

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03534

研究課題名(和文) 低次元ナノ構造水酸化物の形態や構造制御による機能チューニング

研究課題名(英文) Functionality tuning based on morphological and structural control of low-dimensional hydroxide nanomaterials

研究代表者

馬 仁志 (Ma, Renzhi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー

研究者番号：90391218

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,600,000円

研究成果の概要(和文)：水酸化物ナノシートと酸化グラフェンを分子レベルで複合化することによって、超格子構造を有するハイブリッド薄膜・メンブレンを創製し、これが高選択的イオン分離・輸送特性(1価対3価陽イオンの相対選択倍率が30以上)を示すことを明らかにした。また、水酸化物ナノシートが 10^{-1} S/cmに近く、非常に高いイオン伝導性を示すことを発見した。この伝導率は従来の水酸化物イオン伝導体と比べ10～100倍という高い値である。これとは対照的に、ナノシートの厚み方向の伝導率は僅か 10^{-6} S/cm程度であることが分かった。この異方的伝導特性はナノシートの2次元構造に起因していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We succeed in synthesizing a hybrid thin film/membrane featured with a superlattice structure by combining hydroxide nanosheet and graphene oxide at the molecular level. It showed a highly selective ion separation/transport property with the relative selectivity of monovalent to trivalent cations reached above 30. In addition, we discovered that hydroxide nanosheets exhibited a very high ionic conductivity approaching 10^{-1} S/cm. This conductivity is 10 to 100 times higher than that of conventional hydroxide ion conductor. In contrast, the conductivity in the thickness direction of the nanosheets was found to be on the order of 10^{-6} S/cm. Such a highly anisotropic conduction characteristic is thought to be derived from the two-dimensional structure of nanosheets.

研究分野：材料化学

キーワード：水酸化物 ナノシート イオン伝導 複合材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 層状水酸化物は合成が比較的簡単なことから、特にMg-Al系などは生体親和性、環境低負荷性、資源循環性といった特徴などが注目され、その合成物を用いて実に多くの検討がなされてきている。しかしながら、多くの研究がセラミックスの前駆体や表面を用いた吸着材料としてしか利用されてこなかった。すなわち、機能材料の観点からの研究は手つかずの状況といてよく、この物質群の応用や発展性には革新的開拓が必要であった。

(2) 層状水酸化物は、ホスト層面に豊富な水酸基を有すること、アルカリ性環境下での安定性が高いため、水酸化物イオンの無機固体電解質としても注目が集まっている。水酸化物そのもの(層状微結晶の集合体)を用いるとイオン伝導率が 10^{-3} S/cm程度にとどまり、この低い伝導率が実用化の大きなネックとなっている。

(3) 提案者らは層状水酸化物系への3d遷移金属(Fe, Co, Ni, Zn等)の導入を可能とし、その配位環境や原子価を精密に制御する新手法を開発し、水酸化物ナノ物質群(ナノチューブ・ナノコーン、ナノシート等)を世界に先駆けて開拓してきている。これらのナノ物質はバルク材料に比べ、より多く露出した表面やより短いイオン・電子拡散距離、およびナノ・分子レベルの界面制御可能などの特性から、多機能化・高性能化の実現は現実味を帯びてきている。

2. 研究の目的

本研究は新規低次元ナノ構造水酸化物の形態や構造の精密制御による機能チューニングを目的とする。特に、優れた電気化学的、触媒的、イオン伝導機能の実現を目指す。

具体的には、層状複水酸化物(LDH)ナノシートを用いて、グラフェン等とのハイブリッドプロセスにより複合材料を合成し、ナノからマクロスケールでイオン・電子移動が制御された材料へと集積化し、高度な物質・エネルギー変換を可能にするシステムの構築に挑戦する。

3. 研究の方法

(1) 新規溶液合成法を開発し、金属元素の配位数、原子価を高度に制御した層状水酸化物を高収率に合成する。金属組成や層間隔の制御及び陰イオン種類の組み合わせを最適化し、温和な条件の下で単層剥離し、高品質・新組成の水酸化物ナノシートを合成できるプロセスを確立する。

(2) 水酸化物ナノシートの豊富な水酸基と究極的2次元異方性に着目し、アニオンを伝導する固体電解質としての新機能を開発する。また、水酸化物ナノシートをナノビルディングブロックとし、自己組織化などを利用

して、酸化グラフェン(GO)などの異種ナノ物質とのヘテロ複合化を図り、高機能化を図る。

4. 研究成果

(1) 合成したLDHナノシートはGOと反対の電荷を持つため、2つの溶液を混ぜ合わせると、静電的相互作用により交互に積み重ねることが可能となる(図1)。カチオン性Co-Al(またはMg-Al)LDHナノシートとアニオン性GOをヘテロ集積化し、得る超格子ユニットを用いて、真空濾過プロセスにより大面積のハイブリッド薄膜・メンブレンを製作した。

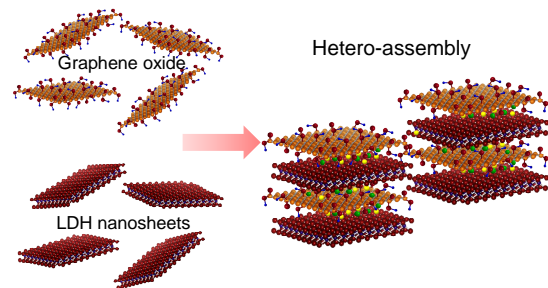


図1 静電的自己組織化プロセスによりカチオン性LDHナノシートとアニオン性酸化グラフェンをヘテロ集積化させ、超格子構造の形成が可能となる。

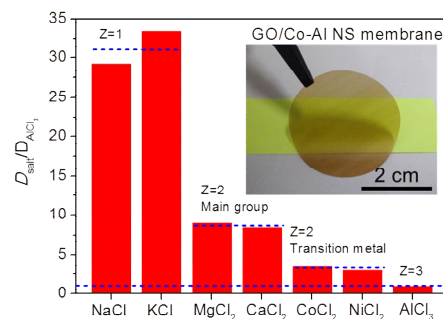


図2 Co-Al LDHナノシートとGOのハイブリッド薄膜における陽イオン(価数Z=1~3)に対する相対選択性の比較(AlCl₃で規格化)。

LDHナノシートとGOのハイブリッド薄膜・メンブレンが高選択的イオン分離・輸送特性を示すことを明らかにした。作製したメンブレンを用いたイオン拡散実験では、様々な原子価を有する陽イオンが、その電荷に従って厳密に分離できる結果が得られた。例えば、1価陽イオン(Z=1)は3価(Z=3)イオンに対して、相対選択性は30倍も高くなることが分かった(図2)。この高選択性は、GOまたはLDHナノシートだけの積層膜では得られなかったことから、分子レベルでGOおよびLDHナノシートのヘテロ接合が実際に相乗効果をもたらし、高性能イオン分離プロセスにつながったと考えられる。

(2) 作製したLDHナノシートを楕形微小

電極に堆積させ、シート面内方向に沿ってイオン伝導特性の測定を行った(図3)。2つの対向する櫛歯を連結する橋渡しのナノシートと、単一の櫛歯または隙間に位置するものを観察できるが、橋渡しナノシートのみがイオン伝導特性測定に寄与する。測定した交流抵抗の値からイオン伝導率を求めたところ、ナノシートのイオン伝導率は温度(30-60°C)と相対湿度RH(50, 80%)の増大とともに増加し、80%RHと60の環境下でほぼ 10^{-1} S/cmに達することが明らかになった(図4)。この伝導率は従来の水酸化物イオン伝導体と比べ10~100倍という高い値で、無機アニオン伝導体の中でも世界最高である。

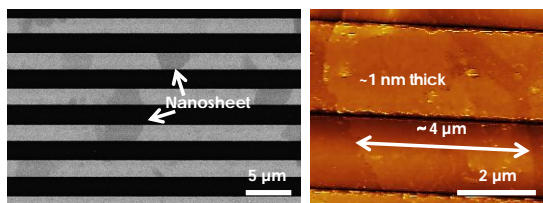


図3 櫛形微小電極上にまばらに堆積させた単層ナノシート。

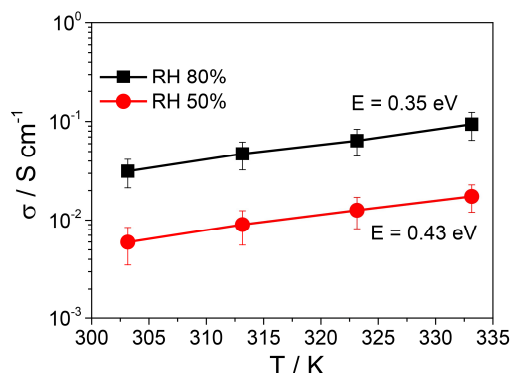


図4 ナノシートのイオン伝導率は温度と湿度の増大とともに増加し、80%RHと60の環境下で 10^{-1} S/cmに達する。

また、ナノシートの厚み方向の伝導率は非常に低く、僅か 10^{-6} S/cm程度であることが分かった。すなわち、シート横方向のイオン輸送はその垂直方向よりはるかに早く、ナノシートの独特の究極的2次元構造に起因していると解釈できる。

ナノシートの場合、剥離により表面が最大限に露出していることにより、シート表面に水分を含ませて、豊富な面上イオン伝導チャンネルを提供しうると考えられる。層が幾重にも積み重なった構造を有する層状複水酸化物と比べて、単層ナノシートの表面がより多くの水分を吸着し、水酸化物イオンが自由に動くことができるようになり、それに応じてイオン輸送特性が著しく向上されると考えられる。

本研究成果は、スーパーキャパシタ、イオン伝導・分離膜、アルカリ燃料電池や水電解装置等のエネルギー変換への応用が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計12件)

1. Pengzhan Sun, Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, Recent progress on exploring exceptionally high and anisotropic H^+/OH^- ion conduction in two-dimensional materials, *Chemical Science*, 9, 33-43, 2018. 査読有
DOI: 10.1039/C7SC04019A
2. Jinzhao Huang, Xiaolong Deng, Hao Wan, Fashen Chen, Yifan Lin, Xijin Xu, Renzhi Ma, Takayoshi, Sasaki, Liquid phase exfoliation of MoS_2 assisted by formamide solvothermal treatment and enhanced electrocatalytic activity based on $(H_3Mo_{12}O_{40}P/MoS_2)_n$ multilayer structure, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 5227-5237, 2018. 査読有
DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b04873
3. Pengzhan Sun PZ, Renzhi Ma, Xueyin Bai, Kunlin Wang, Hongwei Zhu, Takayoshi Sasaki, Single-layer nanosheets with exceptionally high and anisotropic hydroxyl ion conductivity, *Science Advances*, 3, e1602629, 2017. 査読有
DOI: 10.1126/sciadv.1602629
4. Hao Wan, Pengfei Rong, Xiaohe Liu, Litong Yang, Yong Jiang, Ning Zhang, Renzhi Ma, Shuquan Liang, Haidong Wang, Guanzhou Qiu, Morphological evolution and magnetic property of rare-earth-doped hematite nanoparticles: Promising contrast agents for T1-weighted magnetic resonance imaging, *Advanced Functional Materials*, 27, 1606821, 2017. 査読有
DOI: 10.1002/adfm.201606821
5. Dan Zhang, Xiaohe Liu, Hao Wan, Ning Zhang, Shuquan Liang, Renzhi Ma, Guanzhou Qiu, Large-scale preparation, chemical exfoliation, and structural modification of layered zinc hydroxide nanocones: Transformation into zinc oxide nanocones for enhanced photocatalytic properties, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 5869-5879, 2017. 査読有
DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00597
6. Yishun Zhong, Gen Chen, Xiaohe Liu, Dan Zhang, Ning Zhang, Junhui Li, Shuquan Liang, Renzhi Ma, Guanzhou Qiu, Layered rare-earth hydroxide nanocones with facile host composition modification and anion-exchange feature: Topotactic transformation into oxide nanocones for upconversion, *Nanoscale*, 9, 8185, 2017. 査読有
DOI: 10.1039/C7NR02001E
7. Hongxia Peng, Xiaohe Liu, Wei Tang,

- Renzhi Ma, Facile synthesis and characterization of ZnO nanoparticles grown on halloysite nanotubes for enhanced photocatalytic properties, *Scientific Reports*, 7, Article number: 2250, 2017. 査読有
DOI: 10.1038/s41598-017-02501-w
8. Pengzhan Sun, Renzhi Ma, Wei Ma, Jinghua Wu, Kunlin Wang, Takayoshi Sasaki, Hongwei Zhu, Highly selective charge-guided ion transport through a hybrid membrane consisting of anionic graphene oxide and cationic hydroxide nanosheets superlattice units, *NPG Asia Materials*, 8, e259, 2016. 査読有
DOI: 10.1038/am.2016.38
 9. Pengzhan Sun, Renzhi Ma, Hui Deng, Zhigong Song, Zhen Zhen, Kunlin Wang, Takayoshi Sasaki, Zhiping Xu, Hongwei Zhu, Intrinsic high water/ion selectivity of graphene oxide lamellar membranes in concentration gradient-driven diffusion, *Chemical Science*, 7, 6988-6994, 2016. 査読有
DOI: 10.1039/C6SC02865A
 10. Wei Ma, Renzhi Ma, Jinghua Wu, Pengzhan Sun, Xiaohe Liu, Kechao Zhou, Takayoshi Sasaki, Development of efficient electrocatalysts via molecular hybridization of NiMn layered double hydroxide nanosheets and graphene, *Nanoscale*, 8, 10425-10432, 2016. 査読有
DOI: 10.1039/C6NR00988C
 11. Fashen Chen, Xiaohe Liu, Zhian Zhang, Ning Zhang, Anqiang Pan, Shuquan Liang, Renzhi Ma, Controllable fabrication of urchin-like Co₃O₄ hollow spheres for high performance supercapacitors and lithium-ion batteries, *Dalton Transactions*, 45, 15155-15161, 2016. 査読有
DOI: 10.1039/C6DT02603F
 12. Renzhi Ma, Sasaki T. Organization of artificial superlattices utilizing nanosheets as a building block and exploration of advanced functions, *Annual Review of Materials Research*, 45, 111-127, 2015. 査読有
DOI: 10.1146/annurev-matsci-070214-021202

〔学会発表〕(計 11 件)

1. Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, Chemical synthesis and hetero-assembly of 2D hydroxide nanosheets for energy-related applications, KEIO International Symposium on 2D Materials 2018, 2018 年 2 月 21 日 ~ 22 日、慶応大学 (横浜)
2. 馬仁志、佐々木高義、ナノシートと酸化グラフェンとのヘテロ集積材料、グラフ

エン・酸化グラフェン合同シンポジウム、2017年12月8日、秋葉原 (東京)

3. Renzhi Ma, Pengzhan Sun, Wei Ma, Takayoshi Sasaki, Ion conducting and electrocatalytic properties of single-layer metal hydroxide nanosheets, IUPAC 13th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2017年10月15日 ~ 20日、南京 (中国)
4. Renzhi Ma, 2D functional nanosheets: Soft chemical synthesis, assembly and properties. NANOMAT2017: 12th Japan-France Workshop on Nanomaterials, 2017 年 5 月 17 日 ~ 19 日、九州大学 (福岡)
5. Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, Soft chemical exfoliation of layered oxides and hydroxides: 2D functional nanosheets, RIKEN CEMS Topical Meeting 2016, 2016 年 9 月 7 日 ~ 8 日、理化学研究所 (埼玉)
6. Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, Two-dimensional hydroxide nanosheets, International Forum on Advanced Functional Materials for Young Scientists, 2016 年 04 月 15 日 ~ 17 日、アモイ (中国)
7. 馬仁志、佐々木高義、ナノシートのヘテロ集積化とその応用、表面技術協会第 91 回講演会, 2015 年 12 月 4 日、信州大学 (長野)
8. Renzhi Ma, Function exploration of hetero-assembled redoxable nanosheets and graphene, The 2nd International Symposium of Advanced Inorganic Materials, 2015 年 10 月 30 日 ~ 11 月 01 日、武漢 (中国)
9. Renzhi Ma, Molecular hybridization of graphene and transition metal hydroxide nanosheets for electrochemical applications, 2015 International Graphene Innovation Conference (GRAPCHINA 2015), 2015 年 10 月 28 日 ~ 30 日、青島 (中国)
10. Renzhi Ma, Transition-metal based hydroxide nanostructures with diverse application prospects, IUPAC 11th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2015 年 10 月 11 日 ~ 16 日、秦皇島 (中国)
11. 馬仁志、佐々木高義、ナノシートとグラフェンの複合化及び機能開発、日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日 ~ 29 日、日本大学 (千葉)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称 : 燃料電池および水電解装置
 発明者 : 馬仁志 / 佐々木高義 / 孫鵬展
 権利者 : 物質・材料研究機構
 種類 : 特許

番号：特願 2016-251111
出願年月日：平成 28 年 12 月 26 日
国内外の別： 国内

6 . 研究組織

(1)研究代表者

馬 仁志 (MA Renzhi)
物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクト
ニクス研究拠点・グループリーダー
研究者番号： 9 0 3 9 1 2 1 8

(3)連携研究者

高田 和典 (TAKADA Kazunori)
物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料
拠点・拠点長
研究者番号： 3 0 3 5 4 4 0 0

海老名 保男 (EBINA Yasuo)
物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクト
ニクス研究拠点・主幹研究員
研究者番号： 3 0 3 5 4 4 0 0

(4)研究協力者

孫 鵬展 (SUN Pengzhan)
馬 ウェー (MA Wei)