

層端面を豊富に有する柱状層状金属水酸化物を用いた水電解用電極触媒の開発

信州大学 アクア・リジェネレーション機構

村松 佳祐

1. はじめに

再生可能エネルギーの大量導入に向けて、電力を水素などの化学エネルギーへ変換・貯蔵する水電解技術の重要性が高まっている。特に、アルカリ水電解は高価な貴金属触媒に依存しない水素製造法として期待されており、その高効率化にはアノード反応である酸素発生反応（Oxygen Evolution Reaction, OER）を促進する電極触媒の開発が不可欠である。OER は多電子・多段階反応であるため大きな過電圧を要し、水電解全体のエネルギー効率を制限するプロセスとなっている。低過電圧で高い酸素発生電流を示し、かつ長時間安定に動作する非貴金属系電極触媒の創出が求められている。

Ni、Co、Fe などを含む遷移金属水酸化物およびオキシ水酸化物は、アルカリ水溶液中で高い OER 活性を示す代表的な非貴金属系触媒である¹⁻²。金属イオンが水酸化物イオンを介して二次元的に連結した層構造を有し、組成制御やナノ構造化によって触媒特性を向上できることから、広く研究されている。従来の触媒設計では、金属組成の最適化、比表面積の増大、導電性の向上などが主な指針とされてきた。一方で近年、触媒反応を実際に担う局所構造に注目が集まり、層状金属水酸化物では層の基底面だけでなく、結晶終端に相当する層端面、すなわちエッジが重要な反応場として機能することが明らかになりつつある³⁻⁴。

層状金属水酸化物のエッジでは、基底面とは異なる配位環境や結合様式を持つ M-OH 種が存在する。特に酸化反応条件下では、エッジ近傍において高原子価金属種が比較的低電位で形成され、OER などの酸化反応を促進する活性点として働く可能性がある⁵。しかし、一般に層状化合物は基底面が熱力学的に安定であるため、二次元方向に発達した板状結晶として成長しやすい。この場合、結晶外表面の大部分は基底面で構成され、反応に有効なエッジの露出割合は限られる。エッジが高い触媒活性を有していたとしても、通常の板状粒子では材料全体の触媒性能を支配するほど十分に活用することが難しい。そこで本研究では、申請者が独自に見出した金属-ジアミン錯体を原料とする層状金属水酸化物の積層方向への異方成長法⁶に着目した。積層方向へ発達した柱状層状金属水酸化物であれば、結晶外表面に占めるエッジサイトの割合を大きく増加させることができる。特に本研究期間では柱状層状金属水酸化物の更なる形態制御とエッジを活用したアルカリ水電解用電極触媒の開発に取り組んだ（図 2）。

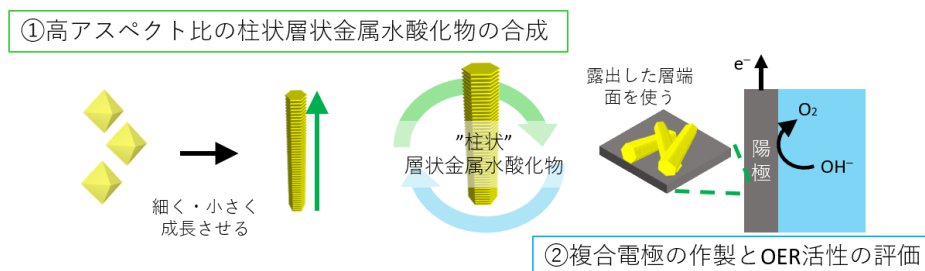


図 1. 本研究の概要

2. 研究方法

本研究では、層端面 (=エッジサイト) を最大限活用した高活性な電極触媒の創製のために、以下の二つの項目に沿って研究を進めた。

①柱状層状金属水酸化物の合成法の深化

層状金属水酸化物のエッジ特性をより顕在化させるため、柱状結晶のアスペクト比を増大させる合成条件を検討した。ここでいうアスペクト比は、面内方向サイズに対する積層方向サイズの比として定義した。これまで我々が合成してきた柱状層状金属水酸化物のアスペクト比は約 2 であり⁶、結晶外表面に占めるエッジの割合は約 80%と見積もられる。一方、柱状結晶の幾何形状に基づいて

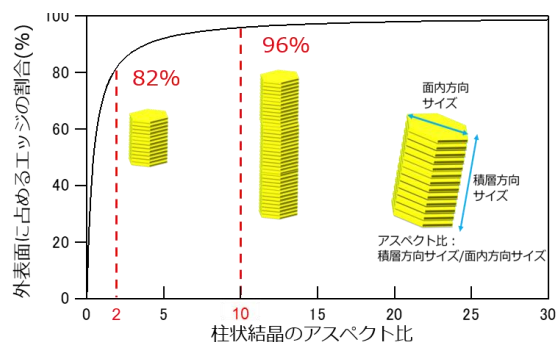


図 2. アスペクト比と露出エッジ割合の関係

アスペクト比とエッジ露出割合の相関を計算すると、アスペクト比が 10 を上回ると、外表面に占めるエッジの割合は約 96%に達し、結晶外表面のほぼ全体がエッジで構成されることがわかる (図 2)。アスペクト比 10 以上の柱状層状金属水酸化物を合成できれば、通常の板状結晶に比べて、層状金属水酸化物のエッジに由来する性質をより強く反映した材料評価が可能になると考えられる。本研究では、金属-ジアミン錯体を原料とする異方成長法を基盤として、錯体濃度、配位子/金属比、反応温度などの合成条件を再検討し、特に水酸化コバルトを対象として、柱状層状金属水酸化物のさらなる高アスペクト比化を目指した。

②複合電極の設計と OER 活性評価

得られた柱状層状金属水酸化物について、エッジに由来する化学的・電気化学的性質を評価するとともに、アルカリ水電解アノード触媒としての性能を検討した。まずこれまで合成してきたアスペクト比が約 2 程度の柱状水酸化ニッケルをモデル材料として用い、アルカリ水溶液中での酸化還元挙動を評価した。Ni(OH)₂/NiOOH に対応する酸化還元応答に加え、柱状化によって顕在化すると考えられる低電位側の酸化挙動に着目し、層端面に由来する反応性や酸化還元サイクルに対する安定性を調べた。さらに、柱状層状金属水酸化物を導電助剤と複合化して電極を作製し、アルカリ水溶液中で OER 触媒性能を評価した。リニアスイープボルタンメトリーにより、OER に対する電流応答を評価し、露出エッジ割合の大きな柱状層状金属水酸化物が水電解用電極触媒として有効であるかを検証した。

3. 露出エッジ割合が大きい柱状層状水酸化コバルトの合成

錯体濃度を高めることで、結晶成長に利用可能な金属イオンの総量が増加し、積層方向への異方成長が進行する過飽和状態をより長く維持できると考えた。CoCl₂·6H₂O 水溶液と N,N'-ジメチルエチレンジアミン (NN'-dmeda) 水溶液を室温で混合し、Co-ジアミン錯体溶液を調製した。配位子/金属比([NN'-dmeda]/[Co²⁺])は 3 に固定し、混合後の[Co²⁺]濃度

を 0.05、0.10、0.15、0.25 mol L⁻¹ と変化させた。得られた混合溶液をオートクレーブ中で 120 °C、24 時間加熱し、生成物をろ過、純水洗浄、減圧乾燥することで粉末試料を得た。

得られた試料の粉末 X 線回折パターンでは、いずれの回折ピークも β -Co(OH)₂ に帰属され、結晶性の副生成物は確認されなかった。SEM 観察の結果、従来の条件である [Co²⁺] = 0.05 mol L⁻¹ では、既報⁶と同様にアスペクト比が概ね 2 程度の柱状結晶が得られた。一方、錯体濃度を 0.10 mol L⁻¹ および 0.15 mol L⁻¹ へ増加させると、極めて細長い柱状 β -Co(OH)₂ 結晶が生成した。特に [Co²⁺] = 0.10 mol L⁻¹ の条件では、短軸方向の長さが約 0.5 μ m、長軸方向の長さが 10–25 μ m 程度の細長い柱状結晶が観察され、個々の結晶ではアスペクト比が 10 を大きく上回るものも確認された (図 3)。錯体濃度を適切に増加させることで、面内方向の成長が抑制される一方、積層方向への成長が著しく促進され、これまでよりも大きなアスペクト比を有する柱状層状水酸化コバルトを得ることができた。

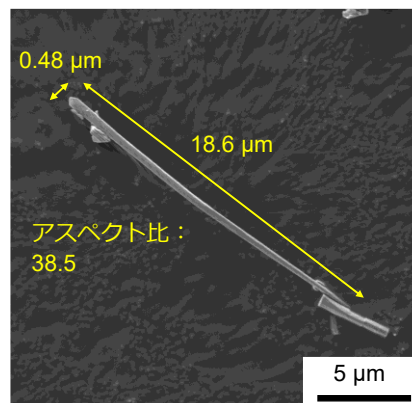


図 3. 高アスペクト比の柱状結晶の SEM 像

得られた細長い柱状結晶が層状結晶の積層方向へ成長したものであることを確認するため、TEM 観察および電子線回折を行った。その結果、柱状結晶の長軸方向が β -Co(OH)₂ の [001] 方向、すなわち積層方向に対応することが示された。したがって、本条件で得られた高アスペクト比結晶は、単に一次元状の副生成物ではなく、層状 β -Co(OH)₂ が積層方向に沿って優先的に異方成長した柱状層状結晶であると判断した。

さらに錯体濃度を 0.25 mol L⁻¹ まで高めると、細長い柱状結晶は生成せず、数 μ m から数十 μ m オーダーの塊状の結晶が主に得られた。この結果は、錯体濃度を単純に高めればアスペクト比が連続的に増加するわけではなく、積層方向への異方成長を促進するためには適切な濃度範囲が存在することを示している。錯体濃度の増加に伴って収率が低下する傾向も確認されており、高濃度条件では錯体の安定性が増加し、金属イオンの供給量または供給速度が低下した可能性がある。

得られた高アスペクト比柱状結晶の形成には、らせん成長機構が関与している可能性が示唆された。らせん転位を起点とする結晶成長では、転位中心部と外周部の成長速度差によって一次元的な異方成長が進行することが知られている⁷⁻⁹。本合成系では金属-ジアミン錯体から金属イオンが徐々に放出されることで、らせん成長を駆動力とした積層方向への成長に適した過飽和状態が維持されたと考えられる。実際に、[Co²⁺] = 0.10 mol L⁻¹ で得られた柱状 β -Co(OH)₂ の TEM 像では、柱状結晶の中心に長軸方向へ沿った黒い線状コントラストが観察された (図 4)、この特徴はらせん転位を含む一次元結晶で報告さ

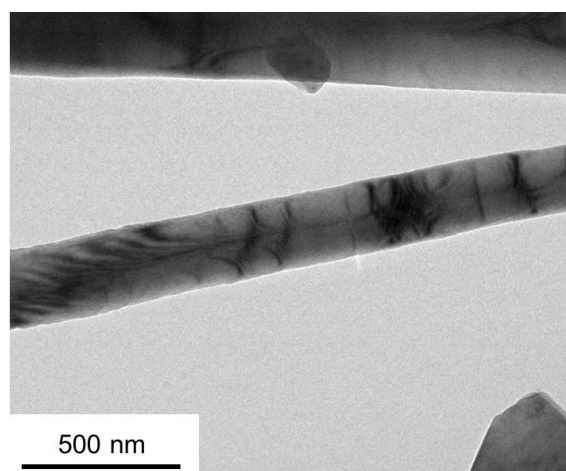


図 4. 高アスペクト比の柱状結晶の TEM 像

らせた (図 4)、この特徴はらせん転位を含む一次元結晶で報告さ

れる転位コアの像と類似していた¹⁰⁻¹¹。したがって、本条件で得られた高アスペクト比柱状 β -Co(OH)₂ は、らせん転位を伴う成長機構によって生成した可能性がある。これらの一連の成果は日本セラミックス協会秋季シンポジウム、18th International Clay Conferences、6th International Conferences on Nanoporous Materials で発表した。今後は異方成長が促進される条件をモデル化に向けて過飽和度の時間変化を定量化するために、錯体濃度を変化させた際の錯形成反応の見かけの安定度定数を算出する予定である。これにより組成が異なる場合でも異方成長を導く条件の設定が可能となる。

4. 柱状水酸化ニッケルのアルカリ水電解アノード触媒評価

アルカリ水溶液中の 0.9–1.5 V vs. RHE におけるサイクリックボルタンメトリーにより、柱状および板状水酸化ニッケルの酸化還元挙動を比較した。結晶形状を問わず Ni(OH)₂/NiOOH に対応する酸化還元応答が確認された。一定サイクル後の CV から、柱状水酸化ニッケルの場合では、1.4 V vs. RHE 付近にいて、エッジに存在する Ni の酸化反応に帰属されるショルダーピーク⁵が顕著に出現する傾向があった。

電位範囲を 1.0–1.7 V vs. RHE とし OER 活性を評価したところ、CV における容量成分、すなわち電気化学的な表面積を反映する領域の電流値は、板状試料が優位に大きかった。これは SEM 像から確認できる粒子サイズから推察される表面積の差と整合する。一方で、OER 領域では柱状水酸化ニッケルの方が板状試料よりも大きな電流値を示した(図5)。以上の結果は、柱状化により露出したエッジが OER 応答に優位に寄与している可能性を示している。今後エッジそのものの面積比活性を厳密に分離して定量するために、アスペクト比が異なる板状・柱状試料を作製し、体系的な変化を評価する予定である。またこれらの結果は 2026 電気化学秋季大会で発表予定である。

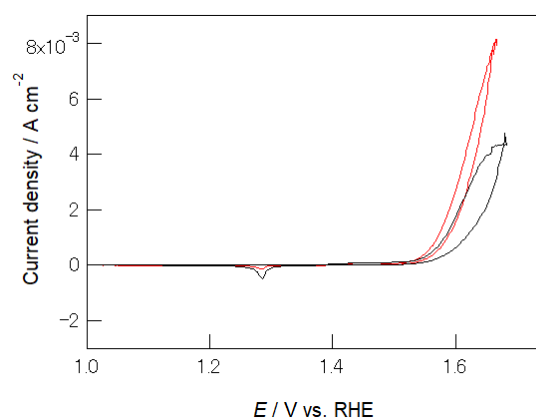


図5. (赤) 柱状水酸化ニッケル、(黒) 板状水酸化ニッケルの OER 領域のサイクリックボルタモグラム

5. まとめ

本研究では、層状金属水酸化物のエッジを活用したアルカリ水電解アノード触媒の開発を目指し、柱状層状金属水酸化物の合成と電気化学評価を行った。錯体濃度を制御することで、従来よりも高いアスペクト比を有する柱状 β -Co(OH)₂ を合成でき、結晶外表面の大部分がエッジで構成される形態を実現した。また、TEM 観察および電子線回折から、柱状結晶が層状構造の積層方向へ異方成長したものであることを確認し、らせん成長機構の関与も示唆された。さらに、柱状水酸化ニッケルの OER 触媒特性を評価したところ、板状試料と比較して高い OER 電流応答を示し、エッジ露出割合の増大が OER 触媒性能向上に寄与する可能性が示された。今後は、柱状結晶の形態均一性や複合電極設計をさらに最適

化するとともに、反応中のエッジ構造の安定性や、エッジと基底面の寄与をより明確に切り分ける評価を進め、エッジ駆動型金属水酸化物触媒としての設計指針を確立する。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025年度前期研究助成を受けて実施されました。多大なご支援とご協力に対して、この場をお借りして深く感謝申し上げます。

参考文献

1. X. Lu, H. Xue, H. Gong, M. Bai, D. Tang, R. Ma and T. Sasaki, *Nanomicro Lett.*, **12**, 86, (2020).
2. H. Yin and Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 4873, (2016).
3. S. Wang, Q. Jiang, S. Ju, C.-S. Hsu, H. M. Chen, D. Zhang and F. Song, *Nat. Commun.*, **13**, 6650, (2022).
4. J. T. Mefford, A. R. Akbashev, M. Kang, C. L. Bentley, W. E. Gent, H. D. Deng, D. H. Alsem, Y.-S. Yu, N. J. Salmon, D. A. Shapiro, P. R. Unwin and W. C. Chueh, *Nature*, **593**, 67, (2021).
5. J. Wei, J. Zhu, R. Jin, Y. Liu, G. Liu, M.-H. Fan, M. Liu, D. Jiang and J. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, (2025).
6. K. Muramatsu, M. Jimba, Y. Yamada, H. Wada, A. Shimojima and K. Kuroda, *Inorg. Chem.*, **61**, 8490, (2022).
7. A. Forticaux, L. Dang, H. Liang and S. Jin, *Nano Lett.*, **15**, 3403, (2015).
8. F. Meng, S. A. Morin, A. Forticaux and S. Jin, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1616, (2013).
9. S. A. Morin, A. Forticaux, M. J. Bierman and S. Jin, *Nano Lett.*, **11**, 4449, (2011).
10. D. R. Veblen and J. E. Post, *Am. Mineral.*, **68**, 790, (1983).
11. Y. Li and Y. Wu, *Chem. Mater.*, **22**, 5537, (2010).