2019) 12999.
- 4) N. Tarutani, S. Kimura, T. Sakata, K. Suzuki, K. Katagiri and K. Inumaru, *ACS Mater. Lett.*, **4** (2022) 1430.