

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：82108  
研究種目：基盤研究(B)  
研究期間：2012～2014  
課題番号：24310095  
研究課題名(和文) レドックス活性な新規水酸化物ナノ物質の合成及び電気化学エネルギーデバイスの開発

研究課題名(英文) Synthesis of redox active hydroxide nanomaterials and the development of electrochemical energy devices

研究代表者  
馬 仁志 (MA, RENZHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA研究者

研究者番号：90391218

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：多種な遷移金属イオン(Fe, Co, Ni等)を層状複水酸化物に導入できる新規合成手法を開発し、その高結晶性サンプルを単層剥離することによりレドックス活性な水酸化物ナノシートを得た。正に帯電する水酸化物ナノシートを酸化グラフェンに代表される負電荷をもつ2次元ナノシート同士とのヘテロ複合化を簡便な静電的相互作用プロセスで実現した。このヘテロ積層した複合材料をスーパーキャパシタの電極に用いると、電気容量の大幅増大、しかも数秒で充放電可能という優れた特性を確認した。さらに、複合材料は電極触媒として酸素発生反応を効率的に促進し、非常に小さい過電圧(0.21V)で水の電気分解が可能となることが分かった。

研究成果の概要(英文)：New synthesis methods have been developed to incorporate various transition metal ions (Fe, Co, Ni, etc.) into layered double hydroxides (LDH). Through subsequent exfoliation of highly crystalline LDH samples, redox active hydroxide nanosheets have been obtained. Hetero-assembly of these positively charged LDH nanosheets, in combination with negatively charged two-dimensional counterparts represented by graphene oxide, can be realized via a simple electrostatic process. The resultant composite materials were tested as electrodes for supercapacitors, exhibiting significant increase in the capacity as well as superior performance in rapid charge and discharge rate. In addition, examination of the composites as electrocatalyst for the oxygen evolution reaction from the electrolysis of water demonstrated that they effectively suppressed the over-potential to an extremely small value (0.21 V).

研究分野：材料化学

キーワード：ナノ機能材料 グラフェン ナノシート 遷移金属水酸化物 ナノ構造形成・制御 電気化学 キャパシタ 電極触媒

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、粘土鉱物系層状複水酸化物 (Layered double hydroxides, LDH) に関する研究が盛んに行われている。しかし、殆どの研究は  $Mg^{2+}$ - $Al^{3+}$  系といった不活性な化学組成に集中しており、その生体親和性ならびに環境低負荷性に着目し、医薬成分のデリバリーや環境浄化などに活用することを目指した研究が中心であった。そこで様々な機能性に富むと予想される遷移金属 (Fe, Co, Ni, Zn 等) 水酸化物を創製し、電子的や触媒的機能や、電極材料などの開発が強く求められる。

(2) 遷移金属水酸化物ホスト層中のレドックス反応活性により、巨大ともいえる電気化学擬似容量が得られることが期待される。しかし、金属水酸化物は電気絶縁体であるため、電極材料として応用するためには、その電気伝導性の改善が必須である。

### 2. 研究の目的

(1) 遷移金属イオン (Fe, Co, Ni, Zn 等) の配位数や原子価を精密に制御することにより、高いレドックス活性を有する新規水酸化物ナノ物質 (ナノプレートレット、ナノコーン、ナノシート) を合成し、電気化学エネルギーデバイス用の電極材料として展開する。

(2) 水酸化物ナノシートはカチオン性であることに対して、化学合成グラフェンはアニオン性コロイドである。この両者はお互いに反対電荷を持つため複合電極の作製に適している。高導電性グラフェンをナノレベルで密着・複合化させることにより電極の低抵抗化を図り、金属水酸化物レドックス活性とグラフェンの高比表面積や高導電性をハイブリッド化することに基づき高性能の電気化学エネルギーデバイス基盤技術の開発を目指す。

### 3. 研究の方法

(1) 遷移金属元素 (Fe, Co, Ni, Zn 等) の配位数や原子価を制御して加水分解し、新規水酸化物ナノ物質 (ナノプレートレット、ナノコーン等) を合成する。これらをソフト化学処理により単層剥離し、厚さ約 0.8 nm のカチオン性水酸化物ナノシートを誘導する。一方で、化学的剥離形成法を用い、アニオン性の大面積高導電性グラフェンの作製を行う。

(2) お互いに反対電荷を持つ水酸化物ナノシートとグラフェンを用い、静電的相互作用により交互積層する複合化プロセスを確立する。

(3) 水酸化物ナノシートとグラフェンの積層複合体を電極材料としての電気化学特性

を評価する。両者の協同効果により水酸化物のレドックス容量とグラフェンの電気二重層容量をハイブリッド化し、高い電気容量かつ急速充放電能力を合わせて持つスーパーキャパシタの開発を図る。

### 4. 研究成果

(1) 遷移金属イオン (Fe, Co, Ni) の酸化状態を精密に制御するトポケミカル反応を開発し、高結晶性層状複水酸化物サンプルの合成に成功した。ホスト層中の遷移金属イオンの価電子交換による電荷ホッピングという反応機構を提案し、水酸化物ナノシートの金属組成設計に関する指針を得た。また、良質な水酸化物ナノシートを得るために、ホルムアミド・水の混合溶媒中において、加熱により単層剥離させる新しい手法を考案し、そのメカニズムを明らかにした。これらの新手法により多様な組成を持つ LDH ナノシート ( $Co^{2+}$ - $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ - $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ - $Co^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ - $Ni^{2+}$ - $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ - $Fe^{3+}$ ) が得られるようになった。同時に、Hummers法による酸化グラファイトを水中で単層剥離し、酸化グラフェン (GO) を合成した。酸化グラフェンからホルムアミドの中でヒドラジン還元過程を最適化し、還元グラフェン (rGO) を得た。

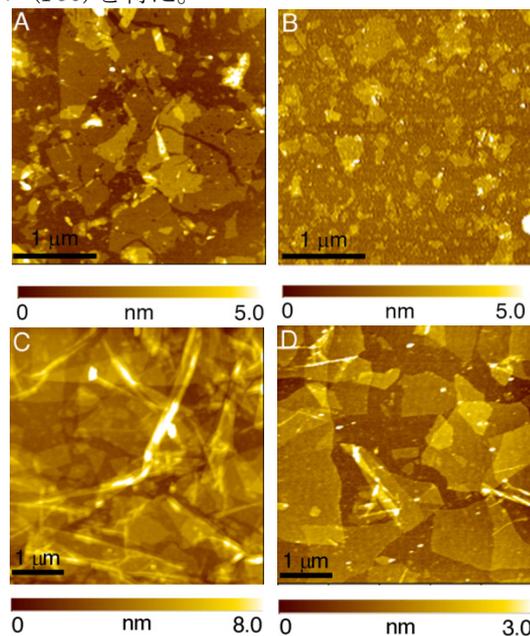


図1 各種ナノシートの原子間力顕微鏡写真。(A) Co-Al LDH ナノシート、(B) Co-Ni LDH ナノシート、(C) 酸化グラフェン (GO)、(D) 還元された酸化グラフェン (rGO)

(2) 異種電荷を持った (還元) 酸化グラフェンと遷移金属 (Co-Al, Co-Ni, Ni-Fe) LDH ナノシートを直接混合してフロキュレーションさせ、両者の静電的相互作用によりナノシート同士の交互積層することを可能にした。絶縁性の LDH ナノシートと導電性のグラフェンとの直接隣接する積層超格子構造の層間距離

は、酸化グラフェンの還元程度に依存し0.8 nm以上1.3 nm未満の範囲であることを明らかにした。

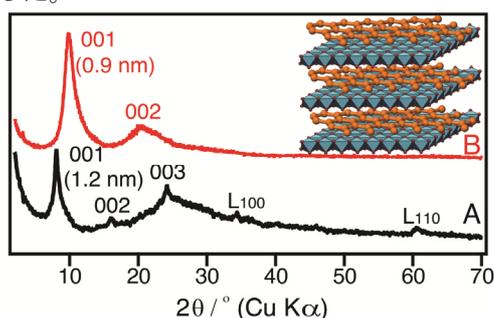


図2 LDHナノシートとGO及びrGOとのヘテロ積層超格子構造の典型的X線回折結果。(A) LDH/GO複合材料、(B) LDH/rGO複合材料

(3) 超格子構造をスーパーキャパシタの電極に用いられる場合、Co-Ni LDH/rGO複合材料の比容量はrGO単体の電気二重層容量(約100 F)の約6倍である最大650 F/gまで増大することが分かった。絶縁性のLDHナノシートと高導電性のrGOを交互に分子レベルで積層することによって、電荷輸送効率が向上する。その結果、複合電極はグラフェンに匹敵する高速充放電の高出力性能を示し、約100 Hzまで理想的なキャパシタ特性を維持することを明らかにした。

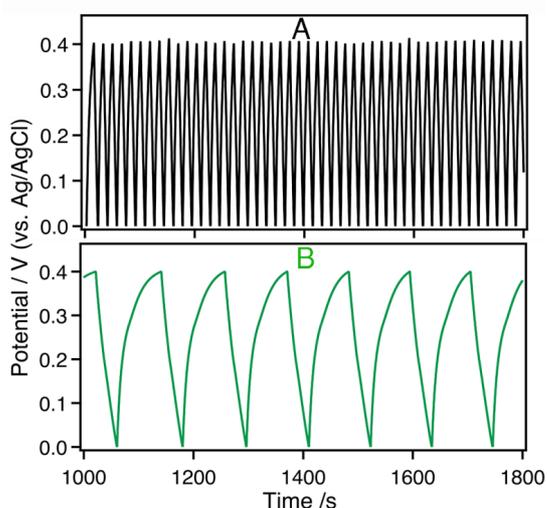


図3 スーパーキャパシタの電極材料としての充放電特性比較。(A) rGO単体、(B) Co-Ni LDH/rGO複合材料

(4) 超格子構造を有する複合材料を電極触媒として水の電気分解による酸素発生反応を考察した。酸化グラフェンは触媒活性を殆ど示さなかったのに対し、Ni-Fe LDH/rGO複合材料は酸素発生を高効率的に促進することが分かった。組成及び構造を最適化した複合材料は過電圧が約0.21 V、Tafel勾配が約40 mV/decadeに達する優れた触媒性能が確認された。この高い触媒効果により単三電池(1.5

V) 一本だけで水の電気分解が可能であることを初めて実証した。

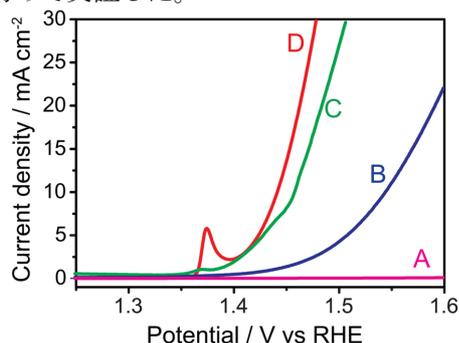


図4 酸素発生反応における電極触媒特性の比較。(A) GO、(B) LDH ナノシート、(C) LDH/GO 複合体、(D) LDH/rGO複合体

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計16件)

1. Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, 2D oxide and hydroxide nanosheets: Controllable high-quality exfoliation, molecular assembly and functionality exploration, *Accounts of Chemical Research*, 査読有、48巻、2015、136-143  
DOI: 10.1021/ar500311w
2. Wei Ma, Renzhi Ma, Chengxiang Wang, Jianbo Liang, Xiaohe Liu, Kechao Zhou, Takayoshi Sasaki, A superlattice of alternately stacked Ni-Fe hydroxide nanosheets and graphene for efficient splitting of water, *ACS Nano*, 査読有、9巻、2015、1977-1984  
DOI: 10.1021/nm5069836
3. Xingke Cai, Tadashi Ozawa, Asami Funatsu, Renzhi Ma, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Tuning the surface charge of 2D oxide nanosheets and the bulk scale production of superlattice-like composites, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有、137巻、2015、2844-2847  
DOI: 10.1021/jacs.5b00317
4. Pengzhan Sun, Qiao Chen, Xinda Li, He Liu, Kunlin Wang, Minlin Zhong, Jinqian Wei, Dehai Wu, Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, Hongwei Zhu, Highly efficient quasi-static water desalination with monolayer graphene oxide/titania hybrid laminates, *NPG Asia Materials*, 査読有、7巻、2015、e162  
DOI: 10.1038/am.2015.7

5. Renzhi Ma, Xiaohe Liu, Jianbo Liang, Yoshio Bando, Takayoshi Sasaki, Molecular-scale hetero-assembly of redoxable hydroxide nanosheets and conductive graphene into superlattice composites for high-performance supercapacitors, *Advanced Materials*, 査読有、26 巻、2014、4173-4178  
DOI:10.1002/adma.201400054
  6. Xiaohe Liu, Renzhi Ma, Yoshio Bando, Takayoshi Sasaki, High-yield preparation, versatile structural modification and properties of layered cobalt hydroxide nanocones, *Advanced Functional Materials*, 査読有、24巻、2014、4292-4302  
DOI:10.1002/adfm.201400193
  7. Wei Ma, Renzhi Ma, Jianbo Liang, Chengxiang Wang, Xiaohe Liu, Kechao Zhou, Takayoshi Sasaki, Layered zinc hydroxide nanocones: Synthesis, facile morphological and structural modification, and properties, *Nanoscale*, 査読有、6 巻、2014、13870-13875  
DOI:10.1039/c4nr04166f
  8. Xingke Cai, Renzhi Ma, Tadashi Ozawa, Nobuyuki Sakai, Asami Funatsu, Takayoshi Sasaki, Superlattice assembly of graphene oxide (GO) and titania nanosheets: fabrication, in situ photocatalytic reduction of GO and highly improved carrier transport, *Nanoscale*, 査読有、6 巻、2014、14419-14427  
DOI:10.1039/c4nr04830j
  9. Chengxiang Wang, Minoru Osada, Yasuo Ebina, Bao-Wen Li, Kosho Akatsuka, Katsutoshi Fukuda, Wataru Sugimoto, Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, All-nanosheet ultrathin capacitors assembled layer-by-layer via solution-based processes, *ACS Nano*, 査読有、8 巻、2014、2658-2666  
DOI:10.1021/nn406367p
  10. Fengxia Geng, Renzhi Ma, Yasuo Ebina, Yusuke Yamauchi, Nobuyoshi Miyamoto, Takayoshi Sasaki, Gigantic swelling of inorganic layered materials: A bridge to molecularly thin two-dimensional nanosheets, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有、136 巻、2014、5491-5500  
DOI:10.1021/ja501587y
  11. Fengxia Geng, Renzhi Ma, Akira Nakamura, Kosho Akatsuka, Yasuo Ebina, Yusuke Yamauchi, Nobuyoshi Miyamoto, Yoshitaka Tateyama, Takayoshi Sasaki, Unusually stable 100-fold reversible and instantaneous swelling of inorganic layered materials, *Nature Communications*, 査読有、4 巻、2013、1632  
DOI: 10.1038/ncomms2641
  12. Renzhi Ma, Jianbo Liang, Xiaohe Liu, Takayoshi Sasaki, General insight into structural evolution of layered double hydroxide: Underlying aspects in topochemical transformation from brucite to layered double hydroxide, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有、134 巻、2012、19915-19921  
DOI: 10.1021/ja310246r
  13. Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, Synthesis of LDH nanosheets and their Layer-by-layer assembly, *Recent Patents on Nanotechnology*, 査読有、6 巻、2012、159-168  
DOI: 10.2174/187221012803531574
  14. Pengzhan Sun, Renzhi Ma, Minoru Osada, Takayoshi Sasaki, Jinquan Wei, Kunlin Wang, Dehai Wu, Yao Cheng, Hongwei Zhu, The formation of graphene/titania hybrid films and their resistance change under ultraviolet irradiation, *Carbon*, 査読有、50 巻、2012、4518-4523  
DOI:10.1016/j.carbon.2012.05.035
  15. Pengzhan Sun, Miao Zhu, Renzhi Ma, Kunlin Wang, Jinquan Wei, Dehai Wu, Takayoshi Sasaki, Hongwei Zhu, Graphene oxide/titania hybrid films with dual-UV-responsive surfaces of tunable wettability, *RSC Advances*, 査読有、2 巻、2012、10829-10835  
DOI: 10.1039/c2ra21699j
  16. Pengzhan Sun, Renzhi Ma, Kunlin Wang, Minlin Zhong, Jinquan Wei, Dehai Wu, Takayoshi Sasaki, Hongwei Zhu, Suppression of the coffee-ring effect by self-assembling graphene oxide and monolayer titania, *Nanotechnology*, 査読有、24 巻、2012、075601 (1-9)  
DOI:10.1088/0957-4484/24/7/075601
- [学会発表] (計 11 件)
1. 馬仁志、マア ウエイ、劉小鶴、佐々木高義、遷移金属水酸化物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～3月29日、日本大学船橋キャンパス(千葉県)

2. Renzhi Ma, Wei Ma, Xiaohe Liu, Takayoshi Sasaki, Redoxable transition metal hydroxide nanostructures, Symposium on Two-dimensional Nanomaterials 2015、2015年3月10日～3月11日、メルボルン(オーストラリア)
3. Renzhi Ma, Rational synthesis, molecular assembly and functional exploration of redoxable nanosheets and graphene, IUPAC-10<sup>th</sup> International Conference on Novel Materials and Their Synthesis、2014年10月10日～10月15日、鄭州(中国)
4. Renzhi Ma, Supercapacitors using redoxable nanosheets and graphene, GRAPCHINA 2014、2014年9月1日～9月3日、寧波(中国)
5. 馬仁志、遷移金属水酸化物ナノ物質の溶液合成及び機能開発、日本ゾルゲル学会第12回討論会、2014年8月7日～8月8日、つくば国際会議場(茨城県)
6. Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, Design of nanomaterials based on layered transition metal hydroxides and their functional assembly, E-MRS Spring Meeting、2014年5月26日～5月30日、リール(フランス)
7. Renzhi Ma, Functional nanomaterials derived from layered transition metal hydroxides, 日本化学会第95春季年会、2014年3月27日～3月30日、名古屋大学(名古屋市)
8. Renzhi Ma, Solution-based synthesis and function exploration of layered transition-metal hydroxides: Control of valence state and coordination geometry, Solid State Chemistry Potpourri、2014年3月10日～3月11日、京都大学(京都)
9. Renzhi Ma, Redoxable transition-metal hydroxide nanostructures, MANA International Symposium、2014年3月5日～3月7日、つくば国際会議場(茨城県)
10. Renzhi Ma, Functional nanosheets of transition metal hydroxides, IUPAC-9th International Conference on Novel Materials and their Synthesis、2013年10月17日～10月22日、上海(中国)
11. Renzhi Ma, Functional nanosheets derived from layered hydroxides: Soft chemical synthesis and reaction, NanoThailand 2012 Conference、2012年4月9日～4月11日、Khon Kaen(タイ)

〔図書〕(計1件)

17. Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, CRC 出版、Nanosheets and nanocones derived from layered hydroxides, in Nanotubes and Nanosheets: Functionalization and Applications of Boron Nitride and Other Nanomaterials、2015、113

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称：層状遷移金属水酸化物ナノコーンを単層剥離する方法、遷移金属水酸化物ナノコーンを製造する方法、および、遷移金属水酸化物ナノシートを用いた電極材料

発明者：馬仁志、劉小鶴、佐々木高義、板東義雄

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2014-181325

出願年月日：平成 26 年 9 月 5 日

国内外の別：国内

名称：超格子構造体、その製造方法およびそれを用いた電極材料

発明者：馬仁志、佐々木高義、板東義雄

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2014-077997

出願年月日：平成 26 年 4 月 4 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・MANA 研究者

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・電池材料ユニット・ユ

ニット長

研究者番号：4 0 3 5 4 4 0 1

(4) 研究協力者

劉 小鶴 (LIU Xiaohe)