

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13296

研究課題名(和文) 3d遷移金属水酸化物ナノシート・グラフェンの複合材料を用いた貴金属代替触媒の開発

研究課題名(英文) The development of non-precious metal electrocatalysts based on the composite of 3d transition metal hydroxide nanosheets and graphene

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：異種遷移金属組成(Ni<sup>2+</sup>-Mn<sup>3+</sup>等)層状複水酸化物(LDH)ナノシートを合成し、反対電荷をもつ酸化グラフェン(GO)または還元型酸化グラフェン(rGO)と直接混合して、自己組織化的に超格子構造を形成できることを明らかにした。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、遷移金属LDHナノシートは酸素発生を高効率的に促進することが明らかになった。特に、組成及び構造を最適化したLDH/rGO複合材料は過電圧が約0.26 V、Tafel勾配が約46 mV/decadeに達する優れた触媒性能が得られた。

研究成果の概要(英文)：Heterogeneous transition metal (e.g., Ni<sup>2+</sup>-Mn<sup>3+</sup>) layered double hydroxide (LDH) nanosheets were synthesized and directly mixed with graphene oxide (GO) or reduced graphene oxide (rGO) to form a superlattice structure via a charge-driven self-assembly process. The as-prepared composite material was explored as an electrocatalyst for oxygen evolution reaction (OER) in water splitting. In contrast with that graphene oxide showed very little catalytic activity, heterogeneous transition metal LDH nanosheets promoted oxygen generation highly efficiently. In particular, LDH/rGO composites with an optimized composition and structure exhibited excellent catalytic performance with a small overpotential of about 0.26 V and Tafel slope of about 46 mV/decade.

研究分野：材料化学

キーワード：電極触媒 遷移金属 水酸化物 グラフェン

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 全世界で増大するエネルギー需要は、化石燃料を代替する再生エネルギーの開発や高効率・低コスト・環境適合エネルギー貯蔵システム構築の研究を加速している。例えば、酸素発生反応 (oxygen evolution reaction, OER) は水の燃料化において極めて重要な研究課題となっている。白金などの貴金属 (Pt/Ir/Ru) は最もよく知られている触媒であるが、高価格で供給量も限られることが応用上のネックとなっている。

(2) 最近、3d 遷移金属 (Fe/Co/Ni/Mn 等) は安価な触媒候補として注目され始めている。これら金属の酸化物または水酸化物ナノ結晶をカーボンナノチューブなどに担持させることにより、電極触媒として高い性能が得られる。すなわち、大量普及が可能な 3d 遷移金属と炭素ナノ材料とのハイブリッド化アプローチは高性能の電極触媒開発に役立つことが明らかになりつつある。

### 2. 研究の目的

カチオン性 3d 遷移金属水酸化物ナノシートとアニオン性 (酸化) グラフェンを用い、静電的自己組織化ハイブリッドプロセスにより複合材料を合成し、酸素発生反応に高活性な触媒の開発に挑戦する。

ナノシート中異種金属の組み合わせ (Ni-Fe, Ni-Mn など) が触媒活性に及ぼす影響を詳しく考察したうえで、耐久性と安定性を持った高性能の貴金属代替触媒の創製を目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 独自に開発したソフト化学合成法により、多様な遷移金属組成 (Ni-Fe, Ni-Mn 等) を持つ、カチオン性水酸化物ナノシートを合成する。水酸化物ナノシートとグラフェンを分子レベルでの自己組織化プロセスによりヘテロ再積層する。

(2) ナノレベルで高次構造を精密に制御するとともに、複合材料の金属組成、界面構造、活性サイトを様々なキャラクタリゼーションで明らかにする。回転ディスク電極法等により OER 反応における触媒特性を系統的に評価するとともに、詳細な反応機構を解析する。

### 4. 研究成果

(1)  $\text{Ni}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$  の混合塩 (モル比 2:1) を  $\text{H}_2\text{O}_2$  含有条件下で加水分解により均一に沈殿させることで、 $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  層状複水酸化物 (LDH) ナノプレートレットを初めて水熱合成した。 $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  水酸化物から  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  LDH への形成に  $\text{H}_2\text{O}_2$  によるその場酸化作用が重要であることを明らかにし、遷移金属含有 LDH の新しい合成法として期待される。さらに、合成したナノプレートレットを単層剥離させ、 $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  LDH ナノシートとして得

られた。原子間力顕微鏡 (AFM) の観察により、厚さは約 0.8 nm の単層であることが確認された (図 1)。

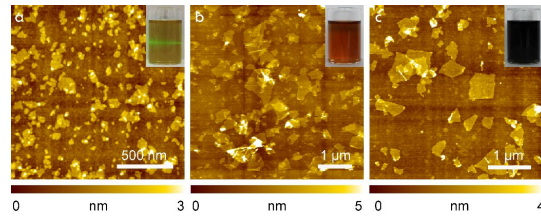


図 1 (a)  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  LDH ナノシート、(b) 酸化グラフェン (GO) 及び (c) 還元型酸化グラフェン (rGO) の AFM 像。

一方で、化学的剥離形成法を用いて、アニオン性酸化グラフェン (GO) と還元型酸化グラフェン (rGO) の作製を行い、厚さがそれぞれ約 1.0 nm、0.5 nm である単層ナノシートを得た。

(2) 合成した  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  LDH ナノシートと GO または rGO を直接混合して、フロキュレーションさせることを試みた。お互い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なることが分かった。透過型電子顕微鏡 (TEM) でフロキュレーション生成物を観察したところ、LDH ナノシートと rGO の厚さとよく一致している 2 種類の格子縞が交互に繰り返している様子が確認された (図 2)。生成物の X 線回折分析においても 2 種類ナノシートの厚さの和に対応する層間間隔が測定され、自己組織的に超格子構造を形成していることを示唆している。

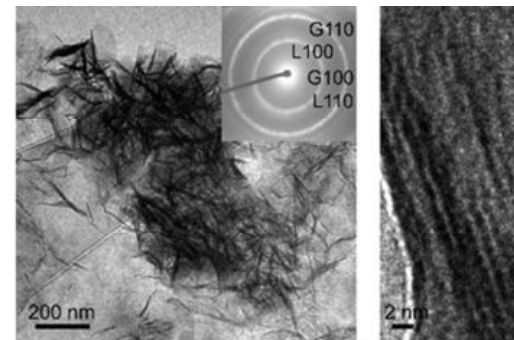


図 2  $\text{Ni-Mn}$  LDH/rGO 複合材料の TEM 像。(左) フロキュレーション生成物の低倍率写真。挿入図には LDH ナノシート (L) とグラフェン (G) の面内回折リングがともに観察される。(右) 高分解能像。2 種類の格子縞が交互に繰り返している様子が見て取れる。

(3) 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、LDH ナノシート ( $\text{NiMn-NS}$ ) は酸素発生を高効率的に促進することが分かった (図 3)。特に、組成及び構造を最適化した  $\text{Ni-Mn}$  LDH/rGO 複合材料は過電圧が約 0.26 V、Tafel 勾配が約 46 mV/decade に達する優れた触媒性能が得られ

た。複合材料触媒における増強効果はグラフェンの高導電性による電子輸送効率の大幅な向上と考えられる。

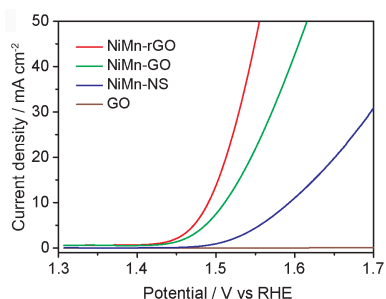


図3 OER 触媒として Ni-Mn LDH/rGO 複合材料と Ni-Mn LDH/GO、LDH ナノシート(NS) 及び GO との性能比較。

本研究成果のヘテロ集積化アプローチを活用することにより、貴金属代替電極触媒などの重要な技術課題に基礎、応用の両面で貢献することが期待される。

#### 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5件)

1. Jinzhao Huang, Xiaolong Deng, Hao Wan, Fashen Chen, Yifan Lin, Xijin Xu, Renzhi Ma, Takayoshi, Sasaki, Liquid phase exfoliation of MoS<sub>2</sub> assisted by formamide solvothermal treatment and enhanced electrocatalytic activity based on (H<sub>3</sub>Mo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>P/MoS<sub>2</sub>)<sub>n</sub> multilayer structure, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 5227-5237, 2018. 査読有  
DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b04873
2. 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
3. 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
4. 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

5. 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

[学会発表](計4件)

1. 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、グラフェン・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)
2. Renzhi Ma, Wei Ma, Xiaohe Liu, Takayoshi Sasaki, Functional hybrid nanocomposites and membranes of hydroxide nanosheets/graphene, IUPAC 12<sup>th</sup> International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2016年10月14日~19日、長沙(中国)
3. Renzhi Ma, Chemical synthesis and hetero-assembly of 2D hydroxide nanosheets, NCKU - MANA Workshop on 2D Materials, 2016年08月05日、つくば(茨城県)
4. Renzhi Ma, Molecular hybridization of graphene and transition metal hydroxide nanosheets for electrochemical applications, 2015 International Graphene Innovation Conference, 2015年10月28日~30日、青島(中国)

[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  
 坂井 伸行 (SAKAI Nobuyuki)  
 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・主任研究員  
 研究者番号: 7 0 4 3 1 8 2 2

(4)研究協力者

馬 ウェー (MA Wei)

孫 鵬展 (SUN Pengzhan)