

日本化学会研究会
「低次元系光機能材料研究会」
ニュースレター 第28号

(2023年7月)

1. 巻頭言
「金属水酸化物の魅力」
横浜国立大学 黒田 義之
2. レビュー
「水酸化物ナノ結晶の合成と高次構造制御」
大阪公立大学 徳留 靖明
6. トピック
「低次元金属水酸化物を利用した固体触媒設計」
東京大学 山口 和也
- 1 1. トピック
「アルカリ水電解用酸素発生電極への応用に向けた
ステンレス鋼上への水酸化物ナノ構造触媒の生成」
東北大学 轟 直人
- 1 3. 特別企画：はばたけ若手
「有機配位子を用いた層状金属水酸化物の結晶成長制
御」
信州大学 村松 佳祐

17. ニュース

「薄さにこだわった白金ナノシートの創製」

琉球大学 滝本 大裕

20. 関連学会レポート・会告

21. 会告

22. 編集後記

■ 巻頭言 ■

金属水酸化物の魅力

横浜国立大学 黒田義之

ニュースレター第28号は金属水酸化物特集としました。多くの金属酸化物が金属カチオンと2価アニオンである酸化物イオンのパッキングから三次元的に連続した構造ができあがるのに対し、金属水酸化物を構成する水酸化物イオンは1価のアニオンであるため構造中に界面を作る要素となります。そのため、層状複水酸化物に代表される層状構造に限らず多様な低次元構造を含む当研究会のターゲットとしても魅力的な材料であると言えます。私個人の感覚としては、金属水酸化物は金属塩溶液を少し塩基性に傾ければ簡単に生成するどこにでもある物質であり、しかしそのような条件では結晶性が低く分析で見落とされることも多く、プロセス中で熱をかければ分解して見えなくなってしまう、どこか陰に隠れた物質であるように感じてきました。つまり、金属水酸化物の化学はそれぞれの分野での工夫の範疇で埋もれてしまうケースがあり、知識の共有が十分になされていないのでは無いかという思いがあります。金属水酸化物の合成は反応性の制御が難しい共沈法が基本であり、やはりこれが金属水酸化物を自在に扱うという感覚を妨げてきたように思いますが、本号でも取り上げたように、今まさに合成化学が進展しているところではないでしょうか。本号の企画では、今後のこの分野の進展に期待し、層状複水酸化物以外の金属水酸化物を中心に、合成化学の進展と多様なアプリケーションについて知見がまとめられるようにと思っております。

また、本号では編集委員からの研究紹介という体を取って（実際は著者に執筆頂くのでほぼトピックスですが）、メイン企画以外のテーマも紹介させて頂きました。ローカルな場ですので、今後編集委員以外からもご推薦、情報交換と活性化させていければと思っております。ご推薦、ご意見等ありましたら是非編集委員会までお寄せください。

著者紹介

黒田義之（くろだよしゆき）

横浜国立大学・准教授

略歴：～2011年博士（工学）早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻、2011～2014年東京大学大学院工学研究科応用化学専攻特任研究員、2014～2017年早稲田大学高等研究所助教、2017年より現職

現在の研究分野/テーマ：無機材料化学、電気化学、水素エネルギー、アルカリ水電解用触媒を中心に研究



■ レビュー ■

水酸化物ナノ結晶の合成と高次構造制御

大阪公立大学大学院工学研究科、徳留靖明

1. はじめに

Pourbaix図から考えると、カチオンが溶解した水溶液から室温付近・中程度のpHで析出するのは金属水酸化物である。金属水酸化物を前駆体もしくは中間体とした精密な材料合成の理解は、水を溶媒としたグリーンプロセスの中核であると言える。大気圧下・室温付近の反応では、水熱環境下や超臨界流体中の反応と比べれば溶解・再析出が進行しにくいいため、熱力学に安定な結晶相や構造が得られない場合も多い。水酸化物の水系合成は反応キネティクスの影響を強く受け、合成される材料の組成や構造の均一性は合成条件（容器のサイズ、原料の添加の順序・速度、湿度・温度、攪拌速度等）に大きく依存する。一方で、この繊細な溶液反応のキネティクスを自在に操ることができれば、興味深いナノ/マクロ構造を有する水酸化物材料を合成することができる。本稿では、特に、ナノ結晶に焦点を絞ってその材料開発を概観する。なお、以下では、水酸化物層に複数の金属イオンを含有する層状複酸化物（LDH）および水酸化物層に単一種の金属イオンを含有する層状水酸化物塩（LHS）を総称してLMHと呼称する。

2. 結晶性水酸化物ナノ材料

粘土鉱物の層間膨潤および剥離現象は古くから知られており^[1]、これを利用した比表面積の増大や他材料との複合化が進められてきた。LDHを構成する水酸化物層は高い電荷密度を持ち、加えて層間に強固な水素結合ネットワークが存在する。このため、その層間剥離は容易に進行しないとされてきた。Adachi-Paganoらは水酸化物層の水和状態を適切に調節することでLMHの剥離が可能であることをはじめて見出した^[2]。また、日比野らは、アミノ酸で修飾された層間をホルムアミドで膨潤させることでLMHの剥離が可能であることを報告した^[3]。この手法による層剥離は温和な条件で迅速に進行するため、剥離水酸化物シートを得るための代表的な手法として広く利用されている。剥離水酸化物は極めて高いアスペクト比を有し、シートは原子層の厚みと数 μm の面内サイズを有する。このような形状はシートの配向成膜や積層によるコンポジット化に有利に働くため、LDH剥離ナノシートの利用は応用展開における強力なツールとなっている^[4]。

一方で、層内へのアクセシビリティの向上やシートエッジ部の選択的な露出を目的として、厚み方向のみならず面内サイズがnmスケールであるLMHナノ材料の開発も進められてきた。これまでに、(1) ナノ制限空間での結晶化^[5]、(2) 結晶化プロセスにおける原料供給の制御^[6]、(3) 核生成と成長プロセスの分離^[7]をはじめとして様々なLMH微細化プロセスが提案されてきた。しかしながら、これらの手法で得られるLMHの粒子サイズは数十nm程度であり、加えて、凝集沈殿物となる場合がほとんどである。

黒田らは三座配位子を添加剤として利用することで極めて微細なMgAl系LDH (< 10nm)の合成に成功した^[8]。Tris(hydroxymethyl)aminomethane (THAM)をはじめとした三座配位子はポリオキソメタレートと局所構造が似通っているため水酸化物層と安定な結合を形成し結晶成長を阻害する。得られた微細ナノ結晶性LDHは、そのナノ構造特性に由来した高速なアニオン交換能を示すことが実証されている^[9]。この手法を用いることで、種々のLMH ($\text{M}(\text{OH})_2$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)) ナノ水酸化物粒子の合成も可能である。また、利用する三座配位子を変更することで多彩な有機配位子を結晶表面や層間空間に取り込むことができる^[10]。近年、面内サイズが3 nmを下回るLDHナノクラスターの合成がトップダウン的な超音波処理によっても報告されている^[11]。クラスターサイズの

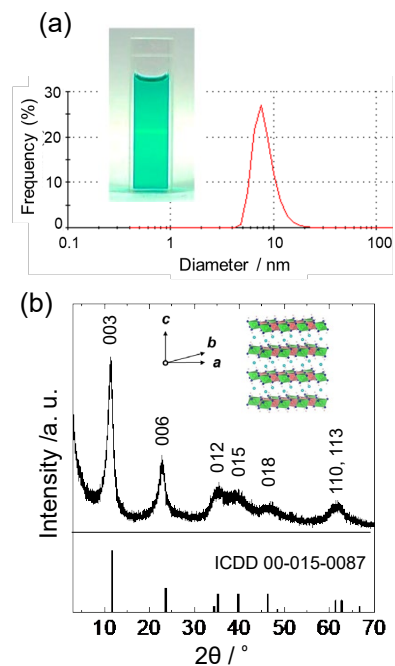


図1. NiAl系LDHナノ粒子分散液の (a) 外観写真および動的光散乱法 (DLS) により得た粒度分布と (b) XRDパターン。ナノ粒子の組成： $\text{Ni}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 0.33\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{acac}$ (acac: アセチルアセトン) American Chemical Societyより許諾を得て転載^[12]

LMHナノ粒子は、シート内に導入された多数の空孔サイトに由来した高い触媒活性を示すとされており、電極触媒として利用に向けて盛んに研究されている。

ナノLMH粒子は粒子濃度が低い場合においても容易に凝集する。これは溶媒中における粒子間距離が小さいためである。例えば、粒子直径8 nmの球状粒子が1 vol%の濃度で溶媒に分散した場合、その粒子表面間距離は30 nm程度である。粒子直径が小さい場合、低濃度においても粒子表面間距離が小さいことが分かる。粒子の高分子被覆により高い分散安定性を示す立体安定化ナノLMH材料を報告した例はあるもの、これらも希薄系である^[5]。このように、ナノ水酸化物材料を「濃厚分散液」と得ることは依然して容易ではない。

申請者らは、通常はゲル化する程の濃厚前駆体溶液からLDHおよびLMHナノ粒子の濃厚分散液が合成可能であることを報告してきた(図1)。金属塩原料溶液は濃厚系であるため、複水酸化物組成系ではアルカリ化反応の進行とともに2時間程度でゲル化するが、その後、ゲルの解こう(ゲル→ゾル転移)が起こりナノ粒子分散液となる。これまでに、NiAl系^[12]、CoAl系^[13]、LiAl系^[14]、ZnAl系^[15]、NiFe系^[16]、Mn系、Fe系、Co系、Ni系、Cu系、Mg系^[17]でのLMH分散液の合成を報告している。LMHナノ粒子分散液の合成に際して配位性有機低分子を共存させることで、アルカリ化反応の過程の水酸化物の結晶成長および水酸化物ナノ結晶の溶媒分散性を調整することができる。配位性有機添加物は形成した水酸化物ナノ粒子に分散安定性をもたらすだけでなく、(1) 反応過程の結晶成長カイネティックを調整する役割や(2) 不純物相の形成を阻害する働きがあり、組成系に合わせた種類や量の選択が求められる。配位性有機添加物として、複水酸化物系ではβ-ジケトンが、単純水酸化物塩系ではカルボン酸が有効である。

酸化物ナノ微粒子の濃厚系分散液を得る手法として、杉本らによって報告されたゲル→ゾル法が広く知られている^[18]。ゲル→ゾル法は、水酸化物ゲルに対して塩基性条件下で水熱処理を施すことで、過渡的に形成したゲル体を解こうし、酸化物ナノ粒子の濃厚分散液を得る手法である。酸化チタン系^[18b-e]や酸化鉄系^[18a]においてゲル→ゾル反応でのナノ粒子分散液の合成が報告されている。この手法では、湿潤ゲルを解こうさせるために、水酸化物粒子をナノビルディングブロック(NBB)とする3次元ゲルネットワークを水熱環境(≥100°C)で処理することが求められる。筆者らの水酸化物合成において見られる解こう現象は、現象論的には杉本らの報告したゲル→ゾル反応と類似である。一方で、筆者らの手法では反応が室温で進行し、酸化物ではなく水酸化物が分散液として得られる。これらのLMHおよびLDHナノ粒子分散液は、他の手法で合成した水酸化物ナノ材料の数十倍から数百倍の高濃度においても高い溶媒分散安定性を示す。この特徴のおかげで、次節で紹介するように多孔体形成のためのNBBとして利用することが可能となる。

3. ナノ結晶を組み上げて作る水酸化物多孔構造

一般的に、結晶性材料の多孔構造制御はアモルファス材料のそれと比較して困難である。結晶性材料に細孔を導入する場合、ランダムな一次粒子間隙としての細孔導入が行われる場合が多い。一方で、結晶性水酸化物材料に対する数百nm以上のマクロ細孔形成に関しては極めて制御性の高い手法が提案されている^[19]。

Prevotらはコロイド結晶をテンプレートとした結晶性水酸化物のマクロ多孔化を報告している^[20]。300~600 nmの大きさのポリスチレン粒子から成るコロイド結晶の間隙で水酸化物の共沈現象を誘起することで種々の組成を有する多孔性LMHの合成が報告されている。このような規則配列マクロ多孔性LMHは、細孔を介した高い物質輸送性を示し材料の内部表面に

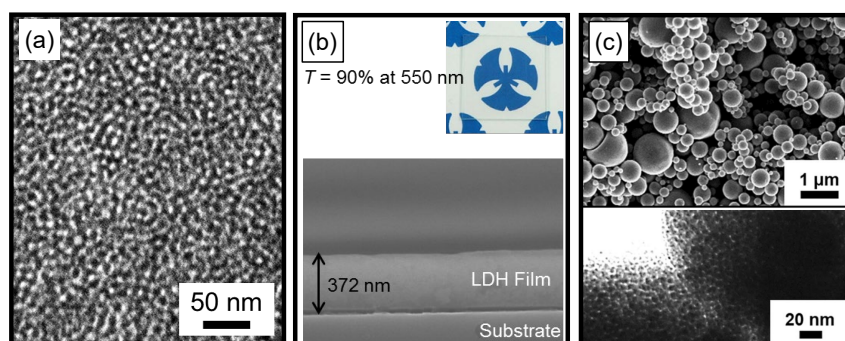


図2. (a)メソ多孔性 α -Ni(OH)₂薄膜のTEM写真. (b) NiAl-Cl系LMH透明緻密薄膜の外観写真およびSEM写真. (c)メソ多孔性 α -Ni(OH)₂マイクロビーズのSEM写真. American Chemical SocietyおよびSpringer Natureより許諾を得て転載. [12, 16, 26]

迅速に物質を吸着する^[21]。また、筆者らは相分離を伴うゾルゲル法^[22]をナノ水酸化物形成と組み合わせることでマクロ多孔性水酸化物モノリスの合成を報告している^[23]。マクロ孔を有するモノリス型材料を合成するには、10~20wt% (酸化物換算)の金属元素源を含む出発溶液が必要である^[24]。このため、結晶性のマクロ多孔体合成には濃厚条件下においても過度な凝集が起こらない「適度な分散安定性を示すNBB濃厚分散液」が必要である。検討の結果、 $M(II)_{1-x}Al_x(OH)_2Cl_x$ ($M(II)^{2+}: Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$)の組成系でのマクロ孔多孔性モノリスの合成が可能であることが分かっている^[25]。

マクロ多孔性水酸化物に関しては上述のとおり構造制御例がある一方で、メソ多孔構造制御の報告例はほとんどない。これは、メソ多孔化には極めて微細で凝集の無いNBBが必要であるためである。シミュレーションによれば、ソフトテンプレートを用いて無機系メソポーラス材料を合成する場合、ミセル直径に対して無機構成単位 (NBB) のサイズが25%以上になると、メソ構造規則性が劇的に低下することが分かっている^[26]。すなわち、ミセル直径が17 nm程度である両親媒性高分子 (Pluronic F-127) をソフトテンプレートに用いる場合、ナノ粒子のサイズは4 nm程度とする必要がある。筆者らの方法で合成したナノLMHは2~10 nm程度であるため、構造規則性の高いメソ多孔性材料とすることができる。結晶性NBBを利用した場合、多孔性薄膜のみならずスピコーティングによる均一で透明な緻密膜を得ることもできる。また、乳化重合やスプレードライ法によりマイクロ・メソ多孔性マイクロビーズを合成することもできる (図2)。

水酸化物シートは高い電荷密度を持つため、LDHは200-400 mEq/100gに及ぶ高いアニオン交換容量を示す。また、親水性のホスト材料として利用することもできる。例えば、LDHの層空間に蛍光性有機分子を担持することで耐久性の高い湿度センサーとなることや^[27]、変性を伴うことなく酵素やタンパク質分子を担持可能^[28]であることが報告されている。近年では、環境分野やグリーンプロセスでのLDH材料の応用が検討されており、例えば、寺村と田中からはLDH触媒を用いるとCO₂がCOへと高効率に光還元されることを報告^[29]している。この反応は水中においても進行し競合する反応である水の還元反応よりも優先的に進行する (選択率: ~80%)。CO₂還元に対する高い選択率は、固体塩基であるLDHがCO₂の吸着に有利に働くため^[30]であると説明されている。その他、Aldol反応やKnoevenagel縮合反応^[31]、エポキシドの選択的酸化反応^[32]におけるLDH触媒の利用も近年注目を集めている。このように、LDHの表面親水性、物質吸着能、生体親和性、再生機能、触媒能等を利用した応用が工学・化学のみならず、農学・薬学・医学等の幅広い分野で進められている。LDHの各種応用に対しては、所望の化学組成・ナノ/マクロ形状・形態 (粉体、膜、バルク) を有する材料を合成することが求められ、これに対して本稿で紹介した多孔体形成手法は極めて重要な役割を担っている。

4. 最後に

本項ではLMHナノ材料の合成に焦点を絞り、特に、シングルnmサイズの微細粒子の合成やそれを用いた多孔体形成を紹介した。紙面の都合上紹介できなかったがこれらナノLMH材料は異種材料との複合化も可能であり有機-無機ハイブリッド材料の形成により水酸化物結晶の機能を材料と複合的に活用することもできる。例えば、異種LMHナノ粒子を複合することで、ナノヘテロ界面を有し優れた電気化学特性を示す水酸化物電極とすることができる^[33]。また、シリカゾルゲル系と融合することで高い造影能を示す注型タイプのX線マイクロCT用の血管造影剤とすることもできる^[34]。水酸化物ナノ結晶材料は、化学処理や熱処理を施すことで、酸化物、硫化物、金属、カーボンコンポジット、金属有機構造体等への変換も可能である。これらの変換前後でナノ構造やマクロ構造が保持される場合も報告されている^[17a, 35]。したがって、本アプローチは多様な材料群での構造制御・機能応用に繋がると言える。

謝辞

本研究は、科研費補助金、日本学術振興会二国間交流事業、イオン工学振興財団、等による研究助成を受け、多くの共同研究者の協力の下に実施された。ここに深く感謝申し上げます。

著者紹介

徳留靖明 (とくどめやすあき)

大阪公立大学大学院工学研究科・准教授

略歴: 2010年京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了。博士 (理学)。2011年大阪府立大学大学院工学研究科助教、2015年 同准教授。2022年より現職。

現在の研究分野/テーマ: 無機材料化学、ナノ粒子の液相合成とバイオ・環境材料応用



参考文献

- 1) G. F. Walker, *Nature* **1960**, 187, 312.
- 2) M. Adachi-Pagano, C. Forano, J. P. Besse, *Chem. Commun.* **2000**, 91.
- 3) T. Hibino, W. Jones, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1321.
- 4) a) R. Z. Ma, Z. P. Liu, L. Li, N. Iyi, T. Sasaki, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3809; b) Q. Wang, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 4124.
- 5) G. Layrac, M. Destarac, C. Gérardin, D. Tichit, *Langmuir* **2014**, 30, 9663.
- 6) Q. Wang, S. V. Y. Tang, E. Lester, D. O'Hare, *Nanoscale* **2013**, 5, 114.
- 7) Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4286.
- 8) Y. Kuroda, Y. Miyamoto, M. Hibino, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2291.
- 9) Y. Kuroda, K. Yamaguchi, K. Kuroda, N. Mizuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 1765.
- 10) a) Y. Kuroda, T. Koichi, K. Muramatsu, K. Yamaguchi, N. Mizuno, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, *Chem.-A Euro. J.* **2017**, 23, 5023; b) K. Muramatsu, S. Hayashi, Y. Kuroda, Y. Oka, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 6110.
- 11) Y. Zhao, X. Zhang, X. Jia, G. I. N. Waterhouse, R. Shi, X. Zhang, F. Zhan, Y. Tao, L. Z. Wu, C. H. Tung, D. O'Hare, T. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1703585.
- 12) Y. Tokudome, T. Morimoto, N. Tarutani, P. D. Vaz, C. D. Nunes, V. Prevot, G. B. G. Stenning, M. Takahashi, *ACS Nano* **2016**, 10, 5550.
- 13) D. Kino, Y. Tokudome, P. D. Vaz, C. D. Nunes, M. Takahashi, *J. Asian Ceram. Soc.* **2017**, 5, 466.
- 14) M. Takemoto, Y. Tokudome, H. Murata, K. Okada, M. Takahashi, A. Nakahira, *Appl. Clay Sci.* **2021**, 203, 106006.
- 15) S. Murai, Y. Tokudome, R. Katsura, H. Sakamoto, K. Noguchi, M. Takahashi, K. Tanaka, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 5838.
- 16) H. Koshikawa, H. Murase, T. Hayashi, K. Nakajima, H. Mashiko, S. Shiraishi, Y. Tsuji, *ACS Catal.* **2020**, 10, 1886.
- 17) a) N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbágy, F. A. Viva, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Takahashi, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 5606; b) Y. Tokudome, A. Koyama, H. Murata, K. Okada, A. Nakahira, S. Nishimura, M. Takahashi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2022**, 104, 580; c) N. Tarutani, S. Kimura, T. Sakata, K. Suzuki, K. Katagiri, K. Inumaru, *ACS Mater. Lett.* **2022**, 4, 1430.
- 18) a) T. Sugimoto, K. Sakata, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 159, 372; b) T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 252, 339; c) T. Sugimoto, X. Zhou, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 252, 347; d) T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 259, 53; e) T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 259, 43.
- 19) V. Prevot, Y. Tokudome, *J. Mater. Sci.* **2017**.
- 20) a) E. Géraud, V. Prévoit, J. Ghanbaja, F. Leroux, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 238; b) E. Géraud, S. Rafqah, M. Sarakha, C. Forano, V. Prevot, F. Leroux, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1116.
- 21) E. Géraud, M. Bouhent, Z. Derriche, F. Leroux, V. Prevot, C. Forano, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, 68, 818.
- 22) K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* **1997**, 4, 67.
- 23) Y. Tokudome, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Miura, K. Hirao, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3393.
- 24) K. Nakanishi, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 139, 1.
- 25) Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi, M. Takahashi, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 7702.
- 26) a) N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbágy, G. J. A. A. Soler-Illia, Q. Tang, M. Müller, M. Takahashi, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 322; b) N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbágy, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Takahashi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2019**, 89(1), 216.
- 27) R. Sasai, M. Morita, *Sens. Actuators, B* **2017**, 238, 702.
- 28) N. Touisni, F. Charmantray, V. Hélaine, C. Forano, L. Hecquet, C. Mousty, *Colloids. Surf., B* **2013**, 112, 452.
- 29) K. Teramura, S. Iguchi, Y. Mizuno, T. Shishido, T. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, 51, 8008.
- 30) S. Iguchi, S. Kikkawa, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 13811.
- 31) K. Ebitani, K. Motokura, K. Mori, T. Mizugaki, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5440.
- 32) C. I. Fernandes, P. D. Vaz, C. D. Nunes, *Chapter 1 "Catalytic Application of Layered Double Hydroxides (LDHs) " in Layered Double Hydroxides (LDHs): Synthesis, Characterization and Applications*, Nova Science Publisher (edited by Ian T. Sherman) 2015.
- 33) N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbágy, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Takahashi, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 25290.
- 34) a) Y. Tokudome, G. Poologasundarampillai, K. Tachibana, H. Murata, A. J. Naylor, A. Yoneyama, A. Nakahira, *Adv. NanoBiomed Res.* **2022**, 2, 2100123; b) W. M. Tun, G. Poologasundarampillai, H. Bischof, G. Nye, O. N. F. King, M. Basham, Y. Tokudome, R. M. Lewis, E. D. Johnstone, P. Brownbill, M. Darrow, I. L. Chernyavsky, *J. Royal Soc. Interface* **2021**, 18, 20210140.
- 35) a) J. Reboul, S. Furukawa, N. Horike, M. Tsotsalas, K. Hirai, H. Uehara, M. Kondo, N. Louvain, O. Sakata, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 717; b) K. Okada, R. Ricco, Y. Tokudome, M. J. Styles, A. J. Hill, M. Takahashi, P. Falcaro, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24(14), 1969.

トピック

低次元金属水酸化物を利用した固体触媒設計

東京大学大学院工学系研究科 山口 和也

1. はじめに

固体触媒は有機分子触媒や有機金属触媒等の均一系触媒と比べて、触媒/生成物の分離や触媒再使用・再生が容易、本質的に基質・中間体・生成物による阻害を受けにくく、耐熱・耐酸化性に優れる。また、担持触媒であれば担体の選択・設計→主活性点の創製→補助活性点の導入というように、階層的かつ合理的に機能集積型固体触媒を設計することが可能である。加えて、表面構造をうまく設計できれば、均一系触媒等にはない固体触媒特有の基質や中間体の優先吸着（競争吸着）現象を利用した選択性制御も可能と考えられる。このように固体触媒は高いポテンシャルを有しているにも関わらず、ファインケミカルズ合成を指向した液相有機合成にはあまり用いられていないのが現状であり、解決・開発すべき課題が多い研究分野であるといえる。筆者らは、合金を含む金属ナノ粒子や（水）酸化物担体・配位子等の特長を利用して複合機能固体触媒を設計し、固体触媒ならではの種々の環境調和型液相触媒反応の開発に成功している¹⁾。本稿では、主として低次元金属水酸化物を利用（水酸化物そのものを利用、担体として利用、被覆物として利用）した固体触媒設計およびそれら触媒の液相反応への応用について紹介する。

2. 低次元金属水酸化物そのものを利用する

筆者らは、金属酸化物クラスターの一種であるポリオキシメタレート（POM）を基盤とした分子触媒開発に関する研究に長年従事しており²⁾、特に最近では欠損型POMを分子鋳型とした異種金属の精密配列³⁾、金属クラスターの精密集積⁴⁾、POM-有機ハイブリッド材料⁵⁾等、非常にユニークな分子触媒群の設計に成功している。POM研究のなかで、Ru置換ポリオキシメタレートがO₂を酸化剤としたアルコール酸化反応に対する優れた触媒となることを見出した。活性種や反応機構を詳細に検討していく過程で、単核もしくはそれに近いRu水酸化物種（Ru水酸化物ドット）が本反応に有効で、図1に示すような同一金属上に存在する水酸基由来のBronsted塩基点と金属由来のLewis酸点の協奏的な基質の活性化により反応が効率よく進行することを明らかにした⁶⁾。

POM合成のノウハウを活かして、金属イオン濃度、pHのコントロールによる溶存種制御、固定化、塩基処理という調製法で、様々な担体上にRu水酸化物種を高分散担持させることに成功した。実際に、このように調製した触媒（Ru(OH)_n/supportと表記）がO₂のみを酸化剤とするアルコール酸化反応⁷⁾、アミン酸化⁸⁾、ナフトールやフェノールの酸化カップリング反応⁹⁾等の種々の酸化反応に対して他に類を見ない優れた固体触媒となることを明らかにした。さらに、Ru(OH)_n/supportを用いた、第一級アミンの形式的α位酸素化（脱水素→水和¹⁰⁾→脱水素を経由¹¹⁾、第一級アルコールのアンモ酸化¹²⁾等の先例がない新しい酸化的官能基変換の開発にも成功した。

筆者らは、本触媒設計概念がRu以外の種々の遷移金属種（例えば、Cu、Rh等）にも適用可能で一般性が高いことを示し、これらの同一金属上に存在する水酸基由来のBronsted塩基と金属由来のLewis酸の協奏的效果を利用した種々の高効率官能基変換反応の開発にも成功している¹³⁾。さらには、担持水酸化物ドットを前駆体として利用した担持ナノ粒子（NP）やクラスター（例えば、Cu、Ni等）触媒を開発し、それらを用いた高効率反応の開発にも成功している¹⁴⁾。

3. 低次元金属水酸化物を担体として利用する

筆者らは、Au NP（合金を含む）の特異的な脱水素能を見出し、その特性を巧みに利用して設計した複合機能固体触媒を用いて、いくつかの新反応の開発に成功した¹⁵⁾。例えば、担持Au NP触媒を用いると、広範な第二級、第三級アミンのα位酸素化がメチレン基選択的に進行し、対応する第二級、第三級アミドが高収率かつ高選択的に得られることを見出した¹⁶⁾。本反応は、Au NPによるアミンの脱水素酸化反応→水和反応→ヘミアミナルの脱水素酸化反応からなるタンデム反応であること、アミン基質からAu NP触媒を介したO₂への協奏的な2e⁻/H⁺移動というユニークなメカニズムで、アミン酸化がメチレン基選択的に進行することも明らかにした。また、水以外の求核剤（例えば、アルキン¹⁷⁾等）を用いてもアミンのα位を選択的に官能基化できることから、Au NP触媒による本触媒法は、今後アミン母骨格の合成後期多様化法として、医薬品候補の設

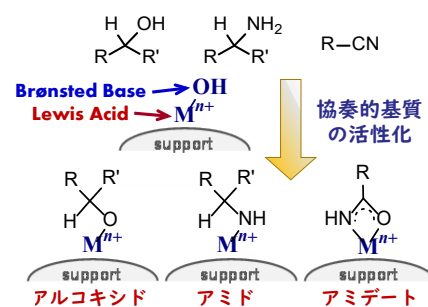


図1 ナノサイズ金属水酸化物（水酸化物ドット）による基質の協奏的活性化

計等への応用展開可能と考えている。

Au NP触媒による脱水素反応は、塩基による基質からのH⁺引き抜きにより促進されるケースが多い。そこで筆者らは、Mg-Al層状複水酸化物 (LDH) を担体として利用して担持金属NP触媒を設計し、反応開発を試みた。LDHは強い塩基性を示すのみならず、種々の求核剤 (アニオン) をその層間にトラップ (インターカレーション) できる。筆者らは、LDHの塩基性/インターカレーション特性を利用した新反応開発

(例えば、末端アルキンの形式的ヒドロシリ化¹⁸⁾等)にも成功している。さて、Au NPをLDH担体に担持した複合機能固体触媒Au/LDHを設計し、ヒドロキシケトンとアルデヒドからのタンデム型フラボン合成を実現した¹⁹⁾。本反応では、まずLDHの塩基触媒作用によるヒドロキシケトンとアルデヒドのClaisen-Schmidt反応、続くoxa-Michael反応によりフラバノンが生成し、最後にAu NPによるフラバノンの脱水素によりフラボンが生成する (図2)。Au NPによるフラバノンの脱水素ステップにおいて、LDHは助触媒的な役割 (H⁺引き抜き) を担う。また、Au NPコア-ナノPdOシェル構造をCeO₂に担持した複合機能固体触媒PdO-on-Au/CeO₂を設計すると、同じ原料 (ヒドロキシカルコン) からフラボンではなくレアフラボノイドであるオーロンを高い選択性で合成できることも見出した (図3)²⁰⁾。本触媒は、CeO₂上にAuとPdの水酸化物ドットを作成し、還元による合金化、続くPdの選択酸化して調製したものである (図3)。本触媒によるオーロンへの選択性制御は、ヒドロキシカルコン基質の水酸基のCeO₂上への吸着によるoxa-Michael反応の阻害、Pdによる基質C-H結合の活性化、という固体触媒ならではの高度な機能制御に起因することも明らかにした。また、PdO-on-Au/CeO₂は飽和ケトンの α,β -選択的脱水素酸化反応に対する優れた固体触媒となることも見出し、その界面Pd-O-Au種による協奏的基質の活性化機構についても明らかにしている²¹⁾。

筆者らは、LDHに担持したAu-Pd合金NP触媒 (Au-Pd/LDH) が、空気 (O₂) を酸化剤とする種々のシクロヘキサノールおよびシクロヘキサノンのフェノールへの脱水素芳香環形成反応に高い活性を示すことを見出した²²⁾。この反応において担体効果は極めて重要であり、Al₂O₃、TiO₂、CeO₂を担体として調製した担持Au-Pd合金NP触媒 (たとえAu/Pd比やNPサイズが同じであっても) では、反応は全く進行しなかった。したがって、Au-Pd/LDH触媒において、Au-Pd合金NPと塩基性LDHとの協奏的触媒作用が高活性発現の鍵であることが明らかとなった。さらに筆者らは、本反応を酸化剤を用いないアクセプターレス脱水素芳香環形成反応に発展させるべく触媒設計を行った。LDHにNiをドーブした三元系塩基性層状複水酸化物 (LTH) にPdを担持した触媒 (Pd/LTH) は、シクロヘキサノールおよびシクロヘキサノンのアクセプターレス脱水素芳香環形成反応に高い活性を示すことを見出した (図4上段)²³⁾。本反応は有用化合物であるフェノールを与えると同時に、H₂を取り出せる点が興味深い。本反応では、LTHの塩基性のみならず、脱水素過程においてPd NP上で生成したヒドリド種がLTH中のNi種にスピルオーバーすることでNi種が一部還元され、その還元種も脱水素反応に重要な役割を担うものと推定しているが、現状ではまだ詳細は明らかになっていない。また、Pd/LDHがシクロヘキサノンオキシムから第一級アニリンへのアクセプターレス脱水素芳香環形成反応に対する優れた固体触媒となることも見出している (図4下段)²⁴⁾。

筆者らは、LDHに担持したAu-Pd合金NP触媒 (Au-Pd/LDH) が、空気 (O₂) を酸化剤とする種々のシクロヘキサノールおよびシクロヘキサノンのフェノールへの脱水素芳香環形成反応に高い活性を示すことを見出した²²⁾。この反応において担体効果は極めて重要であり、Al₂O₃、TiO₂、CeO₂を担体として調製した担持Au-Pd合金NP触媒 (たとえAu/Pd比やNPサイズが同じであっても) では、反応は全く進行しなかった。したがって、Au-Pd/LDH触媒において、Au-Pd合金NPと塩基性LDHとの協奏的触媒作用が高活性発現の鍵であることが明らかとなった。さらに筆者らは、本反応を酸化剤を用いないアクセプターレス脱水素芳香環形成反応に発展させるべく触媒設計を行った。LDHにNiをドーブした三元系塩基性層状複水酸化物 (LTH) にPdを担持した触媒 (Pd/LTH) は、シクロヘキサノールおよびシクロヘキサノンのアクセプターレス脱水素芳香環形成反応に高い活性を示すことを見出した (図4上段)²³⁾。本反応は有用化合物であるフェノールを与えると同時に、H₂を取り出せる点が興味深い。本反応では、LTHの塩基性のみならず、脱水素過程においてPd NP上で生成したヒドリド種がLTH中のNi種にスピルオーバーすることでNi種が一部還元され、その還元種も脱水素反応に重要な役割を担うものと推定しているが、現状ではまだ詳細は明らかになっていない。また、Pd/LDHがシクロヘキサノンオキシムから第一級アニリンへのアクセプターレス脱水素芳香環形成反応に対する優れた固体触媒となることも見出している (図4下段)²⁴⁾。

4. 低次元金属水酸化物で活性点を被覆する

上述したように、近年筆者らはアクセプターレス脱水素芳香環形成反応系開発に注力し、担持Pd系NP触媒を用いた種々の

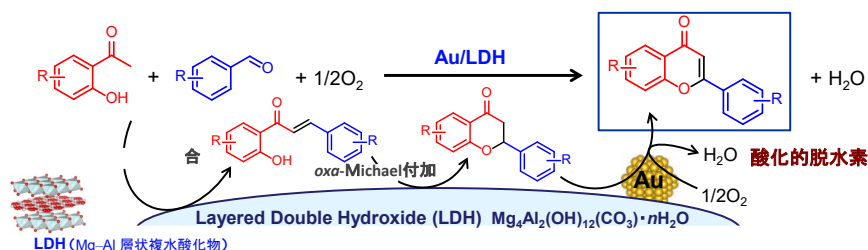


図2 Au/LDH触媒によるワンポットカルコン合成

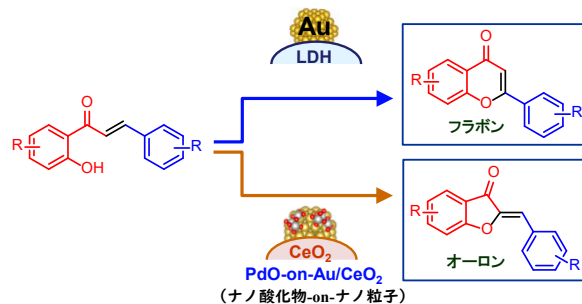


図3 カルコンとオーロンの選択性スイッチ

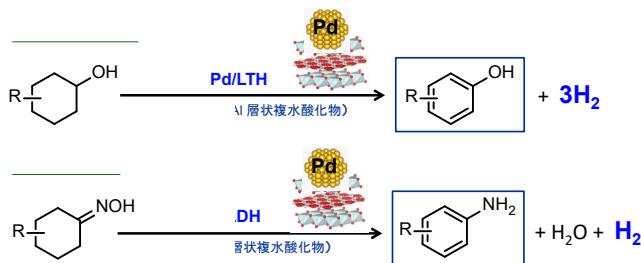


図4 担持Pd NP触媒によるアクセプターレス脱水素芳香環形成反応

反応を開発してきた²³⁻²⁵。筆者らは合成化学上より有用な第一級アニリンを、 NH_3 を直接窒素源として合成したいと考えた。触媒探索、溶媒効果、温度効果、反応容器の工夫等の様々な検討を行ったが、それだけではアニリンを選択的に合成することはできなかった。例えば、 NH_3 とシクロヘキサノンの反応行ってもアニリンが主生成物にならなかった(図5a)。この結果は、アニリンがシクロヘキサノン基質と縮合して生成するイミンが水素アクセプターになってしまうことに起因する。種々探索の結果、スチレンが生成するイミンよりも優れた水素アクセプターとして機能することを見出した。図5bの競争水素化実験の結果をみてわかるとおり、イミンの水素化はスチレンの水素化が完了してからスタートする。この結果はスチレンがPd NP表面に優先吸着し、イミンの水素化を阻害していると解釈できる(図5c)。すなわち、スチレンを水素アクセプターとして用いて反応を行うと、イミンの水素化に起因するアルキルアミンやジアルキルアミンの副生がなくなるはずである。その考えに従い実際にスチレン共存下で NH_3 とシクロヘキサノンの反応を行うと、対応する第一級アニリンが選択的に得られた。スチレン共存下、Pd/HAP触媒(HAP = ヒドロキシアパタイト)を用いて基質適用性を検討したところ本反応は官能基耐性にも優れ、エステル、アミド、種々の保護基(アセタール、*tert*-ブチルジメチルシリル、*tert*-ブトキシカルボニル等)を損なうことなく対応する第一級アニリンを合成することができた²⁶。

このようにスチレンを水素アクセプターとして用いることで確かにアニリンを選択的に得られるようになったが、スチレンの水素化体であるエチルベンゼンが副生してしまう。この点は問題であり、アクセプターを用いない NH_3 とシクロヘキサノンからのアニリン選択合成のための触媒を開発したいと考えた。スチレンを用いた系をヒントに、Pd NP表面への反応物(基質や中間体)の吸着制御を利用することを着想した。すなわち、シクロヘキサノン→フェノールの反応を阻害するためにシクロヘキサノン基質の吸着を阻害する、 NH_3 とシクロヘキサノンの縮合で得られるイミン中間体の吸着は極力阻害しない、アニリン生成物とシクロヘキサノン基質の縮合を極力抑えることとその縮合により得られるイミンの吸着を阻害するような表面設計ができればよい。様々な検討を重ねた結果、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 担体にPd NPを担持し、Pd NPの表面の一部を(イミン中間体はアクセスできる程度に)ナノサイズの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ で被覆するような触媒設計をすると(Pd@ $\text{Mg}(\text{OH})_2$)、スチレンのような水素アクセプターを用いずとも NH_3 とシクロヘキサノンからのアニリン選択合成が実現できた(図6)²⁷。

このように、金属NPの表面を適切な何かで被覆することで、上記のように選択性制御ができたり、さらには金属NPの電子状態制御も可能となる。筆者らは最近、Au NPの表面を多欠損型高負電荷のPOM(例えば、 $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ 等)で被覆することで、 O_2 分子の還元的活性化に有効なアニオニックなAu NPの設計に成功している²⁸。このPOM-Au複合NPは O_2 を酸化剤とした種々の酸化反応に高い活性を示す。加えて、このNPは表面が負電荷を帯びており、NP同士の静電的反発により(たとえ担持をせずに用いたとしても)、液相反応中に凝集等が一切起こらず高い安定性を有する。

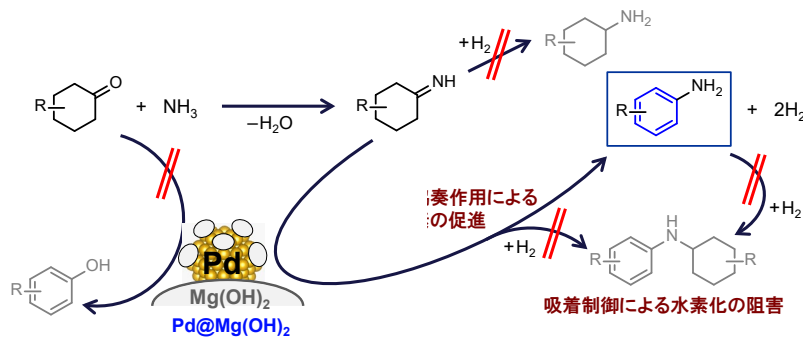


図6 Pd@ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 触媒によるアニリン選択合成

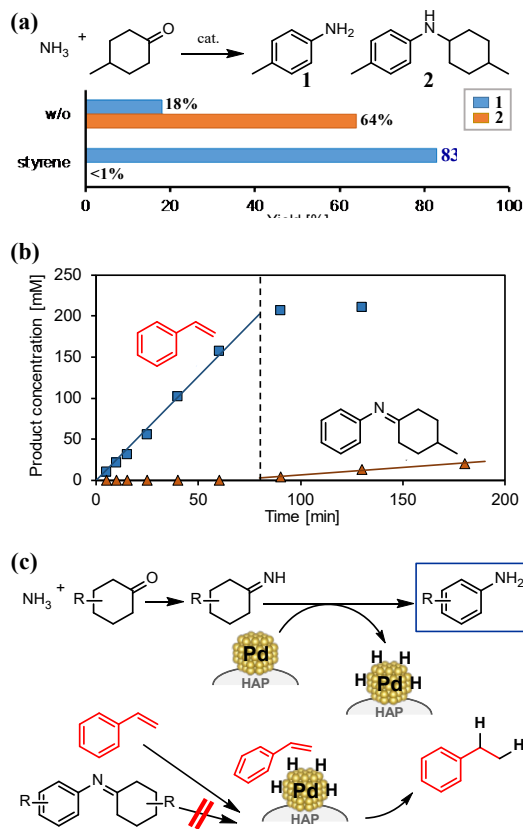


図5 (a) 担持Pd NP触媒による NH_3 とシクロヘキサノンの反応, (b) スチレンとイミンの協奏水素化反応, (c) スチレンの優先吸着を利用したアニリン合成

5. 最後に

本稿では、筆者らの低次元水酸化物の特長を利用した固体触媒設計と反応開発について簡単に紹介した。触媒設計のコンセプトや具体的な触媒調製方法については、筆者らの原著論文を参照いただければ幸いである。水酸化物はサイズや組成が変わればその性質はドラスティックに変化するためその本質を理解することは困難ではある。しかしながら、固体触媒設計において水酸化物は、主活性点、補助活性点、活性点の前駆体、あるいは担体として利用することができるため、水酸化物をベースとした固体触媒は無数の設計性を秘めているといえる。上述したように、単純に水酸化物をナノ化しただけ、水酸化物にNPを担持しただけの単純な設計（設計と言えるのか？）でも、これまでにない新反応や高効率反応が実現できるため、まだまだこの分野はやるべきネタが豊富であり、今後のさらなるこの分野の発展を期待する。

謝辞

本稿で紹介した研究成果は、研究室所属学生諸氏のたゆまぬ努力および共同研究者のご尽力によって発展を遂げてきたものである。この場を借りて、御礼申し上げる。

参考文献

- 1) K. Yamaguchi, X. Jin, T. Yatabe, K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, 1332 (2022).
- 2) a) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science*, **300**, 964 (2003). b) K. Kamata, S. Yamaguchi, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2407 (2008). c) Y. Kikukawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6096 (2010). d) Y. Kikukawa, Y. Kuroda, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2434 (2012). e) Y. Kikukawa, K. Suzuki, M. Sugawa, T. Hirano, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3686-3690 (2012). f) K. Suzuki, F. Tang, Y. Kikukawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 5356 (2014). g) T. Minato, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 9630 (2016). h) K. Suzuki, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.*, **8**, 10809 (2018).
- 3) T. Minato, D. Salley, N. Mizuno, K. Yamaguchi, L. Cronin, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 12809 (2021).
- 4) a) K. Yonesato, H. Ito, H. Itakura, D. Yokogawa, T. Kikuchi, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 19550 (2019). b) K. Yonesato, H. Ito, D. Yokogawa, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 16361 (2020). c) K. Yonesato, S. Yamazoe, D. Yokogawa, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 16994 (2021). d) K. Yonesato, D. Yanai, S. Yamazoe, D. Yokogawa, T. Kikuchi, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Nat. Chem.*, **15**, 940 (2023).
- 5) a) C. Li, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 7687 (2019). b) C. Li, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 6960 (2021).
- 6) K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Synlett*, 2365 (2010).
- 7) K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4538 (2002).
- 8) K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1480 (2003).
- 9) M. Matsushita, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6632 (2005).
- 10) K. Yamaguchi, M. Matsushita, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1576 (2004).
- 11) J. W. Kim, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9249 (2008).
- 12) T. Oishi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 6286 (2009).
- 13) a) K. Yamaguchi, H. Fujiwara, Y. Ogasawara, M. Kotani, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3922 (2007). b) H. Fujiwara, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5202-5205 (2007). c) T. Oishi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *ACS Catal.*, **1**, 1351 (2011).
- 14) a) D. Yoshii, X. Jin, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.*, **9**, 3011 (2019). b) T. Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi, *ACS Catal.*, **11**, 13745 (2021). c) D. Yoshii, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi, *ACS Catal.*, **11**, 2150 (2021).
- 15) a) K. Taniguchi, S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 8420 (2013). b) K. Yamaguchi, Y. Wang, T. Oishi, Y. Kuroda, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 5627 (2013). c) X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 455 (2014).
- 16) X. Jin, K. Kataoka, T. Yatabe, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 7212 (2016).
- 17) T. Yatabe, K. Yamaguchi, *Nat. Commun.*, **13**, 6505 (2022).
- 18) T. Yatabe, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.*, **8**, 11564 (2018).
- 19) T. Yatabe, X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 13302 (2015).

- 20) T. Yatabe, X. Jin, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.*, **8**, 4969 (2018).
- 21) a) D. Takei, T. Yatabe, X. Jin, T. Yabe, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.*, **10**, 5057 (2020). b) D. Takei, T. Yatabe, T. Yabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, *JACS Au*, **2**, 394 (2022).
- 22) X. Jin, K. Taniguchi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Sci.*, **7**, 5371 (2016).
- 23) X. Jin, K. Taniguchi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Chem. Commun.*, **53**, 5267 (2017).
- 24) X. Jin, Y. Koizumi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 13821 (2017).
- 25) a) Y. Koizumi, K. Taniguchi, X. Jin, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Chem. Commun.*, **53**, 10827 (2017). b) K. Taniguchi, X. Jin, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Chem. Sci.*, **8**, 2131 (2017). c) S. Takayama, T. Yatabe, Y. Koizumi, X. Jin, K. Nozaki, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Chem. Sci.*, **11**, 4074 (2020).
- 26) Y. Koizumi, X. Jin, T. Yatabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Nozaki, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 10893 (2019).
- 27) H. Li, T. Yatabe, S. Takayama, K. Yamaguchi, *JACS Au*, **3**, 1376 (2023).
- 28) a) K. Xia, T. Yatabe, K. Yonesato, T. Yabe, S. Kikkawa, S. Yamazoe, A. Nakata, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202205873 (2022). b) K. Xia, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202214506 (2023).

著者紹介

山口和也（やまぐちかずや）

東京大学大学院工学系研究科・教授

略歴：2000年1月–2001年7月 日本学術振興会特別研究員（DC2およびPD）、2001年3月 大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻・博士後期課程修了・博士（工学）取得、2001年7月–2006年6月 東京大学大学院工学系研究科・助手、2006年6月–2009年7月 東京大学大学院工学系研究科・講師、2009年7月–2016年9月 東京大学大学院工学系研究科・准教授、2016年10月より現職。2009年 日本化学会進歩賞、2011年 三井化学触媒科学奨励賞、2014年 石油学会奨励賞、2021年 GSC賞 文部科学大臣賞、2021年 日本化学会学術賞。

現在の研究分野/テーマ：複合機能固体触媒の設計と環境調和型新反応の開発（主に酸化反応）



■トピック■

アルカリ水電解用酸素発生電極への応用に向けた
ステンレス鋼上への水酸化物ナノ構造触媒の生成

東北大学 大学院環境科学研究科、轟直人

1. はじめに

再生可能エネルギーに由来する電力を用いて水電解法により製造される水素は“グリーン水素”と呼ばれ、製造時に二酸化炭素の排出をほとんど伴わないことから、環境負荷の小さいエネルギー源として普及が期待されている。水電解反応はカソードで進行する水素発生反応に対しアノードで進行する酸素発生反応(OER)の過電圧が大きいため、水素製造のエネルギー効率を高めるためには、高活性なOER触媒の開発が鍵を握る。水電解法のひとつであるアルカリ水電解(AWE)に現在使用されている電極はニッケルメッシュにNiCo酸化物などの卑金属酸化物触媒を塗布したもの¹⁾であるが、よりOER過電圧が小さい材料の開発が求められている。近年、ステンレス鋼が従来のNi系電極を代替するアノード用電極材料として注目されている。特に、Niを含むオーステナイト系ステンレス鋼は化学的および電気化学的な表面処理によりNiFe水酸化物などの高活性な触媒層を生成することから、触媒合成のための前駆体としても検討されている²⁾。これまでに様々な表面処理法によるステンレス鋼表面への触媒層形成、そのOER活性の起源に関する報告があり、この分野の進展は著しい。

2. 表面処理によるステンレス鋼表面への水酸化物ナノ構造の生成

我々の研究グループでは、316鋼を出発材料に用いて定電流電解による電気化学的酸化処理を行い、特異なナノ構造を有する触媒層を形成することに成功した³⁾。図1(a)に示すように、厚さ30nm程度の緻密なバッファ層を介し、太さ3-5nm、長さ約50nmのナノファイバ状組織が形成されている。高分解能電子顕微鏡像より、ナノファイバで観察された格子縞の間隔はNi-Fe LDHの面間隔に一致した(図1(b))。また、組成分析から、ナノファイバに含まれる金属元素はNi、Feのみであり、ステンレス鋼の主要添加元素であるCr、Mnは含まれていないことがわかった。ナノファイバ層を形成した316鋼試料は、標準触媒として用いられるイリジウム酸化物(IrO₂)や他研究者が報告したステンレス鋼電極の値よりも50mV以上低い過電圧であった(図1(c))。更に、最も高活性な酸素発生触媒の1つであるNiFe層状水酸化物(NiFe-LDH)⁴⁾に匹敵した。以上より、簡易な電気化学処理により316鋼上に高い酸素発生活性を有するナノ構造触媒層を形成できることが示された。本表面処理条件では、CrやFe、Mnがステンレス鋼中から選択的に溶出する。このとき、Niは水酸化物もしくはオキシ水酸化物が安定であるため、処理時に(オキシ)水酸化物として酸化析出し、ステンレス鋼表面に残存する。一方で、Feの多くは溶出するもの、ナノファイバ層中に含まれていることから、その一部はNi水酸化物中に取り込まれるようにして存在すると考えられる。

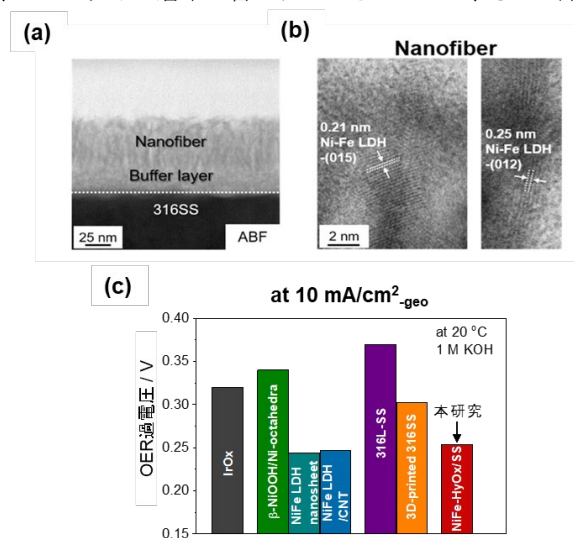


図1 (a, b) 316鋼上に生成したNiFe水酸化物ナノファイバ構造の断面STEM像。(c) ナノファイバ構造を形成した316鋼電極のOER過電圧。

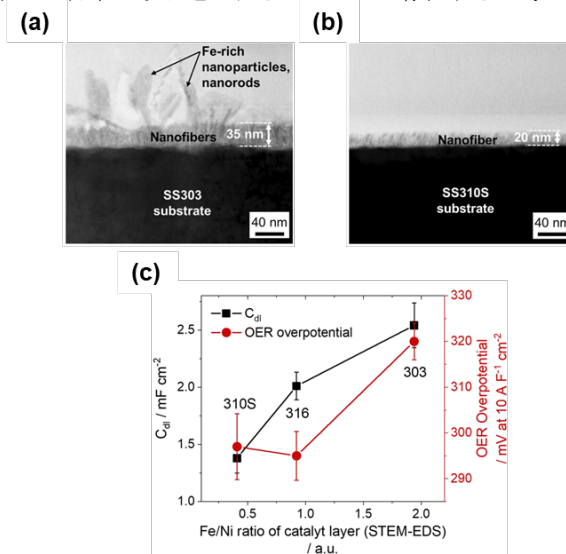


図2 表面処理を施した(a)303鋼、(b)310S鋼の断面STEM像。(c) ナノ構造触媒層を形成した各ステンレス鋼電極の電気二重層容量と規格化したOER過電圧と触媒層中のFe/Ni比の関係。

同時に、処理中には電極表面より微細な酸素ガスの気泡が生成しており、これにより析出する水酸化物の間にナノスケールのギャップを生成し、垂直配向したナノファイバ組織が形成されていると推測される。

前記したように、粉末触媒の研究からNiFe層状水酸化物は極めて高いOER活性を有する化合物として知られている⁵⁾。現在、NiFe水酸化物上における強アルカリ環境下での酸素発生反応は金属サイト上での吸着・脱離のみによるadsorbate evolution mechanism (AEM)もしくは水酸化物中の格子酸素が関与するlattice-oxygen participation mechanism (LOM)によって進行すると考えられている⁵⁾。いずれの反応機構が優位であるかは未だ議論の中にあるが、Niに隣接したFe原子の直上サイト (on-top) もしくはNiとFeの隙間サイト (bridge) が低いOER過電圧 (高いOER活性) を示すことが第一原理計算によって示唆されている⁶⁾。よって、NiFe水酸化物系触媒のOER活性には金属元素の組成やマイクロ構造が大きく影響することから、表面処理によるステンレス鋼上への触媒層形成においてもこれらの要素の制御が高いOER活性の発現に繋がること示唆される。粉末触媒での上記検討を元に、触媒層形成の発物質となるステンレス鋼のFe/Ni比が触媒層に与える影響を調査した。316鋼と比較してNi組成がやや小さい303鋼では図2(a)に示すロッド状や粒子状のナノ構造がファイバ状組織の上に析出し、これはFe酸化物であった。一方、Ni組成が大きい310S1鋼では316鋼に比べてファイバ状組織の厚さが薄く、またファイバの密度が疎になった。電気化学環境における表面積の指標となる電気二重層容量と、電気二重層容量で規格化したOER過電圧をSTEM-EDSで評価したナノ構造触媒層中のFe/Ni比で整理した(図2(c))。ナノ構造触媒層中のFe/Ni比はステンレス鋼基板のそれと良い相関があった。また、電気二重層容量は303鋼が最も大きく、310Sが小さかった。これは基板中Fe組成が大きいほど表面積の大きいナノ構造が生成することを示唆している。一方、規格化したOER過電圧は316鋼と310S鋼でほぼ同等で、303鋼が他と比べて大きい値を示した。以上より、発物質となるステンレス鋼基板の化学組成が、表面処理により生成した触媒層のナノ構造や組成、OER過電圧を決定づけることが明らかになった⁷⁾。

3. 最後に

ステンレス鋼への電気化学的 surface 処理によるナノ構造触媒層の形成と、アルカリ水電解用酸素発生電極としての特性に関する著者らの最近の研究を概説した。ナノ構造触媒層を形成したオーステナイト系ステンレス鋼電極は従来のNi系電極に対し大幅に低い酸素発生過電圧を示すことから、アルカリ水電解による水素製造コストの低減に向け、有望なアノード材料であるといえる。一方、再生可能エネルギー由来の変動電力使用を模擬した電解環境ではステンレス鋼基板の腐食が激しく進行することが課題であり⁸⁾、実用化に向け活性と耐食性を兼ね備える表面処理法の開発が求められる。

謝辞

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)、 科研費基盤研究 (B)、 トヨタモビリティ基金「水素社会実現のための革新研究助成」の助成により実施した。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A. Abdel Haleem, et al., *Electrochemistry*, **89**, 186 (2021).
- 2) Y. Lyu, et al., *Appl. Catal., B*, **248**, 277 (2019).
- 3) N. Todoroki and T. Wadayama, *ACS Appl. Mater.*, **11**, 44161 (2019).
- 4) Q. Zhou, et al., *ACS Catal.*, **8**, 5382 (2018).
- 5) J. F. de Araújo, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 14981 (2021).
- 6) D. Friebe, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1305 (2015).
- 7) N. Todoroki, et al., *Electrocatalysis*, **13**, 116 (2022).
- 8) N. Todoroki and T. Wadayama, *Int. J. Hydrog. Energy*, **47**, 32753 (2022).

著者紹介

轟直人 (とどろきなおと)

東北大学・准教授

略歴：2014年3月 東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了 (工学博士)

2014年4月 東北大学大学院環境科学研究科研究科 助教

2020年1月より現職

現在の研究分野/テーマ：水電解、二酸化炭素電解、燃料電池などに用いられる電極触媒



■はばたけ若手■

有機配位子を用いた層状金属水酸化物の結晶成長制御

信州大学 先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所 村松佳祐

1. はじめに

金属八面体が隣共有で二次元的に連結したシートで構成される層状金属水酸化物は、温和な条件下で生成することに加え、前期遷移金属元素を中心とする組成の多様性が大きな魅力である。層電荷のないブルーサイト型金属水酸化物 $M(II)(OH)_2$ を基本骨格とすると、 $M(II)$ としてMg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn等の金属元素を比較的自由に組み合わせることができる。層状骨格内の一部の二価金属が三価の金属元素で置換された層状複水酸化物(LDH)では、 $M(III)$ としてAl, Cr, Mn, Fe, Co等を含むだけでなく、層間に交換可能なアニオンを取り込む。他にも、 OH^- の代わりに NO_3^- や Cl^- などの異種アニオンを取り込んだ金属水酸化物塩や、 $M(III)OOH$ で表されるオキシ水酸化物等、同一のシート構造を基にしつつ多元素の環境を構築可能な物質群といえる。これらの物質は高分子添加剤、制酸剤、電極材料、吸着材、固体塩基触媒の前駆体等、古くから幅広い分野で用いられ、また近年では酸化還元特性への注目が高まり、特に貴金属代替の電極触媒材料として盛んに研究されている¹⁾。

組成の多様性に基づく物質機能を最大限引き出すために、サイズ、形状、均一性といった一次的な結晶形態の制御は極めて重要である。一般的に金属水酸化物は金属塩水溶液に塩基を加えて縮合させる沈殿法によって得られる。pH、温度、時間、金属塩濃度といったパラメータを使って結晶成長挙動を制御でき、ナノ粒子からマイクロオーダーの粒子径の制御が可能となる²⁾。一方で粒子径の大小にとどまらず、金属水酸化物の積層方向と面内方向の結晶成長を独立して制御することができれば、結晶形態に由来する特徴をより有効に活用できると考えている。

筆者が卒業研究で早稲田大学の黒田・下嶋・和田研究室に加わった際、本ニュースレター編集委員長である黒田義之先生が助教として研究室に在籍しており、3つのヒドロキシメチル基を有する三脚型配位子を用いた金属水酸化物の合成研究を展開していた。この方法では層状複水酸化物やブルーサイト型金属水酸化物の生成時に三脚型配位子を共存させることで、層の形成と同時に表面水酸基へ特異的に配位子修飾が進行し、粒子形態の制御や層間修飾が可能となる^{3,4)}。有機配位子のアシストを活用して無機結晶を自在に構築していくような精密合成に興味を抱き、このグループに加わる形で研究をスタートさせ、三脚型配位子も含めた有機配位子を用いた層状金属水酸化物の合成化学を発展させて博士論文としてまとめた。本稿ではその中から有機配位子を用いることで興味深い結晶成長挙動が実現した研究例について、有機配位子の役割に着目しつつ紹介する。

2. 二次元結晶成長による金属水酸化物ナノシートの合成

無機ナノシートは層状結晶の構成単位である層一枚に相当する二次元材料である。層状結晶を剥がして作る剥離プロセスは無機ナノシートの代表的な合成方法であるが、一段階の大量合成、剥離できない物質系への適用、精密なサイズ制御、といった潜在的なメリットを踏まえ原料から一段階で無機ナノシートを得るボトムアップ合成法の開発も注目されている⁵⁾。ナノシートのボトムアップ合成で肝要となる点は、積層方向への成長抑制と面内方向への成長促進の両立である。この二次元的な結晶成長の実現に有機配位子が役に立つことを紹介したい。

2-1. 三脚型配位子を用いた単層・単分散水酸化物ナノシートのボトムアップ合成

三脚型配位子であるトリスヒドロキシメチルアミノメタン($Tris-NH_2$)を用いた水酸化物表面の有機修飾により、粒径の均一な単層ナノシートの直接合成に成功した⁶⁾。塩化マグネシウム水溶液とトリスヒドロキシメチルアミノメタン($Tris-NH_2$)水溶液を混合し加熱すると、層の形成と同時に層の両表面に三脚型配位子の修飾が進行しハイブリッド水酸化物が得られることは報告していたが⁴⁾、その際単層厚みの水酸化マグネシウムナノシートが溶液中から直接生成していることがわかった(図1)。このナノシートのラテラルサイズ分布は非常に狭く、変動係数が10%を下回り単分散といえる均一性を示した。

ナノシートの形成過程を調べたところ、反応初期から比較的粒径の均一なナノシートが観察され、反応時間の経過とともに単層厚みを保ちつつ二次元方向のみへ成長していく挙動を確認した。この際、平均ナノシートサイズとMgベースの収率

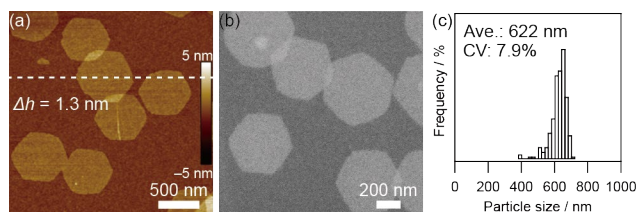


図1 ハイブリッド水酸化マグネシウムナノシートの (a) AFM像、(b) SEM像、(c) ラテラルサイズ径の分布 (SEM像より200個のナノシートを計測し作成)．文献6のデータを基に作成。

からコロイド中の見かけのナノシートの数濃度を見積もったところ、反応時間に依らずほぼ一定の値を示した。この結果は、核発生と結晶成長が明確に分離され、反応の初期段階で生じた結晶核の成長によりナノシートが生成していることを意味している(図2)。実際に単純な結晶成長モデルとして、系内の Mg^{2+} の減少量の時間変化がナノシートの外周長と Mg^{2+} 濃度に比例すると考えて理論曲線を作成すると、測定値をよくフィッティングできる。

ではTris-NH₂はこの結晶成長挙動の実現にどのように貢献したのだろうか？まずTris-NH₂はテラスサイトへ優先的かつ強固に表面修飾し、積層方向への結晶成長を抑制することでナノシートの一段階での形成をもたらす。また、結晶成長方向が面内方向のみに制限されることは、粒子毎の成長方向のばらつきをなくすことにつながり粒径の均一性にも寄与していると考えられる。次に、Tris-NH₂は Mg^{2+} に配位し錯体を形成することで、過飽和度を制御する Mg^{2+} のリザーバーとして働く。これにより核発生の金属源の消費を抑え、成長期の新たな核発生も防ぎつつ結晶成長を促進させることが可能となる。加えて、プロトネーションされたTris-NH₃⁺が層表面に存在することで分散性が向上し、凝集機構による不均一な成長が起こりにくくなっていると考えられる。このようにTris-NH₂は、①水酸化物形成のための塩基源、②過飽和度を制御する金属源のリザーバー、③二次元成長をもたらすキャッピング剤、④シート同士の凝集を防ぐ分散剤、の4役を担う非常にスマートな配位子であるといえる。

単分散ナノシートの生成例はとて珍しく、チタンアルコキシドと水酸化テトラアルキルアンモニウムを原料としたチタン酸ナノシートの合成報告に限られる^{7,8)}。この方法では核発生段階で多くの金属源が消費されるため、シートサイズは粒径100 nm以下の領域での制御となる。今回紹介した方法では、仕込み時のTris-NH₂の濃度調整により、単分散性や単層厚みを保ちつつナノシートの粒径を400–850 nmの範囲で制御できる。したがって、得られた単層・単分散ナノシートはナノシートの基礎物性の理解に貢献する有用なモデル物質となりうると考えている。

2-2. メトキシ化金属水酸化物の加水分解による単層水酸化物ナノシートの合成

メトキシ化された金属水酸化物を加水分解することで二次元結晶成長が進行し、単層水酸化物ナノシートが生成する現象を見出した⁹⁾。メタノール中に溶解したニッケル塩を塩基で沈殿させたところ、水酸化物骨格を有しつつ層表面にメトキシ基が固定化されたメトキシ化水酸化ニッケル(Ni-OMe)が生成した。結晶成長は大幅に抑えられ、粒形10–20 nmの微結晶の集合体として得られる。単座のM–O–C結合は加水分解を受けやすいことが知られているため、このNi-OMeを水中で攪拌したところ、面内方向サイズが20–460 nm、厚さが約1.2 nmの結晶性かつ六角形状の単層ナノシートが生成していた(図3)。

少し横道にそれるが、Ni-OMe中のメトキシ基の導入量は全水酸基に対して約31%ほどであった。分子力学シミュレーションにより水酸化物骨格上で立体障害的に可能なメトキシ基の配列を調べると、隣り合った水酸基にはメトキシ基を配置できなかった。つまりメトキシ修飾率の上限は33%と見積もられるため、妥当な導入量であるといえる。金属水酸化物のメトキシ化は、例は少ないものの古くから知られている現象であり、例えば久保らは種々のブルーサイト型金属水酸化物を高温高压下のメタノール中で反応させることで、層内表面の水酸基をメトキシ基で修飾できることを報告している¹⁰⁾。この方法で得られるメトキシ化水酸化マグネシウムのメトキシ修飾率は35%程であり、メタノール中での沈殿で得た今回の試料ととても良い一致を示している。一方高温高压下においてメタノールは還元剤として働くため、この方法では $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Cd(OH)_2$ はメトキシ化できるが、 $Ni(OH)_2$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $Zn(OH)_2$ といった標準電極電位の高い金属種の水酸化物は金属に還元されてしまうことを付記しておく。

ナノシートの形成過程を調べたところ、加水分解初期に微小な単層シートが観察され、時間の増加に伴い厚みを維持したままシートサイズが大きくなる様子を観察した。またこの際pHをモニターすると、加水分解初期に上昇し、成長中に減少したため、Ni-OMeの溶解と $Ni(OH)_2$ としての再析出が進行していることを意味している。したがって、加水分解過程では剥離

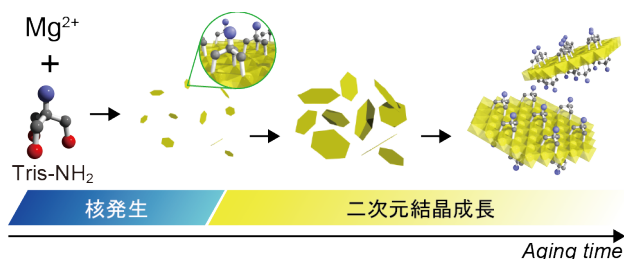


図2 単分散ナノシートの形成過程. 反応初期段階で三脚型配位子に修飾された微小シートが形成し、それらの二次元結晶成長によりナノシートが得られる。

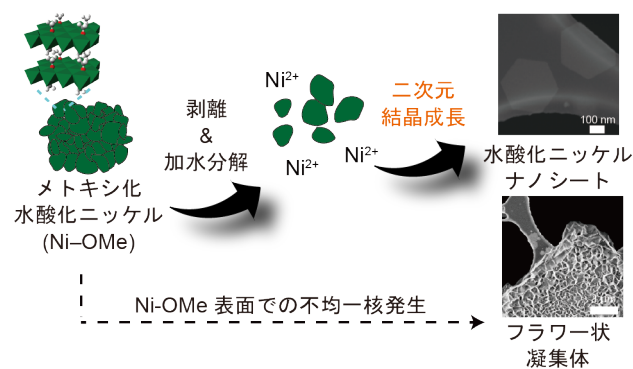


図3 メトキシ化水酸化ニッケルの加水分解による水酸化ニッケルナノシートのボトムアップ合成. 文献9のデータを基に作成.

した微小な水酸化物シートの二次元方向への結晶成長が進行していることが示唆された(図3)。メタノールはメトキシ基として層間に固定化されることで、層同士の相互作用を十分に弱めて微少なナノシートの形成に寄与する。また、Ni-OMeは系中にNi²⁺を徐々に放出するリザーバーとして結晶成長をもたらす。通常の水酸化物の合成実験としての差異は溶媒を水からメタノールに変化させたことだけであるが、M-O-C結合の形成に基づき、加水分解によりナノシートを形成する前駆体の発見につながったことは個人的に興味深い。

本項目で取り上げたそれぞれの結晶成長挙動を踏まえると、二次元成長を利用したナノシート合成の実現にはまず結晶核となる微小ナノシート核の形成が重要な過程であるといえる。2-1ではTris-NH₂による表面修飾で一段階に、2-2ではメトキシ化された層状体の剥離で得られ、有機配位子による表面修飾が有効に働いている。もう一つ重要な要素は金属源の持続的な供給による結晶成長の進行である。核発生も起こり始める臨界過飽和度を超えないようにしつつ過飽和状態を保つことで結晶成長を促進できる。2-1ではTris-NH₂とMg²⁺の錯体が、2-2ではNi-OMeが金属源を徐々に放出するリザーバーとして働き、ナノシート核の成長に適した溶液状態を作り出したと考えている。

3. 金属-ジアミン錯体を原料とした金属水酸化物の積層方向への異方的な結晶成長

本トピックは、面内方向への結晶成長に対して積層方向への結晶成長を促進しようという前項と真逆の試みである。Bravaisの経験的な法則によれば、「結晶において出現頻度の高い安定な面は面上の原子密度の高い面」とされている。層状化合物においてはテラス面とエッジ面の原子密度差は大きく、法則から類推する通り層状化合物は板状結晶となることが多い。したがって、層状化合物において積層方向の結晶成長を優先的に進行させ、形状異方性が逆転した柱状結晶を導くことは難しく、合成化学も未発達である。金属水酸化物の合成研究に関して文献を調べていくと、アンモニアやエチレンジアミンといったアミン系配位子を塩基源として用いた際に積層方向への成長が促進されたと報告されている^{11,12}。そこでジアミン系配位子を中心に、配位子の役割に着目しつつ柱状結晶の合成を目指した試みを紹介する。

金属-ジアミン錯体を原料とした層状水酸化ニッケルの合成により、面内方向サイズに対する積層方向サイズが1を超える異方的な柱状結晶の生成が可能となることを見出した(図4)¹³。ニッケル塩水溶液にジアミン系配位子を配位子/金属比=3で混合すると、水溶液の色が大きく変化し錯体の形成を確認できる。この際、水溶液は水酸化物沈殿形成に十分なpH(=11.2)となるが、錯体が安定なために常温では縮合が妨げられ、透明溶液となる。この錯体水溶液を加熱することで、錯体からNi²⁺が放出され水酸化物が形成する。得られた結晶は純粋なβ-Ni(OH)₂であり、有機物の修飾は確認されなかった。電子線回折により結晶方位を評価したところ、柱状結晶の長軸方向と積層方向が一致していた。またこの方法は金属種としてコバルトを用いた場合にも有効であり、柱状水酸化コバルトの合成にも成功している。



図4 ニッケル-ジアミン錯体を原料とした柱状水酸化ニッケルの合成. *N,N'*-ジメチルエチレンジアミンを用いて作製した試料のSEM像を掲載. 文献13のデータを基に作成.

特にジアミンとして*N,N'*-ジメチルエチレンジアミンを用いた場合に異方成長が顕著に観察されたが、配位子の種類や配位子/金属比といった様々なパラメータを変化させても、異方成長の程度と合成条件との関連を説明できず頭を悩ませた。当初は水酸化物のエッジ面に配位子がキャッピングし面内方向の結晶成長を抑制しているのではないかと考えていたが、例えば仕込み時の配位子/金属比を増加させても異方成長がより進行するわけではなく、配位子の役割を特定できずにいた。最終的に錯体濃度の影響を検討したところ、錯体濃度の増加に伴い異方成長の程度が増加する様子を確認した。そこで錯体の安定性と錯体濃度に着目して整理した結果、異方成長の進行度と結晶成長時の見かけの過飽和度との間に相関を見出し、比較的高い過飽和度が長く維持される溶液条件で積層方向への異方成長が促進されていたことを明らかにした。すなわちリザーバーであるジアミン系配位子の金属源の放出挙動が、異方成長の程度を大きく左右していたと結論付けた。

一方で、過飽和度はあくまで結晶成長そのものの駆動力にすぎず、積層方向と面内方向の結晶成長速度差を生んだ要因を直接説明するものではない。メカニズムに関する直接的な証拠は得られていないが、現状ではらせん成長の関与を考えている。過飽和度に応じてらせん転位面の中心と外側の結晶成長速度が変化することで多様な異形状の結晶が生成することが知られており、中でも過飽和度が比較的高い時に柱状結晶の生成が確認されている^{14,15}。また、ブルーサイト型金属水酸化物においてらせん成長による結晶成長機構の発生が確認されていることを踏まえ¹⁵、本合成においても同様の機構が関与している可能性が高いと考えている。

4. おわりに

有機配位子の溶液中での金属種への錯形成反応や水酸基への表面修飾反応を利用して、これまで達成されていなかった層状金属水酸化物の特異な結晶成長反応が実現した例を概説した。いずれの研究においても、有機配位子と金属塩の溶液を混ぜて加熱するというシンプルな合成法は共通しているにもかかわらず、配位や修飾の強度を調節し組み合わせることでナノシートと柱状層状結晶という真逆な結晶形態を導くことができる点に無機合成化学の奥深さを感じる。現状では特異な結晶成長挙動が見られる有機配位子および金属イオンの組み合わせは限られており、それぞれ現象論的な報告に留まっている。原料と生成物の一対一の関係の議論にとどまらず、核発生および成長時における溶液種と結晶の状態を把握し本質的な理解を導くことが合成法の深化（一般化と定量化）に向けて重要であると考えている。無機結晶を自在に構築していく理想に近づけるよう、これからも溶液プロセスによる精密無機合成に取り組んでいきたい。

謝辞

本研究の遂行にあたり、早稲田大学の黒田一幸教授、下嶋敦教授、和田宏明教授、横浜国立大学の黒田義之准教授よりご指導を賜った。また、これらの研究は主に日本学術振興会科学研究費助成事業（No. 18J22562, No. 19H05532/20K20450）の支援を受けて行われた。村松は早稲田大学リーディング理工学博士プログラムおよび日本学術振興会特別研究員制度の支援を受けた。この場をお借りし関係各位に心より御礼申し上げる。

参考文献

- 1) G. Chen, H. Wan, W. Ma, N. Zhang, Y. Cao, X. Liu, J. Wang, R. Ma, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1902535 (2020).
- 2) 小川誠、日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター、**16**, 3 (2018).
- 3) 黒田義之、日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター、**11**, 7 (2016).
- 4) 黒田義之、村松佳祐、黒田一幸、セラミックス、**53**, 331 (2018).
- 5) C. Tan and H. Zhang, *Nat. Commun.*, **6**, 7873 (2015).
- 6) K. Muramatsu, Y. Kamiyuki, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, *Dalton Trans.*, **50**, 3121 (2021).
- 7) E. L. Tae, K. E. Lee, J. S. Jeong, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6534 (2008).
- 8) T. Ban, T. Nakagawa, Y. Ohya, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 1801 (2015).
- 9) K. Muramatsu, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, *Inorg. Chem.*, **60**, 7064 (2021).
- 10) 久保輝一郎、内田清、坪崎邦宏、橋見富士夫、工業化学雑誌、**73**, 75 (1970).
- 11) Y. Li, M. Sui, Y. Ding, G. Zhang, J. Zhuang, C. Wang, *Adv. Mater.*, **12**, 818 (2000).
- 12) N. Matsunaga, M. Sugahara, G. Sakai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122**, 613 (2014).
- 13) K. Muramatsu, M. Jimba, Y. Yamada, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, *Inorg. Chem.*, **61**, 8490 (2022).
- 14) F. Meng, S. A. Morin, A. Forticaux, S. Jin, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1616 (2013).
- 15) S. A. Morin, A. Forticaux, M. J. Bierman, S. Jin, *Nano Lett.*, **11**, 4449 (2011).

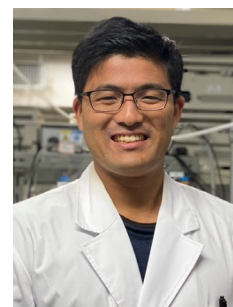
著者紹介

村松佳祐（むらまつけいすけ）

信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・助教（特定雇用）

略歴：2021年3月早稲田大学大学院先進理工学研究科先進理工学専攻一貫制博士課程修了，博士（工学）。2018–2021年日本学術振興会特別研究員DC1，2021年日本学術振興会特別研究員PDを経て，同年11月より現職。

現在の研究分野/テーマ：無機材料化学，特に層状酸化物・水酸化物の局所構造制御を基軸とした電極材料設計。



薄さにこだわった白金ナノシートの創製

琉球大学、滝本大裕

1. 記事概要

地球規模でのエネルギー・環境問題が深刻化し、水素エネルギー社会への期待が高まる中、その主軸を担う燃料電池の高性能化が急務である。2023年1月、琉球大学の滝本大裕氏（前職信州大学）、信州大学の杉本 渉氏らのグループでは、固体高分子形燃料電池におけるPtの使用量削減につながる「白金ナノシート」の画期的合成法をNature Communications誌に発表した。本稿では、著者の滝本氏に当該発表の要点をご説明頂く。

記事紹介者：黒田義之（横浜国立大学）

2. 固体高分子形燃料電池カソードへの大きな期待

固体高分子形燃料電池を搭載した自動車やバスに搭乗するたび、（ガソリン車への愛情をなかなか捨てにくい）自身の研究内容との密接な関係を実感するとともに、ワクワクした気持ちが湧いてくる。国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構が公開している「燃料電池・水素技術開発ロードマップ」¹によると、第二世代MIRAIのカソード性能と比べて、2040年向け燃料電池システムには約80倍も高い性能が求められている。博士課程在学時に、触媒活性を数倍高めるだけでも大変であると実感していたが、80倍とは・・・と驚愕しているところである。しかし、将来の燃料電池に対する大きな期待のあらわれであり、これを実現するための技術開発を達成する必要がある。これまで、触媒活性を高めるために、ナノ粒子触媒の合金化が中心として取り組まれてきたが、合金化による第二金属成分の溶出など課題もあるとわかってきた。そこで近年では、Pt単味触媒の形態制御法（ナノワイヤやナノシート、ナノポーラスなど）が注目されており、優れた酸素還元反応（ORR）の質量活性を実現してきている²。このような背景のもと、我々はPtナノシートに注目した電極触媒開発に取り組んできた。

3. “極薄”へのこだわり

単層または二原子層の厚みで構成されるPtナノシートを合成できれば、すべてのPt原子が露出しているため、原子利用率は100%である。これは、Pt単味のナノ粒子やナノワイヤ・ポーラスでは極めて困難な利用率であり、ナノシートの優位点である。二原子層厚みのPtナノシート（Atomic Layer(s); 2 AL-Pt）の比表面積は、Pt-Pt結合距離をもとに計算すると210 m² g⁻¹である。一般的に参照触媒として用いられる3 nm Ptナノ粒子の比表面積は約90 m² g⁻¹である（八面体粒子と仮定、Pt露出率は40%程度）。これらから、2 AL-Ptナノシートを合成できれば、参照触媒より2倍も高い比表面積を見込め、単純に触媒活性も2倍以上高められる可能性がある。そのため、我々は二原子層厚以下のPtナノシートの開発にこだわりを持って取り組んできた。

4. 極薄Ptナノシート合成の発想

4-1. Ptナノシートの開発史

Ptナノシートの合成は、これまでにいくつか報告されている³⁻⁵。酸化黒鉛の層間を利用する方法に加え、界面活性剤等の保護剤を用いて作製した層状化合物を剥離する方法が報告されている。酸化黒鉛の層間を利用した方法では、Ptナノシートの厚みは数nmであるため、ナノ粒子と同等以下の利用率であると考えられる。一方、層状化合物の剥離により、厚み1.5 nmのPtO_xナノシートを得られる。これを水素還元することで、1 nm程度の厚みのPtナノシートが得られる（> 4 AL-Pt、Pt利用率は40%程度）^{3,4}。この利用率は、3 nm-Ptナノ粒子と同等の利用率であるため、ナノシートの優位性を引き出せていない。これは、PtO_xナノシートが単層で合成されていない、または還元条件が適切でないことが考えられる。

筆者が所属していた杉本研究室@信州大学では、貴金属系層状化合物の合成・剥離⁶⁻¹⁰を得意としており、水素気流中で還元処理することで単層金属ナノシートを得られることを報告していた。たとえば、Si基板上的ナトリウム型RuO_{2.1}ナノシート単層膜基板を水素気流下（200 °C）で処理すると、厚みが0.5 nm程度のRuナノシートを得られる。これらの背景のもと、筆者らは、極薄Ptナノシートを得るには、層状化合物の剥離工程からのアプローチが最適と考え、単層PtO_xナノシートの合成、および適切な還元処理による極薄Ptナノシートの合成に挑戦した。

4-2. 世界初のPtナノシートとの出会い

層状白金酸塩を合成するために、 PtO_2 と K_2CO_3 の固相反応を行った¹⁾。研究室に保管されていた“ RuO_2 や IrO_2 の層状化合物に関する実験データ”を隅から隅まで調べ、条件を参考にして実験→失敗を繰り返して得られたデータ達とともに、初めて合成に成功したのは2019年の冬であった。当時、「層状白金酸塩が合成できているかもしれない!？」、酸処理のイオン交換で「層間距離が拡大しているかもしれない!？」、剥離工程で毎日溶液を眺めて「剥離できているかもしれない!？」と、ほぼ毎日のように博士課程の学生と喜びの酒を楽しむとともに、なぜ合成に成功したのか話を弾ませていたことを覚えている。得られた PtO_x ナノシートをAFMで評価したところ、厚みは1 nm程度であったため(図1)、剥離に成功していると自信を持ち、祝い酒を飲みに出かけた。

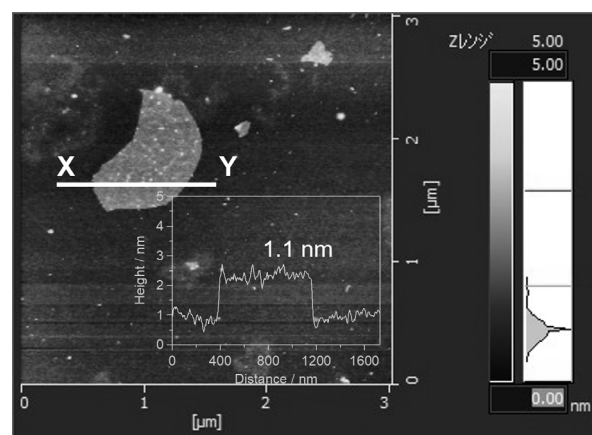


図1. 初ロットで得られた PtO_x ナノシートのAFM像。

4-3. コロナ禍と長野—沖縄の遠距離を乗り越えたPtナノシート

これからいろいろ取り組むぞというときに、コロナ禍に突入し、なかなか実験できない状況が続いていた。また、筆者が琉球大学へ異動したため、思うように実験を進められない時期があった。その間、Zoomを駆使して信大の学生にPtナノシートの合成と電極触媒性能の評価まで取り組んでもらい、成果を得ることができた。とくに、当時B4生の学生には、還元温度の最適化にも取り組んでもらい、AFMの厚み評価を丁寧に行ってもらった。また、琉大でも PtO_x ナノシートの合成に着手し、合成条件の最適化等に取り組んでいた。長野と沖縄では環境が全く異なるため、なかなか合成できない時期もあったが、実験補佐員の方には丁寧な実験を行っていただいた。慣れない研究環境と研究室の立ち上げが重なったが、(初めて合成できてから3年後に) *Nature Communications*誌へ掲載され安堵している。Ptナノシートの触媒性能は、参照触媒より2倍高い電気化学的活性表面積と活性、さらに約2倍も長寿命であることがわかり、当初狙い通りの極薄ナノシートを合成できた。

5. さいごに

本ニュースレターでは、Ptナノシートの合成について筆者らの取組について紹介させていただいた。Ptの多岐にわたる触媒反応に対する応用を見据え、現在では触媒デザインについて手法開発について取り組んでおり、新しい貴金属ナノシートを合成できそうな感触を得ている。これからも、日本最南端でナノシート研究に取り組み、低次元材料の研究に邁進したいと考えている。

謝辞

本稿の執筆の機会をくださった黒田先生をはじめ、編集委員の方々に深く感謝申し上げます。また、杉本先生と研究室の学生、杉本研や滝本研の技術・事務スタッフの協力あっての成果であり、深く感謝しております。

本研究の一部は、公益社団法人電気化学会(2020年度若手・中堅研究費助成)、公益財団法人稲盛財団(2021年度稲盛研究助成)、日本学術振興会科学研究費(若手研究(21K14462))、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業/共通課題解決型基盤技術開発/二次元反応場制御によるナノシート触媒/触媒層の高耐久化技術開発)の助成を受けて実施しました。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

1. 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) スマートコミュニティ・エネルギーシステム部燃料電池・水素室, (2023) https://www.nedo.go.jp/library/battery_hydrogen.html.
2. K. Kodama, T. Nagai, A. Kuwaki, R. Jinnouchi, and Y. Morimoto, *Nat. Nanotechnol.*, **16**, 140 (2021).
3. A. Funatsu, H. Tateishi, K. Hatakeyama, Y. Fukunaga, T. Taniguchi, M. Koinuma, H. Matsuura, and Y. Matsumoto, *Chem. Commun.*, **50**, 8503 (2014).
4. S. Takenaka, H. Arita, K. Sugiyama, and K. Nakatani, *Chem. Lett.*, **47**, 975 (2018).
5. E. Yamamoto, A. Suzuki, M. Kobayashi, and M. Osada, *Nanoscale*, **14**, 11561 (2022).
6. W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, and Y. Takasu, *Angew. Chemie. Int. Ed.*, **42**, 4092 (2003).

7. K. Fukuda, H. Kato, J. Sato, W. Sugimoto, and Y. Takasu, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2997 (2009).
8. K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu, and W. Sugimoto, *Inorg. Chem.*, **49**, 4391 (2010).
9. K. Fukuda, J. Sato, T. Saida, W. Sugimoto, Y. Ebina, T. Shibata, M. Osada, and T. Sasaki, *Inorg. Chem.*, **52**, 2280 (2013).
10. D. Takimoto, K. Fukuda, S. Miyasaka, T. Ishida, Y. Ayato, D. Mochizuki, W. Shimizu, and W. Sugimoto, *Electrocatalysis*, **8**, 144 (2017).
11. D. Takimoto, S. Toma, Y. Suda, T. Shirokura, Y. Tokura, K. Fukuda, M. Matsumoto, H. Imai, and W. Sugimoto, *Nat. Commun.*, **14**, 19 (2023).

著者紹介

滝本大裕 (たきもと だいすけ)



琉球大学・助教

略歴：2017年3月信州大学にて博士（工学）を取得。日本学術振興会DC2、日本学術振興会PD（筑波大 辻村研究室）、信州大学環境・エネルギー材料科学研究所（特任助教）、信州大学先鋭材料研究所（特任助教）を経て、2020年10月より現職。

現在の研究分野/テーマ：金属ナノシートの開発、およびナノ空間反応に着目した蓄電池用および有害物分解用の電極材料開発に従事。

■ 関連学会レポート ■

日本化学会第103春季年会「特別企画」

横浜国立大学 黒田義之

2022年3月24日、東京理科大学野田キャンパスにおいて、当研究会による特別企画「次元制御がもたらす電子機能材料の新展開」を開催しました。筆者と高橋信行氏（（株）レゾナック、当研究会運営委員）が共同で企画運営を担当しました。エネルギー系の電気化学分野でも低次元材料は活発に利用されています。最近の動向として、単に電子が流れる、反応するというだけでなく、材料構造を生かした電子移動制御に関して顕著な進展が見られます。本企画では、低次元材料におけるユニークな電子物性と、それを先導する卓越した合成技術に焦点を当て、5名の講師の方にご講演頂き、非常に活発な議論が交わされました。関連分野の特別企画や一般講演が同時時間帯に開催されていたにもかかわらず、70名以上の来場者もあって盛況裡に終了しました。プログラムを以下に報告します。

プログラム

座長：（横国大）黒田義之

9:00-9:05 趣旨説明（横国大）黒田義之

9:05-9:35 「ナノシートを用いたスーパーキャパシタの現状と課題」
（信州大）杉本渉9:35-10:05 「電子とイオンの協奏による多孔性イオン結晶の機能創成」
（東京大）内田さやか10:05-10:35 「キラルファンデルワールス超格子の創製とスピン機能の開拓」
（京都大）須田理行10:35-11:05 「二次元 π 共役高分子構造体が創発する革新的電極過程」
（物材機構）坂牛健11:05-11:35 「ナノシート合成の進展と電子機能」
（熊本大）伊田進太郎

11:35-11:40 おわりに（物材機構）井出裕介

■会告■

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」 第12回サマーセミナー2023

主催： 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」

共催： 日本粘土学会「粘土鉱物を利用した光機能系」研究グループ
西日本ナノシート研究会

協賛： 日本化学会

会期： 2023年9月15日（金）13時～16日（土）12時

会場： 信州大学 長野（工学）キャンパス 信州大学技術総合振興センター（3階303室）

アクセス： https://www.shinshu-u.ac.jp/access/nagano_technology/

趣旨： 本研究会では、低次元系の材料群を研究する（若手）研究者間の議論と交流を深める目的で、毎年夏季にサマーセミナーを開催しています。本年度は、「低次元材料ならではの分子認識と応用」を主テーマとしたサマーセミナーを信州大学 長野（工学）キャンパスにて開催いたします。MOF/PCPやゼオライト、層状化合物といった低次元材料の吸着・分離などで先進的な研究を展開する講師の先生方をお招きし、学生を主体とした口頭・ポスター発表を通じて、この分野のさらなる発展に向けた議論と交流を深めて頂きたいと考えています。

招待講演： 植村卓史（東京大学、教授）：「錯体ナノ空間で高分子を制御する」

林 文隆（信州大学、准教授）：層状無機イオン交換体の選択吸着特性とその応用

伊與木健太（東京大学、講師）：後処理によるゼオライトの高機能化とその応用

発表募集： 学生等の口頭発表（発表15分、質疑応答5分程度）、ならびに、ポスター発表を募集します（企業の方のご参加も歓迎します）。優秀な学生発表には表彰があります。申し込み件数によっては、口頭／ポスターへの振り替えをお願いする場合がありますので、ご承知ください。口頭発表・ポスター発表は、1件につきA4 1ページの予稿原稿を後日提出いただきます。

参加登録費： 学生および日本化学会・日本化学会低次元光機能材料研究会・日本粘土学会 会員 無料
上記学会員以外 5000円

セミナー参加および発表申し込み締め切り：9月1日（金）

予稿原稿締切： 9月8日（金） テンプレートをご利用ください。

研究会HP (<http://photolowd.chemistry.or.jp/>) よりDLください

参加・発表申し込み： Google Form (<https://forms.gle/LNh3bqA2fns3rZgw7>) に必要事項を記入してください。

懇親会申込締切：9月8日（金）（上記Google Formより申し込ただけです。*定員になり次第締め切りとさせていただきますのでお早めにお申し込みください。）

申込・問合先（世話人）：

工学院大学先進工学部環境化学科 宮川雅矢

〒192-0015 東京都八王子市中野町2-6-5-1

TEL： 042-628-4923

FAX： 042-628-4923

E-mail： miyagawa@cc.kogakuin.ac.jp

■ 編集後記 ■

ニュースレター第28号が無事発行に至りました。金属水酸化物という一つの物質群を対象とした特集号ですが、扱う研究者によって様々な捉え方で研究が展開されており、非常に興味深い特集となりました。層状複水酸化物を特集したニュースレター16号とともにお読みいただくと、その物質・材料科学の多様さを一層感じていただけるかと存じます。また、新しくニュース枠を作り取り上げた新しい二次元材料Ptナノシートの紹介記事もとてもエキサイティングで、このような開発秘話を楽しめるのも本会ニュースレターならではのと思います。さて、私が学部4年生のころ、初めて参加した学外の研究集会が本会の2015年第4回研究講演会でした。その参加以降、論文だけでは感じ取れない研究者の熱気を感じられる貴重な場だと認識し、本会の研究講演会とニュースレターはともに欠かさずチェックしています。そういった意味で、本号が関連分野の学术交流・発展に寄与するだけでなく、学生たちにとって研究の楽しさを認識する良い学びの場となれば幸いです。最後に、ご多忙な折に執筆にご協力いただいた先生方にこの場を借りて感謝申し上げます。村松

2023年7月

日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」
ニュースレター28, 2023 編集委員黒田 義之 横浜国立大学 大学院工学研究院
村松 佳祐 信州大学 先鋭材料研究所