層状複水酸化物の水酸化物イオン伝導体および電気化学デバイス用材料への応用

Application of Layered Double Hydroxides as Hydroxide Ion Conductors and Materials for Electrochemical Devices

Key-words：Layered double hydroxide, Anion exchange membrane, Hydroxide ion conductor, Fuel cell, Electrocatalyst

忠永　清治
Kiyoharu TADANAGA（Hokkaido University）

1. はじめに

燃料電池や水電解セルなどの電気化学デバイスでは，プロトン伝導性のカチオン交換膜（プロトン交換膜，PEM）が広く使用されている．近年，アルカリ形燃料電池やアニオン交換膜形水電解セルなど，水酸化物イオン伝導性のアニオン交換膜（AEM）を用いたさまざまな電気化学デバイスの検討が進められている[1)~3)]．

PEM を用いる電気化学セルでは，電気化学反応用の触媒（電極触媒）の酸への溶解の観点から，主に Pt などの貴金属が使用される．このため，Pt 使用量の削減や非白金触媒の開発が大きな課題となっている．一方，AEM を用いた電気化学デバイスはアルカリ性の電解液を利用するため，電極触媒が酸に溶解する心配が少なく，幅広い材料系が選択可能であるという特長をもつ．

AEM としては，有機高分子をベースとするアニオン交換膜の開発が進められている．これまではフッ素含有高分子が多く検討されてきたが，最近の有機フッ素化合物（PFAS）規制の動きから，フッ素を含まない炭化水素系の AEM の開発も盛んに行われている．

有機高分子系のアニオン交換膜においては，すでに高い耐久性を示す材料も報告されているが，アルカリ条件下における加水分解による劣化が懸念されており，化学的耐久性，耐熱性，機械的特性の改善が課題である．

これに対し，無機材料をベースとした水酸化物イオン伝導体は，耐熱性，化学的耐久性などに優れた電解質となる可能性がある．燃料電池やグリーン水素生成のためのアニオン交換膜型水電解セルだけでなく，水系電解液を用いた金属－空気電池といった電気化学素子でも，水酸化物イオン伝導体をセパレーターとして用いる研究が進められており，水酸化物イオン伝導性無機固体材料の開発が注目されている[4)]．

2018 年の本誌の「層状物質」の特集号でも紹介したように[5)]，著者らは水酸化物イオン伝導性の無機固体材料の開発とその応用について検討を進めてきた．特に，2010 年に，Mg-Al 系層状複水酸化物（LDH）が，加湿下において水酸化物イオン伝導性を示し，アルカリ形燃料電池の電解質として用いることができることを報告した[6),7)]．これを機に，さまざまな水酸化物イオン伝導性無機材料の研究が拡がり，年々発展しつつある．さらに，LDH は，その水酸化物イオンの拡散しやすい特徴を活かして，アルカリ条件での電極触媒への適用も多く検討されている．

本稿では，これまでに報告されている主な水酸化物イオン伝導性材料を紹介し，その中でも特に LDH あるいは LDH と他の物質との複合体に焦点をあてる．LDH の水酸化物イオン伝導について紹介し，さらにさまざまな電気化学デバイスへの応用に関する最近の研究を紹介する．

2. 無機系水酸化物イオン伝導性材料

無機系の水酸化物イオン伝導性材料の例を**表 1** に示す．

層状複水酸化物（LDH）は，**図 1** に示すような正電荷を帯びた無機シート層と，層間のアニオンからなる結晶である．多くの水和水を含み，アニオン交換能

表 1　無機系の水酸化物イオン伝導性材料の例

物質	イオン伝導度	文献番号
Mg-Al CO_3^{2-} LDH	～1×10^{-3} S cm^{-1}@80 ℃，80% RH	6，7，8
Sb-doped SnP_2O_7	5×10^{-2} S cm^{-1}@200 ℃，saturated H_2O at 50 ℃	9
Ni（2-ピリミジンカルボン酸）MOF	8×10^{-5} S cm^{-1} at 27 ℃，99% RH	12
3 次元アルカリグラフェン酸化物	4×10^{-2} S cm^{-1}@25 ℃，100% RH（in plane）	13
KOH-ZrO_2	9×10^{-3} S cm^{-1} @ 20 ℃，60% R.H.	14
（参考）有機高分子アニオン交換膜の例（QPAF-4）	9×10^{-2} S cm^{-1}@80 ℃ in water	15

© 日本セラミックス協会

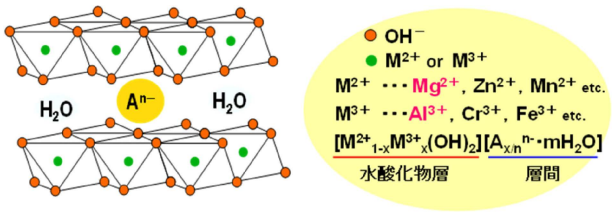

図 1　層状複水酸化物の構造 [5]

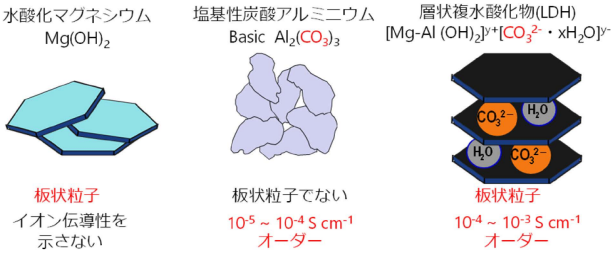

図 2　モデル物質の構造モデルとオン伝導性

をもつことが大きな特徴である．層間に炭酸イオンを含むペレット状の Mg-Al 系 LDH（Mg-Al CO_3^{2-} LDH）の場合，80 ℃，相対湿度 80％において，10^{-3} S cm^{-1} 以上の高いイオン伝導性を示すことがわかった [5),6)]．水蒸気濃淡電池の起電力測定によりイオン伝導種を推定した結果，この材料が水酸化物イオン伝導体であることを確認している [5)]．LDH については，次項で詳しく説明する．

LDH 以外の無機系の水酸化物イオン伝導体として，T. Hibino らは，Sb あるいは Mo などをドープした SnP_2O_7 が 200 ℃程度の中温領域において高い水酸化物イオン伝導性を示すことを報告している [9),10)]．

Metal Organic Framework（MOF）系材料のイオン伝導体への応用についても検討されており [11)]，M. Sadakiyo らは ZIF-8 と呼ばれる MOF に水酸化テトラブチルアンモニウムを含んだ材料が水酸化物イオン伝導性を示すことを報告している [11)]．また，Ni（2-ピリミジンカルボン酸）から構成される MOF [12)] など，さまざまな水酸化物イオン伝導性 MOF 材料が報告されている．

その他の材料系として，S. Ida らのグループは，塩基性溶液で処理したグラフェンが高い水酸化物イオン伝導性を示すことを報告している [13)]．A. Matsuda らは，ゾル－ゲル法によって合成した KOH を含む ZrO_2 ゲルを熱処理したものが水酸化物イオン伝導性を示すことを報告している [14)]．

一方，有機高分子系の水酸化物イオン伝導体では，例えば，Miyatake らのグループでは，水中で 10^{-2} S cm^{-1} に迫る高い水酸化物イオン伝導性を示す材料を報告している [15)]．

3. LDH の水酸化物イオン伝導機構

さまざまな無機系水酸化物イオン伝導体が報告されているが，LDH 系は最も多くの研究が行われている．この LDH 系材料のイオン伝導機構についてさまざまな検討が行われている．

まず，イオン伝導機構を考察するために，モデル物質の加湿下でのイオン伝導性を比較した例を紹介する（図 2）[16)]．LDH の基本構造である層状構造をもつ水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ は，$Mg(OH)_2$ のペレットを加湿下で測定しても，ほとんどイオン伝導性を示さない．一方，層状構造をもたない粒状粉末の塩基性炭酸アンモニウム $Al_2(CO_3)_3$ は，加湿下で 10^{-4}～10^{-5} S cm^{-1} オーダーのイオン伝導性を示すことがわかった．これに対し，LDH は，これまでに紹介した様に，加湿下で 10^{-3}～10^{-4} S cm^{-1} を示す．このことから，LDH の水酸化物イオン伝導性には，炭酸イオン（あるいは層間イオン）と層状構造（層間水）を有していることが関係すると推定される．

Ma らのグループは，LDH の層を剥離して作製したナノシートの，シートの面内方向のイオン伝導性とシートの厚み方向のイオン伝導性を評価した [17)]．その結果，ナノシートの面内方向では，10^{-1} S cm^{-1} に迫る高いイオン伝導性を示すのに対し，シートの厚み方向では，4 桁以上低いイオン伝導度であることがわかった．これと関連し，膜状の試料においてイオン伝導性の異方性を軽減するために，Mg-Al 系 LDH を層間剥離して得られたナノシートと Mg-Al 系 LDH のナノ粒子の複合体におけるイオン伝導度の評価が行われた [18)]．ナノ粒子とナノシートの重量割合を変化させて評価したところ，85 wt％のナノ粒子を含む複合体膜において，80 ℃，相対湿度 80％で，面内方向で 10^{-1} S cm^{-1} オーダー，膜厚方向においても，10^{-2} S cm^{-1} オーダーの高いイオン伝導性が得られたことが報告された．

LDH の大きな特徴であるアニオン交換能を利用して，層間のアニオンをさまざまに交換する研究も報告されている [19)]．例えば，グリシンが層間に挿入された Mg-Al 系 LDH は，低い相対湿度下においても比較的高いイオン伝導性を維持することが報告されている [20)]．著者らも，界面活性剤として知られるドデシル硫酸イオンを層間に含む Mg-Al 系 LDH を作製し，そのイオン伝導度の湿度依存性を評価した [21)]．図 3 にその結果を示す．図からわかるように，通常の Mg-Al-CO_3 系 LDH では，相対湿度が下がるとイオ

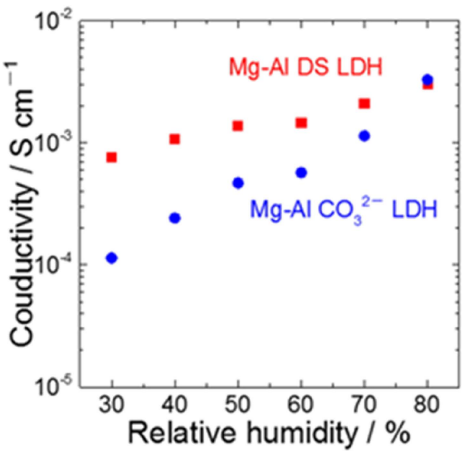

図3　層間にドデシル硫酸イオン（DS）および炭酸イオンを含む Mg-Al 系 LDH の伝導度の湿度依存性[21]

ン伝導性が2桁以上低下するのに対し，層間にドデシル硫酸（DS）イオンを含む場合は，イオン伝導度の相対湿度依存性が小さくなることがわかった．

そのほか，トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンを LDH の層間に挿入して層間を修飾した場合と，層状結晶の表面のみを修飾した場合のイオン伝導性の比較から，層間よりも結晶表面がイオン伝導に大きく寄与していることを明らかにしたという報告もある[22]．一方，著者は，D_2O を層間に含む Mg-Al 系 LDH を直流分極した際に OD 濃度の変化が観測されたことから，層間もイオン伝導のパスとなると考えている[16]．

4. 電気化学デバイスへの応用

4.1　固体電解質としての応用

LDH を含む材料は，その水酸化物イオン伝導性に基づき，さまざまな電気化学デバイスの固体電解質としての応用が検討されている．2018 年の記事[5] にも紹介したとおり，著者らは最初に，アルカリ条件下のダイレクトエタノール燃料電池の電解質膜として，Mg-Al 系 LDH が使用できることを報告した．その後，アルカリ形燃料電池や亜鉛－酸素電池における触媒層の水酸化物イオン伝導パス（アイオノマー）としての機能，H_2-O_2 燃料電池，電気化学的酸素分離セルのセパレーターに使用可能であることを見出している[5]．さらに，アンモニア水燃料電池の電解質膜として使用可能であることも報告した[23]．

著者ら以外にも，多くの研究が報告されるようになっている．例えば，K_2CO_3 と Mg-Al 系 LDH の混合粉末の圧粉体をセパレーターに用いた H_2-O_2 燃料電池が，110 ℃での発電が可能であることが報告されている[24]．燃料電池などの電気化学デバイスへ適用する場合には，自立膜化が必要なので，さまざまな物質との複合化についても検討されている．A. Matsuda らのグループは，KOH をドープしたポリベンズイミダゾール（PBI）系の膜に LDH を添加することで，膜の吸水率が増加し，この膜を用いたアルカリ形燃料電池で高出力が得られたことを報告している[25]．

4.2　電極触媒としての応用

LDH は，水電解における酸素発生反応（OER）および水素発生反応など，さまざまな電極触媒としての応用が注目されている[26]．これは，LDH の組成の多様性とシート構造に基づく大きな比表面積などの特徴が電極触媒への応用に有利であるためと考えられるが，その表面における水酸化物イオンの拡散性の大きさも，電極触媒の特性に大きく貢献していると考えられる．

特に Ni-Fe 系 LDH は，さまざまな LDH 系材料の中でも特に優れた OER 活性を示すことが知られている．例えば，ナノ粒子の Ni-Fe 系 LDH をアニオン交換膜型水電解の OER 触媒に用いることで，非常に高いエネルギー変換効率（水素製造効率）が達成できたと報告されている[27]．また，貴金属微粒子と LDH を組み合わせた電極触媒も多数報告されており，例えば，Au ナノクラスターを担持した Ni-Fe 系 LDH ナノシートが高い OER 活性を示すことが報告されている[28]．一方，著者らは最近，Zn-Al 系 LDH が，電気化学的に CO_2 を CO に還元する電極触媒として機能することを見出した[26),29]．LDH の電極触媒としての応用は今後さらに発展することが期待される．

4.3　電極材料としての応用

さまざまな遷移金属系 LDH は，スーパーキャパシターの電極材料として盛んに研究されている[30]．さらに，Ni-Co 系 LDH が水系亜鉛電池の正極活物質として機能することも報告されている[31]．スーパーキャパシターや電池用電極に応用する場合，LDH は大きな容量や優れたイオン拡散性といった利点を有する．しかし，電子伝導性が低いことが大きな課題となっている．電極材料や電極触媒には，電子とイオン両方の高速な移動が求められるため，この限られた電子伝導性が性能のボトルネックとなっている．この課題を解決するため，LDH のイオン伝導性を維持しつつ電子伝導性を向上させるアプローチが盛んに検討されている．例えば，カーボンナノチューブやグラフェンなどの炭素系材料，あるいは金属硫化物や金属窒化物などの電子伝導体との複合化が検討されている．

5. まとめ

層状複水酸化物（LDH）は，水酸化物イオン伝導体や電気化学デバイス材料として，基礎研究から応用まで目覚ましい進展を遂げている．特にエネルギー変換・貯蔵分野では，貴金属フリー化や高効率化に大きく貢献する可能性を秘めており，持続可能な社会の実現に不可欠な存在となると考えられる．

一方，LDH を次世代エネルギー技術や環境技術で最大限に活用するには，いくつかの課題を克服する必要がある．具体的には，高いイオン伝導性を維持しつつ，さまざまな環境下での安定性を向上させること，また，電解質膜として使用する場合の大面積化や，電極触媒として使用する場合の電子伝導性の付与も重要な課題である．これらの問題を解決することで，LDH はより幅広い分野で活躍することが期待できる．

文　献

1) G. Sriram, K. Dhanabalan, K. V. Ajeya, K. Aruchamy, Y. C. Ching, T. H. Oh, H. Y. Jung and M. Kurkuri, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 20886–21008（2023）.
2) J. Hyun and H. T. Kim, *Energy Environ. Sci.*, **16**, 5633–5662（2023）.
3) 伊藤　博，電気化学，**89**, 247–251（2021）.
4) 忠永清治，*Electrochemistry*, **84**, 31–34（2016）.
5) 忠永清治，セラミックス，**53**, 335–338（2018）.
6) K. Tadanaga, Y. Furukawa, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, **22**, 4401–4404（2010）.
7) Y. Furukawa, K. Tadanaga, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **192**, 185–187（2011）.
8) T. Tamaki, N. Nakanishi, H. Ohashi and T. Yamaguchi, *Electrochem. Commun.*, **25**, 50–53（2012）.
9) T. Hibino, Y. Shen, M. Nishida and M. Nagao, *Angew. Chem*, **124**, 10944–10948（2012）.
10) T. Hibino and K. Kobayashi, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 6934–6941（2013）.
11) M. Sadakiyo and H. Kitagawa, *Dalton Trans.*, **50**, 5385–5397（2021）.
12) S. S. Nagarkar, B. Anothumakkool, A. V. Desai, M. M. Shirolkar, S. Kurungot and S. K. Ghosh, *Chem. Commun.*, **52**, 8459–8462（2016）.
13) N. Goto, M. A. Rahman, Md. Saidul Islam, R. Tagawa, C. Nakano, M. S. Ahmed, Y. Sekine, Y. Nishina, S. Ida and S. Hayami, *Energy Adv.*, **3**, 1047–1053（2024）.
14) A. Matsuda, H. Sakamoto, T. Kishimoto, K. Hayashi, T. Kugimiya and H. Muto, *Solid State Ionics*, **262**, 188–191（2014）.
15) H. Ono, T. Kimura, A. Takano, K. Asazawa, J. Miyake, J. Inukai and K. Miyatake, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 24804–24812（2017）.
16) D. Kubo, K. Tadanaga, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **12**, 230–236（2021）.
17) P. Z. Sun, R. Ma, X. Bai, K. Wang, H. Zhu and T. Sasaki, *Sci. Advances*, **3**, e1602629（2017）.
18) F. Xian, L. Jia, Y. Sugahara, H. Xue, Y. Yamauchi, T. Sasaki and R. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 51212–51221（2022）.
19) J. D. Dillenburger, L. Schulte, P. Mahale, M. Suleiman and T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **35**, 6437–6446（2023）.
20) P. Zhang, S. Sago, T. Yamaguchi and G. M. Anilkukmar, *J. Power Sources*, **230**, 225–229（2013）.
21) D. Kubo, K. Igarashi, S. Ishiyama, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, M. Higuchi and K. Tadanaga, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, 788–792（2019）.
22) J. D. Dillenburger, L. Schulte, M. Suleiman, C. J. Sheehan and T. E. Mallouk, *ChemSusChem*, **17**, e202400641（2024）.
23) S. Ishiyama, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura and K. Tadanaga, *Mater. Res. Bull.*, **119**, 110561（2019）.
24) Y. Wang, Z. Ying, M. Liu and L. Shi, *J. Membrane Sci.*, **695**, 122453（2024）.
25) K. Maegawa, K. Hikima, W. K. Tan, G. Kawamura, H. Muto, A. Nagai, A. Jitianu and A. Matsuda, *Solid State Ionics*, **385**, 116021（2022）.
26) 忠永清治，電気化学，**92**, 37–40（2024）.
27) H. Koshikawa, H. Murase, T. Hayashi, K. Nakajima, H. Mashiko, S. Shiraishi and Y. Tsuji, *ACS Catal.*, **10**, 1886–1893（2020）.
28) S. Kitano, T. G. Noguchi, M. Nishihara, K. Kamitani, T. Sugiyama, S. Yoshioka, T. Miwa, K. Yoshizawa, A. Staykov and M. Yamauchi, *Advanced Materials*, **34**, 2110552（2022）.
29) R. Nakazato, K. Matsumoto, M. Quintelier, J. Hadermann, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura and K. Tadanaga, *Open Ceramics*, **22**, 100788（2025）.
30) S. P. Sadavar, S. V. Mulik, P. A. Koyale, S. V. Sadavar and S. D. Delekar, *Mater. Horiz.*, **12**, 5031–5052（2025）.
31) H. Sugihara and S. Ogawa, *Electrochemistry*, **93**, 073001（2025）.

筆 者 紹 介

忠永　清治（ただなが　きよはる）

1992 年大阪府立大学工学部助手，2000 年大阪府立大学助教授，2013 年北海道大学大学院工学研究院教授，現在に至る．日本セラミックス協会フェロー．専門分野：液相法を用いた材料合成．電気化学デバイス用材料の合成と評価．

［連絡先］　〒 060-8628　北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目　北海道大学大学院工学研究院応用化学部門

E-mail：tadanaga@eng.hokudai.ac.jp

研究室 Web サイト：

https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/inorgsyn/