

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18956

研究課題名（和文）配位不飽和サイトをもつ遷移金属化合物ナノ構造の合成及び触媒機能開拓

研究課題名（英文）Synthesis of transition metal-based nanostructures with unsaturated coordination sites and exploration of catalytic functions

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・ナノアーキテクトニクス材料研究センター・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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：安価な3d遷移金属（Fe、Co、Ni等）をベースに、Fe系層状複水酸化物（LDH）やオキシ水酸化物ナノシートの精密合成を行った。得た一連のNi含有Fe系LDHナノシートは酸素発生反応（OER）触媒として、これまでに報告された最も活性高いNi<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> LDHと同等な高性能を得た。また、Fe<sup>2+</sup>を含む多孔性オキシ水酸化物ナノシートは電気化学的窒素還元反応（ENRR）触媒として、バルク前駆体よりはるかに高いNH<sub>3</sub>収率と優れたファラデー効率を示した。中心金属イオンの酸化状態や配位構造の高度制御は、高性能ナノ触媒の開発につながる重要な戦略として実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃料電池や水の電気分解、アンモニア合成などの物質・エネルギー変換プロセスにおける化石燃料への依存度を下げるため、安価で優れた性能を有する触媒の開発は不可欠である。本研究は、貴金属代替高性能触媒の開発に向けて、安価な3d遷移金属（Fe、Co、Ni等）をベースに、金属組成、配位構造、原子価が高度制御されたLDHやオキシ水酸化物ナノシートの精密合成を行い、得られたナノシートはOERやENRRにおいて優れた電極触媒性能を示した。本研究成果は、遷移金属化合物ナノ構造の合成及び触媒機能開拓に新しい設計指針を提供するものとして高く期待できる。

研究成果の概要（英文）：Precise synthesis of Fe-based layered double hydroxide (LDH) and oxyhydroxide nanosheets based on low-cost 3d transition metals (Fe, Co, Ni, etc.) was performed. The obtained Ni-containing Fe-based LDH nanosheets exhibited high performance in oxygen evolution reaction (OER), comparable to the previously reported most active Ni<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> LDH catalysts. Fe<sup>2+</sup>-containing porous iron oxyhydroxide nanosheets also showed higher NH<sub>3</sub> yield and better Faraday efficiency than bulk precursors in electrochemical nitrogen reduction reaction (ENRR). Advanced control of the oxidation state and coordination environment of the central metal ions was demonstrated as one of the key strategies to develop high-performance nanocatalysts.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：ナノシート 遷移金属 水酸化物 電極触媒

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 燃料電池や水の電気分解、アンモニア合成などの物質・エネルギー変換プロセスにおける化石燃料への依存度を下げるとともに、安価で優れた性能を有する触媒の開発は不可欠である。

(2) これまでの研究において、3d 遷移金属元素 (Mn、Fe、Co、Ni 等) をベースとした電極触媒が多数報告されている。その中で、金属組成や結晶構造が触媒性能を大きく左右する一方、中心金属イオンの配位環境や酸化状態制御の重要性が指摘される。

(3) これまでに遷移金属の酸化物や水酸化物に焦点を当てた研究が行われてきたが、ほぼすべてが 6 配位[MO<sub>6</sub>]八面体 (Oh) 配位構造を有する化合物を対象としたものであった。

### 2. 研究の目的

本研究では、3d 遷移金属 (Fe、Co、Ni 等) を中心とした配位不飽和サイトをもつナノ構造の合成及び触媒機能開拓を目的とする。金属組成、配位環境及び酸化状態を高度制御した新規ナノ構造を合成し、中心金属イオンの配位や原子価が触媒活性に及ぼす影響を考察するとともに、性能の大幅な向上を図る。

### 3. 研究の方法

(1) 新規合成法を開発し、3d 遷移金属 (Fe、Co、Ni 等) の配位構造や原子価を高度に制御した層状複水酸化物 (LDH) またはオキシ水酸化物を精密に合成する。イオン交換プロセスを介した穏和な条件の下で、高品質・新組成ナノシートを誘導する。

(2) 作製したナノシートが酸素発生反応 (OER) や電気化学的窒素還元反応 (ENRR) における触媒活性を評価する。サイクリックボルタンメトリー、回転電極測定法、高分解能電子顕微鏡、X 線光電子分光法、X 線吸収微細構造などの分析手段を活用することによって、中心金属イオンの配位環境及び酸化状態が触媒活性に及ぼす影響を考察する。触媒反応メカニズムを解明することにより、新規高性能触媒の設計指針を構築する。

### 4. 研究成果

(1) 鉄系層状複水酸化物、すなわち Green Rust (GR) のトポケミカル合成を行った。図1の模式図に示すように、雰囲気保護下で均一沈殿法により高結晶性ブルーサイト (brucite) 型 Fe(OH)<sub>2</sub> を合成した。ヨウ素を酸化剤として用い、Fe(OH)<sub>2</sub> 中の一部の Fe<sup>2+</sup> をトポケミカル酸化させるとともに、ヨウ素イオンをインターカレートする Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> LDH (GR-I) に変換した。層間のヨウ素イオンをドデシル硫酸イオン (DS<sup>-</sup>) に交換し、得た GR-DS をホルムアミドの中で剥離することによって、単層 Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> LDH ナノシートの創製に成功した。

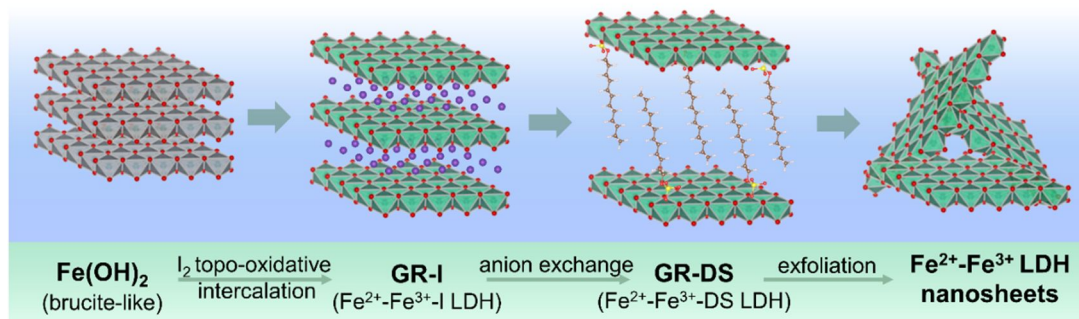


図1 Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> LDH ナノシート合成の模式図

(2) 均一沈殿プロセスにおいて、Ni をドーピングすることで Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> を生成し、Ni 含有量 (x) は最大 25% (x=0.25) までブルーサイト構造が保持されることが分かった。続いて、ヨウ素処理によるトポ酸化的インターカレーション、DS イオン交換と単層剥離プロセスを組み合わせることにより、厚さが約 0.8 nm、横方向の寸法が数百 nm の Ni 含有 Fe 系 (Fe<sup>2+</sup>-(Ni<sup>2+</sup>)-Fe<sup>3+</sup>) LDH ナノシートを調製した (図2)。

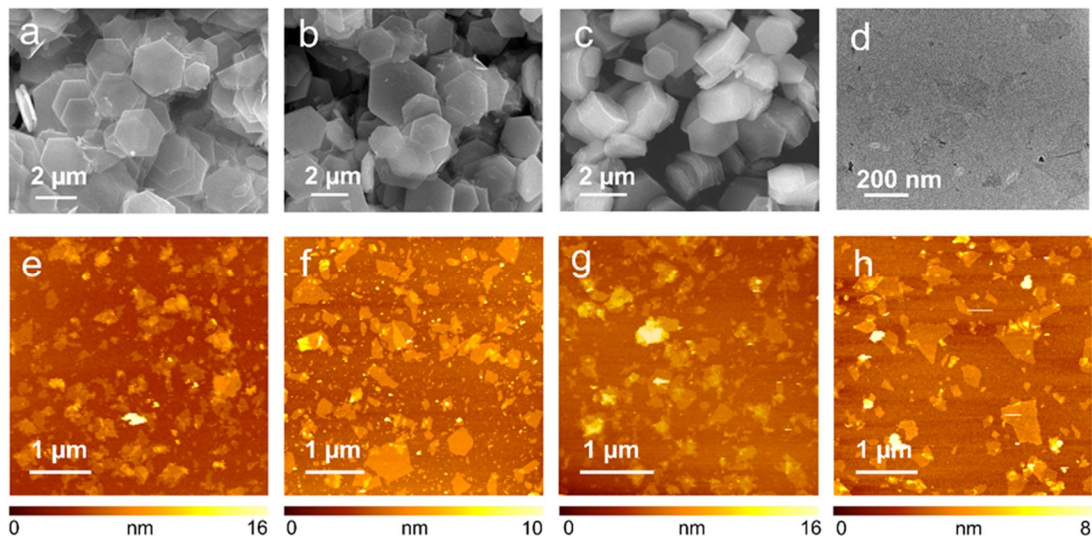


図2 Ni 含有 Fe 系 LDH の合成及び単層剥離、(a-c) 走査電子顕微鏡 (SEM) 像 ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{OH})_2$  板状結晶 (a)、GR-I (b) および GR-DS (c))、(d) ナノシートの透過電子顕微鏡 (TEM) 像と (e-h) 原子力顕微鏡 (AFM) 像 ( $x = 0.06$  (e)、 $0.10$  (f)、 $0.15$  (g)、 $0.25$  (h))

(3) 得た一連の Ni 含有 Fe 系  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$  LDH ナノシートが 1M KOH 水溶液中での酸素発生反応触媒性能を評価したところ、Ni 含有量は約 15% ( $x = 0.15$ ) の時、 $290 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$  という小さな過電圧を達成した (図3)。これは、これまでに報告された最も触媒活性高い  $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  LDH と同等な高性能である。さらに、6 配位  $[\text{MO}_6]$  八面体 (Oh) と 4 配位  $[\text{MO}_4]$  四面体 (Td) 共存するブルーサイト型  $\text{Co}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$  水酸化物ナノコーンを合成し、同じくヨウ素処理により  $\text{Fe}^{2+}$  を酸化させ、原子価 2 価と 3 価が混在する  $\text{Co}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  LDH ナノコーンに変換した。単層剥離した後、 $\text{Co}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  LDH ナノシートの OER 活性は前駆体のナノコーンより大幅に増強されることが分かった。遷移金属組成、酸化状態及び配位環境の調整、ならびに単層剥離ナノシート化することは触媒性能向上の有効手段として実証された。

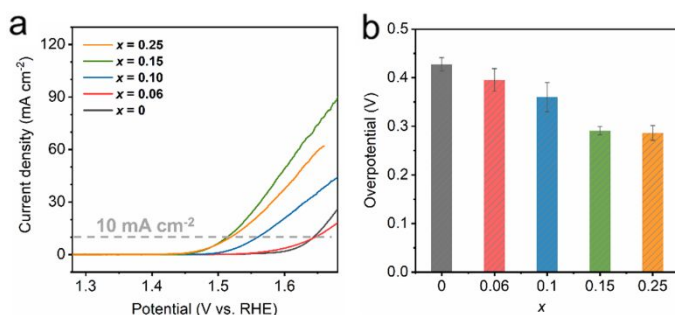


図3 Ni 含有 Fe 系  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$  LDH ナノシートの OER 触媒活性評価、(a) 1 M KOH 中、掃引速度  $5 \text{ mV s}^{-1}$  で記録した分極曲線、(b)  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  での過電圧の比較

(4) DS イオンをインターカレートした  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  LDH (GR-DS) に再度ヨウ素処理を施し、脱水素化を伴うさらなる酸化反応を経て、オキシ水酸化鉄 (oxGR) を得た。続いて単層剥離した後、図4に示すナノシート (oxGR-NS) が得られた。ナノシートは直径 10 nm 程度のメソ孔が多数存在する多孔性形態を呈する (図4b オレンジ色丸)。X 線吸収端近傍構造 (XANES) を用いて、GR、oxGR、oxGR-NS におけるそれぞれ Fe の酸化数を分析した (図5)。正規化した Fe K 吸収端の XANES スペクトルから、GR の吸収端は FeO と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の間に位置し、酸化数は  $+2 \sim +2.67$  の間と推定される。一方、oxGR と oxGR-NS の吸収端位置は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  側へシフトし、Fe の価数が +3 に近づくことを示唆する。ただ、+3 よりは少し低く、oxGR-NS はオキシ水酸化鉄  $\text{FeOOH}$  と  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  LDH の中間相であると結論付ける。これは、 $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  LDH の脱水素化プロセスが完全ではなく、oxGR と oxGR-NS に  $\text{Fe}^{2+}$  が部分的に残留されていることを意味する。さらに、拡張 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 測定により、GR、oxGR、oxGR-NS の局所的な結合環境の解析を行った。図5b の R 空間フーリエ変換 (FT) スペクトル中の 2 つの主な散乱ピークは、それぞれ Fe-O と Fe-Fe の配位殻における Fe-O 結合と Fe-Fe 結合の半径方向の距離に対応してい

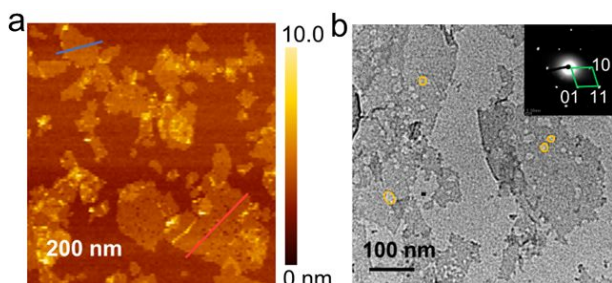


図4 オキシ水酸化鉄 (oxGR) ナノシート、(a) AFM 像と (b) TEM 像 (挿入図) 制限視野回折 (SAED) パターン

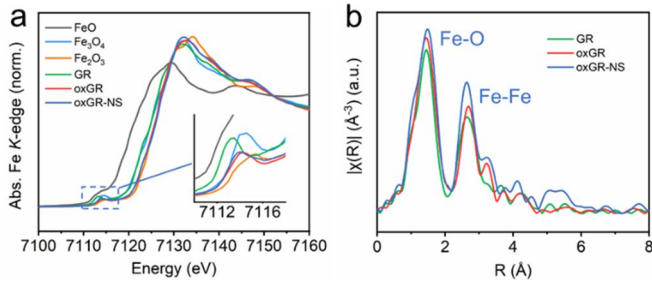


図5 (a) GR、oxGR、oxGR-NS の XANES スペクトル (挿入図) Fe K 吸収端拡大図、(b) R 空間フーリエ変換 EXAFS スペクトル

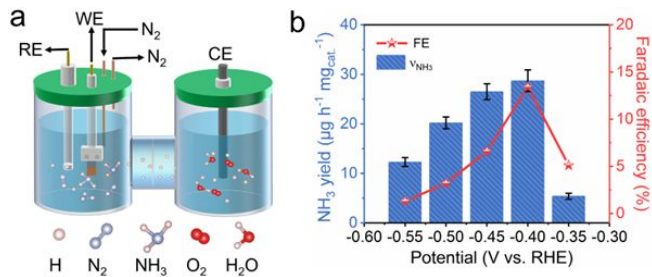


図6 oxGR-NS の ENRR 性能、(a) 反応セルの模式図、(b) 異なる電位における NH<sub>3</sub> 収率およびファラデー効率 (FE)

酸化物ナノシートの微細構造と多孔性形態の合理的制御は、高性能につながったと言える。

本研究は、安価な 3d 遷移金属 (Fe、Co、Ni 等) をベースに、金属組成、配位構造、原子価が高度制御された LDH やオキシ水酸化物ナノシートの精密合成を行い、得られたナノシートは OER や ENRR において優れた電極触媒性能を示した。中心金属イオンの酸化状態や配位環境の高度制御は、基本的な触媒反応メカニズムを解明する上で重要であり、高性能ナノ触媒開発の新しい設計指針として確立された。本研究成果は貴金属代替高性能触媒の開発に向けて、重要な戦略の一つとして高く期待できる。

る。特に、Fe-O 配位殻において、oxGR-NS の R 値が oxGR や GR と比べてわずかに正にシフトし、剥離後に Fe-O 結合が平均的に長くなっていることを示している。これは、バルク前駆体から剥離された単層ナノシートにおける配位や周辺環境の変化に起因すると考えられる。

(5) 作製した Fe<sup>2+</sup> を含む多孔性オキシ水酸化鉄ナノシートは電気化学的窒素還元反応 (ENRR) 触媒としての性能を評価した。図 6 に示すように、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) 中で N<sub>2</sub> を効率的に還元し、高い NH<sub>3</sub> 収率 (28.5 μg/h mgcat) と優れたファラデー効率 (13.2%) を示し、バルクのオキシ水酸化鉄よりはるかに高い ENRR 触媒活性を有することが分かった。oxGR-NS は多孔性形態に由来する大きな比表面積と正に帯電するという二つの特徴から、より露出した反応サイトを提供し、ENRR 反応を効率的に促進するとともに、副反応の水素発生反応を抑制するにも有益である。こうした遷移金属水

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 10件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jia Lulu, Xue Hairong, Xian Fang, Sugahara Yoshiyuki, Sakai Nobuyuki, Nan Jingbo, Yamauchi Yusuke, Sasaki Takayoshi, Ma Renzhi	4. 巻 19
2. 論文標題 Porous and Partially Dehydrogenated Fe <sup>2+</sup> Containing Iron Oxyhydroxide Nanosheets for Efficient Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction (ENRR)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2303221(1~9)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202303221	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Zheng Zhicheng, Wu Dan, Chen Long, Chen Shuo, Wan Hao, Chen Gen, Zhang Ning, Liu Xiaohe, Ma Renzhi	4. 巻 340
2. 論文標題 Collaborative optimization of thermodynamic and kinetic for Ni-based hydroxides in electrocatalytic urea oxidation reaction	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 123214~123214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2023.123214	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Zhou Yulong, Yang Baopeng, Huang Zhencong, Chen Gen, Tang Jianguo, Liu Min, Liu Xiaohe, Ma Renzhi, Mei Zongwei, Zhang Ning	4. 巻 343
2. 論文標題 Cu-Ni alloy nanocrystals with heterogenous active sites for efficient urea synthesis	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 123577(1~9)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2023.123577	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Wan Hao, Hu Linfeng, Liu Xiaohe, Zhang Ying, Chen Gen, Zhang Ning, Ma Renzhi	4. 巻 14
2. 論文標題 Advanced hematite nanomaterials for newly emerging applications	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 2776~2798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3sc00180f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Xiao Ziyi, Zhou Wei, Yang Baopeng, Liao Chengan, Kang Qing, Chen Gen, Liu Min, Liu Xiaohe, Ma Renzhi, Zhang Ning	4. 巻 5
2. 論文標題 Tuned d-band states over lanthanum doped nickel oxide for efficient oxygen evolution reaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nano Materials Science	6. 最初と最後の頁 228 ~ 236
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nanoms.2022.07.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Jia Lulu, Xian Fang, Sugahara Yoshiyuki, Sakai Nobuyuki, Picheau Emmanuel, Xue Hairong, Yamauchi Yusuke, Sasaki Takayoshi, Ma Renzhi	4. 巻 35
2. 論文標題 Monolayer Iron and Iron-Rich Hydroxide Nanosheets Exfoliated from High-Quality Green Rust for Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 1769 ~ 1779
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c03639	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chen Shuo, Zheng Zhicheng, Li Qingying, Wan Hao, Chen Gen, Zhang Ning, Liu Xiaohe, Ma Renzhi	4. 巻 11
2. 論文標題 Boosting electrocatalytic water oxidation of NiFe layered double hydroxide via the synergy of 3d-4f electron interaction and citrate intercalation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 1944 ~ 1953
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ta06801j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Zhang Ying, Long Xia, Liu Xiaohe, Chen Gen, Zhang Ning, Li Mimi, Ma Renzhi, Wan Hao	4. 巻 10
2. 論文標題 Superlattice-Like Co-Doped Mn Oxide and NiFe Hydroxide Nanosheets toward an Energetic Oxygen Evolution Reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 5683 ~ 5692
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.2c00773	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chen Shuo, Zheng Zhicheng, Wang Fenglin, Wan Hao, Chen Gen, Zhang Ning, Liu Xiaohe, Ma Renzhi	4. 巻 10
2. 論文標題 Tuning the Electronic Structure of Cobalt-Ruthenium Phosphide Nanosheets for Efficient Overall Water Splitting	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 15889 ~ 15897
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.2c05177	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chen Fashen, Zhou Wei, Jia Lulu, Liu Xiaohe, Sasaki Takayoshi, Ma Renzhi	4. 巻 2
2. 論文標題 Transition-metal hydroxide nanosheets with peculiar double-layer structures as efficient electrocatalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem Catalysis	6. 最初と最後の頁 867 ~ 882
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.checat.2022.02.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

[学会発表] 計8件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Renzhi Ma
2. 発表標題 Exploration of colloidal nanosheets and flocculated composites for energy related applications
3. 学会等名 9th Asian Conference on Colloid and Interface Science 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 LI, Huanran, 菅原義之, SASAKI, Takayoshi, MA, Renzhi
2. 発表標題 Atomic cation vacancy engineering of NiFe-LDH nanosheets towards oxygen evolution reaction
3. 学会等名 MANA International Symposium 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ZHANG, Zihan, 菅原義之, SASAKI, Takayoshi, MA, Renzhi
2. 発表標題 Synthesis of mixed valent CoNiFe hydroxide nanostructures and composites as bifunctional oxygen electrocatalysts
3. 学会等名 MANA International Symposium 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Renzhi Ma
2. 発表標題 Exploration of redox-active and superionic properties in 2D nanosheets and assemblies
3. 学会等名 ChinaNANO 2023 (9th International Conference on Nanoscience and Technology) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Renzhi Ma
2. 発表標題 Metal hydroxide nanosheets and composites for alkaline energy application
3. 学会等名 Materials Today Conference 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Renzhi Ma
2. 発表標題 Development of metal hydroxide nanosheets and heterostructures toward sustainable energy conversion
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA-3) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年



1. 発表者名 馬仁志
2. 発表標題 金属水酸化物ナノシートとヘテロ構造の開発及びエネルギー変換への応用
3. 学会等名 第21回 五セラミックス研究機関(東工大-名工大-JFCC-AIST-NIMS)合同講演会(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Renzhi Ma
2. 発表標題 Transition metal hydroxide nanosheets and heterostructures for efficient electrocatalysis
3. 学会等名 Workshop on Low Dimensional Materials(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	賈 ルル (Jia Lulu)		
研究協力者	張 子涵 (Zhang Zihan)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------